

PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE HIPS/RESÍDUO DE SERRAGEM DE MADEIRA E CARACTERIZAÇÃO POR RMN NO ESTADO SÓLIDO

Leandro Luetkmeyer

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 orientação da Professora Maria Inês Bruno Tavares (IMA/UFRJ).

**Rio de Janeiro
2008**

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado:

Preparação de compósitos de HIPS/resíduo de serragem de madeira e caracterização por RMN no estado sólido

Autor: Leandro Luetkmeyer

Orientador: Maria Inês Bruno Tavares

Data da defesa: 31 de julho de 2008

Aprovada por:

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

Professor Clelio Thaumaturgo, DSc
Instituto Militar de Engenharia - IME

Professor Leonardo Bresciani Canto, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Professora Mônica Regina Marques Palermo de Aguiar, DSc
Instituto de Química - IQ/UERJ

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ

Rio de Janeiro

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Luetkmeyer, Leandro

Preparação de compósitos de HIPS/resíduo de serragem de madeira e caracterização por RMN no estado sólido / Leandro Luetkmeyer - Rio de Janeiro, 2008.

xxiv, 155 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.

Orientador: Maria Inês Bruno Tavares

1. Serragem de madeira. 2. Compósitos lignocelulósicos. 3. RMN. 4. Ressonância Magnética Nuclear. 5. Tempos de relaxação. 6. Polímeros. Tavares, Maria Inês Bruno (Orient.). 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 Janeiro e de RMN do DQ/UFSCar, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Dedico esse trabalho a todos que são éticos ao meio ambiente.

Agradecimentos

À minha orientadora Professora **Dra. Maria Inês Bruno Tavares**, pela brilhante orientação, amizade, confiança, incentivo e apoio em todos os momentos desta jornada.

As mulheres da minha vida: minha mãe **Lourdes** e minha esposa **Tácia** pelo inestimável amor, carinho e incentivo. Responsáveis diretas de minhas conquistas.

Ao meu pai **Lucio Francisco Luetkmeyer**, que mesmo distante, não deixou de dar apoio e incentivo para minha vida acadêmica.

Aos amigos íntimos **Emerson** e **Igor**, que além da verdadeira amizade, me proporcionaram profundo apoio neste trabalho.

À **Amanda** pela imprescindível contribuição nos dados levantados nesta Tese e notável desenvolvimento científico como aluna de IC.

Ao **Eduardo Miguez**, pelas inúmeras e valiosas discussões sobre RMN.

Ao Professor **Dr. José de Souza Nogueira**, pelo incentivo e apoio.

Aos meus amigos do Grupo de Pesquisa em RMN do IMA/UFRJ, **Gisele, Paula, Tathiane, Leandro, Roberto, Leonardo, Mariana, Jefferson e Oscar** pela amizade, convivência, experiência trocada e colaboração neste trabalho.

Aos **membros da banca examinadora**, pela contribuição.

À **Luciana Portal** e **Victor Pitta** pelo valioso apoio nas atividades experimentais.

Ao **grupo de RMN do DQ/UFSCar**, pelas análises de RMN de alto campo no estado sólido.

A **todos** que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Ao **CNPq** pelo imprescindível apoio financeiro durante toda minha jornada.

***“Cada Pessoa
É aquilo que crê;
Fala do que gosta;
Retém o que procura;
Ensina o que aprende;
Tem o que dá;
E vale o que faz.***

***Sempre fácil, portanto,
Para cada um de nós
Reconhecer
Os esquemas de vivência
Em que nos colocamos.”***

**Livro Agora é o Tempo.
Emmanuel**

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 de HIPS/resíduo de serragem de madeira e caracterização por RMN no estado sólido

Leandro Luetkmeyer

Orientadora: Maria Inês Bruno Tavares

O despertar da consciência ecológica na civilização faz crescer o interesse em sistemas de desenvolvimento sustentável, o que causa o empenho de pesquisadores e empresários na busca de alternativas para reaproveitamento de resíduos. O mercado de beneficiamento de madeira gera um grande volume de serragem de madeira, que, na maioria das vezes, são queimados, gerando assim, um alto fator de poluição ambiental. Nesta Tese foram preparados compósitos de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) e serragem de madeira, como alternativa para utilização deste rejeito como matéria-prima de biomassa vegetal, das espécies de Cedrinho (*Erismia uncinatum*) e Cambará (*Vochysia divergens*), que são o 1° e 4° maiores em volume de corte e produção, respectivamente. Além dos tipos de madeira, as variáveis estudadas foram o modo de preparo (via câmara de mistura e via extrusão) e teor de serragem de madeira (30, 40 e 50%). As caracterizações abrangeram: *serragens de madeira*: diferentes processos de secagem e teor de umidade, composição química, fluorescência de raios X e microscopia óptica; *HIPS*: RMN em solução (análises de ^1H , ^{13}C e APT); *HIPS e os compósitos*: caracterizações mecânicas (resistência à tração, à flexão e ao impacto) e absorção de água; *matérias-primas e compósitos*: densidade, caracterizações térmicas (DSC e TGA) e morfológicas (MEV), RMN no estado sólido de alto campo (^{13}C CPMAS e MAS) e determinação de tempos de relaxação em RMN no estado sólido de baixo campo ($T_1\text{H}$ e $T_2\text{H}$). Os resultados mostraram que a madeira Cedrinho é mais higroscópica, mais rígida e menos densa, afetando dessa forma também essa propriedade nos compósitos, quando comparada a madeira Cambará. As diferenças de distribuição de tamanho de partículas, bem como composição química e

estrutural, afetaram diretamente nas características dos compósitos. A orientação das partículas de serragem de madeira, aliada a outros fatores, causada pela matriz/cabeçote no preparo via extrusora e um possível maior cisalhamento no preparo de compósitos via câmara de mistura, apresentaram significativas mudanças e surgimento de padrões nas características dos compósitos. As medidas de RMN em espectrômetro de baixo campo, pelas medidas de tempos de relaxação T_1H e T_2H , foram capazes de fornecer informações importantes sobre dinâmica molecular, interação de domínios de relaxação e homogeneidade dos compósitos e matérias-primas, e corroboraram os resultados obtidos pelas outras caracterizações.

Rio de Janeiro

2008

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 composites of HIPS/residue of wood sawdust and characterization by NMR in solid state

Leandro Luetkmeyer

Supervisor: Maria Inês Bruno Tavares

The ecological awareness of civilization makes increase an interest in generating sustainable development. This has motivated researchers and businessmen to look for alternatives of reusable residues. The wood benefit generates a lot of sawdust, which is normally burned, causing high degree of ambient pollution. In this work, composites of high impact polystyrene (HIPS) and wood sawdust were prepared as an alternative to reuse this rejected material as raw material for the vegetal biomass of Cedrinho (*Erisma uncinatum*) and Cambará (*Vochysia divergens*), which are the first and fourth higher volumes of cut and production, respectively. The composites were prepared varying the mixing process: mixing camera and extrusion; the quantity of wood sawdust was also varied 30, 40 and 50%, w/w. The wood sawdust samples were characterized by: dried process and moisture quantity; chemical composition; X-ray fluorescence and optical microscopy; HIPS was analyzed by: nuclear magnetic resonance in solution (NMR) through ^1H and ^{13}C ; The HIPS and composites were characterized through: mechanical properties (stress-strain, flexion resistance and impact resistance) as well as water absorption; The raw material and composites were investigated according to: density, thermal characterization (DSC e TGA), morphology (SEM) and NMR in solid state employing high field and low field for the determination of relaxation times ($T_1\text{H}$ e $T_2\text{H}$). The results showed that Cedrinho is more hygroscopic, rigid and less dense, also affecting these properties in the composites, when compared to Cambará. Differences in the distribution of particles size as well as chemical and structural compositions had direct effect on the composites characteristics. The wood sawdust particles orientation together with other effects, caused by the ratio matrix in the extrusion process, and a possible higher shear in the composites, obtained by mix

camera, presented significant changes in the composites pattern characteristics. Low field NMR measurements (T_1H e T_2H), were able to provide important information on molecular dynamics, relaxation domain interactions and materials homogeneity. In addition, they also confirmed the results obtained by others characterizations.

Parte desta Tese de Doutorado foi publicada nos seguintes periódicos:

LUETKMEYER, L.; VALLE, G.C.X.; TAVARES, M.I.B.; STAEL, G.C. (2007); "Effect of wood content on thermal and molecular dynamic behavior of wood plastic composites"; **Macromolecular Symposia 258** (ISSM: 1022-1360), 113-118, D.O.I.: 10.1002/masy.200751213;

LUETKMEYER, L.; VALLE, G.C.X.; TAVARES, M.I.B.; NOGUEIRA, J.S. (2007); "The Use of Low Field NMR and Thermal Analysis to the Wood Polymer Composite Study"; **Macromolecular Symposia 258** (ISSM: 1022-1360), 108-112, D.O.I.: 10.1002/masy.200751212;

LUETKMEYER, L.; LEMOS, S.C.; TAVARES, M.I.B.; NOGUEIRA, J.S. (2005); "NMR Study of wood types by nuclear spin lattice relaxation time" **Annals of Magnetic Resonance 3**, 45-51;

Parte desta Tese de Doutorado foi aceita para publicação no seguinte periódico:

LUETKMEYER, L.; VALLE, G.C.X.; TAVARES, M.I.B.; NOGUEIRA, J.S. (2007); "Estudo da relaxação nuclear de pó de madeira por RMN de baixo campo"; **Revista Projeções 24** (ISSM: 0103-7757).

Parte desta Tese de Doutorado foi aceita para publicação como capítulo de livro:

LUETKMEYER, L.; **Capítulo 5:** Aplicação da RMN ao estudo de compósitos. In: TAVARES, M.I.B., SILVA, E.O., NASCIMENTO, A.M.R.N.; LUETKMEYER, L.; COSTA, P.M. Ressonância Magnética Nuclear Aplicada ao Estudo de Polímeros Naturais, 2008, Rio de Janeiro: EDITORA LTE LTDA.

Parte desta Tese de Doutorado foi publicada e apresentada nos seguintes congressos:

LUETKMEYER, L., VALLE, G.C.X., TAVARES, M.I.B., NOGUEIRA, J.S.; Avaliação da composição do pó de madeira por ressonância magnética nuclear no estado sólido. In: VII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética Nuclear, 2004, Rio de Janeiro.

LUETKMEYER, L., VALLE, G.C.X., TAVARES, M.I.B., STAEL, G. C.; Avaliação das propriedades físicas de compósitos polímero/madeira. In: ° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande/PB.

LUETKMEYER, L., VALLE, G.C.X., TAVARES, M.I.B., NOGUEIRA, J.S.; Caracterização da dinâmica molecular de compósitos a base de HIPS e madeira empregando relaxação nuclear e análise térmica. In: 9° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2007, Campina Grande/PB.

LUETKMEYER, L., VALLE, G.C.X., TAVARES, M.I.B., STAEL, G. C. Effect of wood content on thermal and molecular dynamic behavior of wood plastic composite. In: POLYCHAR 15 - 15th World Forum on Advanced Materials/15th Polymer Characterization Tutorial, 2007, Buzios/RJ.

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 In: POLYCHAR 15 - 15th World Forum on Advanced Materials/15th Polymer Characterization Tutorial, 2007, Buzios/RJ.

LUETKMEYER, L., TAVARES, M.I.B., VALLE, G.C.X., NOGUEIRA, J.S. Estudo por ¹³C CPMAS de Pó de Madeira In: IX Jornada Brasileira de Ressonância Magnética Nuclear, 2006, Recife.

LUETKMEYER, L., TAVARES, M.I.B., NOGUEIRA, J.S. The Use of Low Field NMR and Thermal Analysis to the Wood Polymer Composite Study In: MACRO 2006 - 41st World Polymer Congress, 2006, Rio de Janeiro/RJ.

LUETKMEYER, L., TAVARES, M.I.B., NOGUEIRA, J.S., LEMOS, S.C. NMR STUDY OF WOOD TYPES BY NUCLEAR SPIN LATTICE RELAXATION TIME In: 10th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting/3rd Portuguese-Brazilian NMR Meeting/1st Iberoamerican NMR Meeting, 2005, 2005. v.3. p.45 - 51, Angra dos Reis.

LUETKMEYER, L., VALLE, G.C.X., TAVARES, M.I.B., BATHISTA, A. L. B. S., NOGUEIRA, J.S., LEMOS, S.C. Avaliação da composição do pó de madeira por ressonância magnética nuclear no estado sólido In: VIII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, 2004, v.1., Rio de Janeiro/RJ.

LUETKMEYER, L., TAVARES, M.I.B., MIGUEZ, E., VALLE, G.C.X., COSTA, P. M., NOGUEIRA, J.S. Desenvolvimento de compósitos utilizando materiais naturais e caracterização por RMN multinuclear In: V Encontro Regional de Polímeros, 2004, 2004. p.24 - 25, Rio de Janeiro/RJ.

**Esta Tese de Doutorado possibilitou o desenvolvimento dos seguintes
softwares:**

LUETKMEYER, L., TAVARES, M.I.B. **T1Series**, 2007, Registro INPI: 08742-0

LUETKMEYER, L., TAVARES, M.I.B. **T1T2Series**, 2007, Registro INPI: 08741-5

LUETKMEYER, L., TAVARES, M.I.B. **Distribution Process Program**, 2007, Registro INPI: 08740-3

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL.....	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. ASPECTOS GERAIS DE MATERIAIS COMPÓSITOS.....	5
3.2. A UTILIZAÇÃO DA MADEIRA EM COMPÓSITOS.....	6
3.2.1. Formação química da madeira e sua constituição	6
3.2.2. A madeira em materiais compósitos	8
3.3. TERMOPLÁSTICOS UTILIZADOS EM WPCS.....	13
3.3.1. Poliestireno	13
3.4. PROCESSAMENTO DE WPCS.....	15
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO POR RMN E SUAS APLICAÇÕES.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1. MATÉRIAS PRIMAS.....	26
4.1.1. Tipos de serragem de Madeira	26
4.2. METODOLOGIA.....	27
4.3. EQUIPAMENTOS.....	29
4.4. MÉTODOS.....	30
4.4.1. Beneficiamento das Serragens de Madeira	30
4.4.1.1. Secagem.....	30
4.4.1.2. Peneiramento.....	31
4.4.2. Preparação dos compósitos polímero/Serragem de madeira.....	32
4.4.2.1. Condições ideais de processamento.....	32
4.4.2.2. Preparação dos compósitos.....	34
4.4.3. Caracterizações das matérias-primas e compósitos	37
4.4.3.1. Fluorescência de Raios X.....	39
4.4.3.2. Densidade.....	39
4.4.3.3. Constituição química das serragens de madeira.....	40
4.4.3.4. Microscopia Óptica.....	41
4.4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4.4.3.6. Caracterização térmica.....	41
4.4.3.6.1. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	42
4.4.3.6.2. Análise Termogravimétrica.....	42
4.4.3.7. Absorção de água.....	43
4.4.3.8. Propriedades mecânicas	44
4.4.3.8.1. Ensaios de tração.....	44
4.4.3.8.2. Ensaios de flexão.....	45
4.4.3.8.3. Resistência ao impacto.....	46
4.4.3.9. Resonância Magnética Nuclear.....	48
4.4.3.9.1. RMN em solução.....	48
4.4.3.9.2. RMN no estado sólido.....	49
4.4.3.9.2.1. RMN em campo magnético de alta potência - 400 MHz.....	49
4.4.3.9.2.2. RMN em campo magnético de baixa potência - 23 MHz.....	50

4.4.4. Estudo metodológico e desenvolvimento de aplicativos para espectrômetro Resonance Maran Ultra 23 MHz	51
4.4.4.1. Metodologia de análise/ aquisição e seu desenvolvimento.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1. MATÉRIAS-PRIMA	54
5.1.1. Serragens de madeira: tipos A e B	54
5.1.1.1. Secagem, teor de umidade e Análises Termogravimétricas.....	54
5.1.1.2. Peneiramento.....	60
5.1.1.3. Fluorescência de Raios-X.....	61
5.1.1.4. Determinação da constituição química das madeiras.....	62
5.1.2. Polímero HIPS	64
5.1.2.1. Análise termogravimétrica.....	64
5.1.2.2. RMN em solução - 300 MHz.....	65
5.1.2.2.1. RMN de ^1H	65
5.1.2.2.2. RMN de ^{13}C e APT.....	67
5.1.3. Serragens de madeira A e B e polímero HIPS	69
5.1.3.1. Determinação da densidade.....	69
5.1.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	70
5.1.3.3. Microscopia ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	71
5.1.3.4. RMN no estado sólido.....	73
5.1.3.4.1. RMN em campo magnético de alta potência - 400 MHz.....	74
5.1.3.4.2. RMN em campo magnético de baixa potência - 23 MHz.....	77
5.1.3.4.2.1. Tempo de relaxação spin-rede - $T_1\text{H}$	78
5.1.3.4.2.2. Tempo de relaxação spin-spin - $T_2\text{H}$	85
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	88
5.2.1. Propriedades físicas e aspectos morfológicos	88
5.2.1.1. Densidade.....	88
5.2.1.2. Absorção de Água.....	90
5.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	92
5.2.2. Caracterização térmica	99
5.2.2.1. Análise termogravimétrica.....	99
5.2.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	103
5.2.3. Propriedades mecânicas	105
5.2.3.1. Resistência à tração.....	105
5.2.3.2. Resistência à flexão.....	110
5.2.3.3. Resistência ao impacto.....	114
5.2.4. RMN no estado sólido	116
5.2.4.1. RMN em campo magnético de alta potência - 400 MHz.....	116
5.2.4.1.1. MAS.....	117
5.2.4.1.2. CPMAS.....	117
5.2.4.2. RMN em campo magnético de baixa potência - 23 MHz.....	123
5.2.4.2.1. Tempo de relaxação spin-rede - $T_1\text{H}$	123
5.2.4.2.2. Tempo de relaxação spin-spin - $T_2\text{H}$	130
5.3. ESTUDO METODOLÓGICO E DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVOS PRA ESPECTRÔMETRO RESONANCE MARAN ULTRA 23 MHz	136
5.3.1. Metodologia, plano e parâmetros de análise	136

5.3.2. Desenvolvimento de aplicativos para espectrômetro Resonance Maran Ultra 23 MHz.....	138
6. CONCLUSÕES.....	145
7. SUGESTÕES.....	147
8. REFERÊNCIAS.....	148

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura simplificada da celulose	6
Figura 2 - Exemplificação esquemática da formação da Fibra de Celulose	7
Figura 3 - Estrutura simplificada da lignina	8
Figura 4 - Placas de compósito polímero-madeira obtidas por extrusão	9
Figura 5 - Demanda de compósitos de (a) polímero-madeira e (b) compósitos de fibras naturais em 2002	10
Figura 6 - Exemplos de perfis com variados detalhes e designs	11
Figura 7 - Modelo para a descrição de resistência e rigidez na fibra de celulose com arranjos amorfos e cristalinos, em 3D e 2D, respectivamente	12
Figura 8 - Demonstração de alguns meros de PS em 2 e 3D	15
Figura 9 - Demonstração do HIPS em 2 e 3D	15
Figura 10 - Demonstração esquemática de um spin nuclear em equilíbrio (a) e em precessão (b)	17
Figura 11 - Seqüência de pulso Inversão-Recuperação para obter T_1	19
Figura 12 - Correlação entre o decaimento do sinal de RMN, tempo de relaxação e forma do sinal	20
Figura 13 - Pulso padrão spin-eco - obtenção de T_2 - relaxação spin-spin	21
Figura 14 - Espectro de CPMAS de ^{13}C de algodão	24
Figura 15 - Espectro de CPMAS de ^{13}C de celulose com alta cristalinidade	25
Figura 16 - Expansão da região do C4 com as possíveis informações que se pode obter pela sua análise	25
Figura 17 - Fotografias das espécies de madeiras de origem das serragens estudadas nesta tese: (a) Cambará e (b) Cedinho	27
Figura 18 - Pré-secagem e homogeneização da serragem de madeira	31
Figura 19 - Sistema de peneiras para beneficiamento de serragem	31
Figura 20 - Etapas para determinação das condições ideais de processamento em câmara de mistura	33
Figura 21 - Etapas para determinação das condições ideais de processamento em extrusora mono-rosca	34
Figura 22 - Condições ideais de processamento para preparação de compósitos em câmara de mistura e extrusora mono-rosca	34
Figura 23 - Preparação dos compósitos	36
Figura 24 - Simbologia dos compósitos estudados	36
Figura 25 - Beneficiamento e caracterização de matérias-primas	38
Figura 26 - Caracterização dos compósitos	38
Figura 27 - Modelo de corpo de prova de absorção de água (tamanho real)	43
Figura 28 - Modelo de corpo de prova e método de ensaio de tração (corpo de prova em tamanho real)	45
Figura 29 - Modelo de ensaio de flexão com três pontos de apoio	46
Figura 30 - Modelo de corpo de prova de ensaio de flexão (tamanho real)	46

Figura 31 - Ensaio de resistência ao impacto	48
Figura 32 - Modelo de corpo de resistência ao impacto (tamanho real)	48
Figura 33 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento	53
Figura 34: Secagem das serragens de madeira	54
Figura 35 - TGA: curvas de perda de massa e teor de umidade das amostras A e B, antes de expostas a secagem, secas ao sol e em estufa	55
Figura 36 - Variações nos valores de umidade residual para serragens A e B	56
Figura 37 - TGA: curvas de perda de massa e derivada de massa para serragens tipo A e B sem tratamento térmico, secas ao sol e secas ao sol e em estufa	58
Figura 38 - Peneiramento: distribuição de massa retida nas peneiras	61
Figura 39 - Composição química dos tipos de serragens de madeira A e B	63
Figura 40 - TGA: curvas de perda de massa e DTG para o polímero HIPS	64
Figura 41 - Espectro de RMN de ^1H do polímero HIPS	66
Figura 42 - Espectro de RMN de (a) ^{13}C e (b) APT do polímero HIPS	68
Figura 43 - Densidades das serragens de madeira A e B, polímero HIPS	69
Figura 44 - DSC: curvas do segundo aquecimento das serragens de madeira A e B e polímero HIPS	70
Figura 45 - Microscopia ótica: micrografias das serragens A e B e polímero HIPS	71
Figura 46 - MEV: micrografias da serragem de madeira A	72
Figura 47 - MEV: micrografias da serragem de madeira B	72
Figura 48 - MEV: micrografias do polímero HIPS	73
Figura 49 - Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS para serragens de madeira A e B e estruturas simplificadas de celulose e lignina	74
Figura 50 - Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS para serragens de madeira A e B	76
Figura 51- Curva de distribuição de domínios de $T_1\text{H}$ para a madeira A: sem tratamento térmico, seca ao sol e seca em estufa	79
Figura 52 - Curva de distribuição de domínios de $T_1\text{H}$ para a madeira B: sem tratamento térmico, seca ao sol e seca em estufa	80
Figura 53 - Curva de distribuição de domínios de $T_1\text{H}$ para as madeiras A e B: sem tratamento térmico	82
Figura 54 - Curva de distribuição de domínios $T_1\text{H}$ para as madeiras A e B: secas ao sol	83
Figura 55 - Curva de distribuição de domínios de $T_1\text{H}$ para as madeiras A e B secas ao sol em estufa e HIPS	85
Figura 56 - Curva de distribuição de domínios de $T_2\text{H}$ para as madeiras A e B secas ao sol em estufa e HIPS	87
Figura 57 - Densidades dos compósitos estudados	89
Figura 58 - Absorção de água em porcentagem de massa para os compósitos e polímero HIPS	92
Figura 59 - MEV: compósito C7A3	93

Figura 60 - MEV: compósito C6A4	93
Figura 61 - MEV: compósito C5A5	94
Figura 62 - MEV: compósito C7B3	94
Figura 63 - MEV: compósito C6B4	95
Figura 64 - MEV: compósito C5B5	95
Figura 65 - MEV: compósito E7A3	96
Figura 66 - MEV: compósito E6A4	96
Figura 67 - MEV: compósito E5A5	97
Figura 68 - MEV: compósito E7B3	97
Figura 69 - MEV: compósito E6B4	98
Figura 70 - MEV: compósito E5B5	98
Figura 71 - TGA: curvas de perda de massa para os compósitos e matérias-prima ..	101
Figura 72 - TGA: curvas DTG para os compósitos e suas matérias-prima	102
Figura 73- DSC: curvas do segundo aquecimento das serragens de madeira A e B e polímero HIPS	104
Figura 74 - Módulo de Elasticidade dos compósitos e HIPS expostos a ensaio de tração	106
Figura 75 - Resistência à Tração dos compósitos e HIPS	108
Figura 76 - Alongamento na Tensão Máxima dos compósitos e HIPS expostos a ensaio de tração	109
Figura 77 - Módulo de Elasticidade dos compósitos e HIPS expostos a ensaio de flexão	111
Figura 78 - Resistência à Flexão dos compósitos e HIPS	112
Figura 79 - Alongamento na Tensão Máxima dos compósitos e HIPS expostos a ensaio de flexão	113
Figura 80 - Resistência ao impacto dos compósitos e HIPS	115
Figura 81 - Espectros de RMN de ^{13}C MAS para o compósito E5A5	117
Figura 82 - Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS para os compósitos C7A3, C6A4 e C5A5 e suas matérias-prima	118
Figura 83 - Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS para os compósitos C7B3, C6B4 e C5B5 e suas matérias-prima	119
Figura 84 - Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS para os compósitos E7A3, E6A4 e E5A5 e suas matérias-prima	120
Figura 85 - Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS para os compósitos E7B3, E6B4 e E5B5 e suas matérias-prima	121
Figura 86 - Curva de distribuição de domínios de $T_1\rho$ para os compósitos preparados via câmara de mistura com serragem tipo A para todas as composições	125
Figura 87 - Curva de distribuição de domínios de $T_1\rho$ para os compósitos preparados via câmara de mistura com serragem tipo B para todas as composições	125

Figura 88 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para os compósitos preparados via extrusão com serragem tipo A para todas as composições	126
Figura 89 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para os compósitos preparados via extrusão com serragem tipo B para todas as composições	126
Figura 90 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B para todas as composições e suas matérias-prima	127
Figura 91 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos preparados via câmara de mistura com serragem tipo A para todas as composições	132
Figura 92 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos preparados via câmara de mistura com serragem tipo B para todas as composições	132
Figura 93 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos preparados via extrusão com serragem tipo A para todas as composições	133
Figura 94 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos preparados via extrusão com serragem tipo B para todas as composições	133
Figura 95 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B para todas as composições e suas matérias-prima	134
Figura 96 - Interface gráfica do programa <i>T1Series</i> ®	140
Figura 97 - Interface gráfica do programa <i>T1T2Series</i> ®	142
Figura 98 - Interface gráfica do programa <i>Distribution Process Program</i> ®	144

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores de T_1H e $T_1 H$ para Celulose/PVA	22
Tabela 2: Valores de T_1H e $T_1 H$ para Celulose/PAN	22
Tabela 3: Valores de T_1H para Celulose/PCL	23
Tabela 4: Parâmetros de aquisição para obtenção de espectros (em solução)	49
Tabela 5: Parâmetros de aquisição para obtenção de espectros (estado sólido)	49
Tabela 6: Parâmetros (finais) de análises de T_1H e T_2H	50
Tabela 7: Parâmetros avaliados nas análises de T_1H e T_2H	52
Tabela 8: Temperatura onset, temperatura de pico DTG e total de perda de massa para as serragens A e B com pré e pós tratamento térmico	59
Tabela 9: Fluorescência de Raios X: constituintes e percentagens de massa	62
Tabela 10: Composição química dos tipos de serragens de madeira A e B	62
Tabela 11: Deslocamento químico e integração de sinais do espectro de RMN de 1H	65
Tabela 12: Tabela com deslocamento químico e integração de sinais do espectro de RMN de ^{13}C do polímero HIPS	67
Tabela 13: Índice de deslocamento químico dos sinais dos espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das amostras de serragens de madeira A e B	75
Tabela 14: Valores de tempos de relaxação spin-rede para as serragens A e B sem tratamento térmico, secas ao sol e secas ao sol e em estufa e para o polímero HIPS	79
Tabela 15: Valores de tempos de relaxação spin-spin para as serragens A e B secas ao sol e em estufa e para o polímero HIPS	86
Tabela 16: Resultados de densidade para os compósitos	88
Tabela 17: Valores de absorção de água em porcentagem de massa	91
Tabela 18: Temperaturas onset, temperaturas do pico da curva DTG e total de perda de massa para os compósitos e suas matérias-primas	100
Tabela 19: Temperatura de transição vítrea para os compósitos e polímero HIPS	103
Tabela 20: Resultados de módulo elástico, resistência à tração e alongamento na tensão máxima para os compósitos e HIPS expostos ao ensaio de tração	106
Tabela 21: Resultados de módulo elástico, resistência à flexão e alongamento na tensão máxima para os compósitos e HIPS expostos ao ensaio de flexão	110
Tabela 22: Resultados de resistência ao impacto para os compósitos e HIPS	114
Tabela 23: Valores de tempos de relaxação spin-rede para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B para todas as composições e suas matérias-primas	124
Tabela 24: Valores de tempos de relaxação spin-spin para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B para todas as composições e suas matérias-primas	131
Tabela 25: Parâmetros de análises que influenciam nos resultados de T_1H e T_2H	136

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

APT - Attached Próton Test

MAS - Rotação Segundo Ângulo Mágico

CPMAS - Rotação Segundo Ângulo Mágico com Polarização Cruzada

T₁H - Tempo de Relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio

T₂H - Tempo de Relaxação spin-spin do núcleo de hidrogênio

TGA - Análise Termogravimétrica

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

XRF - Fluorescência de Raios X

A - Serragem de madeira da espécie Cambará

B - Serragem de madeira da espécie Cedrinho

WPC - Wood Polymer Composite

HIPS - Poliestireno de Alto Impacto

C7A3 - Preparo do compósito em câmara de mistura com HIPS (70%) e serragem de madeira A (30%)

C6A4 - Preparo do compósito em câmara de mistura com HIPS (60%) e serragem de madeira A (40%)

C5A5 - Preparo do compósito em câmara de mistura com HIPS (50%) e serragem de madeira A (50%)

C7B3 - Preparo do compósito em câmara de mistura com HIPS (70%) e serragem de madeira B (30%)

C6B4 - Preparo do compósito em câmara de mistura com HIPS (60%) e serragem de madeira B (40%)

C5B5 - Preparo do compósito em câmara de mistura com HIPS (50%) e serragem de madeira B (50%)

E7A3 - Preparo do compósito em extrusora com HIPS (70%) e serragem de madeira A (30%)

E6A4 - Preparo do compósito em extrusora com HIPS (60%) e serragem de madeira A (40%)

- E5A5 - Preparo do compósito em extrusora com HIPS (50%) e serragem de madeira A (50%)
- E7B5 - Preparo do compósito em extrusora com HIPS (70%) e serragem de madeira B (30%)
- E6B4 - Preparo do compósito em extrusora com HIPS (60%) e serragem de madeira B (40%)
- E5B5 - Preparo do compósito em extrusora com HIPS (50%) e serragem de madeira B (50%)

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais faz parte da cultura humana desde que se tem conhecimento do início da história. Muitos desses materiais foram descobertos empiricamente, outros por manipulação e, hoje, por meio de estudos específicos. No século 21, tem-se a disposição mais de 2.000 tipos de aço, 5.000 tipos de plásticos e 10.000 tipos de vidros, o que permite milhares de aplicações e melhor qualidade de vida, mas que vem gerando o aparecimento de diversos problemas relacionados a diferentes tipos de poluição do meio ambiente. Esses problemas ambientais, juntamente com o crescente avanço na modernidade e praticidade do cotidiano, fazem necessária a procura por novos materiais ecologicamente corretos e de grande utilização industrial, assim como na vida diária. Os novos materiais que empregam o uso de matéria-prima natural vêm tendo uma ascensão crescente, e pode-se citar como exemplo o uso de materiais lignocelulósicos provenientes de biomassa vegetal [1-11].

Várias matérias-primas são utilizadas na produção de materiais a base de celulose como: casca de coco, bagaço da cana-de-açúcar, palha, sisal e a própria madeira, dentre outros. O uso de fibras naturais apresenta vantagens sobre os demais tipos de fibras que são: biodegradabilidade, baixo custo, baixa densidade, boa tenacidade, boas propriedades térmicas, baixo conteúdo energético e uso reduzido de instrumentos para o seu tratamento ou processamento [1,7,8,12-14]. Assim, o desenvolvimento de materiais compósitos que utilizam esses tipos de matérias-primas como carga de reforço visa obter produtos com boas propriedades e vêm crescendo em larga escala [6,15,16].

Materiais compósitos podem ser definidos como materiais formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades e que estão separados por uma interface. O objetivo principal de se produzir compósito é combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários. Dessa forma, compósitos com finalidades ópticas, estruturais, elétricas, eletrônicas, químicas, entre outras são facilmente encontrados em modernos dispositivos e sistemas [6,11,17-28]. A utilização de fibras naturais na preparação de compósitos também tem uma importante função, que é de

transferir a carga mecânica aplicada à matriz para as fibras [6-8,11,16,18,23,25-34]. Assim, diferentes compósitos podem ser obtidos visando à geração de materiais com melhores propriedades totais ou a melhoria de uma propriedade particular [7,15,16,35-37]. Logo a formação de novos compósitos vem a contribuir para um aumento nas opções de emprego de diferentes materiais [7,15].

Dentre muitas fibras naturais de interesse tecnológico, o resíduo industrial de madeira substitui com vantagens as cargas e reforços tradicionalmente empregados em compósitos poliméricos, particularmente os de origem mineral, tais como talco, CaCO_3 e fibra de vidro [3,5,7]. Esses produtos têm encontrado grande aceitação no mercado em aplicações como perfis para construção civil, para pisos e assoalhos, batentes de janelas e portas, revestimentos, como componentes automobilísticos, dentre muitas outras aplicações, graças a sua leveza, versatilidade e baixo custo, quando comparados com a madeira natural ou outros compósitos poliméricos reforçados com cargas minerais [3,5,8].

A geração de novos materiais necessita de um amplo espectro de técnicas de caracterização e no estudo da caracterização de materiais compósitos, várias técnicas convencionais, como por exemplo, análise pela espectrometria na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, propriedades mecânicas e análise térmica são comumente empregadas para avaliar o comportamento do material compósito. Em particular pode-se destacar o amplo uso da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), porque esta permite por meio de diferentes técnicas, analisar a estrutura química e a dinâmica molecular de forma global e segmental de materiais heterogêneos no estado sólido, empregando diferentes técnicas e obtendo respostas únicas e complementares [8,30]. Essas técnicas são ferramentas importantes para o estudo de materiais compósitos e vêm sendo empregadas, visando obter respostas cada vez mais particulares sobre estes tipos de materiais [21,30,38-40].

Neste trabalho foi utilizado serragem de madeira, oriundo de serrarias do estado de Mato Grosso, tendo em vista a alta concentração de serrarias nesta região (pólo de beneficiamento de madeira), que geram um grande volume de serragem de madeira, que normalmente é queimado e/ou jogado em efluentes, causando assim

problemas ambientais graves, além do desperdício de uma matéria-prima de boa qualidade. Nos EUA e na Europa já existe uma legislação específica que limita a queima indiscriminada de derivados lignocelulósicos, principalmente papel e madeira, o que gerou um grande incentivo a busca de alternativas para reaproveitamento desses resíduos [3,7,8]. Assim, dispõe a geração de compósitos polímero-madeira de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) e com dois tipos serragem de madeira, Cambará e Cedrinho (ambas com grande volume de corte), via dois métodos de preparo (câmara de mistura e extrusão), e, também, foi desenvolvido um método analítico por RMN em baixo campo e aplicativos para o espectrômetro Resonance Maran Ultra 23 MHz.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Os principais objetivos desta Tese são: a preparação de compósitos poliméricos com HIPS, utilizando como carga serragens de madeira, que são resíduos do beneficiamento industrial de madeira, das espécies Cambará e Cedrinho; A caracterização dos compósitos pela determinação das propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e química por RMN, assim como a dinâmica molecular, pelo desenvolvimento de uma metodologia de caracterização por RMN de baixo campo via relaxação de hidrogênio, incluindo o desenvolvimento de aplicativos e avaliação de parâmetros para análises de determinação do tempo de relaxação spin-rede (T_1H) e tempo de relaxação spin-spin (T_2H).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Beneficiamento dos tipos de serragem de madeira utilizadas (peneiramento e secagem), com avaliação da distribuição de tamanho de partículas, via peneiramento, e do teor de umidade em cada processo de secagem via TGA (análise termogravimétrica) e medidas de T_1H ;
- Preparar compósitos polímero-madeira via câmara de mistura e via extrusão, com dois tipos de serragem de madeira, nas proporções 30, 40 e 50% no teor de carga e avaliação dessas variáveis nas caracterizações;
- Avaliar propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos;
- Caracterizar as matérias-primas e os compósitos confeccionados via RMN no estados sólido em espectrômetro de 400 MHz, por análises de ^{13}C CPMAS (rotação segundo ângulo mágico com polarização cruzada), e medidas diretas de relaxação do núcleo de 1H , com determinação de T_1H e T_2H , em espectrômetro de RMN de baixo campo;
- Desenvolver uma metodologia de caracterização e avaliação de parâmetros de análises das matérias-primas, bem como dessa classe de compósitos polímero-madeira, por RMN no estado sólido em espectrômetro de baixo campo, bem como aplicativos para esses fins.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ASPECTOS GERAIS DE MATERIAIS COMPÓSITOS

Materiais compósitos podem ser definidos como materiais formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades e que estão separados por uma interface. O objetivo principal de produzir materiais compósitos reside em combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários [11,24-28]. Com os materiais compósitos é possível obter produtos com diferentes propriedades, como: leveza, ductilidade, resistência a altas temperaturas, dureza e resistência ao choque. Avançadas embarcações aéreas e veículos espaciais têm confiado em compósitos à base de fibra de carbono [6,18,21]. Materiais compósitos têm uma história longa de uso, como um tipo de palha, que foi usado pelos israelitas para fortalecer tijolos de barro, espadas e armaduras medievais que foram construídas com camadas de materiais diferentes. O conceito natural de compósitos não foi inventado e pode ser achado na natureza, um exemplo, é a madeira, que é um composto de fibras de celulose numa matriz de cola natural chamada lignina [7,18,25,27,28,30]. Alguns exemplos de compósitos usuais são: borracha/negro de fumo, cimento ou concreto/barras de aço e resina/fibra de vidro. As propriedades que podem ser melhoradas com a formação de um material compósito são as mais diversas, como resistência à fadiga, diminuição do peso, melhoramento no acabamento, ganho na resistência e/ou endurecimento, aumento da resistência à corrosão, entre outras, que dependem basicamente da aplicação do material gerado [17,18,21,24,41-44].

Existem diferentes tipos de materiais compósitos, dentre eles destacam-se:

- Compósitos polímeros/metais;
- Compósitos polímero/polímero;
- Compósitos polímero/materiais lignocelulósicos;
- Compósitos cerâmicos.

3.2. A UTILIZAÇÃO DA MADEIRA EM COMPÓSITOS

3.2.1. Formação química da madeira e sua constituição

A composição química da madeira é complexa. Seus componentes principais, que formam as células macromoleculares, são celulose, hemicelulose e lignina, e compostos de baixa massa molecular, tidos como extrativos. [2,8,18,23,30,45-54].

O componente majoritário da madeira é a celulose, Figura 1, que pode ser caracterizada como um polissacarídeo ou polímero linear de alta massa molar, cuja unidade básica é a celobiose, com número de unidades entre 1500 e 7000. Esse polissacarídeo é constituído por unidades de β -D(+) glicose, que se ligam entre si por meio de ligações glicosídicas do tipo hemi-acetal β -1-4, dando origem a cadeias de alto grau de polimerização [2,30,45-47,49,52-57]. As moléculas de celulose tendem a formar ligações hidrogênio intramoleculares (entre unidades de glicose da mesma molécula) e intermoleculares (entre unidades de moléculas de glicose de molécula adjacentes). O primeiro tipo da interação é responsável por certa rigidez das cadeias unitárias e o segundo pela formação fibra vegetal [8,45,49-51,57-59], ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as micro fibrilas, que por sua vez, se ordenam para formar suas sucessivas paredes celulares de fibra, como mostrado no esquema da Figura 2 [2,30,45,49,56,58]. A análise por raios X mostra que as fibras são constituídas por regiões cristalinas e amorfas. As regiões ordenadas são conhecidas sob os nomes de micro cristalitos, cristalitos e micelas, que conferem rigidez ao material [2,23,46,47,56]. A celulose apresenta normalmente entre 40% a 50% em relação ao peso seco de madeira [45,49,60].

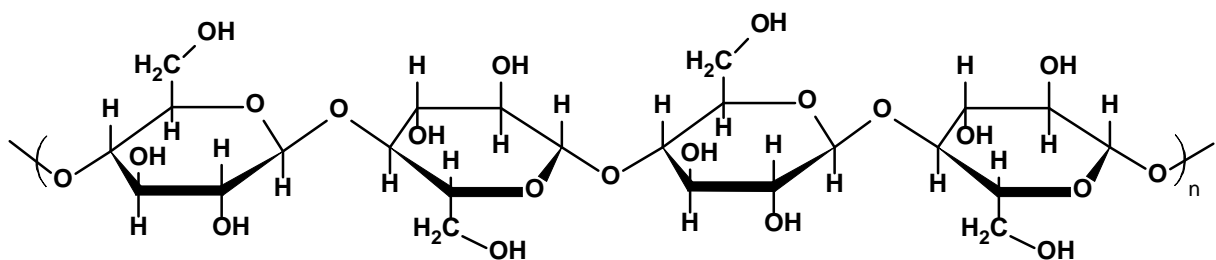


Figura 1 - Estrutura simplificada da celulose [52,53,57]

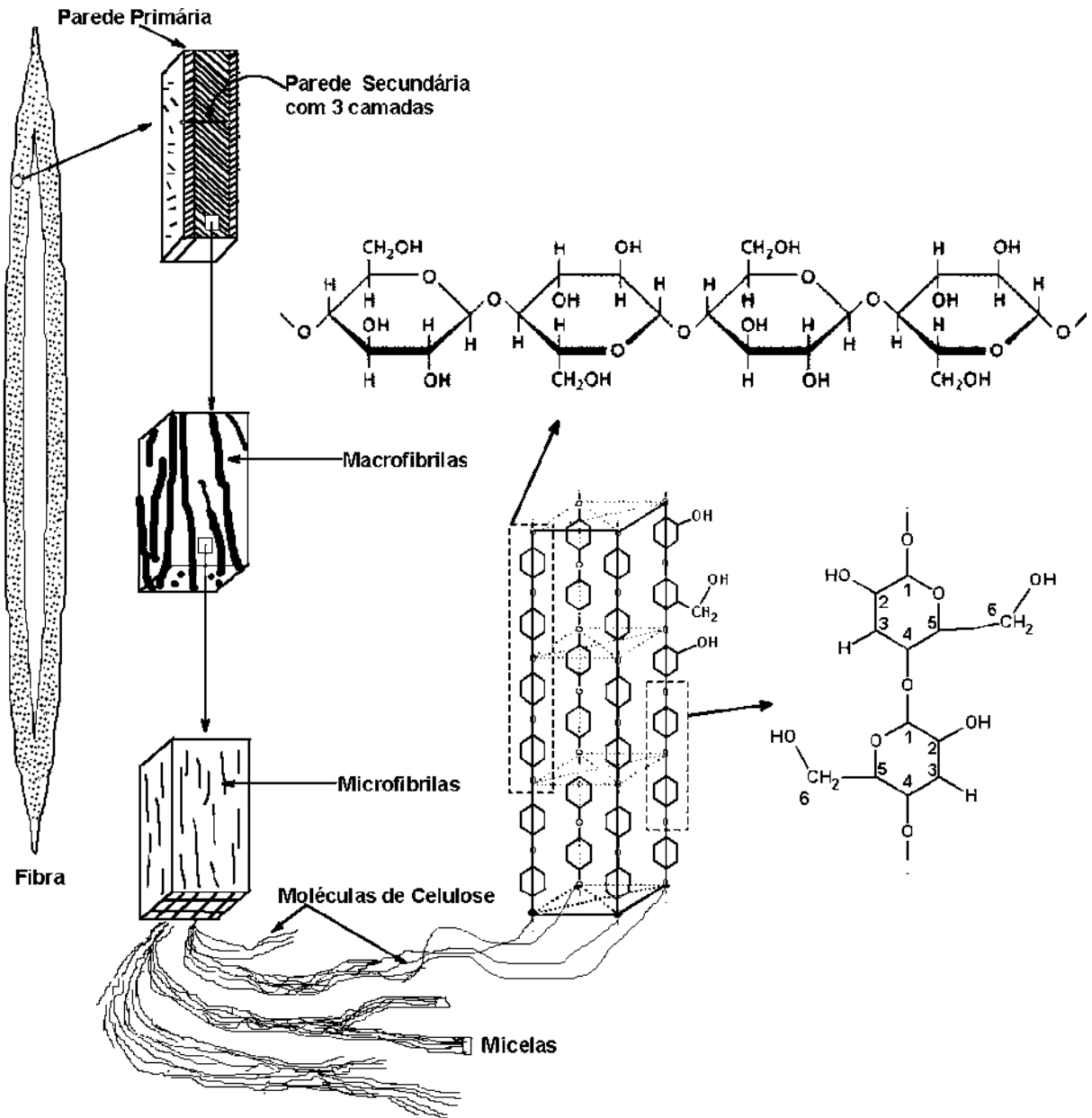


Figura 2 - Exemplificação esquemática da formação da Fibra de Celulose [46]

As hemiceluloses são os principais polissacarídeos não celulósicos da madeira. Juntamente com a celulose, formam a fração de madeira denominada Holocelulose. A hemicelulose diferencia-se da celulose principalmente porque apresenta baixo grau de polimerização e conseqüentemente baixa massa molar. A hemicelulose ocorre em íntima associação com a celulose e se localiza nas paredes celulares, formando complexos do tipo polissacarídeo-polissacarídeo [2,56,60,61].

A lignina é o terceiro componente fundamental da madeira em importância e ocorre geralmente entre valores de 15% e 40% de peso seco. Ela é um polímero amorfo, de natureza aromática, formado por álcoois trans-cinâmicos, (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico), com massa molar variando geralmente de 5.000 a 10.000 u. A Figura 3 exemplifica a estrutura simplificada da lignina. A lignina é uma substância química que confere rigidez à parede celular e, nos elementos da madeira, age como um aglutinante permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e flexão [2,60-64].

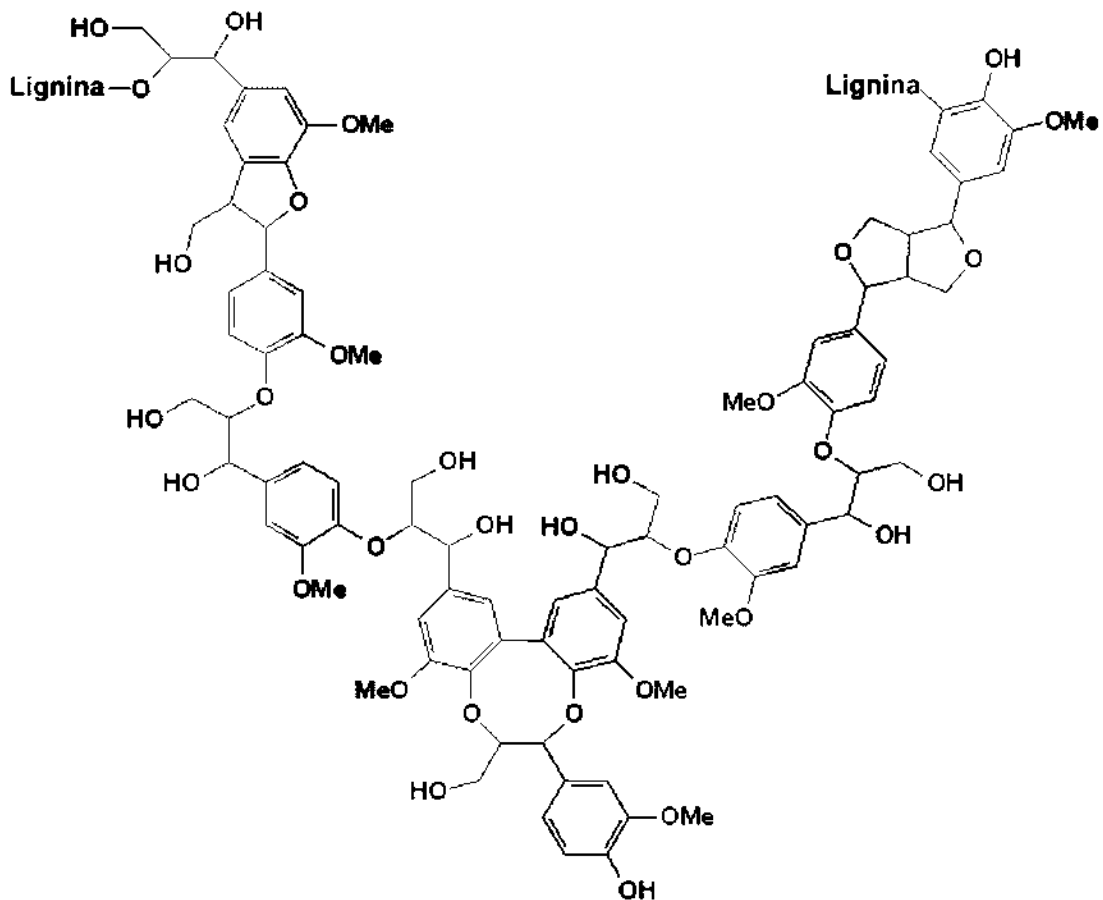


Figura 3 - Estrutura simplificada da lignina [2]

3.2.2. A madeira em materiais compósitos

A exploração e o processamento industrial de madeira estão entre as principais atividades econômicas da Amazônia (incluindo Amazônia Legal) ao lado da mineração industrial e da agropecuária. Em 2004, o setor madeireiro extraiu 24,5

milhões de metros cúbicos de madeira em tora, o equivalente a cerca de 6,2 milhões de árvores. Em 2007 a extração chegou aos 27 milhões de metros cúbicos. Estima-se que entre 20% e 37% desse montante torna-se resíduo [65,66].

O uso de compósitos de plástico-madeira ou polímero-madeira, denominado WPCs (*Wood Polymer Composites*), está crescendo rapidamente, pois os consumidores estão ganhando experiências sobre as vantagens do uso de compósitos de madeira, que inclui a baixa ou nenhuma manutenção rotineira, ausência de problemas como rachaduras, deformações ou criação de lascas no produto. Esses materiais (Figura 4) estão tomando, cada vez mais, espaços econômicos na comercialização de vários tipos de artigos. Os dados de 2002 sobre o consumo de compósitos de madeira plástica e fibras naturais estão mostrados na Figura 5, onde existem exigências mais restritas do desempenho e interesse em estabilidade em longo prazo desses compósitos. O mercado atual global para madeira plástica é de cerca de US\$ 1 bilhão, com taxa de crescimento anual de 10 a 15%. Além disso, o combate ao desmatamento deve acelerar esse crescimento. O uso de madeira e seus derivados pode ser observado nos mais diversos setores, tendo mais destaques na construção civil, nos segmentos de estruturas de concreto, esquadrias, pisos e estruturas para telhados, moveleiro etc. [1,5,6,7,15,16,18,24,40,42].

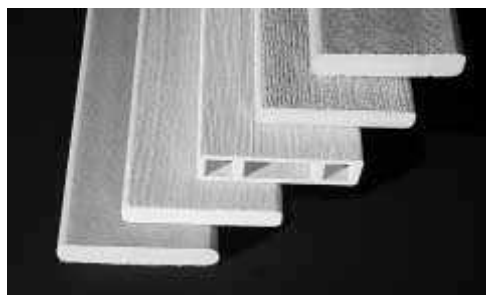


Figura 4 - Placas de compósito polímero-madeira obtidas por extrusão [16]

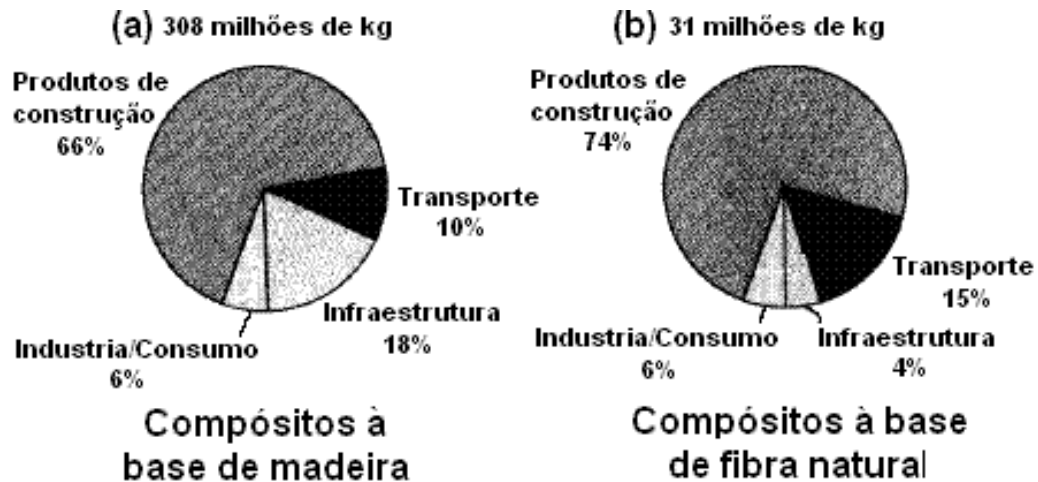


Figura 5 - Demanda de compósitos de (a) polímero-madeira e (b) compósitos de fibras naturais em 2002 [18]

O excepcional sucesso dos WPCs pode ser facilmente justificado pelo número de vantagens que esses materiais exibem, pois além do forte apelo ecológico, por reduzirem o uso de materiais petro-dependentes e de madeira e serem totalmente recicláveis, estudos mercadológicos realizados nos EUA e Europa revelam que quando comparados à madeira natural, os materiais compósitos madeira/termoplástico apresentam-se como alternativa viável ao reaproveitamento de resíduos, com inúmeras vantagens [5,7,64,68]:

- Vida útil de cinco a oito vezes maior que a madeira natural;
- Provenientes de matérias-primas recicladas e renováveis e apresentam aspecto de madeira;
- Elevada resistência à umidade e resistência a deterioração ambiental/alto desempenho;
- Estabilidade dimensional: resistência ao empenamento, trincas, à deformação/impacto/compressão;
- Maior durabilidade em ambientes agressivos como marinas e piscinas;
- Imune ao ataque de pragas e insetos;
- Customizáveis: podem ser extrusados em perfis com formatos diversificados;
- Maior resistência a UV;
- Dispensam o uso de proteção/tratamento superficial como tintas e vernizes,

- diminuindo custos de instalações ou manutenções;
- Melhores propriedades térmicas que a madeira natural.

Esses compósitos podem ser utilizados como componentes nas construções de qualquer estrutura que requeira um determinado tamanho de tábua ou carga, ou ainda, em uma forma ou perfil específico, exemplificados na Figura 6 [6,7,16]. A injeção e extrusão ainda permitem obter formas complexas que podem ser formadas portas e janelas usadas tanto pela indústria como em residências [1,6].



Figura 6 - Exemplos de perfis com variados detalhes e *designs* [6,16]

A cooperação das propriedades do material polimérico, das propriedades das fibras da madeira e o controle sobre a quantidade de água, resultam na melhora das propriedades do compósito formado [1,7,16,30].

A grande resistência encontrada nas fibras da madeira, como esquematizada em 2D e 3D na Figura 7, que justifica seu uso em compósitos, se explica pela formação cristalina orientada na direção da fibra, as microfibrilas [2,7,23,24,37,40,45-47,49,54,56,60,68].

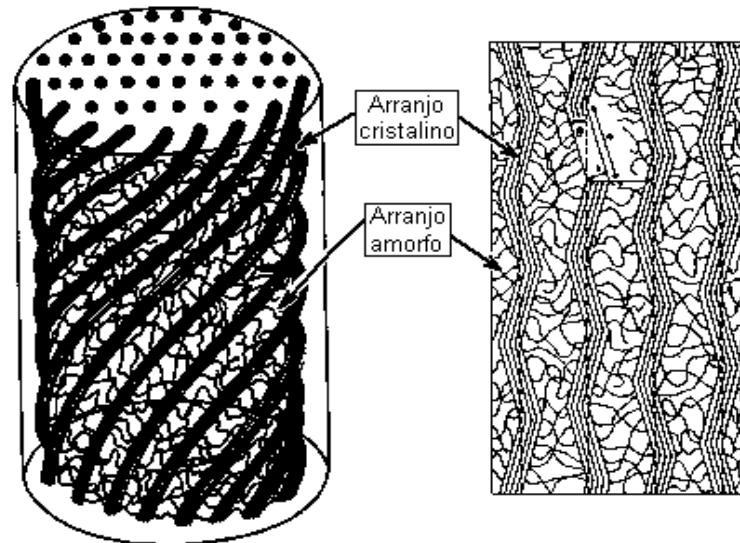


Figura 7 - Modelo para a descrição de resistência e rigidez na fibra de celulose com arranjos amorfos e cristalinos, em 3D e 2D, respectivamente [2]

Focalizando os compósitos do tipo polímero-polímero, onde um dos polímeros encontra-se na forma de fibra, tem-se que o compósito polímero/madeira apresenta várias vantagens no seu uso que vão desde o melhor aproveitamento dos resíduos naturais até as melhores propriedades dos materiais formados, passando por um processo ecologicamente mais correto e econômico.

O uso da madeira em compósitos se justifica por sua grande resistência e rigidez, a qual é atribuída às fibras, pois além de promover a melhoria de algumas propriedades dos materiais poliméricos por apresentar resistência específica e módulo elevados, e propiciar benefícios ecológicos por ser um material biodegradável, atóxico, proveniente de fonte renovável e contribuir para reduzir o resíduo de biomassa vegetal, a madeira apresenta ainda um custo reduzido, que é uma vantagem econômica devido à alta valorização de produtos madeireiros, baixa densidade, disponibilidade, propriedade de isolamento térmico e acústico, não abrasividade e flexibilidade durante o processamento minimizando o desgaste do equipamento e o consumo de energia e reatividade química devido aos grupos hidroxilas disponíveis para reagir com outros grupos funcionais polares. Sua utilização ainda se reforça pelo melhor aproveitamento dos resíduos naturais, causando assim menor impacto ambiental e poluição pela queima desses resíduos além de ser um processo econômico [3,10,40,64,69,70].

Em suma, os compósitos polímero-madeira são produtos que substituem a madeira, mesclam a sensação e aspecto da madeira com propriedades, processabilidade e resistência a umidade dos plásticos. Esses produtos apresentam vida útil muito maior que a madeira natural, possuem uma maior gama de aplicações e podem ser formulados em diversas cores e *designs*, apresentando homogeneidade em toda sua extensão.

3.3. TERMOPLÁSTICOS UTILIZADOS EM WPCS

Como já visto, nos últimos anos, o interesse em desenvolver novos materiais compósitos derivados de serragem de madeira e termoplásticos tem crescido acentuadamente [12,69-71], sendo reconhecidos como a nova geração de materiais para utensílios automotivos, de construção e residenciais [69, 70]. Os WPCs apresentam inúmeras vantagens competitivas em relação aos compósitos termoplásticos convencionais reforçados com fibra de vidro, carbonato de cálcio e talco, por exemplo. Entre essas estão: temperatura de processamento mais baixa (economia de energia); redução de ciclos de moldagem em produtos injetados (maior produtividade); aumento da resistência à tração e flexão; menor peso específico, assim uma menor quantidade de termoplástico utilizado por componente e redução de custos de transporte por tonelada; redução de desgastes de ferramentas (baixa abrasividade), entre outras [3,6,7,12,16,40]. Os tipos de termoplásticos mais utilizados abrangem: polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poliestireno (PS), entre outros [9,12,16,34,40,69-72]. Esse avanço tecnológico em WPCs depende de uma análise criteriosa das características físicas de seus componentes e das condições de processamento do sistema, particularmente aspectos relacionados à sua compatibilização [6,7,10,26,40,69-71].

3.3.1. Poliestireno

O poliestireno é um termoplástico amplamente utilizado devido ao seu baixo custo, transparência e boas propriedades elétricas, sendo utilizado nos mais diversos campos da indústria, como por exemplo, no setor de embalagens e de

artigos domésticos (copos, canetas) e industriais (eletrodomésticos). Entretanto, o PS é um material rígido, o que dificulta sua processabilidade, devido aos anéis aromáticos presente na cadeia do polímero, como exemplificado na Figura 8 (estrutura simplificada), o que também é responsável por sua forma amorfa [25,27,28,73-76]. O Poliestireno Cristal ou "General Purpose" (GPPS) é obtido através da polimerização do monômero de estireno. O GPPS é um polímero transparente, rígido, de boa estabilidade dimensional, atóxico e de fácil coloração, e é amplamente utilizado para caixas de CD, peças de refrigeração, embalagens transparentes e utilidades domésticas. O Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) é um copolímero *grafitizado* de poliestireno e polibutadieno, e é obtido através da polimerização do estireno em solução com 5 a 15% de polibutadieno. Um modelo simplificado da sua estrutura é apresentado na Figura 9. Durante a polimerização, ocorre a formação de partículas microscópicas de borracha, que se dispersam na matriz de poliestireno. A presença destas partículas de borracha altera as propriedades mecânicas do poliestireno, havendo o aumento da resistência ao impacto e da sua resistência à tração ou tensão. No entanto, a adição de borracha promove a perda da transparência do material e melhora sua facilidade de processamento. O HIPS é amplamente utilizado para embalagens descartáveis, peças de refrigeradores, eletro-eletrônicos, brinquedos, acessórios para móveis, saltos para calçados, entre outros [22-24,76-79]. O HIPS, por ser um material amorfo, não apresenta temperatura de fusão cristalina (T_m) definida, e sua temperatura de transição vítrea (T_g) está em valores próximos a 100 °C [34,40,76,79]. O poliestireno tem demonstrado grande importância para o segmento de móveis e construção civil, pois alia o baixo custo com ótima processabilidade, desempenho e produtividade. O HIPS é adequado para moldagem de peças de grande porte e de uso geral ou de maior complexidade, com baixas espessuras, alta resistência ao impacto e em peças que exijam um excelente acabamento superficial [40,76].

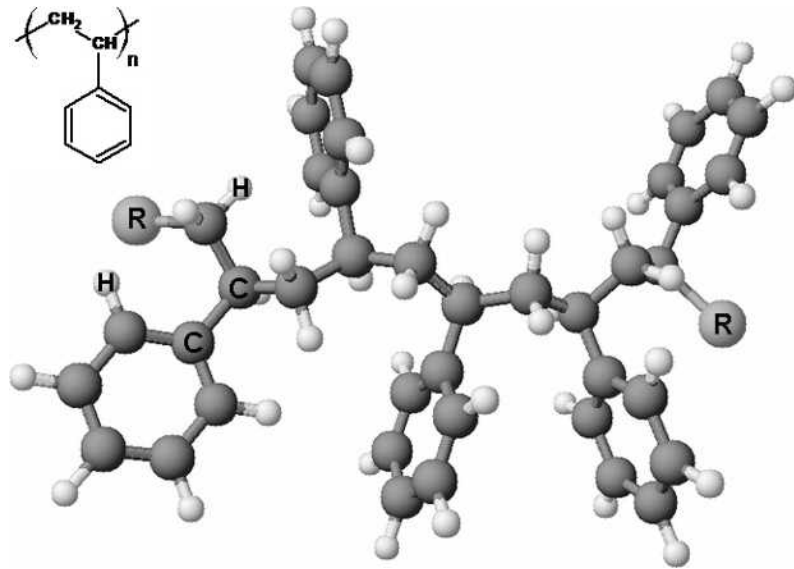


Figura 8 - Demonstração de alguns meros de PS em 2 e 3D.

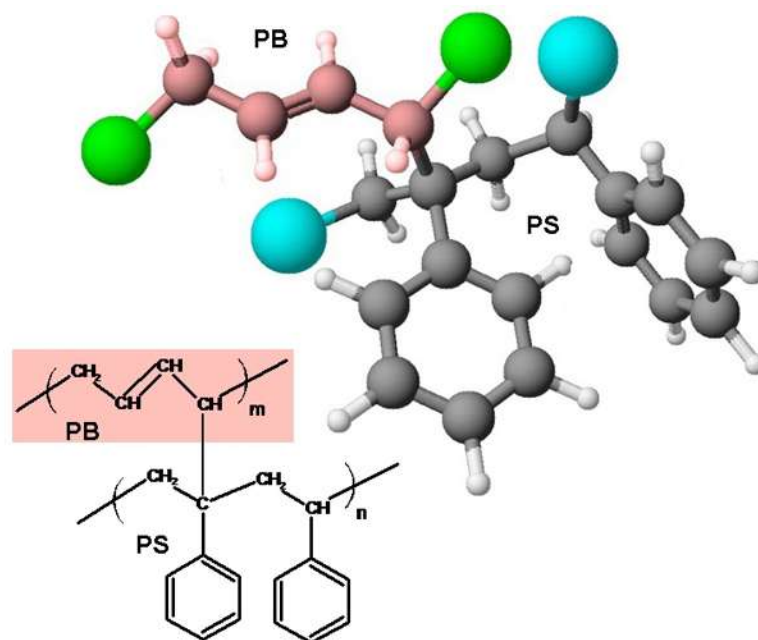


Figura 9 - Demonstração do HIPS em 2 e 3D.

3.4. PROCESSAMENTO DE WPCS

Um WPC pode ser formado por extrusão, calandragem, moldagem por injeção, entre outros [1,6,7,16,26,40]. A utilização da madeira como carga de reforço requer cuidados especiais que estão relacionados às suas principais desvantagens para esta aplicação. A primeira é a tendência em absorver umidade, o que exige um controle da secagem da mesma, pois além de promover instabilidade dimensional

para o compósito por meio de inchamento, a água presente na superfície da madeira atua como um agente separador na interface carga-matriz, e a evaporação da água durante o processamento causa micro espaços vazios na matriz [80-82]. 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. Além disso, deve se ter cautela com a temperatura de processamento, pois essa temperatura é limitada pela baixa estabilidade térmica de materiais de lignocelulosicos, que geralmente iniciam sua decomposição a temperaturas menores que 250 °C. Essa temperatura constitui um fator limitante do processo, exceto quando os tempos de residência são limitados, onde temperaturas elevadas fazem com que ocorra a liberação de voláteis, provocando descoloração, aparecimento de odor e a fragilização do compósito por degradação, e por isso, esta temperatura limita as aplicações de materiais compósitos e restringe a escolha do termoplástico que deverá ser utilizado para essa temperatura de processamento, que deve estar abaixo das quais as fibras comecem a degradar [7,10,11,30,40,83-90].

Além do processo padrão de preparo de compósitos em extrusora, o reômetro de torque é utilizado nos testes de processabilidade de plásticos, borrachas, fibras e também pode ser utilizado para produção de compósitos, onde a temperatura, a velocidade de rotação dos rotores e o tempo de residência do material na câmara de mistura podem ser variados, submetendo o material a situações semelhantes às encontradas no processamento do mesmo nas indústrias. Sendo assim pode-se determinar as condições ótimas de processamento, utilizando pequenas quantidades de material e com margens de erro mínimas [91,92].

Alguns estudos mostram que, usando a regra prática que estabelece que a temperatura de plastificação (T_p) de um polímero amorfo é igual à T_g mais 50°C, para processar o HIPS é necessária uma temperatura de aquecimento de, no mínimo, 170 °C, e simulações utilizando uma T_p de 180 °C conduziram a resultados mais próximos às condições ideais de processamento [25,27,28,34,79].

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO POR RMN E SUAS APLICAÇÕES

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) envolve a manipulação detalhada e específica de spins nucleares [93,94], Figura 10, e é, fundamentalmente, a medida da absorção de energia de radiofreqüência por uma amostra quando submetida à ação de um campo magnético forte [24,31,39,93-96].

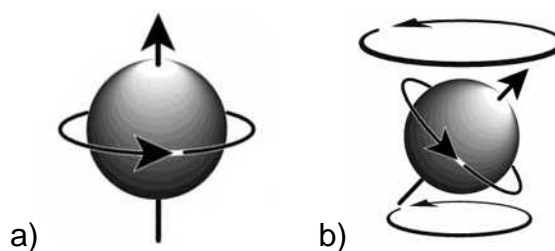


Figura 10 - Demonstração esquemática de um spin nuclear em equilíbrio (a) e em precessão (b) [93]

A espectroscopia de RMN permite o estudo de diferentes tipos de compostos devido às diferentes informações que esta fornece. A RMN é muito utilizada para o estudo de materiais cristalinos e amorfos, focalizando a avaliação tanto da homogeneidade quanto da interação nos sistemas [24,39,54,95-101].

O movimento de átomos e moléculas é geralmente bem restrito em sólidos, entretanto esses podem possuir mobilidade local [29,43,90,94,102]. Assim, o estudo empregando os tempos de relaxação dos spins nucleares permite analisar os diferentes tipos de mobilidades que o material pode apresentar [31,43,78,93,98].

Quando uma amostra é submetida à ação de um campo magnético forte e não está sofrendo nenhuma perturbação, por um tempo suficiente, alcançará um estado de equilíbrio térmico – de menor energia (α). Com aplicação de pulsos de radiofreqüência, o equilíbrio do sistema de spins é perturbado. O pulso de radiofreqüência causa uma distribuição diferente na população em relação a que existia no equilíbrio térmico – estado de energias mais elevadas (β) [30,99,100,102].

Os processos de relaxação relacionam o tempo necessário para que os spins nucleares retornem ao seu estado fundamental. Os processos de relaxação

são de dois tipos: Relaxação Spin-Rede e Relaxação Spin-Spin [17,30,31,41,78,101].

A relaxação spin-rede (ou longitudinal) está relacionada ao retorno da população de spins ao seu equilíbrio térmico, a este processo de relaxação está associada uma constante de tempo, T_1 , este é um processo entálpico e a transferência de energia dos spins é doada para a rede, sendo transformada em movimentos rotacionais e translacionais na molécula. A Figura 11 mostra a seqüência de pulso normalmente empregada para a determinação deste parâmetro, que é a inversão-recuperação, que consiste em uma aplicação de um pulso de 180° , seguido de um tempo de espera, caracterizado por τ , podendo este ser variado durante a seqüência, desde tempos curtos até tempos longos e por fim a aplicação de um pulso de 90° . A seqüência de pulso total é descrita como sendo 180° - τ - 90° . A retirada da radiofreqüência ocasiona o retorno gradual dos spins ao sistema de equilíbrio, os spins com maior mobilidade relaxam primeiro, e assim sucessivamente até os de menor mobilidade, que relaxam por último [30,31,38,41,45]. A medida do tempo necessário para que ocorra essa relaxação (T_1) fornece informações sobre a presença de domínios de mobilidades diferentes, homogeneidade, miscibilidade, interação entre componentes e pode ser utilizado, por exemplo, em estudos de misturas poliméricas, copolímeros, compósitos e diferença de fase/mobilidade no mesmo polímero. Essa mobilidade pode ser determinada de maneira que quanto maior o tempo de relaxação spin-rede, maior será a rigidez da molécula. A homogeneidade é caracterizada pela determinação de um único valor deste parâmetro ou ainda pela coalescência/sobreposição de domínios e a geração de domínio de mobilidades diferentes pode ser detectada quando há variação dos valores do tempo de relaxação. [17,30,31,55,78,96,101,103]. A medida de tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio é simbolizado por T_{1H}

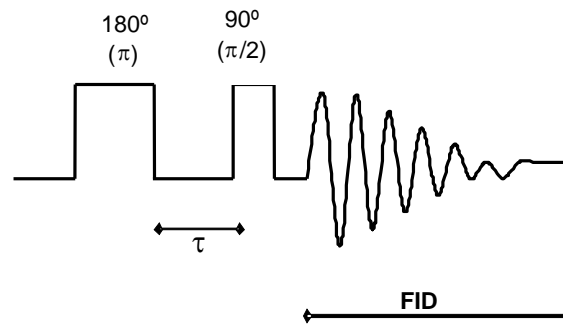


Figura 11 - Seqüência de pulso Inversão-Recuperação para obter T_1 [93]

A relaxação transversal (spin-spin) possui constante de tempo T_2 , que está relacionada ao decaimento do sinal de ressonância. Neste processo de relaxação ocorre a transferência de energia de um spin para outro spin muito próximo. A relaxação T_2 está relacionada tanto ao FID (*Free Induction Decay*) quanto à largura dos sinais no espectro. Se o FID for curto (esquema 1 - A), na Figura 12, ou seja, com decaimento rápido (esquema 1 - B), o T_2 correspondente será curto e os sinais obtidos serão largos no espectro (esquema 1 - C). E, de forma análoga, obtendo-se um FID largo (esquema 2 - A), que terá decaimento lento (esquema 2 - B), o T_2 será longo e seus sinais correspondentes serão finos (esquema 2 - C). Isso ocorre devido à rápida ou lenta transferência de energia spin-spin. Assim, amostras que possuem reticulação são rígidas, e irão apresentar sinais muito largos. As amostras cristalinas, devido à anisotropia obtida pela orientação, irão apresentar sinais mais finos, em comparação a amostras amorfas (isotrópicas). As amostras que possuem ligações hidrogênio terão um aumento na largura do sinal, devido à menor mobilidade que essas interações proporcionam à molécula. Com os sinais obtidos, exemplo da Figura 12, pode-se determinar a constante T_2 [100], calculando a largura a meia altura, pela Equação 1. A medida de tempo de relaxação spin-spin do núcleo de hidrogênio é simbolizado por T_2H .

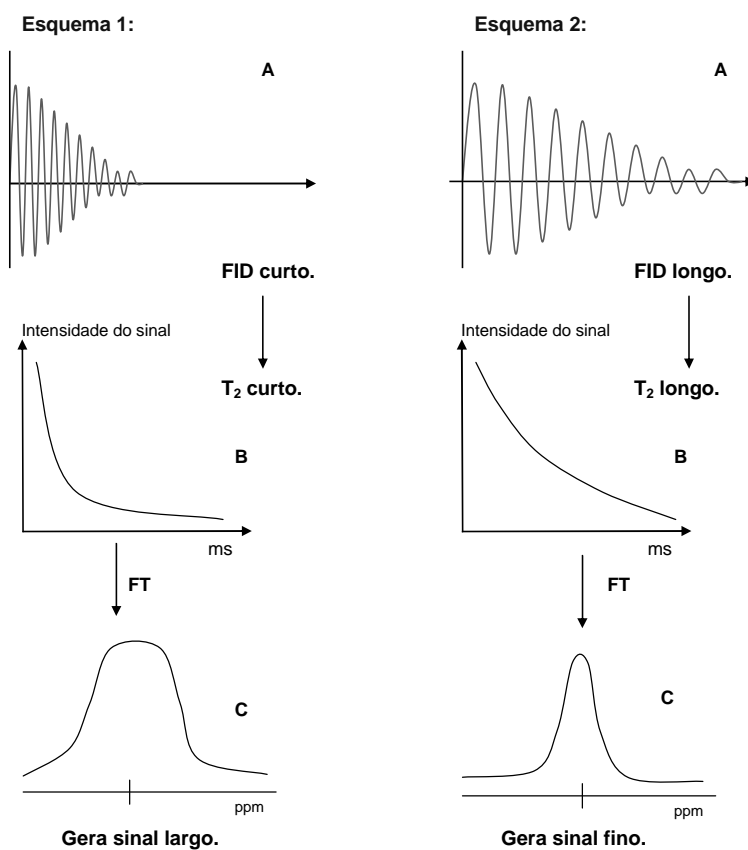


Figura 12 - Correlação entre o decaimento do sinal de RMN, tempo de relaxação e forma do sinal [93]

$$\Delta\nu_{1/2} = 1/T_2 \text{ ou } T_2 = 1/\Delta\nu_{1/2} \text{ Equação 1}$$

A seqüência de pulso para determinar T_2 é chamada de spin-eco, mostrado na Figura 13, que é definido por: $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - eco$, isto é, após o pulso de 90° , tem-se o início da precessão com a aplicação de τ , quando o pulso de 180° é aplicado ocorre uma inversão no sentido do movimento dos spins, causando um refocagem dos spins, chamada de eco de spin [30,31,77,96].

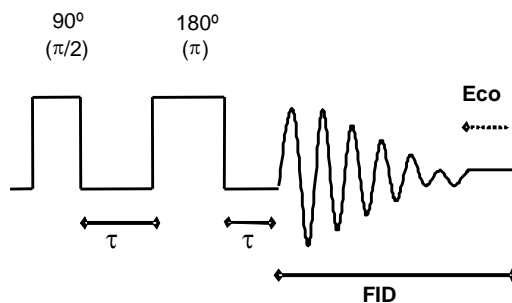


Figura 13 - Pulso padrão spin-eco - obtenção de T_2 - relaxação spin-spin [93]

Na técnica de CPMAS (rotação da amostra segundo o ângulo mágico com polarização cruzada) é aplicado um pulso de 90° para o núcleo de ^1H , a magnetização do ^1H é mantida fixa, ocorrendo simultaneamente um desfasamento do campo B_H em 90° . Em paralelo é aplicado um pulso de 90° no ^{13}C , fazendo com que ocorra o contato entre as magnetizações do ^1H e do ^{13}C , por um período de tempo estipulado em função da amostra, que é denominado de tempo de contato durante a polarização cruzada. Como este contato ocorre no eixo rotatório e não há diferença entre os spins dos núcleos que estão em contato, tem-se que ambos os sistemas de spin estão no eixo rotatório na mesma velocidade e no mesmo nível de energia, sendo assim caracterizada a condição Hartmann-Hahn. Na prática, tem-se que para as amostras rígidas, que possuem cadeias próximas, a transferência de energia é fácil e assim, esta possuirá um menor tempo de contato (T_{CH} curto). Em analogia, amostras flexíveis possuirão tempo de contato maior (T_{CH} longo), como exemplo, os elastômeros. Materiais amorfos possuirão tempo de contato intermediário e copolímeros ou materiais com duas fases possuirão dois tempos de contato correspondentes à diferença de mobilidade dos domínios [17,22,30,31,45,56,60,61,78,96].

A avaliação de compósitos poliméricos empregando diferentes polímeros, como poli(álcool vinílico) (PVA), poli(acrilonitrila), (PAN), policaprolactona e nylon 6 e a celulose, pelo emprego dos tempos de relaxação longitudinal $T_{1\text{H}}$ e T_1 H (relaxação longitudinal no eixo rotatório), assim como a avaliação dos tamanhos dos domínios, foi realizada por Masson e colaboradores [26]. Os resultados dos tempos de relaxação medidos para os diferentes sistemas estão listados nas Tabelas 1 a 3.

Tabela 1 – Valores de T_1H e $T_1 H$ para Celulose/PVA

Celulose/PVA	T_1H (s)		$T_1 H$ (s)	
	Celulose	PVA	Celulose	PVA
0/100		1,8		1,8
25/75	1,6	1,7	1,6	1,7
50/50	1,3	1,2	1,3	1,2
75/25	1,1	1,1	1,1	1,1
100/0	0,96		0,96	

Os valores de T_1H e $T_1 H$, para o par Celulose/PVA, são efetivamente os mesmos e mostram que o compósito é homogêneo na escala de 4 nm (escala de observação de $T_1 H$).

Tabela 2 – Valores de T_1H e $T_1 H$ para Celulose/PAN

Celulose/PAN	T_1H (s)		$T_1 H$ (s)	
	Celulose	PAN	Celulose	PAN
0/100		2,0		15,1
25/75	1,2	1,3	5,4	15,1
50/50	0,9	1,0	5,0	15,2
75/25	0,5	0,6	4,6	15,2
100/0	0,96		4,9	

Celulose/PAN apresenta homogeneidade na faixa de 35 nm (escala de observação de T_1H), uma vez que os valores de T_1H de ambos os polímeros relaxam igualmente. Já na escala de determinação de $T_1 H$ não apresenta homogeneidade, pois os valores determinados são os mesmos para os polímeros puros, indicando que esta mistura é heterogênea na escala de 4 nm.

Tabela 3 – Valores de T_1H para Celulose/PCL

T_1H (s)		
Celulose/PCL	Celulose	PCL
0/100		0,54
25/75	0,71	0,47
50/50	0,77	0,43
75/25	0,95	0,43
100/0	0,96	

Para o sistema celulose/PCL não foi detectada homogeneidade na escala de observação de T_1H os hidrogênios dos polímeros relaxam independentemente, o que mostra que não há homogeneidade nestes sistemas.

Estudos [30,56,101,102] mostram que a detecção da relaxação da água tem sido aplicada para a avaliação da estrutura da parede celular das fibras de celulose em madeira. O tempo de relaxação T_1 de núcleos em líquido confinado em estrutura porosa é afetado pela interação do líquido com o sólido, de forma que as moléculas do líquido perto da superfície sólida relaxam de forma mais lenta. Devido à troca rápida do volume molecular líquido com as moléculas da superfície sólida, a resposta resulta em uma média para as medidas de relaxação. A alta razão do volume de poros *versus* a área da superfície porosa aumenta os valores de T_1H .

Foram avaliados diferentes tipos de madeira, celulose e lignina, assim como a cortiça, por RMN [30,56,60,61]. Para se obter maiores informações sobre a estrutura cristalina e o processo de cristalização da celulose, e seus efeitos perante aditivos poliméricos, foram realizados estudos por CPMAS de ^{13}C . Essa técnica permite determinar os equivalentes químicos de cada um dos seis carbonos do anel da estrutura da celulose, que, por isso, possuirão diferentes equivalentes magnéticos, que provocam variações nos deslocamentos químicos, nas intensidades dos sinais e em suas formas, devido à mobilidade local, do conjunto ou da interação que as ligações hidrogênio causam. Sendo assim, por essas características, é possível realizar um estudo da morfologia por RMN no estado sólido. Espectros obtidos por essa técnica, Figuras 14 a 16, de diferentes tipos de celulose freqüentemente mostram duas linhas de ressonância para cada um dos carbonos C4

e C6 e um sinal para os carbonos C1, C2, C3, e C5 [30,60,61]. Os diferentes deslocamentos químicos dos sinais do C4 e C6 ocorrem devido à diferença de mobilidade existente na fase amorfa e na fase cristalina da madeira [30,56,60]. Alguns resultados destes trabalhos mostraram que, pela medida da difusão do spin de ^{13}C , os carbonos C4 da fase amorfa encontram-se a uma distância menor que 1 nm da fase cristalina da microfibrila. Estes ainda revelam que os defeitos estruturais que provocam a composição desordenada da fase amorfa se devem, provavelmente, à irregularidade conformacional das cadeias que os grupamentos CH_2OH causam por suas ligações de hidrogênio. Análises de CPMAS de ^{13}C permitem comparar a mobilidade das cadeias de celulose e que, dependendo da organização das microfibrilas e de seu grau de cristalinidade, os sinais característicos de cada carbono se apresentarão de forma diferente, como a alta mobilidade do algodão, Figura 14, e a rigidez de celulose altamente cristalina, Figura 15. Esses estudos retratam o uso da RMN para visualizar as variações na estrutura da celulose e no seu grau de cristalinidade, que está relacionado com sua resistência. Analisando a região do C4 nos dois espectros observa-se que se tem a predominância da fase cristalina no espectro de algodão (Figura 14) e que os sinais da fase amorfa aparecem apenas na região do C4 e quase não existem na região do C6 para a amostra com alto grau de cristalinidade (Figura 15). Por essas características, a largura das microfibrilas, formadas pela fase cristalina, pode ser calculada e estimada pela análise das regiões desses carbonos. Além do estudo da cristalinidade, pela região do C4 das cadeias de celulose, pode-se também avaliar, pelos seus sinais, a presença da hemicelulose, mostrado na Figura 16, como também sua mobilidade pela largura da base do sinal [30]

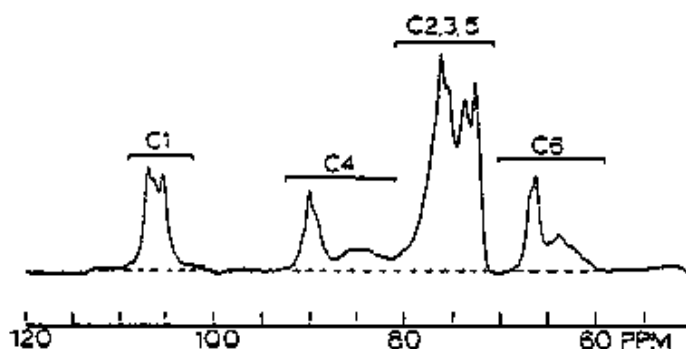


Figura 14 - Espectro de CPMAS de ^{13}C de algodão [60]

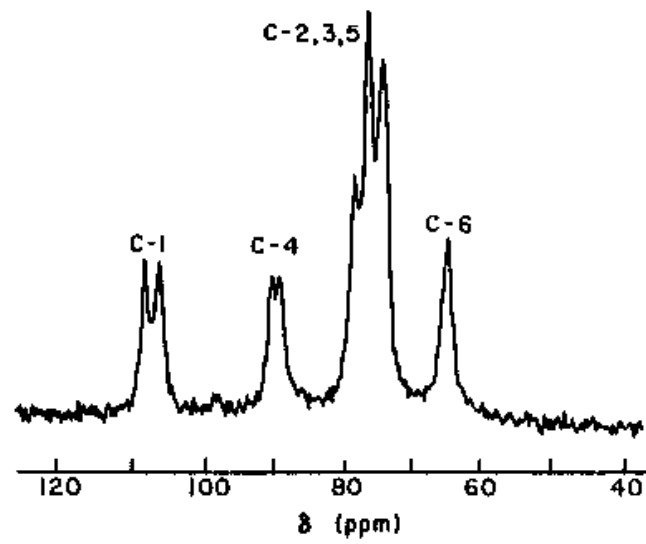


Figura 15 - Espectro de CPMAS de ^{13}C de celulose com alta cristalinidade [60]

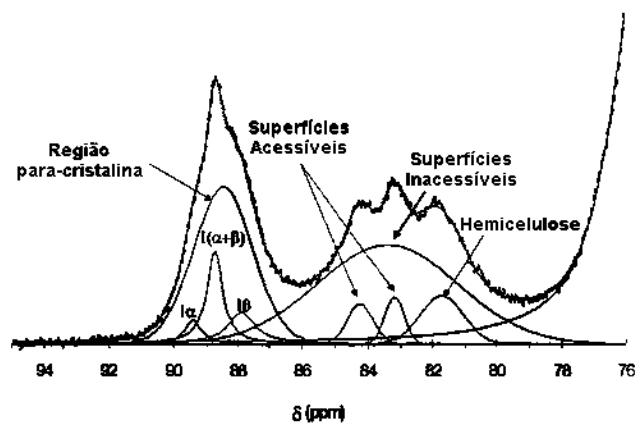


Figura 16 - Expansão da região do C4 com as possíveis informações que se pode obter pela sua análise [30]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas na preparação de compósitos estão relacionadas a seguir:

- Serragem de madeira obtida manualmente do beneficiamento de madeira de serrarias do município de Itanhangá – MT, colhidas em 12/2004;
- Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) com 5% de Polibutadieno, tipo SRL600, procedência Innova S/A. Código: **HIPS**.

4.1.1. Tipos de Serragem de Madeira

Os tipos de serragem de madeira são obtidos a partir de resíduos industriais do beneficiamento de madeira de serrarias da região norte de Mato Grosso. As amostras estudadas foram escolhidas pela demanda de serragem que esse tipo de madeira produz no seu beneficiamento. São elas:

- Cambará - *Vochysia divergens* [104] - código: **A**;
- Cedrinho - *Erisma uncinatum* [104] - código: **B**;

No *ranking* de madeiras com maior volume de corte, estas espécies, Cedrinho e Cambará, ocupam o 1º e 4º lugares, respectivamente, para o comércio do estado de MT no ano de 2006 [105]. Segundo dados da SEMA (Secretaria de Estado do Meio Ambiente), por exemplo, “a madeira mais comercializada por Mato Grosso é o Cedrinho, representando 14,03% das vendas estaduais, que em metros cúbicos significam 444 mil e em comercialização chegam a mais de R\$ 43 milhões, de fevereiro a junho de 2006”. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura, entre 40% e 60% desse volume de madeira é transformado em resíduo durante o beneficiamento (serragem, cepilho e lenha). A Figura 17 mostra fotografias dessas espécies de madeiras.



Figura 17 - Fotografias das espécies de madeiras de origem das serragens estudadas nesta Tese: (a) Cambará [106] e (b) Cedrinho [107]

4.2. METODOLOGIA

O resumo da metodologia adotada está descrito a seguir.

- Preparo de matérias-primas utilizadas para preparação dos compósitos:
 - Serragem de madeira: pré-secagem, peneiramento, secagem e condicionamento.
- Caracterização das matérias-primas utilizadas para preparação dos compósitos: serragem de madeira (A e B) e polímero (HIPS).

Serragem de madeira A e B:

- Fluorescência de Raios X (XRF);
- Determinação de densidade;

- Determinação da composição química;
- Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterização térmica: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA);
- RMN no estado sólido em espectrômetro de 400 MHz: CPMAS;
- Determinação do tempo de relaxação RMN de baixo campo (23 MHz): T_1H e T_2H .

HIPS:

- Determinação de densidade;
 - Absorção de água;
 - Ensaios de propriedades mecânicas: tração, flexão e impacto;
 - Microscopia Óptica e MEV;
 - Caracterização térmica: DSC e TGA;
 - RMN em solução em espectrômetro de 300 MHz: análises de 1H , ^{13}C e APT;
 - RMN no estado sólido em espectrômetro de 400 MHz: CPMAS;
 - Determinação do tempo de relaxação RMN de baixo campo (23 MHz): T_1H e T_2H .
- Determinação das condições ideais de processamento para preparação de compósitos via câmara de mistura e extrusora mono-roscas (Haake Rheocord 9000).
 - Preparação dos compósitos: câmara de mistura e extrusora mono-roscas (Haake Rheocord 9000).
 - Caracterização dos compósitos preparados:
 - Determinação de densidade;
 - Absorção de água;
 - MEV;
 - Caracterização térmica: DSC e TGA;
 - Ensaios de propriedades mecânicas: tração, impacto e flexão;
 - RMN no Estado Sólido em espectrômetro de 400 MHz: MAS e CPMAS;

- Determinação do tempo de relaxação RMN de baixo campo (23 MHz): T_1H e T_2H .

4.3. EQUIPAMENTOS

Nesta Tese foram utilizados, além dos aparelhos comuns em laboratório de pesquisa, os seguintes equipamentos:

- Balança Analítica Toledo do Brasil modelo Adventurer com precisão de 0,0001g^a;
- Paquímetro Mitutoyo com precisão de 0,05 mm^a;
- Espessímetro Peacock Lux Scientific Instrument Corp. com precisão 0,01 mm^a;
- Picnômetro de vidro 30 mL^a;
- Policorte genérico com serra dentada 2 mm^a;
- Peneiras para análise granulométrica Bronzinox: 16, 20, 30, 100 mesh^a;
- Peneirador automático Produtest^a;
- Prensa Hidráulica de bancada Fred S. Carver Inc.^a;
- Prensa Hidráulica de bancada com circulação de água Fred S. Carver Inc.^a;
- Analisador Termogravimétrico TA Instruments Q500^a;
- Difratorômetro de raios X Rigaku Rix 3100^b;
- Câmara de mistura e extrusora mono-rosca Haake Rheocord 9000^a;
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC) Perkin Elmer DSC-7^a;
- Entalhadora Notchvis Ceast^a;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Varian Inova 400 MHz^c;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Varian Mercury 300 MHz^a;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Resonance Maran Ultra 23 MHz^a;
- Estufa de secagem e esterilização FANEN 315 SE^a;
- Equipamento para ensaios de impacto Izod Ceast Resil Impactor DAS4000^a;
- Equipamento para ensaios de tração/tensão e flexão Instron 4204 com garras pneumáticas e célula de carga de 1 kN^a;

- Microscópio Eletrônico de Varredura (para MEV) Jeol JSM 5610 LV^a;
- Microscópio Óptico Olympus BX 50^a.

^a Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro;

^b COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro;

^c Instituto de Física, Universidade Federal de São Carlos.

4.4. MÉTODOS

4.4.1. Beneficiamento das Serragens de Madeira

4.4.1.1. Secagem

Os tipos de serragem de madeira A e B foram submetidos a dois processos térmicos de secagem para remoção do excesso de umidade:

- Ao sol por 12 horas (pré-secagem);
- e em estufa a temperatura 80 °C por 12 horas.

Os dois modos de secagem foram escolhidos para aproximar os resultados dos valores ideais (em estufa) e reais (ao sol) de secagem de serragem de madeira para uma indústria.

Nas secagens, as amostras foram freqüentemente homogeneizadas. A Figura 18 mostra a homogeneização da serragem de madeira e demonstra em evidencia a diferença entre serragem úmida e seca.



Figura 18 - Pré-secagem e homogeneização da serragem de madeira

Visando o menor consumo de energia e simplificação no processo de secagem, a secagem ao sol foi realizada em condições de clima favorável, com temperatura ambiente acima de 28 °C e umidade relativa abaixo de 75%.

4.4.1.2. Peneiramento

Após pré-secagem, ambos os tipos de serragem foram submetidos ao peneiramento. O sistema de peneiras adotado foi 16 mesh (1,19 mm), 20 mesh (0,841 mm), 30 mesh (0,595 mm) e 100 mesh (0,149 mm), exemplificado na Figura 19. Os compósitos foram preparados com material peneirado de 30-100 mesh.

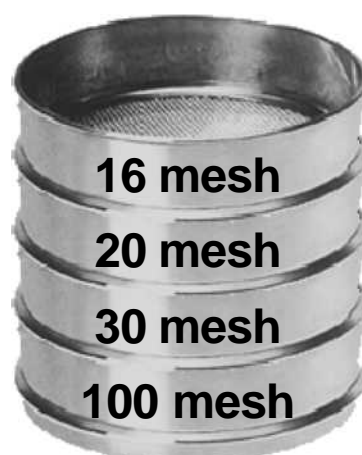


Figura 19 - Sistema de peneiras para beneficiamento de serragem

4.4.2. Preparação dos compósitos polímero/serragem de madeira

A reometria de torque, que será utilizada para preparação dos compósitos, permite estudar a processabilidade de polímeros, assim como cisalhamento e degradação, por influência dos parâmetros operacionais, que são temperatura, rotação e tempo de residência. Portanto é possível monitorar *in situ* processos termo-oxidativos, reações de reticulação e degradação, que estão diretamente relacionadas a alterações na viscosidade dos componentes estudados, causando alteração em suas propriedades [7,86].

4.4.2.1. Condições ideais de processamento

Antes da preparação dos compósitos, foi necessário realizar o estudo das condições ideais de processamento, como pode ser visto na Figura 20, utilizando a preparação dos compósitos com a maior composição de serragem de madeira (HIPS/A e HIPS/B: 50/50). Esses testes preliminares foram realizados em câmara de mistura Rheomix 600, com rotor tipo *Roller*, acoplados a um reômetro de torque Haake Rhecord 9000. As condições ideais de processamento foram determinadas por meio de levantamento bibliográfico, seguidos de testes experimentais. A temperatura escolhida foi de 180 °C [79]. Os demais parâmetros operacionais precisaram de testes, e foram: velocidade de rotação do rotor (40, 60 e 80 rpm) e tempo de residência ou tempo de homogeneização, avaliados em 3, 5 e 7 min, considerados após a fusão do polímero (2 min). No preparo de compósitos via câmara de mistura, os componentes dos compósitos são adicionados em separado, em duas etapas. A primeira etapa é a adição do polímero, e após sua fusão (2 min), que é acompanhado pela estabilização do torque (que indica a viscosidade mínima alcançada), e realizada a adição da serragem de madeira (segunda etapa), mantido durante um período de homogeneização, descrito a seguir.

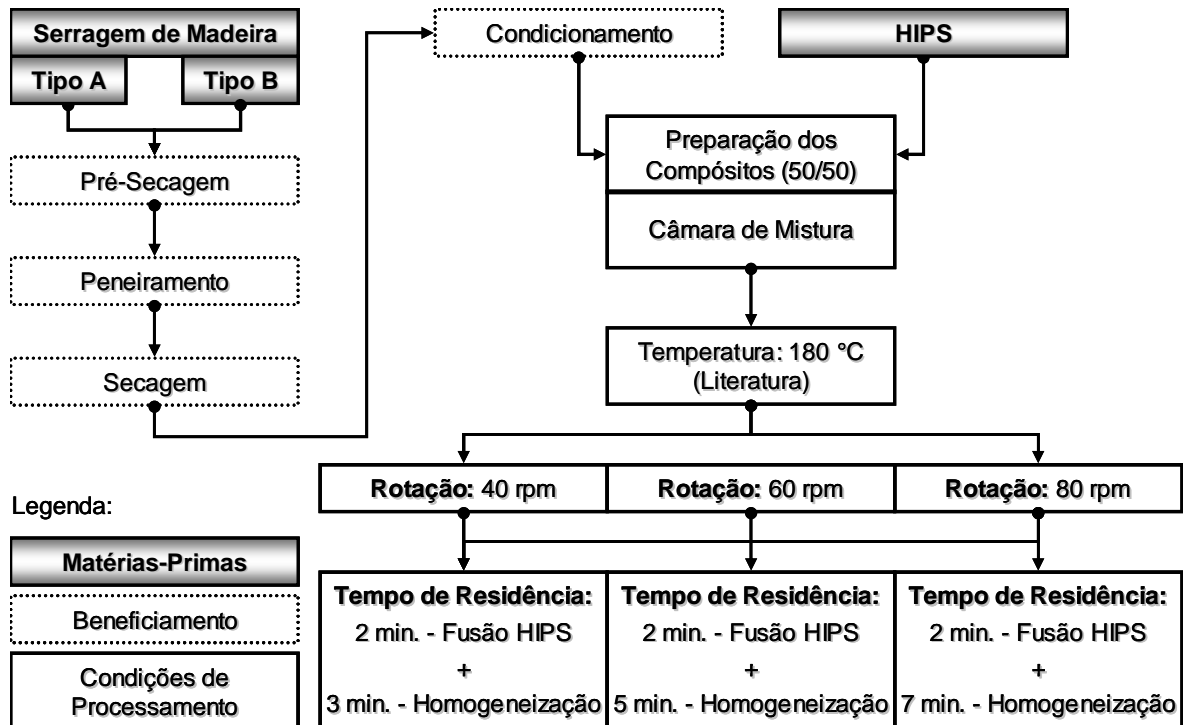


Figura 20 - Etapas para determinação das condições ideais de processamento em câmara de mistura

Os parâmetros foram escolhidos com base na homogeneidade e estabilidade térmica dos compósitos. Para o preparo de compósitos na câmara de mistura, os parâmetros escolhidos foram: temperatura de 180 °C; velocidade de rotação do rotor de 60 rpm; tempo de residência de 5 min. A partir desses parâmetros, também foi realizado estudo de condições ideais de processamento para preparação de compósitos em extrusora mono-rosca (Figura 21). Para isso, foram considerados taxa de cisalhamento e tempo de residência semelhante às condições ideais da câmara de mistura, que levantaram os seguintes parâmetros operacionais: temperatura de 180 °C e velocidade de rotação da rosca de 30, 40 e 60 rpm. O tempo de homogeneização neste caso é dependente destes dois últimos parâmetros (temperatura e velocidade de rotação). Os parâmetros escolhidos foram: temperatura de 180 °C e velocidade de rotação do rotor de 40 rpm, mostrados na Figura 22, que também mostra os parâmetros escolhidos para o preparo em câmara de mistura. O tempo de homogeneização neste sistema resultou em valores próximos a 4 min.

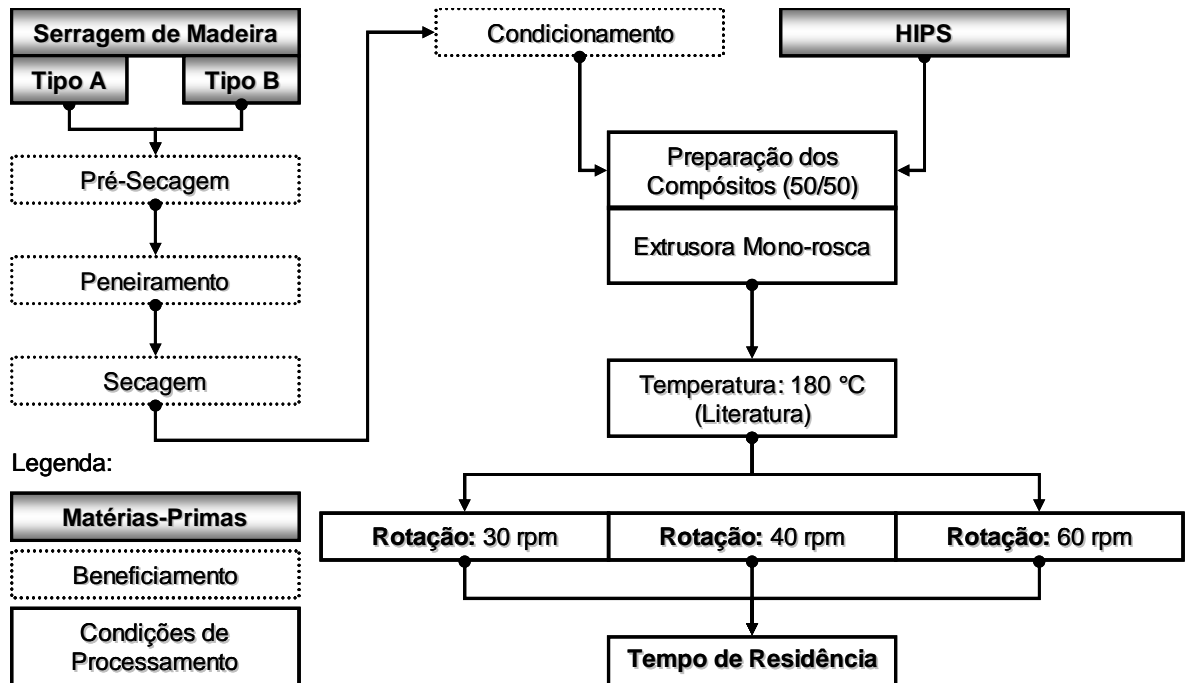


Figura 21 - Etapas para determinação das condições ideais de processamento em extrusora mono-rosca

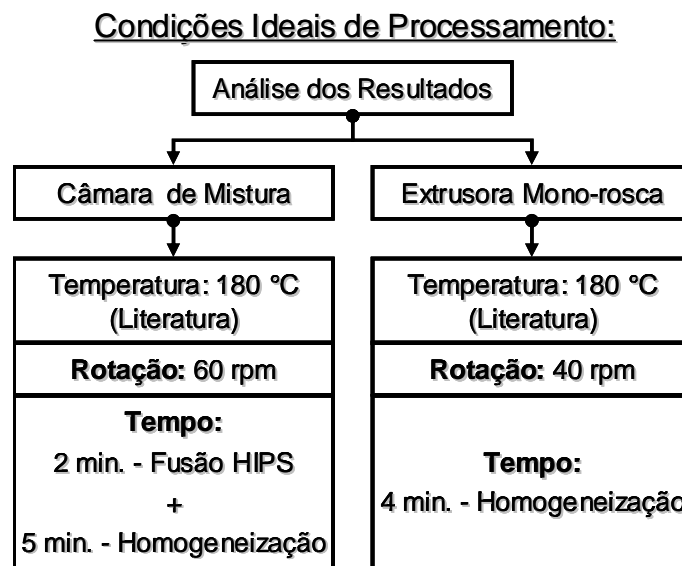


Figura 22 - Condições ideais de processamento para preparação de compósitos em câmara de mistura e extrusora mono-rosca

4.4.2.2. Preparação dos compósitos

Após a determinação das condições ideais de processamento, deu-se início a preparação de compósitos (Figura 23), realizada em câmara de mistura Rheomix

600, com rotor tipo *Roller*, e extrusora mono-rosca, ambos acoplados a um reômetro de torque Haake Rhecord 9000. A adição da serragem como carga foi de 30%, 40% e 50% (p/p) na matriz polimérica. A simbologia adotada para nomenclatura dos compósitos seguiu o padrão: **PxSy**,

Onde:

P - tipo de preparo (C para preparo em câmara de mistura e E para preparo em extrusora);

x - percentagem/10 de HIPS na composição do compósito (7 - 70%; 6 - 60%; 5 - 50%);

S - tipo de serragem de madeira (A para a espécie Cambará e B para a espécie Cedrinho);

y - percentagem/10 de serragem de madeira na composição do compósito (3 - 30%; 4 - 40%; 5 - 50%).

Dessa forma, os seguintes compósitos foram preparados: C7A3, C6A4, C5A5, C7B3, C6B4, C5B5, E7A3, E6A4, E5A5, E7B3, E6B4 e E5B5 (Figura 23). A Figura 24 representa as proporções polímero/madeira de cada amostra, tipo de preparo e seus respectivos códigos.

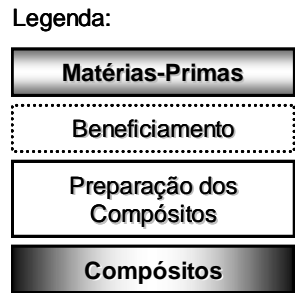
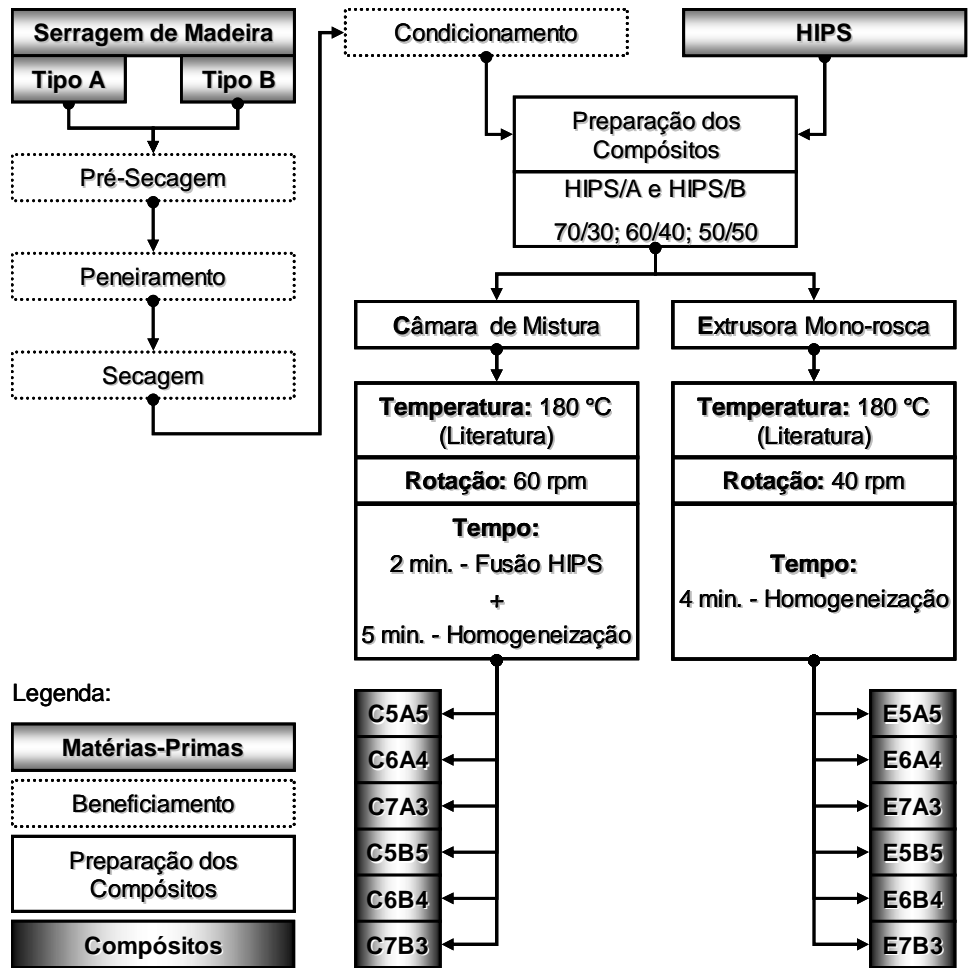


Figura 23 - Preparação dos compósitos

Preparo	Tipo de Madeira	Proporção Polímero/ Madeira	Código da amostra
Câmara de Mistura	Madeira A	70/30	C7A3
		60/40	C6A4
		50/50	C5A5
	Madeira B	70/30	C7B3
		60/40	C6B4
		50/50	C5B5
Extrusora	Madeira A	70/30	E7A3
		60/40	E6A4
		50/50	E5A5
	Madeira B	70/30	E7B3
		60/40	E6B4
		50/50	E5B5

Figura 24 - Simbologia dos compósitos estudados

A câmara de mistura possui um volume máximo a ser ocupado no preparo de materiais. Dessa forma, a quantidade mássica dos componentes do compósito precisa ser calculada de modo a ocupar 70% do volume total da câmara de mistura. Para isso, foi necessário determinar as densidades das matérias-primas dos compósitos, descrita no item 4.4.3.2. A fórmula, de acordo com o manual do equipamento, para calcular a quantidade mássica das matérias-primas está descrita na Equação 2.

$$m = \rho \times V_R \times 0,7 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

m - massa (g);

ρ - densidade (g/cm³);

V_R - volume do rotor *Roller* (69 cm³).

Para preparação dos compósitos em extrusora mono-rosca foi realizada uma pré-mistura física manual dos componentes nas razões (p/p) já definidas.

4.4.3. Caracterizações das matérias-primas e compósitos

Para todas as caracterizações, descritas a seguir, todos os corpos de prova foram condicionados, antes das realizações dos ensaios, segundo a norma ASTM D 618 [108]. O condicionamento foi realizado a temperatura de 23 °C (± 2), umidade relativa de 50% (± 5), durante um período mínimo de 40 horas. Os tipos de serragem de madeira foram condicionados em dessecador para a realização das caracterizações e também para o preparo dos compósitos.

A Figura 25 mostra metodologia adotada para beneficiamento e caracterização de matérias-primas. A caracterização dos compósitos preparados é representada na Figura 26.

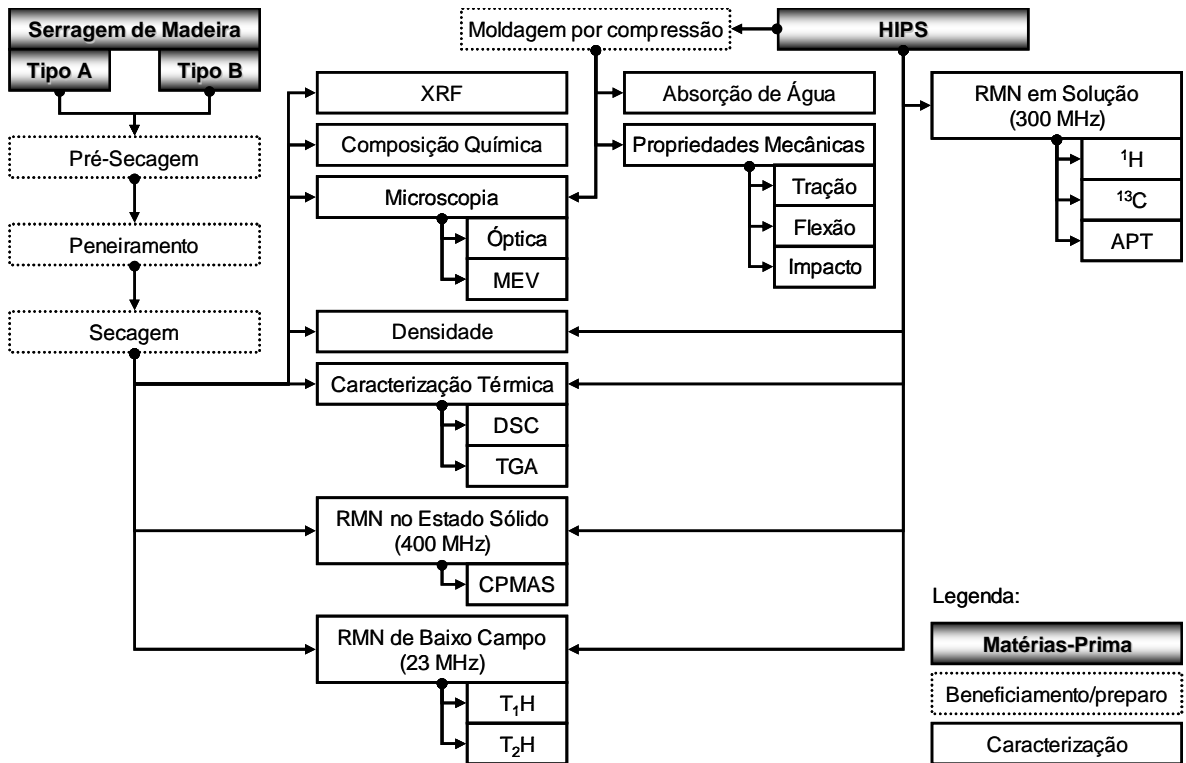


Figura 25 - Beneficiamento e caracterização de matérias-primas

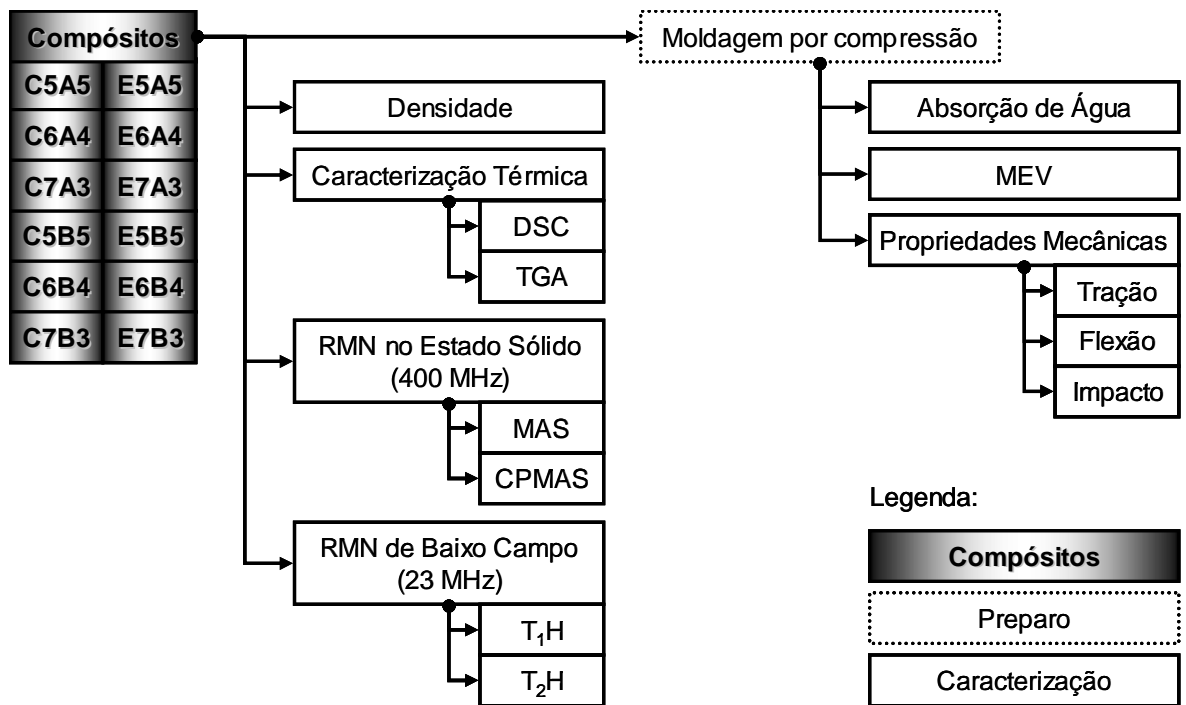


Figura 26 - Caracterização dos compósitos

4.4.3.1. Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X (XRF – *X Ray Fluorescence*) fundamenta-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada [109]. O objetivo desta análise é obter dados sobre a composição química, como compostos inorgânicos, óxidos e carbono. O equipamento utilizado foi Difrátômetro de Raios X Rigaku Rix 3100.

4.4.3.2. Densidade

A densidade é uma característica importante nos estudo de materiais, tanto para permitir cálculos para preparação de compósitos deste trabalho, quanto para determinar aplicações de produtos, custos relativos a transporte e armazenamento, etc.

Para determinação das densidades das serragens de madeira, dos tipos A e B, do polímero e compósitos, foi utilizada da norma ASTM D 792 [110], usando o método picnometria. Este método 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 com volume de 30 mL), utilizando um líquido de densidade conhecida. Para calcular a densidade, utiliza-se da Equação 3. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

$$\rho_a = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_3 - m_0) + (m_1 - m_2)} \times \rho_L \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

ρ_a - densidade desconhecida;

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;

ρ_L - densidade conhecida do solvente (álcool etílico - 25°C - 0,785 g/mL).

4.4.3.3. Constituição química das serragens de madeira

A caracterização da constituição química das madeiras A e B foram realizadas com a colaboração da Escola de Engenharia de Lorena/USP.

Para essa caracterização se procedeu segundo o método *Klason*, método de constituição química de materiais lignocelulósicos. (111,112). As análises foram realizadas em duplicata e, em síntese, esse tipo de análise consiste nas etapas descritas a seguir:

1. Hidrólise ácida com ácido sulfúrico em banho termostático a 45°C e durante 10 minutos;
2. Diluir a solução e diminuir a cinética de reação pela adição de 50 mL de água destilada, retirar o material do banho, transferi-lo para um *erlenmeyer* e adicionar mais 225 mL de água destilada;
3. Concluir a hidrólise em *autoclave* com temperatura em 121°C, pressão de 1 atm durante 30 minutos;
4. Filtrar o material hidrolisado;
5. Lavar a fração retida no filtro com cerca de 1,5 L de água destilada para a remoção do ácido residual e secar a mistura em estufa a temperatura de 105°C até peso constante para quantificação da lignina insolúvel;
6. Submeter o material insolúvel à calcinação em cadinhos tampados com aquecimento em mufla de 300°C durante 1 hora, seguido de aquecimento de 800°C por mais 2 horas e pesar o material para quantificação de cinzas.
7. Submeter o filtrado a análise de espectrofotometria UV-visível (UV-vis) para analisar a lignina solúvel;
8. 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.

4.4.3.4. Microscopia Óptica

A microscopia óptica, com poder de aumentos de até 500 vezes, é uma técnica simples para a visualização aproximada de amostras, que permite, por exemplo, reconhecimento do tipo de fibra, informações sobre razão de aspecto das fibras e como estas estão dispersas na superfície amostrada.

As amostras foram observadas utilizando microscópio óptico BX-50, lâmina e lamínula, suporte para fibras e fotografadas com máquina fotográfica Olympus. A ampliação foi de 83 e 249 vezes (zoom de 2X e 6X) e a resolução de 2592x1944 pixels.

4.4.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) possibilita a análise detalhada da morfologia de compósitos, além de parâmetros microestruturais de cargas [7,113]. Essa técnica funciona emitindo um feixe de elétrons que varrem a superfície da amostra para captação das imagens. A superfície das amostras, fraturadas depois de submetidas ao ensaio de resistência ao impacto, foram recobertas com ouro por impregnação e observadas por Microscópio Eletrônico de Varredura, utilizando detector de elétrons secundários e retro espalhados, com tensão de aceleração de 15kV. A aplicação desta técnica de microscopia visa analisar a adesão interfacial do compósito e como está a dispersão da carga na matriz polimérica, trazendo informações sobre comportamento dos componentes entre si, e a capacidade de molhabilidade da superfície da fibra pelo polímero como forma de se avaliar a interface [71], além de auxiliar na interpretação de outros resultados.

4.4.3.6. Caracterização térmica

Para a preparação de um compósito polímero/madeira a partir do estado fundido em misturador câmara de mistura ou extrusora, deve-se conhecer a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m) do polímero e informações sobre degradação térmica, tanto do polímero, quanto da madeira, pois, na preparação de compósitos, esses devem ser aquecidos a uma

temperatura acima da Tg do polímero e abaixo de qualquer temperatura de degradação térmica, principalmente da madeira, por ser mais sensível a exposição a temperaturas elevadas.

4.4.3.6.1. Calorimetria Diferencial de Varredura

O comportamento dos componentes de um compósito e suas matérias-primas pode ser estudado pela Tg, que pode ser calculada, por exemplo, por calorimetria diferencial de varredura (DSC). O equipamento de DSC produz um registro gráfico do calor diferencial absorvido ou dissipado pela amostra quando comparada com uma referência. Podem ser registrados picos ou alterações na linha base. Os picos geralmente indicam a ocorrência de transições de primeira ordem e, no caso de transições de segunda ordem, observam-se apenas alterações na capacidade calorífica. Quando a Tg é atingida pode ser observada uma inflexão da linha base, que é o registro do calor específico do polímero que acompanha o aumento do movimento molecular [9,34,74,75].

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer DSC-7, previamente calibrado com índio e sob fluxo constante de nitrogênio com vazão de 20 mL/min. As amostras foram condicionadas em cápsula de alumínio do tipo selado e submetidas aos procedimentos: aquecimento de 40 a 200 °C na razão de 10 °C/min (1° aquecimento); temperatura mantida em 200 °C durante 1 min; resfriamento rápido até 40 °C a 200 °C/min; aquecimento de 40 a 200°C na razão de 10 °C/min (2° aquecimento). A Tg foi determinada a partir do *onset* do segundo aquecimento.

4.4.3.6.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é um método importante para o estudo da estabilidade térmica de materiais, além de trazer informações sobre vida útil de um sistema, informações de estabilidade oxidativa, cinética de decomposição e informações sobre umidade e voláteis nos materiais. Essa análise indica a percentagem da variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo [74], isto é, é um estudo da estabilidade térmica e degradação térmica de

materiais. Além dessas informações, este tipo de análise permite determinar também o teor de umidade, envolvido no processo de beneficiamento de matérias-primas. Esta avaliação é realizada considerando o primeiro estágio de perda de massa, que é relativo a composição de água na amostra. Por existirem muitos tipos de interação dos constituintes da serragem de madeira com a água, esta avaliação compreende até aproximadamente 150 °C desta análise.

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TA Instruments TGA Q500. As amostras foram condicionadas em porta amostra de platina, sob fluxo constante de nitrogênio, com vazão de 40 mL/min na balança e 60 mL/min no forno. A faixa de aquecimento foi de 30 a 700 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min.

4.4.3.7. Absorção de água

Esta técnica consiste em avaliar qual a quantidade absorvida de água após um determinado período, para se avaliar a aplicação de compósitos, assim como sua estabilidade dimensional em contato com água. A instabilidade dimensional da madeira, provocada por sua higroscopicidade inerente, é uma das grandes desvantagens de produtos de madeira, principalmente na construção civil [114].

Para realização deste teste, foi realizada a preparação de corpos de prova segundo a norma ASTM D570 [115] e com balança analítica de precisão 0,0001 g. Os corpos de prova são do tipo disco, com 26 mm de diâmetro e 6 mm de espessura (Figura 27), moldados por compressão em prensa de bancada, com temperatura de 180 °C, pressão de 30 MPa e durante 15 min. O resfriamento é realizado em prensa de bancada com circulação de água, também com 30 MPa, durante 10 min, e as placas são transferidas para esta com auxílio de alicates de pressão, que evitam formação de vincos.



Figura 27 - Modelo de corpo de prova de absorção de água (tamanho real)

Condicionamento dos corpos pré-teste: estufa por 24 horas a temperatura de 50 °C; resfriamento em dessecador; determinação de massa e medidas iniciais.

Os corpos de prova foram imersos em recipiente com água destilada e mantidos suspensos por auxílio de fio de cobre, a uma temperatura de 23 °C (\pm 1 °C) durante 60 dias. As medidas (massa e dimensões) foram realizadas a cada 48 horas.

4.4.3.8. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de um material estão diretamente ligadas a sua aplicação. Essas são caracterizadas pela forma que os materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas. Os ensaios mecânicos realizados foram: ensaio de tração, ensaio de flexão e ensaio de resistência ao impacto.

4.4.3.8.1. Ensaio de tração

O ensaio de tração é um ensaio mecânico que traz informações do comportamento do material quando submetido a uma força de estiramento onde se obtém alguns dados, como, módulo de elasticidade, tensão máxima, tensão na ruptura, alongamento na tensão máxima e alongamento na ruptura [7].

Os ensaios de resistência à tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638 [116], com corpos de prova de tipo V moldados por compressão em espaçador de dimensões específicas neste modelo de corpo de prova. O preparo foi realizado com auxílio de prensa de bancada, a temperatura de 180 °C, durante 7 min com pressão de 30 MPa. Após esse processo, as placas com espaçador e corpos de prova foram transferidos para prensa com circulação de água para resfriamento, durante 10 min e com pressão também de 30 MPa. Foram preparados 10 corpos de prova, exemplificado na Figura 28, para cada amostra. As dimensões dos corpos de prova foram: 63,5 mm de comprimento, 9,53 mm de largura na extremidade, 3,18 mm de largura no centro, ângulo do filete (transição da extremidade para o centro) de 12,7° e 1,2 mm de espessura. A Figura 28 exemplifica o método deste ensaio.

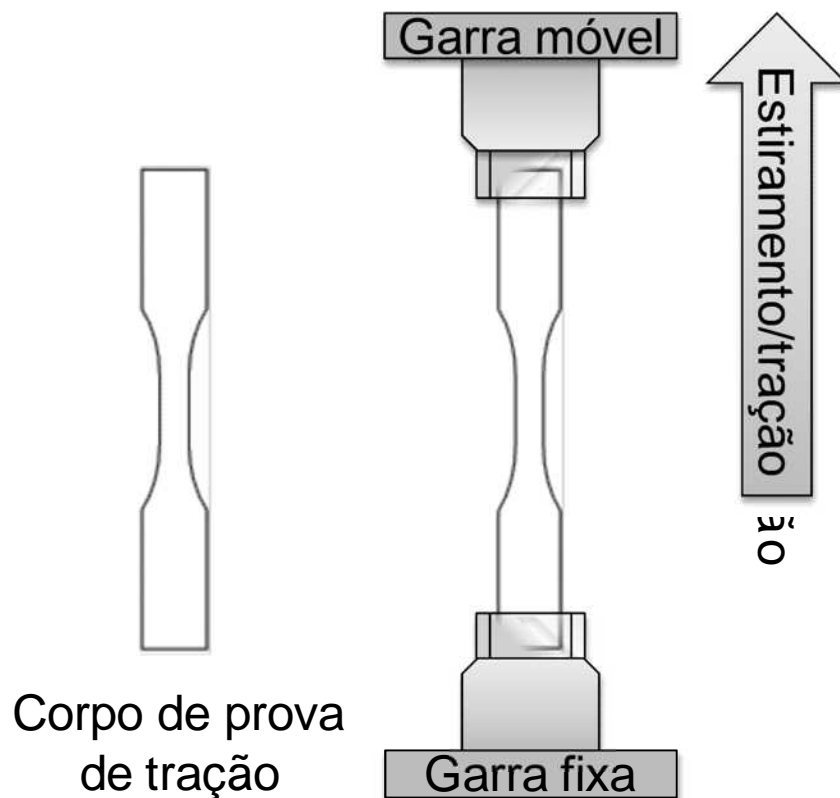


Figura 28 - Modelo de corpo de prova e método de ensaio de tração (corpo de prova em tamanho real)

Os ensaios de tração foram realizados em equipamento para ensaios Instron 4204 com garras pneumáticas para tensão e célula de carga de 1 kN. As garras possuem distância de 25,4 mm e velocidade de separação das garras (estiramento) de 1 mm/min.

4.4.3.8.2. Ensaio de flexão

O ensaio de resistência à flexão avalia a resistência do material quando submetido a uma força que impele este a flexionar. Este ensaio submete o material a forças de cisalhamento, compressão e estiramento, como exemplificado na Figura 29. A resistência à flexão é uma informação importante para materiais compósitos, visto sua aplicação na substituição a madeira natural. Os parâmetros avaliados neste ensaio foram módulo elástico, resistência à flexão (tensão máxima) e alongamento na tensão máxima. Este ensaio foi realizado em equipamento para

ensaios Instron 4204, segundo a norma ASTM D 790 [117], com suporte de três pontos de apoio.

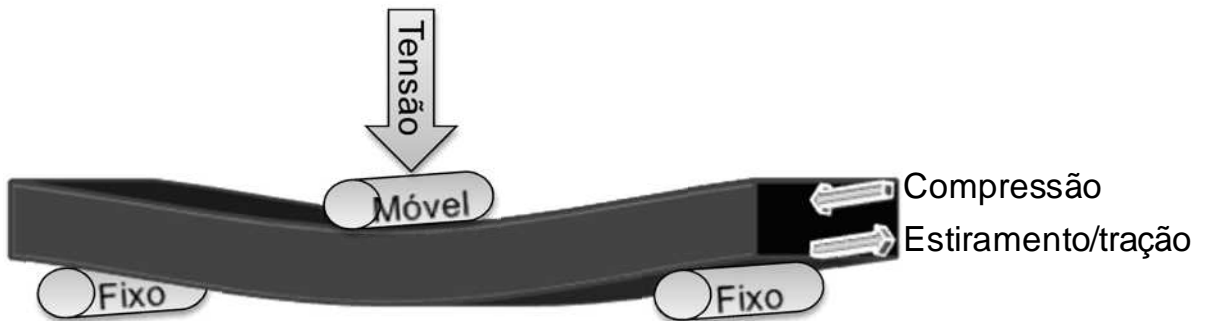


Figura 29 - Modelo de ensaio de flexão com três pontos de apoio

Placas para preparação dos corpos de prova foram moldadas por compressão em espaçador com dimensões 130 x 130 mm (interno). O preparo foi realizado com auxílio de prensa de bancada, a temperatura de 180 °C, durante 7 min com pressão de 30 MPa. Após esse processo, as placas com espaçador e corpos de prova foram transferidos para prensa com circulação de água para resfriamento, durante 10 min e com pressão também de 30 MPa. Os corpos de prova, exemplificado na Figura 30, foram confeccionados a partir da placa, via corte, com auxílio de policorte com serra dentada, nas dimensões específicas da norma ASTM D 790 (125 mm de comprimento, 12,5 mm de largura e 2 mm de espessura). Foram preparados 10 corpos de prova para cada amostra. O método utilizado possui três pontos de apoio no corpo de prova. A célula de carga utilizada é de 1 kN com velocidade de deslocamento da garra de 1 mm/min.



Figura 30 - Modelo de corpo de prova de ensaio de flexão (tamanho real)

4.4.3.8.3. Resistência ao impacto

Os valores de resistência ao impacto estão relacionados com a capacidade do material em absorver energia em um rápido instante [40,23]. A resistência ao impacto em compósitos termoplásticos depende em parte da capacidade da matriz

dissipar energia deformacional a altas taxas e as características da interface são determinantes nesse processo [7,40,23]. A tenacidade define como um produto resiste a choques acidentais, e é considerada uma propriedade importante em materiais compósitos. Nesse teste o corpo de prova se fixado verticalmente no equipamento, tipo Izod, e um pêndulo, de massa conhecida, choca-se contra a amostra. O corpo de prova recebe a carga do martelo e a quantidade de energia absorvida pelo mesmo é determinada.

Os corpos de prova foram moldados por compressão diretamente em espaçadores com dimensões específicas e ensaiados segundo a norma ASTM D 256 [118], tipo Izod, em equipamento Izod Ceast Resil Impactor DAS 4000. Este ensaio é representado pela Figura 31. O preparo dos corpos de prova foi realizado com auxílio de prensa de bancada, a temperatura de 180 °C, durante 7 min com pressão de 30 MPa. Após esse processo, as placas com espaçador e corpos de prova foram transferidos para prensa com circulação de água para resfriamento, durante 10 min e com pressão também de 30 MPa. Foram preparados 10 corpos de prova, exemplificado na Figura 32, com entalhe, definidos pela norma, para cada amostra. As dimensões dos corpos de prova foram: 63,5 mm de comprimento; 12,7 mm de largura; 3 mm de espessura. A energia de impacto do pêndulo utilizado foi de 0,5 J, com velocidade de impacto de 1,22 m/s, medidas com precisão de 1 us, tempo total de amostragem de 4 ms e temperatura de 25 °C.

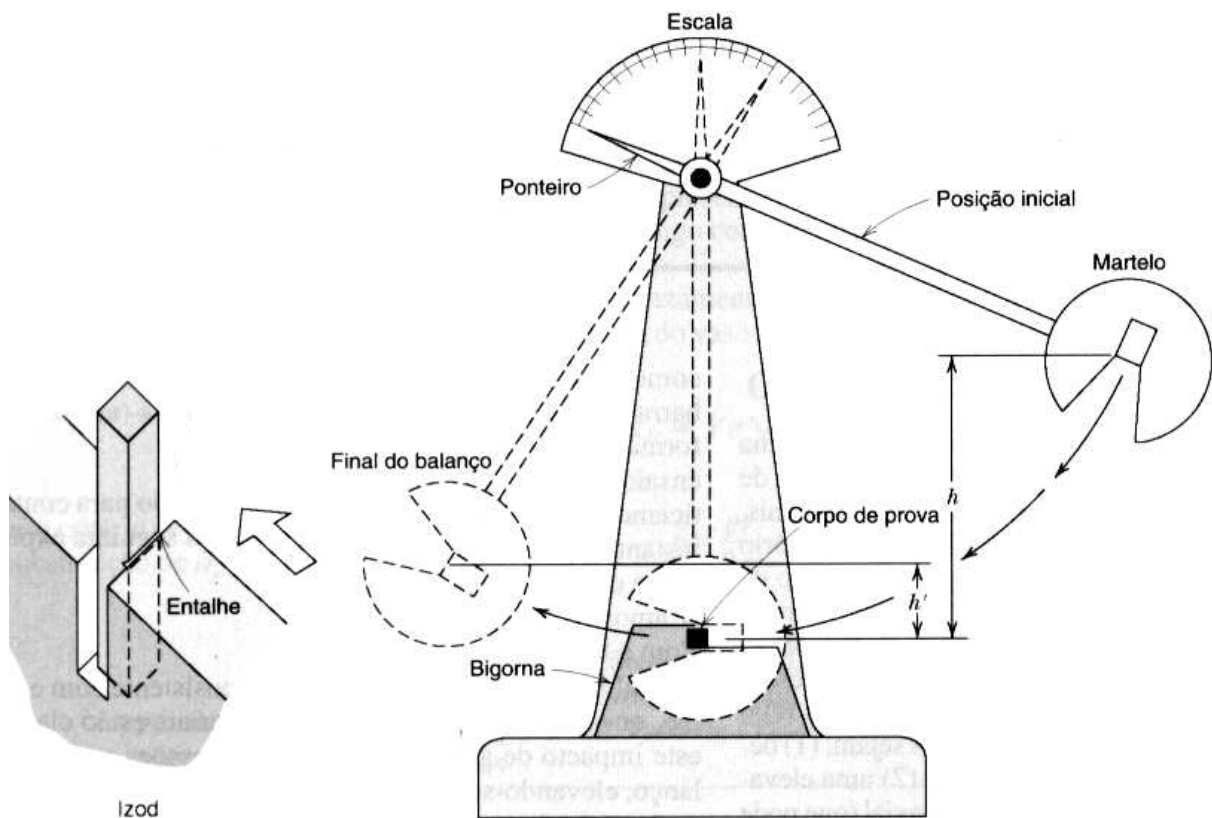


Figura 31 - Ensaio de resistência ao impacto



Figura 32 - Modelo de corpo de resistência ao impacto (tamanho real)

4.4.3.9. Ressonância Magnética Nuclear

4.4.3.9.1. RMN em solução

As análises de RMN em solução foram realizadas com o objetivo de caracterizar a estrutura molecular do polímero utilizado neste trabalho. As análises em solução de ^1H , ^{13}C e APT (*Attached Proton Test*) foram realizadas em um espectrômetro Varian Mercury 300 MHz para o núcleo de ^1H e frequência de 75,4 MHz para o núcleo de ^{13}C . A técnica empregada foi a de pulso simples, onde é aplicado um único pulso de 90° , em temperatura ambiente da sonda para as análises de ^{13}C e ^1H . Para a análise de APT os pulsos aplicados foram 180° e 90° com um intervalo entre eles () de 700 μs . A rotação utilizada foi de 5 kHz e os demais parâmetros utilizados para aquisição de espectros de ^1H e ^{13}C e também na

análise de APT estão listados na Tabela 4. O solvente utilizado para solubilizar o HIPS foi o clorofórmio deuterado (CDCl_3).

Tabela 4: Parâmetros de aquisição para obtenção de espectros (em solução)

Parâmetros	^1H	^{13}C	APT
Pulso aplicado	90°	90°	180°- -90°
Tau - μs	-	-	700
Pulso de 90° (P90) - μs	14,7	23,4	23,4
Tempo de aquisição - s	3,642	1,747	2
Número de acúmulos (NS)	160	9.000	12.000
Intervalo de tempo entre pulsos (<i>Delay</i> - RD) - s	1	1	1
Janela espectral - kHz	4,4984	18,7610	18,7610

4.4.3.9.2. RMN no estado sólido

4.4.3.9.2.1. RMN em campo magnético de alta potência - 400 MHz

As análises de RMN de alto campo em estado sólido foram realizadas em espectrômetro Varian Inova 400 MHz, com frequência de operação de 400 MHz para o núcleo de ^1H e frequência de operação de 100,4 MHz para o núcleo de ^{13}C . Dois tipos de técnicas foram utilizadas para as análises de RMN no estado sólido: rotação no ângulo mágico (MAS) e rotação no ângulo mágico com polarização cruzada (CPMAS). Os parâmetros utilizados para aquisição dos espectros estão representados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros de aquisição para obtenção de espectros (estado sólido)

Parâmetros	MAS	CPMAS
Pulso aplicado	90°	90° - ^1H 90° - ^{13}C CP
Pulso de 90° (P90) - μs		4,6
Tempo de aquisição - s		0,02
Número de acúmulos (NS)		3200
Intervalo de tempo entre pulsos (<i>Delay</i> - RD) - s	0,3	3
Janela espectral - kHz		18,800
Tempo de contato - μs	-	800

4.4.3.9.2.2. RMN em campo magnético de baixa potência - 23 MHz

Com o objetivo de obter informações sobre a dinâmica molecular das amostras de serragem de madeira, HIPS e seus compósitos, foram determinados os tempos de relaxação T_1H e T_2H por RMN em baixo campo, no estado sólido, utilizando a técnica inversão recuperação e Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG), respectivamente. O espectrômetro utilizado foi um Resonance Maran Ultra 23 MHz. Os parâmetros (finais) de análise, Tabela 6, foram escolhidos após estudo metodológico, descrito no item 4.4.4, realizado como objetivo inicial desta Tese.

Tabela 6: Parâmetros (finais) de análises de T_1H e T_2H

Parâmetros	T_1H	T_2H
Pulso aplicado	180° - 90°	90° - 180°
Tau (T_1H : faixa; T_2H : pontos) - μs	10-10e ⁶	150
Pulso de 90° (P90) - μs		7,2
Pulso de 180° (P180) - μs		14,4
Número de acúmulos (NS) por ponto de tau	4	4096
Número de pontos (T_1H : faixa; T_2H : ecos)	40	8192
Intervalo de tempo entre pontos (<i>Dwell time</i> - DW) - μs	0,1	20
Intervalo de tempo entre pulsos (<i>Delay</i> - RD) - s		5
Ganho do receptor (RG) - %	0	15
Janela espectral - kHz		10.000
Offset para amostra de freq. (O1) - kHz		~115
Tempo de retardo - sonda (<i>probe dead time</i> - Dead 1) - μs		8,5
Tempo de retardo - receptor (<i>receiver dead time</i> - Dead2) - μs		2,8

Para aquisição de dados foram utilizados em conjunto os aplicativos RINMR® e T1Series® para aquisição do tempo de relaxação T_1H e RINMR® e T1T2Series® para aquisição do tempo de relaxação T_2H . Os softwares T1Series® e T2Series® foram desenvolvidos pelo autor desta Tese, e são discutidos na seção 5.3.

Os dados obtidos de cada análise foram tratados/processados com auxílio dos aplicativos WinDXP®, WinFIT® e Distribution Process Program® (DPP - também desenvolvido nesta Tese - seção 5.3.), a fim de se obter os tempos de

relaxação, suas intensidades e percentagens, e também as curvas de distribuição de domínios.

4.4.4. Estudo metodológico e desenvolvimento de aplicativos para espectrômetro Resonance Maran Ultra 23 MHz

O espectrômetro de RMN de baixo campo Resonance Maran Ultra 23 MHz possui recursos limitados de caracterização/obtenção de dados, em seu estado original, devido à carência e deficiência de ferramentas e opções com os aplicativos originais do equipamento. Dessa forma, viu-se a necessidade de desenvolvimento de aplicativos que suprisse essa carência. Como parte do objetivo desta Tese, foram desenvolvidos os softwares *T1Series®*, *T1T2Series®* e *Distribution Process Program® (DPP)*. Estes programas foram registrados no INPI pela UFRJ. O desenvolvimento desses aplicativos permitiu ampliar e criar novas funcionalidades no espectrômetro de RMN de baixo campo, para aquisição de novos e precisos resultados de T_1 e T_2 . Esse desenvolvimento surgiu com a necessidade premente de criar módulos para o processamento e aquisição inteligentes e auto-funcionais de tempos de relaxação. Isto ocorreu devido a grande dificuldade encontrada para realizar certas medidas, assim como novos métodos de análises, com os aplicativos disponíveis originalmente no equipamento. Com isto buscou-se estruturar melhor as ferramentas de análise disponíveis, para que fosse criado um software mais flexível, fácil de operar e que ampliasse os tipos de dados obtidos, e por conseqüência, o potencial do espectrômetro.

4.4.4.1. Metodologia de análise/aquisição e seu desenvolvimento

Análises e aquisições de dados em equipamento de RMN possuem um grande número de parâmetros, e com variações nestes, ampla gama de possibilidades para obtenção de novos resultados. Dessa forma, o espectrômetro de RMN de baixo campo utilizado possui um grande número de variáveis em cada parâmetro. Os parâmetros avaliados para desenvolvimento da metodologia estão mostrados na Tabela 7. Os parâmetros finais de aquisição foram escolhidos com os seguintes critérios de avaliação: coerência do tempo de relaxação com curva de distribuição de domínios; exclusões de erros iniciais e finais na curva de distribuição

de domínios; tempo total de análise (para T₂H); nível de iterações; erro padrão (padrão do aplicativo *WinFIT*®); *chi-squared* (X²); coeficiente de explicação ou de determinação (R²).

Tabela 7: Parâmetros avaliados nas análises de T₁H e T₂H

Parâmetros	T ₁ H	T ₂ H
Tau (T ₁ H: faixa; T ₂ H: pontos) - μs	10-3e ⁶ ; 10-5e ⁶ ; 10-10e ⁶ ; 10-20e ⁶ ; 10-30e ⁶ ; 50-3e ⁶ ; 50-5e ⁶ ; 50-10e ⁶ ; 50-20e ⁶ ; 50-30e ⁶ ; 100-3e ⁶ ; 100-5e ⁶ ; 100-10e ⁶ ; 100-20e ⁶ ; 100-30e ⁶ ; 300-3e ⁶ ; 300-5e ⁶ ; 300-10e ⁶ ; 300-20e ⁶ ; 300-30e ⁶	30; 50; 75; 100; 150; 200; 250; 300; 350; 400
Número de acúmulos (NS) por ponto de tau	4; 8; 16	1024; 2048; 4096; 8192
Número de pontos (T ₁ H: faixa; T ₂ H: ecos)	10; 20; 40; 80; 120	4096; 8192
Intervalo de tempo entre pontos (<i>Dwell time</i> - DW) - μs	0,1; 0,3; 0,5; 1; 5; 10; 15; 20	0,1; 0,3; 0,5; 1; 5; 10; 15; 20; 30
Intervalo de tempo entre pulsos (<i>Delay</i> - RD) - s	1; 3; 5; 10; 15; 20	3; 5; 10
Ganho do receptor (RG) - %	0; 0,3; 0,5; 1; 3; 5; 10; 20	0; 1; 10; 15; 20; 30

A metodologia utilizada para o desenvolvimento dos aplicativos de aquisição *T1Series*® e *T1T2Series*® e do aplicativo de tratamento/processamento de dados *DPP*® está descrita a seguir. Segue o fluxograma (Figura 32) das etapas gerais que foram abordadas no desenvolvimento dos *softwares*, no que tange à aquisição, processamento, gráficos e interface de dados.

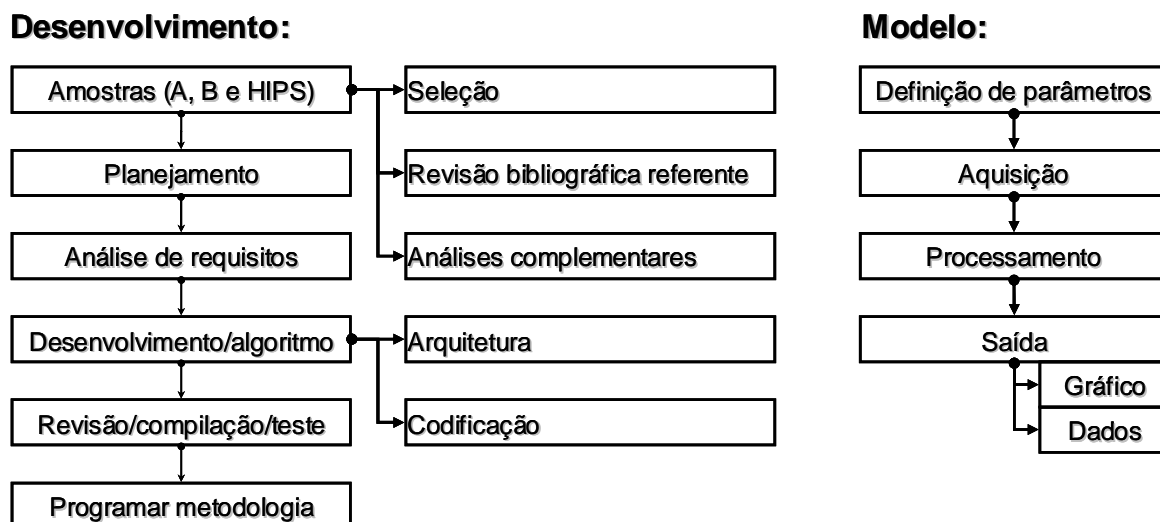


Figura 33 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento

A primeira etapa da metodologia consta da seleção das amostras que foram utilizadas na fase inicial do estudo (serragens A e B e HIPS), com estudos paralelos, aquisição de dados e análises complementares e as suas interpretações, que são imprescindíveis nesta fase, juntamente com revisão bibliográfica necessária, para melhor compreensão dos resultados obtidos. Com essas informações bem definidas, seguiu-se o planejamento para o desenvolvimento dos aplicativos. Na fase de análise de requisitos deve-se compreender a problemática, que abrange desde aquisição até a saída de dados. Arquitetura e codificação são referentes a: organização geral do sistema; estrutura de comunicação e controle; interface gráfica; linguagens e ferramentas que foram usadas, entre outros. Por fim, foram realizados repetidamente os passos de revisão, compilação e teste com as amostras escolhidas. Nesta etapa foram realizadas 830 análises de T_1H e 252 análises de T_2H com variação dos parâmetros de avaliação. A conclusão destes permitiu a racionalização da metodologia de uso, assim como a determinação de condições e parâmetros finais de análise (já expostos na Tabela 6) utilizados nesta Tese. “Modelo”, na Figura 32, representa a forma de obtenção dos dados de relaxação nuclear do hidrogênio T_1H e T_2H .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. MATÉRIAS-PRIMAS

5.1.1. Serragens de madeira: tipos A e B

5.1.1.1. Secagem, teor de umidade e Análises Termogravimétricas

A constituição química da madeira apresenta um numeroso grupo de hidroxilas, o que a caracteriza como um material altamente higroscópico. Dessa forma, o teor de umidade residual nas serragens de madeira está diretamente ligado às características e propriedades dos compósitos preparados com essa matéria-prima. Assim, os teores de umidade residual devem apresentar valores máximos de 8%. Foi observado que valores próximos de 15% de umidade prejudicam inclusive o processamento/preparação dos compósitos.

Os tipos de serragens de madeira A (Cambará) e B (Cedrinho) foram submetidos a dois processos de secagem: ao sol e em estufa. A Figura 34 apresenta a exposição das amostras ao sol. O teor de umidade das amostras foi acompanhado por TGA. A Figura 35 apresenta as curvas de perda de massa por TGA das amostras A e B, antes de expostas a secagem (sem tratamento térmico), secas ao sol e também em estufa.



Figura 34: Secagem das serragens de madeira

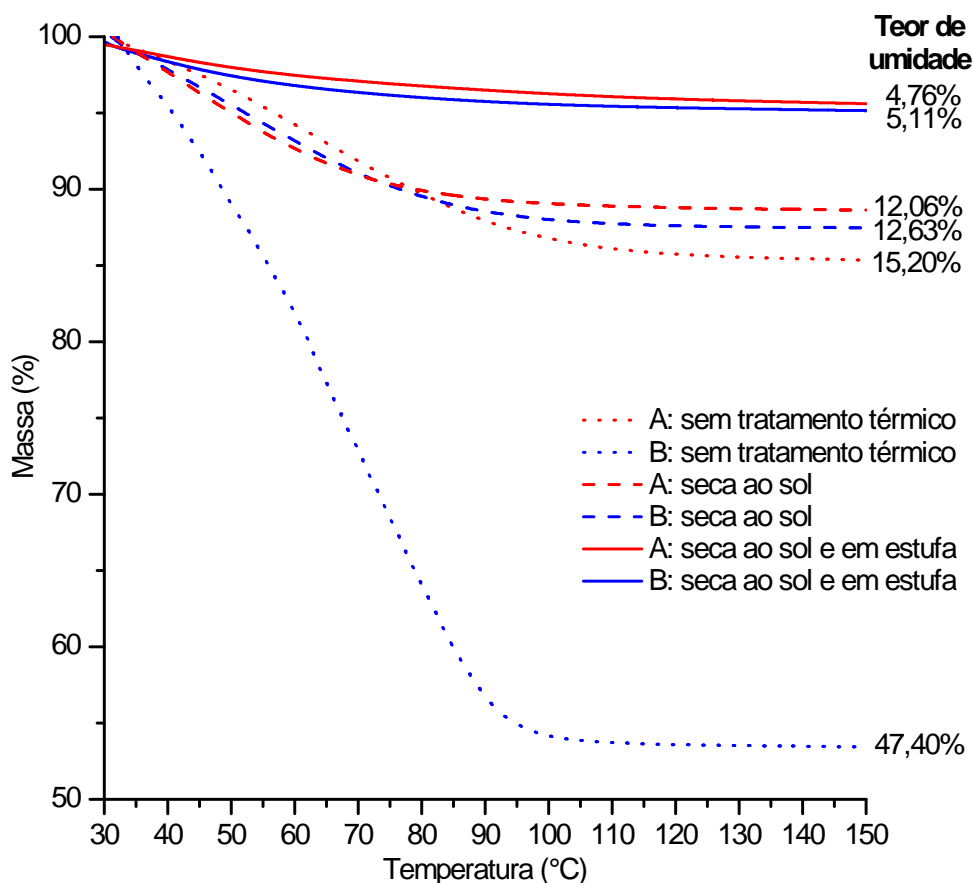


Figura 35 - TGA: curvas de perda de massa e teor de umidade das amostras A e B, antes de expostas a secagem, secas ao sol e em estufa.

O teor de umidade inicial para a amostra A era de 17,43% e 47,4% para a amostra B. Os valores de umidade das amostras secas ao sol foram 12,06% para A e 14,23% para a amostra B. A umidade final foi alcançada após secagem em estufa e o teor de umidade estabilizou em 4,76% para A e 5,11% para B.

Os resultados mostram que, em todas as etapas pré e pós tratamento térmico, a serragem da madeira B é mais higroscópica que a serragem A e que a amostra B apresenta uma grande quantidade de umidade no estado bruto. Isto pode ser decorrente de condições de armazenamento, quando da coleta, em que a serragem é descartada e exposta diretamente a intempéries. Outro fator que pode contribuir para isso é o excesso de água durante o resfriamento das serras de beneficiamento.

A secagem ao sol apresentou uma queda de umidade bastante significativa para a serragem B, com redução de 33,17% (de 47,4% para 14,23%) na umidade residual, e se mostrou bastante eficiente. Para a amostra A essa redução representa uma queda de 5,37% (de 17,43% para 12,06%) de umidade residual. Este tipo de pré-secagem ao sol é ideal para baixar a umidade de serragens de madeira para valores entre 10 e 15%, que ocorreu para ambos os tipos de serragem, e se mostra um método alternativo para economia de energia elétrica, aproveitando a energia solar. Entretanto, esses valores de umidade residual ainda não permitem um bom processamento/preparo de compósitos plástico-madeira. A secagem em estufa neste caso acaba se tornando mais rápida e econômica, em que a umidade residual se estabiliza em valores próximos de 5%, indicados para o preparo de compósitos plástico-madeira. Essa secagem em estufa reduziu a umidade residual em 7,3% (de 12,06 para 4,76%) para a amostra A e 9,12% (de 14,23 para 5,11%) para a amostra B. Essas variações nos valores de umidade residual estão representadas na Figura 36.

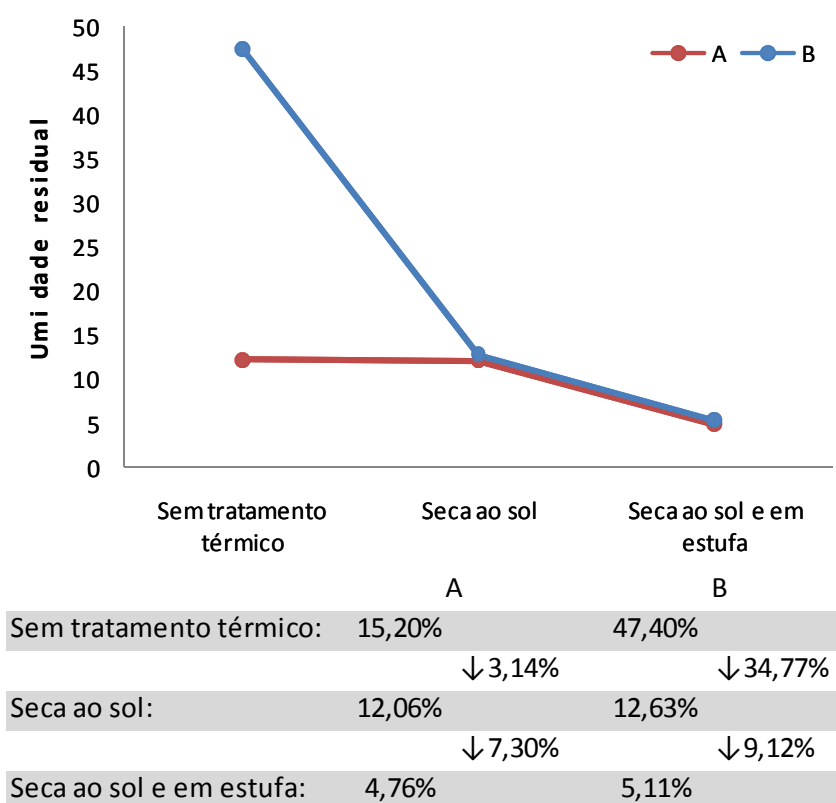


Figura 36 - Variações nos valores de umidade residual para serragens A e B

A umidade residual final é de difícil remoção, visto que existem diferentes tipos de interação, do tipo interações múltiplas, entre os constituintes da madeira e a água. Essas interações foram, pelo menos, de dois tipos: livre e intracelular. A água considerada livre é facilmente removida, inclusive grande parte dela na secagem ao sol. Já a água presente na parede celular da madeira possui fortes interações do tipo ligações hidrogênio e essa parte constitui a umidade residual remanescente após secagem ao sol e em estufa [30,119,120].

Análises termogravimétricas foram realizadas para avaliar a estabilidade e a degradação térmica, bem como sua cinética de decomposição, das amostras de serragens das madeiras A e B (pré e pós tratamentos térmicos) e estão apresentadas na Figura 37. A Tabela 8 apresenta os valores de temperaturas *onset* (ponto de intersecção entre os limites superior e inferior de uma transição), temperatura de pico da derivada de massa (DTG) e o total de massa perdida. Os dados de DTG estão relacionados com a cinética de degradação/decomposição térmica dos materiais dessas análises.

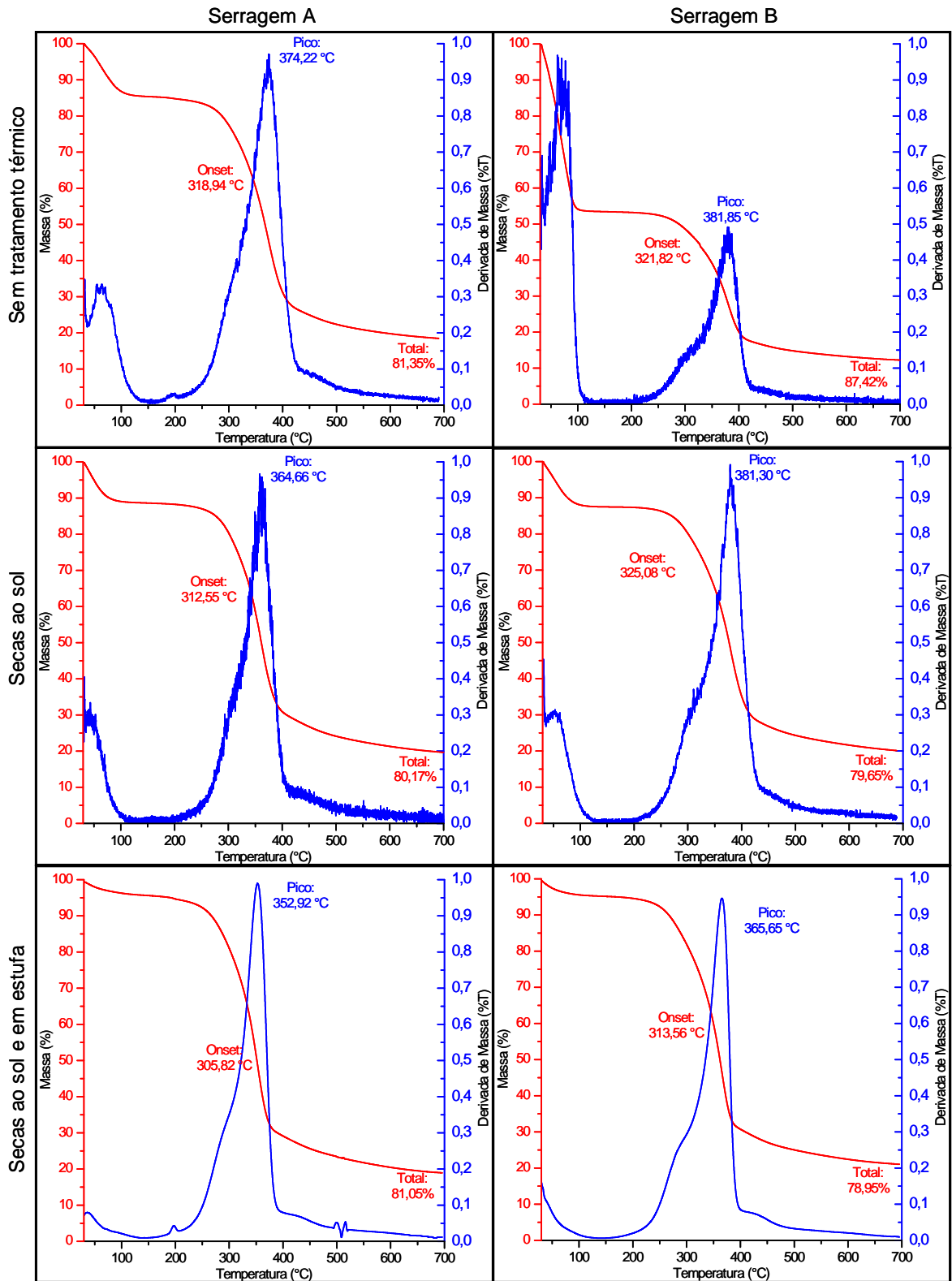


Figura 37 - TGA: curvas de perda de massa e derivada de massa para serragens tipo A e B sem tratamento térmico, secas ao sol e secas ao sol e em estufa

Tabela 8: Temperatura *onset*, temperatura de pico DTG e total de perda de massa para as serragens A e B com pré e pós tratamento térmico

Amostra	Temperatura Onset (°C)	Temperatura pico DTG (°C)	Total de perda de massa (%)
A: sem tratamento térmico	318,9	374,2	81,4
A: seca ao sol	312,6	364,7	80,2
A: seca ao sol e em estufa	305,8	352,9	81,1
B: sem tratamento térmico	321,8	381,9	87,4
B: seca ao sol	325,1	381,3	79,7
B: seca ao sol e em estufa	313,6	365,7	79,0

Os resultados de comportamento térmico indicam que ambos os tipos de madeira apresentam um perfil de degradação térmica semelhante após a eliminação da umidade residual. Ambas as madeiras apresentam um evento único e constante de degradação, iniciando em aproximadamente 170 °C. Nesta temperatura, componentes de menor massa molar, como extrativos, iniciam o processo de degradação. A continuação do processo térmico inicia a degradação dos componentes que possuem maior proporção e massa. Desses, a hemicelulose se degrada antes da celulose, devido sua menor massa molar (hemicelulose). Após degradação térmica da hemicelulose e celulose, ocorre a da lignina, que é o último componente da degradação. O processo de degradação desses componentes ocorre basicamente em três etapas:

- Entre 200 e 290 °C: degradação total da hemicelulose e parcial da celulose e lignina;
- Entre 290 e 370 °C: degradação completa da celulose;
- Entre 370 e 430 °C: degradação completa da lignina.

Mesmo a degradação térmica sendo de um evento apenas, é possível observar a degradação seqüencial pelas variações na curva de DTG (“ombros”). O processo de degradação térmica encerra na temperatura de aproximadamente 400 °C para as amostras secas ao sol e em estufa. As análises das amostras sem secagem e secas ao sol apresentam temperatura final de degradação em valores

aproximados a 430 °C, que indica a participação da maior quantidade de água no processo de degradação.

Os valores de temperatura *onset*, temperatura do pico da curva DTG (temperatura onde velocidade de perda de massa é máxima) e porcentagem total de perda de massa também apontam para uma semelhança no comportamento térmico das amostras. Entretanto, esses resultados mostram uma estabilidade térmica ligeiramente maior da madeira B, pois esta possui temperaturas *onset* e pico DTG maiores e porcentagem de perda de massa menor. Esta maior estabilidade térmica pode ser explicada pela diferença na estrutura e/ou composição química (itens 5.1.1.3. Difração de Raios X e 5.1.1.4. Constituição Química), razão de aspecto (área superficial diferente) ou ainda impurezas e constituintes inorgânicos das serragens de madeira A e B. A presença de impurezas pode gerar sítios ativos e acelerar a degradação térmica nessa região, atuando como partículas concentradoras.

5.1.1.2. Peneiramento

A distribuição da razão de aspecto tamanho das partículas de uma carga está diretamente ligada às propriedades dos compósitos que esta constitui. Compósitos podem ser preparados com inúmeras faixas de material peneirado. Para o beneficiamento de matérias-primas utilizou-se o sistema de peneiras: 16, 20, 30 e 100 mesh. As matérias-primas utilizadas para preparação dos compósitos foi com o material peneirado de 30-100 mesh. A Figura 38 apresenta o resultado desse peneiramento, onde a massa retida foi pesada em balança analítica.

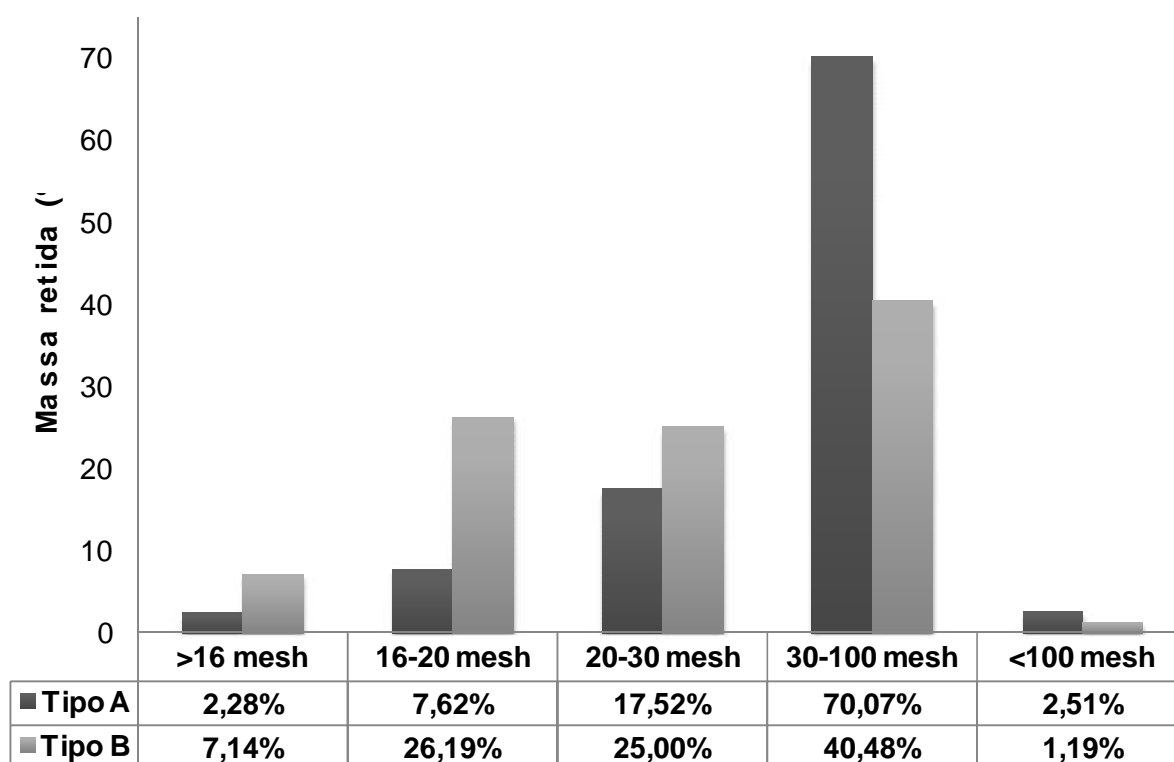


Figura 38 - Peneiramento: distribuição de massa retida nas peneiras

Os resultados de peneiramento mostram que a serragem B apresenta uma maior faixa de distribuição no tamanho das partículas. A madeira do tipo A apresentou um maior rendimento na faixa de mesh desejado (70,07%). Já a serragem B apresentou perto de 60% de material rejeitado. Ambas as amostras apresentaram pouca quantidade de material maior que 100 mesh (menos de 3%).

5.1.1.3. Fluorescência de Raios X

Cargas inorgânicas podem alterar as propriedades dos compósitos lignocelulósicos, inclusive favorecendo degradação quando expostos a temperatura (formação de sítios ativos). Como a coleta das amostras foi realizada em campo aberto, em que geralmente há máquinas, como tratores e pás-carregadeiras, que mudam de local o monte de serragem, sempre existe a possibilidade de contaminação de impurezas, como folhas, galhos e inorgânicos (terra, areia, argila, etc.). Uma forma de verificar a composição inorgânica e mineral é a fluorescência de raios X. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Fluorescência de Raios X: constituintes e percentagens de massa

	Massa (%)	
	A	B
MgO	0,035	0,349
Al₂O₃	2,838	2,165
SiO₂	0,637	0,362
P₂O₅	0,052	0,048
SO₃	0,149	0,119
Cl	0,170	0,699
K₂O	0,033	0,273
CaO	0,033	0,230
MnO	0,009	0,005
Fe₂O₃	0,023	0,128
C	96,021	95,622

Os resultados mostram que há 3,979% e 4,378% de componentes inorgânicos ou minerais nas amostras A e B, respectivamente. Todavia, esta análise mostrou que não houve contaminação por minerais, principalmente terra ou areia, pré-coleta (fato altamente desejado).

5.1.1.4. Determinação da constituição química das madeiras

A determinação da constituição química das madeiras foi realizada segundo o método *Klason* de caracterização de materiais lignocelulósicos. Os resultados, mostrados na Tabela 10 e na Figura 39, apresentam a proporção (em porcentagem) de celulose, hemicelulose, lignina extrativos e cinzas contidas nas serragens de madeira estudadas.

Tabela 10: Composição química dos tipos de serragens de madeira A e B

Composição	Madeira A	Madeira B
Celulose	39,88 ±0,69	40,87 ±0,48
Hemicelulose	18,25 ±0,33	13,94 ±0,14
Lignina	32,41 ±1,10	37,46 ±0,43
Extrativos	6,80 ±0,45	6,40 ±0,61
Cinzas Totais	2,66 ±0,26	1,33 ±0,03

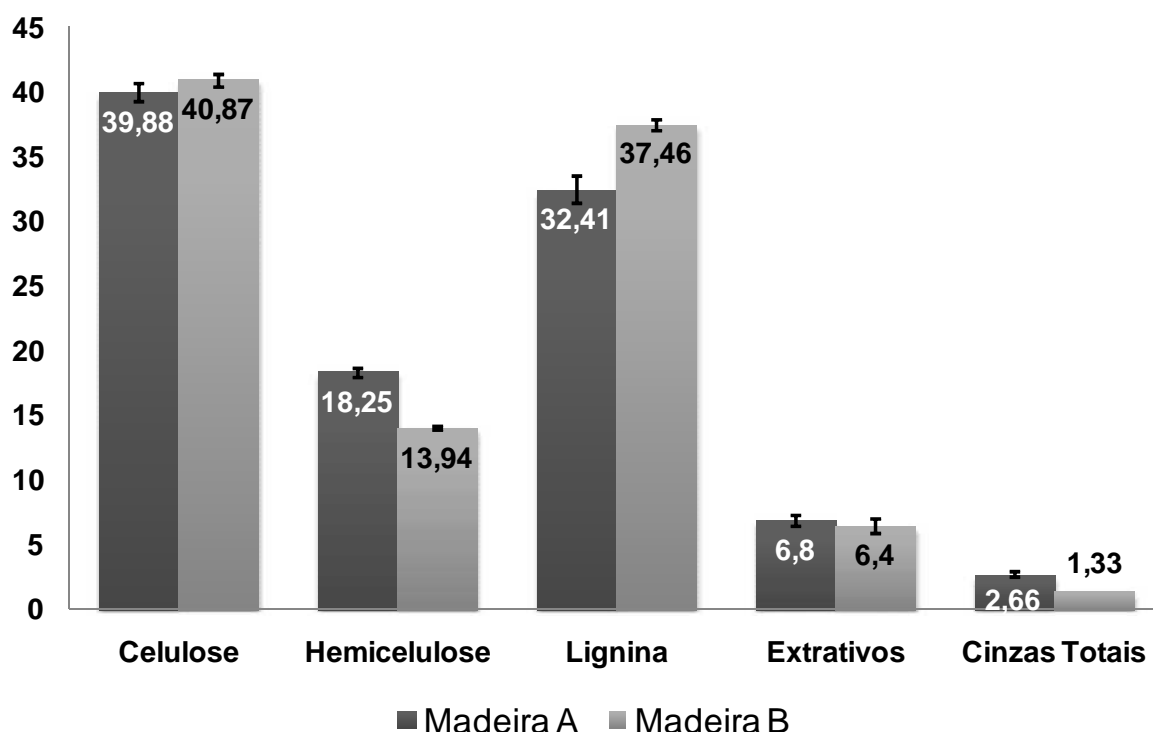


Figura 39 - Composição química dos tipos de serragens de madeira A e B

Os resultados revelam que as madeiras apresentam diferenças na constituição química, principalmente nos constituintes: lignina e hemicelulose, que estão ligados a características de rigidez/mobilidade das cadeias moleculares da madeira [30]. A lignina apresenta uma estrutura molecular com muitos anéis aromáticos, o que lhe confere cadeias com mobilidade restrita. Materiais com alta proporção desse constituinte apresentam estrutura consistente e rígida. Já a hemicelulose, que possui menor massa molar que a celulose, se demonstra possuir pouca rigidez molecular, e está ligada, quando em maior proporção, a materiais macios e flexíveis. Dessa forma, pode se concluir que a madeira A tende ser mais macia, tenra e flexível que a madeira B, enquanto que essa (madeira B) se mostra mais robusta, dura e rígida. Esse comportamento corrobora os resultados obtidos sobre a dispersão, tamanho e razão de aspecto das fibras, relacionados nos itens 5.1.1.2. (peneiramento) e 5.1.3.4. (Microscopia Óptica e MEV), e também com resultados de RMN (CPMAS e tempos de relaxação). No que diz respeito na proporção de celulose e extrativos, ambas as madeiras apresentam quantidades próximas desses constituintes.

5.1.2. Polímero HIPS

5.1.2.1. Análise Termogravimétrica

Para obter informações adicionais para a preparação dos compósitos e estabilidade térmica do polímero foram realizadas análises de TGA e a Figura 40 apresenta as curvas de perda de massa e DTG para o polímero HIPS.

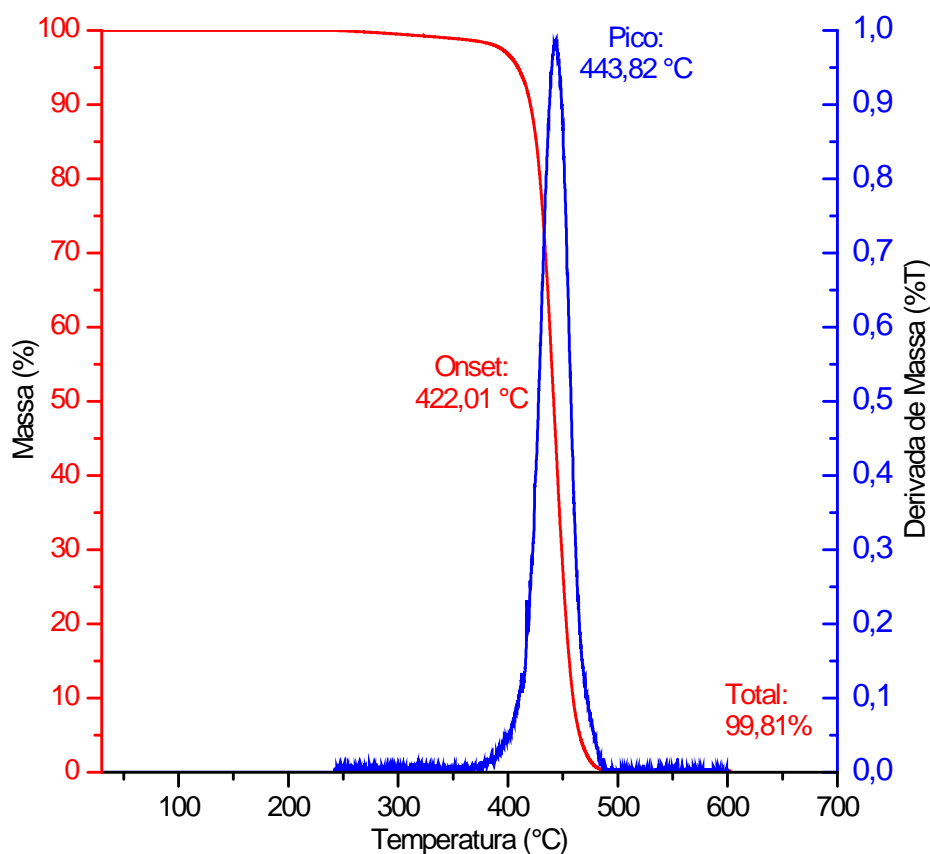


Figura 40 - TGA: curvas de perda de massa e DTG para o polímero HIPS

A análise térmica TGA do HIPS mostra que sua degradação térmica ocorre em um estágio, sendo que o principal produto volátil é o respectivo monômero, junto com pequenas quantidades de benzeno e tolueno. O resultado mostra também que, apesar da temperatura *onset* e a temperatura pico da DTG apontarem para valores acima de 420 °C ocorre degradação de uma pequena massa após a temperatura alcançar 240 °C. Essa degradação preliminar pode estar relacionada aos aditivos/componentes em menor proporção, como o polibutadieno que se encontra

com 5% em massa do polímero. A análise mostrou que este polímero possui uma alta taxa de degradação térmica convertendo até 99,8% de sua massa.

5.1.2.2. RMN em solução - 300 MHz

Com o objetivo de caracterizar a estrutura molecular do polímero utilizado na preparação dos compósitos estudados, foram realizadas análises de RMN em solução para observação dos núcleos de ^1H e ^{13}C e também análise de simplificação espectral APT. Com o objetivo de simplificar a observação e análise dos espectros, foram realizadas marcações referenciais em cada sinal. Nesta marcação, a letra "x" refere-se a sinais de solvente e as demais referências são listadas em tabelas. Os assinalamentos consideram átomos diferentes como iguais quando possuem o mesmo ambiente químico.

5.1.2.2.1. RMN de ^1H

A Figura 41 ilustra o espectro de ^1H para o HIPS, sua estrutura e assinalamento. As estruturas anexas na Figura 41 apresenta os dois componentes predominante do HIPS: poliestireno e polibutadieno. A Tabela 11 apresenta o deslocamento químico e integração de cada sinal ou grupo de sinais do espectro mencionado.

Tabela 11: Deslocamento químico e integração de sinais do espectro de RMN de ^1H do polímero HIPS

Referência	Deslocamento (ppm)	Integração (%)
<i>H1</i>	1,5	25,41
<i>H2</i>	1,9	10,29
<i>H3</i>	6,5; 6,6	23,71
<i>H4, H5</i>	7,1	35,47
<i>H6 cis</i>	1,0	0,38
<i>H6 trans</i>	2,1	3,70
<i>H7</i>	5,4; 5,5	1,04

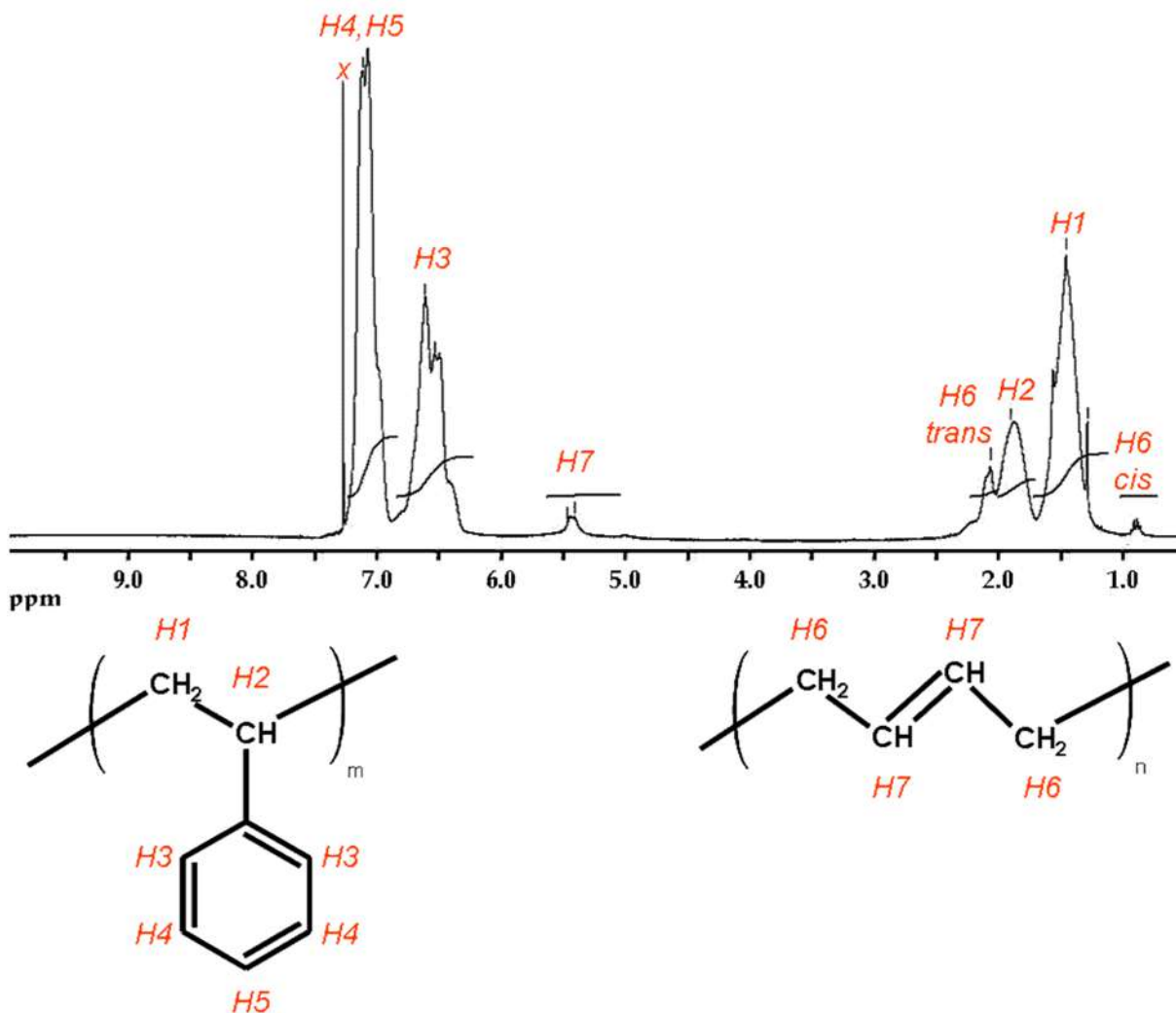


Figura 41 - Espectro de RMN de ^1H do polímero HIPS

Como dito anteriormente, o polibutadieno estudado nesta Tese contribui com 5% da composição total do HIPS. Como a análise de ^1H é uma técnica quantitativa, pode se confirmar essa porcentagem de polibutadieno, informada pelo fabricante, pela soma da integração da área dos sinais *H6* e *H7*, relativos aos respectivos carbonos desse polímero [100]. Esses sinais somam 5,12% de polibutadieno e indicam também que a fração de isomeria geométrica *trans* é predominante sobre a *cis*.

Para a cadeia do poliestireno, os hidrogênios *H4* e *H5* apresentam deslocamentos químicos muito próximos e se apresentam como um único sinal, e, juntamente com o hidrogênio *H3*, apresentam os maiores deslocamentos químicos por fazerem parte do anel aromático do poliestireno. O elevado deslocamento

químico desses hidrogênios deve-se, principalmente, ao fato da nuvem eletrônica presente no anel aromático interferir no momento magnético de cada átomo observado. Os hidrogênios *H1* e *H2*, que fazem parte da cadeia principal do poliestireno, apresentam baixos valores de deslocamentos químicos, padrão de regiões alifáticas.

5.1.2.2.2. RMN de ^{13}C e APT

Os espectros das análises de RMN em solução de ^{13}C e APT para o polímero HIPS estão apresentados na Figura 42. A estrutura anexa na Figura 42 apresenta os dois componentes predominantes do HIPS: poliestireno e polibutadieno, com suas respectivas marcações referenciais. A Tabela 12 apresenta o deslocamento químico e integração de cada sinal ou grupo de sinais do espectro mencionado.

Tabela 12: Tabela com deslocamento químico e integração de sinais do espectro de RMN de ^{13}C do polímero HIPS

Referência	Deslocamento (ppm)	Integração (%)
<i>P1</i>	40,3	11,84
<i>P2</i>	44,1; 46,3	8,97
<i>P3</i>	145,2	11,00
<i>P4, P5</i>	127,6; 127,9	50,84
<i>P6</i>	125,6	11,72
<i>P7 cis</i>	27,3	2,39
<i>P7 trans</i>	32,6	3,23
<i>P8</i>	130,0	0,00

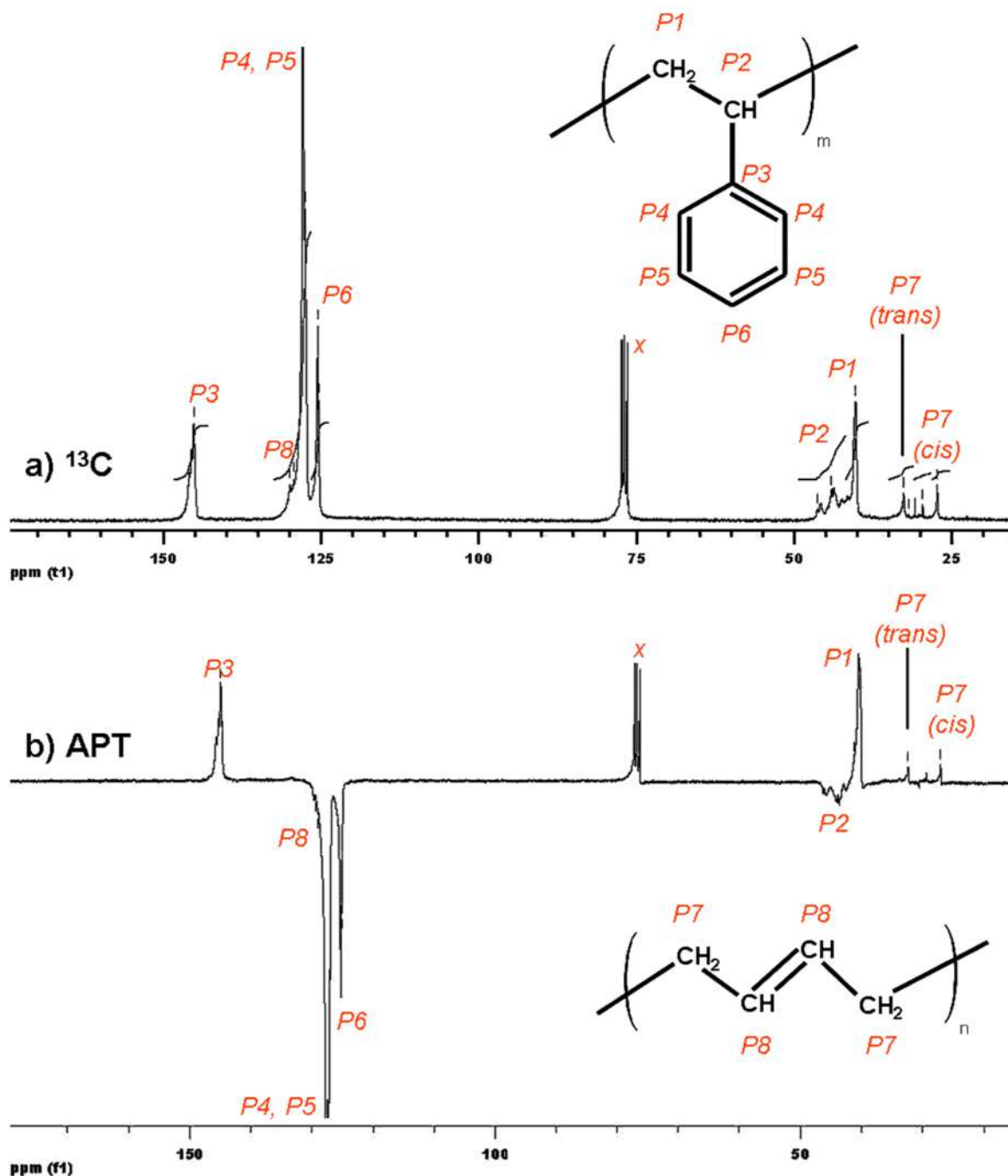


Figura 42 - Espectro de RMN de (a) ^{13}C e (b) APT do polímero HIPS

O espectro de APT (técnica de simplificação espectral) é semelhante ao espectro de ^{13}C , quando dos deslocamentos químicos de cada carbono. Portanto, os assinalamentos entre esses passam a ser iguais. Os carbonos do poliestireno e polibutadieno se dividem em duas regiões distintas de deslocamento químico: carbonos saturados e insaturados. Os carbonos alifáticos (P1, P2 e P7) apresentam deslocamentos químicos em menor frequência (entre 25 e 50 ppm) e os carbonos que constituem insaturações, como da dupla ligação do polibutadieno (P8) e da

nuvem eletrônica do anel aromático (*P3*, *P4*, *P5* e *P6*), apresentam valores de deslocamento químico acima de 125 ppm. Devido à proximidade do anel aromático, o carbono *P2* apresenta deslocamento químico levemente superior ao do carbono *P1*. Devido à diferença de ambiente químico causado por estereoisomeria, os carbonos *P7 cis* e *trans* se apresentam, apesar de próximos, em deslocamentos químicos diferentes [100]. Os resultados de APT permitiram resolver o assinalamento químico de cada carbono com maior precisão, já que separaram na fase positiva carbonos quaternários e CH₂ e na fase negativa carbonos CH e CH₃. Dessa forma, a fase positiva do APT apresentou os carbonos: *P1*, *P3* e *P7* e a fase negativa: *P2*, *P4*, *P5*, *P6* e *P8*.

5.1.3. Serragens de madeira A e B e polímero HIPS

5.1.3.1. Determinação da densidade

Com intuito de realizar cálculos de processamento e preparação dos compósitos, realizou-se a determinação da densidade nas matérias-primas serragens A e B e também no polímero HIPS. O método utilizado para análise foi de picnometria e todas as análises foram realizadas em triplicata. Os resultados são apresentados na Figura 43, onde “HIPS ref” refere à densidade relatada pelo fabricante [76].

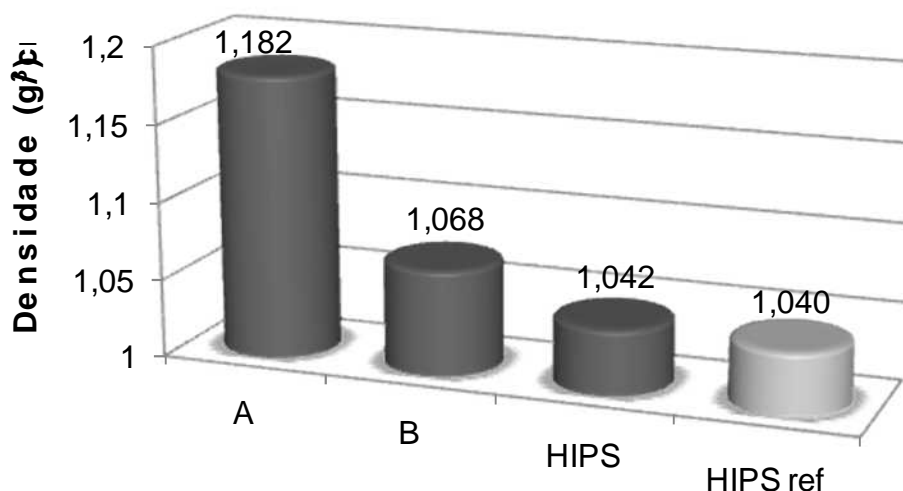


Figura 43 - Densidades das serragens de madeira A e B, polímero HIPS

A partir desses resultados foi possível verificar que a picnometria é uma técnica com alta precisão para aferição de densidade. A densidade oficial informada pelo fabricante do polímero ($1,04 \text{ g/cm}^3$) está correta visto está muito próximo ao valor de densidade encontrada nesta Tese ($1,042 \text{ g/cm}^3$). A diferença de densidade das madeiras pode ser atribuída à diferença na constituição química e/ou estrutural.

5.1.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

Para a preparação dos compósitos lignocelulósicos é de suma importância o conhecimento de informações a respeito da transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m), já que essas transições são responsáveis pela mobilidade das cadeias poliméricas, que está diretamente ligada às aplicações destes materiais, visto que, temperaturas acima da T_g ou da T_m , causam deformação no material e, conseqüentemente, perda do *design* original. A Figura 44 mostra as curvas do segundo aquecimento das análises de DSC para as serragens de madeira A e B beneficiadas (após peneiramento, secagem ao sol e em estufa) e do polímero HIPS.

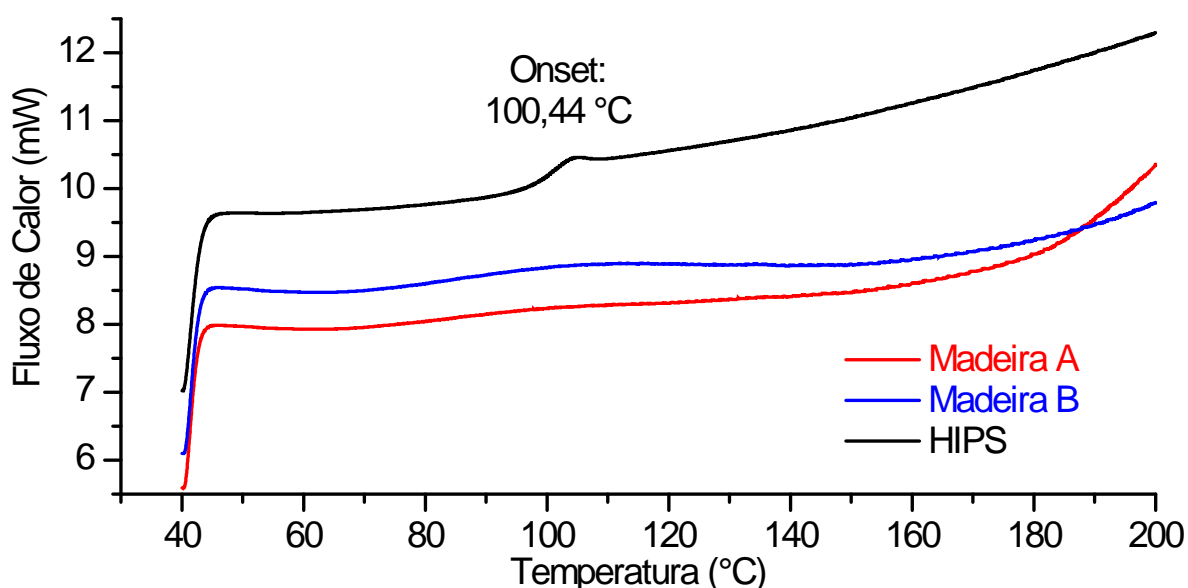


Figura 44 - DSC: curvas do segundo aquecimento das serragens de madeira A e B e polímero HIPS

A temperatura *onset* calculada é respectiva a T_g do HIPS ($100,4 \text{ }^\circ\text{C}$). As pequenas variações nas curvas referentes às madeiras A e B são relativas a resquício de água ainda presente após o primeiro aquecimento.

5.1.3.3. Microscopia óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

No estudo de compósitos, a razão de aspecto e sua distribuição e a geometria da carga, são características microestruturais que influenciam significativamente em suas propriedades. Dessa forma, foram realizadas análises de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com as matérias-primas. As micrografias referentes à microscopia óptica estão apresentadas na Figura 45. As Figuras 46 a 48 apresentam micrografias de MEV para as serragens A e B, e do polímero HIPS, respectivamente. As micrografias do polímero HIPS foram obtidas das superfícies fraturadas dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto do tipo Izod.

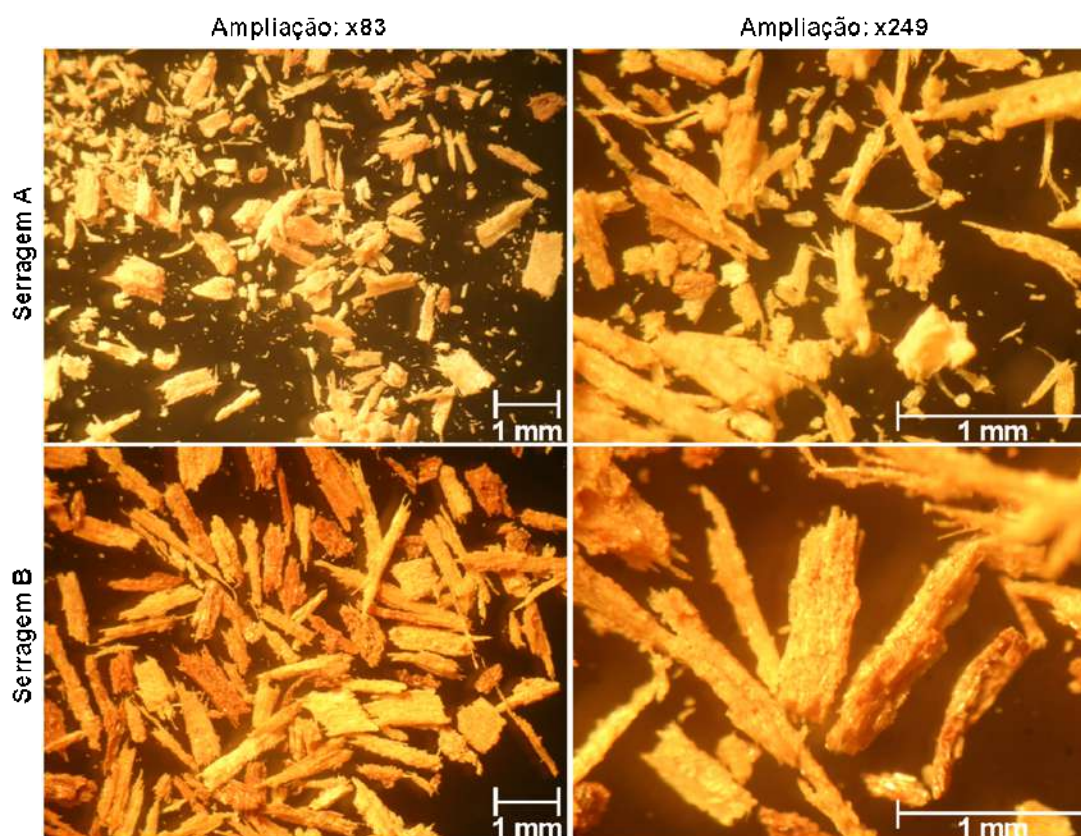


Figura 45 - Microscopia óptica: micrografias das serragens A e B e polímero HIPS

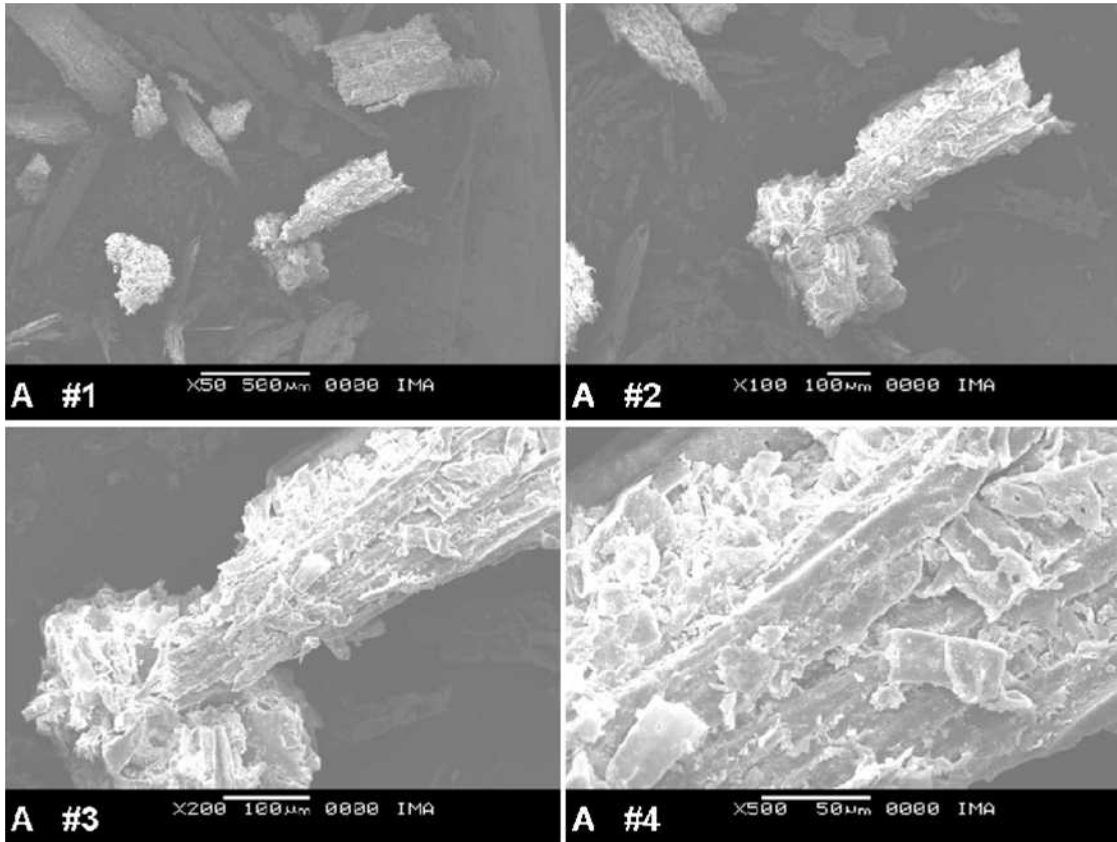


Figura 46 - MEV: micrografias da serragem de madeira A

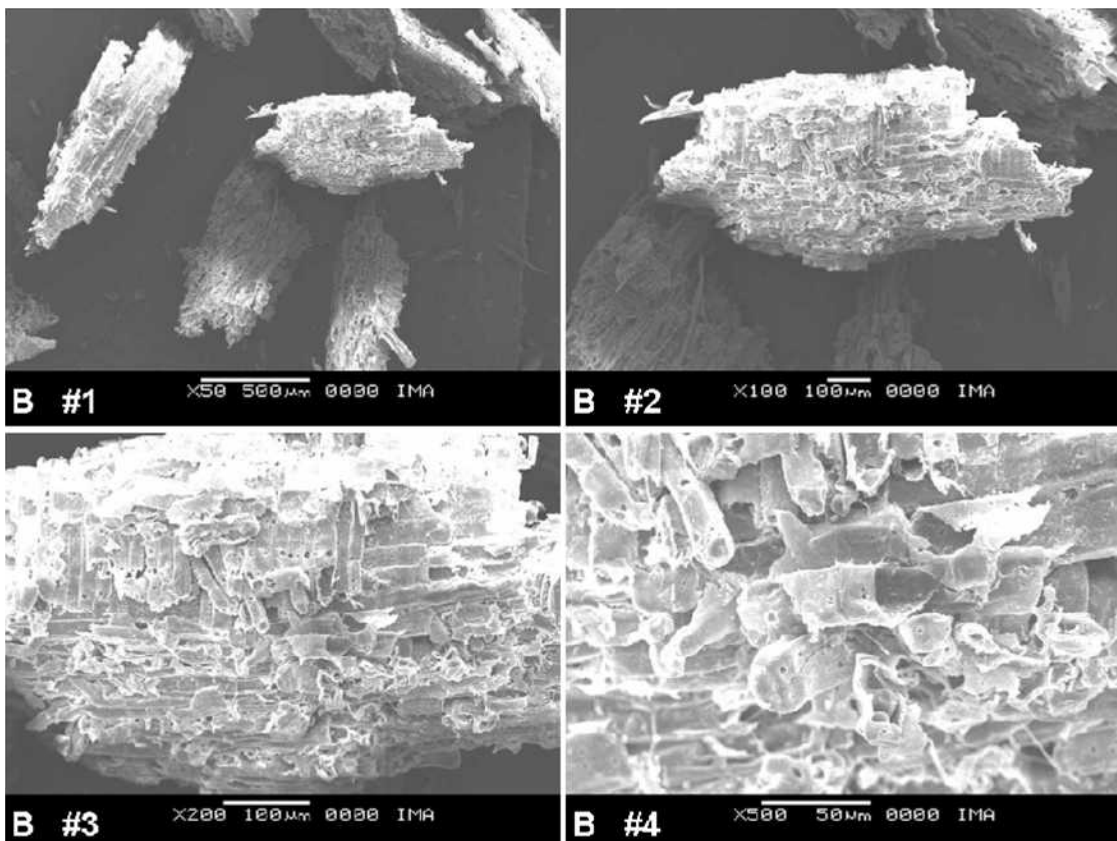


Figura 47 - MEV: micrografias da serragem de madeira B

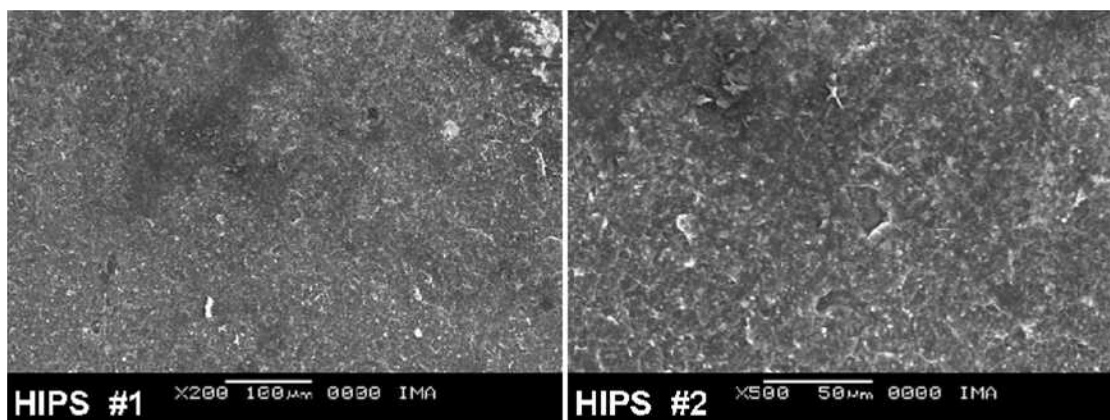


Figura 48 - MEV: micrografias do polímero HIPS

O primeiro ponto observado com análise das micrografias (microscopia óptica e MEV) das serragens de madeira A e B é a diferença no tamanho das partículas entre as amostras. A serragem de madeira do tipo B apresenta, além de uma média de partículas maiores, partículas com maior razão de aspecto ou maior L/D (razão entre largura e comprimento ou espessura e comprimento) e distribuição dessas mais uniformes. As micrografias permitiram observar que os tipos de serragem de madeira utilizados como carga neste trabalho não podem ser consideradas como fibra, pois apresentam um baixo valor L/D (<10). Esses resultados também mostram uma ampla faixa de distribuição no tamanho de partículas, mostrando que, apesar do peneiramento, há uma considerável variação granulométrica. As análises de MEV revelam que há muitos sítios que permitem ancoramento mecânico da carga na matriz polimérica durante a preparação dos compósitos. As micrografias do HIPS mostram um comportamento homogêneo e semelhante em toda sua extensão, indicando uma ruptura homogênea e retilínea.

5.1.3.4. RMN no estado sólido

Materiais celulósicos apresentam estrutura e constituição química complexas, e a RMN no estado sólido mostra-se uma espectroscopia amplamente utilizada por ser capaz de fornecer informações que abrangem desde a caracterização química até o estudo de materiais amorfos e/ou cristalinos [30].

5.1.3.4.1. RMN em campo magnético de alta potência - 400 MHz

Rotação segundo ângulo mágico com polarização cruzada (CPMAS) é uma técnica de análise de RMN de ^{13}C e foram realizadas análises em espectrômetro de 400 MHz para as serragens de madeira A e B e polímero HIPS. Os espectros de CPMAS das serragens de madeira A e B estão comparados na Figura 49. As estruturas simplificadas da celulose e lignina, os principais constituintes da madeira, estão anexadas nesta imagem juntamente com os assinalamentos de cada carbono constituinte. A Tabela 13 apresenta o índice de deslocamento químico de cada carbono destas análises.

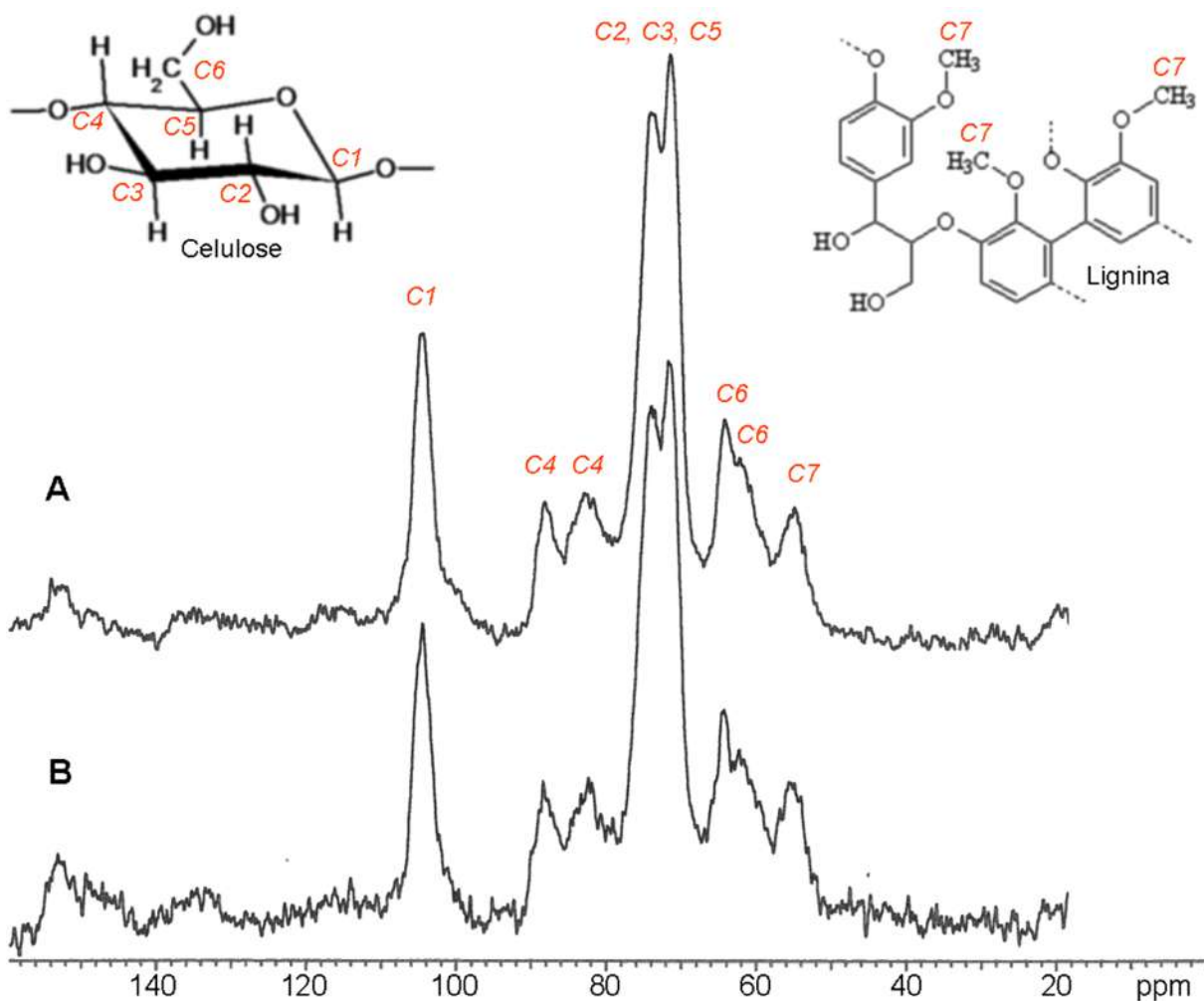


Figura 49 - Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS para serragens de madeira A e B e estruturas simplificadas de celulose e lignina

Tabela 13: Índice de deslocamento químico dos sinais dos espectros de RMN de ^{13}C CPMAS das amostras de serragens de madeira A e B

Referência	Deslocamento A (ppm)	Deslocamento B (ppm)
<i>C1</i>	105,4	105,4
<i>C2, C3, C5</i>	72,7; 75,2	72,8; 75,2
<i>C4</i>	84,0; 89,2	83,4; 89,4
<i>C6</i>	62,6; 65,5	62,7; 65,5
<i>C7</i>	56,2	56,8

Pode ser observado que os espectros obtidos para ambos os tipos de serragem de madeira apresentam semelhança acentuada tanto no número de sinais gerados quanto no deslocamento e largura da linha de base destes. Os resultados indicam que essas amostras são amorfas e heterogêneas, pois apresentam uma ampla largura de base de cada sinal, que é característico da estrutura molecular amorfa da lignina, hemicelulose e fração não ordenada da celulose.

Por essa técnica foi possível obter o assinalamento de cada um dos seis carbonos presentes na estrutura simplificada da celulose. Os carbonos *C2*, *C3* e *C5* apresentam-se unidos em dois sinais e, apesar de ser uma região com três deslocamentos, estes possuem seus deslocamentos químicos muito próximos. O assinalamento *C1* apresenta um valor deslocamento químico maior devido a este carbono possuir uma pequena blindagem eletrônica por estar presente entre dois átomos de oxigênio. Os carbonos assinalados com *C4* e *C6* apresentam dois sinais de deslocamento químico e estão relacionados à fase cristalina e amorfa da celulose, respectivamente, devido à diferença de mobilidade molecular entre esses componentes. Neste caso, deslocamentos maiores são referentes à fase cristalina e os menores são referentes à parte amorfa. Analisando apenas o deslocamento do *C4* observa-se que a madeira A apresenta uma menor proporção de fase cristalina que a madeira B (com proporção das intensidades dos sinais *C4* muito próximas). Dessa forma, esse dado leva a concluir que a madeira B possui maior rigidez, quando comparada com a madeira A, e esses dados corroboram os resultados encontrados nas análises de tempos de relaxação $T_1\text{H}$ e $T_2\text{H}$, discutidos em sessões posteriores. O assinalamento *C7* (~56 ppm) é atribuído ao carbono do grupo metila

(-O-CH₃) ligado ao anel aromático da lignina e apresenta uma pequena variação no deslocamento químico entre as amostras de serragem A e B.

Os resultados de CPMAS realizados para ambos os tipos de madeira em pré e pós secagem em estufa mostram que tanto o sinal C6 (CH₂-OH) quanto os sinais C2 e C3 (CH-OH), sofreram variações de intensidade e largura devido à eliminação da água após a secagem, indicando que a interação com a água ocorre, principalmente, nesses oxigênios.

O espectro de CPMAS do polímero estudado nesta Tese é mostrado na Figura 50 juntamente com as estruturas de seus componentes e os assinalamentos de cada carbono.

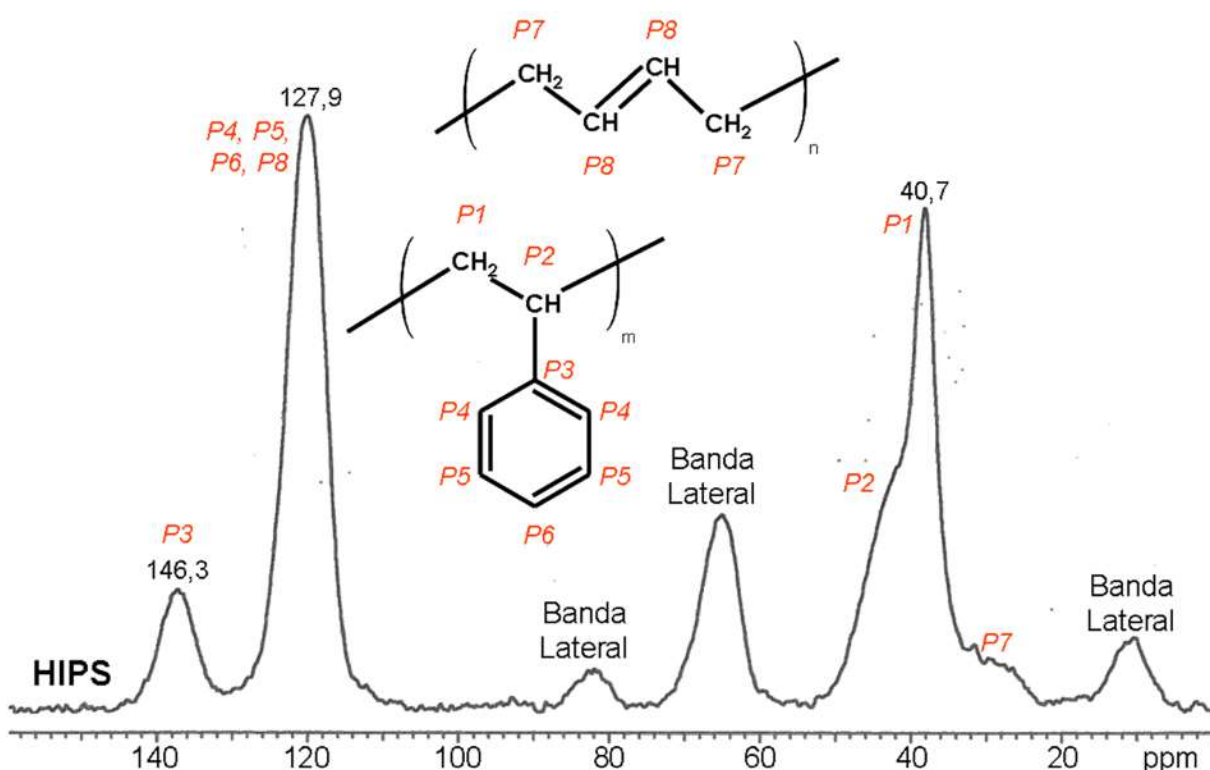


Figura 50 - Espectros de RMN de ¹³C CPMAS para serragens de madeira A e B

Os carbonos com assinalamento P4, P5, P6 e P8 possuem um valor de deslocamento químico elevado e semelhante e, por isso, apresentam-se em um único sinal, devido à sobreposição destes, sendo este um sinal intenso no espectro de CPMAS do polímero HIPS. Os carbonos que fazem parte da cadeia principal do

poliestireno (*P1* e *P2*) apresentam deslocamentos químicos próximos, com um ligeiro deslocamento do carbono *P2* para maior frequência, devido este estar ligado ao anel aromático. Apesar dos carbonos *P7* e *P8* serem parte integrante da cadeia do polibutadieno, a dupla ligação faz com que os carbonos *P8* apresentem deslocamento químico muito superior que os respectivos carbonos *P7*. Esse deslocamento para frequências maiores ocorre devido ao efeito de desblindagem dos carbonos *P8* em relação ao campo magnético externo e orientado. Dentre todos os carbonos do polímero, o carbono *P3* é o que apresenta maior deslocamento químico (146,3 ppm) porque está mais desblindado, em função de ser um carbono quaternário, estar ligado a uma cadeia linear principal e possuir menor mobilidade, devido a rigidez do anel aromático.

5.1.3.4.2. RMN em campo magnético de baixa potência - 23 MHz

Na espectroscopia de RMN de baixo campo, devido à baixa intensidade e homogeneidade do campo magnético, o deslocamento químico não pode ser utilizado para assinalamento químico de materiais. Entretanto, os processos de relaxação nuclear que ocorrem na RMN fornecem informações de dinâmica molecular inerentes a amostra e sua composição. Os parâmetros obtidos com esta análise são: tempo de relaxação spin-rede (T_1H) e tempo de relaxação spin-spin (T_2H) para os núcleos de hidrogênio. Esses tempos de relaxação estão relacionados a mudanças no equilíbrio térmico do sistema de spins e a determinação desses parâmetros permite obter informações importantes de mobilidade molecular, homogeneidade e compatibilidade de materiais, [30,119,120,121]

Para facilitar discriminação dos resultados, foram adicionadas legendas formando regiões a cada potência de 10 nas curvas de distribuição de tempo de relaxação. Assim, as regiões adicionadas são: *R1* abrange de 0,01 a 0,1 ms; *R2* abrange de 0,1 a 1 ms; *R3* abrange 1 a 10 ms; *R4* abrange de 10 a 100 ms; *R5* abrange de 100 a 1000 ms.

5.1.3.4.2.1. Tempo de relaxação spin-rede - T_1H

O T_1H é uma maneira rápida e eficiente de avaliar o comportamento dinâmico molecular de um material, pois gera dados sobre mobilidade molecular do material avaliado e interações presentes entre os componentes em análises que levam não mais que 45 minutos.

Para a análise dos dados de T_1H considera-se o tempo em que um determinado hidrogênio leva para que ocorra o processo de relaxação onde a energia é dissipada para toda a rede de spins. Esse tempo em que o núcleo leva para sair do estado β para α é proporcional a mobilidade que este apresenta. Por exemplo, a água, por ser uma molécula pequena e que possui alto grau de liberdade vibracional, consegue dissipar a energia de radiofrequência para a rede de spins com extrema facilidade, apresentando dessa forma, alta mobilidade molecular e baixos valores de tempo de relaxação. Já domínios cristalinos se encontram bem empacotados e por isso apresentam certa dificuldade em dissipar a energia do pulso aplicado para a rede de spins, e, dessa forma, expressarão valores elevados de tempo de relaxação, que indicam sua rigidez. Os constituintes de um material podem ainda interagir, influenciando assim no processo de relaxação dos componentes adjacentes/subseqüentes, podendo provocar alterações nos valores de tempos de relaxação, alteração de intensidade e largura da base nos sinais dos domínios de relaxação, coalescência desses domínios, entre outros.

Os resultados de T_1H e porcentagens de cada domínio de relaxação para o polímero HIPS e as serragens de madeira A e B sem tratamento térmico, secas ao sol e após secagem ao sol e em estufa estão apresentados na Tabela 14. As Figuras 51 e 52 mostram as curvas de distribuição de domínios para as madeira A e B, respectivamente, sem tratamento térmico, secas ao sol e secas ao sol e em estufa.

Tabela 14: Valores de tempos de relaxação spin-rede para as serragens A e B sem tratamento térmico, secas ao sol e secas ao sol e em estufa e para o polímero HIPS

Amostra	T ₁ H (ms)	T ₁ H (%)	Amostra	T ₁ H (ms)	T ₁ H (%)
HIPS	1,0	2,7			
	46,8	3,5			
	666	93,8			
A: sem tratamento térmico	0,023	21,1	B: sem tratamento térmico	0,016	32,2
	0,76	2,9		0,52	2,4
	9,2	8,5		6,7	3,2
	95	67,5		163	62,2
A: seca ao sol	0,033	8,8	B: seca ao sol	0,033	9,8
	1,63	3,4		0,21	1,3
	95	87,8		5,4	7,5
				124	81,4
A: seca ao sol e em estufa	0,028	10,6	B: seca ao sol e em estufa	0,031	11,3
	6,0	17,1		6,3	1,1
	111	72,3		214	87,6

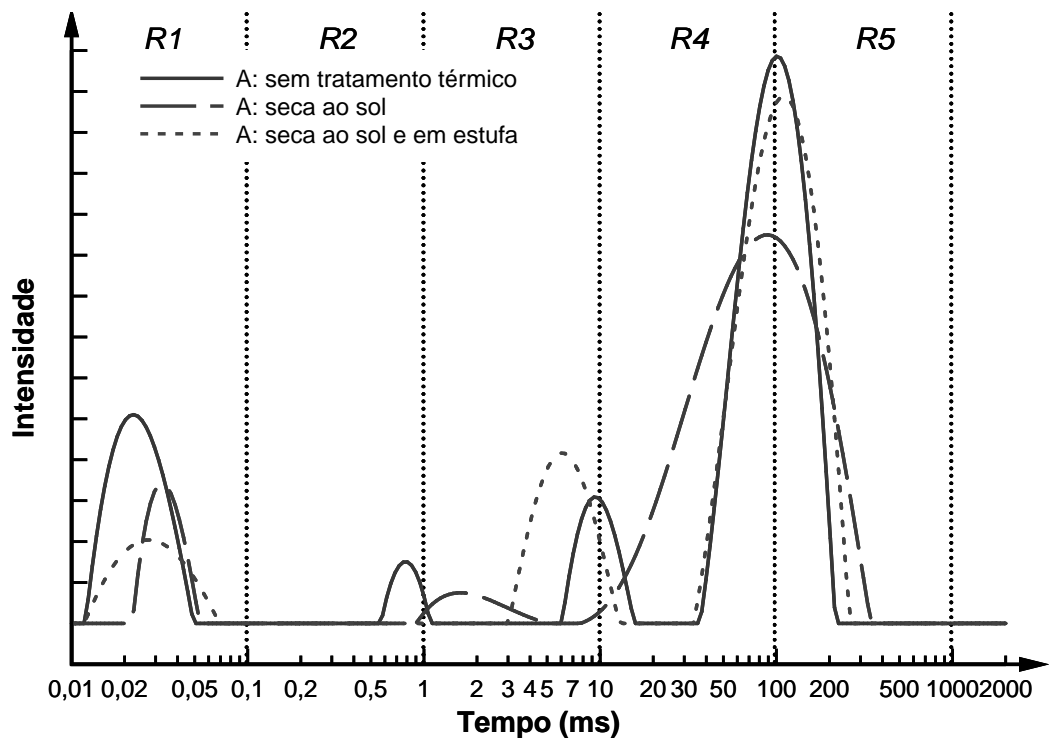


Figura 51 - Curva de distribuição de domínios de T₁H para a madeira A: sem tratamento térmico, seca ao sol e seca em estufa

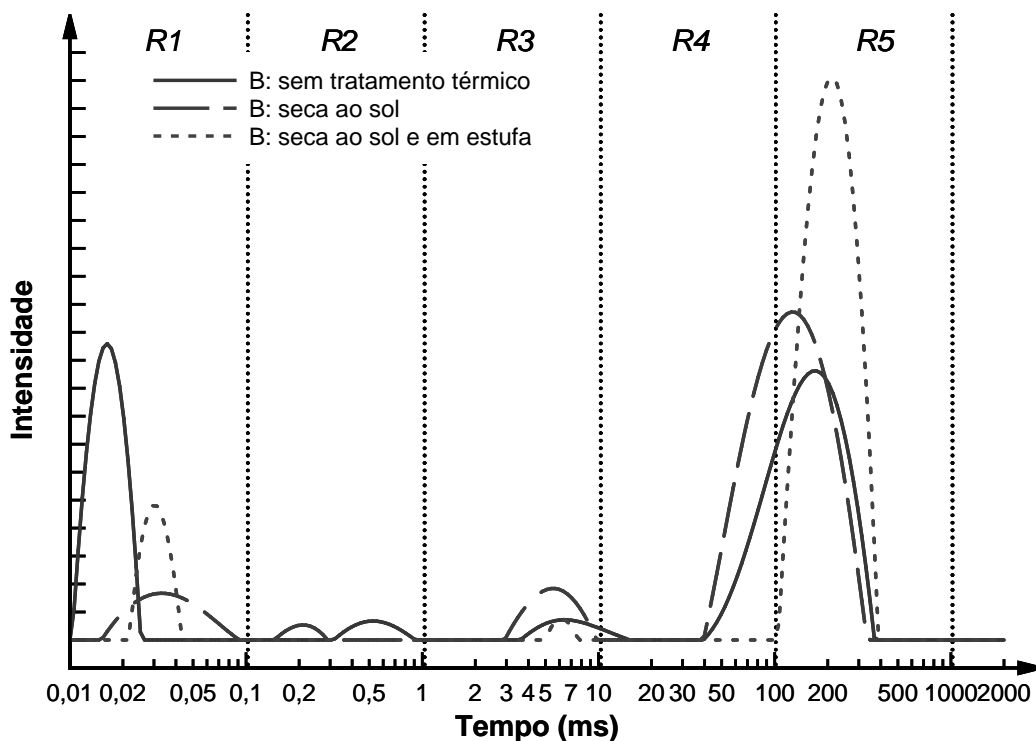


Figura 52 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para a madeira B: sem tratamento térmico, seca ao sol e seca em estufa

Os resultados das Figuras 51 e 52 e da Tabela 14 mostram como a eliminação de água interfere na mobilidade molecular dos constituintes das madeiras A e B. É possível observar a mudança na distribuição em todos os domínios, em ambas as amostras. Isso mostra como a água está diretamente ligada ao processo de relaxação das cadeias. A interação com a água ocorre via ligação hidrogênio principalmente com celulose e lignina. A relaxação da água se apresenta em domínios nas regiões $R1$, $R2$ e $R3$, em que influencia de forma a diminuir o processo de relaxação dos constituintes com os quais interage. A água apresenta relaxação predominante nos domínios das regiões $R1$ e $R2$.

Nas curvas de distribuição da madeira A, os domínios de alta mobilidade tem sua intensidade reduzida após cada processo de secagem, e, esse processo de eliminação de água faz o número total de domínios diminuir de 4 para 3 e, também, aumentam o tempo de relaxação e porcentagem destes domínios das regiões $R2$, $R3$ e $R4$. O domínio predominante apresenta valor do pico do sinal próximo a 95 ms antes de ir ao processo de secagem em estufa. Entretanto, esse domínio predominante após a secagem ao sol apresenta um alargamento da base, que

mostra uma ampla interação da água ainda presente com os constituintes da madeira antes da secagem final. Após a secagem em estufa, em que grande quantidade de água é eliminada, o domínio principal tem a largura da base diminuída, fica mais definido e tem o valor de relaxação aumentado de 95 para 111 ms. Isso ocorre porque a água que antes influenciava o processo de relaxação desse domínio, de maior rigidez, foi quase totalmente eliminada, e essa rápida relaxação da água influencia ainda na diminuição do tempo de relaxação de outros domínios, sendo também observada nos domínios da região *R1* e *R2*, fazendo com que esses se sobreponham em um único domínio.

A amostra de madeira B sem tratamento térmico apresentou um domínio em 0,016 ms bastante intenso e alta porcentagem (32,2%) devido a alta quantidade de água presente na amostra nesta etapa. Diferente da serragem de madeira A, o número de domínios diminuiu somente após a secagem em estufa e a diminuição no teor de água reduziu as intensidades de todos os domínios até a região *R3* e aumentou consideravelmente o domínio de maior rigidez (*R5*). Além de aumentar a intensidade do domínio principal, a eliminação de água alterou o processo de relaxação deste, fazendo o sinal do domínio principal ficar mais definido e com menor largura de base, comportamento este também observado com a madeira A.

A Figura 53 apresenta a comparação das curvas de distribuição de domínios para as madeiras A e B sem tratamento térmico. É possível observar como a quantidade de água é significativamente maior na amostra B, observando os domínios de relaxação na região *R1*, e esse resultado corrobora os resultados obtidos no item 5.1.1.1. (secagem, teor de umidade e TGA). Esse domínio de alta mobilidade apresenta uma grande fatia da porcentagem total de relaxação (32,2%). As curvas de distribuição também mostram que o comportamento diante a grande quantidade de água atua de forma semelhante em ambos os tipos de madeira, apresentando quatro domínios distintos e na mesma região de tempos de relaxação. Analisando o domínio predominante da relaxação das madeiras (*R4* e *R5*), é possível observar que, mesmo com grande quantidade de água nas amostras, a madeira B apresenta maior tempo de relaxação desse domínio, que está ligado diretamente a maior rigidez dessa madeira.

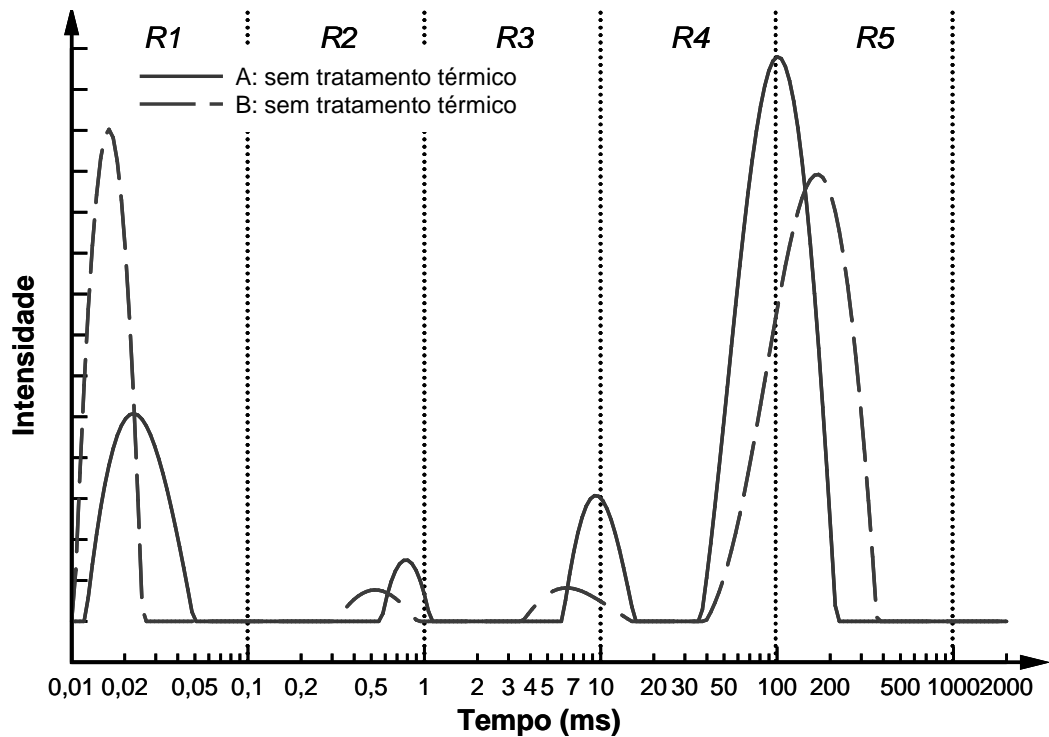


Figura 53 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para as madeiras A e B: sem tratamento térmico

Após a secagem ao sol, as curvas de distribuição de domínios das madeiras A e B (Figura 54) mostram que apenas a madeira A teve uma diminuição no número de domínios de 4 para 3, enquanto que a madeira B, por ser mais higroscópica, continua apresentando 4 domínios de tempos de relaxação. Entretanto, essa pequena eliminação de água da madeira A (3,4% encontrado nos resultados do item 5.1.1.1.) torna mais evidente a participação da relaxação da água com os constituintes dessa madeira, o que provoca o alargamento da base do sinal predominante e também a porcentagem de área desse domínio.

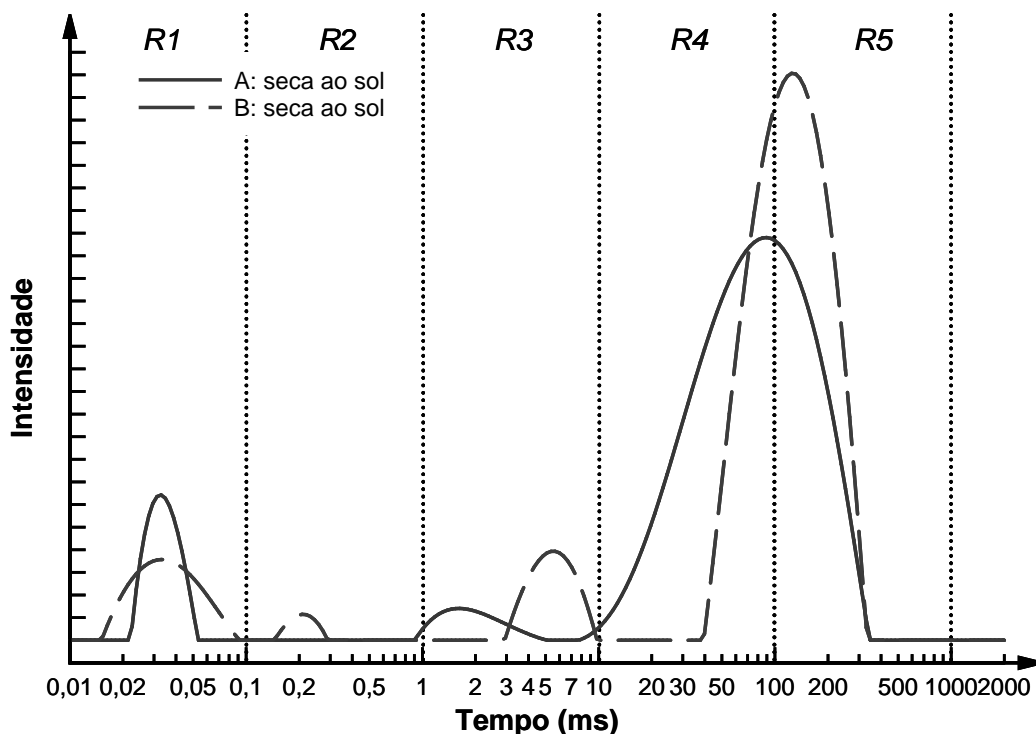


Figura 54 - Curva de distribuição de domínios T_1H para as madeiras A e B: secas ao sol

A Figura 55 mostra as curvas de distribuição de domínios de T_1H para as matérias-primas dos compósitos. Os níveis de umidade para as serragens de madeira são os encontrados no item 5.1.1.1. (A: 4,76% e B: 5,11%). Dessa forma, os domínios encontrados na região *R1* são relativos ao teor de umidade restante, constituintes menores (com alta mobilidade molecular) e também referentes a relaxação dos componentes com os quais a água interage e influencia no processo de relaxação. Como a madeira B apresentou um teor de água ligeiramente maior que a madeira A após secagem em estufa, essa ligeira quantidade de água a mais também foi observada pela análise de T_1H em RMN em baixo campo, analisando os dados do sinal da região *R1* na Tabela 14 (A: 10,6% e B: 11,3%), mostrando a sensibilidade encontrada nesta técnica. Os domínios intermediários referem-se a constituintes como hemicelulose e extraíveis da madeira. Os domínios que se apresentam em escalas maiores de T_1H estão relacionados à composição mais rígida da madeira, como as conformações estruturais da celulose e/ou lignina. Esses domínios predominantes do processo de relaxação, presentes na região *R5*, mostram que a madeira B apresenta maior rigidez que a madeira A. Essa contribuição também é apoiada pelas intensidades dos domínios presentes na

região *R3*. A madeira B apresenta o domínio predominante mais intenso e definido que a madeira A, assim como essa rigidez pode também ser observada avaliando os valores de T_1H (A: 111 ms e B: 213 ms). Esses resultados de T_1H ratificam os resultados encontrados pelas análises da composição química das madeiras (item 5.1.1.4.). Dessa forma, como a madeira B apresenta maior quantidade de lignina (que apresenta maiores valores de T_1H devido sua rigidez) e menor quantidade de hemicelulose (que apresenta maior mobilidade) que a madeira A, esses resultados de T_1H eram esperados e foram confirmados tanto pelos dados de análise de composição química quanto com os resultados de CPMAS. Os resultados das curvas de distribuição de domínios de T_1H das madeiras também mostram essa maior mobilidade que a madeira A apresenta, visto que esta evidencia uma maior largura de base do sinal predominante em relação à madeira B, pois se refere a uma ampla distribuição de mobilidade ligeiramente maior dos componentes rígidos desta. O resultado desta análise para o polímero HIPS mostrou que, devido a estrutura química possuir anéis aromáticos, o domínio predominante do poliestireno é rígido e bem definido (resultado já esperado) com valor de T_1H em 666 ms. Esse elevado valor se deve exclusivamente a mobilidade restrita das cadeias, causada principalmente pela presença dos anéis aromáticos em cada unidade repetitiva do polímero. Este domínio predominante em *R5* apresenta como resultado uma mobilidade mais restrita que os domínios rígidos das madeiras. Além do domínio predominante, os resultados de T_1H do HIPS mostraram a presença de dois outros domínios com maior mobilidade e menores valores de tempos de relaxação. Esses domínios em *R2* e *R3* somam 6,2% do processo total de relaxação do HIPS e correspondem ao processo de relaxação do polibutadieno que constitui esse polímero.

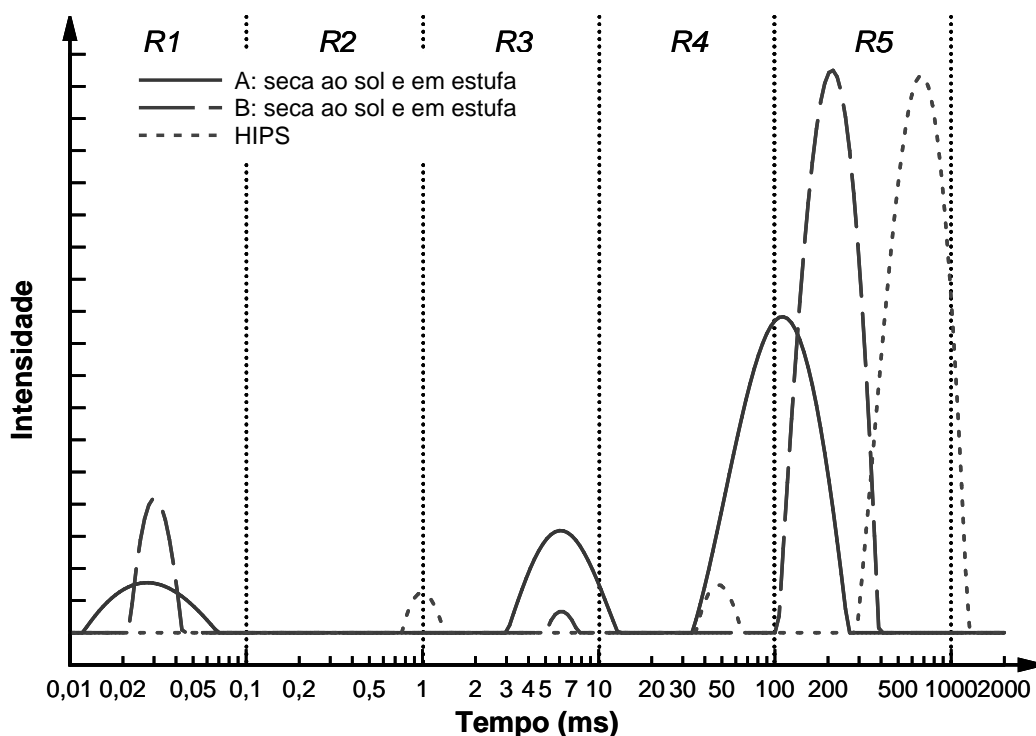


Figura 55 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para as madeiras A e B secas ao sol em estufa e HIPS

5.1.3.4.2.2. Tempo de relaxação spin-spin - T_2H

O T_2H , assim como o T_1H , informa sobre a mobilidade molecular de um material, permitindo avaliar a dinâmica molecular global e segmental. Esse parâmetro corrobora dados obtidos por T_1H e, pode ainda, fornecer informações adicionais e mais detalhadas sobre o comportamento do material em observação. Nessas análises considera-se o tempo que um determinado hidrogênio leva para que ocorra o processo de relaxação onde a energia é dissipada via spin-spin. Por isso a determinação desse parâmetro é mais lenta (em relação a determinação de T_1H) e cada análise leva em média 8 horas.

As análises de resultados de T_2H devem ser feita de forma reversa à análises de resultados de T_1H . Dessa forma, domínios mais rígidos relaxam antes que domínios flexíveis. Por exemplo, a água por ser uma molécula pequena e que possui alto grau de liberdade vibracional, e por isso, a energia de radiofrequência é dissipada de spin para spin de uma forma mais lenta, e, por consequência, apresenta valores de T_2H maiores. De forma inversa, domínios cristalinos, por

exemplo, estão próximos e com pouca mobilidade, e por isso, dissipam a energia de radiofrequência via spin-spin mais facilmente, pois este é um processo curto pela proximidade espacial, apresentando valores menores de T_2H . A influência no processo de relaxação entre componentes também ocorre conforme as observações descritas na seção anterior.

Os resultados de T_2H e porcentagens de cada domínio de relaxação para o polímero HIPS e as serragens de madeira A e B após secagem ao sol e em estufa estão apresentados na Tabela 15 e a Figura 56 mostra a distribuição de domínios dos resultados de T_2H .

Tabela 15: Valores de tempos de relaxação spin-spin para as serragens A e B secas ao sol e em estufa e para o polímero HIPS

Amostra	T_2H (ms)	T_2H (%)
HIPS	0,035	94,5
	157	5,5
A: seca ao sol e em estufa	0,097	94,3
	10	2,0
	90	2,5
	598	1,2
	0,078	92,3
B: seca ao sol e em estufa	2,4	1,9
	22	2,7
	154	3,1

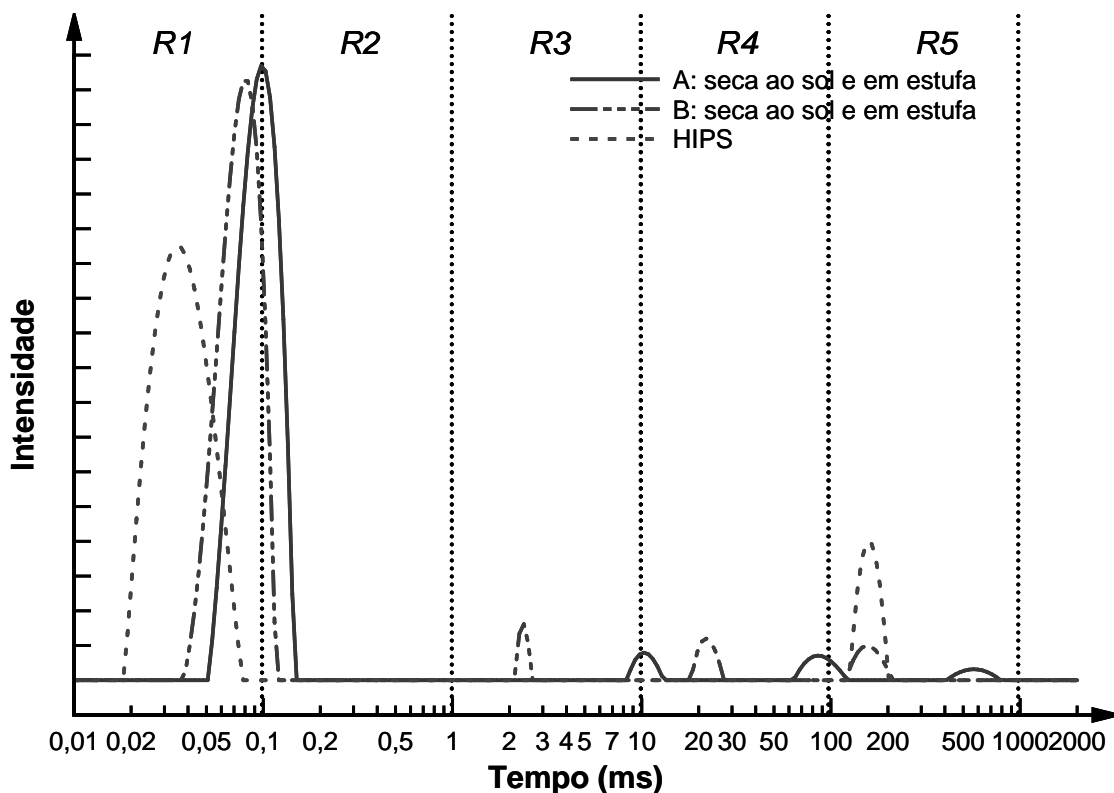


Figura 56 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para as madeiras A e B secas ao sol em estufa e HIPS

Os resultados de T_2H apontam para respostas mais segmentais, e em alguns casos corroboram os resultados de T_1H . As curvas de distribuição seguem a mesma tendência onde há um domínio predominante, todos na região R1, e também relaciona a mobilidade/rigidez na mesma ordem encontrada nas análises anteriores. Dessa forma, a relaxação predominante do HIPS continua sendo maior e, por isso, este é o que apresenta a maior rigidez, seguido da madeira B e, por conseguinte, a madeira A. Neste domínio predominante se encontram os componentes majoritários de cada madeira. Para o HIPS foi observado dois tipos de relaxação segmental e que se relacionam diretamente com os constituintes deste. O domínio em 0,035 ms corresponde ao poliestireno e o domínio de maior mobilidade em 157 ms é pertinente ao polibutadieno, que contribui com 5,5% do processo total de relaxação. Ambas as madeiras apresentam três domínios, além do domínio de relaxação principal. Esses domínios possuem maior mobilidade e estão relacionados a diferentes interações da água remanescente com os constituintes das madeiras. Esses domínios das regiões R3, R4 e R5 somam 5,7% do processo total de relaxação da madeira A, 7,7% do processo total de relaxação da madeira B, e esses

dados evidenciam aos encontrados nas análises de teor de água. É possível observar também que esses domínios em *R3*, *R4* e *R5* estão relacionados com a maior rigidez de cada madeira, cujos domínios da madeira B aparecem antes dos respectivos domínios da madeira A.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

5.2.1. Propriedades físicas e aspectos morfológicos

5.2.1.1. Densidade

A densidade é uma propriedade importante que muitas vezes determina aplicações dos produtos e custos relativos à fabricação, transporte, etc, além de contribuir para entendimento e análise de resultados em pesquisa. A determinação de densidade seguiu o método de picnometria já exposto em seções anteriores. Os resultados de densidade estão expressos na Tabela 16 e na Figura 57 (densidade de matérias-primas em anexo).

Tabela 16: Resultados de densidade para os compósitos

Preparo	Tipo de Madeira	Proporção Polímero/ Madeira	Código da Amostra	Densidade (g/cm ³)
Câmara de Mistura	Madeira A	70/30	C7A3	1,128 ±0,049
		60/40	C6A4	1,195 ±0,021
		50/50	C5A5	1,270 ±0,052
	Madeira B	70/30	C7B3	1,109 ±0,033
		60/40	C6B4	1,174 ±0,029
		50/50	C5B5	1,234 ±0,039
Extrusora	Madeira A	70/30	E7A3	1,268 ±0,028
		60/40	E6A4	1,331 ±0,035
		50/50	E5A5	1,392 ±0,022
	Madeira B	70/30	E7B3	1,212 ±0,027
		60/40	E6B4	1,264 ±0,025
		50/50	E5B5	1,329 ±0,029

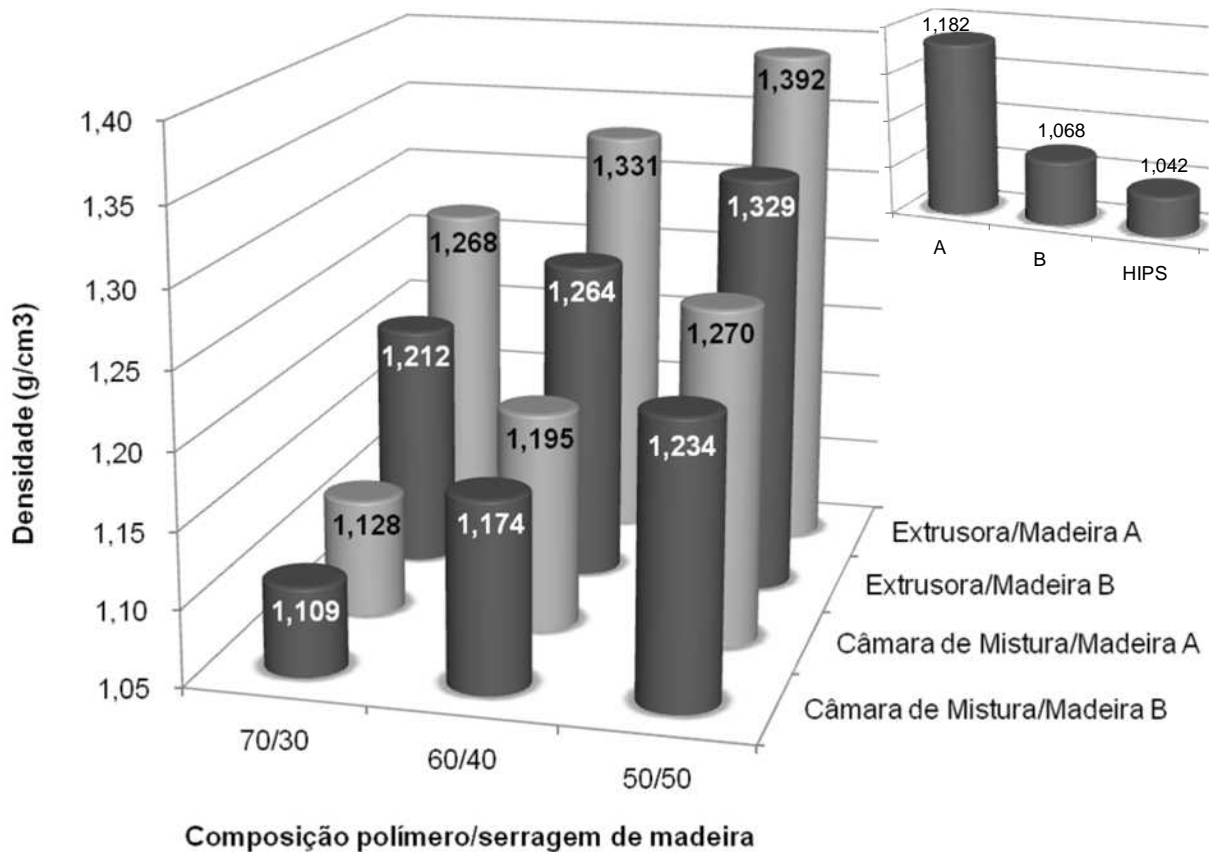


Figura 57 - Densidades dos compósitos estudados

A análise dos resultados mostra que a alteração da densidade dos compósitos segue tendências dependentes das três variáveis estudadas: incremento da carga, tipo de madeira e tipo de preparo. Incremento de carga: o incremento de madeira nos compósitos tende a aumentar a densidade destes, fato este já esperado, pois a densidade das madeiras é maior que a do polímero. Tipo de madeira: como a madeira A apresenta maior densidade que a madeira B, é esperado que os compósitos produzidos com a madeira A apresentem maior densidade que os compósitos produzidos com a madeira B. Tipo de preparo: os compósitos preparados via extrusão apresentam maior densidade que os compósitos preparados via câmara de mistura. Este resultado pode ser explicado devido ao processo de extrusão submeter o material a forças de compressão contra a matriz/cabeçote da extrusora onde este é forçado a passar por um pequeno orifício na matriz. Já na câmara de mistura, o material não é exposto a altas taxas de compressão visto que é adicionado o material necessário a preencher o volume da câmara de mistura. Em suma, a densidade aumenta com o incremento de madeira, é maior com o tipo de madeira A e é maior com o tipo de preparo em extrusora.

5.2.1.2. Absorção de Água

A madeira e produtos derivados desta (aglomerados, MDF®, entre outros lignocelulósicos) apresentam como desvantagem instabilidade dimensional frente à absorção de água, devido à alta higroscopicidade inerente deste material. A absorção de água causa inchamento da madeira, e, dependendo do tipo de exposição, como exemplo ao sol, esta pode perder a água absorvida e o resultado é a contração. Esse processo é responsável pelo aparecimento de trincas e deformações nos produtos fabricados com madeira. Nos compósitos plástico-madeira a avaliação da absorção de água é importante pelos fatores expostos, já que estes contam muitas vezes com alto teor de carga lignocelulósica.

A Tabela 17 e a Figura 58 apresentam os resultados do teste de absorção de água para os compósitos. Além dos testes de absorção de água nos compósitos, foi realizado o mesmo procedimento em amostras do polímero HIPS, e foi verificado que a absorção de água do HIPS foi menor que 0,001% em todo o período de testes, devido ao seu caráter hidrofóbico.

Os resultados de absorção de água dos compósitos apresentam três tendências de absorção para as variáveis estudadas, de forma que a absorção de água foi maior para: (a) teores maiores de carga lignocelulósica (resultado já esperado e com a maior contribuição); (b) compósitos preparados com a serragem do tipo B; e (c) compósitos preparados via extrusão. O elevado número de hidroxilas na composição química da madeira é responsável pela alta hidrofiliabilidade desta, e, por isso, o incremento no teor de serragem tende a aumentar o caráter hidrofílico dos compósitos. Os compósitos preparados com a serragem do tipo B apresentaram maior capacidade em absorver água devido à sua natureza química inerente e/ou a maior razão de aspecto das partículas, e este resultado corrobora os resultados das análises de T₁H, T₂H e TGA. Os compósitos preparados via extrusão apresentaram uma leve tendência em maior absorção de água. Este efeito pode advir da orientação das fibras na matriz polimérica (criando possíveis caminhos de penetração) ou ainda a uma menor eficiência no processo de dispersão da carga durante o preparo, tendo esses compósitos preparados via extrusão uma matriz com

capacidade de molhabilidade ligeiramente menor, o que facilitaria a absorção de água pela serragem de madeira.

Tabela 17: Valores de absorção de água em porcentagem de massa

Tempo (dias)	Absorção de Água (%)											
	C7A3	C6A4	C5A5	C7B3	C6B4	C5B5	E7A3	E6A4	E5A5	E7B3	E6B4	E5B5
1	0,12	0,17	0,29	0,15	0,16	0,43	0,15	0,19	0,23	0,19	0,25	0,43
3	0,24	0,33	0,57	0,30	0,33	0,85	0,30	0,38	0,46	0,38	0,50	0,85
6	0,29	0,40	0,70	0,35	0,40	1,06	0,34	0,47	0,62	0,44	0,61	1,10
8	0,34	0,47	0,84	0,40	0,47	1,26	0,39	0,55	0,78	0,51	0,71	1,36
10	0,42	0,58	1,09	0,47	0,57	1,43	0,46	0,71	1,04	0,57	0,85	1,47
12	0,50	0,69	1,33	0,54	0,67	1,60	0,53	0,86	1,29	0,63	0,98	1,58
14	0,51	0,71	1,38	0,55	0,70	1,64	0,54	0,90	1,37	0,65	1,00	1,58
16	0,52	0,73	1,43	0,56	0,73	1,67	0,55	0,93	1,46	0,66	1,01	1,59
18	0,56	0,80	1,57	0,61	0,80	1,80	0,60	1,00	1,57	0,71	1,07	1,70
20	0,60	0,86	1,70	0,65	0,86	1,92	0,65	1,06	1,68	0,76	1,12	1,81
22	0,65	0,92	1,88	0,69	0,93	2,06	0,68	1,14	1,85	0,79	1,20	1,94
24	0,69	0,99	2,04	0,72	0,99	2,21	0,70	1,22	2,01	0,82	1,28	2,06
26	0,71	1,03	2,14	0,75	1,04	2,28	0,73	1,27	2,18	0,85	1,31	2,13
28	0,73	1,07	2,23	0,77	1,09	2,36	0,76	1,32	2,34	0,87	1,35	2,20
30	0,74	1,12	2,30	0,80	1,13	2,42	0,78	1,35	2,44	0,88	1,36	2,26
32	0,76	1,15	2,37	0,82	1,18	2,48	0,80	1,38	2,53	0,90	1,38	2,32
34	0,80	1,23	2,52	0,86	1,27	2,63	0,84	1,46	2,71	0,94	1,50	2,49
36	0,84	1,31	2,67	0,91	1,36	2,79	0,88	1,53	2,89	0,98	1,61	2,65
38	0,90	1,42	2,88	0,97	1,49	3,07	0,94	1,64	3,08	1,05	1,76	2,92
40	0,96	1,54	3,09	1,03	1,61	3,35	0,99	1,74	3,26	1,12	1,91	3,18
42	0,97	1,57	3,17	1,05	1,68	3,45	1,01	1,76	3,33	1,14	1,95	3,30
44	0,98	1,61	3,26	1,08	1,75	3,54	1,03	1,79	3,39	1,16	1,99	3,41
46	0,96	1,60	3,26	1,07	1,76	3,54	1,02	1,77	3,41	1,15	1,96	3,37
48	0,94	1,60	3,27	1,06	1,78	3,53	1,00	1,75	3,42	1,13	1,93	3,34
50	0,94	1,62	3,32	1,07	1,82	3,57	1,00	1,76	3,45	1,13	1,96	3,42
52	0,93	1,64	3,37	1,07	1,87	3,60	1,00	1,77	3,49	1,12	1,98	3,51
54	0,91	1,63	3,37	1,07	1,89	3,61	1,00	1,76	3,51	1,11	1,98	3,56
56	0,89	1,62	3,36	1,06	1,91	3,61	1,00	1,75	3,52	1,11	1,98	3,60
58	0,93	1,69	3,44	1,14	1,92	3,57	1,07	1,84	3,55	1,18	2,07	3,62
60	0,92	1,70	3,38	1,16	1,96	3,58	1,10	1,87	3,53	1,21	2,09	3,65

Os resultados mostram ainda que a absorção de água pelos compósitos tende a estabilizar entre 40 e 45 dias de imersão em água e também que os limites finais de absorção foram: 30% no teor de serragem teve valores de absorção entre 0,9% e 1,2%; 40% de serragem teve valores de absorção entre 1,7% e 2,1%; 50% no teor de serragem apresentou valores de absorção de água entre 3,4% e 3,7%. Como a absorção de água de muitos tipos de madeira está em torno de 30%, é

possível concluir que houve um recobrimento satisfatório das partículas de madeira pela matriz polimérica nos compósitos, o que sugere que a absorção de água tendeu a ocorrer nas partículas localizadas superficialmente e próximas, dessa forma evitando difusão de água no material, diminuindo assim o inchamento e contração desse efeito.

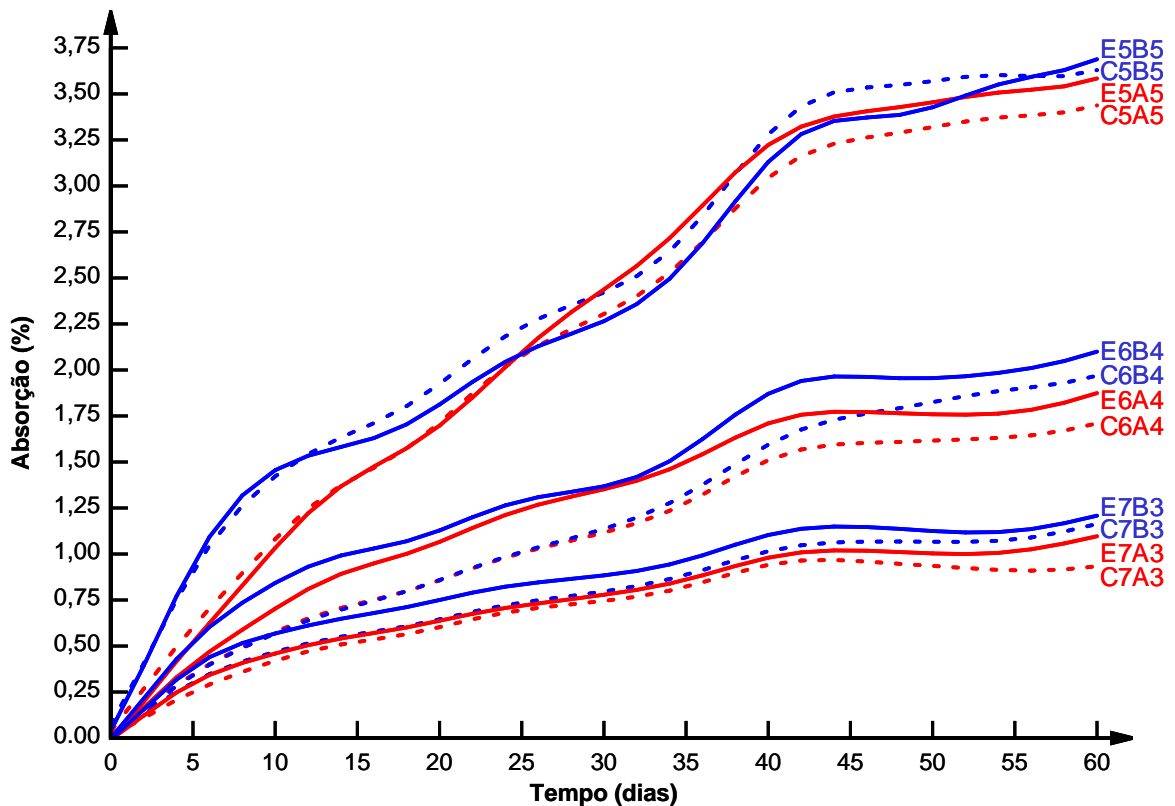


Figura 58 - Absorção de água em porcentagem de massa para os compósitos e polímero HIPS

5.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A MEV possibilitou a obtenção de dados importantes que tangem avaliação do processo de dispersão da carga nos compósitos, capacidade de molhamento da matriz e a avaliação da interface e interação matriz polimérica/carga celulósica.

As micrografias foram obtidas pelas análises das superfícies fraturadas de corpos de prova dos compósitos submetidos a teste de impacto do tipo Izod. As Figuras 59 a 70 apresentam as micrografias obtidas dos compósitos estudados nesta Tese.

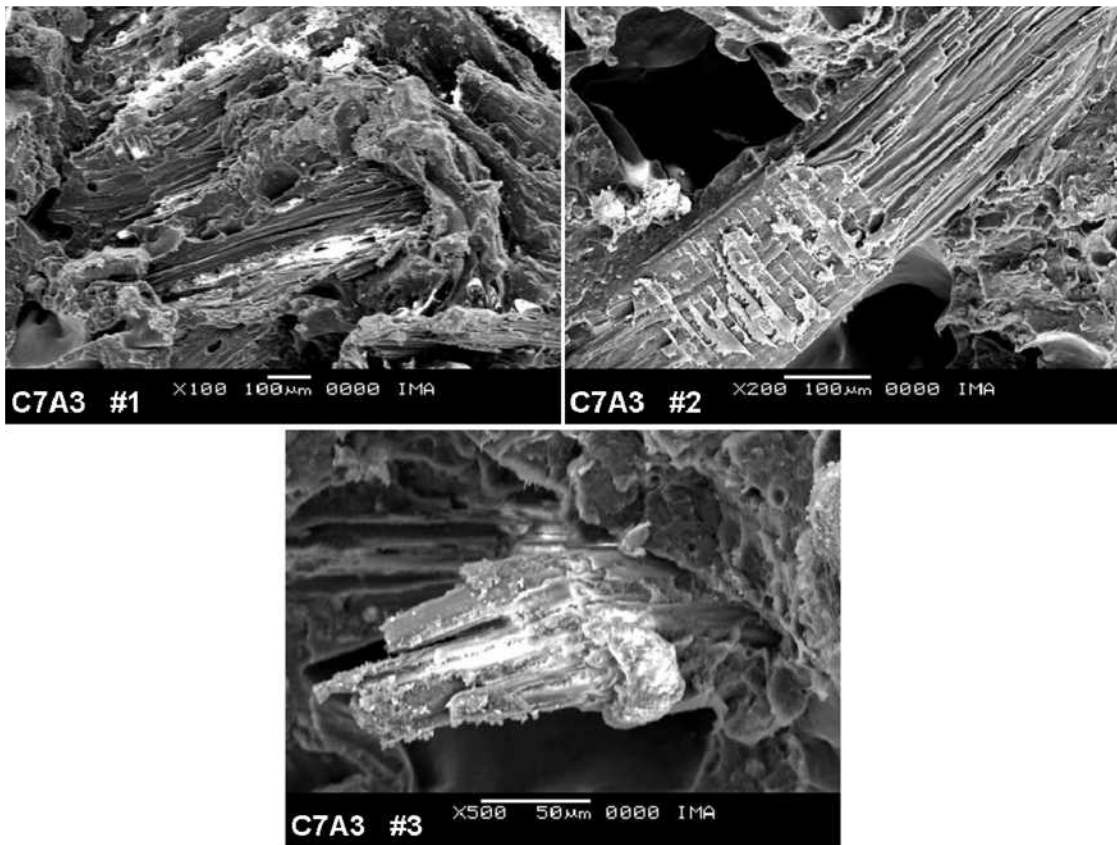


Figura 59 - MEV: compósito C7A3

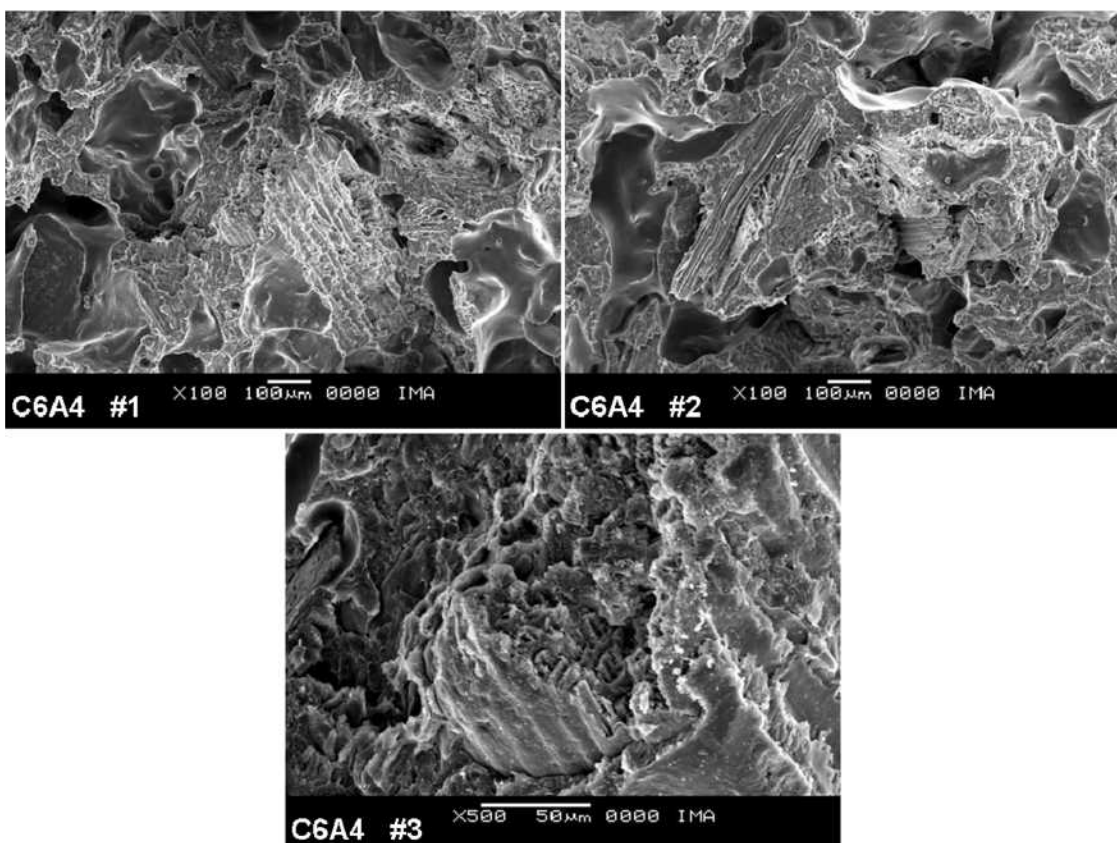


Figura 60 - MEV: compósito C6A4

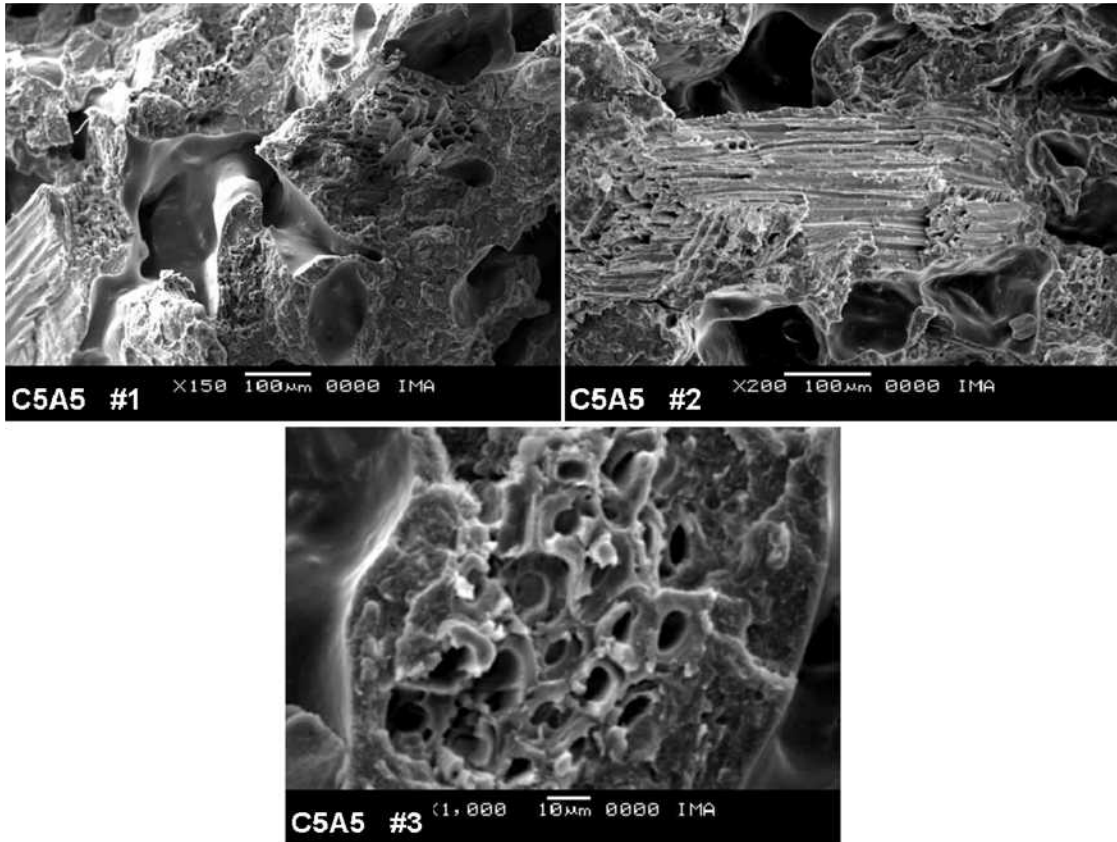


Figura 61 - MEV: compósito C5A5

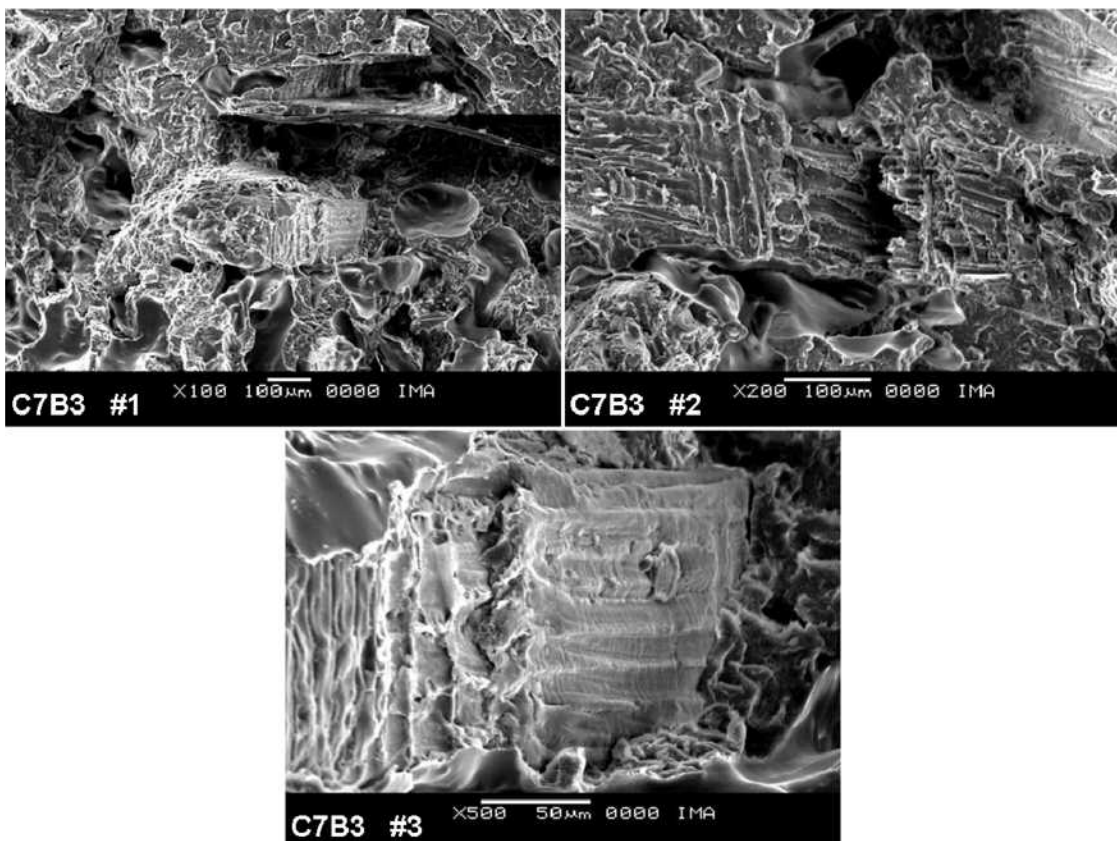


Figura 62 - MEV: compósito C7B3

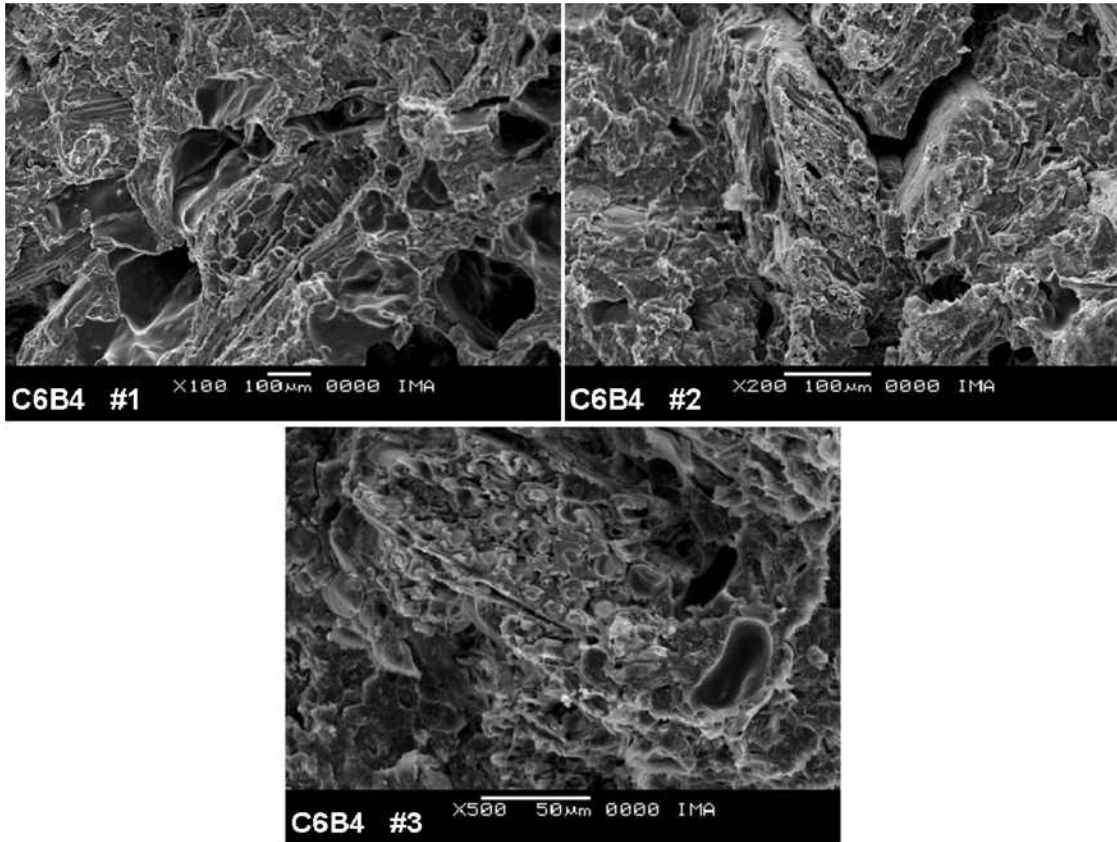


Figura 63 - MEV: compósito C6B4

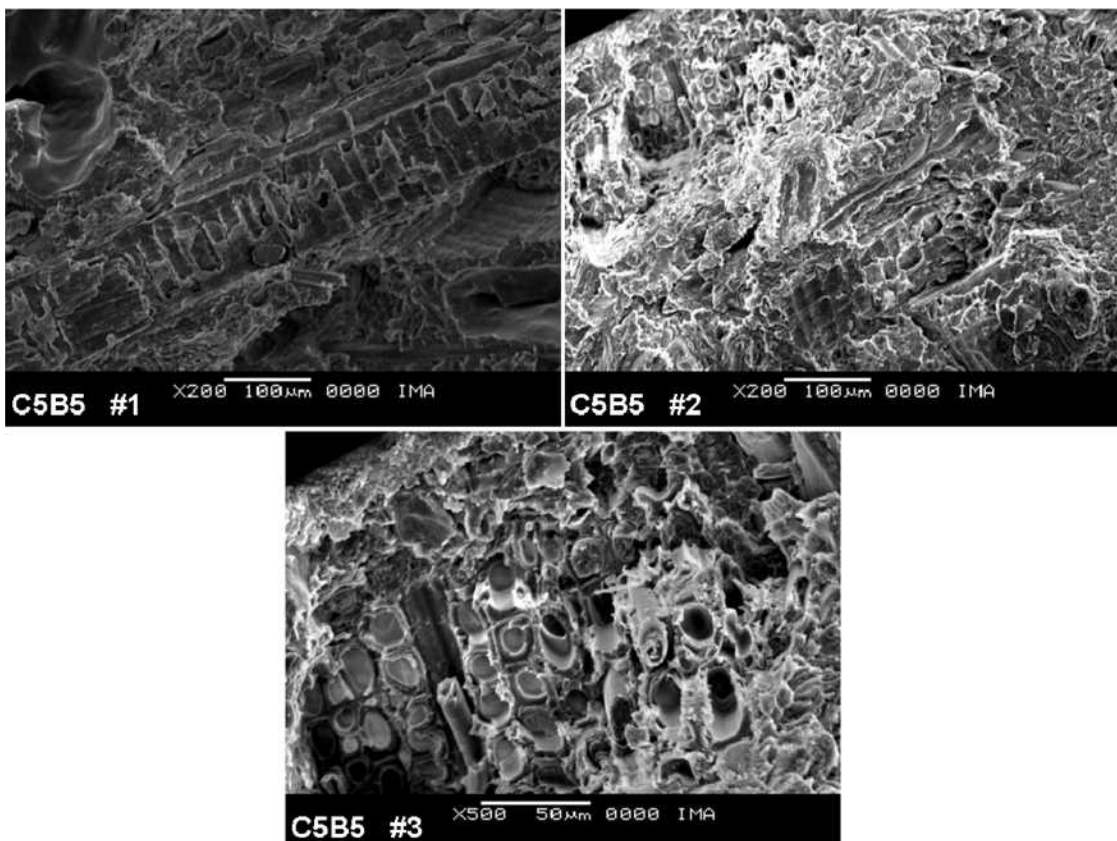


Figura 64 - MEV: compósito C5B5

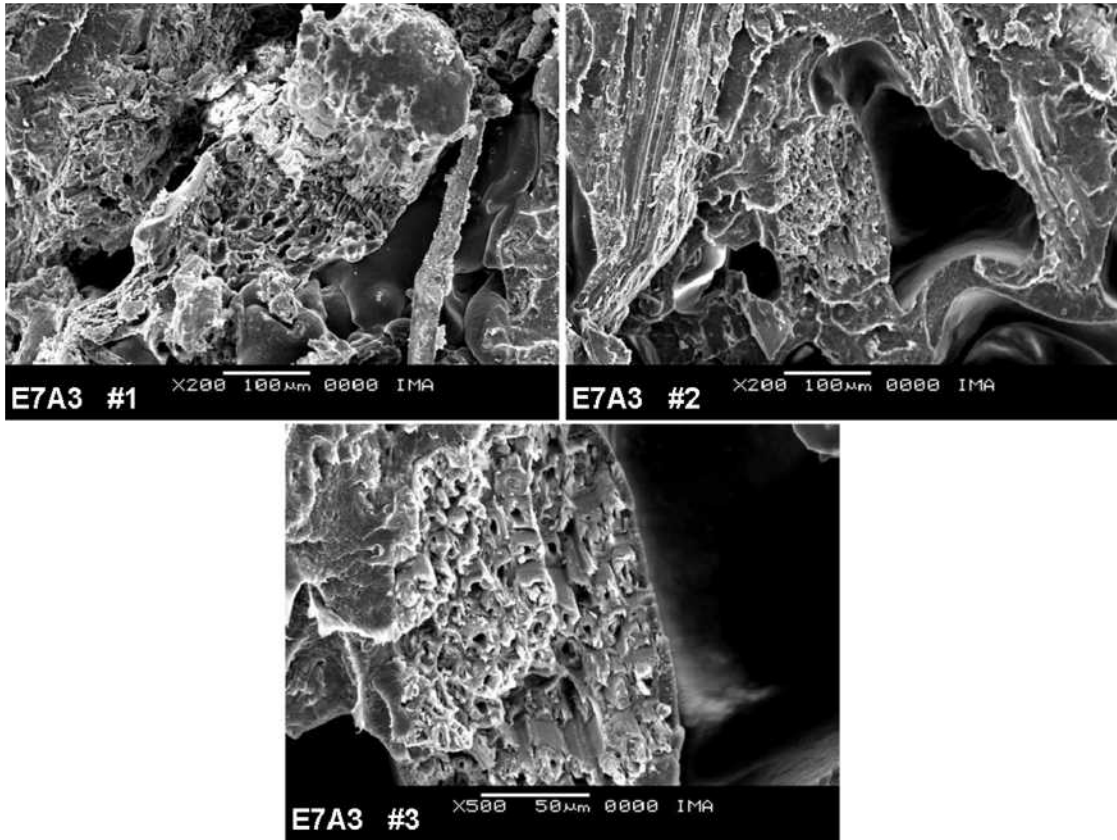


Figura 65 - MEV: compósito E7A3

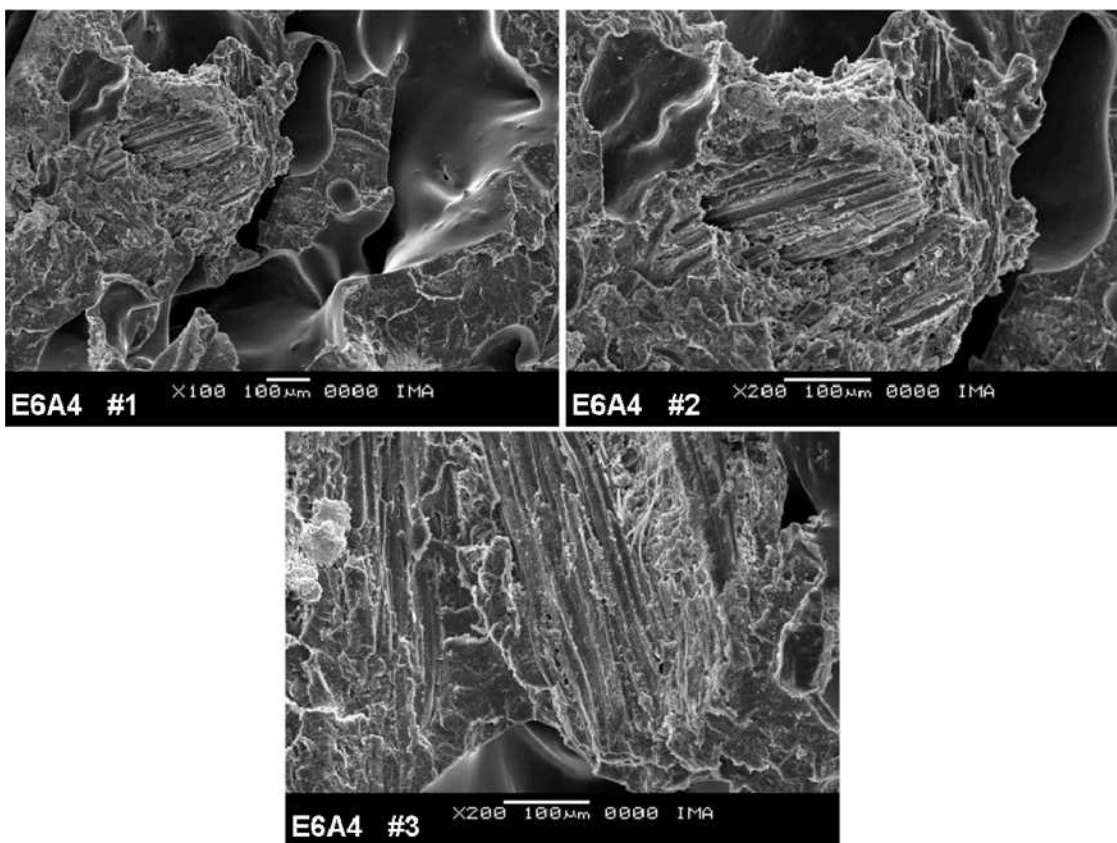


Figura 66 - MEV: compósito E6A4

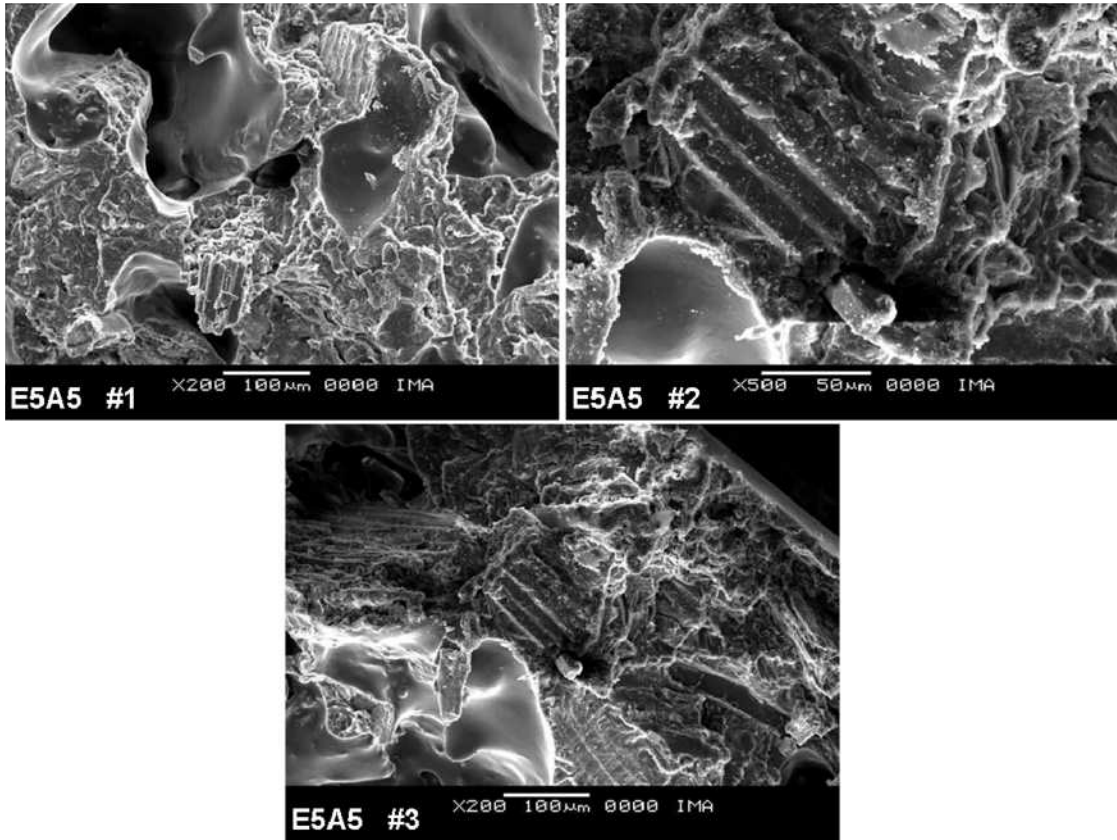


Figura 67 - MEV: compósito E5A5

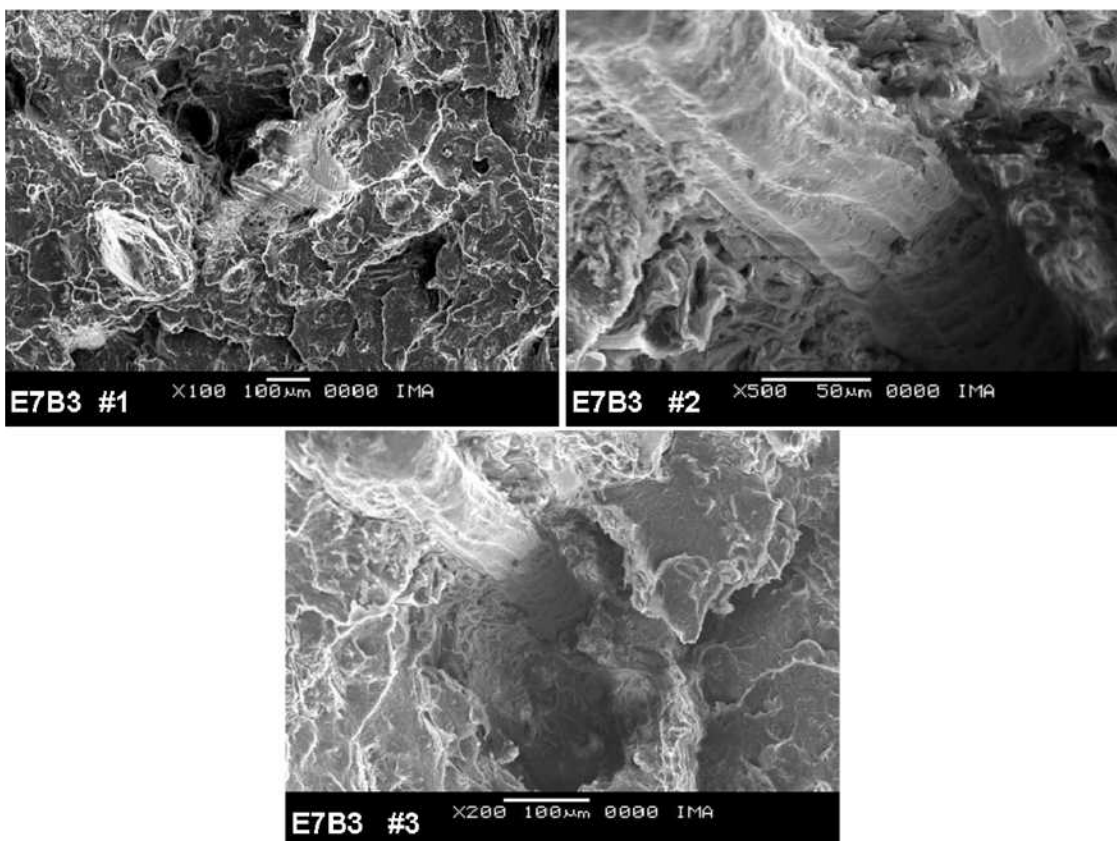


Figura 68 - MEV: compósito E7B3

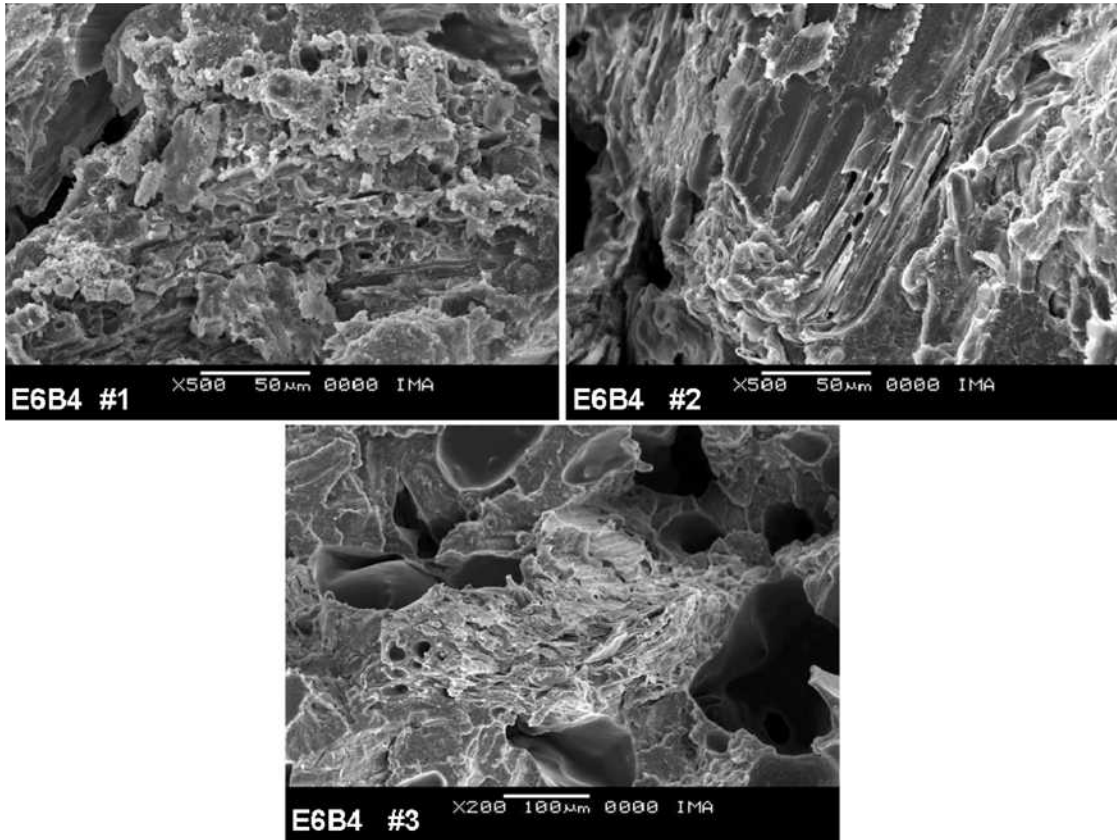


Figura 69 - MEV: compósito E6B4

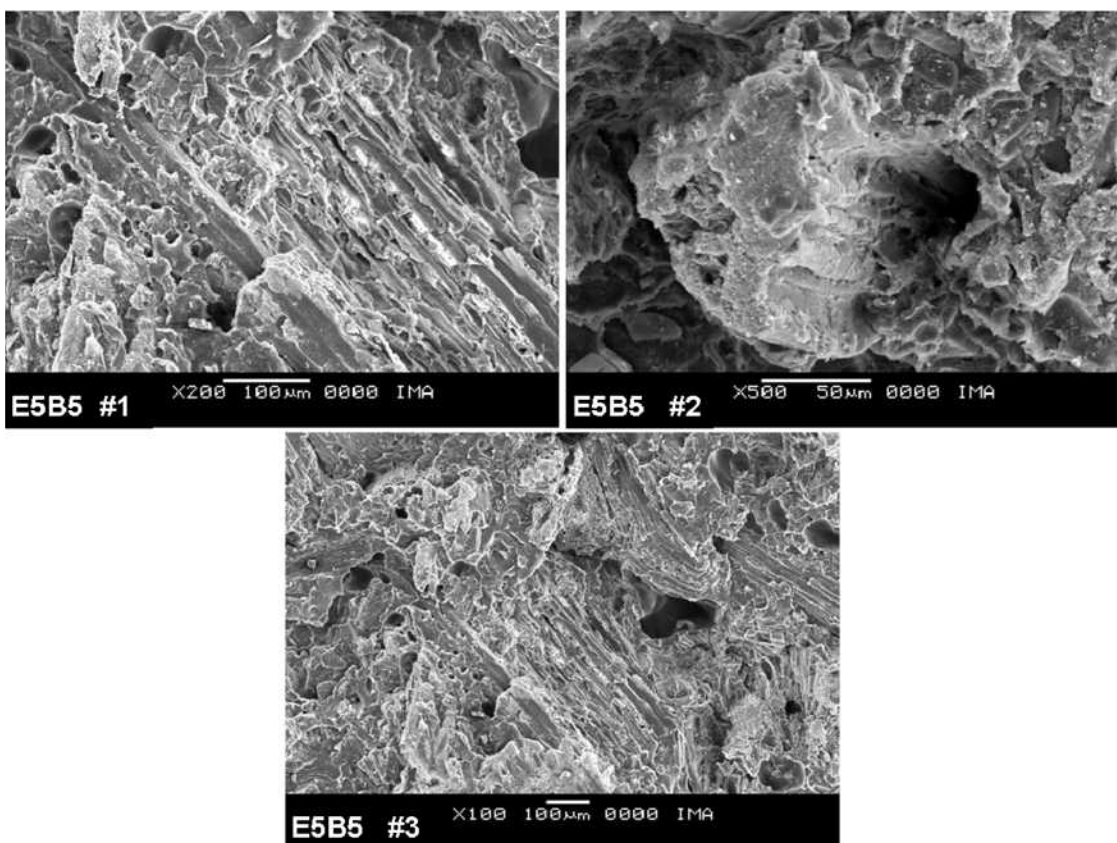


Figura 70 - MEV: compósito E5B5

Os resultados das micrografias de MEV revelam uma tendência predominante de uma boa adesão interfacial carga/matriz polimérica e capacidade de molhamento elevada da matriz polimérica (bom recobrimento da carga) em todos os compósitos. Essa característica alcançada evitou que as fibras fossem sacadas (efeito *pullout*) da matriz polimérica, e, conseqüentemente, foi observado no mecanismo de fratura um número elevado e predominante de quebra das fibras, de ambos os tipos de madeira (exemplo: C5A5 #3), o que confere como resultado, melhores propriedades mecânicas [80]. Essa quebra fibrilar foi observada tanto longitudinalmente (exemplos: C5A5 #2 e E6B4 #2) quanto transversalmente (exemplos: C5B5 #3 e E7A3 #3), onde é possível visualizar vasos e a organização cristalina da celulose (organização fibrilar). Em todas as micrografias o efeito *pullout* foi raramente observado (exemplo: C7A3 #3). Outro fator importante foi a boa dispersão da carga na matriz, uma vez que não foi observada formação de aglomerados, sugerindo uma boa homogeneidade nos compósitos.

Esses resultados sugerem que a serragem, de ambos os tipos de madeira e em ambas as vias de preparo, atuaram como carga reforçadora.

5.2.2. Caracterização térmica

O comportamento térmico dos compósitos estudados nesta Tese foi avaliado por meio de dois tipos de análise: análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura, técnicas essas amplamente utilizadas em trabalhos do gênero, que auxiliam no estudo de parâmetros de processamento a aplicação de produtos.

5.2.2.1. Análise termogravimétrica

A Tabela 18 apresenta os resultados dos estágios de degradação térmica (1° e 2° temperaturas *onset*), o valor das temperaturas de pico obtidas pela DTG (1° e 2° temperaturas de pico DTG) e o total de perda de massa para os compósitos e suas matérias-primas das análises de termogravimetria. As Figuras 71 e 72 apresentam as curvas de perda de massa e DTG para os compósitos e suas matérias-primas, respectivamente.

Tabela 18: Temperaturas *onset*, temperaturas do pico da curva DTG e total de perda de massa para os compósitos e suas matérias-primas.

Amostra	1° Temperatura <i>Onset</i> (°C)	1° Temperatura pico DTG (°C)	2° Temperatura <i>Onset</i> (°C)	2° Temperatura pico DTG (°C)	Total de perda de massa (%)
HIPS	-	-	422,0	443,8	99,8
C7A3	300,9	349,3	413,2	432,5	96,0
C6A4	301,9	348,6	413,3	433,0	93,4
C5A5	302,3	347,7	413,5	435,2	90,8
C7B3	308,8	358,6	412,4	431,7	95,7
C6B4	311,5	359,4	411,0	430,7	94,6
C5B5	309,8	358,2	411,5	431,8	93,3
E7A3	301,1	349,9	418,4	435,4	93,9
E6A4	303,8	347,7	411,4	431,0	93,7
E5A5	305,4	349,9	411,6	431,5	96,4
E7B3	311,5	358,9	412,2	430,8	95,5
E6B4	311,9	357,8	411,9	430,6	98,4
E5B5	312,3	358,3	412,4	432,2	89,9
A	305,8	352,9	-	-	81,1
B	313,6	365,7	-	-	79,0

As análises térmicas de TGA dos compósitos, preparados com ambos os tipos de serragem e via ambos os tipos de preparo, mostram um perfil de decomposição térmica que ocorre em dois estágios principais. Dessa forma, a 1° temperatura *onset* e a 1° temperatura DTG (1° sinal) são relativas a decomposição térmica da fração lignocelulósica e a 2° temperatura *onset* e 2° temperatura DTG (2° sinal) correspondem à decomposição térmica da fase polimérica. Foi observado que a incorporação de carga acentua o decaimento no sinal de decomposição, na curva de perda de massa, correspondente a fração lignocelulósica, aumenta o 1° sinal da DTG (fração lignocelulósica) e diminui e desloca para valores menores de temperatura o sinal DTG referente à fase polimérica. Esse aumento no teor de carga também confere uma leve tendência no aumento da 1° temperatura *onset* (1° estágio de decomposição), relacionado à maior quantidade de material lignocelulósico e propicia um ligeiro aumento na estabilidade térmica, e não é observada uma mudança significativa para a 2° temperatura *onset* (2° estágio de decomposição). As análises da primeira temperatura *onset* e também a 1° temperatura de pico da DTG mostraram que os compostos preparados com a serragem de madeira B apresentam maior temperatura do 1° estágio de degradação em relação aos compósitos preparados com a madeira A, e esse comportamento está relacionado à madeira B possuir maior temperatura de degradação do primeiro

estágio. Foi verificada uma leve tendência na diminuição na perda de massa com o incremento no teor de madeira na formulação dos compósitos, fator este relacionado com a perda de massa das matérias-primas.

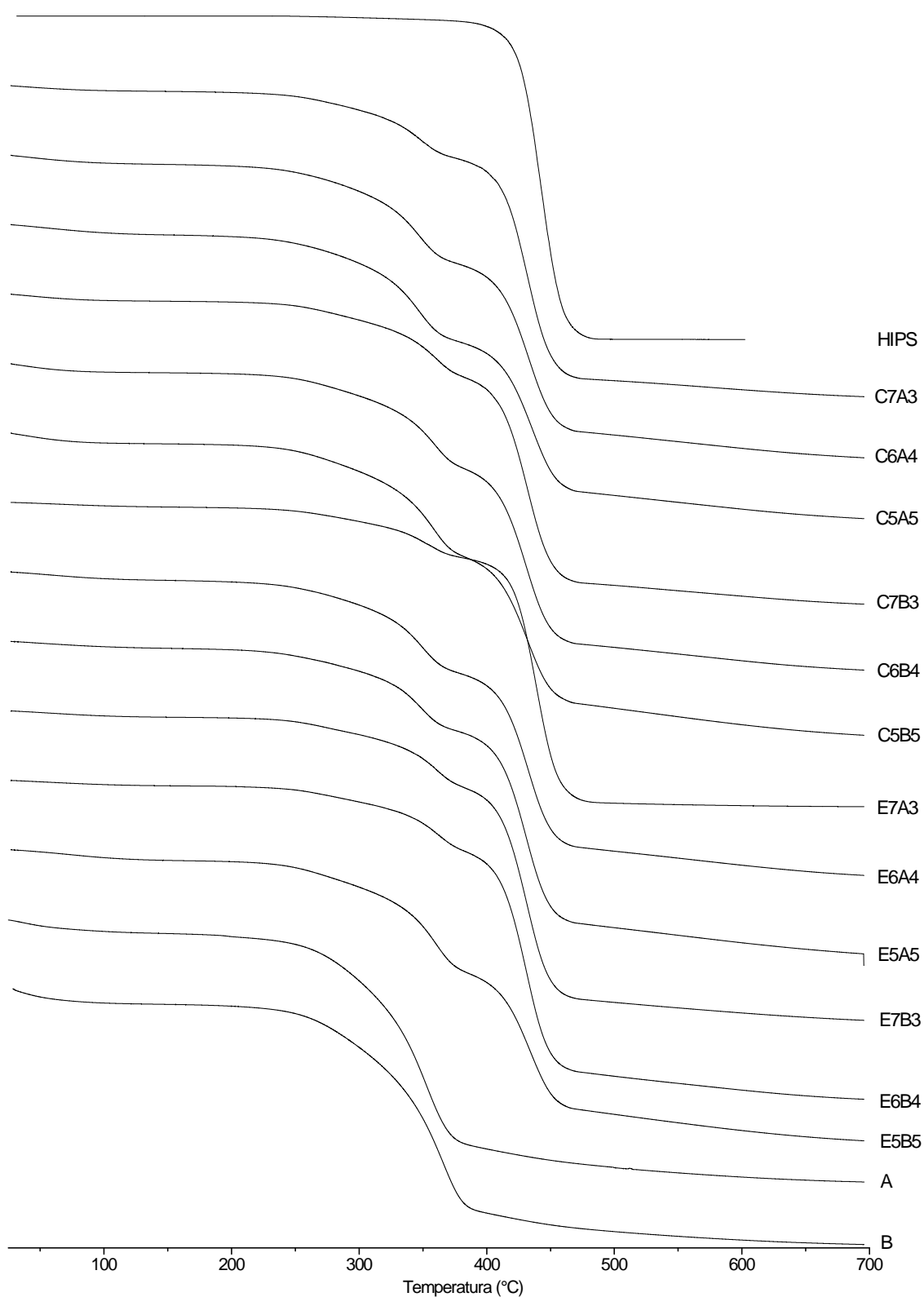


Figura 71 - TGA: curvas de perda de massa para os compósitos e matérias-primas

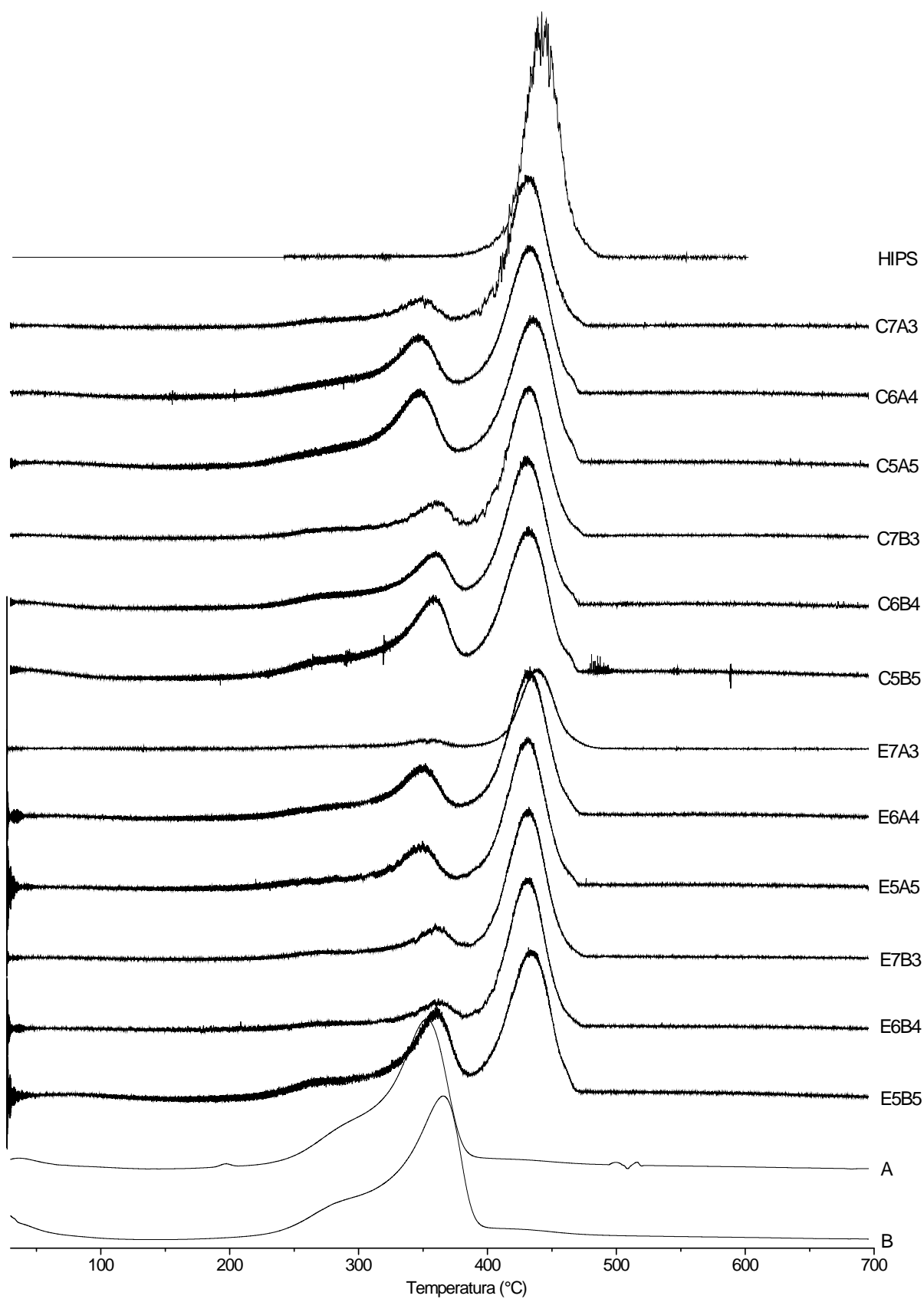


Figura 72 - TGA: curvas DTG para os compósitos e suas matérias-primas

5.2.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

A Tabela 19 apresenta os resultados de temperatura de transição vítrea (T_g) obtidas a partir do *onset* do segundo aquecimento das análises de DSC do polímero HIPS e dos compósitos preparados. A Figura 73 mostra as curvas do segundo aquecimento dessas análises na escala em que essa transição ocorreu.

Tabela 19: Temperatura de transição vítrea para os compósitos e polímero HIPS

Preparo	Tipo de Madeira	Proporção Polímero/Madeira	Código da Amostra	T_g (<i>onset</i> - °C)
		100/0	HIPS	100,4
Câmara de Mistura	Madeira A	70/30	C7A3	100,6
		60/40	C6A4	101,3
		50/50	C5A5	100,8
	Madeira B	70/30	C7B3	101,9
		60/40	C6B4	102,1
		50/50	C5B5	100,9
Extrusora	Madeira A	70/30	E7A3	103,0
		60/40	E6A4	101,3
		50/50	E5A5	101,8
	Madeira B	70/30	E7B3	103,2
		60/40	E6B4	101,8
		50/50	E5B5	101,7

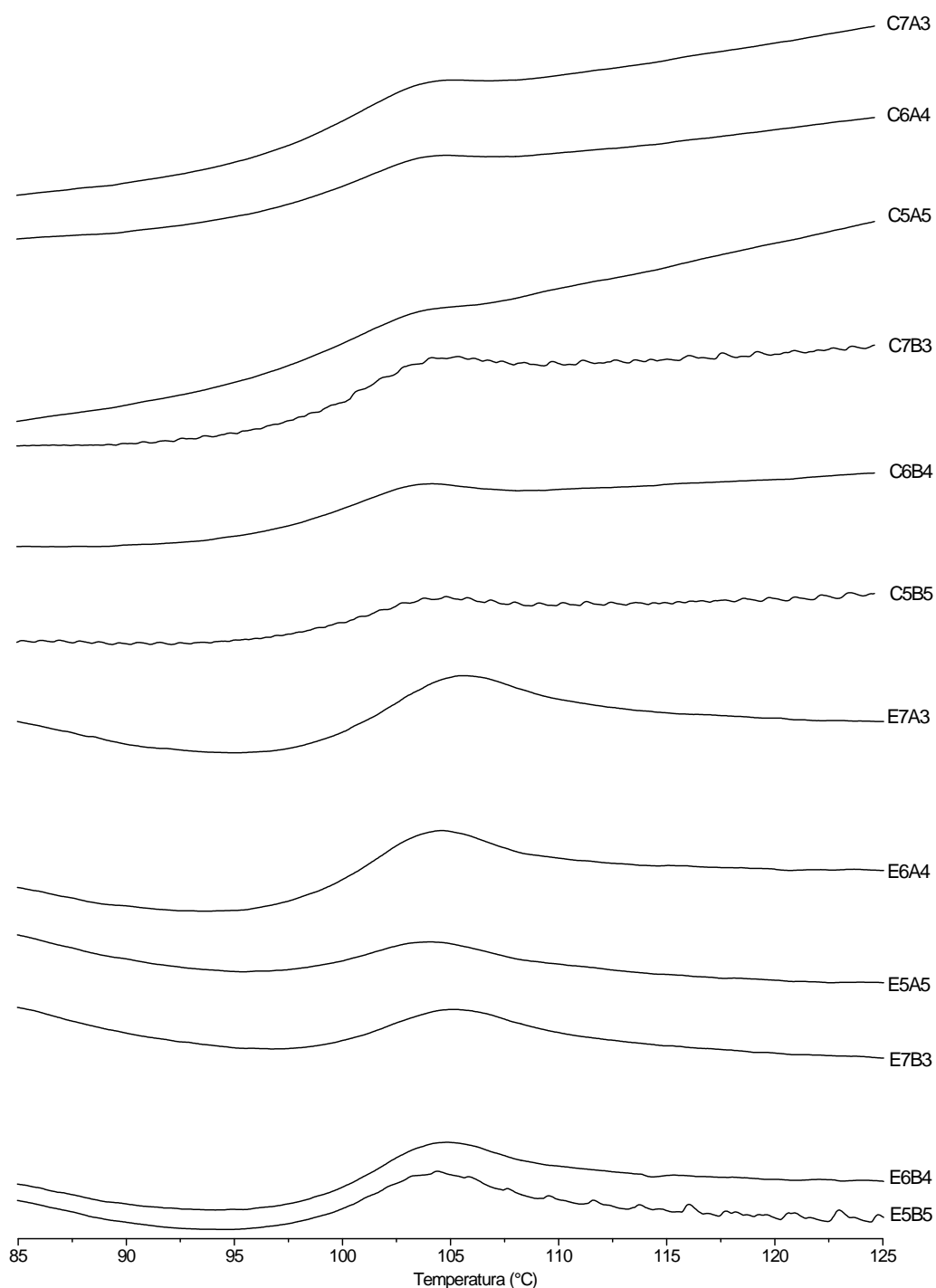


Figura 73 - DSC: curvas do segundo aquecimento das serragens de madeira A e B e polímero HIPS

Os resultados das análises de DSC revelam que não houve diferenças significativas no valor de Tg do polímero virgem para a Tg encontrada nas análises dos compósitos, para ambos os tipos de madeira e em ambos os tipos de preparo. Apesar dos valores variarem de 100,6 °C a 103,2 °C, o desvio padrão característico

do equipamento onde foram realizadas as análises é de ± 2 °C, não permitindo observar tendências.

5.2.3. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de materiais definem suas aplicações e em compósitos plástico-madeira são parâmetros que auxiliam no entendimento de características que vão desde adesão interfacial entre matriz/carga até o estudo de viabilidade de produção em escala.

As propriedades mecânicas avaliadas neste estudo foram: resistência à tração, à flexão e ao impacto.

5.2.3.1. Resistência à tração

O ensaio de tração é um ensaio mecânico que traz informações do comportamento do material quando submetido a uma força de estiramento. Os parâmetros avaliados neste ensaio foram: módulo de elasticidade, resistência à tração (tensão máxima) e alongamento na tensão máxima. Estes parâmetros obtidos para os compósitos e HIPS estão dispostos na Tabela 20. As Figuras 74, 75 e 76 apresentam os resultados de módulo elástico, resistência à tração e alongamento na tensão máxima, respectivamente.

Tabela 20: Resultados de módulo elástico, resistência à tração e alongamento na tensão máxima para os compósitos e HIPS expostos ao ensaio de tração

Preparo	Tipo de Madeira	Proporção Polímero/Madeira	Código da Amostra	Módulo Elástico (Mpa)	Resistência à Tração (Mpa)	Alongamento (%)
		100/0	HIPS	1304 ±11	24,04 ±0,20	21,95 ±0,55
Câmara de Mistura	Madeira A	70/30	C7A3	2090 ±19	24,34 ±0,71	1,54 ±0,05
		60/40	C6A4	2509 ±34	27,85 ±0,54	1,58 ±0,05
		50/50	C5A5	2708 ±36	25,66 ±0,57	1,27 ±0,08
	Madeira B	70/30	C7B3	2187 ±26	25,62 ±0,30	1,43 ±0,05
		60/40	C6B4	2495 ±40	28,52 ±0,14	1,44 ±0,08
		50/50	C5B5	2550 ±44	26,30 ±0,34	1,37 ±0,10
Extrusora	Madeira A	70/30	E7A3	1649 ±106	21,79 ±0,42	1,62 ±0,05
		60/40	E6A4	1888 ±39	21,42 ±0,27	1,56 ±0,09
		50/50	E5A5	2067 ±46	21,00 ±0,67	1,27 ±0,04
	Madeira B	70/30	E7B3	1889 ±44	22,50 ±0,33	1,49 ±0,05
		60/40	E6B4	2124 ±22	21,91 ±0,54	1,51 ±0,04
		50/50	E5B5	2075 ±19	21,82 ±0,50	1,26 ±0,03

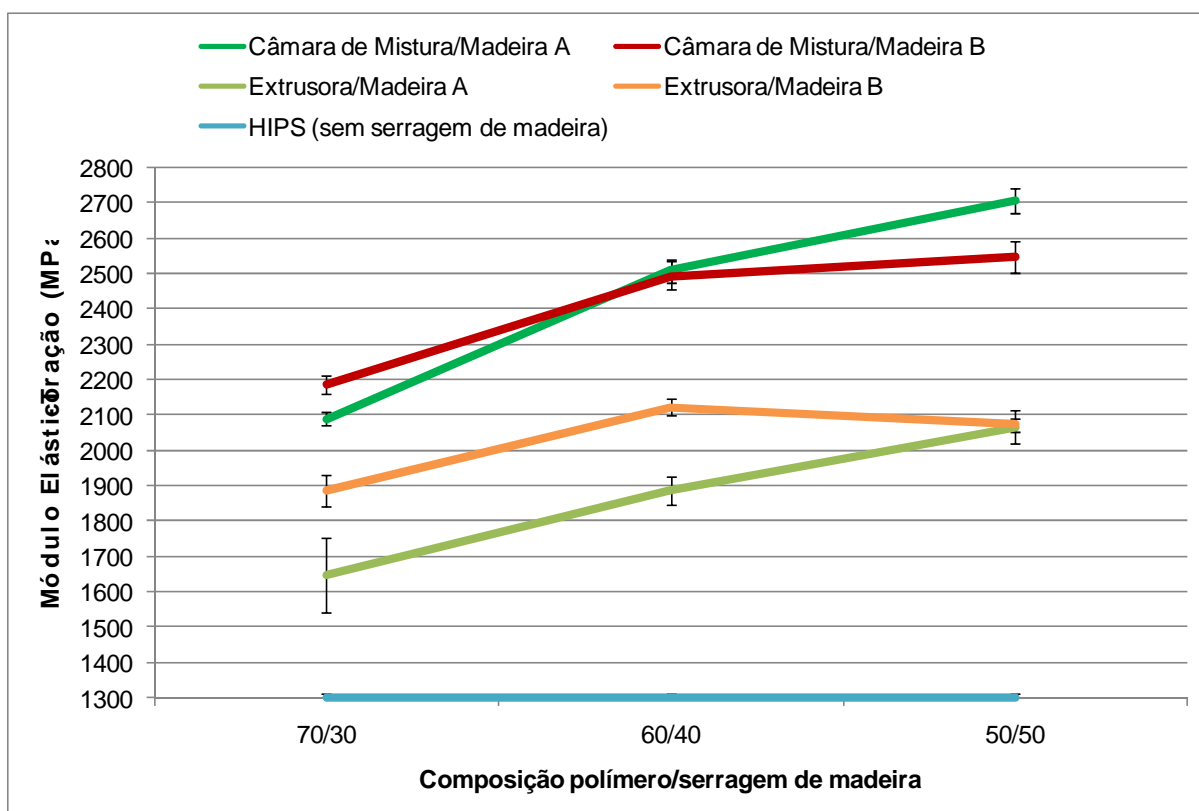


Figura 74 - Módulo de Elasticidade dos compósitos e HIPS expostos a ensaio de tração

A avaliação do módulo elástico mostra que todos os compósitos apresentam valores superiores de módulo elástico comparados ao polímero virgem. Existe uma tendência de aumento significativo do módulo elástico de tração dos compósitos com a incorporação de madeira, em ambos os tipos, mostrando um aumento de rigidez. Esse comportamento, já esperado, é atribuído ao fato de a madeira apresentar módulo elástico característico elevado (na ordem de 10 GPa). O polímero HIPS apresentou módulo elástico na ordem de 1,3 GPa.

Foi observado que os compósitos preparados via extrusão apresentam valores inferiores de módulo elástico comparados aos compósitos preparados via câmara de mistura. Como a adição de cargas lignocelulósicas diminui a capacidade de deformação dentro da zona de deformação elástica, o módulo elástico é sensível à dispersão da carga na matriz polimérica. Dessa forma, esse resultado de maior módulo elástico, encontrado nos compósitos preparados via câmara de mistura, pode indicar uma dispersão ligeiramente mais eficaz neste método de preparo ou ainda, que o preparo via extrusão provocar uma orientação na carga lignocelulósica. Neste caso, os compósitos preparados via câmara de mistura apresentam uma anisotropia na direção da carga. Os compósitos preparados com a madeira B apresentaram uma tendência de estabilização dos valores de módulo elástico entre as composições com 40 e 50% de teor de carga, em ambos os tipos de preparo, que pode ser atribuído o alto teor de carga lignocelulósica unido com a maior razão de aspecto (ou L/D) dessa madeira.

Os resultados de resistência à tração mostram que os compósitos preparados via câmara de mistura apresentam valores superiores de resistência à tração comparado aos resultados do HIPS, e este, apresenta valores maiores quando comparado aos resultados dos compósitos preparados via extrusão. Como a resistência à tração é dependente da adesão interfacial entre matriz/carga, esses resultados evidenciam que o processo de preparo via câmara de mistura foi mais efetiva no que diz respeito à adesão interfacial. De forma análoga, o aumento no teor de serragem causa uma leve diminuição nos valores de resistência à tração para os compósitos preparados via extrusão, para ambos os tipos de madeira.

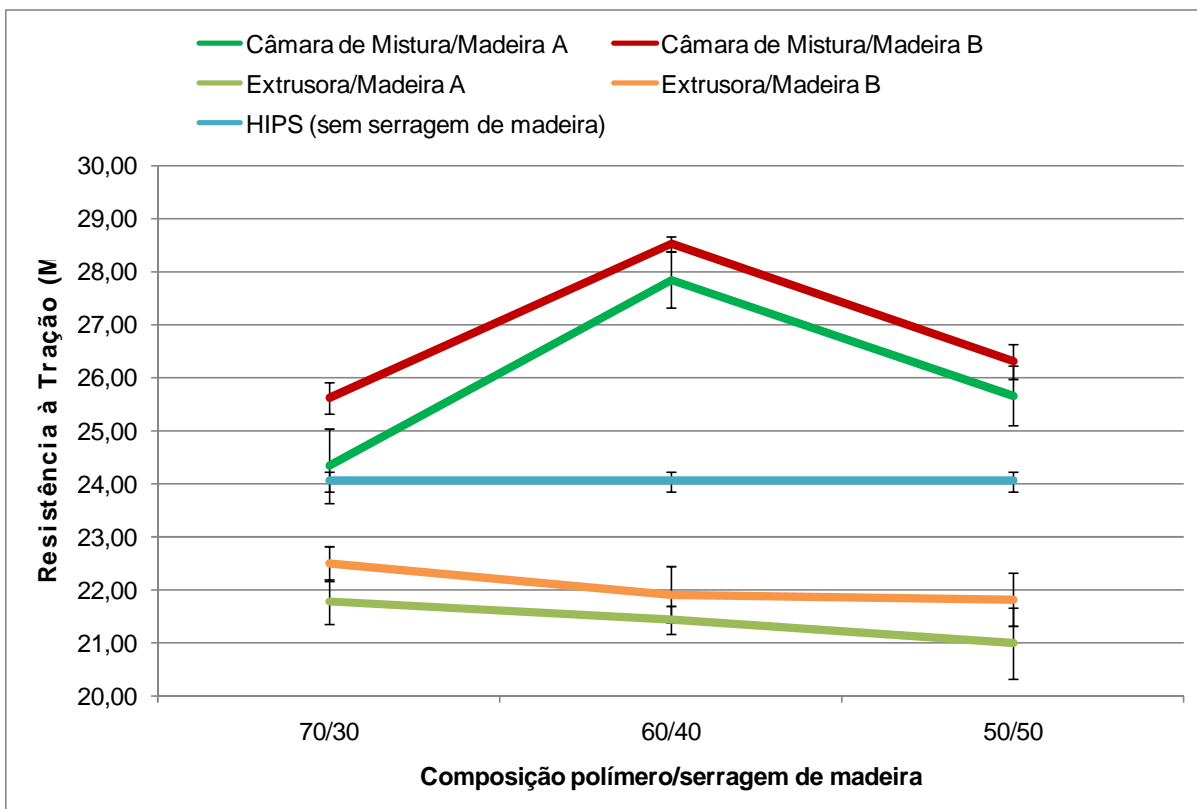


Figura 75 - Resistência à Tração dos compósitos e HIPS

Verificou-se, ainda, que os compósitos preparados via câmara de mistura com teor de serragem de 40%, para ambos os tipos de madeira, apresentam os maiores valores de resistência à tração, indicando que este teor de serragem está próximo a valores máximos ideais quando essa propriedade é altamente requisitada.

Os resultados mostram que há uma tendência nos valores de resistência à tração dos compósitos preparados com a madeira B serem ligeiramente maiores que os obtidos com a madeira A, em todas as composições e em ambos os tipos de preparo. Dessa forma, é verificado que há uma ligeira melhor adesão interfacial nos compósitos preparados com a madeira B, que pode ser atribuído a: composição química/estrutural diferente entre as madeiras; e diferença na distribuição granulométrica, em que a madeira B apresenta maior razão de aspecto (ou L/D).

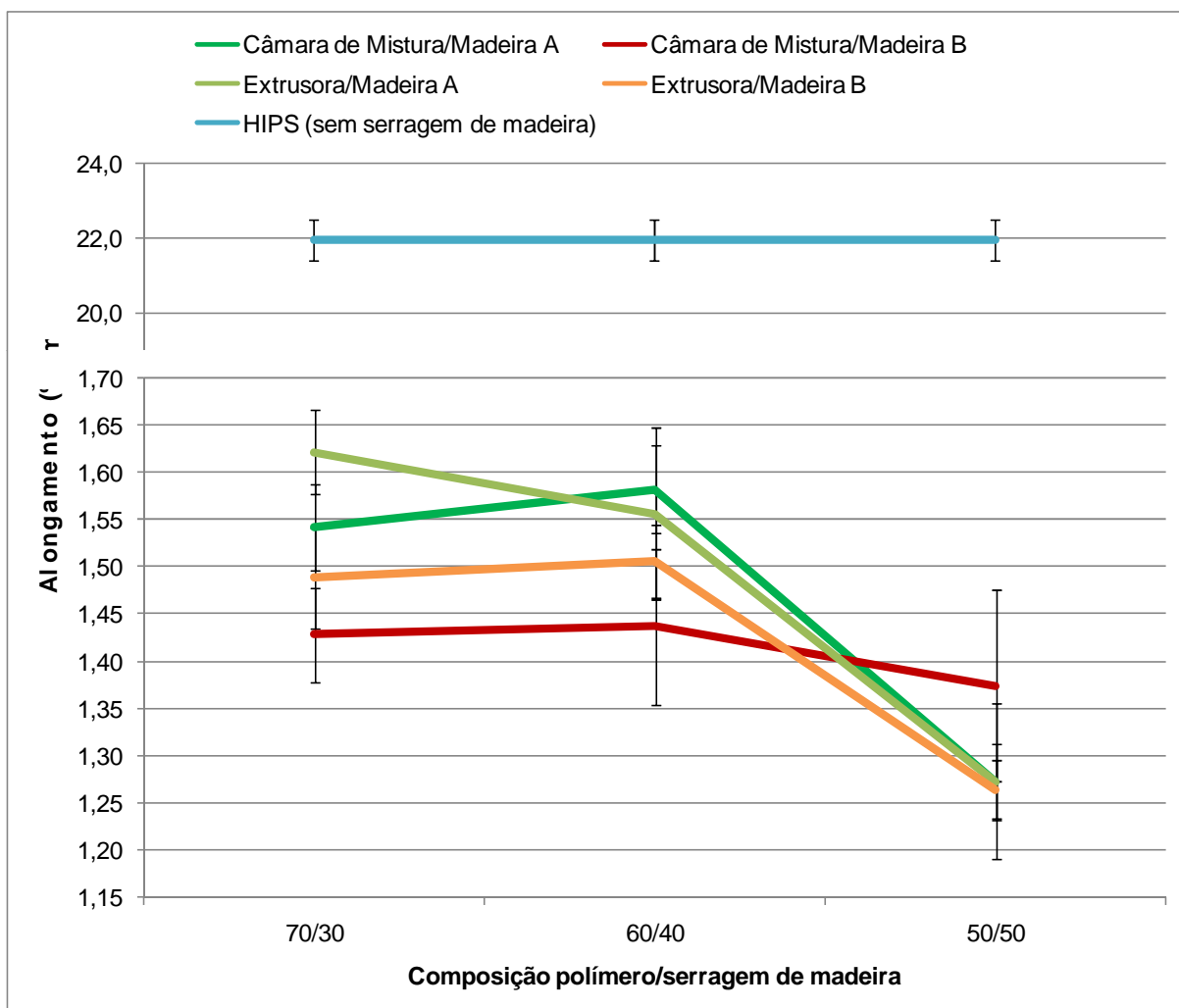


Figura 76 - Alongamento na Tensão Máxima dos compósitos e HIPS expostos a ensaio de tração

Como esperado, os resultados de alongamento na tensão máxima para o polímero (~22%) é acentuadamente superior aos valores encontrados para os compósitos (entre 1,2% e 1,7%). Foi verificado que a adição de carga lignocelulósica causa uma redução na ductibilidade da matriz polimérica, devido ao aumento de rigidez que esta adição propicia. Esses resultados ratificam os encontrados na avaliação do módulo elástico. É possível verificar também que a adição de serragem de madeira, de ambos os tipos e em ambos os métodos de preparo, causa uma diminuição no alongamento no ensaio de tração. Devido ao alto desvio padrão encontrado, não é possível fazer considerações mais precisas sobre esses resultados.

5.2.3.2. Resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão avalia a resistência do material quando submetido a uma força que impele este a flexionar. Os parâmetros avaliados neste ensaio foram módulo elástico, resistência à flexão (tensão máxima) e alongamento na tensão máxima. Estes parâmetros obtidos para os compósitos e HIPS estão dispostos na Tabela 21. As Figuras 77, 78 e 79 apresentam os resultados de módulo elástico, resistência à flexão e alongamento na tensão máxima, respectivamente.

Tabela 21: Resultados de módulo elástico, resistência à flexão e alongamento na tensão máxima para os compósitos e HIPS expostos ao ensaio de flexão

Preparo	Tipo de Madeira	Proporção Polímero/Madeira	Código da Amostra	Módulo Elástico (Mpa)	Resistência à Flexão (Mpa)	Alongamento (%)	
Câmara de Mistura	Madeira A	100/0	HIPS	1627 ±37	39,13 ±0,19	3,84 ±0,05	
		70/30	C7A3	1924 ±27	28,13 ±0,39	2,10 ±0,07	
		60/40	C6A4	2045 ±20	27,93 ±0,57	1,93 ±0,04	
		50/50	C5A5	2215 ±36	26,19 ±0,23	1,68 ±0,03	
	Madeira B	70/30	C7B3	1989 ±50	26,49 ±0,36	1,89 ±0,05	
		60/40	C6B4	2621 ±68	26,31 ±0,30	1,89 ±0,04	
		50/50	C5B5	2899 ±60	24,19 ±0,58	1,59 ±0,05	
	Extrusora	Madeira A	70/30	E7A3	1727 ±44	24,27 ±0,68	2,64 ±0,09
			60/40	E6A4	1908 ±32	24,73 ±0,21	1,95 ±0,03
50/50			E5A5	2300 ±30	25,78 ±0,71	1,90 ±0,07	
Madeira B		70/30	E7B3	1907 ±55	21,53 ±0,36	2,46 ±0,12	
		60/40	E6B4	2158 ±37	23,95 ±0,41	2,11 ±0,04	
		50/50	E5B5	2582 ±63	25,18 ±0,13	1,88 ±0,03	

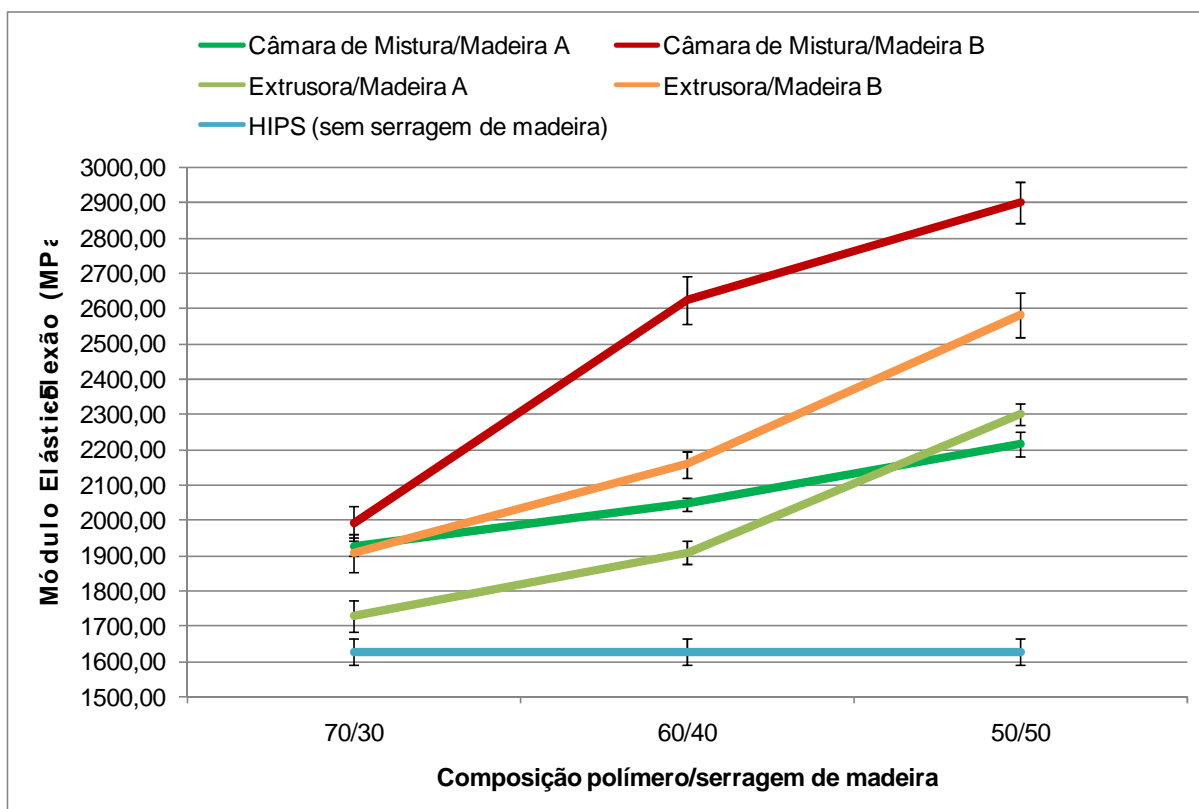


Figura 77 - Módulo de Elasticidade dos compósitos e HIPS expostos a ensaio de flexão

A análise dos resultados do módulo elástico do ensaio de flexão mostra que a incorporação e incremento no teor de material lignocelulósico causam um aumento expressivo no módulo elástico dos compósitos com ambos os tipos de serragem e em ambos os tipos de preparo, e esses compósitos apresentam valores de módulo superiores ao encontrado para o polímero HIPS. Esse comportamento corrobora os resultados obtidos no ensaio de resistência à tração, e da mesma forma, eram previstos. Como explicado anteriormente, há um crescente aumento de rigidez do material conforme a adição de material lignocelulósico.

Os resultados apontam que a madeira do tipo B, em ambos os tipos de preparo, apresenta um maior módulo elástico, comparado com os resultados da amostra A. Esse resultado pode ser atribuído a constituição química e/ou mostra que essa propriedade é dependente da dispersão granulométrica e resultados melhores são obtidos com a madeira que possui maior razão de aspecto (madeira B). Essa diferença de valores de módulo elástico é acentuada nos compósitos em que o teor

de carga é maior, evidenciando os compósitos que possuem 50% de serragem de madeira.

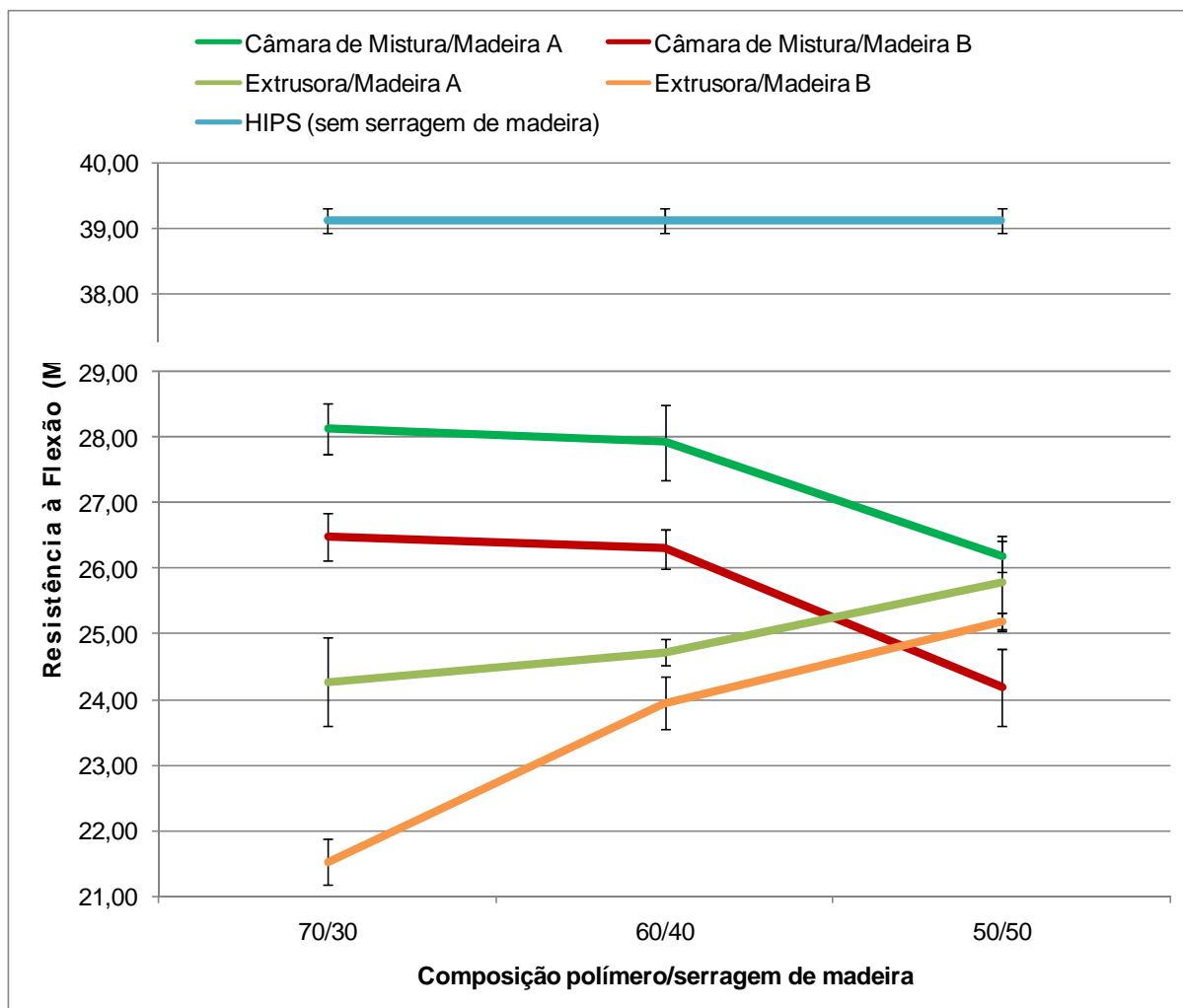


Figura 78 - Resistência à Flexão dos compósitos e HIPS

Os resultados de resistência à flexão mostram que o polímero HIPS apresenta valores maiores deste parâmetro quando comparado aos compósitos. Foi observado que os compósitos da madeira A apresentam valores superiores aos compósitos preparados com a madeira B, e esse comportamento pode ser atribuído a diferença de valores de densidade, composição química ou ainda a diferença de distribuição granulométrica. Foi observado, ainda, uma ligeira tendência de diminuição de resistência à flexão para composições até 40% de carga para os compósitos preparados via câmara de mistura, para ambos os tipos de madeira, e uma diminuição acentuada para composição com 50%, mostrando que a composição máxima ideal desse sistema de preparo está na composição de até

40%. Como o modo de preparo via extrusora apresenta um crescente aumento nos valores de resistência à flexão conforme a adição de carga há uma indicação de que esse comportamento pode ser atribuído a características de orientação da carga, obtida quando o material é forçado a passar pela matriz/cabeçote da extrusora (essa orientação não ocorre no preparo via câmara de mistura). Neste caso, os valores dos compósitos, com 50% de serragem, preparados via extrusão apresentam valores superiores aos do compósito preparado via câmara de mistura com a madeira B.

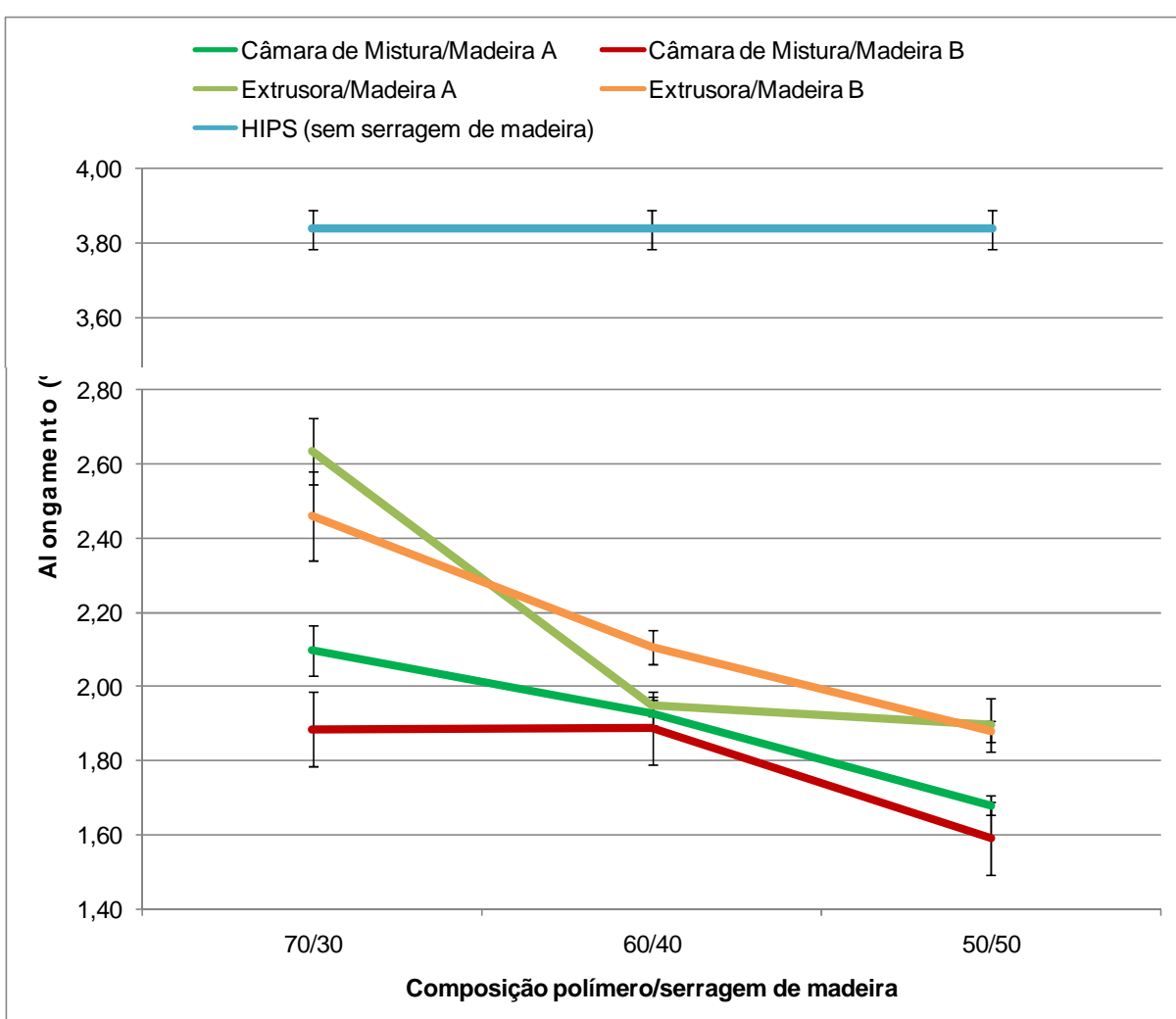


Figura 79 - Alongamento na Tensão Máxima dos compósitos e HIPS expostos a ensaio de flexão

De forma análoga aos resultados encontrados com alongamento na tensão máxima do ensaio de tração, os resultados de alongamento na tensão máxima do ensaio de flexão seguem a mesma tendência, isto é, valores de alongamento do

polímero superiores aos dos compósitos e o acréscimo no teor de serragem de madeira causa diminuição no alongamento na tensão máxima.

5.2.3.3. Resistência ao impacto

Os valores de resistência ao impacto estão relacionados com a capacidade do material em absorver energia em um rápido instante. A Tabela 22 e a Figura 80 apresentam os resultados desse ensaio de resistência ao impacto.

Tabela 22: Resultados de resistência ao impacto para os compósitos e HIPS

Preparo	Tipo de Madeira	Proporção Polímero/ Madeira	Código da Amostra	Resistência ao Impacto (J/m)
		100/0	HIPS	87,70 ±1,17
Câmara de Mistura	Madeira A	70/30	C7A3	17,53 ±0,64
		60/40	C6A4	12,53 ±0,48
		50/50	C5A5	10,74 ±0,38
	Madeira B	70/30	C7B3	17,04 ±0,59
		60/40	C6B4	14,83 ±0,76
		50/50	C5B5	12,63 ±0,83
Extrusora	Madeira A	70/30	E7A3	29,38 ±0,86
		60/40	E6A4	20,23 ±0,48
		50/50	E5A5	20,73 ±0,51
	Madeira B	70/30	E7B3	33,12 ±0,83
		60/40	E6B4	24,91 ±0,75
		50/50	E5B5	26,44 ±0,73

Os resultados do ensaio de resistência ao impacto mostram que o aumento no teor de serragem, para ambos os tipos de madeiras, causa uma diminuição na capacidade de dissipação rápida de energia do material. Dessa forma, essa característica provoca uma diminuição na tenacidade do material com a incorporação de carga tornando os compósitos mais frágeis. Esse comportamento era esperado e pode ser atribuído aos seguintes fatores: intermitência de adesão na interface matriz/carga, formando possíveis caminhos para propagação de trincas; a madeira por ser um material rígido altera mecanismos de dissipação de energia e

tenacidade da matriz polimérica; e o incremento de madeira causa descontinuidade da matriz polimérica, prejudicando o mecanismo de dissipação de energia.

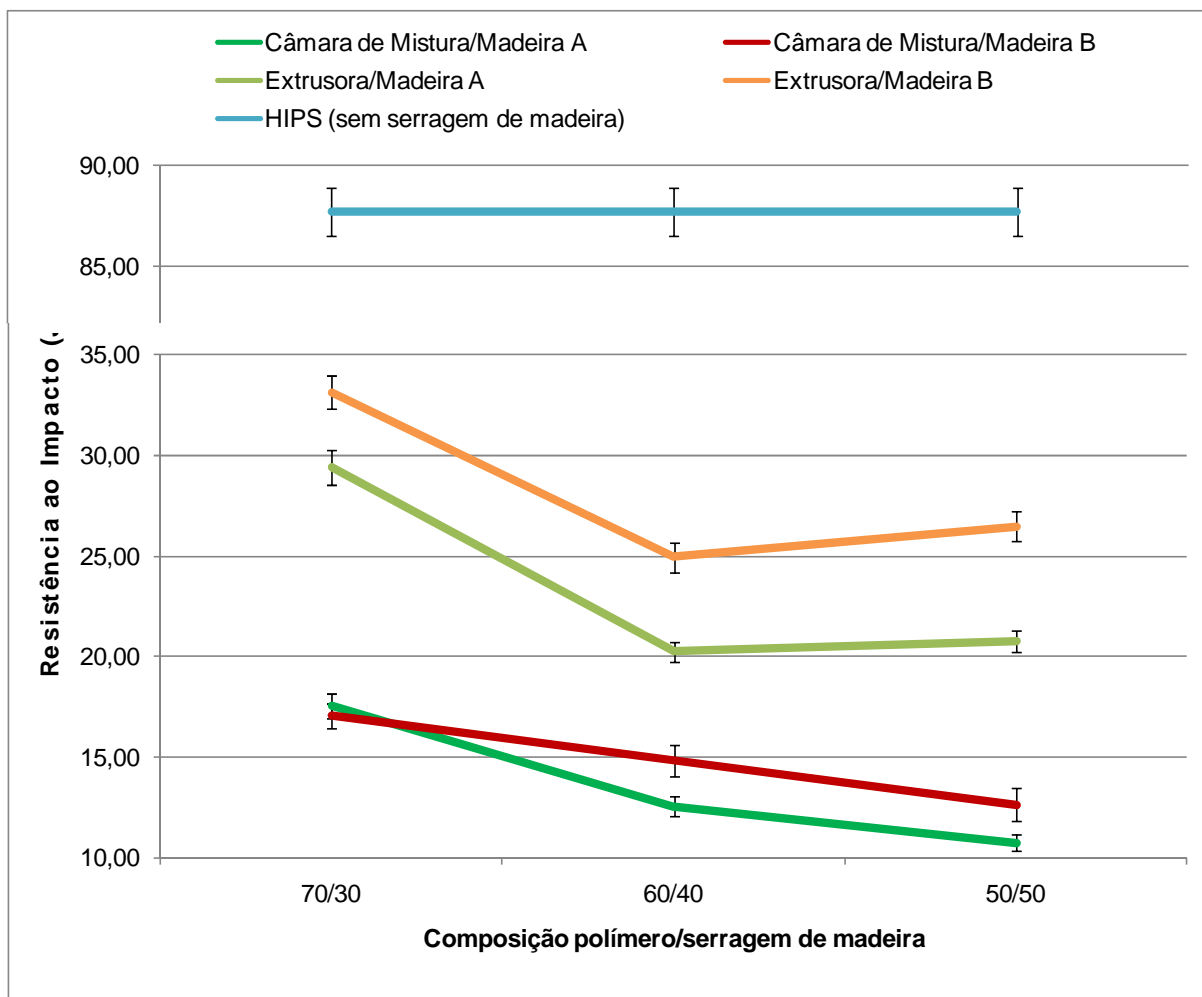


Figura 80 - Resistência ao impacto dos compósitos e HIPS

O HIPS é um copolímero de poliestireno e polibutadieno produzido justamente para apresentar valores superiores de resistência ao impacto que o poliestireno. O polibutadieno é um elastômero que disperso na matriz polimérica do poliestireno atua como um auxiliar de dissipação de energia, característica esta padrão de elastômeros. Dessa forma, nos ensaios de impacto o HIPS apresentou o valor mais elevado de resistência ao impacto (87,7 J/m). Os resultados de resistência ao impacto dos compósitos apresentaram duas tendências: compósitos preparados por extrusão apresentaram valores maiores de resistência comparados com os compósitos preparados via câmara de mistura; e os compósitos preparados com a serragem de madeira B apresentam valores de resistência maiores que os

compósitos preparados com a serragem de madeira A - com exceção das composições com 30% de carga, em que se deve considerar valores semelhantes devido a barra de desvio padrão. Os valores superiores de resistência ao impacto encontrados nos compósitos preparados via extrusão podem ser atribuídos a características de densidade e/ou orientação da carga, obtida quando o material é forçado a passar pela matriz/cabeçote da extrusora (essa orientação não ocorre no preparo via câmara de mistura) ou ainda a diferença de efetividade no processo de dispersão da serragem na matriz polimérica. Já o fato da madeira B apresentar valores superiores de resistência ao impacto, comparado a madeira A, pode ser atribuído a diferença de composição química/estrutural entre as madeiras e/ou a diferença na razão de aspecto ou L/D (superior na madeira B) ou ainda a orientação da serragem de madeira B ocorrer em maior proporção que a madeira A (L/D maior em B) quando o material é forçado a passar pela matriz/cabeçote da extrusora. É possível observar ainda que os compósitos preparados via extrusão apresentam uma queda significativa de resistência ao impacto, em ambos os tipos de madeira, nas frações de 30% para 40% e tendem a estabilizar em valores semelhantes com teor de madeira de 50%. Esse comportamento pode ser atribuído a maior quantidade de polímero destes compósitos e também a uma possível menor adesão interfacial nestes.

5.2.4. RMN no estado sólido

A caracterização por RMN no estado sólido se deu em espectrômetros de alto e baixo campo. As análises de MAS e CPMAS foram realizadas em espectrômetro de 400 MHz e a determinação dos tempos de relaxação T_{1H} e T_{2H} foram realizadas em espectrômetro de 23 MHz.

5.2.4.1. RMN em campo magnético de alta potência - 400 MHz

As análises de RMN de ^{13}C , pela utilização das técnicas MAS e CPMAS, realizadas para os compósitos estudados são mostradas nas seções posteriores.

5.2.4.1.1. MAS

As análises de MAS foram realizadas empregando a condição de intervalo de reciclo curto (0,3 s), visando a detecção de domínios de alta mobilidade; uma vez que os sistemas investigados apresentam heterogeneidade, assim como, o próprio HIPS. O espectro da Figura 81 apresenta o espectro de MAS do compósito preparado via extrusão com 50% de teor de serragem de madeira A (E5A5). Nesse espectro, apenas os sinais dos carbonos que pertencem à região de alta mobilidade do HIPS, polibutadieno, foram detectados: os sinais dos carbonos assinalados como *P7* (*cis* e *trans*) e *P8* se evidenciaram. O mesmo padrão foi observado para os demais compósitos e o polímero puro.

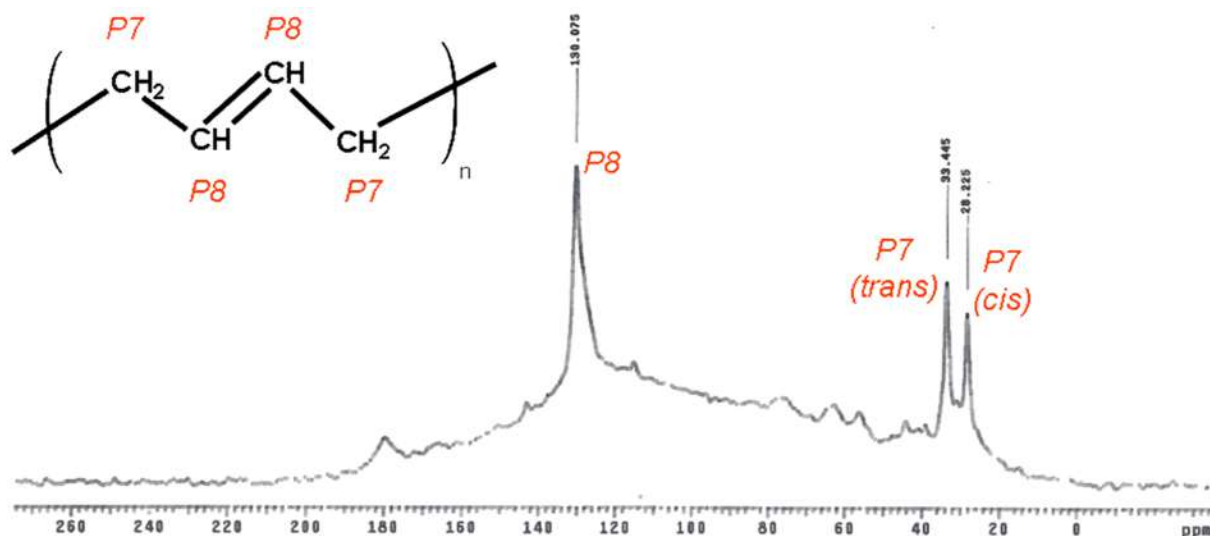


Figura 81 - Espectros de RMN de ^{13}C MAS para o compósito E5A5

5.2.4.1.2. CPMAS

As Figuras 82 a 85 mostram os espectros das análises CPMAS para os compósitos preparados em câmara de mistura e extrusora com as serragens dos tipos A e tipo B, para todas as composições. Os espectros das matérias-primas utilizadas bem como as fórmulas estruturais simplificadas predominantes foram anexados com a finalidade de facilitar comparação e análise dos espectros.

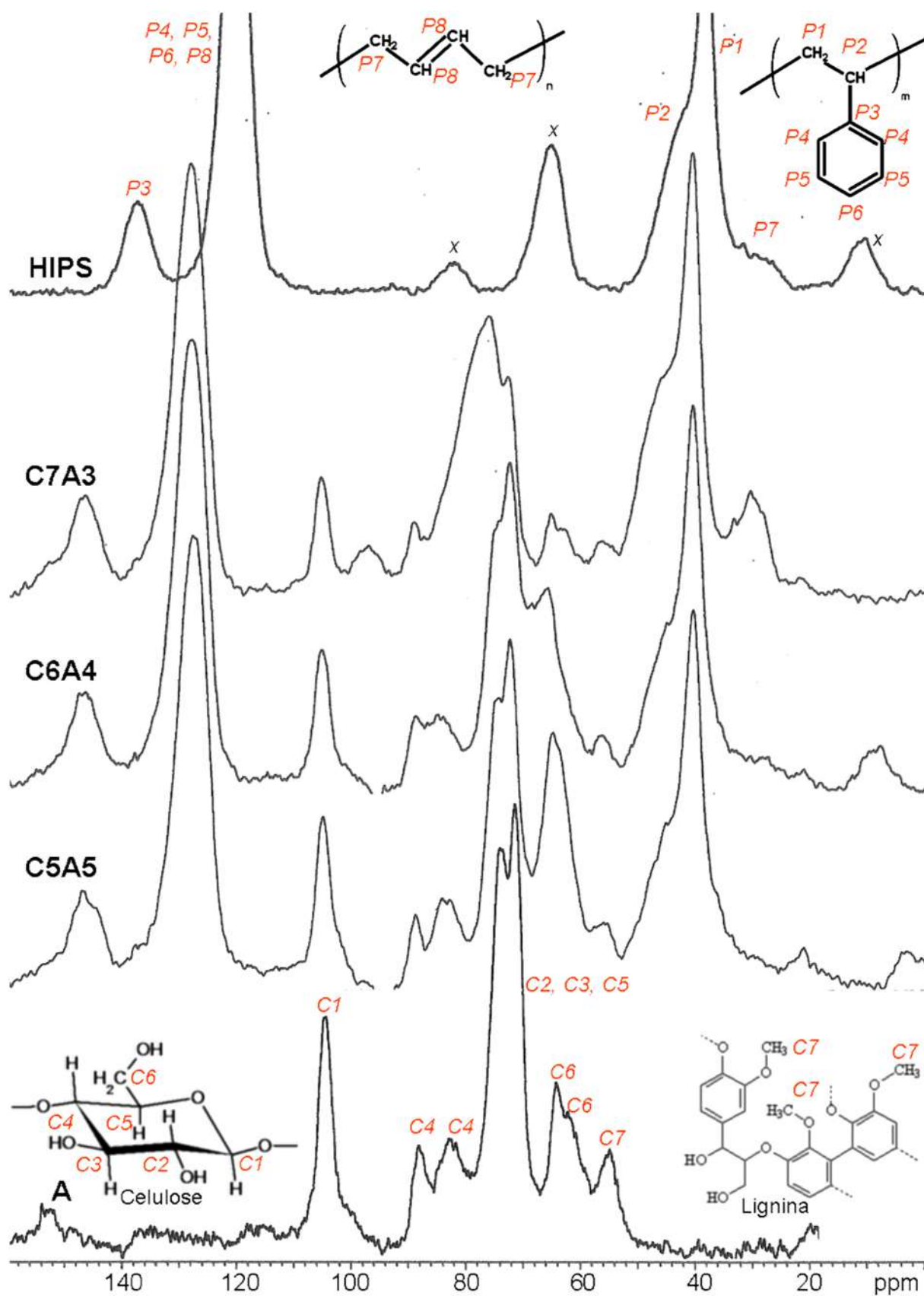


Figura 82 - Espectros de RMN de ^{13}C CPMAS para os compósitos C7A3, C6A4 e C5A5 e suas matérias-primas

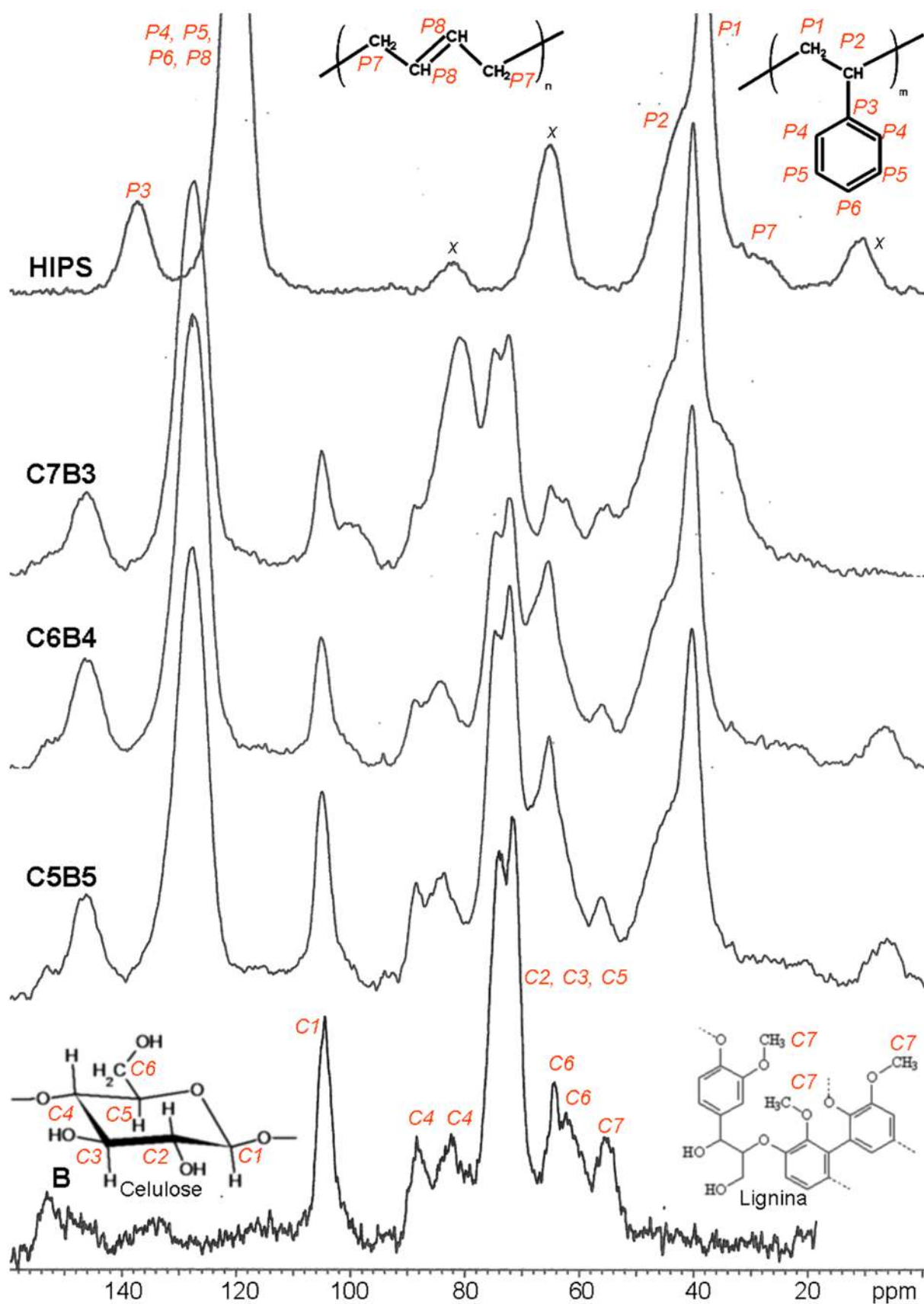


Figura 83 - Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para os compósitos C7B3, C6B4 e C5B5 e suas matérias-primas

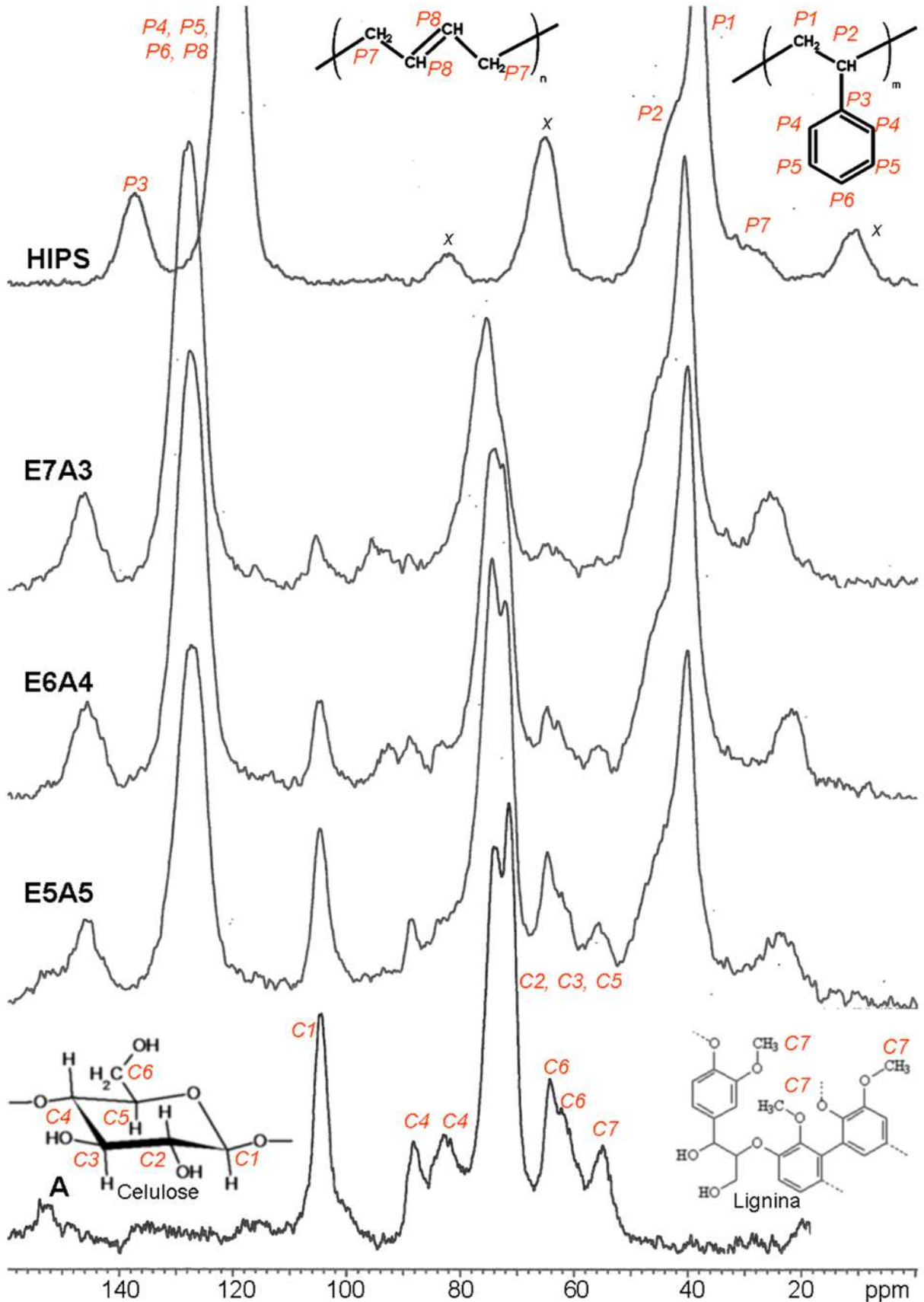


Figura 84 - Espectros de RMN de ¹³C CP-MAS para os compósitos E7A3, E6A4 e E5A5 e suas matérias-primas

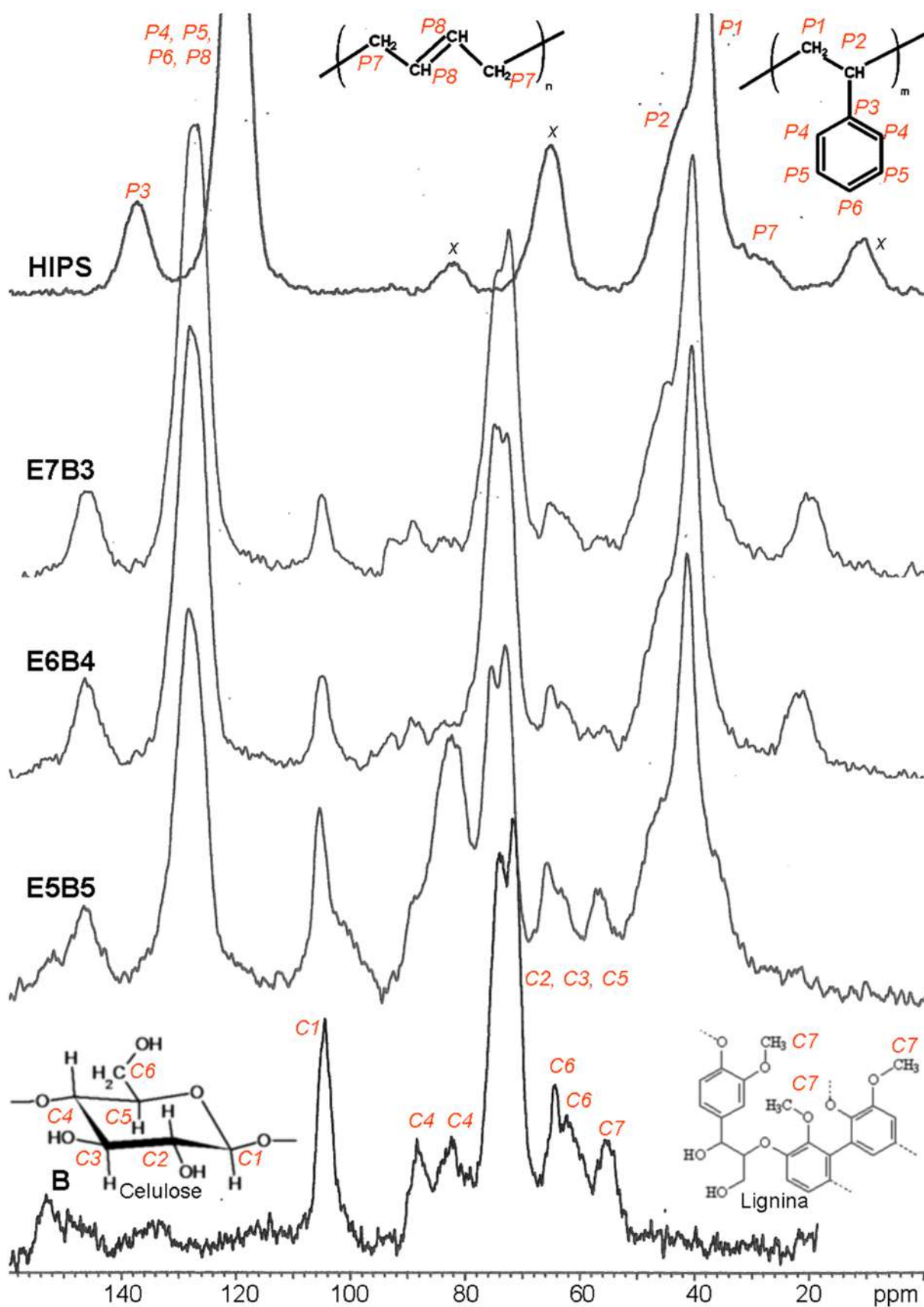


Figura 85 - Espectros de RMN de ^{13}C CP-MAS para os compósitos E7B3, E6B4 e E5B5 e suas matérias-primas

Os resultados de CPMAS mostram alguns padrões de comportamento que ocorrem em todos os espectros. A incorporação de carga faz os sinais *P3*, *P4*, *P5*, *P6* e *P8* (referentes ao poliestireno) serem deslocados para maiores valores de deslocamento químico, quando comparados ao espectro do polímero HIPS. O mesmo comportamento é observado, mas em menor intensidade, com o sinal *P1* e *P2*. Além disso, também foi observado um estreitamento da base desses sinais. Todas essas variações são atribuídas às interações polímero/carga, indicando boa adesão entre os componentes dos compósitos.

Outro padrão comumente observado em todos os espectros é a variação nas intensidades ou largura de base do sinal *P3*, visto que este sinal é relativo ao carbono *P3* do anel aromático do HIPS e este mostra a microestrutura/ordenação do polímero. Observou-se que as intensidades e as larguras de base apresentam-se levemente estreitadas com o aumento no teor de serragem de madeira nos compósitos.

Com relação à madeira, de acordo com o aumento no teor de serragem de madeira, houve um aumento significativo do sinal *C1*. Este foi mais acentuado para os compósitos produzidos via extrusão, devido a uma menor interação polímero/carga. Esses efeitos nos sinais são atribuídos ao aumento na contribuição de resposta dos constituintes da madeira, devido ao aumento na proporção desta. O mesmo comportamento também foi observado para os outros sinais referentes à madeira (*C2*, *C3*, *C5*). Vale ressaltar que esses sinais sofreram uma pequena variação para valores de deslocamentos químicos maiores quando na mistura com 30% de teor de madeira, principalmente para os compósitos obtidos via câmara de mistura, para ambas as madeiras. Entretanto, no processo de preparo via extrusão, esse comportamento pode ser observado apenas para a madeira A. Esses resultados confirmam uma melhor eficiência de homogeneização dos componentes no prepara via câmara de mistura.

5.2.4.2. RMN em campo magnético de baixa potência - 23 MHz

As análises de RMN de ^1H , para determinação dos tempos de relaxação $T_1\text{H}$ e $T_2\text{H}$, realizadas para os compósitos estudados são mostradas nas seções posteriores. Para facilitar a discriminação dos resultados, foram adicionadas legendas formando regiões a cada potência de 10 nas curvas de distribuição de tempo de relaxação. Assim, as regiões adicionadas são: *R1* abrange de 0,01 a 0,1 ms; *R2* abrange de 0,1 a 1 ms; *R3* abrange 1 a 10 ms; *R4* abrange de 10 a 100 ms; *R5* abrange de 100 a 1000 ms.

5.2.4.2.1. Tempo de relaxação spin-rede - $T_1\text{H}$

Os resultados de $T_1\text{H}$ e porcentagens de cada domínio de relaxação para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B para todas as composições e suas matérias-primas estão apresentados na Tabela 23. As Figuras 86 a 90 mostram as curvas de distribuição de domínios de relaxação dessas análises agrupadas por tipo de preparo e tipo de madeira utilizada.

Tabela 23: Valores de tempos de relaxação spin-rede para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B para todas as composições e suas matérias-primas

Amostra	T ₁ H (ms)	T ₁ H (%)	Amostra	T ₁ H (ms)	T ₁ H (%)
HIPS	1,0	2,7			
	46,8	3,5			
	666	93,8			
A	0,028	10,6	B	0,031	11,3
	6,0	17,1		6,3	1,1
	111	72,3		214	87,6
C7A3	0,58	4,2	E7A3	0,8	6,0
	19,7	29,0		27,2	23,1
	598	66,8		598	70,9
C6A4	1,3	7,2	E6A4	1,1	7,0
	44,4	39,6		25,8	39,8
	742	53,2		666	53,2
C5A5	0,72	8,6	E5A5	0,65	7,7
	19,7	44,9		20,8	41,6
	666	46,5		598	50,7
C7B3	1,3	4,5	E7B3	1,2	4,7
	42,0	30,0		39,8	30,7
	598	65,5		666	64,6
C6B4	2,0	6,9	E6B4	1,7	6,0
	37,7	37,0		37,7	33,4
	666	56,1		598	60,6
C5B5	1,1	5,3	E5B5	1,1	6,5
	46,8	45,3		39,8	46,2
	598	49,4		666	47,3

Os resultados de T₁H apontam para uma tendência de diminuição do domínio referente do HIPS (região R5) e aumento do domínio relativo à relaxação da madeira (região R4) com o incremento progressivo no teor de carga nos compósitos. Esses efeitos sobre os sinais ocorrem devido o aumento na contribuição de resposta dos constituintes da madeira causada pelo aumento na proporção desta.

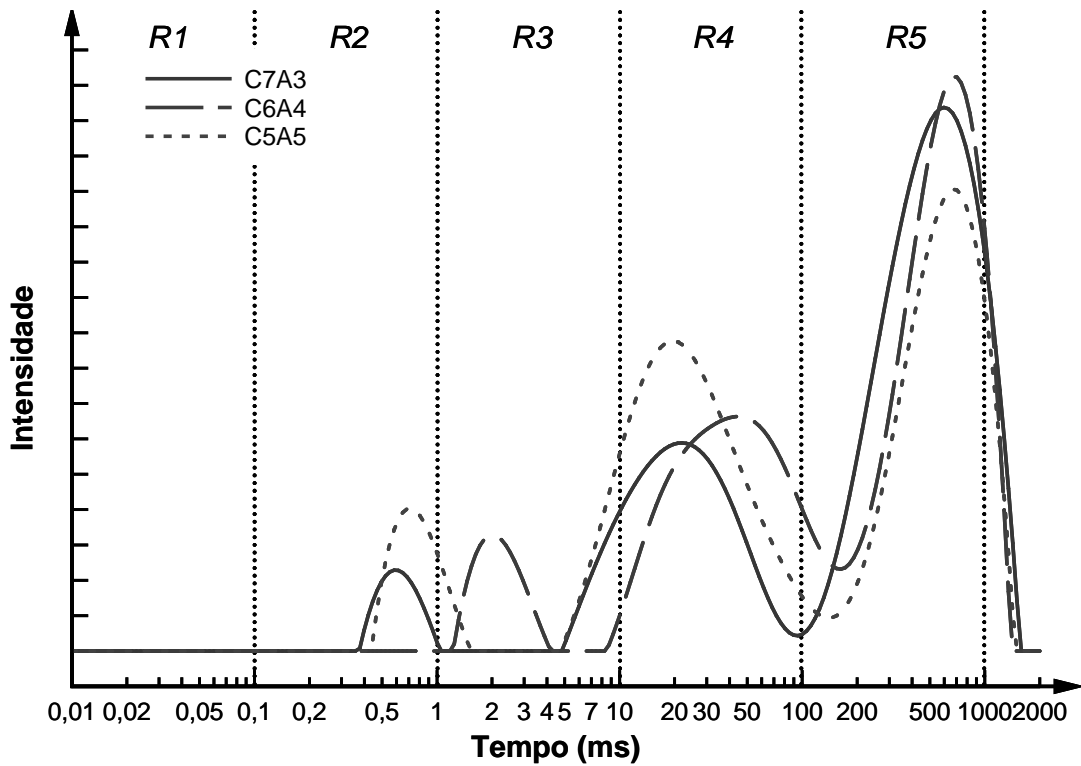


Figura 86 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para os compósitos preparados via câmara de mistura com serragem tipo A para todas as composições

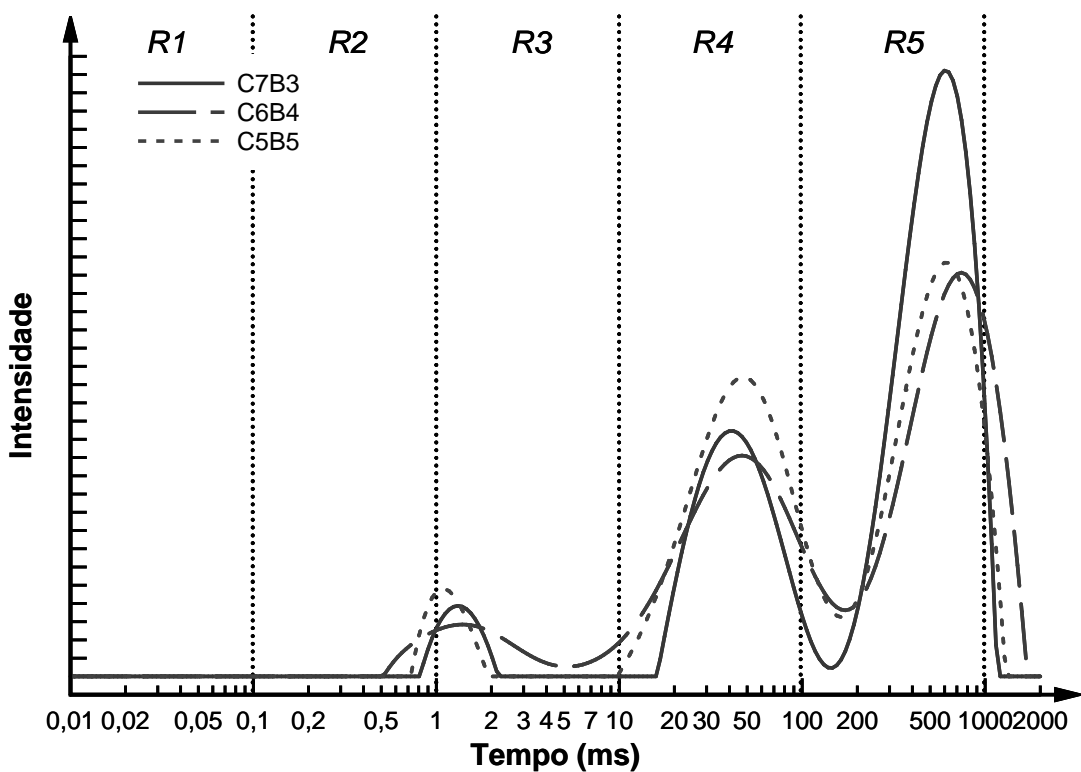


Figura 87 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para os compósitos preparados via câmara de mistura com serragem tipo B para todas as composições

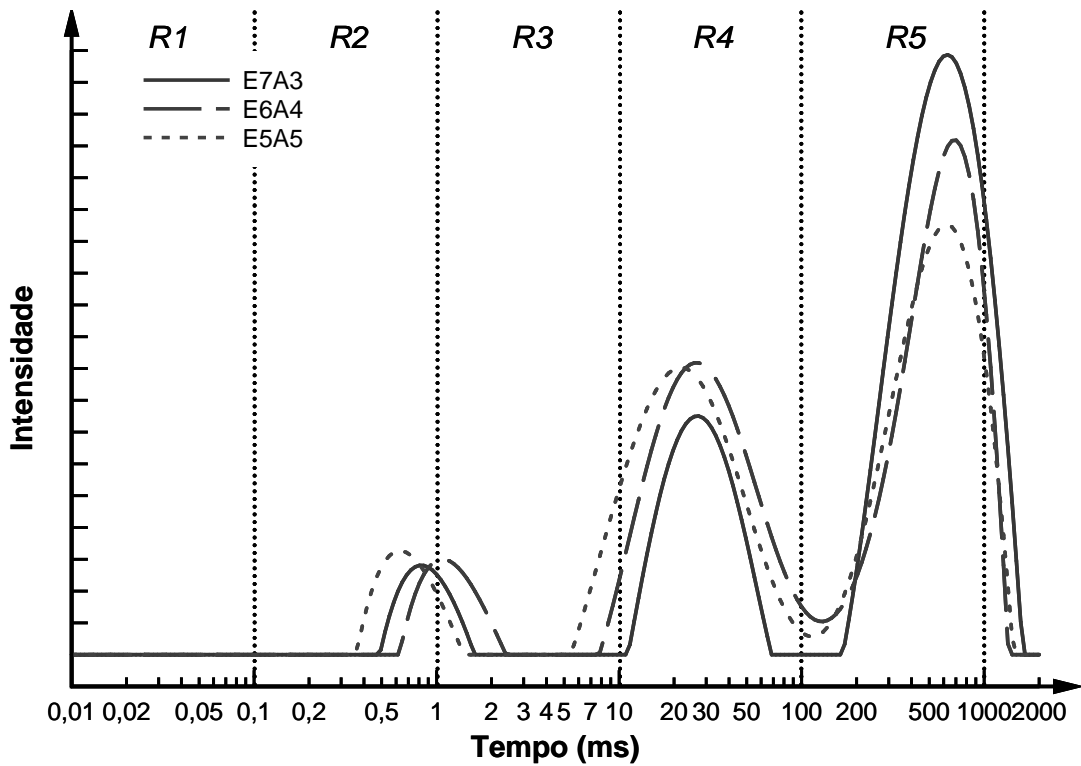


Figura 88 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para os compósitos preparados via extrusão com serragem tipo A para todas as composições

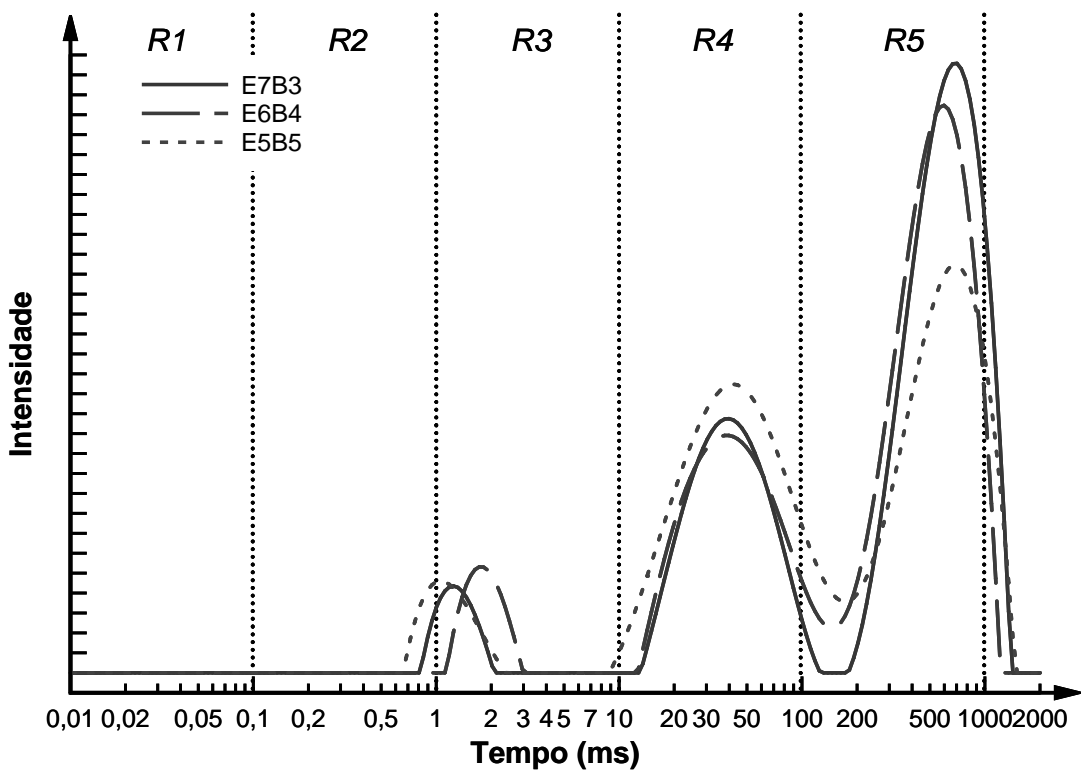


Figura 89 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para os compósitos preparados via extrusão com serragem tipo B para todas as composições

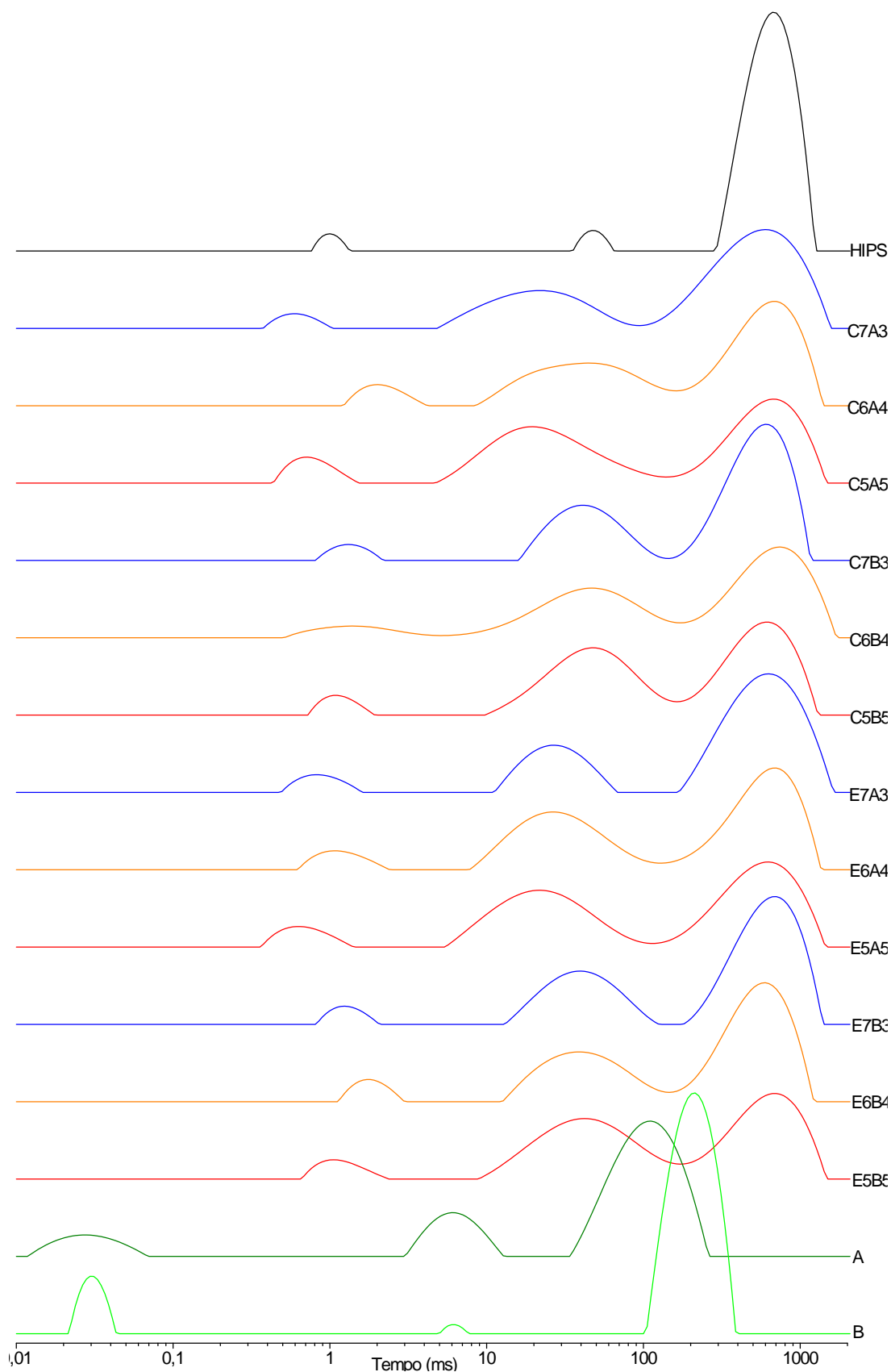


Figura 90 - Curva de distribuição de domínios de T_1H para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B para todas as composições e suas matérias-primas

Os resultados de T_1H mostram que a incorporação de carga faz com que os sinais dos domínios predominantes da relaxação de ambos os tipos de madeira sejam deslocados para tempos de relaxação menores, tendo uma rigidez molecular no sistema. Essa incorporação de carga também aumenta a largura de base dos sinais, tanto do domínio de relaxação predominante da madeira, quanto do domínio predominante do polímero. Ambos os comportamentos ocorrem como padrão em todas as análises dos compósitos e foram atribuídos a interação entre os componentes destes.

É possível verificar também que os compósitos preparados com a madeira A apresentam os domínios da região $R2$ em valores de tempo de relaxação ligeiramente menores que os mesmos domínios (em $R2$) dos compósitos preparados com a madeira B. Esse comportamento, que era esperado, pode ser atribuído à rigidez característica de cada madeira, onde a madeira B apresenta valores de tempo de relaxação maiores que a madeira A.

Os domínios de relaxação presentes nas regiões $R2$ e $R3$ são pertinentes a relaxação dos constituintes com maior mobilidade, presentes tanto na madeira (hemicelulose, extrativos, etc) quanto no HIPS (polibutadieno), e também com contribuição das interações desses (entre carga/polímero).

Os resultados ainda mostram que, apesar de não ocorrer mudança significativa nos valores de tempo de relaxação do domínio predominante do polímero (região $R5$) nos compósitos, há um aumento da largura de base deste sinal e uma tendência a coalescência com o domínio referente à relaxação dos componentes da madeira. De forma análoga, os domínios que predominam no processo de relaxação referente à madeira (região $R4$) têm sua intensidade diminuída e largura de base aumentada significativamente e valores de tempo de relaxação ligeiramente alterados para tempos menores. Esses efeitos, que correspondem às interações entre os componentes da carga com a matriz polimérica e que favorece a adesão interfacial entre esses, foram observados em todos os compósitos (com exceção das amostras E7A3 e E7B3), mas com amplitudes de coalescência entre os domínios das regiões $R4$ e $R5$ diferentes. Dessa forma, é

possível traçar um paralelo entre adesão e interação de componentes pela amplitude de coalescência desses processos de relaxação, relacionando a relaxação predominante respectiva aos constituintes da madeira e polímero. Assim, a análise das curvas de distribuição de tempos de relaxação C7A3, C6A4 e C5A5 (Figura 86) mostra que o compósito C6A4 é o que apresenta maior amplitude de coalescência desses domínios principais (e neste caso trazendo para *R3* o domínio em *R2*), e dessa forma, uma boa adesão interfacial, quando comparada aos compósitos C7A3 (menor amplitude) e C5A5 (amplitude intermediária). O mesmo padrão de coalescência dos domínios predominantes foi observado para os compósitos C7B3, C6B4 e C5B5 (Figura 87), em que a amostra C6B4, além de apresentar a maior interação dos domínios predominantes, apresentou coalescência dos processos de relaxação de todos os domínios (regiões *R3*, *R4* e *R5*). As curvas de distribuição de domínios das amostras E7A3, E6A4 e E5A5 (Figura 88) mostram que o compósito E6A4 apresenta uma suave melhor interação dos domínios predominantes que o compósito E5A5 e que o compósito E7A3 evidenciou a não coalescência desses domínios. Para os compósitos preparados via extrusora com a madeira B (E7B3, E6B4 e E5A5), Figura 89, foi observado que, da mesma forma que o compósito E7A3, que o compósito E7B3 não apresenta interação entre os processos de relaxação principais das matérias-primas e que nestes compósitos com madeira B o compósito E5B5 apresenta uma leve tendência superior de coalescência dos domínios predominantes, quando comparado com a amostra E6B4. Foi verificado ainda que a interação desses processos de relaxação para os compósitos preparados via extrusão com madeira B apresentam uma amplitude ligeiramente maior que os compósitos preparados via extrusão com a madeira A. Conforme o exposto é possível concluir que esses resultados corroboram os resultados encontrados nas propriedades de resistência à tração, em que: os compósitos preparados via câmara de mistura apresentam características superiores de interação quando comparado aos resultados dos compósitos preparados via extrusão; há uma tendência de interação entre os componentes do compósitos preparados com a madeira B serem ligeiramente maiores que os obtidos com a madeira A, em todas as composições e em ambos os tipos de preparo; os compósitos preparados via câmara de mistura com teor de serragem de 40%, para ambos os tipos de madeira, apresentam melhor compatibilidade (sendo esta mais acentuada na amostra C6B4). Assim: (a) o processo de preparo via câmara de

mistura foi mais efetivo no que diz respeito à adesão interfacial; (b) foi verificado que há uma adesão interfacial ligeiramente melhor nos compósitos preparados com a madeira B - que pode ser atribuída a composição química/estrutural diferente entre as madeiras e a diferença na distribuição granulométrica, onde a madeira B apresenta maior razão de aspecto (ou L/D); (c) 40% de teor de serragem de madeira está próximos a valores máximos ideais de preparo desse sistema de compósitos quanto à adesão interfacial.

5.2.4.2.2. Tempo de relaxação spin-spin - T_2H

Os resultados de T_2H e porcentagens de cada domínio de relaxação para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B, para todas as composições e suas matérias-primas, estão apresentados na Tabela 24, e as Figura 91 a 95 mostram a distribuição de domínios desses resultados de T_2H , agrupados por tipo de preparo e tipo de serragem de madeira utilizada.

Tabela 24: Valores de tempos de relaxação spin-spin para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B para todas as composições e suas matérias-primas

Amostra	T ₂ H (ms)	T ₂ H (%)	Amostra	T ₂ H (ms)	T ₂ H (%)
HIPS	0,035	94,5			
	157	5,5			
A	0,097	94,3	B	0,078	92,3
	10,3	2,0		2,4	1,9
	89,7	2,5		21,9	2,7
	598	1,2		154	3,1
C7A3	0,24	43,6	E7A3	0,11	51,8
	2,8	9,6		2,7	11,9
	14,2	45,8		14,2	35,5
	118	1,1		111	0,7
C6A4	3,1	30,2	E6A4	0,24	56,5
	15,8	67,2		15,0	43,5
	106	2,6		-	-
C5A5	13,5	100,0	E5A5	1,1	51,4
	-	-		18,6	47,5
	-	-		481	1,2
C7B3	6,3	753,1	E7B3	8,3	78,2
	20,8	23,4		25,8	21,1
	58,2	1,6		68,4	0,7
C6B4	0,16	65,3	E6B4	11,5	76,4
	1,5	10,1		33,8	23,6
	17,7	24,0		-	-
	536	0,6		-	-
C5B5	0,68	54,9	E5B5	0,68	54,9
	10,3	44,1		9,7	44,0
	106	1,1		106	1,1

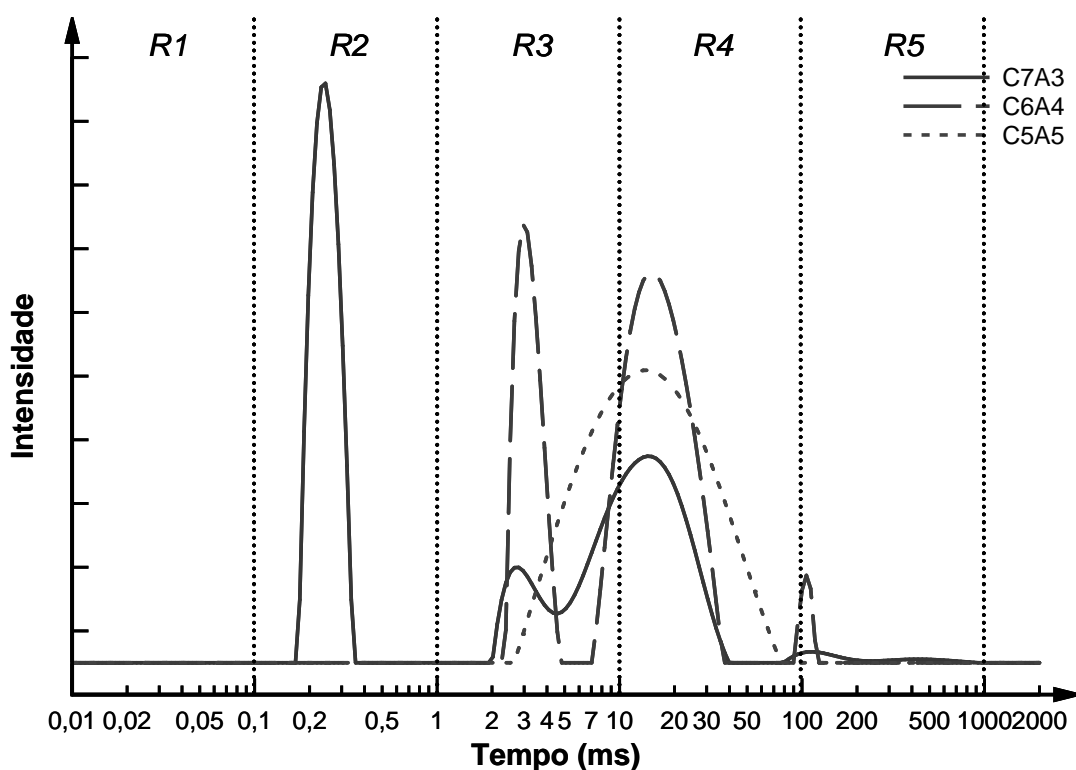


Figura 91 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos preparados via câmara de mistura com serragem tipo A para todas as composições

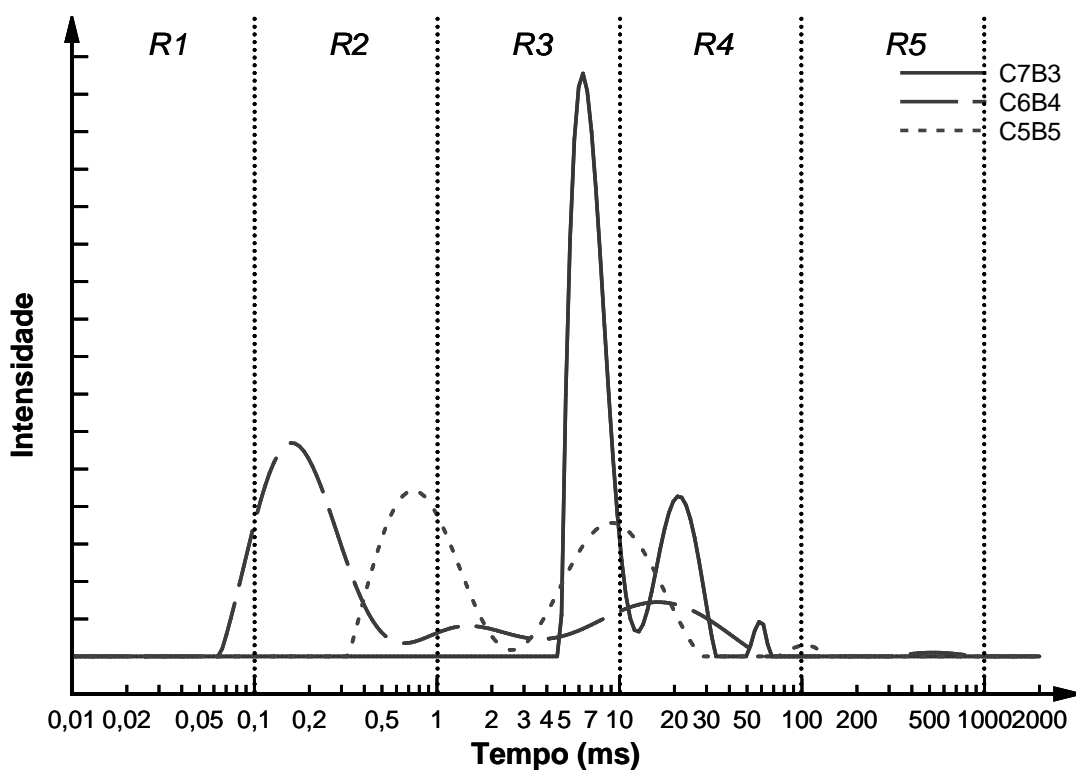


Figura 92 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos preparados via câmara de mistura com serragem tipo B para todas as composições

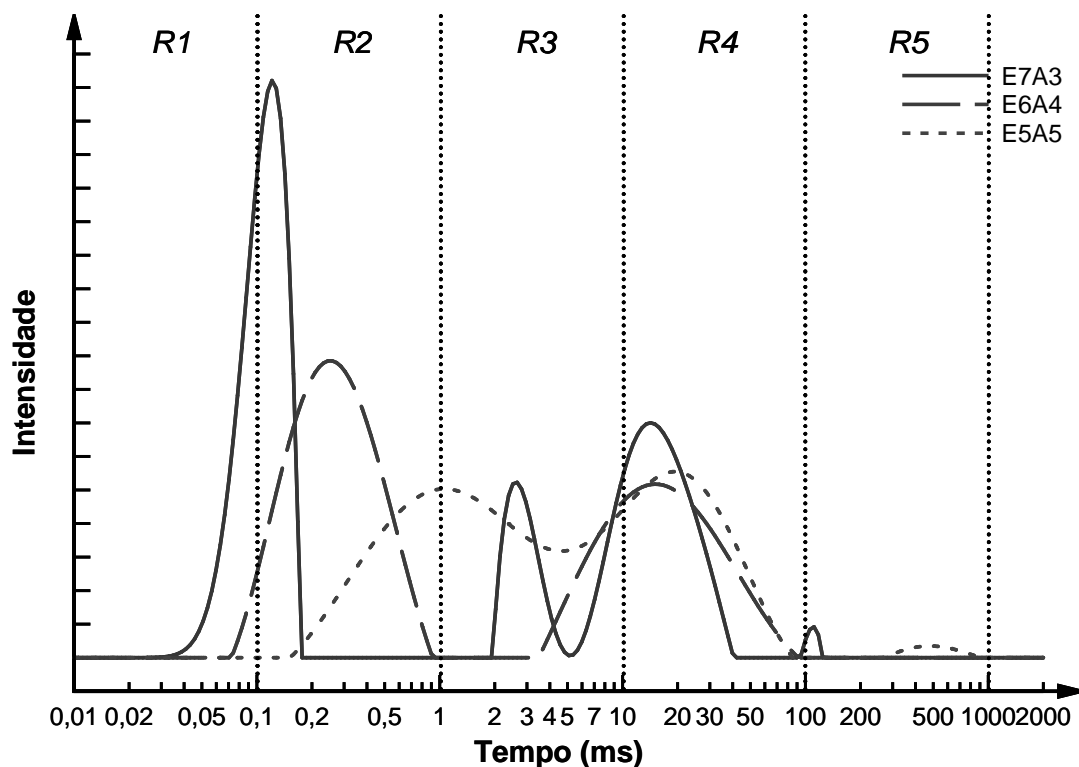


Figura 93 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos preparados via extrusão com serragem tipo A para todas as composições

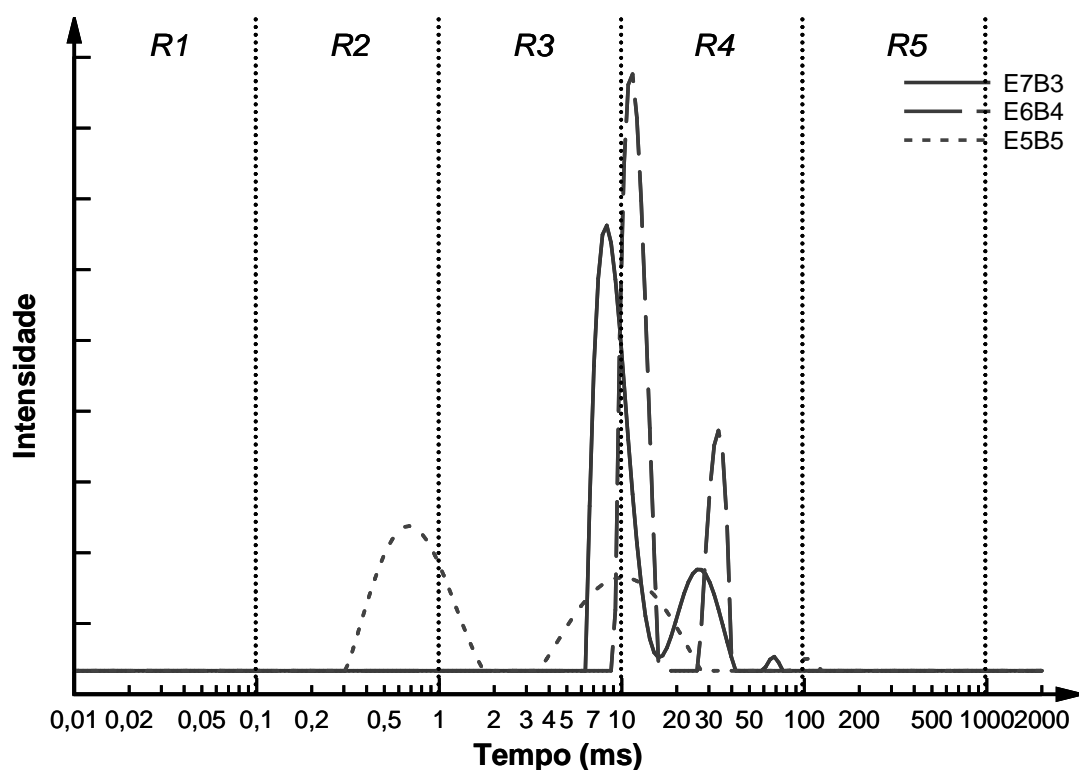


Figura 94 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos preparados via extrusão com serragem tipo B para todas as composições

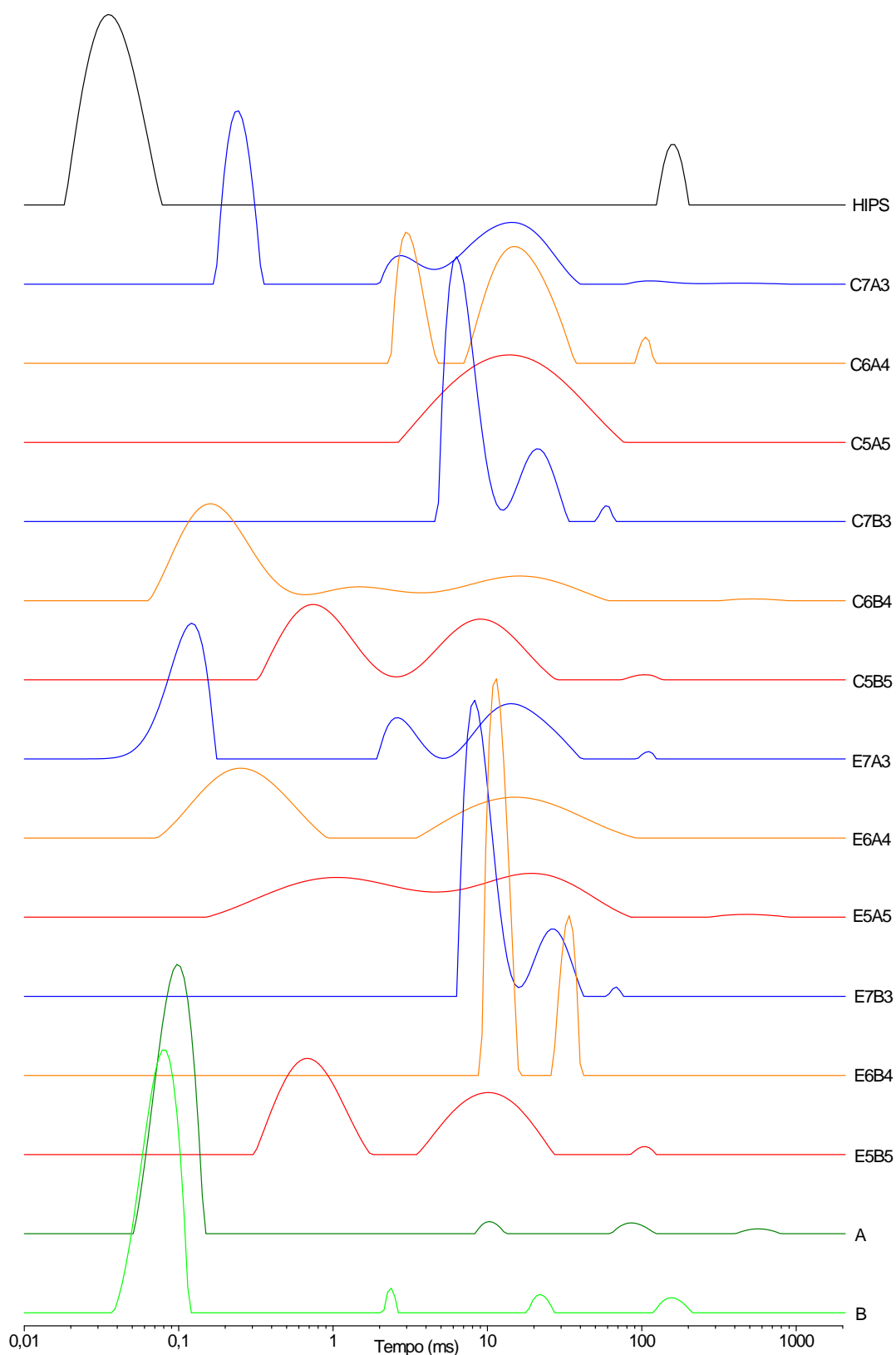


Figura 95 - Curva de distribuição de domínios de T_2H para os compósitos, preparados via câmara de mistura e extrusão com as serragens de madeira A e B para todas as composições e suas matérias-primas

Os resultados de T_2H mostram que houve uma tendência de aproximação e coalescência de domínios, conforme o aumento no teor de carga para as amostras preparadas com a serragem de madeira A, com convergência para regiões de mobilidade intermediária entre os constituintes ($R3$). Esse comportamento está relacionado com a mobilidade geral do sistema e como a adição incremental de carga gera uma tendência na homogeneização do processo de relaxação spin-spin. Um padrão semelhante, de menor intensidade, foi observado com os compósitos preparados com a madeira B, mas tendendo para valores menores de tempo de relaxação, o que está associado ao fator rigidez (maior nesta madeira).

Foi observado que, em composições com 70% de HIPS, o domínio predominante referente à relaxação do poliestireno é deslocado para valores maiores de tempo de relaxação (da região $R1$ para $R2$ e $R3$), indicando que a incorporação de madeira causa um acréscimo de mobilidade na fase polimérica. Um comportamento semelhante foi observado para a análise da amostra E6B4. Essa alteração de mobilidade nos valores de tempo de relaxação do domínio referente ao processo de relaxação predominante do polímero não foi observado nos resultados de T_1H . Para esse tipo de composição, foram observados padrões de distribuição de domínios semelhantes para os compósitos com serragem de madeira A (C7A3 e E7A3) e também outro padrão para os compósitos com madeira B (C7B3 e E7B3). Padrões em razão do tipo de madeira também foram observados para as composições com 40 e 50% de teor de carga. Houve uma variação de intensidade entre os domínios do C6A4 e E6A4, e, para os compósitos C5A5 e E5A5, ocorreu uma coalescência de domínios (mais acentuada em C5A5). Esses padrões em função do tipo de madeira utilizada podem estar relacionados à distribuição do tamanho de partículas (existindo uma maior área superficial na amostra A) e/ou composição química. A diferença entre o modo de preparo para a mesma composição pode ser atribuída à eficiência de dispersão da carga na matriz polimérica, como já discutido anteriormente. Por exemplo, os domínios do compósito C5A5 se apresentam coalescidos, enquanto que para o compósito E5A5 apresentam uma separação entre os processos de relaxação. Uma tendência semelhante pode ser observada entre os compósitos C6B4 e E6B4. Neste caso, foi observada uma coalescência entre todos os domínios do compósito C6B4, corroborando os resultados encontrados nas medidas de T_1H .

Em suma, os resultados de T_2H permitiram observar que há melhor mobilidade e influência dessa sobre domínios de relaxação adjacentes, como a eficiência do método de preparo dos compósitos e o tipo de madeira utilizada influenciaram no processo de relaxação de domínios próximos e também algumas correlações que apóiam os resultados obtidos nas medidas de T_1H .

5.3. ESTUDO METODOLÓGICO E DESENVOLVIMENTO DE APLICATIVOS PARA ESPECTRÔMETRO RESONANCE MARAN ULTRA 23 MHz

Como exposto anteriormente (seção 4.4.4.), o espectrômetro de RMN de baixo campo Resonance Maran Ultra 23 MHz possui recursos limitados de caracterização/obtenção de dados, em seu estado original, devido à carência e deficiência de ferramentas e opções com os aplicativos originais do equipamento. Somado a uma escassa base de conhecimento, quando se trata de metodologia de análise e parâmetros e suas influências na resposta, viu-se a necessidade de desenvolvimento de uma metodologia de uso e de aplicativos que suprissem essa carência. Como resultado, teve-se o desenvolvimento de uma metodologia eficiente, com economia de tempo e maior precisão de resposta, e também o desenvolvimento dos aplicativos *T1Series®*, *T1T2Series®* e *Distribution Process Program® (DPP)*.

5.3.1. Metodologia, plano e parâmetros de análise

A Tabela 25 apresenta os parâmetros de análise que mais influenciam nos resultados de determinação de T_1H e T_2H e no tempo total de análise.

Tabela 25: Parâmetros de análises que influenciam nos resultados de T_1H e T_2H

Parâmetros	ID
Tau (T_1H : faixa; T_2H : pontos) - μs	TAU
Intervalo de tempo entre pulsos (<i>Delay</i>) - s	RD
Intervalo de tempo entre pontos (<i>Dwell time</i>) - μs	DW
Ganho do receptor - %	RG
Número de pontos (T_1H : faixa; T_2H : ecos)	-

Quando não se conhece o comportamento de um novo material ou ausência de informação a respeito de mobilidade molecular, bem como tempos de relaxação de domínios do material e parâmetros de análise, sugere-se seguir os passos para determinar os parâmetros ideais de análises.

1. Inicialmente, definir uma ampla faixa de tau visando observação de ampla faixa de domínios de relaxação. Exemplos: 10 a $10E^6$ μs com 4 *scans* e 10 pontos da lista de distribuição logarítmica de tau, para análises de $T_1\text{H}$; 50 e 250 μs com 1024 *scans* para análises de $T_2\text{H}$. Após a primeira análise, ir diminuindo gradativamente a janela de observação e aumentar gradativamente o número de pontos da lista de tau (20, 40, 80), para as análises de $T_1\text{H}$. Para as análises de $T_2\text{H}$, verificar quais resultados (com os valores de tau 50 ou 250 μs) apresentaram menores oscilações entre os pontos na curva de tempo de relaxação.

2. Utilizar o ganho do receptor (RG) de 0,5% para $T_1\text{H}$ e 20 para $T_2\text{H}$. Se o resultado, para análise de $T_1\text{H}$, apresentar valores de erro padrão ou correção de T_1 elevados, diminuir RG (um ou dois décimos). Para $T_2\text{H}$, observar se o aviso “*CLIPPED*” é mostrado, e em caso positivo, diminuir RG (metade do valor atual). Se a curva apresentar oscilação acentuada nos pontos finais da curva de tempo de relaxação, aumentar RG (2x).

3. O valor padrão de intervalo de tempo entre pontos (DW) é 1 μs e pode ser utilizado para análises iniciais de $T_1\text{H}$. Se o *fit* automático da curva de tempo de relaxação estiver deslocado dos pontos de tau resultantes, aumentar o DW (2x). Se o *fit* automático da curva de tempo de relaxação estiver invertido (em relação aos pontos de tau) na escala, diminuir o valor de DW (na ordem: 0,5 μs ; 0,3 μs ; 0,1 μs) e, neste caso, o *fit* irá normalizar. Para análises de $T_2\text{H}$, todos os valores mencionados devem ser, no mínimo, 20 vezes maiores.

4. Para o intervalo de reciclo ou intervalo de tempo entre pulsos (RD), recomenda-se ser no mínimo cinco vezes maior que o maior tempo de relaxação encontrado. Mas, como inicialmente o domínio mais rígido não é conhecido, sugere-se que o RD seja definido em 5 segundos. Logo após a primeira análise, mesmo que sem uma alta precisão, já se conhece o comportamento do domínio mais rígido, e

dessa forma, utiliza-se cinco vezes esse valor para aumentar a velocidade das análises.

Com o exposto, a precisão e reprodutibilidade dos resultados irão aumentar consideravelmente. Após todos os parâmetros definidos, recomenda-se utilizar nas análises de T_1H 40 pontos da lista de distribuição logarítmica de tau e 4096 *scans* para análises de T_2H .

5.3.2. Desenvolvimento de aplicativos para espectrômetro Resonance Maran Ultra 23 MHz

O desenvolvimento dos programas de computador trouxe uma aplicabilidade significativa para o espectrômetro de baixo campo. Os aplicativos *T1Series®* e *T1T2Series®* atuam na aquisição de dados juntamente com o aplicativo original do equipamento. O programa *Distribution Process Program®* auxilia no tratamento, centralização e precisão dos dados obtidos. A seguir estão discutidas as funcionalidades adicionais adquiridas com o desenvolvimento dos *softwares*.

***T1Series®* (registro INPI: 08742-0):**

Funcional:

Permite realizar medidas do tempo de relaxação T_1 , em função de variação na temperatura e/ou realização das análises a temperatura ambiente, além de favorecer uma série de medidas na mesma temperatura.

Vantagens e características:

- Seqüências de análises de T_1 (até 999) - permite replicatas e análises com reações/alterações nos constituintes do material. Como exemplos: grau de reticulação; acompanhamento/cinética de reações por análises de alíquotas; análises de alimentos; estudos de materiais naturais; estudos de degradabilidade de materiais; estudos de materiais degradados; acompanhamento de processos de modificação de polissacarídeos e caracterização e homogeneidade de compósitos; blendas e nanocompósitos; dentre outros estudos;

- Tempo de espera entre análises (até 9999 min);
- Estudo da variação/aplicação dos parâmetros para medidas:
- Funções rápidas: Faixa de Tau (nova lista ou listas pré-definidas); ganho do receiver (RG); dwell-time (DW); tempo de delay (RD); número de scans (NS); pulso de 90° (P90); offset (O1); Dead1 e Dead2;
- Função PreSet (define parâmetros já conhecidos para cada material) com RG/DW/RD/NS/P90/O1/Dead1/Dead2 - que possibilita aquisição de melhores resultados de AutoP90/AutoO1/AutoRG e ganho de tempo;
- Controle automático e pré-definido sobre variações de temperatura de análises e tempo para estabilização da temperatura na amostra;

Informações adicionais:

- Auto-salvamento/exportação dos dados de cada análise (jpg/png;ridat;int);
- Salvamento de informações de erro/clipped;
- Salvamento de parâmetros de cada análise em arquivo e no nome das análises e informações adicionais;
- Estimativa de tempo e término das análises para T_1 (considera número de pontos da lista de TAU/NS/RD/Sleeptime);
- Agendamento do início das análises em até 24h;
- Proteção contra superaquecimento (overheating);
- EasyLoad: carregue facilmente comandos FID/INVREC;
- EasyUse: comandos e parâmetros padrões ao clique do mouse;
- EasyRun: carregue facilmente outros programas essenciais para aquisição/tratamento de dados de T_1/T_2 e calculadora;
- RINMR toolbar: interface acoplada ao programa RINMR e de fácil uso.
- Windows Adjustment: organize todas as janelas dos programas em utilização (de RMN);
- Ajuda;
- Outros.

Interface gráfica:



Figura 96 - Interface gráfica do programa *T1Series*®

***T1T2Series*® (registro INPI: 08741-5):**

Funcional:

Permite realizar as medidas dos tempos de relaxação T_1 e/ou T_2 , em seqüência. Este programa gera um tempo de espera entre as corridas de cada análise, e, além disso, apresenta a possibilidade de variação na temperatura de análise.

Vantagens e características:

- Seqüências de análises de T_1 (até 9) e/ou T_2 (até 16) - permite replicatas e análises com reações/alterações nos constituintes do material. Como

exemplos: grau de reticulação; acompanhamento/cinética de reações por análises de alíquotas; análises de alimentos; estudos de materiais naturais; estudos de degradabilidade de materiais; estudos de materiais degradados; acompanhamento de processos de modificação de polissacarídeos e caracterização e homogeneidade de compósitos; blendas e nanocompósitos; dentre outros estudos;

- Tempo de espera entre análises (até 99 min) para T_2 ;
- Estudo da variação/aplicação dos parâmetros para medidas:
- Funções rápidas: Faixa de Tau (nova lista ou listas pré-definidas); ganho do receiver (RG); dwell-time (DW); tempo de delay (RD); número de scans (NS); pulso de 90° (P90); offset (O1); Dead1 e Dead2;
- Função PreSet (define parâmetros já conhecidos para cada material) com RG/DW/RD/NS/P90/O1/Dead1/Dead2 - que possibilita aquisição de melhores resultados de AutoP90/AutoO1/AutoRG e ganho de tempo;
- Controle automático e pré-definido sobre variações de temperatura de análises e tempo para estabilização da temperatura na amostra;

Informações adicionais:

- Auto-salvamento/exportação dos dados de cada análise (jpg/png;ridat;int;excel/xls;lotus/wk?/txt;nuk);
- Impressão da curva de decaimento de T_2 de cada análise;
- Salvamento de informações de erro/clipped;
- Salvamento/impressão de parâmetros de cada análise em arquivo e no nome das análises e informações adicionais;
- Estimativa de tempo e término das análises para T_2 (considera TAU/NS/RD/Sleeptime);
- Proteção contra superaquecimento (overheating);
- EasyLoad: carregue facilmente comandos FID/INVREC/CPMG;
- EasyUse: comandos e parâmetros padrões ao clique do mouse;
- EasyRun: carregue facilmente outros programas essenciais para aquisição/tratamento de dados de T_1/T_2 e calculadora;
- RINMR toolbar: interface acoplada ao programa RINMR e de fácil uso.

- Windows Adjustment: organize todas as janelas dos programas em utilização (de RMN);
- Ajuda;
- Outros.

Interface gráfica:

The screenshot shows the T1T2Series software interface. It features a left sidebar with various buttons and a main area with two tables. The top table is for T1 parameters, and the bottom table is for T2 parameters. Both tables have columns for Tau, NS, RG, DW, RD, VT, and Sl.t.

T1 Parameters Table:

	Tau:	RG:	DW:	RD:	VT:	Sl.t:
1		0.3	0.1	5	27	20
2		0.3	0.1	5	27	20
3		0.3	0.1	5	27	20
4		0.3	0.1	5	27	20
5		0.3	0.1	5	27	20
6		0.3	0.1	5	27	20
7		0.3	0.1	5	27	20
8		0.3	0.1	5	27	20
9		0.3	0.1	5	27	20

T2 Parameters Table:

	Tau:	NS:	RG:	DW:	RD:	VT:	Sl.t:
1	000	4096	30	20	5	27	20
2	000	4096	30	20	5	27	20
3	000	4096	30	20	5	27	20
4	000	4096	30	20	5	27	20
5	000	4096	30	20	5	27	20
6	000	4096	30	20	5	27	20
7	000	4096	30	20	5	27	20
8	000	4096	30	20	5	27	20
9	000	4096	30	20	5	27	20
10	000	4096	30	20	5	27	20
11	000	4096	30	20	5	27	20
12	000	4096	30	20	5	27	20
13	000	4096	30	20	5	27	20
14	000	4096	30	20	5	27	20
15	000	4096	30	20	5	27	20
16	000	4096	30	20	5	27	20

Figura 97 - Interface gráfica do programa T1T2Series®

Distribution Process Program® (registro INPI: 08740-3):**Funcional:**

Tem por finalidade tratar com maior precisão os dados obtidos pelas análises de tempo de relaxação após o processamento dos dados pelos programas originais (WinFit® e WinDXP®) do espectrômetro, gerando informações a partir das curvas de distribuição de domínios desses tempos.

Vantagens e características:

- Processamento dos dados em uma maior área de distribuição dos valores de tempos de relaxação do núcleo de hidrogênio;
- Centraliza dados obtidos dos dois outros softwares (WinFit® e WinDXP®) presentes no equipamento, no tratamento de dados de tempo de relaxação;
- Calcula percentagens de cada domínio de tempo de relaxação pela área sob a curva de domínios;
- Exclui pontos de erros iniciais e finais da curva de distribuição de tempos de relaxação;
- Aumenta precisão de tempos de relaxação para domínios não predominantes;
- Até nove campos de domínios (aplicativo original do equipamento está restringido a quatro domínios).

Informações adicionais:

- Possibilidade de adicionar informações adicionais sobre as análises;
- EasyRun: carregue facilmente outros programas de tratamentos de dados de T1/ T2;
- Ajuda;
- Outros.

Interface gráfica:

Distribution Process Program by Leandro Luetkmeyer

Processamento da área de distribuição.

Preencha os campos com os valores da curva de distribuição:

	Dom 01:	Dom 02:	Dom 03:	Dom 04:	Dom 05:	Dom 06:	Dom 07:	Dom 08:	Dom 09:
Área									
Tempo									
%									

Informações adicionais:

Figura 98 - Interface gráfica do programa *Distribution Process Program*®

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta Tese estimula a produção desse tipo de material compósito, que apresenta forte apelo ecológico: torna rejeitos poluentes em matéria-primas; são recicláveis; matéria-prima de fontes renováveis, e dessa forma, se adequa a sistemas sustentáveis; reduzem o impacto ambiental causado pela poluição de passivos ecológicos e de biomassa vegetal; diminuem o uso de madeira, por substituir esta, reduzindo o desmatamento florestal.

6. CONCLUSÕES

Pode ser concluído que os compósitos preparados apresentaram boa dispersão de carga e alta capacidade de molhamento da matriz polimérica, conferindo um uma boa adesão interfacial polímero/carga lignocelulósica, apesar da não utilização de agentes de acoplamento.

Foi possível desenvolver uma metodologia de análise para determinação dos tempos de relaxação T_1H e T_2H e parâmetros de análise de uma forma otimizada, rápida e precisa, bem como três aplicativos para esses fins.

A maior eficiência da dispersão de carga e interação entre os componentes dos compósitos foi encontrada para os compósitos preparados via câmara de mistura.

Apesar do alto teor de serragem de madeira nos compósitos, estes não apresentaram altos valores de absorção de água, indicando um bom recobrimento das partículas pela matriz polimérica.

Os resultados mostraram que a madeira Cedrinho (tipo B) apresenta maior rigidez; maior capacidade de absorção/retenção de água; maior estabilidade térmica; partículas maiores e maior distribuição de tamanho de partículas e menor densidade, quando comparado com a madeira Cambará (tipo A). A mesma conclusão foi observada para os compósitos.

Os ensaios de propriedades mecânicas mostraram que os melhores resultados foram encontrados para composições com 40% de serragem de madeira.

Os resultados de T_1H e T_2H são complementares, podem ser utilizados para confirmar e evidenciar atribuições de interação e mobilidade de domínios no processo de relaxação, e corroboram os resultados encontrados nas análises de composição química, TGA, propriedades mecânicas e CPMAS, em que os resultados de T_1H apresentaram alta convergência com os resultados encontrados para o ensaio de resistência à tração.

O desenvolvimento dos aplicativos trouxe uma aplicabilidade significativa para o espectrômetro de baixo campo, além de aumentar expressivamente a precisão dos resultados.

Os resultados obtidos nesta Tese contribuem no avanço de conhecimentos desse tipo de linha de pesquisa, ainda em estágio inicial, relacionado ao desenvolvimento de sistemas sustentáveis, bem como na contribuição de resultados ímpares, no que diz respeito à caracterização por RMN de baixo campo.

7. SUGESTÕES

- Preparar compósitos utilizando agente de acoplamento e comparar com os resultados obtidos;
- Preparar compósitos com polímero reciclado;
- Avaliar a influência de outros *grades* de tamanho de partículas de serragem de madeira e composições com maior teor de serragem sobre as propriedades mecânicas e de mobilidade molecular;
- Desenvolver uma metodologia de realização de análises de T_1 bem como aplicativos para essa finalidade em espectrômetro de baixo campo;
- Realizar medidas de T_1 em espectrômetros de alto e baixo campo dos materiais já conhecidos e comparar os resultados gerados entre si e com resultados de T_1H e T_2H .

8. REFERÊNCIAS

1. MICHAEL, J.D.; GUISEPP, P.; KURT, H.; OSCEOLA, E. (1996); "Advanced Polymer/Wood Composite Structural Member"; **J.Cleaner Prod.** **263**, 3-4.
2. BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. (1999); "Composites reinforced with cellulose based fibres"; **Progress in Polymer Science** **24**, 221-274.
3. ECKERT, C.H. "Market Opportunities for natural fibres in plastics composites", in: Proceedings of the Wood-Plastic Conference, p. 87-106, Baltimore, USA (2000).
4. ENGLISH, B. "Wood-Plastics Materials and Processes: A Look at Twenty Five Years of Patent Activity", in: Proceedings of the Wood-Plastic Conference, p. 60-72, Baltimore, USA (2000).
5. ASHORI, A. (2008); "Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!"; **Bioresource Technology** **99**, 4661-4667
6. MARKARIAN, J. (2003); "Material and processing developments drive wood-plastic composites forward"; **Plastics Additives & Compounding August 2003**, 24-28.
7. CORREA, C.A.; FONSECA, C.N.P.; HAGE, E.; RAZZINO, C.A. (2003); "Compósitos termoplásticos com madeira"; **Polímeros: Ciência e Tecnologia** **13**, 154-165.
8. NOGUEIRA, M.C.J.A.; TAVARES, M.I.B.; NOGUEIRA, J.S. (2004); "¹³C NMR Molecular dynamic investigation of tropical wood *Anglein Pedra* (*Hymenolobium paetrum*)"; **Polymer** **45**, 1217-1222.
9. ALLOIN, F.; DUFRESNE, A.; SAMIR, M.A.S.A.; SANCHEZ, J.Y. (2004); "Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene)"; **Polymer** **45**, 4149-4157.
10. ALVAREZ, P.; BLANCO, C.; GRANDA, M.; SANTAMARIA, R. (2005) "Lignocellulose/pitch based composites"; **Composites Part A: applied science and manufacturing** **36**, 649-657.
11. ALMEIDA, J.R.M.; ALSINA, O.L.S.; CARVALHO, L.H.; FILHO, F.G.R. (2005); "Thermal properties of hybrid lignocellulosic fabric-reinforced polyester matrix composites"; **Polymer Testing** **24**, 81-85.
12. WOLCOTT, M.P.; "Wood fibre/polymer composites—fundamental concepts, processes and material options"; Wisconsin: Madison; 1993.
13. ENGLISH, B.W.; FALK R.H.; "Factors that affect the application of woodfibre-plastic composites, wood fibre-plastic composites" Wisconsin: Madison; 1995. p. 189-93.
14. PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. (1999); "Matriz termo-fixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar"; **Polímeros: Ciência e Tecnologia** **9 (2)**, 78-87.
15. FROLLINI, E.; "Natural Polymers and Agrofibers Based Composites"; USP-IQSC/Embrapa Instrumentação Agropecuária/Botucatu, São Carlos, 2000.
16. CLEMONS, CRAIG (2002); "Wood-Plastic Composites in the United States"; **Forest Products Journal** **52**, 10-18.
17. SIMONUTTI, R.; COMOTTI, A.; NEGRONI, F.; SOZZANI, P. (1999); "¹³C and ²⁹Si Solid-State NMR of Rubber-Silica Composite Materials"; **Chem. Matter** **11**, 822-828.
18. MARKARIAN, J. (2002); "Additive developments aid growth in wood-plastic composites"; **Plastics Additives & Compounding November 2002**, 18-22.
19. NECHWATAL, A.; MIECK K.; REUßMANN, T. (2003); "Developments in the

- characterization of natural fibre properties and in the use of natural fibres for composites”; **Composites Science and Technology** **63**, 1273-1279.
20. WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. (2003); “Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?”; **Composites Science and Technology** **63**, 1259-1264.
 21. UHL, F.M.; WILKIE, C.A. (2003); “Preparation of nanocomposites from styrene and modified graphite oxides”; **Polymer Degradation and Stability** **84**, 215-226.
 22. BALAZS, B.; MAXWELL, R.S. (2003); “NMR measurements of residual dipolar couplings for lifetime assessments in γ -irradiated silica-PDMS composite materials”; **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** **208**, 199-203.
 23. GRELLMANN, W.; HRISTOV, V.N.; LACH, R. (2004); “Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites”; **Polymer Testing** **23**, 581-589.
 24. CHO, H.A.; PARK, Y.H. (2004); “Preparation and characterization of conducting poly(vinyl chloride)-g-poly(aniline) copolymer”; **Synthetic Metals** **145**, 141-146.
 25. DANEULT, C.; KOKTA, B.V.; MALDAS, D.; RAJ, R.G. (1988); “Improvement of the mechanical properties of sawdust wood fibre-polystyrene composites by chemical treatment”; **Polymer** **29**, 1255-1265.
 26. MASSON, J.F.; MANLEY, R.ST.J. (1992); “Solid-state NMR of some cellulose/synthetic polymer blends”. **Macromolecules** **25**, 589–592.
 27. KOKTA, B.V.; MALDAS, D (1990); “Effects of coatings treatments on the mechanical behavior of Wood-Fiber-Filled polystyrene composites. I. Use of polyethylene and isocyanate as coating components”; **Journal of Applied Polymer Science** **40**, 917-928.
 28. KOKTA, B.V.; MALDAS, D (1990); “Influence of phthalic anhydride as a coupling agent on the mechanical behavior of wood fiber-polystyrene composites”; **Journal of Applied Polymer Science** **41**, 185-194.
 29. CALLISTER, W.D.; “Materials Science and Engineering”; John Wiley & Sons, Inc., New York, (4th ed), 1997.
 30. MAUNU, S.L. (2002); “NMR studies of wood and wood products”; **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy** **40**, 151-174.
 31. MAYER, C. (2002); “Nuclear magnetic resonance on dispersed nanoparticles”; **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy** **40**, 307-366.
 32. ARIFFIN, A.; BAKAR, A.; ISHAK, Z.A.N.; LEONG, Y.W. (2004); “Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment”; **Polymer Degradation and Stability** **83**, 411-422.
 33. YAO, F.; WU Q.; LEI, Y.; XU Y. (2008); “Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading”; **Industrial crops and products** **28**, 63-72.
 34. HARPER, D.; WOLCOTT, M. (2004); “Interaction between coupling agent and lubricants in wood-polypropylene composites”; **Composites Part A: applied science and manufacturing** **35**, 385-394.
 35. STAEL, G.C.; D’ALMEIDA, J.R.M.; TAVARES, M.I.B. (2000); “A solid state NMR carbon-13 high resolution study of natural fiber from sugar cane and their composites with EVA”; **Polymer Testing** **19**, 251-259.
 36. ABDO, A.E.; ALI, M.A.M.; ISMAIL, M.R. (2000); “Natural fibre high-density polyethylene and lead oxide composites for radiation shielding”; **Radiation**

- Physics and Chemistry 66**, 185-195.
37. LI, Y.; MAI Y.; YE, L. (2002); "Sisal fibre and its composites: a review of recent developments"; **Composites Science and Technology 60**, 2037-2055.
 38. MERILES, C.A.; PINES, A.; SAKELLARIOU, D. (2004); "Advances in ex-situ Nuclear Magnetic Resonance"; **Comptes Rendus Physique 5**, 337-347.
 39. MCCORD, E.F.; RINALDI, P.L.; SAHOO, S.K. (2004); "A suite of 3D NMR methods for characterizing complex hydrocarbon structure fragments"; **Journal of Magnetic Resonance 168**, 352-357.
 40. SELKE, S.E.; WICHMAN, I. (2004); "Wood fiber/polyolefin composites"; **Composites Part A: applied science and manufacturing 35**, 321-326.
 41. BLOISE, A.C.; DONOSO, J.P.; FRANCO, R.W.A.; MAGON, C.J.; PEREIRA, E.C.; ROSARIO, A.V.; SOUZA, M.F.; TAMBELLI, C.C. (2001); "Nuclear magnetic resonance study of PEO-based composite polymer electrolytes"; **Electrochimica Acta 46**, 1571-1579.
 42. SCHIAVON, M.A.; "Polissiloxianos e Polissilazanos como Precursores de Materiais Cerâmicos e suas Aplicações na Obtenção de Compósitos de Matriz Cerâmica", Tese de Doutorado, Departamento de Química Inorgânica, Universidade de Campinas, 2002.
 43. HONG, L.; LEE, J.Y.; LIU, Y. (2004); "In situ preparation of poly(ethylene oxide)-SiO₂ composite polymer electrolytes"; **Journal of Power Sources 129**, 303-311.
 44. GARDNER, D.J.; LOPEZ-ANIDO, R.; PIRVU, A. (2004); "Carbon fiber-vynil ester composite reinforced of wood using the VARTM/SCRIMP fabrication process"; **Composites Part A: applied science and manufacturing 35**, 1257-1265.
 45. HEUX, L.; MAHROUZ, M.; MALAININE, M.E.; VIGNON, M.R. (2004); "Arabinan-cellulose composite in *Opuntia ficus-indica* prickly pear spines"; **Carbohydrate Research 339**, 123-131.
 46. ABREU, L.C.; "Composição química da madeira" In: "1ª Jornada Científica em Tecnologia da Madeira/Faculdade de Engenharia Florestal/Universidade Federal de Mato Grosso". Cuiabá, 1995, p. 17-22.
 47. SANTOS, Z.M.; "Características anatômicas da madeira": In: "1ª Jornada Científica em Tecnologia da Madeira/Faculdade de Engenharia Florestal/Universidade Federal de Mato Grosso". Cuiabá, 1995, p. 23-30.
 48. GIL, A.M.; NETO, C.P. (1999); "Solid-State NMR Studies of Wood and Other Lignocellulosic Materials"; **Annu Rep NMR Spectroscopy 37**, 75.
 49. FRAZIER, C.E.; ZHOU, XIAOBING (2001); "Double labeled isocyanate resins for the solid-state NMR detection of urethane linkages to wood"; **International Journal of Adhesion & Adhesives 21**, 259-264.
 50. LITIÃ, T.; MAUNU, S.L.; SPILA, J.; HORTING, B. (2002); "Application of Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy and Dipolar Dephasing Technique to Determine the Extent of Condensation in Technical Lignins"; **Solid State Nuclear Magnetic Resonance 21**, 171-186.
 51. EVTUGUIN, D.V.; TOMÁS, J.L.; SILVA, A.M.S.; NETO, C.P. (2003); "Characterization of an Acetylated Heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill"; **Carbohydrate Research 338**, 597-604.
 52. BECKER, W.M., REECE, J.B; POENIE, M.F.; "The World of the Cell", 3ª ed.. The Benjamin / Cummings Publishing Company, Inc. (ed.), Menlo Park, 1996.
 53. FARABEE, M.J., 2001 - "On-line Biology Book".
<http://gened.emc.maricopa.edu/bio/bio181/BIOBK/BioBookTOC.html> Acesso

- em: 02/2007;
54. SUN, R.C.; SUN, X.F. (2002); "Structural and thermal characterization of acetylated rice, wheat, rye, and barley straws and poplar wood fibre"; **Industrial Crops and Products** **16**, 225-235.
 55. DIBENEDETTO, A.T.; RANADE, S.V.; XIE, X.-Q. (1999); "A solid state NMR study of polycarbonate oligomer grafted onto the surface of amorphous silica"; **Polymer** **40**, 6297-6306.
 56. HULT, E.N.; IVERSEN, T.; LARSSON, P.T.; PERTTERSSON, E.; WICKHOLN, K. (1999); "CP/MAS ^{13}C -NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I"; **Solid State Nuclear Magnetic Resonance** **15**, 31-40.
 57. BELTON, P.S.; TANG, H.R. (2002); "Molecular Dynamics of Polycrystalline Cellobiose Studied by Solid-State NMR"; **Solid State Nuclear Magnetic Resonance** **21**, 117-133.
 58. EICHHORN, S.J.; YOUNG, R.J. (2003); "Deformation micromechanics of natural cellulose fibre networks and composites"; **Composites Science and Technology** **63**, 1225-1230.
 59. HWANG, T.S.; KIM, H.J.; LEE, B.J.; PARK, H.J.; YANG, H.S. (2005); "Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin bio-composites"; **Composite Structures**, Article in Press.
 60. ATALLA, R.H.; VANDERHART, D.L. (1999); "The role of solid state ^{13}C NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses"; **Solid State Nuclear Magnetic Resonance** **15**, 1-19.
 61. ALMENTDORS, G.; FRÜND, R.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; MARTÍNEZ, A.T. (1999); "Solid-state spectroscopic analysis of lignins from several Austral hardwoods"; **Solid State Nuclear Magnetic Resonance** **15**, 41-48.
 62. FARABEE, M.J., 2001 - "On-line Biology Book"
<http://www.emc.maricopa.edu/faculty/farabee/biobk/biobookplantanat.html>
Acesso em: 02/2007;
 63. FARABEE, M.J., 2001 - "On-line Biology Book"
<http://www.emc.maricopa.edu/faculty/farabee/biobk/biobookplantanatii.html>
Acesso em: 02/2007;
 64. DOH, G.H.; KANG, I.A.; KONG, Y.T.; LEE, S.Y. (2005); "Thermal behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC)"; **Composite Structures** **68**, 103-108.
 65. LENTINI, M.; VERÍSSIMO, A.; PEREIRA, D. (2005); "A expansão madeireira na Amazônia"; **Imazon** **2**, 1-4
 66. ABIMCI - Associação Brasileira da Indústria da Madeira Processada Mecanicamente http://www.abimci.com.br/documentos/doc_2007.html Acesso em: 03/2008
 67. BRUNET, F.; CHARPENTIER, T.; JACQUINOT, J.F.; KLUR, I.; SCHNEIDER, C.; TEKELY, P.; VIRLET, J. (2000); "NMR cross-polarization when $T_{1s} > T_{1p}$: exemples from silica gel and calcium silicate hydrates"; **Journal Physics Chemical B** **104**, 10162-10167.
 68. SINGLETON, A.C.N.; BAILLIE, C.A.; BEAUMONT, P.W.R.; PEIJS, T. (2003); "On the mechanical properties, deformation and fracture of a natural fibre/recycled polymer composite"; **Composites Part B: Engineering** **34**, 519-526.
 69. HE, J.; LI, B. (2004); "Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE-wood-fibre composites"; **Polymer Degradation and Stability** **83**, 241-246.

70. Li, B; HE, J. (2004); "Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE–wood-fibre composites" **Polymer Degradation and Stability** **83**, 241–246.
71. MCHENRY, E.; STACHURSKI, Z.H. (2003); "Composite materials base on wood and nylon fibre"; **Composites Part A: applied science and manufacturig** **34**, 171-181.
72. ISSA, C.A.; KMEID, Z. (2005); "Advanced wood engineering: glulam beams"; **Construction and Building Materials** **19**, 99-106.
73. CHANG, H.T.; CHANG, S.T.; Yeh, T.F. (2002); "Comparisons of chemical characteristic variations for photodegraded softwood and hardwood with/without polyurethane clear coatings"; **Polymer Degradatin and Stability** **77**, 129-135.
74. HAHN, Y.B.; LEE, Y.S.; NAHM, K.S.; UTHIRAKUMAR, P. (2004); "Preparation of polystyrene/montmorillonite nanocomposites using a new radical initiator-montmorillonite hybrid via in situ intercalative polymerization"; **European Polymer Journal** **40**, 2437-2444.
75. FILHO, E.C.; "Poliestireno: o material e sua transformação", 2 ed., são Paulo: Plásticos em Revista, 1987, p18.
76. Inoova S.A., <http://www.innova.ind.br/site2004/> Acesso em: 11/2004;
77. BARDET, M.; EMSLEY, L.; VINCENDON, M. (1997); "Two-dimensional spin-exchange solid-state NMR studies of ¹³C-enriched wood"; **Solid State Nuclear Magnetic Resonance** **8**, 25-32.
78. SEMERNIK, R.J.; BALDOCK, J.A.; OADES, J.M.; WHITTAKER, A.K. (2002); "Determination of T_{1ρ}H Relaxation Rates in Charred and Uncharred Wood and Consequences for NMR Quantitation"; **Solid State Nuclear Magnetic Resonance** **22**, 50-70.
79. ANGIOLINI, A.; CARDOZO, N.M.N.; MUNIZ, A.R; SECCHI, A.R.; PIZZOL, M.D.; VIGNOL, L.A.; "Simulação do processo de extrusão de poliestireno"; in: II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, 2004.
80. MORREALE, M.; SCAFFARO, R.; MAIO, A.; LA MANTIA, F.P. (2008); "Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer"; **Composites: Part A Applied Science and Manufacturing** **39**, 503–513.
81. PASQUINI, D; TEXEIRA, E.M.; CURVELO, A.A.S.; BELGACEM, M.N.; DUFRESNE, (2008); "Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites"; **Composites Science and Technology** **68**, 193–201
82. CARVALHO, G. A.; FREIRE, E.; GRISON, K.; HILLIG, É.; ZANOTTO, G.; ZENI, M; "Use Of Sawdust in Polyethylene Composites"; in: "Proceedings of 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites", Brazil, 2004.
83. PIVA, A.M.; STEUDNER, S.H.; WIEBECK, H.; "Physico-Mechanical Properties of Rice-Husk Powder Filled Polypropylene Composites with Coupling Agent Study"; in: "Proceedings of 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites", Brazil, 2004.
84. KIM, S.S.; YU, H.N.; HWANG, I.U.; LEE, D.G. (2008); "Characteristics of wood–polymer composite for journal bearing materials"; **Composite Structures** **86**, 279–284.
85. CARVALHO, D.L.; COSTA, T.H.S.; COUTINHO, F.M.B.; GORELOVA, M.M.; DE SANTA MARIA, L.C. (1998) "Thermal behaviour of modified wood fibers", **Polymer Testing** **17**, 299.
86. BENGTTSSON, M.; BENGTTSSON, A.; BAILLIF, M.L.; OKSMAN, K. (2007); Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre–

- polypropylene composites; **Composites: Part A Applied Science and Manufacturing** **38** 1922–1931.
87. LEÃO, A.L.; RIOS, A.C.; “Development of Composites for Automotive Industry Based on Agro-industrial Residues and Recycled Thermoplastics Resins”; in: “Proceedings of 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites”, Brazil, 2004.
 88. AZEVEDO, R.B.; BONELLI, C.M.C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J.C.M.; MANO, E.B.; “ Effect of Piassava Fiber Treatment on Mechanical Behavior of High Density Polyethylene Composites”; in: “Proceedings of 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites”, Brazil, 2004.
 89. STARK, N.; SCHENEIDER, J.P.; “WASTE-WOOD-DERIVED FILLERS FOR PLASTICS”, in: General Technical Report FPL-GTR-91, Forest Product Laboratory/USDA, USA, 1996.
 90. Del´ARCO, A. P.; LUZA, S.M.; GONÇALVES, A.R.; MOTAB, J.M.; “Thermal Analysis of Polypropylene Composites Reinforced with Various Sugarcane Fibers”; in: “Proceedings of 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites”, Brazil, 2004.
 91. MICHAELI, W.; Extrusion dies: design and engineering computations, Viena, New York: Hanser, 1984.
 92. BLASS, A; “Processamento de Polímeros”. 2ed, Ed. Da UFSC, 1988. Pag. 240-244.
 93. LEVITT, M.H.; “Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance”; John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2001.
 94. GUIHENEUF, T.M.H.; “Basic Principles of NMR”; Mini curso de RMN, Resonance, 2004.
 95. CALLAGHAN, P.T.; “Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy”; Oxford University Press, Inc., New York, 1991.
 96. ADRIAENSENS, P.; DAMS, R.; GELAN, J.; LUTSEN, L.; VANDERZANDE, D. (2004); “Study of the nanomorphology of OC₁C₁₀-PPV/precursor-PPV blends by solid state NMR relaxometry”; **Polymer** **45**, 4499-4505.
 97. BOUDET, A.M.; CHAPPLE, C.; EDE, R.M.; GRABBER, J.H.; HATFIELD, R.D.; HELM, R.F.; JIMENEZ-MONDEON, G.; JUNG, H.J.G.; KIM, H.; LANDUCCI, L.L.; LU, F.; MACKAY, J.J.; MARITA, J.M.; PENG, J.; QUIDEAU, S.; RALPH, J.; RALPH, S.A.; SEDEROFF, R.R.; ZHANG, Y.; “Advances in Lignocellulosics Characterization”. In: “Solution-state NMR of Lignins”, Argyropoulos, D.S. (ed.); TAPPI Press, Atlanta, 1999, cap. 3, p.55-108.
 98. BESHAN, K.; MOLNAR, L.K. (2000); “Characterization of Interface Structures and Morphologies of Heterogeneous Polymers: A Solid-State ¹H NMR Study”; **Macromolecules** **33**, 1036-1042.
 99. BRIERTY, V.; PARKER, K.J.; “Nuclear magnetic resonance in solid polymers”; Cambridge University Press; 1993.
 100. BOVEY, F.A.; MINARU, P.A.; “NMR of polymers”; New York Academic Press, New York, 1996.
 101. CHIANG, J.C.; KAO, H.M.; WOO, E.M.; WU, R.R (2002); “Solid-state NMR studies on phase behavior and motional mobility in binary blends of polystyrene and poly(cyclohexyl methacrylate)”; **Polymer** **43**, 171-176.
 102. CALLAGHAN, P.T.; STEPISNIK, J. (2000); “The long time tail of molecular velocity correlation in a confined fluid: observation by modulated gradient spin-echo NMR”; **Physical B** **292**, 296-301..
 103. MADSEN, B; LILHOLT, H. (2003); “Physical and mechanical properties of

- unidirectional plant fibre composites-an evaluation of the influence of porosity”; **Composites Science and Technology** **63**, 1265-1272.
104. Instituto de Defesa Agropecuária do Mato Grosso - INDEA/MT, Instituto de Defesa Agropecuária do Mato Grosso - INDEA/MT, Coordenadoria de Fiscalização de Recursos Naturais Renováveis - CFRNR, Relação de Madeiras, 3-4.
 105. SEMA - Secretaria de Estado do Meio Ambiente; Informes SEMA: <http://www.sema.mt.gov.br/noticia/todosInformes.aspx> Acesso em: 08/2007.
 106. COUTO, D. (2006); “Trilha verde”; CREA-GO 7804-D, 2-3.
 107. IBAMA - Banco de dados de madeiras brasileiras; <http://www.ibama.gov.br/lpf/madeira/caracteristicas.php?ID=98&caracteristica=80> Acesso em: 02/2008.
 108. American Society for Testing and Materials. **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).
 109. MORAES, L.M.B.; “Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos”; Defesa de Mestrado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP, SP, 2004.
 110. American Society for Testing and Materials. **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).
 111. 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.
 112. 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.
 113. CORREA, C. A.; HAGE, E.; RAZZINO, C.A.; “Role of Maleated Coupling Agents on the Interface Properties of Polypropylene-wood Composites”; in: “Proceedings of 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites”, Brazil, 2004.
 114. DEKA, M; SAIKIA, C.N. (2000); “Chemical modification of wood with thermosetting resin: effect on dimensional stability and strength property”; **Bioresource Technology** **73**,179-181.
 115. American Society for Testing and Materials. **ASTM STANDARD D 570:** Standard test method for water absorption of plastics. ASTM, Philadelphia, 1994. (Annual book of ASTM standards; v. 08.01).
 116. American Society for Testing and Materials. **ASTM STANDARD D 638:** Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM, Philadelphia, 1994. (Annual book of ASTM standards; v. 08.01).
 117. American Society for Testing and Materials. **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).
 118. 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).
119. LUETKMEYER, L.; VALLE, G.C.X.; TAVARES, M.I.B.; STAEL, G.C. (2007); "Effect of wood content on thermal and molecular dynamic behavior of wood plastic composites"; **Macromolecular Symposia 258** (ISSM: 1022-1360), 113-118, D.O.I.: 10.1002/masy.200751213.
 120. LUETKMEYER, L.; VALLE, G.C.X.; TAVARES, M.I.B.; NOGUEIRA, J.S. (2007); "The Use of Low Field NMR and Thermal Analysis to the Wood Polymer Composite Study"; **Macromolecular Symposia 258** (ISSM: 1022-1360), 108-112, D.O.I.: 10.1002/masy.200751212.
 121. LUETKMEYER, L.; LEMOS, S.C.; TAVARES, M.I.B.; NOGUEIRA, J.S. (2005); "NMR Study of wood types by nuclear spin lattice relaxation time" **Annals of Magnetic Resonance 3**, 45-51.

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](#)