UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Eduardo da Silva Barbosa Ferreira

COMPÓSITOS PP/PÓ DE MADEIRA DE JATOBÁ COMPATIBILIZADOS COM EPDM-MA

Campina Grande – PB 2020 Eduardo da Silva Barbosa Ferreira

COMPÓSITOS PP/PÓ DE MADEIRA DE JATOBÁ COMPATIBILIZADOS COM EPDM-MA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientadoras: Prof.^ª Dr.^ª Edcleide Maria Araújo Prof.^ª Dr.^ª Renate Maria Ramos Wellen Agência Financiadora: CAPES

> Campina Grande – PB 2020

F383c	 Ferreira, Eduardo da Silva Barbosa. Compósitos PP/Pó de madeira de Jatobá compatibilizados com EPDM-MA. / Eduardo da Silva Barbosa Ferreira. – Campina Grande, 2020. 95 f. Il.: color.
	Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020. "Orientação: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo, Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen".
	Referências.
	1. Polipropileno. 2. Resíduo de madeira. 3. EPDM-MA. I. Araújo, Edcleide Maria. II. Wellen, Renate Maria Ramos. III. Título.
FICHA CA	CDU 678.742.3(043)

VITAE DO CANDIDATO

• Engenheiro de Materiais pela UFCG (2018).

EDUARDO DA SILVA BARBOSA FERREIRA

COMPÓSITOS PP/PÓ DE MADEIRA DE JATOBÁ COMPATIBILIZADOS COM EPDM-MA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 17/02/2020

perso

Esdeide

Dr. Edcleide Maria Araújo Orientadora PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

kinate Maria kamos Wellen

Dr.ª Renate Maria Ramos Wellen Orientadora CGEMAT/UFPB

Dr.Tomas Jeferson Alves de Melo Examinador Interno PPG-CEMat/UAEMa/UFCG

Corlos Things bundido lumba

Dr. Carlos Thiago Candido Cunha Examinador Externo UAEMa/UFCG

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, porque sem Ele nada disso seria possível.

Aos meus pais, Rosangela e Welber, pelo amor, por sempre me ensinarem o que é certo, e me guiarem nesse caminho até a pós-graduação, e à toda a minha família, que de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento acadêmico.

Aos meus irmãos, Dyego e Rodholfo, pela amizade e ajuda nos momentos mais difíceis.

À minha namorada e amiga, Bárbara, pelo carinho, pelo amor, pelo companheirismo, paciência, e por estar presente sempre nos momentos que mais precisei.

Às minhas orientadoras Prof.^a Dr.^a Edcleide e Prof.^a Dr.^a Renate, pelos ensinamentos, conselhos, amizade, orientação e confiança durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos pela amizade, e principalmente aos meus colegas de laboratório Danilo e Bruno, pela ajuda durante o desenvolvimento da pesquisa, pelos conselhos e apoio.

Ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À madeireira de Campina Grande-PB pelo fornecimento do pó de madeira de Jatobá para realização da pesquisa.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização e desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

Grandes quantidades de resíduos industriais (pó e serragem) são gerados diariamente pela indústria madeireira, e a reutilização desses materiais que seriam descartados no meio ambiente se tornou uma alternativa economicamente viável e ambientalmente favorável para formação de novos materiais. Assim, o presente trabalho tem como objetivo preparar compósitos de PP/resíduos de pó de madeira e verificar a influência da massa molar de dois diferentes polipropilenos e a adição do compatibilizante EPDM-MA. Os compósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla corrotacional e os corpos de prova de tração, impacto, flexão e HDT foram moldados por injeção. O resíduo de pó de madeira foi caracterizado por distribuição granulométrica, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG) microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), propriedades mecânicas (impacto, tração, flexão e dureza), temperatura de deflexão térmica (HDT), temperatura de amolecimento Vicat, absorção de água e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram verificados aumentos no módulo elástico, na dureza Shore D, na HDT e na temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos binários, em relação aos polímeros puros. Todavia, houve perdas na resistência ao impacto, na resistência à tração e no alongamento na ruptura. Com a adição do EPDM-MA, houve um aumento expressivo na resistência ao impacto dos materiais, com destaque para a composição com 10% de EPDM-MA para o PP com maior massa molar (PP H503). Esse fato é atribuído a melhora de interações com a adição do EPDM-MA, como também, mostrado por MEV, as partículas de borracha agiram revestindo a carga, melhorando assim a resistência ao impacto dos materiais.

Palavras-chave: Polipropileno. Resíduo de Madeira. Compósitos. Propriedades. EPDM-MA.

ABSTRACT

Nowadays, tons of industrial wood residue are daily produced, and reusing this material otherwise would be discharged in the environment has become an economically viable and environmentally friendly alternative for new products processing. Thus, the present work aimed to compound Polypropylene (PP)/sawdust residues and to investigate the influence of PP molecular weight (PP H103 and PP H503) as also the addition of maleic anhydride grafting ethylene-propylene-diene (EPDM-MA) compatibilizer, at three contents 5.0, 7.5, and 12.5 wt%. Composites were melt extruded using a corrotational twin screw extruder and specimens were injection moulded. The sawdust residue was characterized by particle size distribution, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) scanning electron microscopy (SEM), whereas composites were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), mechanical properties (impact, tensile, flexural and hardness), thermal deflection temperature (HDT), Vicat softening temperature, water absorption and scanning electron microscopy (SEM). Increases in elastic modulus, Shore D hardness, HDT and Vicat softening temperature of binary composites were observed related to neat polymers. Nevertheless, losses were verified in impact strength, tensile strength and elongation at break. Compatibilized composites with EPDM-MA presented significant increase in the impact strength; especially the compound with 10% EPDM-MA and PP H503, which is attributed to improved interactions provided by EPDM-MA, as well as, wood filler coated rubber particles improving the impact strength as observed through SEM images.

Keywords: Polypropylene. Wood residue. Composites. Properties. EPDM-MA.

PUBLICAÇÕES

FERREIRA, E. S. B.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; SIQUEIRA, D. D.; WELLEN, R. M. R. Polypropylene/wood powder composites: Evaluation of PP viscosity in thermal, mechanical, thermomechanical, and morphological characters. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, p. 1-22, 2019.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da classificação dos tipos de materiais compósitos20
Figura 2 – Estrutura molecular do polipropileno21
Figura 3 – Configuração molecular do PP: (A) PP Isotático, (B) PP Sindiotático e (C) PP Atático
Figura 4 – Madeira de Jatobá em três formas diferentes. (A): tora; (B): corte tangencial; (C) serragem
Figura 5 – Estrutura molecular da borracha etileno-propileno-dieno (EPDM)25
Figura 6 – Estrutura molecular do EPDM-MA26
Figura 7 – Perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18K.
Figura 8 – Representação esquemática do processamento
Figura 9 – Difratograma de Raios-X do resíduo de pó de madeira
Figura 10 – Curva TG do resíduo de pó de madeira
Figura 11 – Micrografias obtidas por MEV do resíduo de pó de madeira: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 300x40
Figura 12 – Curvas DSC para o segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP H103, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira, a uma taxa de 10°C/min
Figura 13 – Curvas DSC para o segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira, a uma taxa de 10°C/min
Figura 14 – Curvas TG do PP H103, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira43
Figura 15 – Curvas TG do PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira43
Figura 16 – Módulo de elasticidade sob tração do PP H103, PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40%, respectivamente
Figura 17 – Resistência à tração do PP H103, PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40%, respectivamente
Figura 18 – Alongamento na ruptura do PP H103, PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40%, respectivamente

Figura 19 – Módulo de elasticidade sob Flexão dos polímeros puros e dos compósitos binários contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira......47

Figura 21 – Resistência ao impacto dos polímeros puros e dos compósitos binários contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira......50

Figura 23 – Temperatura de amolecimento Vicat do PP H103, PP H503, e dos compósitos binários contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira......53

Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV dos polipropilenos puros com aumento de 50 e 300x, respectivamente: (a, b) PP H103; (c, d) PP H503......57

Figura 28 – Micrografias de MEV dos compósitos PP H503 com 10, 20, 30 e 40% de pó de Jatobá: (a, b) 10%; (c, d) 20%; (e, f) 30%; e (g, h) 40%, em todas as imagens foram aplicadas ampliações de 50 e 300x.....60

Figura 29 – Curvas DSC para o segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP H103, do compósito binário com 20% de pó de madeira, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA, a uma taxa de 10°C/min.62

Figura 30 – Curvas DSC para o segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP H103, do compósito binário com 20% de pó de madeira, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA, a uma taxa de 10°C/min.62

Figura 31 – Curvas TG do PP H103, do compósito binário e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA......64

Figura 32 – Curvas TG do PP H503, do compósito binário e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA......65

Figura 34 – Resistência à Tração dos Polipropilenos puros, dos compósitos binários e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA......67

Figura 35 – Alongamento na Ruptura dos Polipropilenos puros, dos compósitos binários e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.68

Figura 37 – Resistência à Flexão dos Polipropilenos Puros, dos compósitos binários, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA......70

Figura 41 – Dureza Shore D do PP H103, PP H503, dos compósitos binários e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10%......75

Figura 42 – Curvas de absorção de água para o PP H103, PP H503, os compósitos binários e com teores de 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA......76

Figura 43 – Mecanismo de interação entre EPDM-MA e pó de Madeira......77

LISTA DE TABELAS

.24
(PP .32
eira .37
PP .42
PP de .63
•

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ASTM American Society for Testing and Materials
- DRX Difração de Raios-X
- DSC Calorimetria Exploratória Diferencial
- EPDM Etileno-propileno-dieno
- EPDM-MA Etileno-propileno-dieno enxertado com Anidrido Maléico
- FTIR Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
- HDPE Polietileno de Alta Densidade
- HDT Temperatura de Deflexão Térmica
- MFI Índice de Fluidez
- IGC Cromatografia gasosa inversa

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NaOH - Hidróxido de Sódio

PP – Polipropileno

- PP H103 Polipropileno Com Menor Massa Molar
- PP H503 Polipropileno Com Maior Massa Molar
- PPMA Polipropileno enxertado com Anidrido Maléico
- SEBS-MA Copolímero de estireno-(etileno/butileno)-estireno enxertado com Anidrido Maléico
- TG Termogravimetria

SUMÁRIO

1	I	NT	RODU	ÇÃO	17
2	F	RE	VISÃO	BIBLIOGRÁFICA	19
	2.1		Materia	is Compósitos	19
	2.2		Polipro	pileno	20
	2.3		Cargas	Naturais	22
	2.4		Jatobá	(Hymenaea courbaril)	23
	2.5		Agente	Compatibilizante EPDM-MA	24
	2.6		Compa	tibilização de Compósitos com Pó de Madeira	26
	2.7		Revisão	o Bibliográfica Específica	27
3	Ν	ЛA	TERIAI	S E MÉTODOS	31
	3.1		Materia	iis	31
	3.2		Metodo	logia	31
	3	8.2	.1 Pre	eparação dos Compósitos	31
	З	8.2	.2 Ca	racterização das Amostras	34
		3	.2.2.1	Distribuição Granulométrica	34
		3	.2.2.2	Difração de Raios-X (DRX)	34
		3	.2.2.3	Termogravimetria (TG)	34
		3	.2.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	34
		3	.2.2.5	Ensaio Mecânico de Tração	35
		3	.2.2.6	Ensaio de Flexão	35
		3	.2.2.7	Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto	35
		3	.2.2.8	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	35
		3	.2.2.9	Temperatura de Amolecimento Vicat	36
		3	.2.2.10	Dureza Shore D	36
		3	.2.2.11	Absorção de Água	36

	3.2.2	2.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	
4	RESU	LTADOS E DISCUSSÃO	37
	4.1 Ca	racterização do Resíduo de Madeira	37
	4.1.1	Distribuição Granulométrica	37
	4.1.2	Difração de Raios-X (DRX)	
	4.1.3	Termogravimetria (TG)	
	4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	
	4.2 Ca	racterização dos Polímeros Puros e Compósitos Binários	40
	4.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	40
	4.2.2	Termogravimetria (TG)	42
	4.2.3	Ensaio Mecânico de Tração	44
	4.2.4	Ensaio de Flexão	47
	4.2.5	Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto	49
	4.2.6	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	51
	4.2.7	Temperatura de Amolecimento Vicat	53
	4.2.8	Ensaio de Dureza Shore	54
	4.2.9	Absorção de Água	55
	4.2.10	Microscopia Eletrônica de Varredura	56
	4.3 Ca	raterização dos Compósitos Compatibilizados	61
	4.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	61
	4.3.2	Termogravimetria (TG)	63
	4.3.3	Ensaio Mecânico de Tração	65
	4.3.4	Ensaio de Flexão	68
	4.3.5	Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto	70
	4.3.6	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	72
	4.3.7	Temperatura de Amolecimento Vicat	73
	4.3.8	Ensaio de Dureza Shore	74

	4.3.9	Absorção de Água	.75	
	4.3.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	.77	
5	CONC	LUSÕES	.80	
6	SUGES	STÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	.81	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS82				
ANEXOS				

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a poluição ambiental tornou-se uma grande preocupação devido ao alto impacto causado pelos resíduos pós-consumo (Matta *et al.*, 2014). Com isso, a busca por novos materiais com melhores propriedades e a adequada reutilização de resíduos têm despertado um grande interesse da comunidade científica e da indústria. Uma das alternativas para que tais propriedades sejam alcançadas é a produção de compósitos utilizando termoplásticos convencionais e cargas oriundas de fontes naturais, tornado uma solução prática e economicamente viável, visando à obtenção de materiais com características físicas e químicas desejadas (Migneault *et al.*, 2015; Sanjay *et al.*, 2018).

De fato, a indústria madeireira gera uma grande quantidade de resíduos (pó e serragem) diariamente, sendo uma problemática tanto para o descarte quanto para a estocagem e reaproveitamento desses resíduos de madeira (Yamaji e Bonduelle, 2004; Gomes *et al.*, 2017). Na cidade de Campina Grande – PB, a grande predominância da madeira de Jatobá (*Hymenaea courbaril*) gera dificuldades para a indústria madeireira em relação ao seu descarte, sendo uma alternativa a reutilização para a produção de novos materiais como os compósitos polímeromadeira, despertando o interesse de pesquisadores.

Dentre os termoplásticos mais utilizados, tem-se o polipropileno (PP), introduzido no mercado em 1954, representando um dos polímeros mais vendidos do mundo, devido ao fato de que o PP apresenta uma menor densidade em relação aos polímeros convencionais (Maddah, 2016). Sua maior vantagem está relacionada à resistência a altas temperaturas, o que torna o PP particularmente adequado para diversas aplicações. Mesmo com suas amplas aplicações, as resinas poliméricas tradicionais, como o PP, possuem características negativas, como a lenta taxa de decomposição após o descarte, com alto consumo e o descarte diário gerando grandes volumes de resíduos que se acumulam por longos períodos (Fernandes e Domingues, 2007; Rodrigues *et al.*, 2013; Silva e Neto, 2016). Como material de matriz, o PP é amplamente utilizado porque possui algumas características excelentes para a fabricação de compósitos, sendo uma das rotas mais promissoras para criar compósitos sintéticos-naturais (Shubhra, Alam e Quaiyyum, 2013).

Compósitos poliméricos, ou seja, a combinação de dois materiais (polímero e pó de madeira) com diferentes propriedades e diferentes formas podem dar origem a novos sistemas com novas características, diferentes daquelas dos dois componentes (Yu *et al.*, 2015). No entanto, há tipicamente uma baixa adesão interfacial polímero-madeira, como resultado da incompatibilidade de superfície entre os materiais. Portanto, é necessário um processo de compatibilização para modificar as propriedades interfaciais entre as diferentes fases (Effah, Van Reenen e Meincken, 2018).

Estudos sobre a produção e aplicações de compósitos envolvendo polipropileno e pó de madeira, que visavam avaliar as suas propriedades têm sido realizados (Oksman e Clemons, 1998; Dominkovics, Danyadi e Pukansky, 2007; Sudár *et al.*, 2016; Haque *et al.*, 2018). Todavia, apesar de estar sendo explorado o tema, é pertinente o estudo de compósitos de PP com diferentes massas molares, e pó de madeira oriundo de Jatobá (*Hymenaea courbaril*) compatibilizados com EPDM-MA, a fim de avaliar as propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas, absorção de água e morfologia.

Assim, a produção de compósitos poliméricos envolvendo um termoplástico muito utilizado na indústria (PP) e uma carga oriunda de fonte natural (pó de madeira) é economicamente e ambientalmente interessante, onde irá ocorrer um aumento de interações entre os componentes do compósito quando se adicionado o compatibilizante e, consequentemente, favorecendo um aumento na compatibilidade do ponto de vista tecnológico.

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho foi preparar compósitos poliméricos por extrusão de PP/Pó de madeira de Jatobá compatibilizados com EPDM-MA e, avaliar a influência de diferentes polipropilenos e teores de pó de madeira e do compatibilizante EPDM-MA, nas propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas, absorção de água e morfologia dos compósitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Compósitos

O termo compósito é utilizado para descrever uma combinação de dois ou mais materiais com diferentes propriedades e diferentes formas que são produzidas de uma maneira que irá preservar as principais propriedades dos componentes originais, além da obtenção de novas características, não possuídas por nenhum dos componentes originais, resultado da combinação dos materiais presentes no compósito (Yu *et al.*, 2015).

O desenvolvimento de materiais compósitos e suas tecnologias de projeto e fabricação é um dos avanços mais importantes na história dos materiais. Há em toda história referências a alguma forma de material compósito, como exemplo temse a palha usada pelos israelitas para fortalecer os tijolos de barro, a madeira compensada usada pelos antigos egípcios, obtendo resistência superior e resistência à expansão térmica, e espadas medievais construídas com camadas de metais diferentes. Mais recentemente, há um grande interesse em pesquisa e engenharia de materiais compósitos com matriz polimérica, reforçados com cargas naturais, possuindo uma boa relação resistência-peso e rigidez-peso, sendo utilizados em aplicações na indústria automotiva e aeronáutica (Jones, 1999; Sanjay, Arpitha e Yogesha, 2015).

Usualmente, os compósitos são divididos em dois tipos: compósitos naturais (encontrados na natureza) e compósitos sintéticos (aqueles fabricados pelo homem). Os materiais compósitos podem ser formados por uma matriz polimérica, metálica e cerâmica sendo classificados em 3 tipos:

- Materiais compósitos reforçados com partículas;
- ✓ Materiais compósitos reforçados com fibras;
- Materiais compósitos estruturais, conhecidos como laminados e painéis em sanduíche.

A combinação de dois ou dos três tipos de reforço também são encontrados na literatura. A busca por melhores propriedades em relação aos materiais constituintes do compósito vai depender da dispersão da carga na matriz, da geometria da carga, como também uma boa adesão interfacial entre as fases constituintes. (Jones, 1999; Ventura, 2009; Callister e Rethwisch, 2016). A Figura 1 ilustra a classificação dos tipos de materiais compósitos.



Figura 1 – Esquema da classificação dos tipos de materiais compósitos (Adaptado de Callister e Rethwisch, 2016).

2.2 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino com alto índice de produção mundial desde 1957, com a tecnologia do catalisador Ziegler-Natta, permitindo a fabricação de polipropileno comercialmente viável. O produto resultante era predominantemente um polipropileno isotático de elevada massa molar. O PP vem sendo utilizado em uma gama de aplicações, sendo o segundo termoplástico mais vendido no mundo, devido as características como facilidade de processamento, baixa densidade, possibilidade de modificação, resistência química e também pelo seu baixo custo (Mcnally *et al.*, 2002; Wagner JR, 2016; Gilbert, 2017).

Apresenta alta massa molar, alta cristalinidade (60-70%), temperatura de transição vítrea de 4-12°C, temperatura de fusão cristalina de 165-175°C (Manrich, 2005; Xu *et al.*, 2015). Sua cadeia principal é formada por um único mero (ou polímero formado por um único monômero), sendo um plástico com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeito a um aumento de temperatura e pressão, tendo

do mesmo modo alta resistência a produtos químicos e a umidade, baixa densidade e alta inércia química (Canevarolo, 2002; Damin *et al.*, 2016). A Figura 2 representa a estrutura molecular do polipropileno.



Figura 2 – Estrutura molecular do polipropileno (Wagner JR, 2016).

Segundo Amer, Van Reenen e Mokrani (2016), o polipropileno pode apresentar três estruturas diferentes (Figura 3). A Figura 3 (A) mostra uma estrutura isotática na qual todos os grupos CH₃ estão no mesmo lado da cadeia principal. Um sistema alternativo que é conhecido como estrutura sindiotática é mostrado na Figura 3 (B), enquanto a Figura 3 (C) representa um sistema aleatório conhecido como estrutura atática. Assim, as estruturas isotáticas e sindiotácticas são regulares e podem cristalizar, enquanto que o atático é irregular e é geralmente amorfo. Os polipropilenos comerciais geralmente contêm >95% de isotaticidade e são polímeros semicristalinos.



Figura 3 – Configuração molecular do PP: (A) PP Isotático, (B) PP Sindiotático e (C) PP Atático (Gilbert, 2017).

O PP tem como principais processos de transformação em produtos a extrusão, injeção e sopro. Possui uma cor branca e opaca, uma excelente relação custo-peso, e um bom desempenho e balanço de propriedades físicas e químicas como citadas anteriormente, podendo ser utilizado em diversas aplicações de diferentes áreas, como na indústria automotiva (painéis de carros e para-choques), indústria civil (pisos, peças estruturais e painéis de isolamento), alimentícia (embalagens e recipientes), têxtil (tecidos), eletrônica (aparelhos eletrônicos), e médica (seringas descartáveis) (Bonelli *et al.*, 2001).

2.3 Cargas Naturais

A utilização de cargas naturais na formação de novos materiais vem ganhando grande destaque em pesquisas e em diversas áreas da indústria. Compósitos poliméricos reforçados com cargas naturais têm recebido essa atenção devido às suas propriedades de baixa densidade, não abrasivas, não tóxicas, boa processabilidade, baixo custo e ambientalmente amigáveis. Outra propriedade importante destes elementos de reforço é a possibilidade de reciclagem energética no final da sua utilização (Chandramohan e Marimuthu, 2011; Naghmouchi *et al.,* 2015).

Cargas utilizadas para reforço incluem cerâmicas e vidros, como pequenas partículas minerais, partículas de metal, como alumínio e materiais amorfos, incluindo polímeros e negro de fumo (Naghmouchi *et al.*, 2015). Também são utilizadas plantas como o linho, algodão, jatobá, cânhamo, o sisal, bambu, assim como a madeira utilizada desde os primórdios da civilização como fonte de cargas lignocelulósicas, são cada vez mais aplicadas como reforço de compósitos. Sua disponibilidade, renovabilidade, baixa densidade e preço, bem como propriedades mecânicas satisfatórias, os tornam uma alternativa ecológica atraente às cargas de vidro, carbono e feitas pelo homem usadas na fabricação de compósitos. Os compósitos contendo cargas naturais são mais ecológicos e são usados em transporte (automóveis, vagões ferroviários, aeroespaciais), aplicações militares, indústrias de construção civil (painéis de teto, divisórias), embalagens e produtos de consumo (Bledzki *et al.*, 1998).

Devido a todos esses atributos, os compósitos de base lignocelulósica ganharam interesse das comunidades acadêmicas e industriais. Entretanto, além dessas vantagens, as cargas naturais também apresentam algumas desvantagens, como instabilidade térmica, e seu uso é limitado a temperaturas abaixo de 220°C. Outra grande desvantagem em relação as cargas naturais é a sua natureza hidrofílica e polar inerente, tornando necessário o uso de agentes compatibilizantes para melhorar a adesão interfacial entre as fibras e as matrizes hidrofóbicas e assim a melhora das propriedades (Bledzki e Gassan, 1999; Yang *et al.*, 2005; Naghmouchi *et al.*, 2015).

As propriedades da madeira vão variar de acordo com a espécie, e as partes da mesma árvore (alburno, casca e cerne). Uma variação ao longo de uma ampla gama de densidade, acidez, umidade e substâncias que são extraídas da madeira podem ser observadas. Por exemplo, algumas madeiras têm uma superfície bastante oleosa, o que pode levar a uma alta resistência à umidade da superfície da madeira. Os elementos de madeira utilizados em compósitos poliméricos possuem uma ampla variedade de formas e tamanhos e podem ser usados isoladamente ou em combinações (Bledzki *et al.*, 1998).

2.4 Jatobá (Hymenaea courbaril)

A Jatobá (*Hymenaea courbaril*), uma espécie da família *Leguminosae*, e subfamília *Caesalpinioideae*, é um gênero muito bem distribuído na América do Sul Central, considerada uma árvore tropical. No Brasil, a *Hymenaea courbaril* possui uma distribuição ampla, ocorrendo desde a floresta amazônica até a floresta semidecidual do sudeste do país, sendo observada principalmente na bacia amazônica (Simões *et al.*, 2009).

A árvore de Jatobá atinge em média 30 a 45m de altura, com diâmetro em torno de 1m. Apresenta características como um cerne (parte interna do tronco) mais avermelhado, muito dura ao corte, possuindo densidade de 0,96 g/cm³, de média resistência ao ataque de organismos xilófagos sob condições naturais e empregada na construção civil e naval na forma serrada ou roliça (Simões *et al.*, 2009). Na Figura 4 pode-se observar a madeira de Jatobá em três formatos diferentes (tronco, corte transversal, e serragem).



Figura 4 – Madeira de Jatobá em três formas diferentes. (A): tora; (B): corte tangencial; (C) serragem (Jatobá - Hymenaea courbaril, 2018).

Klitzke et al. (2008) analisaram os componentes da madeira de Jatobá através de análises químicas, observando as diferenças entre o alburno (parte externa do tronco) e o cerne (parte interna do tronco), ilustrados na Tabela 1. Com um teor maior de holocelulose, tem-se que a madeira possui uma maior higroscopicidade, tendo em vista que a celulose e hemicelulose são maiores responsáveis por essa propriedade.

	Holocelulose (%)	Lignina (%)	Extrativos Totais (%)	Cinzas (%)
Alburno	64,01	28,69	6,97	0,32
Cerne	58,53	30,36	10,76	0,32
Easter Klitzka at al. 2008				

Tabela 1 – Componentes químicos da madeira de Jatobá.

Fonte: Klitzke *et al.*, 2008.

A madeira de Jatobá possui diversas aplicações, em diversos ramos, como em carroçarias, construções, móveis, obras hidráulicas, e são quimicamente conhecidas pela sua utilização medicinal na região Amazônica, onde a seiva da árvore é utilizada para tratamentos de infecções pulmonares e irritações na pele, tendo importância econômica para a região (Alvino, Silva e Rayol, 2005).

2.5 Agente Compatibilizante EPDM-MA

A borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) é um termopolímero amplamente utilizado, sendo composto pelos monômeros etileno, propileno e um dieno insaturado, representado na Figura 5. O EPDM foi introduzido pela primeira vez em 1962, nos Estados Unidos, em quantidades comerciais limitadas. Embora a produção comercial tenha começado apenas em 1963, a borracha de EPDM apresentou um grande aumento da sua produção devido a sua estrutura molecular, favorecendo propriedades como: resistência ao calor e à oxidação, durabilidade, fácil processamento, resistência química, flexibilidade a baixas temperaturas, entre outras (Zhao, Li e Gao, 2008; Perejón *et al.*, 2013).



Figura 5 – Estrutura molecular da borracha etileno-propileno-dieno (EPDM) (Barra *et al.*, 1999).

Apresentando propriedades superiores as borrachas de uso comum como as borrachas naturais, e de estireno, por exemplo, apresentam uma grande variedade de aplicações, como coberturas de camada única, peças automotivas, coberturas de fios e cabos, e em outros produtos que requerem resistência ao calor e ao clima (Zhao, Li e Gao, 2008). Segundo Fukumori *et al.* (2002), a quantidade de EPDM em um veículo automotivo apresenta cerca de 3% do peso total do veículo, sendo um dos materiais mais utilizados para a produção de peças automotivas.

A modificação com anidrido maléico (MA) em diferentes tipos de borrachas, como o EPDM, é uma maneira útil de compatibilizar misturas poliméricas imiscíveis, bem como adesão interfacial em compósitos poliméricos. Vários fatores podem influenciar as propriedades mecânicas, como o tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partícula da fase dispersa, e o grau de adesão interfacial entre duas fases. A estrutura química adequada do agente compatibilizante pode reduzir a energia interfacial entre as fases e uma melhor dispersão entre os componentes do compósito pode ser obtida, melhorando seu desempenho (Barra *et al.*, 1999).

As misturas com borrachas como EPDM-MA (Figura 6), constituem uma classe de materiais com potencial interessante comercialmente, onde as fases componentes são misturadas fisicamente ou com alguma modificação química de uma ou mais fases, a fim de alcançar compatibilidade e, assim, ganhar significativamente em certas propriedades de alto desempenho (Visakh e Semkin, 2018).



Figura 6 – Estrutura molecular do EPDM-MA (Airinei et al., 2012).

2.6 Compatibilização de Compósitos com Pó de Madeira

Compósitos polímero-madeira têm atraído um interesse significativo nas últimas décadas, graças às vantagens específicas que podem conferir em comparação com os compósitos clássicos de polímero/carga. Estes incluem principalmente o melhor desempenho ambiental, devido ao uso de materiais biodegradáveis, à redução no uso de recursos não renováveis ao longo de todo o ciclo de vida do composto, o baixo custo do pó de madeira e das cargas orgânicas naturais em geral (já que muitas vezes vêm de resíduos), o menor peso específico, em comparação aos tradicionais minerais inorgânicos e a reciclabilidade total dos compósitos (La Mantia e Morreale, 2008).

As principais dificuldades na fabricação dos compósitos são variabilidade das propriedades, a dispersão da carga na matriz, a formação de bolhas durante o processamento e as interações entre carga natural e matriz polimérica. Problemas de compatibilidade podem levar a falhas nos compósitos, devido à ineficiente transferência da carga aplicada na matriz para o reforço (Fuqua, Huo e Ulven, 2012).

Para aumentar a compatibilidade entre a matriz polimérica e as cargas naturais, os meios mais utilizados são os tratamentos superficiais da carga natural ou a adição de compatibilizantes, melhorando a interface entre a carga natural e a matriz polimérica (Yussuf, Massoumi e Hassan, 2010; Albinante, Pacheco e Visconte, 2013). Assim, a utilização de compatibilizantes é benéfica para melhorar o desempenho das cargas em relação a absorção de água, aumentar a molhabilidade da superfície da carga natural por polímeros (principalmente polímeros não polares) e promover a adesão interfacial. O desempenho das cargas é crítico para obter as melhores propriedades físicas e mecânicas dos compósitos resultantes (Xie *et al.*, 2010). Dentre os compatibilizantes que mais se destacam na utilização em compósitos com pó de madeira, tem-se os compatibilizantes enxertados com o grupo anidrido maléico, melhorando as interações entre polímero e a carga.

2.7 Revisão Bibliográfica Específica

Oksman e Clemons (1998) avaliaram as propriedades mecânicas e a morfologia de compósitos de polipropileno/pó de madeira de pinheiro ocidental, com diferentes modificadores de impacto (EPDM, EPDM-MA e SEBS-MA), e o funcionalizado anidrido de maléico (PPMA) polipropileno com como compatibilizantes. Todos os compatibilizantes aumentaram a resistência ao impacto dos compósitos PP/pó de madeira, mas a adição de EPDM e SEBS-MA proporcionou as maiores melhorias na resistência ao impacto. Testes de tração mostraram que PPMA teve um efeito negativo no alongamento na ruptura e um efeito positivo na resistência à tração. Já os modificadores de impacto diminuíram a rigidez dos compósitos. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que EPDM-MA e SEBS-MA apresentam afinidade mais forte para as superfícies de madeira do que o EPDM não modificado. Os elastômeros com anidrido maléico formaram uma interfase flexível ao redor das partículas de madeira, dando aos compósitos uma melhor resistência ao impacto.

Dominkovics, Dányádi e Pukánszky (2007) estudaram a modificação da superfície de pó de madeira obtida na Alemanha, utilizada como reforço em compósitos PP/pó de madeira por meio de benzilação em solução de NaOH com concentração de 20% em peso a 105 ° C. A estrutura da madeira foi caracterizada por difração de raios X (DRX) e sua tensão superficial foi determinada por cromatografia gasosa inversa (IGC). Compósitos de PP contendo 20% em peso de carga foram preparados a partir de um PP copolímero e do pó de madeira modificado. Tanto a estrutura do pó de madeira quanto sua tensão superficial mudaram como efeito da modificação. A redução da tensão superficial conduziu a mudanças significativas em todas as interações entre o pó de madeira e outras

substâncias, resultando em uma diminuição considerável da absorção de água, que é o principal benefício desta modificação. Todas as propriedades mecânicas medidas nos compósitos diminuíram ligeiramente com o aumento do grau de modificação. Uma análise detalhada dos resultados comprovou que o processo de deformação micromecânica dominante desses compósitos PP/pó de madeira está se descolando, o que é ainda mais facilitado pela diminuição da tensão superficial da carga. A modificação química do pó de madeira melhorou ligeiramente a processabilidade e a aparência superficial dos compósitos, diminuindo consideravelmente a absorção de água.

La Mantia e Morreale (2008) produziram compósitos de polipropileno/pó de madeira comercial e avaliaram sua resistência à foto-oxidação. Os compósitos foram preparados por moldagem por extrusão e compressão, e foram submetidos a ensaios mecânicos, análises de FTIR e medidas de massa molar. Os testes mecânicos mostraram que os compósitos retêm uma fração mais alta das propriedades mecânicas originais após o intemperismo acelerado, especialmente no que diz respeito ao alongamento na ruptura, enquanto o polímero puro sofre uma queda dramática das propriedades mecânicas. A análise por FTIR mostrou que o aumento nos picos de carbonila dos compósitos é principalmente devido à presença de pó de madeira, mas isso não fornece nenhuma aceleração da taxa de foto-oxidação em comparação com o polímero puro. O pó de madeira atuou efetivamente como um estabilizador, retardando a foto-oxidação. Isto foi confirmado também pela determinação da massa molar, sendo justificado como o efeito da ação de lignina presente na madeira, e talvez de extrativos.

O efeito da adição do copolímero etileno-propileno e de pó de madeira na matriz de PP a fim de obter materiais com grande rigidez e resistência ao impacto foram estudados por Sudár *et al.* (2016). Foram utilizadas três fibras de madeira com diferentes características de partículas, e o elastômero, assim como o teor de madeira, foram alterados em uma ampla faixa. A adesão interfacial foi modificada através do uso do agente de acoplamento de polipropileno (PPMA). A presença da madeira aumentou levemente a resistência ao impacto do PP e o elastômero em materiais de dois componentes, mas a tenacidade à fratura permanece pequena em sistemas híbridos de três componentes, independentemente da estrutura. Dependendo do tamanho das partículas e da adesão interfacial, a fratura e a descolagem de fibras ocorrem em compósitos reforçados com madeira, enquanto a deformação plástica ocorre principalmente em misturas. Este último processo é suprimido pela cavitação promovida pela presença de fibras de madeira, que aumentam as tensões locais.

Chang, Kadla e Lam (2016) avaliaram a influência de formulações de compósitos madeira-plástico, nas propriedades mecânicas dinâmicas, tais como: módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e amortecimento (tan δ), de acordo com os espectros de análise dinâmico-mecânica. Os espécimes foram confeccionados com pó de madeira de pinheiro de Lodgepole, polietileno de alta densidade (HDPE) e polipropileno anidrido maléico como agente compatibilizante. Neste trabalho, a adição de maior teor de pó de madeira resultou em maiores valores de E', indicando uma maior rigidez, mas tan δ diminuiu. O agente de acoplamento melhorou significativamente o E', o que pode ser atribuído a uma interface melhorada entre a madeira e o HDPE. Os produtos compatibilizados tiveram melhor retenção de E' a temperaturas elevadas do que as amostras sem compatibilizantes. A adição de pó de madeira e do agente de acoplamento aumentou o valor de E', mas não alterou significativamente a faixa de transição de relaxamento.

Haque *et al.* (2018) analisaram o efeito da pulverização do pó de madeira com e sem água para o índice de fluidez e comportamento mecânico de compósitos de PP/pó de madeira. Os compósitos foram processados em uma extrusora e subsequentemente moldados por injeção. Os efeitos do tamanho inicial de partícula de pó de madeira proveniente de pinheiro cipreste e pinheiro escocês europeu, bem como o espaçamento entre placas (200 µm e 350 µm) na pulverização foram também avaliados em termos de viscosidade, propriedades mecânicas de tração, impacto e resistência à fadiga dos compósitos preparados. Compósitos de PP/pó de madeira com o pó de madeira pulverizado com água apresentaram maior viscosidade do que o pó de madeira não-pulverizado e pulverizado sem água. Os valores de resistência à tração dos compósitos foram levemente afetados pela pulverização do pó de madeira. A partir dos resultados do teste de impacto dos compósitos, verificou-se que os compósitos reforçados com pó de madeira pulverizado com água apresentaram maiores valores de energia de impacto e resistência à fadiga.

Jiang *et al.* (2019) estudaram compósitos de PP/pó de madeira (WF) com forte compatibilidade interfacial. Primeiro, a fibra de madeira foi modificada na superfície por tratamento alcalino, que cria uma superfície áspera, cavidades e muito espaço entre fibrilas menores. Em seguida, copolímeros enxertados com múltiplos monômeros de PP (MPP-St) e PP (MPPW-St) foram sintetizados. O MPP-St/MPPW-St, assim sintetizado, compatibilizou as interfaces dos compósitos PP/WF alcalino. Resultados de propriedades mecânicas e resistência à água demonstraram que compostos PP/WF tratados sinergicamente tiveram melhor desempenho que compósitos compatibilizados por MPP-St ou MPPW-St separadamente, e que os compósitos não compatibilizados. As estruturas interfaciais de todos esses compósitos foram caracterizadas por MEV. Foi construído um molde tridimensional para revelar que o MPP-St proporciona uma forte interação interfacial entre o PP e a superfície áspera da fibra tratada, enquanto o MPPW-St suplementa a interação interfacial permeando no espaço entre fibrilas menores de fibra tratada.

As pesquisas investigaram e mostraram a influência da adição de diversos tipos de pó de madeira e compatibilizantes nas matrizes de PP, como também de PE, analisando o efeito destes nas propriedades dos compósitos. Entretanto, não foram encontrados trabalhos na literatura a respeito de compósitos compatibilizados com EPDM-MA utilizando polipropilenos com diferentes massas molares e, a madeira de Jatobá (*Hymenaea courbaril*), como carga. Desta forma, o presente trabalho pode ser considerado relevante na literatura de compósitos poliméricos, utilizando a madeira como carga natural, avaliando-se a influência da massa molar da matriz polimérica nas propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas, absorção de água e morfologia dos compósitos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados o Polipropileno H 103 e o H 503, fabricados pela Braskem. O Polipropileno H 103 apresenta densidade de 0,905 g/cm³, MFI = 40 g/10 min (230°C/2,16 kg) e o Polipropileno H 503 apresenta densidade de 0,905 g/cm³, MFI = 3,5 g/10 min (230°C/2,16 kg). Foi utilizado como carga um resíduo de madeira Jatobá, com nome científico *Hymenaea courbaril*, na forma de pó, proveniente de uma madeireira situada na cidade de Campina Grande-PB. Etileno-propileno-dieno enxertado com 1% de Anidrido Maléico (EPDM-MA) Royaltuf 498, densidade de 0,87g/cm³ fornecido pela Addivant. As fichas técnicas do PP H103, do PP H503 e do EPDM-MA encontram-se nos Anexos A, B e C, respectivamente.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação dos Compósitos

Antes da preparação dos compósitos, o resíduo de pó de madeira foi peneirado em malha 35 (0,5 mm), sendo utilizado o pó passante nesta malha. Inicialmente, foram preparados compósitos binários (PP/Pó de madeira) com os dois tipos de polipropileno (PP H103 e PP H503), a fim de avaliar o efeito da concentração de pó de madeira nas propriedades dos diferentes tipos de polipropileno. Os compósitos binários foram preparados nas seguintes proporções (% em peso), conforme a Tabela 2.

Composições	PP (%)	Pó de Madeira (%)
PP Puro	100	-
PP/Pó de Madeira	90	10
PP/Pó de Madeira	80	20
PP/Pó de Madeira	70	30
PP/Pó de Madeira	60	40

Tabela 2 – Composições binários PP/Pó de madeira com os dois tipos de PP (PP H103 e PP H503).

Antes de qualquer etapa de processamento, o pó de madeira foi seco à 60°C por 24h, e foi obtido o concentrado de cada PP (PP H103 e PP H503) com o pó de madeira, utilizando um misturador interno Haake Rheomix 3000 operando com rotores do tipo *roller* a 60 rpm e temperatura da parede da câmara mantida em 190°C durante 5 minutos, sendo em seguida triturado em um moinho de facas.

Para dar continuidade ao trabalho, foi selecionada a composição que apresentou um melhor desempenho em relação às propriedades estudadas. Assim, foram adicionados os teores de: 5, 7,5 e 10% do compatibilizante EPDM-MA, mantendo-se as percentagens do pó de madeira, a fim de melhorar as interações entre PP e pó de madeira, como também as propriedades de impacto em relação aos compósitos binários.

A mistura dos materiais para produção dos compósitos foi realizada em uma extrusora dupla rosca corrotacional, interpenetrante, modular, com razão L/D de 40, modelo ZSK 18 mm, Werner-Pfleiderer, Coperion. Antes da mistura por extrusão, os materiais foram pré-misturados a frio manualmente para promover uma maior homogeneização. Para todas as misturas, as seguintes condições de processo foram utilizadas: taxa de alimentação de 5 kg/h; velocidade das roscas de 250 rpm; perfil de temperatura nas zonas da extrusora de 180°C nas duas primeiras zonas, 185°C na terceira, quarta e quinta zona e 190°C nas duas últimas zonas de aquecimento. O material resultante foi granulado logo após sua extrusão e seco em estufa à vácuo a 60°C por 24h.

A Figura 7 ilustra o perfil de rosca que foi utilizado para processamento dos polímeros puros e dos compósitos.



Figura 7 – Perfil de rosca da extrusora dupla rosca corrotacional Coperion ZSK 18K (Freitas *et al.*, 2012).

O material extrusado foi moldado por injeção após secagem a vácuo (60 °C por 24h) na forma de corpos de prova de tração, impacto e HDT segundo as normas ASTM D638 (Tipo I), D256 e D648, respectivamente. Para moldagem dos corpos de prova foi utilizada uma injetora Arburg, Modelo Allrounder 207C Golden Edition, operando a 180°C na primeira zona, 185°C na segunda zona, 190°C na terceira e quarta zona e 200°C na última zona de aquecimento, com molde na temperatura de 20°C. Os compósitos, PP H103 e PPH503 foram submetidos às mesmas condições operacionais do processo de injeção. Foi empregada uma média de 10 corpos de prova moldados para cada forma e composição investigada.

A Figura 8 ilustra a representação esquemática da sequência de processamento dos polipropilenos puros e dos compósitos.



Figura 8 – Representação esquemática do processamento (Adaptado de Fleming *et al.*, 2012).

3.2.2 Caracterização das Amostras

3.2.2.1 Distribuição Granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas do pó de madeira foi realizada conforme a norma ASTM D5644, a partir de uma amostra de 300 g do material, utilizando-se peneirador sob agitação durante 20 min com um conjunto de peneiras sobrepostas, com abertura de tela de 35; 40; 60; 80; 120 e 200 mesh.

3.2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi realizada no resíduo de pó de madeira, conduzido em um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu, utilizando-se radiação Kα do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30mA, varredura 20 de 2° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

3.2.2.3 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram conduzidas em aparelho TGA 51H, empregando cerca de 5 mg de amostra para os materiais puros e compósitos, com taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 50 mL/min, da temperatura ambiente até 500°C, utilizando-se atmosfera de nitrogênio.

3.2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise DSC foi realizada em um equipamento DSC-Q20 da TA Instruments, da temperatura ambiente até 300°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão do gás de 50 mL/min, utilizando-se atmosfera de nitrogênio empregando cerca de 5 mg de amostra dos materiais puros e dos compósitos.

3.2.2.5 Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638 para determinar as propriedades mecânicas dos corpos de prova: módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento até a ruptura. Os ensaios foram realizados em um equipamento universal EMIC, modelo DL10000, usando uma célula de carga de 2000 kgf, a velocidade de deformação de 50 mm/min, operando em temperatura ambiente.

3.2.2.6 Ensaio de Flexão

Os testes de flexão foram realizados em uma máquina de ensaio universal da marca EMIC DL 2000, segundo a norma ASTM D790, operando em modo de flexão em três pontos a uma velocidade de 1,6 mm/min, separação entre os apoios de 80 mm e célula de carga de 2 kN. Os testes foram conduzidos à temperatura ambiente e os resultados analisados com uma média de 10 corpos de prova.

3.2.2.7 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast e pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D 256-97, em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova para cada composição.

3.2.2.8 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT/N 6921.000, com uma tensão de 455 kPa, taxa de aquecimento de 120°C/h (método A). A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm.
3.2.2.9 Temperatura de Amolecimento Vicat

O ensaio de temperatura de amolecimento Vicat foi realizada segundo a norma ASTM D1525, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT, empregando-se uma taxa de aquecimento de 120°C/h. A temperatura foi determinada após a agulha penetrar 1 mm nos corpos de prova. Os resultados foram analisados com uma média de 3 corpos de prova.

3.2.2.10 Dureza Shore D

A determinação da resistência à penetração foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240, em equipamento Shore-Durometer Hardness Type "D", Woltest, com uma carga de 50N controlada por molas calibradas por meio de indentores padronizados para o durômetro. Os resultados foram analisados com uma média de 5 penetrações.

3.2.2.11 Absorção de Água

Os ensaios realizados consistiram em medições semanais sucessivas da massa de corpos de prova de HDT, emergidas em água destilada. A diferença de massa encontrada entre as medições representa o quanto de água que está sendo absorvida pelo compósito. Ao longo das realizações dos testes, o aumento da massa de cada amostra é calculado a partir da massa inicial da amostra, com relação à massa da amostra medida em um determinado tempo.

3.2.2.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no equipamento Shimadzu SSX-550 Superscan, operando-se em 30kV, sendo avaliadas a superfície de fratura dos corpos de prova de impacto. Foram analisadas as superfícies de fratura das amostras dos corpos de prova de impacto, sendo revestidas com ouro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Resíduo de Madeira

4.1.1 Distribuição Granulométrica

A distribuição do tamanho de partículas do pó de madeira de Jatobá é apresentada na Tabela 3. Tem-se que o resíduo de pó de madeira possui distribuição granulométrica variada, com partículas de diversificados tamanhos, de 0,42 até 0,125 mm. Verifica-se que, o tamanho médio das partículas de madeira está concentrado na faixa entre 40 e 80 mesh (0,42 a 0,177), correspondente a 57,20% do total retido.

Tabela 3 –	Distribuição	do	tamanho	de	partículas	do	resíduo	de	рó	de	madeira	prove	niente
de Jatobá.													

Tamanho		
Mesh	(mm)	% Retido
35	0,5	26,84 ± 0,6
40	0,42	$12,54 \pm 0,4$
60	0,25	$26,16 \pm 0,3$
80	0,177	$18,50 \pm 0,5$
100	0,150	$9,55 \pm 0,3$
120	0,125	6,41 ± 0,3
% de pó de madeira reapro	73,16%	

4.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 9 apresenta o difratograma do resíduo pó de madeira obtido por difração de raios-X (DRX). Observa-se os picos cristalinos, com valores aproximados de 2θ em 14,9°, 16,3°, 22,7°. O pico mais intenso, em 22,76º

correspondente ao plano (002), e o segundo (14,9°) e terceiro (16,3°) correspondem aos planos (101) e (10 $\overline{1}$), característicos da rede cristalina tipo I da celulose nativa (Li *et al.*, 2016; Gomes *et al.*, 2017; Lazrak *et al.*, 2019).



Figura 9 – Difratograma de Raios-X do resíduo de pó de madeira.

4.1.3 Termogravimetria (TG)

A curva de TG do resíduo de madeira proveniente de Jatobá está apresentada na Figura 10. A primeira etapa de perda de massa abaixo de 100°C é característica da evaporação da umidade absorvida pela estrutura da madeira (Yunchu, Peijang e Songsheng, 2000); a segunda etapa de perda de massa é proveniente da hemicelulose e celulose, sendo os componentes menos estáveis da madeira, começando a decompor-se próximo a 220°C e finalizando em 360°C; em seguida ocorre a decomposição da lignina, começando a se decompor em temperaturas próximas a celulose, sendo o último componente da madeira a se degradar completamente, com uma taxa de decomposição mais lenta (Hosseinaei *et al.*, 2012).



Figura 10 – Curva TG do resíduo de pó de madeira.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 11 são apresentadas as Micrografias de MEV do resíduo de pó de madeira utilizado. É possível observar que o resíduo de madeira apresenta um formato fibrilar, onde a característica de reforço do pó de madeira pode ser atribuída a esse formato (Rabello, 2000). Como pode ser observado na Figura 11, o pó de madeira não tem uma geometria fixa e varia em comprimento e diâmetro. Além disso, conforme reportado por Pilla *et al.* (2008), a rugosidade superficial do pó de madeira pode beneficiar a adesão interfacial, utilizando um compatibilizante adequado. Como visto anteriormente, na Tabela 3, o resíduo de pó de madeira possui distribuição granulométrica variada, com maiores quantidades de 450-177 micrômetros.



Figura 11 – Micrografias obtidas por MEV do resíduo de pó de madeira: (a) aumento de 50x; (b) aumento de 300x.

4.2 Caracterização dos Polímeros Puros e Compósitos Binários

4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC obtidas durante o aquecimento e resfriamento do PP H103, PP H503 e seus compósitos com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira são observadas nas Figuras 12 e 13, respectivamente.

Durante aquecimento tanto os polímeros puros como os compósitos apresentam picos endotérmicos com temperatura média de pico em torno de 165°C, característico da temperatura de fusão da fase cristalina α do PP, conforme estudos da literatura (Aurrekoetxea *et al.*, 2001; Luna *et al.*, 2019). Para as curvas obtidas durante o resfriamento, observam-se picos exotérmicos referentes à cristalização a partir do fundido do PP com temperaturas próximas a 119°C. Em relação à adição do pó de madeira em teores até 40% verifica-se que este não promoveu alterações significativas nas transições de fase, fusão e cristalização, independente da massa molar do PP utilizado.



Figura 12 – Curvas DSC para o segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP H103, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira, a uma taxa de 10°C/min.



Figura 13 – Curvas DSC para o segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira, a uma taxa de 10°C/min.

A Tabela 4 representa os parâmetros de fusão e de cristalinidade dos polipropilenos puros e de seus compósitos, respectivamente. É possível observar os valores de entalpia de fusão (ΔH_m), da entalpia de cristalização (ΔH_c), o grau de cristalinidade (X_c), e as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) dos materiais citados a cima. Em relação às matrizes de PP, observa-se que quanto maior a concentração de pó de madeira, menor é o valor de ΔH_m e ΔH_c dos compósitos.

Em relação ao grau de cristalinidade, a presença de 10% de pó de madeira na matriz de PP não resultou em uma diferença significativa, os valores foram mantidos. Porém, com a adição de 20 e 30% de pó de madeira para as duas matrizes, o grau de cristalinidade dos materiais foram maiores do que o PP H103 e PP H503, indicando que o pó de madeira atua como agente nucleante, como relatado na literatura (Ndiaye e Tidjani, 2012; Guo *et al.*, 2013). A única alteração e

inversão de comportamento ocorreu com 40% de pó de madeira, no qual constatase uma redução considerável no grau de cristalinidade, independe do tipo de polipropileno. Ao que tudo indica, 40% de pó de madeira é uma concentração crítica, na qual implicaria na formação de cristais menores e menos perfeitos, resultando eventualmente num decréscimo no grau de cristalinidade.

	4	QUECIME	RESFRIAMENTO			
COMPOSIÇÕES	T _m (°C)	X _c (%)	$\Delta H_m (J/g)$	Τ _c (° C)	ΔH_{c} (J/g)	
PP H103	167	58	80,52	119	101,50	
PP H503	166	60	83,19	118	97,04	
PP H103 + 10% PÓ	165	56	70,11	119	95,13	
PP H103 + 20% PÓ	166	63	69,42	119	82,81	
PP H103 + 30% PÓ	165	61	59,19	118	71,44	
PP H103 + 40% PÓ	165	43	35,70	117	45,66	
PP H503 + 10% PÓ	164	58	72,52	119	91,62	
PP H503 + 20% PÓ	164	63	69,60	120	82,86	
PP H503 + 30% PÓ	165	66	63,98	118	75,01	
PP H503 + 40% PÓ	165	50	41,51	117	51,95	

Tabela 4 – Parâmetros de fusão (segundo aquecimento) e de cristalinidade do PP H103 e PP H503 e de seus compósitos.

 $T_m =$ Temperatura do pico de fusão; $\Delta H_c =$ Entalpia de cristalização $X_c =$ Grau de cristalinidade, $\Delta H_m/(\Delta H_{m100\%}*\%PP)$; $\Delta H_m =$ Entalpia de fusão; $T_c =$ Temperatura de cristalização; %PP = Percentual de PP; $\Delta H_{m100\%} =$ Entalpia de fusão do PP 100% cristalino, 138 J/g. (Fonte: Líbano, Visconte e Pacheco, 2011).

4.2.2 Termogravimetria (TG)

O estudo da degradação térmica de compósitos poliméricos com madeira é um aspecto crucial para o processo de fabricação desses materiais. Como foi observado na Figura 10, a madeira apresenta uma baixa estabilidade térmica, sendo normalmente utilizada como carga em polímeros processados em temperaturas até 200 °C (Nourbakhsh *et al.*, 2010). As Figuras 14 e 15 apresentam as curvas TG do PP H103, do PP H503 e dos seus compósitos com 10, 20, 30 e 40% de resíduo de pó de madeira, respectivamente.



Figura 14 – Curvas TG do PP H103, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.



Figura 15 – Curvas TG do PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.

A partir das Figuras 14 e 15, observa-se que os materiais apresentam comportamentos distintos em relação ao PP H103 e ao PP H503. Para o PP H103, a decomposição é iniciada a partir de aproximadamente 270°C e finaliza próximo à 400°C. No PP H503, o início da degradação é próximo de 285°C finalizando em torno de 420°C. Essa maior estabilidade térmica entre os dois polímeros está

relacionada a maior massa molar do PP H503, e consequentemente sendo necessário uma maior energia para a degradação.

Analisando os compósitos com os dois tipos de polipropileno, tem-se que para todos os teores de pó de madeira, observa-se uma leve perda de massa abaixo de 100°C, que é atribuída à evaporação da umidade absorvida pelo resíduo de madeira, por ser um material altamente hidrofílico (Lazrak *et al.*, 2019). Para os compósitos com PP H103 (Figura 14), observa-se que os materiais apresentaram um início de degradação, após a perda inicial de água, próximo ao do PP H103 puro (270°C), mas com um aumento da temperatura final de degradação, variando de 450°C à cerca de 500°C, com exceção do compósito com 10% de pó de madeira, sendo observado uma diminuição da sua estabilidade térmica. Para os compósitos com 40% de pó de madeira, foi observado uma maior quantidade de massa residual até 500°C, devido a maior presença de carga.

Avaliando os compósitos PP H503/pó de madeira (Figura 15), tem-se que os materiais também apresentaram um comportamento semelhante aos compósitos com o PP H103 como matriz, sendo observado um início de degradação próximo ao do polímero puro (285°C) para todos os teores de pó de madeira, com a temperatura final de degradação variando de 430 até 500°C, sendo um pouco maior do que a do PP H503 puro. Observa-se para os compósitos com 40% de pó de madeira uma banda entre 360-390°C, sendo atribuída à degradação da celulose, sendo mais pronunciada devido ao maior teor de pó de madeira no compósito.

No geral, com o aumento de teores de pó de madeira, há uma diminuição na estabilidade térmica dos compostos, independentemente da massa molar dos polipropilenos.

4.2.3 Ensaio Mecânico de Tração

A Figura 16 representa os resultados obtidos do módulo de elasticidade dos polipropilenos, e dos compósitos binários com os teores de 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.



Figura 16 – Módulo de elasticidade sob tração do PP H103, PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40%, respectivamente.

Observa-se, na Figura 16, que os dois tipos de polipropileno apresentaram módulos de elasticidade semelhantes, indicando que o MFI dos polipropilenos puros não interferiu muito nessa propriedade. Verifica-se que, de acordo com o aumento do teor de pó de madeira nas matrizes poliméricas, os compósitos tendem a aumentar o módulo de elasticidade, com resultados mais expressivos para os compósitos com 40% de pó de madeira. Este comportamento é devido à adição de uma carga rígida (madeira) a um material mais flexível (polipropileno), tendendo assim a aumentar a rigidez dos materiais, e consequentemente, dificultando a mobilidade livre das cadeias de polipropileno.

A literatura reporta que ao se adicionar pó/fibra de madeira a um material termoplástico, há tendência de um aumento gradativo da rigidez do material de acordo com maiores concentrações de pó/fibra de madeira, e consequentemente, do seu módulo de elasticidade à tração (Guo *et al.*, 2013; He, Zhou e He, 2015). Os resultados de módulo de elasticidade à tração corroboram com os que serão observados para o ensaio de flexão.

Na Figura 17 há a representação dos resultados obtidos de resistência à tração dos polipropilenos, e dos compósitos binários com os teores de 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira proveniente de Jatobá.

Observa-se uma pequena diminuição na resistência à tração para todos os compósitos binários estudados. Segundo Hristov *et al.* (2004), geralmente a

resistência à tração dos compósitos com PP/pó de madeira diminui com o aumento da porcentagem do pó de madeira, principalmente por causa da pior transferência da carga aplicada através da interface. Este comportamento provavelmente é devido à fraca adesão interfacial entre os dois tipos de polipropileno estudados e a carga, como também a formação de aglomerados, que irão atuar como concentradores de tensões, observados nas micrografias de MEV.



Figura 17 – Resistência à tração do PP H103, PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40%, respectivamente.

A partir da Figura 18 tem-se os resultados obtidos de alongamento na ruptura dos materiais puros (PP H103 e PP H503), e dos compósitos binários com os teores de 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira proveniente de Jatobá. É visto que de acordo com o aumento do teor de pó de madeira, há um decaimento do alongamento na ruptura dos compósitos estudados, sendo mais pronunciado nos compósitos com o polipropileno de maior massa molar. Como dito anteriormente, isto indica que a presença de pó de madeira nas matrizes de polipropileno irá reduzir a capacidade da amostra se deformar, restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas. Observa-se também, através das micrografias obtidas por MEV (apresentadas nas Figuras 27 e 28) das superfícies de fratura de impacto, aglomerados de pó de madeira presentes que podem atuar como concentradores de tensões e propagadores de trincas, diminuindo assim a tenacidade e a capacidade do material se deformar. Os resultados obtidos estão de acordo com os

estudos de Park e Balatinecz (1997), Salemane e Luyt (2006), Dányádi *et al.* (2007) e Ayrilmis, Taşdemir, Akbult (2017) com diferentes matrizes e cargas.



Figura 18 – Alongamento na ruptura do PP H103, PP H503, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40%, respectivamente.

4.2.4 Ensaio de Flexão

O módulo de elasticidade e a resistência sob flexão dos polipropilenos puros (PP H103 e PP H503) e dos compósitos binários com teores de 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira de Jatobá, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 19 e 20.



Figura 19 – Módulo de elasticidade sob Flexão dos polímeros puros e dos compósitos binários contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.

A partir da Figura 19, observa-se que a adição dos diferentes teores de pó de madeira nas diferentes matrizes de PP promoveu um aumento gradativo e considerável do módulo de elasticidade sob flexão dos compósitos binários, em função do aumento do teor de pó de madeira, com resultados semelhantes para os dois tipos de polipropileno. Os maiores módulos de elasticidade sob flexão do ado se flexão são observados para os compósitos binários com a adição de 40% de pó de madeira.

Segundo Dairi et al. (2015), o módulo de elasticidade sob flexão irá aumentar de acordo com o aumento do teor de pó/fibra de madeira, devido à madeira ter como característica ser uma carga com maior rigidez em relação ao polipropileno. Além disso, a incorporação de pó de madeira na matriz polimérica reduz a mobilidade da matriz, resultando em enrijecimento do compósito em questão. Como visto também pelos resultados obtidos no ensaio mecânico de tração, os valores do módulo de elasticidade são relevantes, sendo consideravelmente maiores que o do polipropileno puro.

Na Figura 20, tem-se os resultados de resistência à flexão dos compósitos binários estudados. Observa-se uma manutenção da propriedade para os compósitos com o PP de menor massa molar (PP H103), com o aumento do teor de pó de madeira. Para o PP com maior massa molar, tem-se leve aumento da propriedade de resistência à flexão com o aumento dos teores de pó de madeira, sendo mais evidenciado para o compósito com teor de 30% de pó de madeira.

Os resultados de resistência à flexão não apresentaram uma tendência significativa ao aumentar o teor de madeira (10, 20, 30 e 40%), apresentando valores entre 33 e 39 MPa. Como visto por Kazemi, Cloutier e Rodrigue (2013), os resultados mostraram que o aumento do teor de madeira não aumentou a resistência à flexão e todos os valores para compósitos entre 0% e 40% madeira permaneceram constantes.



Figura 20 – Resistência à Flexão dos polímeros puros e dos compósitos binários contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.

4.2.5 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

A Figura 21 apresenta os resultados de impacto dos polipropilenos puros (PP H103 e PP H503), e dos compósitos binários com diferentes teores de pó de madeira. Comparando os dois tipos de PP, observa-se que o PP H503 apresenta maior resistência ao impacto. O PP H503 apresenta um menor índice de fluidez (3,5 g/10min), em relação ao PP H103 (40 g/10min), e segundo os resultados apresentados, os mecanismos de absorção de energia são mais eficazes na matriz com menor IF (Canevarolo, 2002).



Figura 21 – Resistência ao impacto dos polímeros puros e dos compósitos binários contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.

É possível observar que a adição de pó de madeira na matriz de polipropileno com maior massa molar (PP H503) foi a que apresentou um maior decaimento da resistência ao impacto, onde com a adição de 10% de pó de madeira, houve uma diminuição de aproximadamente 25% da resistência ao impacto do polímero puro. Já para a matriz de polipropileno com menor massa molar (PP H103), quando comparada com os compósitos com o polipropileno com maior massa molar (PP H503), houve uma menor diminuição desta propriedade com a adição de maiores teores de pó de madeira, sendo observada uma diminuição mais acentuada, em torno de 25%, com a adição de 30% de pó de madeira.

Sabe-se que ao se adicionar uma carga rígida (pó de madeira) a uma matriz polimérica, ocorrerá uma queda na resistência ao impacto, em relação ao polímero puro (Bengtsson, Le Baillif e Oksman, 2007; Cui *et al.*, 2008). Ndiaye *et al.* (2011) observaram para sistemas PP/pó de madeira que a resistência ao impacto diminuiu cerca de 50% quando adicionados teores acima de 40%. A introdução de reforços gera regiões interfaciais fracas e concentradores de tensão (na maioria dos casos), diminuindo assim a resistência ao impacto. Sabe-se também que o enchimento e os reforços reduzem a mobilidade da cadeia polimérica e, assim, reduzem a capacidade de absorver energia durante a propagação da fratura (Nygard *et al.*, 2008).

Conforme mostrado mais adiante nas imagens de MEV (Figuras 27 e 28) é verificada baixa adesão interfacial e aglomerações das partículas de pó de madeira, contribuindo para a redução da resistência ao impacto. Observa-se também que em decorrência da maior massa molar, há uma maior dificuldade de dispersão da carga no PP H503, o que promove a formação de maiores quantidades de aglomerados, consequentemente, fragilizando a matriz.

Com isso, a adição de um agente compatibilizante é de fundamental importância, uma vez que irá melhorar a adesão interfacial, ocasionando uma melhora gradativa da resistência ao impacto dos compósitos.

4.2.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A estabilidade dimensional do polímero é uma das principais preocupações quando se trata de sua aplicação em temperaturas elevadas. Assim, a temperatura de deflexão térmica (HDT) do polímero tem sido empregada para atuar como alguns dos tipos de indicações para projetistas de produtos, tendo como objetivo registrar o comportamento da amostra na deformação sob flexão quando submetida ao aquecimento a uma determinada taxa (Ferreira, Pessan e Hage Júnior, 1997; Narendar, Priya Dasan e Rajendran, 2018).

A Figura 22 ilustra o comportamento da HDT dos polímeros puros, e dos compósitos binários contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.



Figura 22 – HDT do PP H103, PP H503, e dos compósitos binários contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.

Observa-se na Figura 22, que o valor máximo da HDT foi de 138°C para o PP H103 com 40% de pó de madeira, e o valor mínimo foi de 89°C para o PP H503 puro. Verifica-se também que todos os compósitos obtiveram uma HDT maior do que os polímeros puros (PP H103 e PP H503). Como foi observado para o módulo de elasticidade dos materiais, à medida que se adiciona maiores concentrações de pó de madeira numa matriz de polipropileno, o material se torna mais rígido, e consequentemente, será necessária uma maior temperatura (energia) para que o corpo de prova se deforme.

Quando comparados os diferentes tipos de PP para a produção dos compósitos PP/Pó de madeira, nota-se que o aumento da HDT foi praticamente o mesmo para ambos os polímeros, sendo observado que o aumento da HDT para o PP H103 com a adição de 40% de pó de madeira foi de 45°C e para o PP H503, com o mesmo teor de pó de madeira foi de 47°C.

Segundo Borsoi *et al.* (2011), a adição de cargas naturais na obtenção de compósitos poliméricos tende a aumentar a rigidez do material, diminuindo a mobilidade dos segmentos de cadeia da estrutura polimérica, e com isso, aumentando a HDT. Assim, como dito anteriormente, os resultados corroboram com os vistos para o módulo de elasticidade dos compósitos binários.

Com isso, do ponto de vista técnico-científico e industrial, a adição de teores até 40% de pó de madeira em uma matriz de polipropileno, independentemente da

sua massa molar, é extremamente relevante. Com o aumento do teor do resíduo de madeira, o material tende a aumentar sua HDT, sendo importante não só na reutilização do material que seria descartado, mas também no aumento da estabilidade dimensional a altas temperaturas.

4.2.7 Temperatura de Amolecimento Vicat

A Figura 23 evidencia a temperatura de amolecimento Vicat dos polipropilenos puros, e dos compósitos binários contendo teores de 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira de Jatobá, respectivamente. O ensaio de temperatura de amolecimento Vicat é um método importante para encontrar o comportamento de fase de materiais semicristalinos, considerado como a temperatura à qual a amostra é penetrada a uma profundidade de 1 mm por uma agulha de ponta achatada com uma seção transversal quadrada ou circular de 1 mm², que é um indicador importante usado para caracterizar a resistência termomecânica do material (He, Zhou e He, 2015). É uma propriedade útil para quantificar os efeitos da adição de um material em sistemas termoplásticos, e como a HDT, é importante em termos técnicos e formação e projeção de aplicações industriais.





Observa-se, na Figura 23, que à medida que se aumenta o teor de pó de madeira para os compósitos, há um aumento na temperatura de amolecimento

Vicat, sendo necessário temperaturas um pouco mais elevadas para ocorrer a penetração da agulha no corpo de prova. Sabe-se que a incorporação de uma carga rígida (madeira) em compósitos poliméricos irá tender a aumentar sua dureza, consequentemente, aumentar a temperatura de amolecimento Vicat dos materiais, aumentando a estabilidade termomecânica (Ares *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2013; He, Zhou e He, 2015). Quando comparados os dois tipos de polipropileno, observa-se que a diferença de massa molar não influenciou de forma significativa a temperatura de amolecimento Vicat. Nesse caso, os compósitos estão dentro da margem de erro experimental, ou seja, obtiveram propriedades equiparáveis, independentemente do teor de carga utilizada.

Bledzki *et al.* (2010), reportaram que se a carga se dissolver no termoplástico formando uma solução sólida, a temperatura de amolecimento Vicat diminui. Se dispersar como uma segunda fase, a temperatura de amolecimento Vicat aumenta, fato esse que será observado posteriormente nas micrografias obtidas por MEV (Figuras 27 e 28).

Como previsto na literatura, quando se adiciona uma carga rígida (pó de madeira) a um polímero, o seu módulo de elasticidade e dureza aumentam, e consequentemente sua temperatura de amolecimento Vicat (Ares *et al.*, 2010; Guo *et al.*, 2013; He, Zhou e He, 2015). No geral, os resultados de temperatura de amolecimento Vicat estão de acordo com os obtidos do módulo de elasticidade, temperatura de deflexão térmica, e os que serão observados para o ensaio de dureza Shore, sendo significativos para a utilização dos compósitos em várias aplicações.

4.2.8 Ensaio de Dureza Shore

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos do ensaio de dureza Shore D dos polipropilenos puros, e dos compósitos binários com 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira, respectivamente.

Observa-se que os compósitos com maiores teores de carga apresentam uma maior dureza em relação aos outros materiais, apresentando maior resistência à penetração, quando comparados com os polímeros puros. Esse comportamento está relacionado com a incorporação de uma carga rígida na matriz de polipropileno, havendo um enrijecimento das cadeias do material de acordo com o aumento do teor de carga, como já foi discutido anteriormente. Na literatura é reportado que a adição de partículas e/ou fibras de madeira a materiais termoplásticos tendem a aumentar sua dureza, pelas características individuais da carga utilizada (Nits *et al.,* 2000; Sombatsompop, Yotinwattanakumtorn e Thongpin, 2005; Diaye *et al.,* 2013).

Quando comparados os resultados obtidos de dureza Shore D com o módulo de elasticidade sob tração e flexão, e os de temperatura de deflexão térmica e de amolecimento Vicat, observa-se claramente que a adição de pó de madeira proporciona um reforço muito eficaz na superfície de polipropileno, sendo interessante do ponto de vista técnico-científico.



Figura 24 – Dureza Shore D do PP H103, PP H503, e dos compósitos binários contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.

4.2.9 Absorção de Água

A Figura 25 apresenta as curvas de absorção de água em função do tempo dos compósitos PP/Pó de madeira de Jatobá, para ambos os polipropilenos estudados.

Observa-se na Figura 25 que para os polímeros puros, o material não apresenta nenhuma absorção de água, sendo devido a sua característica hidrofóbica. Como esperado, nota-se que à medida que o teor de pó de madeira aumenta, há o aumento da absorção de água para os compósitos. Com o aumento da quantidade de pó de madeira nos materiais, há também o aumento de grupos OH livres de celulose, que entram em contato com a água, formando ligações de hidrogênio, tornando os compósitos mais hidrofílicos, resultando em um ganho de peso dos materiais (Mishra e Verma, 2006).

Por meio das micrografias de MEV que serão apresentadas nas Figuras 27 e 28, pode-se observar uma baixa adesão entre o polímero e o pó de madeira, como também um aumento da quantidade de vazios, sendo diretamente proporcional ao teor de pó de madeira nos compósitos, favorecendo o aumento da água absorvida nos materiais. A pouca interação com o pó de madeira é atribuída ao caráter apolar da matriz polimérica, como também reportado por Nachtigall, Cerveira e Rosa (2007). Assim, sob condições úmidas, esses espaços podem ser preenchidos com água. Como já mencionado anteriormente, é possível identificar uma maior quantidade de absorção de água para os compósitos com maiores teores de carga (Alvarez, Ruscekaite e Vazquez, 2003).



Figura 25 – Curvas de absorção de água para o PP H103, PP H503 e compósitos contendo 10, 20, 30 e 40% de pó de madeira.

4.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura

Observa-se, na Figura 26, as micrografias obtidas por MEV dos polipropilenos puros. Verifica-se que para os dois tipos de PP, que a massa molar não influenciou na morfologia dos mesmos, sendo semelhantes. É possível verificar que os materiais apresentam morfologia tipicamente de fratura dúctil, como pode ser visualizado através do embranquecimento da superfície, como também as superfícies não lisas, característica típica do PP.



Figura 26 – Micrografias obtidas por MEV dos polipropilenos puros com aumento de 50 e 300x, respectivamente: (a, b) PP H103; (c, d) PP H503.

As Figuras 27 e 28 apresentam as micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura de impacto dos compósitos PP/pó de madeira com um aumento de 50 e 300x. Observa-se que os compósitos – independente do teor de carga – apresentam aglomerados (círculos pretos) de pó madeira, indicando uma baixa dispersão do material, acarretando em um decaimento do alongamento na ruptura, resistência à tração e resistência ao impacto dos compósitos, como pôde ser observado nas Figuras 17, 18 e 21. Além disso, visualiza-se em todas as morfologias, vazios (setas brancas), devido às partículas e fibras de madeira que foram arrancadas durante os testes de impacto, indicando uma baixa adesão interfacial entre as matrizes de PP e do pó de madeira. Isto ocorre, provavelmente, devido à natureza hidrofílica do pó de madeira e a característica hidrofóbica da matriz de PP.



Figura 27 – Micrografias de MEV dos compósitos PP H103 com 10, 20, 30 e 40% de pó de Jatobá: (a, b) 10%; (c, d) 20%; (e, f) 30%; e (g, h) 40%, em todas as imagens foram aplicadas ampliações de 50 e 300x.

Nas imagens mostradas as fibras de madeira estão distribuídas e orientadas aleatoriamente tanto em sentido longitudinal (Figuras 27d, 27f, 28f e 28h) quanto transversal (Figuras 27b, 27h, 28d), indicadas pelas setas azuis. Essas constatações tornam-se importantes, uma vez que as cargas não ficaram orientadas na direção da trinca que se propagou durante o teste de impacto. Como consequência, houve um aumento considerável no módulo de elasticidade dos compósitos, conforme visualizado nas Figuras 16 e 19. De fato, a literatura tem sugerido que uma carga natural orientada na direção da fratura, não contribui para o mecanismo de reforço, impactando na deterioração das propriedades mecânicas (Gomes *et al.*, 2017).

Mesmo com baixa interação entre os polipropilenos e a carga, foram observados aumentos nos módulos elástico e módulo de flexão, dureza Shore D, HDT e temperatura de amolecimento Vicat dos compósitos, em relação aos polipropilenos puros. Aparentemente, a massa molar dos polipropilenos puros na morfologia não teve grande influência. Nos dois casos são observados processos de delaminação na interface pó de madeira-matriz e mecanismos de *pull-out*, ou seja, arrancamento da fibra durante a fratura.



Figura 28 – Micrografias de MEV dos compósitos PP H503 com 10, 20, 30 e 40% de pó de Jatobá: (a, b) 10%; (c, d) 20%; (e, f) 30%; e (g, h) 40%, em todas as imagens foram aplicadas ampliações de 50 e 300x.

4.3 Caraterização dos Compósitos Compatibilizados

Nesta etapa do trabalho, após ter sido selecionada a composição 80/20, onde não houve uma queda tão acentuada na resistência ao impacto, e um aumento considerável na rigidez dos materiais, os teores de 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA foram adicionados, sendo mantido o teor de pó de madeira, e os compósitos compatibilizados foram preparados. O compatibilizante foi adicionado a fim de melhorar a interação da matriz polimérica com a carga para assim favorecer melhores propriedades.

4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC obtidas durante o segundo aquecimento e resfriamento do PP H103, PP H503, seus compósitos binários e compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA estão apresentadas nas Figuras 29 e 30. A Tabela 5 apresenta os parâmetros de fusão e de cristalinidade dos polipropilenos puros, dos compósitos binários, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA. A análise do segundo aquecimento permite observar do efeito da carga e do compatibilizante nas transições térmicas, sem interferência do histórico térmico dos compósitos (Inácio, Nonato e Bonse, 2017).

É possível observar nas Figuras 29 e 30 que os compósitos compatibilizados, durante o aquecimento, não apresentaram mudanças significativas na temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) em relação aos polímeros puros e compósitos binários, com uma temperatura de fusão média em torno de 165°C para ambas as matrizes, sendo característico da temperatura de fusão da fase cristalina α do PP, conforme estudos já reportados (Aurrekoetxea *et al.*, 2001; Luna *et al.*, 2019), e temperatura de cristalização média em torno de 115°C.



Figura 29 – Curvas DSC para o segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP H103, do compósito binário com 20% de pó de madeira, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA, a uma taxa de 10°C/min.



Figura 30 – Curvas DSC para o segundo aquecimento (a) e resfriamento (b) do PP H103, do compósito binário com 20% de pó de madeira, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA, a uma taxa de 10°C/min.

Observa-se na Tabela 5, que para os compósitos compatibilizados há a diminuição do grau de cristalinidade em relação aos compósitos binários, onde sabe-se que o EPDM-MA apresenta um caráter amorfo, dificultando a cristalização dos sistemas compatibilizados, sendo formados cristais menores e imperfeitos, podendo ser evidenciado pelo fato dos compósitos com EPDM-MA apresentarem os menores valores de entalpia de fusão (ΔH_m). Além disso, com o aumento do teor do EPDM-MA, observam-se aumentos no grau de cristalinidade dos compósitos em relação aos compósitos com 5% do EPDM-MA, indicando que o compatibilizante melhorou a dispersão das partículas/fibras de madeira na matriz polimérica. A diminuição do grau de cristalinidade da matriz quando o compatibilizante EPDM-MA é adicionado também é atribuído à melhoria da adesão interfacial, aumentando

assim a interação entre as matrizes de PP e a carga, reduzindo a fase cristalina do PP (Purnima, Maiti e Gupta, 2006; Inácio, Nonato e Bonse, 2017).

		AQUECIM	RESFRIAMENTO			
COMPOSIÇÕES	T _m (° C)	X _c (%)	ΔH _m (J/g)	Τ _c (° C)	ΔH_{c} (J/g)	
PP H103	167	58	80,52	119	101,50	
PP H503	166	60	83,19	118	97,04	
PP H103 (80/20)	166	63	69,42	119	82,81	
PP H503 (80/20)	164	63	69,60	120	82,86	
PP H103 (75/20/5)	165	30	30,99	114	59,74	
PP H103 (72,5/20/7,5)	164	48	48,84	115	67,90	
PP H103 (70/20/10)	165	40	38,41	115	62,54	
PP H503 (75/20/5)	168	38	39,59	114	57,93	
PP H503 (72,5/20/7,5)	164	43	39,80	116	63,39	
PP H503 (70/20/10)	167	49	47,13	114	86,67	

Tabela 5 – Parâmetros de fusão (segundo aquecimento) e de cristalinidade do PP H103 e PP H503, dos compósitos binários e compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

 T_m = Temperatura do pico de fusão; ΔH_m = Entalpia de fusão; X_c = Grau de cristalinidade, $\Delta H_m/(\Delta H_{m100\%}*\%PP)$; T_c = Temperatura de cristalização; ΔH_c = Entalpia de cristalização; %PP = Percentual de PP; $\Delta H_{m100\%}$ = Entalpia de fusão do PP 100% cristalino, 138 J/g. (Fonte: Líbano, Visconte e Pacheco, 2011).

4.3.2 Termogravimetria (TG)

As Figuras 31 e 32 ilustram o efeito da adição de 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA nas curvas TG nos compósitos com 20% de pó de madeira para ambos os polipropilenos estudados.

Como foi visto anteriormente nas Figuras 14 e 15, os compósitos com 20% de pó de madeira com ambos os polipropilenos melhoraram a estabilidade térmica do material, aumentando assim a temperatura final de degradação em relação aos polímeros puros.

Komalan *et al.* (2008) observaram que a degradação do EPDM começa em torno de 400°C, obtendo uma temperatura de degradação máxima em torno de 500°C, tendo assim uma maior estabilidade térmica que os polipropilenos estudados.

É possível observar que os compósitos compatibilizados apresentaram comportamentos semelhantes em relação aos compósitos com 20% de pó de madeira. Para o PP H103 (Figura 31), os compósitos compatibilizados têm como temperatura de início de degradação, após a perda de água, em torno de 270°C, próximos ao PP puro e compósito binário. Em relação à temperatura final de degradação, obteve-se para os compósitos com os diferentes teores de EPDM-MA, a temperatura em torno de 480°C, sendo 30°C superior ao compósito binário, e 80°C superior ao PP H103 puro. Para o PP H503, os compósitos com os diferentes teores de degradação também próxima ao PP puro, em torno de 285°C, mas com a temperatura de degradação final aumentando de acordo com o aumento do teor de compatibilizante, sendo 468°C com 5% de EPDM-MA, e 500°C com a adição de 7,5 e 10% de EPDM-MA. Quando comparados com o PP H503 puro (422°C) e o compósito binário (480°C), os compósitos com 7,5 e 10% (500°C) apresentaram os melhores resultados.

Assim, os resultados indicam que o EPDM-MA tende a melhorar a estabilidade térmica dos compósitos PP/pó de madeira, não só mantendo a temperatura inicial de degradação, como também aumentando a temperatura de degradação final dos materiais estudados.



Figura 31 – Curvas TG do PP H103, do compósito binário e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.



Figura 32 – Curvas TG do PP H503, do compósito binário e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

4.3.3 Ensaio Mecânico de Tração

A Figura 33 apresenta os resultados do módulo de elasticidade sob tração dos polímeros puros, dos compósitos binários e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% do EPDM-MA.

É possível observar que os compósitos binários apresentam os maiores módulos de elasticidade, como visto anteriormente, devido à adição de uma carga a um material flexível, obtendo assim um material mais rígido, restringindo a mobilidade das cadeias poliméricas. Observa-se também uma diminuição do módulo de elasticidade, proporcional ao aumento do teor do compatibilizante EPDM-MA, sendo um comportamento esperado, devido à adição de um material com características elastoméricas, apresentando baixos módulos de elasticidade (menor rigidez).

Como visto por Oksman e Clemons (1998), os menores valores do módulo para os compósitos compatibilizados também podem ser explicados devido à presença do compatibilizante, formando uma interfase em volta das fibras de madeira. Como será visto por MEV nas Figuras 44 e 45, o EPDM-MA não está presente como um domínio na matriz de PP, diminuindo assim a rigidez do material, sendo evidenciada a teoria de que o EPDM-MA encapsula as fibras de madeira.



Figura 33 – Módulo de Elasticidade sob Tração dos Polipropilenos puros, dos compósitos binários e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

Observa-se na Figura 34 os resultados da resistência à tração dos polipropilenos puros, dos compósitos binários, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

É possível observar na Figura 34 um decaimento na resistência à tração à medida que se aumenta o teor de compatibilizante, para as duas matrizes Esse estudadas. decréscimo na resistência à tração dos compósitos compatibilizados em relação aos compósitos binários pode estar relacionado ao caráter elastomérico do EPDM-MA, tornando os compósitos mais flexíveis. Ao mesmo tempo, com a diminuição da propriedade de resistência à tração, é indício de que houve uma maior dissipação de energia, corroborando com os resultados de resistência ao impacto apresentados na Figura 38.



Figura 34 – Resistência à Tração dos Polipropilenos puros, dos compósitos binários e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

A partir da Figura 35, é possível observar os resultados de alongamento na ruptura dos polipropilenos puros, dos compósitos binários, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% do compatibilizante EPDM-MA.

As cargas com alta rigidez como a madeira tendem a aumentar o módulo de elasticidade, e diminuir o alongamento na ruptura. Nota-se que, com o aumento do teor de compatibilizante, há o aumento do alongamento na ruptura dos compósitos compatibilizados, em relação ao compósito binário. Além do EPDM-MA apresentar um caráter elastomérico, o aumento gradativo em relação ao teor de compatibilizante também pode estar relacionado ao encapsulamento parcial da madeira pelo compatibilizante EPDM-MA, sendo mais eficaz na redução das concentrações de tensão criadas pelas partículas/fibras de madeira (Oksman e Clemons, 1998).



Figura 35 – Alongamento na Ruptura dos Polipropilenos puros, dos compósitos binários e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

4.3.4 Ensaio de Flexão

A Figura 36 apresenta os resultados do módulo de elasticidade sob flexão dos polímeros puros, compósitos binários e compósitos compatibilizados com os diferentes teores de EPDM-MA.

É possível observar que os compósitos binários com 20% de pó de madeira apresentam o maior módulo de elasticidade sob flexão em relação aos compósitos compatibilizados e aos polímeros puros. Nota-se também que à medida que há a adição de maiores teores de compatibilizante, tem-se a tendência de diminuir o módulo de elasticidade sob flexão, podendo-se atribuir à adição de um material mais flexível aos compósitos, tornando assim os sistemas com uma menor rigidez. Como evidenciado por Clemons (2010), a redução do módulo com a adição de até 10% de EPDM-MA já era esperada, pois a utilização de um elastômero como compatibilizante em misturas plásticas tem-se esse comportamento.

Observa-se na Figura 36, que mesmo com a diminuição do módulo com à adição de maiores teores do EPDM-MA, os módulos dos compósitos compatibilizados apresentaram melhores resultados que os polímeros puros, para ambos os polipropilenos estudados, sendo importante do ponto de vista tecnológico.



Figura 36 – Módulo de Elasticidade sob Flexão dos Polipropilenos Puros, dos compósitos binários, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

Observa-se na Figura 37 a resistência à flexão dos polipropilenos puros, dos compósitos binários, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

Como observado para o ensaio de tração, tem-se que os compósitos compatibilizados apresentam uma menor tensão máxima de flexão do que os compósitos binários. Isso sugere que o compatibilizante aumentou a flexibilidade em relação aos compósitos binários, ou seja, aumentando a flexibilidade dos sistemas, como observado para a resistência à tração. No entanto, a resistência à flexão é muito maior do que a tração, possivelmente devido ao alinhamento das fibras na superfície da amostra moldada por injeção (Park e Balatinecz, 1997).



Figura 37 – Resistência à Flexão dos Polipropilenos Puros, dos compósitos binários, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

4.3.5 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto, como foi mostrado anteriormente (Figura 21), geralmente diminui, como efeito da adição de pó de madeira em compósitos poliméricos. Por outro lado, a utilização de elastômeros como modificadores de impacto é um método muito eficaz para a melhoria da resistência ao impacto desses materiais (Várdai *et al.*, 2019).

A Figura 38 apresenta a resistência ao impacto do PP H103, PP H503, dos compósitos com 20% de pó de madeira e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5% e 10% de EPDM-MA.

É possível verificar na Figura 38, que os valores de resistência ao impacto dos compósitos compatibilizados com EPDM-MA aumentaram gradativamente, de acordo com o aumento do teor do compatibilizante, sendo mais pronunciado para os compósitos contendo 10% de EPDM-MA, para ambas as matrizes de PP. Quando comparado o tipo de polipropileno, observa-se um aumento mais pronunciado para os compósitos com a matriz com maior massa molar (PP H503), com um aumento máximo de 23% em relação ao polímero puro, e de 68% em relação ao compósito com 20% de pó de madeira.

Os resultados encontrados para os compósitos com compatibilizante são um indício de que o EPDM-MA proporcionou uma melhor afinidade química entre as fases presentes, fortalecendo a interface que é fundamental para melhorar a transferência de energia entre o PP e pó de madeira, promovendo assim, um aumento na resistência ao impacto dos materiais (Correa *et al.*, 2003; Mishra e Verma, 2006; Nachtigall, Cerveira e Rosa, 2007; Poletto, Zeni e Zattera, 2012).

Oksman e Clemons (1998) mostraram que os elastômeros com MA são eficazes como modificadores de impacto para os compósitos PP/pó de madeira. Modificadores de impacto com uma afinidade parcial entre as fases encapsulam ou revestem as partículas/fibras de madeira, ao invés de simplesmente existirem como domínios separados na matriz (Hristov *et al.*, 2004; Keledi *et al.*, 2012), como pode ser visto nas micrografias de MEV nas Figuras 44 e 45. Esse encapsulamento reduz as concentrações de tensão na interface fibra-polímero, conduzindo a um melhor desempenho do impacto, mas também resultando em módulos de elasticidade menores, como visto nas Figuras 33 e 36.

O aumento na resistência ao impacto em relação aos compósitos com 20% de pó de madeira com a adição de EPDM-MA proporciona uma contribuição do ponto de vista tecnológico, tendo em vista que a limitação para os compósitos binários com madeira é a diminuição da resistência ao impacto em relação às matrizes poliméricas.



Figura 38 – Resistência ao impacto dos polímeros puros, dos compósitos com 20% de pó de madeira, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.
4.3.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Figura 39 apresenta a HDT dos polipropilenos puros, dos compósitos com 20% de pó de madeira e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

A partir da Figura 39 pode-se observar que o valor máximo para a HDT foi 120°C para os compósitos contendo 20% de pó de madeira, devido à maior rigidez dos materiais, quando comparados com os compósitos compatibilizados, como foi observado para os módulos de elasticidade sob tração e flexão (Figuras 33 e 36).

Observa-se que, ao se adicionar o compatibilizante, para o PP H103 há um decaimento de acordo com o aumento do teor de EPDM-MA, em relação ao compósito binário, sendo relacionado à adição de um material borrachoso, tornando os compósitos mais flexíveis e, consequentemente, gerando assim uma perda na HDT. Por outro lado, para o PP H503, há um aumento moderado na HDT com o aumento do teor do compatibilizante EPDM-MA, indicando que, para o polipropileno com maior massa molar, o agente compatibilizante age de forma mais efetiva em relação ao polímero com menor massa molar. Provavelmente, a matriz com maior massa molar apresenta viscosidade semelhante em relação ao compatibilizante EPDM-MA, tendo assim uma maior tendência de compatibilidade para os sistemas com o PP H503.

Em geral, os resultados de HDT para os compósitos compatibilizados com EPDM-MA são importantes do ponto de vista técnico-científico, pois além de serem maiores do que os resultados dos polímeros puros, a adição dos diferentes teores de EPDM-MA não favoreceu ao decaimento de forma drástica essa propriedade.



Figura 39 – Temperatura de Deflexão Térmica dos polímeros puros, dos compósitos com 20% de pó de madeira, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

4.3.7 Temperatura de Amolecimento Vicat

A Figura 40 apresenta os resultados da temperatura de amolecimento Vicat para os polímeros puros, os compósitos com 20% de pó de madeira, e os compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

Como foi mostrado anteriormente, a temperatura de amolecimento Vicat, juntamente com a dureza dos materiais tendem a aumentar com a adição de uma carga, tornando o material termo-mecanicamente mais estável. Por outro lado, a incorporação de um modificador de impacto (EPDM-MA) em polímeros tende a gerar uma perda na dureza, como também uma diminuição na temperatura de amolecimento Vicat dos sistemas.

É possível observar na Figura 40 que os compósitos com 20% de pó de madeira apresentam a temperatura de amolecimento Vicat mais elevada, devido à maior dureza superficial dos materiais, como pode ser observado na Figura 41. Observa-se também uma diminuição gradativa ao se adicionar o EPDM-MA aos compósitos, ou seja, com o aumento do teor de compatibilizante, há também a diminuição da temperatura de amolecimento Vicat, independentemente da massa molar das matrizes poliméricas utilizadas. Assim, tem-se que ao se adicionar um

material elastomérico a um material rígido, o mesmo irá favorecer a uma redução da dureza, provocando assim uma diminuição da propriedade termomecânica.

Em termos comparativos, os resultados da temperatura de amolecimento Vicat para ambos os polímeros podem ser estatisticamente equiparados entre si, não apresentando diferenças significativas. Os resultados apresentados para os 3 teores de compatibilizante EPDM-MA estão condizentes com o comportamento de dureza Shore D apresentados na Figura 41.



Figura 40 – Temperatura de Amolecimento Vicat dos polímeros puros, dos compósitos com 20% de pó de madeira, e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.

4.3.8 Ensaio de Dureza Shore

Os resultados do ensaio de dureza Shore D dos polímeros puros, compósitos com 20% de pó de madeira e compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA estão apresentados na Figura 41.



Figura 41 – Dureza Shore D do PP H103, PP H503, dos compósitos binários e dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10%.

Observa-se que os compósitos binários apresentam as mais altas durezas. Pode-se observar, em geral, que os valores de dureza obtidos para os compósitos compatibilizados foram menores em relação aos compósitos sem compatibilizante. Esse comportamento pode ser explicado devido à adição de um material flexível (EPDM-MA), originando assim uma maior flexibilidade ao compósito binário, e consequentemente uma menor dureza superficial.

Sombatsompop, Yotinwattanakumtorn e Thongpin (2005) observaram que a adição de um modificador de impacto em um material compósito utilizando como carga a madeira, torna o material mais flexível, diminuindo assim a resistência à penetração dos materiais.

Os resultados de dureza Shore D, apresentados na Figura 41, mostram que os compósitos compatibilizados utilizando os dois tipos de PP se equiparam entre si, mostrando que a massa molar da matriz polimérica não afetou estatisticamente esta propriedade, quando adicionado os diferentes teores de EPDM-MA.

4.3.9 Absorção de Água

As curvas de absorção de água dos polímeros puros, dos compósitos binários e compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA estão representados na Figura 42.

Observou-se que todos os compósitos contendo o compatibilizante EPDM-MA apresentaram um menor grau de absorção de água em comparação com os compósitos não compatibilizados. Isto pode ser considerado como um indicativo de que o EPDM-MA favoreceu interações químicas entre PP e pó de madeira, diminuindo assim a quantidade de vazios na superfície, como também reduzindo a tensão interfacial e aumentando a adesão entre a matriz e a carga, como será analisado através das imagens de MEV (Figura 44 e 45) e os resultados de resistência ao impacto. Nesse sentido, ligações covalentes podem ser formadas através de reações de esterificação, bem como interações secundárias de pontes de hidrogênio entre anidrido maleico do EPDM-MA e hidroxilas da celulose, como pode-se observar na Figura 43 (Correa *et al.*, 2003; Mishra e Verma, 2006; Nachtigall, Cerveira e Rosa, 2007; Poletto, Zeni e Zattera, 2012).

A formação de ligações entre os grupos hidroxila do pó de madeira e os grupos funcionais do agente compatibilizante diminui a interação da carga celulósica com água, diminuindo também a absorção de água, onde sabe-se que a absorção de água de materiais compósitos é prejudicial em relação a propriedades dos materiais. Isso indica, como mostrado nos resultados anteriores, que o EPDM-MA melhora a compatibilidade entre a matriz e a carga utilizada.



Figura 42 – Curvas de absorção de água para o PP H103, PP H503, os compósitos binários e com teores de 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA.



Figura 43 – Mecanismo de interação entre EPDM-MA e pó de Madeira (Adaptado de Luna *et al.*, 2019).

4.3.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 44 e 45 ilustram as micrografias de MEV dos compósitos compatibilizados com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA, para ambas as matrizes de polipropileno estudadas.

Foi observado que os compósitos binários exibiram uma morfologia com a presença de muitos vazios resultantes do arrancamento das fibras, como também uma grande quantidade de aglomerados de madeira na estrutura (Figuras 27 e 28), indicando uma má adesão entre as fases presentes. Isso resultou em um decaimento de algumas propriedades, em destaque a resistência ao impacto, como também a maior absorção de água.

A adição dos diferentes teores do agente compatibilizante EPDM-MA resultou em uma melhora da adesão interfacial entre PP e pó de madeira, indicando interações parciais entre as fases. Visivelmente, mesmo com uma certa quantidade de aglomerados (círculos pretos) e vazios (setas brancas), há uma diminuição em relação aos compósitos binários. A literatura indica que uma boa dispersão das cargas dentro da matriz polimérica de PP é uma das condições essenciais para a obtenção de melhores propriedades mecânicas em compósitos (López-Manchado, Biagiotti e Kenny, 2002). As micrografias ilustram que a madeira está mais firmemente embutida na matriz de PP, como também as partículas do elastômero não estão localizadas em sua superfície, mostrando que, como foi dito anteriormente, o modificador de impacto EPDM-MA teve uma afinidade parcial entre as fases, e provavelmente agiu encapsulando as partículas/fibras de madeira (setas amarelas).



Figura 44 – Micrografias de MEV dos compósitos PP H103 com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA: (a, b) 5%; (c, d) 7,5% e (e, f) 10%, em todas as imagens foram aplicadas ampliações de 50 e 300x.



Figura 45 – Micrografias de MEV dos compósitos PP H503 com 5, 7,5 e 10% de EPDM-MA: (a, b) 5%; (c, d) 7,5% e (e, f) 10%, em todas as imagens foram aplicadas ampliações de 50 e 300x.

Observam-se nas Figuras 44 (e, f) e 45 (e, f) que com 10% de compatibilizante os compósitos apresentaram uma maior homogeneidade, com uma superfície mais lisa e vazios menores, aparentemente apresentando uma melhor interação entre as fases, resultando assim nos melhores resultados de impacto e de absorção de água.

5 CONCLUSÕES

Compósitos de PP/resíduos de pó de madeira compatibilizados com EPDM-MA foram obtidos e suas propriedades térmicas, mecânicas, termomecânicas, absorção de água e morfologia foram avaliadas. Verificou-se que a reutilização dos resíduos para a fabricação de compósitos PP/resíduos de pó de madeira é economicamente viável, pois a adição do resíduo acarretou em melhores propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, dureza Shore D) e termomecânicas (HDT e Vicat), em relação aos polímeros puros, como também semelhanças em relação às propriedades térmicas. A massa molar dos diferentes polipropilenos não influenciou significativamente nas propriedades dos compósitos estudados, mas foi observado que o PP H103 (menor massa molar) apresentou um menor decaimento na propriedade de resistência ao impacto que o PP H503 (maior massa molar).

Com a adição dos diferentes teores de EPDM-MA, foram verificados aumentos na resistência ao impacto dos compósitos e diminuição da absorção de água. Em relação às análises térmicas, foi observado que a adição de EPDM-MA diminui a cristalinidade dos compósitos, em relação aos compósitos binários, além de ter promovido uma melhoria na estabilidade térmica, e propriedades como módulo de elasticidade sob flexão, HDT e dureza Shore D ainda se mantiveram superiores, comparadas aos os polímeros puros, sendo indicativo de melhoria de interações entre os componentes dos compósitos com a adição do compatibilizante.

Por meio da análise morfológica, observou-se que o compatibilizante diminuiu a quantidade de vazios na superfície, como também a diminuição de aglomerados. Ficou evidenciado que as partículas de EPDM-MA não estavam na superfície da matriz, confirmando a hipótese de que o EPDM-MA esteja revestindo as partículas/fibras de madeira. A adição do compatibilizante EPDM-MA contribuiu com um dos principais objetivos do trabalho, ou seja, aumentou a resistência ao impacto dos compósitos, comportando-se como um modificador de impacto.

Os resultados ilustram que a obtenção de compósitos de PP/resíduo de pó de madeira compatibilizados com EPDM-MA é viável, apresentando bom desempenho, como também a minimização dos impactos ambientais, evitando a incineração dos resíduos, que é prejudicial ao ser humano e ao meio ambiente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adicionar outros teores de carga e compatibilizante, como também utilizar PP reciclado como matriz, a fim de avaliar as propriedades e a morfologia dos compósitos;
- Utilizar diferentes tipos de madeira e granulometria, como também diferentes compatibilizantes;
- Submeter o pó de madeira a um tratamento térmico alcalino utilizando NaOH, a fim de melhorar ainda mais a adesão com os componentes dos compósitos;
- Avaliar o comportamento dos compósitos em relação à fotodegradação, como também biodegradação;
- Avaliar as propriedades reológicas dos compósitos, a fim de investigar as diferenças entre os compósitos com as matrizes com diferentes massas molares;
- Investigar a morfologia dos compósitos por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a fim de se analisar o tamanho das fases presentes, sua dispersão e a localização do compatibilizante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIRINEI, A.; HOMOCIANU, M.; TIMPU, D.; STELESCU, D. M. New thermoplastic ionic elastomers based on MA-g-EPDM with advanced characteristics. In: **Thermoplastic Elastomers**. InTech, 2012. p. 371-398.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, E. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.

ALVAREZ, V. A.; RUSCEKAITE, R. A.; VAZQUEZ, A. Mechanical properties and water absorption behavior of composites made from a biodegradable matrix and alcaline-treated sisal fibres. **Journal Composite Materials**. v.37, p. 1575-1588, 2003.

ALVINO, F; SILVA, M. F. F.; RAYOL, B. P. Potencial de uso das espécies arbóreas de uma floresta secundária, na Zona Bragantina, Pará, Brasil. **Acta Amazonica**, v. 35, n. 4, p. 413-420, 2005.

AMER, I.; VAN REENEN, A.; MOKRANI, T. The Influence of Molecular Weight and Tacticity on Thermal, Morphological and Mechanical Properties of Ziegler–Natta Catalyzed Isotactic and Syndiotactic Polypropylene Blends. **Materials Science**, v. 22, n. 3, p. 381-389, 2016.

ARES, A.; BOUZA, R.; PARDO, S. G.; ABAD, M. J.; BARRAL, L. Rheological, mechanical and thermal behaviour of wood polymer composites based on recycled polypropylene. **Journal of Polymers and the Environment**, v.18, n.3, 318-325, 2010.

AURREKOETXEA, J.; SARRIONANDIA, M. A.; URRUTIBEASCOA, I.; MASPOCH, M. L. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 36, p.2607-2613, 2001

AYRILMIS, N; TAŞDEMIR, M; AKBULUT, T. Water absorption and mechanical properties of PP/HIPS hybrid composites filled with wood flour. **Polymer Composites**, v. 38, n. 5, p. 863-869, 2017.

BARRA, G. M.; CRESPO, J. S.; BERTOLINO, J. R.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. Maleic anhydride grafting on EPDM: qualitative and quantitative determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 1, p. 31-34, 1999.

BENGTSSON, M; LE BAILLIF, M.; OKSMAN, K. Extrusion and Mechanical properties of highly filled cellulose fibre-polypropylene composites. **Composites Part A**, v. 38, p. 1922-1931, 2007.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 2, p. 221-274, 1999.

BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; JASZKIEWICZ, A.; ERDMANN, K. Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 854-860, 2010.

BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. Thermoplastics reinforced with wood fillers: a literature review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 37, n. 4, p. 451-468, 1998.

BONELLI, C. M.; MARTINS, A. F.; MANO, E. B.; BEATTY, C. L. Effect of recycled polypropylene on polypropylene/high-density polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 8, p. 1305-1311, 2001.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J.; ANGRIZANI, C. C. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 4, p. 271-279, 2011.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2002. ISBN 9788588098107.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Gen-LTC, 2016. ISBN 9788521631033.

CHANDRAMOHAN, D.; MARIMUTHU, K. A review on natural fibers. International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences, v. 8, n. 2, p. 194-206, 2011.

CHANG, F. C.; KADLA, J. F.; LAM, F. The effects of wood flour content and coupling agent on the dynamic mechanical and relaxation properties of wood-plastic composites. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 74, n. 1, p. 23-30, 2016.

CLEMONS, C. Elastomer modified polypropylene–polyethylene blends as matrices for wood flour–plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 11, p. 1559-1569, 2010.

CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C.A.; JÚNIOR, E. H. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

CUI, Y.; LEE, S.; NORUZIAAN, B.; CHEUNG, M.; TAO J. Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials. **Composites Part A**, v.39, p. 655-661, 2008.

DAIRI, B.; DJIDJELLI, H.; BOUKERROU, A.; MIGNEAULT, S.; KOUBAA, A. Morphological, mechanical, and physical properties of composites made with wood flour-reinforced polypropylene/recycled poly (ethylene terephthalate) blends. **Polymer Composites**, v. 38, n.8, 1749-1755, 2017.

DAMIN, K.V.S, NUREMBERG R., SILVA, L., MENDES, F.B. Estudo da Aplicação da Fibra do Caule do *Zea Mays* nas Propriedades do Polipropileno. **Revista Iberoamericana de Polímeros.** v.17, p. 62-73, 2016.

DÁNYÁDI, L.; JANECSKA, T.; SZABO, Z.; NAGY, G.; MOCZO, J.; PUKÁNSZKY, B. Wood flour filled PP composites: compatibilization and adhesion. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 13, p. 2838-2846, 2007.

DIAYE, DIÈNE; GUEYE, MAMADOU; DIOP, BOUYA. Characterization, physical and mechanical properties of polypropylene/wood-flour composites. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 38, n. 1, p. 59-68, 2013.

DOMINKOVICS, Z.; DANYADI, L.; PUKANSZKY, B. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 8, p. 1893-1901, 2007.

EFFAH, B.; VAN REENEN, A.; MEINCKEN, M. Mechanical properties of woodplastic composites made from various wood species with different compatibilisers. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 76, n. 1, p. 57-68, 2018.

FERNANDES, B. L. E.; DOMINGUES A.J. Caracterização mecânica de polipropileno reciclado para a indústria automotiva. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 17, n. 2, p. 85-87, 2007.

FERREIRA, L. A. S; PESSAN, L. A, HAGE JUNIOR, E. Comportamento Mecânico e Termo-Mecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 7, n. 1, p. 67-72, 1997.

FLEMING, R.; PARDINI, L.; ALVES, N.; BRITO JÚNIOR, C.; SALES, R.; MARQUES, V. Avaliação de blendas de PAN/polímeros biodegradáveis por calorimetria. **Revista Matéria,** v. 17, n. 1, p. 909-918, 2012.

FREITAS, B. R.; AGRAWAL, P.; SILVA, M. P.; SOARES, E. P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. A Distribuição de tempos de residência em uma extrusora dupla rosca corrotacional modular ZSK-18 mm., In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - 12º CBPol, Florianópolis (Brasil), 2012.

FUKUMORI, K.; MATSUSHITA, M.; OKAMOTO, H.; SATO, N.; SUZUKI, Y.; TAKEUCHI, K. Recycling technology of tire rubber. **JSAE Review**, v. 23, n. 2, p. 259-264, 2002.

FUQUA, M. A.; HUO, S.; ULVEN, C. A. Natural fiber reinforced composites. **Polymer Reviews**, v. 52, n. 3, p. 259-320, 2012.

GILBERT, M. Brydson's Plastics Materials. Elsevier Ltda, 2017. ISBN 9780323358248.

GOMES, J. W.; GODOI, G. S.; DE SOUZA, L. G. M.; DE SOUZA, L. G. V. M. Absorção de água e propriedades mecânicas de compósitos poliméricos utilizando resíduos de MDF Water absorption and mechanical properties of polymer composites using waste MDF. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 27, p. 48-55, 2017.

GUO, C.; MA, L.; SUN, C.; LI, L. Influence of high loaded wood flour and coupling agent (m-TMI-g-PP) content on properties of wood flour/polypropylene. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 27, n. 8, p. 912-923, 2013.

HAQUE, M. M. U.; GODA, K.; ITO, H.; OGOE, S.; OKAMOT, M.; EMA, T.; KAGAWA, K.; NOGAMI, H. Melt-viscosity and mechanical behaviour of polypropylene (PP)/wood flour composites: effect of pulverization of wood flour with and without water. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, 2018.

HE, SHUAI; ZHOU, LING; HE, HUI. Preparation and properties of wood plastic composites based on tea residue. **Polymer Composites**, v. 36, n. 12, p. 2265-2274, 2015.

HOSSEINAEI, O.; WANG, S.; ENAYATI, A. A.; RIALS, T. G. Effects of hemicellulose extraction on properties of wood flour and wood–plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 4, p. 686-694, 2012.

HRISTOV, V. N.; KRUMOVA, M.; VASILEVA, S.; MICHLER, G. H. Modified polypropylene wood flour composites. II. Fracture, deformation, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 2, p. 1286-1292, 2004.

HRISTOV, V. N.; VASILEVA, S. T.; KRUMOVA, M.; LACH, R.; MICHLER, G. H. Deformation mechanisms and mechanical properties of modified polypropylene/wood fiber composites. **Polymer Composites**, v. 25, n. 5, p. 521-526, 2004.

Jatobá - *Hymenaea courbaril.* 2018. <Disponível em http://www.promapmadeiras.com.br/jatoba.htm>.

INACIO, A. L. N.; NONATO, R. C.; BONSE, B. C. Recycled PP/EPDM/talc reinforced with bamboo fiber: Assessment of fiber and compatibilizer content on properties using factorial design. **Polymer Testing**, v. 61, p. 214-222, 2017.

JIANG, X.; WANG, J.; WU, G.; PENG, X.; MA, X. Significant reinforcement of polypropylene/wood flour composites by high extent of interfacial interaction. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 32, n. 5, p. 577-592, 2019.

JONES, R. M. Mechanics of Composite Materials. CRC Press, 1999. ISBN 9781560327127.

KAZEMI, Y.; CLOUTIER, A.; RODRIGUE, D. Design analysis of three-layered structural composites based on post-consumer recycled plastics and wood residues. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 53, p. 1-9, 2013.

KLITZKE, R. J.; SAVIOLI, D. L.; MUÑIZ, G. I. B.; BATISTA, D. C. Caracterização dos lenhos de cerne, alburno e transição de jatobá (*Hymenaea sp.*) visando ao agrupamento para fins de secagem convencional. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 36, n. 80, p. 279-284, 2008.

KELEDI, G.; SUDÁR, A.; BURGSTALLER, C.; RENNER, K.; MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Tensile and impact properties of three-component PP/wood/elastomer composites. **Express Polymer Letter**, v. 6, n. 3, p. 224-236, 2012.

KOMALAN, C.; GEORGE, K. E.; VARUGHESE, K. T.; MATHEW, V. S.; THOMAS, S. Thermogravimetric and wide angle X-ray diffraction analysis of thermoplastic elastomers from nylon copolymer and EPDM rubber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 12, p. 2104-2112, 2008

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M. Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 7, p. 1252-1258, 2008.

LAZRAK, C.; KABOUCHI, B.; HAMMI, M.; FAMIRI, A.; ZIANI, M. Structural study of maritime pine wood and recycled high-density polyethylene (HDPEr) plastic composite using Infrared-ATR spectroscopy, X-ray diffraction, SEM and contact angle measurements. **Case Studies in Construction Materials**, v. 10, 2019.

LI, Y.; LIU, Y.; CHEN, W.; WANG, Q.; LIU, Y.; LI, J.; YU, H. Facile extraction of cellulose nanocrystals from wood using ethanol and peroxide solvothermal pretreatment followed by ultrasonic nanofibrillation. **Green Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1010-1018, 2016.

LIBANO, E. V. D. G.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Propriedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno e Bentonita Organofílica. **Revista Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 430-435, 2011.

LÓPEZ-MANCHADO, M. A.; BIAGIOTTI, J.; KENNY, J. M. Comparative study of the effects of different fibers on the processing and properties of polypropylene matrix composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 15, n. 4, p. 337-353, 2002.

LUNA, C. B. B.; SIQUEIRA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; WELLEN, R. M. R. Tailoring PS/PPrecycled blends compatibilized with SEBS. Evaluation of rheological, mechanical, thermomechanical and morphological characters. **Materials Research Express**, v. 6, p. 1-27, 2019.

Luna, C. B. B.; Siqueira, D. D.; Ferreira, E. S. B.; Araújo, E. M.; Wellen, R. M. R. Reactive compatilization of PCL/WP upon addition of PCL-MA. Smart option for recycling industry. **Materials Research Express**, v. 6, n. 12, p. 1-24, 2019.

MADDAH, H. A. Polypropylene as a promising plastic: A review. **American Journal** of **Polymer Science**, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2016.

MANRICH, S. Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. São Paulo: Artliber; 2005. ISBN 9788588098305.

MATTA, A.; RAO, R. U.; SUMAN, K.; RAMBABU, V. Preparation and characterization of biodegradable PLA/PCL polymeric blends. **Procedia Materials Science**, v. 6, p. 1266-1270, 2014.

MCNALLY, T. McSHANE, P. NALLY, G.M., MURPHY, W.R., COOK, M. MILLER, A. Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/metallocene catalyzed ethylene 1-octene copolymer blends. **Polymer.** v. 43, p. 3785-3793, 2002.

MIGNEAULT, S.; KOUBAA, A.; PERRÉ, P.; RIEDL, B. Effects of wood fiber surface chemistry on strength of wood–plastic composites. **Applied Surface Science**, v. 343, p. 11-18, 2015.

MISHRA, S.; VERMA, J. Effect of compatibilizers on water absorption kinetics of polypropylene/wood flour foamed composites. **Journal of applied polymer science**, v. 101, n. 4, p. 2530-2537, 2006.

NAGHMOUCHI, I.; ESPINACH, F. X.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: how the filler morphology affects the composite properties. **Materials & Design**, v. 65, p. 454-461, 2015.

NARENDAR, R., PRIYA DASAN, K.; RAJENDRAN, K. Coir pith/nylon/epoxy hybrid composites and their thermal properties: Thermogravimetric analysis, thermal ageing, and heat deflection temperature. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 24, n. 4, p. 297-303, 2018.

NACHTIGALL, S. M.; CERVEIRA, G. S.; ROSA, S. M. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. **Polymer testing**, v. 26, n. 5, p. 619-628, 2007.

NDIAYE, D.; MATUANA, L. M.; MORLAT-THERIAS, S.; VIDAL, L.; TIDJANI, A.; GARDETTE, J. L. Thermal and mechanical properties of polypropylene/wood-flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, p. 3321-3328, 2011.

NDIAYE, D; TIDJANI, A. Effects of coupling agents on thermal behavior and mechanical properties of wood flour/polypropylene composites. **Journal of composite materials**, v. 46, n. 24, p. 3067-3075, 2012.

NITZ, H., REICHERT, P., RÖMLING, H., MÜLHAUPT, R. Influence of compatibilizers on the surface hardness, water uptake and the mechanical properties of poly (propylene) wood flour composites prepared by reactive extrusion. **Macromolecular Materials and engineering**, v. 276, n. 1, p. 51-58, 2000.

NOURBAKHSH, A.; ASHORI, A.; TABARI, H. Z.; REZAEI, F. Mechanical and thermo-chemical properties of wood-flour/polypropylene blends. **Polymer bulletin**, v. 65, n. 7, p. 691-700, 2010.

NYGARD, P.; TANEM, B.S.; KARLSEN, T.; BRACHET, P.; LEINSVANG, B. Extrusion-based wood fibre-PP composites: wood powder and pelletized wood fibres – a comparative study. **Composites Science and Technology**. v. 68, p. 3418-3424, 2008.

OKSMAN, K.; CLEMONS, C. Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene–wood flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, n. 9, p. 1503-1513, 1998.

PARK, B; BALATINECZ, J. J. Mechanical properties of wood-fiber/toughened isotactic polypropylene composites. **Polymer composites**, v. 18, n. 1, p. 79-89, 1997.

PEREJÓN, A.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; GIL-GONZÁLEZ, E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. Pyrolysis kinetics of ethylene–propylene (EPM) and ethylene–propylene–diene (EPDM). **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 9, p. 1571-1577, 2013.

PILLA, S.; GONG, S.; O'NEILL, E.; ROWELL, R. M.; KRZYSIK, A. M. Polylactide-pine wood flour composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 3, p. 578-587, 2008.

POLETTO, M.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/wood flour composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 25, n. 7, p. 821-833, 2012.

PURNIMA, D.; MAITI, S. N.; GUPTA, A. K. Interfacial adhesion through maleic anhydride grafting of EPDM in PP/EPDM blend. **Journal of applied polymer science**, v. 102, n. 6, p. 5528-5532, 2006.

RABELLO, M. S. Aditivação de Polímeros. Editora Artliber Ltda, São Paulo 2000. ISBN 9788588098015.

RODRIGUES, A.; CARVALHO, B. D. M.; PINHEIRO, L. A.; BRETÃS, R. E.; CANEVAROLO, S. V.; MARINI, J. Effect of compatibilization and reprocessing on the isothermal crystallization kinetics of polypropylene/wood flour composites. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 23, n. 3, p. 312-319, 2013.

SALEMANE, M. G.; LUYT, A. S. Thermal and mechanical properties of polypropylene–wood powder composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 5, p. 4173-4180, 2006.

SANJAY, M. R.; ARPITHA, G. R.; YOGESHA, B. Study on mechanical properties of natural-glass fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. **Materials today: proceedings**, v. 2, n. 4-5, p. 2959-2967, 2015.

SANJAY, M. R.; MADHU, P.; JAWAID, M.; SENTHAMARAIKANNAN, P.; SENTHIL, S.; PRADEEP, S. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 566-581, 2018.

SHUBHRA, Q. T. H; ALAM, A. K. M. M.; QUAIYYUM, M. A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 3, p. 362-391, 2013.

SILVA, E. A.; NETO, J. M. M. Possibilidades de melhorias ambientais no processo de reciclagem do polietileno **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 26, p. 49-54, 2016.

SIMOES, K.; DU, J.; PESSONI, R. A.; CARDOSO-LOPES, E. M.; VIVANCO, J. M.; STERMITZ, F. R.; BRAGA, M. R. Ipomopsin and hymenain, two biscoumarins from seeds of *Hymenaea courbaril*. **Phytochemistry Letters**, v. 2, n. 2, p. 59-62, 2009.

SOMBATSOMPOP, N.; YOTINWATTANAKUMTORN, C.; THONGPIN, C. Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on mechanical properties of PP/wood sawdust composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 2, p. 475-484, 2005.

SUDÁR, A.; RENNER, K.; MÓCZÓ, J.; LUMMERSTORFER, T.; BURGSTALLER, C.; JERABEK, M.; GAHLEITNER, M; DOSHEV, P.; PUKÁNSZKY, B. Fracture resistance of hybrid PP/elastomer/wood composites. **Composite Structures**, v. 141, p. 146-154, 2016.

VÁRDAI, R.; LUMMERSTORFER, T.; PRETSCHUH, C.; JERABEK, M.; GAHLEITNER, M.; PUKÁNSZKY, B.; RENNER, K. Impact modification of PP/wood composites: A new approach using hybrid fibers. **Express Polymer Letters**, v. 13, n. 3, p. 223, 2019.

VENTURA, A. M. F. M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. Ciência & Tecnologia dos Materiais, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

VISAKH, P. M.; SEMKIN, A. O. High Performance Polymers and Their Nanocomposites. John Wiley & Sons, 2018. ISBN 9781119363880.

WAGNER JR, J. R. Multilayer Flexible Packaging. Elsevier Ltda, 2016. ISBN 9780323371001.

XIE, Y.; HILL, C. A.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806-819, 2010.

XU, Y.; LOI, J.; DELGADO, P.; TOPOLKARAEV, V.; MCENEANY, R. J.; MACOSKO, C. W.; HILLMYER, M. A. Reactive compatibilization of polylactide/polypropylene blends. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 23, p. 6108-6114, 2015.

YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. **Floresta**, v. 34, n. 1, 2004.

YANG, H. S.; WOLCOTT, M. P.; KIM, H. S.; KIM, H. J. Thermal properties of lignocellulosic filler-thermoplastic polymer bio-composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 82, n. 1, p. 157-160, 2005.

YU, H.; LONGANA, M. L.; JALALVAND, M.; WISNOM, M. R.; POTTER, K. D. Pseudo-ductility in intermingled carbon/glass hybrid composites with highly aligned discontinuous fibres. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 73, p. 35-44, 2015.

YUNCHU, HU; PEIJANG, Z.; SONGSHENG, QU. TG-DTA studies on wood treated with flame-retardants. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 58, n. 1-2, p. 35-38, 2000.

YUSSUF, A. A.; MASSOUMI, I.; HASSAN, A. Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: the influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 3, p. 422-429, 2010.

ZHAO, Q.; LI, X.; GAO, J. Surface degradation of ethyleneepropyleneediene monomer (EPDM) containing 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) as diene in artificial weathering environment. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, 692-699, 2008.

ANEXOS

ANEXO A – Ficha Técnica do Polipropileno H103



Folha de Dados Revisão 11 (Novembro/12)

Polipropileno H 103

Subfamília:

Homopolímero

Descrição:

H 103 é uma resina de polipropileno de alto índice de fluidez, aditivada para uso geral. Indicada para moldagem por injeção. Este produto apresenta excelente processabilidade e bom balanço rigidez/impacto.

Aplicações:

Embalagens de parede fina para alimentos e cosméticos; Brinquedos e eletrodomésticos; Tampas com lacre; Compostos; Impermeabilização de sacaria de ráfia ou big bag.

Processo:

Moldagem por Injeção Recobrimento por Extrusão

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	40

Propriedades Típicas^a:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1200
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	34
Alongamento no Escoamento	D 638	%	12
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	101
Resistência ao Impacto Izod a 23ºC	D 256	J/m	20
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	98
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	55
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	156

a) Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101

Observações Finais:

- Observações Finais:
 Esta resina atende à regulamentação FDA (*Food and Drug Administration*) para polímeros olefínicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os adritivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA.
 As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
 Em algumas aplicações a Braskem tem desenvolvido resinas ta*ilor-mado* para alcançar caracteristicas específicas.
 Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos.
 Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de residuos, consultar a FISPQ Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.
 Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações per alterações prévia da Braskem.
 A Braskem não recomenda o us deses produto para fabricação de reminação prévia da Braskem.
 A Braskem não recomenda o us deses produto para fabricação de moltalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.
 Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

ANEXO B – Ficha Técnica do Polipropileno H503



Folha de Dados Revisão 15 (Setembro/17)

Polipropileno H 503

Subfamília:

Homopolímero

Descrição:

O H 503 é uma resina de Polipropileno de baixo índice de fluidez, aditivada para uso geral. Indicada para moldagem por injeção, ráfia, filmes biorientados e extrusão geral. O H 503 apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor.

Aplicações:

Tampas flip-top e com dobradiças integradas; Peças de parede espessa; Eletrodomésticos; Compostos; Monofilamento para cordas, cabos de amarração, redes de pesca, cerdas para escovas e vassouras; sacarias industriais; cortinas e coberturas para aviário e agricultura.

Processo:

Moldagem por Injeção, Extrusão de Fibras, Extrusão de Ráfia.

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	3,5

Propriedades Típicasa:

	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade	D 792	g/cm³	0,905
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1300
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	MPa	35
Alongamento no Escoamento	D 638	%	11
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	-	97
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D 256	J/m	30
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	98
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	55
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	155

a) Ensaios em corpo de prova moldado por injeção conforme ASTM D 4101

Observações Finais:

Esta resina atende à regulamentação FDA (Food and Drug Administration) para polímeros olefínicos do CFR 21 seção 177.1520, vigente na data de publicação desta especificação. Os aditivos presentes são sancionados por regulamentação apropriada do FDA. 1.

As informações aqui contidas são dadas de boa fé, indicando valores típicos obtidos em nossos laboratórios, não devendo ser consideradas como absolutas ou como garantia. Apenas as propriedades e os valores que constam do certificado de qualidade devem ser considerados como garantia do produto.
 Em algumas aplicações a Braskem tem desenvolvido resinas *tailor-made* para alcançar características específicas.

Em caso de dúvida na utilização ou para discutir outras aplicações, entre em contato com a Área de Serviços Técnicos. Para informações de segurança, manuseio, proteção individual, primeiros socorros e disposição de resíduos, consultar a FISPQ – Folha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Número de registro no CAS: 9003-07-0.

Segurança de Produtos Químicos. Numero de registro no CAS: 5003-07-0. Os valores constantes nesse documento poderão sofrer alterações sem comunicação prévia da Braskem. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento de soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano. Em relação às embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto que terão contato com soluções parenterais, tendo em vista que a Braskem não possui informações suficientes para recomendar o uso do produto nas diferentes aplicações e condições específicas, caberá ao cliente fazer as avaliações necessárias de forma a confirmar o atendimento à legislação específica aplicável. Esta resina não contém a substância Bisfenol A (BPA, CAS#80-05-7) em sua composição.

8.

ANEXO C – Ficha técnica do Etileno-Propileno-Dieno enxertado com anidrido maleico (EPDM-MA)



Technical Information www.addivant.com Effective: 4/1/2013



ROYALTUF® 498 is a maleic anhydride modified ethylene-propylene-non-conjugated diene (EPDM) terpolymer.

CAS Number 25038-36-2

Typical Physical Properties of ROYALTUF® 498

Property	Typical Value	Test Based On	
Appearance	Off-white Rubbery Pellet	Visual	
EPDM Backbone	Amorphous Elastomer	DSC	
Mooney Viscosity (1+4) @ 125°C	30	ASTM D-1646	
Maleic Anhydride Content	High*	ASTM D-6047	
Density @ 23°C	0.87 g/cm ³	ASTM D-792	
Bulk Density	0.6 g/ cm ³ (maximum)	ASTM D-1895B	
Glass Transition Temperature (Tg)	-46ªC	DSC	

* High = Maleio Anhydride Content typically in the range of 0.8 to 1.2%.

Applications

- Rubbery modifier for polyamides polymers providing improved impact resistance at room temperature
- Amorphous backbone imparting highest impact properties in polyamides at temperatures down to -40°C
- Impact modifier giving "Super-Tough" polyamide properties when used at 20% loading
- · Free flowing pellets are dusted facilitating storage and handling

Food Contact

Check with the Product Safety and Regulatory Affairs Department of Addivant™ for current status.

Regulatory Status

The components of ROYALTUF[®] 498 are listed on USA TSCA inventory. For information on other inventory listings, see Section 15 (Regulatory Information) of the MSDS for ROYALTUF[®] 498.

Storage & Handling Precautions ROYALTUF[®] 498 is coated with micro-pulverized polyethylene dusting agent. Dust generated during handling and processing can be irritating. Provide proper ventilation and dust collection at machinery. Fine dust dispersed in air may ignite. Keep away from heat and sources of ignition. Keep containers tightly closed when stored. Store in a dry, well-ventilated space.

For additional handling and toxicological information consult the Addivant[™] Material Safety **Data Sheet**