

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**TECNOLOGIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na  
presença de agentes compatibilizantes**

**Karla Isabel Redighieri**

**2006**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DE COMPÓSITOS DE PARTÍCULAS DE MADEIRA E PEBD  
RECICLADO NA PRESENÇA DE AGENTES COMPATIBILIZANTES**

**KARLA ISABEL REDIGHIERI**

*Sob orientação da Professora  
Dilma Alves Costa*

Tese submetida como requisito parcial  
para obtenção de grau de **Magister  
Scientiae** em Engenharia Química,  
Área de Concentração em Tecnologia  
de Polímeros

Seropédica, RJ  
Fevereiro de 2006

620.192

R317e

T

Redighieri, Karla Isabel, 1979-

Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatilizantes / Karla Isabel Redighieri. - 2006.

68 f. : il.

Orientador: Dilma Alves Costa.  
Dissertação (mestrado) -  
Universidade Federal Rural do Rio  
de Janeiro, Instituto de  
Tecnologia.

Bibliografia: f. 47-52.

1. Compósitos poliméricos -  
Teses. 2. Materiais compostos -  
Propriedades mecânicas - Teses. 3.  
Materiais compostos -  
Permeabilidade - Teses. 4.  
Polietileno - Teses. 5. Madeira -  
Química - Teses. 6. Termoplásticos  
- Teses. I. Costa, Dilma Alves.  
II. Universidade Federal Rural do  
Rio de Janeiro. Instituto de  
Tecnologia. III. Título.

Bibliotecário: \_\_\_\_\_

Data: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

KARLA ISABEL REDIGHIERI

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Tecnologia de Polímeros, como requisito parcial para obtenção do grau de **Magister Scientiae**, em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

---

Dilma Alves Costa, D.Sc., DEQ/IT/UFRRJ

---

Marcia Cerqueira Delpech, D.Sc., IQ/UERJ

---

Márcia Gomes de Oliveira, D.Sc., DPCM/INT

---

Paulo Jansen de Oliveira, D.Sc., DEQ/IT/UFRRJ

Dedico este trabalho aos meus pais,  
José e Sandra, à minha irmã  
Cristina, à Tia Lúcia, ao meu  
namorado, Juliano e ao Vovô  
Augusto.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por tornar possível o início e o término deste trabalho.

A Professora Dilma Alves Costa, pela amiga e grande orientadora.

Ao Professor Lindoval Domiciano Fernandes por permitir a realização de parte deste trabalho em uma das dependências de seu laboratório.

A Professora Maria Inês Bruno Tavares, pela execução das NMR realizadas no IMA/UFRJ.

À Márcia Benzi (LAPIN/IMA/UFRJ), pela realização das análises do FTIR.

À Bárbara Régis e Lea Maria de Almeida Lopes (LAPIN/IMA/UFRJ), pela realização das análises de DSC.

À Professora Verônica Calado, por permitir a realização das análises de TGA em seu laboratório.

Aos membros do Laboratório de polímeros do DEQ/UFRRJ.

Ao Professor Edvá Oliveira Brito e ao DPF/IF/UFRRJ pela doação das partículas de madeira.

À funcionária Dalvanira Caetano Pinheiro (IMA/UFRJ), por parte das análises termogravimétricas realizadas.

À Nadir de Brito Sanches (IMA/UFRJ), pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Técnico Marcelo Honório Virgolino, do INT, pela realização dos ensaios mecânicos.

Ao Técnico Arceu Pedro dos Santos Filho, pela operação no Reômetro de torque Haake.

Ao Professor Delson Lima Filho, pelo corte dos corpos de prova.

À Melbar Melhoramentos, pela doação da lignina.

À Crompton LTDA, pela doação do PE-g-MA

Aos meus pais e minha irmã pelo carinho, apoio e compreensão.

Ao Juliano Borges Teixeira Magalhães, meu namorado e amigo, pela inestimável ajuda na realização desta dissertação.

A toda minha família e a família do meu namorado (Cilene, Pedro, Vinícius e Terezinha), pelo carinho e incentivo.

Aos demais professores e funcionários do DEQ/IT/UFRRJ, que de alguma forma contribuíram para a realização desta dissertação.

## SUMÁRIO

### ÍNDICE DE TABELAS

### ÍNDICE DE FIGURAS

### LISTA DE SIGLAS

### RESUMO

### ABSTRACT

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	3
2.1. Reciclagem.....	3
2.2. Polímeros.....	4
2.2.1. Polietileno(PE).....	4
2.2.2. Polietileno de baixa densidade (PEBD).....	5
2.2.2.1. Propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD).....	7
2.2.2.2. Aplicações do polietileno de baixa densidade (PEBD).....	7
3. Fibras naturais.....	7
3.1. Fibras celulósicas.....	8
3.1.1. Eucalipto.....	8
4. Compósitos poliméricos.....	8
4.1. Estudo da compatibilização em compósitos.....	10
4.2. Agentes compatibilizantes.....	11
4.2.1. Poliolefinas funcionalizadas (PE-g-MA, PP-g-MA).....	12
4.2.2. Lignina.....	13
4.2.2.1. Lignossulfonatos.....	16
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	18
3.1. Materiais.....	18
3.1.1. Equipamentos.....	18
3.2. Métodos.....	19
3.2.1. Preparação das partículas de madeira.....	19
3.2.1.1. Tratamento da superfície das partículas de madeira com PE-g-MA.....	19
3.2.1.1.1. Verificação do teor de PE-g-MA incorporado nas partículas de madeira.....	19
3.2.1.2. Tratamento da superfície das partículas de madeira com lignina.....	19
3.2.2. Preparação dos materiais compósitos.....	19
3.2.3. Caracterização dos polímeros e dos compósitos.....	20
3.2.3.1. Análise termogravimétrica (TG).....	20
3.2.3.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	21
3.2.3.3. Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	21
3.2.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido.....	22
3.2.3.5. Propriedades mecânicas.....	22

3.2.3.5.1. Ensaio de tração.....	22
3.2.3.5.2. Ensaio de flexão.....	23
3.2.3.6. Absorção de água.....	23
3.2.3.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	23
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>24</b>
4.1. Teor de PE-g-MA incorporado na superfície das partículas de madeira.....	24
4.2. Caracterização dos polímeros.....	24
4.2.1. Análise termogravimétrica (TG).....	24
4.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	24
4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	27
4.2.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido.....	28
4.3. Caracterização dos materiais compósitos.....	28
4.3.1. Análise termogravimétrica (TG).....	29
4.3.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	30
4.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR.).....	31
4.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido.....	31
4.3.5. Caracterização mecânica por tração.....	32
4.3.6. Caracterização mecânica por flexão.....	35
4.3.7. Absorção de água.....	36
4.3.7.1. Efeito da imersão de água dos compósitos nas propriedades mecânicas.....	37
4.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	37
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>45</b>
<b>6. SUGESTÕES.....</b>	<b>46</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>47</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>53</b>
<b>Anexo I.....</b>	<b>53</b>
<b>Anexo II.....</b>	<b>58</b>
<b>Anexo III.....</b>	<b>60</b>
<b>Anexo IV.....</b>	<b>61</b>
<b>Anexo V.....</b>	<b>67</b>
<b>Anexo VI.....</b>	<b>68</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação dos diversos tipos de polietileno normatizados segundo método ASTM.....	5
<b>Tabela 2</b> - Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e do PELBD.....	6
<b>Tabela 3</b> - Propriedades Físicas do PEBD.....	7
<b>Tabela 4</b> - Valores de tempo de relaxação $T_1$ das amostras obtidos por NMR $^1H$ no estado sólido de baixo campo.....	28
<b>Tabela 5</b> – Temperatura de degradação dos compósitos com partículas não-tratadas e tratadas com lignina.....	29
<b>Tabela 6</b> – Temperatura de degradação dos compósitos com partículas não-tratadas e tratadas com PE-g-MA.....	30
<b>Tabela 7</b> – Valores de $T_m$ e $\Delta H$ dos materiais compósitos com partículas de madeira não-tratadas e tratadas com lignina obtidos por DSC.....	30
<b>Tabela 8</b> – Valores de $T_m$ e $\Delta H$ dos materiais compósitos com partículas de madeira não-tratadas e tratadas com PE-g-MA obtidos por DSC.....	31
<b>Tabela 9</b> – Valores de tempo de relaxação $T_1$ dos compósitos de partículas de madeira não-tratadas e tratadas com lignina, obtidos por RMN $^1H$ no estado sólido de baixo campo.....	32
<b>Tabela 10</b> – Valores de tempo de relaxação $T_1$ dos compósitos de partículas de madeira não-tratadas e tratadas com PE-g-MA, obtidos por NMR $^1H$ no estado sólido de baixo campo.....	32
<b>Tabela 11</b> –Propriedades mecânicas do ensaio de tração dos compósitos no escoamento...33	33
<b>Tabela 12</b> – Propriedades mecânicas do ensaio de tração na ruptura dos compósitos.....	34
<b>Tabela 13</b> – Módulo de flexão dos compósitos.....	35

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Tipos de ramificações de PELBD e PEBD.....	6
<b>Figura 2-</b> Representação esquemática da estrutura do PEBD.....	6
<b>Figura 3 -</b> Possível reação de esterificação e interações do tipo ligações de hidrogênio entre a celulose e PP-g-MA.....	11
<b>Figura 4 -</b> Variação da resistência à tração (símbolos vazios) e o módulo (símbolos cheios) dos compósitos com diferentes teores de fibra, antes e depois da exposição à água destilada: (a) não-modificados; (b) modificados com 5 %(p/p) de PP-g-MA.....	14
<b>Figura 5 -</b> Modelo da estrutura proposto para lignina em coníferas.....	15
<b>Figura 6 –</b> (a) SEM dos compósitos com 30% de fibra sem lignina; (b) SEM dos compósitos com 30% de fibra e 10% de lignina; (c) SEM dos compósitos 30% de fibra e 20% de lignina.....	17
<b>Figura 7 -</b> Plastógrafo Haake Rheocord 9000 acoplado com câmara de mistura Rheomix 600 e rotor modelo Roller.....	20
<b>Figura 8 -</b> Curvas termogravimétricas dos polímeros: PEBDrec (a); PE-g-MA (b) e lignina (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	25
<b>Figura 9 –</b> Temperatura de fusão dos polímeros: PEBDrec (a), PE-g-MA (b) e lignina (c) a razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	26
<b>Figura 10 –</b> Espectros de FTIR dos polímeros: PEBDrec (a), PE-g-MA (b) e lignina (c)..	27
<b>Figura 11 –</b> Resistência à tração dos compósitos em função do teor de partículas de madeira e dos tipos de agentes compatibilizantes.....	34
<b>Figura 12 -</b> Tensão na ruptura em função do teor de partículas de madeira e dos tipos de agentes compatibilizantes.....	35
<b>Figura 13 -</b> Módulo de elasticidade dos compósitos em função do teor de partículas de madeira e dos tipos de agentes compatibilizantes.....	36
<b>Figura 14 -</b> Absorção de água em função do tempo de imersão para compósitos: 40/60 (a), 50/50 (b) e 60/40 (c), com as partículas de madeira não-tratadas e tratadas.....	38
<b>Figura 15 -</b> Variação da resistência de tração dos compósitos: 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c) em função do tempo de imersão.....	39
<b>Figura 16 -</b> Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira sem tratamento, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c).....	40
<b>Figura 17 -</b> Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 5% de lignina, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c).....	41
<b>Figura 18 -</b> Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 10% de lignina, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c).....	42
<b>Figura 19 -</b> Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 5% de PE-g-MA, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c).....	43
<b>Figura 20 -</b> Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 10% de PE-g-MA, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c).....	44
<b>Figura I.1 -</b> Curvas termogravimétricas dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira não-tratadas: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	53
<b>Figura I.2 -</b> Curvas termogravimétricas dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 5% de lignina: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	54

<b>Figura I.3</b> - Curvas termogravimétricas dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 10% de lignina: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	55
<b>Figura I.4</b> - Curvas termogravimétricas dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 5% de PE-g-MA: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	56
<b>Figura I.5</b> - Curvas termogravimétricas dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 10% de PE-g-MA: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	57
<b>Figura II.1</b> - Curvas de DSC dos compósitos 40/60 com partículas de madeira não-tratadas (a); tratadas com 5% de lignina (b); tratadas com 10% de lignina (c); tratadas com 5% de PE-g-MA (d) e tratadas com 10% de PE-g-MA (e), a razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	58
<b>Figura II.2</b> - Curvas de DSC dos compósitos 50/50 com partículas de madeira não-tratadas (a); tratadas com 5% de lignina (b); tratadas com 10% de lignina (c); tratadas com 5% de PE-g-MA (d) e tratadas com 10% de PE-g-MA (e), a razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	58
<b>Figura II.3</b> - Curvas de DSC dos compósitos 60/40 com partículas de madeira não-tratadas (a); tratadas com 5% de lignina (b); tratadas com 10% de lignina (c); tratadas com 5% de PE-g-MA (d) e tratadas com 10% de PE-g-MA (e), a razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio.....	59
<b>Figura III.1</b> - Espectros de FTIR dos compósitos PM/PEBD (50/50), com partículas de madeira não-tratadas (a); tratadas com 5% de PE-g-MA (b); tratadas com 10% de PE-g-MA (c); tratadas com 5% de lignina (d) e tratadas com 10% de lignina (e).....	60
<b>Figura IV.1</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para as partículas não-tratadas.....	61
<b>Figura IV.2</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para as partículas tratadas com 10% de PE-g-MA.....	61
<b>Figura IV.3</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para as partículas tratadas com 10% de lignina.....	62
<b>Figura IV.4</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para o PEBDrec.....	62
<b>Figura IV.5</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para o PE-g-MA.....	63
<b>Figura IV.6</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para a lignina.....	63
<b>Figura IV.7</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para o compósito 40/60 com partículas tratadas com 10% de PE-g-MA.....	64
<b>Figura IV.8</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para o para o compósito 50/50 com partículas tratadas com 10% de PE-g-MA.....	64
<b>Figura IV.9</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para o para o compósito 60/40 com partículas tratadas com 10% de PE-g-MA.....	65
<b>Figura IV.10</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para o para o compósito 40/60 com partículas tratadas com 10% de lignina.....	65
<b>Figura IV.11</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para o para o compósito 50/50 com partículas tratadas com 10% de lignina.....	66
<b>Figura IV.12</b> - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup> H para o para o compósito 60/40 com partículas tratadas com 10% de lignina.....	66
<b>Figura V.1</b> - Curva de tensão x deformação obtida para o polietileno, através do ensaio de tração.....	67

<b>Figura V.2</b> - Curva de tensão x deformação obtida para o compósito (40/60) tratado com 5% de lignina, através do ensaio de tração.....	67
<b>Figura VI.1</b> - Curva de força x deformação obtida para o polietileno através do ensaio de flexão.....	68
<b>Figura VI.2</b> - Curva de força x deformação obtida para o compósito (40/60) tratado com 5% de lignina, através do ensaio de flexão.....	68

## LISTA DE SIGLAS

<b><math>\Delta H</math></b>	Entalpia de fusão;
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials;
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varredura;
<b>FTIR</b>	Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier;
<b>MA</b>	Anidrido maleico;
<b>MFI</b>	Índice de fluidez;
<b>NMR <sup>1</sup>H</b>	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio;
<b>PE</b>	Polietileno;
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidade;
<b>PEAD-g-AA</b>	Polietileno de alta densidade graftizado com ácido acrílico;
<b>PEAD-g-MA</b>	Polietileno de alta densidade de alta densidade graftizado com anidrido maleico;
<b>PEBD</b>	Polietileno de baixa densidade;
<b>PEBDrec</b>	Polietileno de baixa densidade reciclado;
<b>PE-g-MA</b>	Polietileno graftizado com anidrido maleico;
<b>PELBD</b>	Polietileno linear de baixa densidade;
<b>PELBD-g-MA</b>	Polietileno linear de baixa densidade graftizado com anidrido maleico;
<b>PEO</b>	Poli(óxido de etileno);
<b>PET</b>	Poli(tereftalato de etileno);
<b>PEUAPM</b>	Polietileno de ultra alto peso molecular;
<b>PEUBD</b>	Polietileno de ultra baixa densidade;
<b>PM</b>	Partículas de madeira;
<b>PP</b>	Polipropileno;
<b>PP-g-MA</b>	Polipropileno graftizado com anidrido maleico;
<b>PS</b>	Poliestireno;
<b>SEBS-g-MA</b>	Copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno graftizado com anidrido maleico;
<b>SEM</b>	Microscopia eletrônica de varredura;
<b>T<sub>1</sub></b>	Tempo de relaxação;

**Tg**            Temperatura de transição vítrea;  
**TG**            Análise termogravimétrica;  
**Tm**            Temperatura de fusão cristalina;

## RESUMO

REDIGHIERI, Karla Isabel. **Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes**. Seropédica: UFRuralRJ, 2006, 68p. (Dissertação, Mestrado em Ciências em Engenharia Química)

Esta dissertação teve por objetivo utilizar o polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec) como matriz termoplástica para obtenção de compósitos com partículas de madeira (PM) de eucalipto. A compatibilização desses compósitos foi realizada com lignina, sob a forma de lignossulfonato de amônio, e polietileno de alta densidade graftizado com anidrido (PE-g-MA). A razão PM/PEBDrec foi variada de modo a obter composições de 40/60, 50/50 e 60/40 %p/p. As partículas de madeira utilizadas na confecção desses compósitos foram tratadas com 5 e 10%, em massa de agente compatibilizante (lignina ou PE-g-MA). De modo a avaliar a eficiência desses compostos usados como agentes compatibilizantes, os resultados obtidos com esses materiais foram comparados com os resultados dos compósitos de partículas de madeira não-tratadas, de acordo com cada tipo de agente compatibilizante. O comportamento mecânico dos compósitos foi determinado a partir dos ensaios de tração e flexão, seguindo as normas ASTM D 638-03 e ASTM D 790-03, respectivamente. Pode-se concluir que os compósitos compatibilizados com PE-g-MA apresentaram uma melhoria nas propriedades mecânicas e na absorção de água, quando comparados com os compósitos com partículas de madeira tratadas com lignina e não-tratadas. Através da análise de ressonância magnética nuclear, foi possível observar que o aumento do teor das partículas acarretou em uma maior mobilidade das cadeias moleculares desses materiais.

**Palavras-chave:** modificação química, propriedades mecânicas, absorção de água.

## ABSTRACT

REDIGHIERI, Karla Isabel. **The Study of wood particules and recycled LDPE composites in the presence of coupling agents.** Seropédica: UFRuralRJ, 2006, 68p. (Dissertation, Master of Science in Chemical Engineering)

The objective of this work was to employ the recycled low density polyethylene as polymeric matrix with wood particles (PM) of eucalypt to obtain composites, in presence of lignin, from residue paper industry, as coupling agent. Besides lignin, PE-g-MA (functionalized polyethylene with maleic anhydride) was also used as coupling agent in order to compare the efficiency. Three different compounds were prepared: 40/60, 50/50 e 60/40 (PM/LDPE<sub>rec</sub>). The wood particles were treated with 5 e 10% in mass of coupling agent (lignin or PE-g-MA). To evaluate the efficiency of these coupling agents, the results obtained were compared with composites with untreated wood particles. The mechanical properties were characterized by tensile tests according to ASTM D-638-03 and flexural tests according to ASTM 790-03. Composites with wood particles treated with PE-g-MA can be improved in mechanical properties and wettability, whilst the lignin and untreated particles. By <sup>1</sup>H NMR in solid state, it was observed that the mobility chains molecular decreased with an increase of wood particles content.

**Keywords:** chemical modification, mechanical properties, water absorption



## 1. INTRODUÇÃO

A agressão ao meio ambiente, causada por resíduos originados de processos, serviços e produtos utilizados na vida moderna, tem se tornado uma preocupação crescente em todos os setores. Os polímeros sintéticos e os naturais modificados têm sido considerados os grandes vilões da poluição ambiental, principalmente no tocante aos danos causados pelos resíduos urbanos.

Desde o início do século passado o desenvolvimento de materiais poliméricos vem se expandindo, o que pode ser observado no nosso dia a dia, através dos inúmeros bens de consumo que nos cercam. Uma grande quantidade de polímeros surgiu decorrente do desenvolvimento de novos processos de polimerização, objetivando determinadas aplicações, em função de propriedades específicas de cada material polimérico. Deste modo, ao invés de se desenvolver um novo polímero, que pode ou não apresentar as propriedades desejadas, pesquisas e desenvolvimento vêm sendo direcionadas para a modificação de polímeros já existentes, resultando em misturas denominadas compósitos poliméricos, através da incorporação de cargas (*fillers*).

Hoje em dia, o cuidado com o ambiente e com os recursos naturais é motivo de enorme preocupação para as indústrias e para os profissionais de meio ambiente, e deveria ser parte integrante da conscientização de toda sociedade, pois os resíduos plásticos são recursos recuperáveis que podem dar origem a produtos de valor comercial.

A combinação única de propriedades físicas e químicas existentes em polímeros modificados com outros materiais propiciou a expansão de sua utilização em vários segmentos da indústria, medicina e esportes. Com isto novas condições para seu uso foram criadas, possibilitando a abertura de diversas frentes de pesquisa, com o objetivo principal de avaliar o comportamento, a longo prazo, dos compósitos poliméricos nos diversos ambientes, bem como de modificar estes materiais visando a obtenção de propriedades mais adequadas.

Na última década tem havido um desenvolvimento crescente na área de compósitos reforçados por fibras naturais. As fibras celulósicas possuem muitas características que tornam seu uso vantajoso, tais como: baixo custo, baixa densidade, resistência específica e módulo elevados, abundância e proveniência de fontes renováveis, além de poderem ser facilmente modificadas por agentes químicos.

A preparação de compósitos de madeira com polímeros é uma prática antiga, particularmente quanto ao uso de resinas termofixas como uréia-, fenol-, ou melamina-formaldeído e isocianatos na produção de painéis MDF (*medium-density fibreboard*). A utilização de farinha ou fibra de madeira como carga em termoplásticos, também já é conhecida desde a década de setenta, pela indústria automobilística, que emprega compósitos de polipropileno com farinha de madeira. Entretanto, a preparação de um compósito polimérico com madeira, requer uma boa compatibilização na interface destes materiais. Assim sendo, alguns agentes compatibilizantes têm sido utilizados para melhorar essa adesão interfacial e com isso melhorar suas propriedades mecânicas.

Os tipos de madeira mais utilizados na confecção de aglomerados, compensados e chapas são madeira Pinnus e Eucalipto. Num futuro próximo, quer seja pelas pressões ecológicas ou pela elevação do custo da madeira de origem de florestas naturais, ou ainda pelo constante aumento da consciência para a utilização de recursos florestais renováveis, poderão ocorrer dificuldades para o suprimento do setor moveleiro; deste

modo, é cada vez mais premente a necessidade de se buscar novas alternativas de madeira para abastecimento das indústrias do setor.

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo desenvolver novos materiais compósitos poliméricos, que apresentem propriedades específicas, a partir da utilização de materiais residuais, visando diminuir o impacto ambiental e agregar valores a esses novos materiais. Nessa dissertação foram utilizadas como matérias-primas: partículas de madeira de reflorestamento (eucalipto) e polietileno de baixa densidade reciclado. Além disso, foram utilizados como agentes compatibilizantes a lignina, que é o principal subproduto da indústria de papel e polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. Reciclagem

Materiais descartados, de alta qualidade, despertam cada vez mais interesse para a reciclagem. Os resíduos plásticos de embalagens alimentícias, assim como peças descartadas de grandes dimensões, provenientes da indústria automotiva, são exemplos desses materiais (MARTINS *et al.*, 1999).

A reciclagem é um conjunto de técnicas que tem por finalidade aproveitar os resíduos ou detritos e reutilizá-los em seus respectivos ciclos de produção que por alguma razão, foram rejeitados. Reciclagem de plásticos significa recuperar e voltar a transformar plástico pós-consumo para posterior utilização em novas aplicações (SANTOS *et al.*, 1999).

A viabilidade econômica de projetos de reciclagem depende não apenas do investimento em novas tecnologias, mas também da contribuição individual de toda a população. A realização de programas de educação ambiental, no âmbito das instituições ou através de campanhas governamentais é a melhor forma de conscientização da população que almeja a melhoria da qualidade de vida (FORLIN & FARIA, 2002).

O lixo, rejeito industrial ou doméstico, tem sido uma constante preocupação da sociedade contemporânea para a preservação do meio ambiente. Esse se constitui de uma carga de diferentes substâncias cuja biodegradabilidade varia dependendo da composição e da origem. O lixo doméstico, constituído em grande parte pelo descarte de embalagens plásticas pode ser considerado um grande vilão neste contexto; o plástico é leve, ocupa grande volume e a separação em seus constituintes é difícil (BLEDZKI & NOWACZEK, 1993; DOAK, 1964 e LA MANTIA, 1992).

Com o crescimento da população mundial, uma das maiores preocupações das indústrias de plásticos (produção e transformação), diz respeito à reciclagem de resíduos plásticos. O elevado peso molecular desses materiais poliméricos, bem como as dificuldades na separação e na purificação dos mesmos, limitam a sua utilização na maioria dos processos químicos. Isto aponta para o desenvolvimento de novas tecnologias para processar estes resíduos visando a obtenção de novos produtos de qualidade, a baixo custo (BLEDZKI & NOWACZEK, 1993; DOAK, 1964 e LA MANTIA, 1992).

Em 2000, o total de plásticos em MSW (Municipal Solid Waste), nos Estados Unidos, alcançou 24,7 milhões de toneladas. No Brasil, uma variedade de programas de reciclagem tem sido utilizada como alternativa para disposição desse MSW. O valor per capita desse tipo de resíduo está crescendo numa razão de 2-3% ao ano, quando comparado com a média mundial. Os polietilenos: PEBD (polietileno de baixa densidade) e PELBD (polietileno linear de baixa densidade) são os mais consumidos, seguidos de polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poliestireno (PS) (SELKE & WICHMAN, 2004).

Os plásticos podem ser reciclados, ou serem incinerados sem qualquer aproveitamento econômico ou, simplesmente, serem depositados em aterros sanitários, contribuindo para o aumento do lixo urbano uma vez que a degradação desses materiais é muito lenta. Existem diversos métodos de reciclagem de polímeros. A American

Society for Testing and Materials (ASTM) define quatro diferentes métodos para a eliminação de resíduos plásticos. Estes métodos são: (LIN & WHITE, 1995)

-Primário: que pode ser aplicado a plásticos isentos de impurezas e que apresentam apenas um tipo de polímero. Nesse método os resíduos plásticos são usados em processos manufaturados da mesma maneira que plásticos virgens;

-Secundário: é aplicado quando somente um tipo de polímero está presente, contendo algumas impurezas. Neste método os plásticos são usados na manufatura de produtos que permitem qualidade inferior aos dos produtos produzidos no método primário. Um exemplo é produção de sacolas plásticas;

-Terciário: utilizado quando existem vários tipos de polímeros e quantidades significativas de impurezas. Os resíduos plásticos são transformados em produtos químicos que possam ser reutilizados;

-Quaternário: constitui-se de técnicas para transformar “lixo” em energia. Neste tipo de reciclagem os resíduos plásticos são queimados produzindo energia.

O polietileno (PE), que é um polímero muito utilizado pelas indústrias de transformação de plásticos e, conseqüentemente, é o mais encontrado nos rejeitos urbanos e/ou industriais, tem sido objeto de estudo visando desenvolver novas tecnologias na área de aplicação de plásticos reciclados, atendendo a alta demanda desses materiais. Este polímero pode ser reciclado, de acordo com os métodos da ASTM (STAEL *et al.*, 1999).

## **2.2. Polímeros**

### **2.2.1. Polietileno (PE)**

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino e flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15nm, embora haja defeitos que são pouco freqüentes (COUTINHO *et al.*, 2003).

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados: interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material, e interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial (COUTINHO *et al.*, 2003).

Os polímeros etilênicos não são tóxicos em condições normais, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos (COUTINHO *et al.*, 2003 e MARTINS, 1999).

Antigamente, o polietileno era classificado de acordo com a sua densidade e o tipo de processo de produção. Atualmente, ele é apropriadamente classificado como ramificado ou linear (COUTINHO *et al.*, 2003).

A American Society for Testing and Materials (ASTM, 1989) normatizou a classificação do polietileno, segundo a sua densidade, em quatro classes ou tipos, conforme apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1** – Classificação dos diversos tipos de polietileno normatizados segundo a ASTM (ASTM, 1989)

Tipo	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
I - Baixa densidade	0,910 a 0,925
II - Média densidade	0,926 a 0,940
III - Alta densidade	0,941 a 0,959
IV - Alta densidade (ultra alto PM)	Maiores que 0,960

Devido ao processo de globalização, o mercado brasileiro de polietileno sofreu transformações e ganhou um novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos diferentes, de melhor desempenho e produtividade para a indústria (COUTINHO *et al.*, 2003).

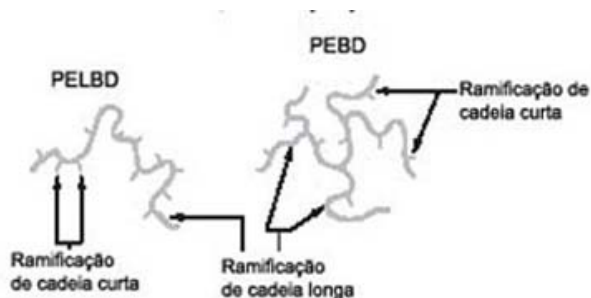
Mundialmente, as poliolefinas correspondem a aproximadamente 60% da demanda de termoplásticos, onde só os polietilenos representam 40% desse valor. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, onde os polietilenos correspondem a 43% (COUTINHO *et al.*, 2003). Podem ser produzidos tipos diferentes de polietileno, de acordo com as condições reacionais e com o sistema catalítico empregado na polimerização. Esses polietilenos são: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE) (COUTINHO *et al.*, 2003).

### 2.2.2. Polietileno de baixa densidade (PEBD)

O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C. Na obtenção de polietileno, geralmente não são utilizadas temperaturas acima de 300 °C, pois o polímero tende a se degradar. Vários iniciadores (peróxidos orgânicos) têm sido usados no processo de obtenção de polietileno, porém o oxigênio é o principal. A reação é altamente exotérmica e assim uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Essa natureza altamente exotérmica da reação a altas pressões conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, as quais têm uma importante relação com as propriedades do polímero. Contudo, existem evidências de que ramificações longas podem ser produzidas por catalisadores metalocênicos (COUTINHO *et al.*, 2003 e HADJICHRISTIDIS *et al.*, 2000).

O Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (entre 50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) está na região de 110 a 115 °C, conforme determinação por calorimetria diferencial de varredura. As ramificações apresentadas pelo PEBD são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução, que pode ser identificada, quando as cadeias de PEBD lineares e ramificadas, de mesmo peso molecular são comparadas. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalinidade, as temperaturas de transição e afeta parâmetros cristalográficos, tais como o tamanho dos cristalitos (BILLMEYER, 1984; COUTINHO *et al.*, 2003 e PEREIRA *et al.*, 1997).

A Figura 2 apresenta a estrutura química do PEBD e do PELBD (COUTINHO *et al.*, 2003).



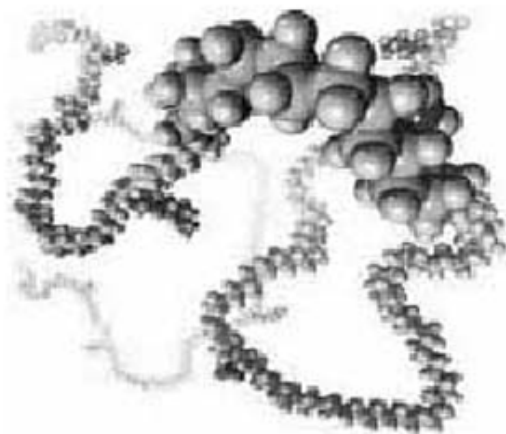
**Figura 1** – Tipos de ramificações de PELBD e PEBD

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades dos três tipos de polietilenos (COUTINHO *et al.*, 2003).

**Tabela 2-** Comparação entre as principais propriedades do PEAD, PEBD e do PELBD (COUTINHO *et al.*, 2003)

Propriedade	PEBD	PELBD	PEAD
Tm (°C)	110	120-130	>130
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,92	0,92-0,94	0,94-0,97
Resistência à tração (MPa)	24	37	43

A Figura 2 mostra uma representação da estrutura de PEBD, onde se pode observar a presença das ramificações ligadas à cadeia principal.



**Figura 2** - Representação esquemática da estrutura do PEBD (COUTINHO *et al.*, 2003)

### 2.2.2.1. Propriedades do Polietileno de baixa densidade (PEBD)

O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. As propriedades físicas do PEBD estão apresentadas na Tabela 3. Os valores aparecem em intervalos devido à dependência da temperatura e da densidade (COUTINHO *et al.*, 2003).

**Tabela 3** - Propriedades físicas do PEBD (COUTINHO *et al.*, 2003)

Propriedade	Método ASTM	PEBD
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, °C	-	102-112
Índice de refração, nD	D 542	1,51-1,52
Tração no escoamento, MPa	D 638	6,2-11,5
Alongamento no escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à tração, MPa	D 638	6,9-16
Alongamento máximo, %	D 638	100-800
Módulo elástico, MPa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

A permeabilidade do PEBD à água é baixa quando comparada a de outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico (COUTINHO *et al.*, 2003).

### 2.2.2.2. Aplicações do Polietileno de baixa densidade (PEBD)

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (COUTINHO *et al.*, 2003 e PEREIRA *et al.*, 1997).

## 3. Fibras Naturais

A utilização de fibras naturais, como material de reforço pelo homem, já existe há muito tempo. A forma fibrosa apresentada pela celulose e suas características estruturais proporcionam a esse material requisitos necessários para diversas aplicações na área de engenharia. A utilização desses materiais, inicialmente de maneira empírica e intuitiva, deu origem à nova área de ciência e engenharia de materiais com características tecnológicas e econômicas bem definidas (STAEL, 1997).

Na definição da disponibilidade de matéria-prima, deve-se levar em consideração a abundância de um determinado vegetal e/ou sua velocidade de crescimento (STAEL, 1997).

### **3.1. Fibras Celulósicas**

A celulose é o principal constituinte dos organismos vegetais sendo considerada o composto orgânico mais abundante, e raramente é encontrada pura. Geralmente, encontra-se misturada com a lignina, as gomas, a poliose, etc (CARASCHI, 1997). No que diz respeito a sua morfologia, as cadeias da celulose são arranjadas intercaladamente por regiões cristalinas e amorfas. As cadeias de celulose são formadas por ligações intramoleculares de hidrogênio (entre os grupos hidroxila da mesma molécula) e ligações intermoleculares (entre os grupos hidroxila das cadeias adjacentes), proporcionando rigidez e organização necessária para um arranjo tridimensional (CARASCHI, 1997).

A relação quantitativa entre as regiões cristalina e amorfa, varia muito com a origem da celulose. Então, quanto a natureza cristalina, a celulose é um material semi-cristalino. A principal região está organizada em células cristalinas ligadas às regiões amorfas de baixo grau de ordenação, e são classificadas polimorficamente, como celulose I, II, III, IV e X (CARASCHI, 1997).

#### **3.1.1. Eucalipto**

Na área reflorestada do território nacional predominam os gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*. A área reflorestada em todo Brasil atinge aproximadamente 6.500.000 hectares, com os gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*, sendo que 3.000.000 hectares são somente de Eucalipto (FLORESTA BRASIL, 2001). A plantação de *Pinus*, a princípio, era destinada à produção de celulose. Entretanto, nos últimos anos, 80 % das indústrias do setor florestal se dedicam ao processamento mecânico da madeira, incluindo-se as fábricas de serrados, laminados, aglomerados e compensados. Este fenômeno vem se repetindo também para o eucalipto. As madeiras de reflorestamento têm sido bastante estudadas para fins estruturais, especialmente fazendo-se uso de adesivo como agente de ligação (BOHN & SZÜCS, 1995).

A produção de madeira de eucalipto no Brasil atingiu 263,5 milhões de m<sup>3</sup> em 1990, a qual foi utilizada para o fabrico de celulose, carvão, madeira serrada, painéis de madeira e lenha (FLORESTA BRASIL, 2001).

### **4. Compósitos Poliméricos**

Entendem-se como compósitos uma mistura física de dois ou mais materiais, combinados para formar um novo material de engenharia útil com propriedades diferentes aos componentes puros, podendo ser obtidos por combinações entre metais, cerâmicas ou polímeros. Geralmente, os materiais compósitos são formados por uma fase contínua, a qual constitui a maior fração volumétrica da mistura (matriz) e pela fase dispersa. Para compósitos poliméricos, a matriz é constituída de um material polimérico e a fase dispersa é formada por um componente denominado de carga. A escolha da matriz polimérica dependerá das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para uma determinada aplicação, como também do processo de fabricação escolhido e do custo associado. A matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito através da adesão com a fase dispersa em virtude de suas características adesivas (CALLISTER, 2002).



Os polímeros mais usados em compósitos poliméricos são:

- termoplásticos e;
- termorrígidos.

Além dos compósitos poliméricos comuns, é possível fazer a seguinte classificação:

- compósitos poliméricos avançados: são constituídos por uma matriz termoplástica ou termorrígida, reforçada com fibras de alta resistência (carbono, aramida, vidro e outros);

- compósitos cerâmica-cerâmica: possuem alta resistência ao calor e boa tenacidade. Os reforços podem ser constituídos por fibras curtas ou longas, fibras de material monocristalino, ou partículas;

- compósitos carbono-carbono: são mantas de fibra de carbono impregnadas com piche ou resina fenólica;

- compósitos de matriz metálica: formados por fibras de cerâmica, metal ou grafite, numa matriz constituída por alumínio, titânio ou ligas metálicas (STAEL, 1997).

A principal diferença entre esses dois compósitos poliméricos (termoplásticos e termorrígidos) está no comportamento característico de cada um deles quando aquecidos, isto é, os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e depois se solidificarem quando há um decréscimo de temperatura. Por outro lado, os termorrígidos não se tornam fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (reticulação) (CALLISTER, 2002).

A utilização de materiais lignocelulósicos, principalmente de fibras vegetais (sisal, juta, coco, banana, curauá) tem sido cada vez mais crescente nos últimos anos (PAIVA *et al.*, 2000 e PAIVA & FROLLINI, 2000), para agirem como carga em compósitos de matriz termorrígida e/ou termoplástica. Estes compósitos podem ser aplicados em diversas áreas, desde a indústria automotiva (LEÃO *et al.*, 1998), embalagens até a de construção civil (SAVASTANO *et al.*, 2000).

O interesse por estes compósitos está relacionado às propriedades e características das fibras naturais, destacando-se o baixo custo, a baixa densidade, a boa flexibilidade no processamento e uso de sistemas simples quando o tratamento da superfície dessas fibras é necessário (AGARWAL *et al.*, 2000 e CANCHÉ-ESCAMILLA *et al.*, 1999).

As principais limitações do uso das fibras naturais como cargas são: a baixa estabilidade dimensional, devido à absorção de umidade, acima de 220°C pode ocorrer degradação, e a incompatibilidade com os termoplásticos mais comuns (CANTERO *et al.*, 2003; FELIX & GATENHOLM, 1991; JOSEPH *et al.*, 1999 e KOKTA *et al.*, 1989). A natureza hidrofílica da fibra é a principal característica que promove uma baixa compatibilidade entre a matriz polimérica hidrofóbica com a carga durante a fabricação do compósito (ARBELAIZ *et al.*, 2005; BROUWER, 2000; DE BRUIJN, 2000; KARMAKER & YOUNGQUIST, 1996; MOHANTY *et al.*, 2000 e PEJIS *et al.*, 1998).

A estrutura e natureza da interface fibra-matriz desempenham um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, porque é através desta interface que ocorre a transferência de carga (energia) da matriz para a fibra (HULL, 1981 e TITA *et al.*, 2002). Para otimizar a adesão interfacial, muitos métodos físicos e químicos, com diferentes eficiências, costumam ser utilizados, com o principal objetivo de intensificar a adesão entre a fibra e a matriz. Dentre estes métodos

pode-se destacar a modificação química da fibra por reações químicas, com a utilização de agentes de acoplamento (TJONG *et al.*, 1999).

Além dos aspectos químicos ligados à compatibilização da fibra com a matriz, o desempenho do compósito ainda depende das características do reforço (carga), ou seja, distribuição de tamanho de partículas; área superficial, natureza química da superfície e fração volumétrica máxima de empacotamento da carga (JONES, 1994).

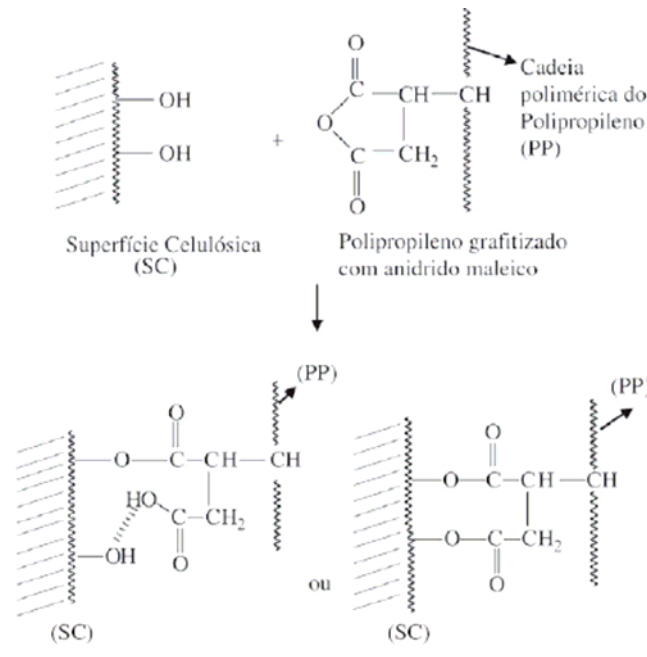
#### **4.1. Estudo da compatibilização em compósitos**

Considerações sobre o processo de compatibilização e sobre as propriedades dos compósitos têm sido abordadas por inúmeros autores (BLEDZKI & GASSAN, 1997; FELIX & GATENHOLM, 1991; ICHAZO *et al.*, 2001; KARMAKER & YOUNGQUIST, 1996; KARNANI *et al.*, 1997, KAZAYAWOKO *et al.*, 1999; SANADI *et al.*, 1997 e WU *et al.*, 2000). Esse amplo interesse baseia-se no fato de que a compatibilização entre as fibras naturais e os termoplásticos poliolefinicos apolares depende do caráter polar da celulose e dos chamados agentes de acoplamento ou de adesão interfacial. A escolha desses agentes compatibilizantes, que podem promover uma melhor adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica poliolefinica, deve seguir alguns critérios básicos: o compatibilizante ou agente de acoplamento deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes fortes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou ligações de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante, possibilitando a reação com as hidroxilas da celulose. Outro aspecto considerado é o comprimento das cadeias do compatibilizante que deve possuir cadeias suficientemente longas de alta massa molecular que permita a formação de emaranhados moleculares com a matriz polimérica, na interface, através de ancoramento mecânico. Alguns autores relacionam o tratamento superficial da fibra como forma de otimização do processo de compatibilização (COSTA *et al.*, 2000; COUTINHO *et al.*, 1998; COUTINHO & COSTA, 1999; ICHAZO *et al.*, 2001 ; KAZAYAWOKO *et al.*, 1999 e WU *et al.*, 2000). Do ponto de vista mecânico, os agentes compatibilizantes atuam no sentido de evitar o processo de delaminação da fibra na matriz polimérica que ocorre por incompatibilidade química e acaba comprometendo as propriedades do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra-matriz (CORREA *et al.*, 2003).

Teores de 0,5% em massa de anidrido maleico (MA) no polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA) têm sido considerados como suficientes para promover melhorias nas propriedades mecânicas de compósitos de fibra Kenaf/PP. Para compósitos de polipropileno com farinha de madeira esses valores situam-se entre 6 a 10% em massa (SANADI *et al.*, 1997). A eficiência do caráter de reforço do PP-g-MA também consiste da geração de zonas de trans-cristalinidade formadas na interface, dependentes do teor de MA existente no compatibilizante e determina as condições de co-cristalização entre o PP e o PP-g-MA. Aspectos conflitantes sobre as condições de ocorrência da trans-cristalinidade nesses sistemas ainda exigem pesquisas mais aprofundadas (SANADI *et al.*, 1997 e MARKOVICH *et al.*, 2002).

A Figura 3 mostra a possível reação de esterificação ocorrida e/ou interações existentes do tipo ligações de hidrogênio entre a celulose e o PP-g-MA, observada

através de análise de espectroscopia na região do infravermelho (KAZAYAWOKO *et al.*, 1997).



**Figura 3** – Possível reação de esterificação e interações do tipo ligações de hidrogênio entre a celulose e PP-g-MA autores (KAZAYAWOKO *et al.*, 1997)

#### 4.2. Agentes compatibilizantes

Os agentes compatibilizantes geralmente são copolímeros em bloco ou grafíticos, que podem provocar um decréscimo no tamanho da fase dispersa e modificar a tenacidade do material em relação à matriz polimérica (MAGLIO & PALUMBO, 1984). Por exemplo, o copolímero em bloco poli(nylon6-co-étersulfona-co-nylon6) tem sido utilizado como agente compatibilizante para a mistura binária poli(étersulfona)/nylon6 (AHN *et al.*, 1997) e EPDM enxertado com anidrido maleico em blendas de PA6/PC (HORIUCHI *et al.*, 1997) e PA-6/EPM (THOMAS & GROENINCKS, 1999).

Vários reagentes químicos têm sido empregados como agentes de acoplamento para melhorar a compatibilidade entre esses materiais compósitos, por exemplo: Epolene-43 (polipropileno modificado com anidrido maleico) (MYERS *et al.*, 1991), viniltri (2-metoxi etoxi) silano (A-172) (RAJ *et al.*, 1990), poli (propileno-etileno ácido acrílico) (MOHD *et al.*, 1998).

Dentre esses reagentes, as poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico são muito utilizadas na confecção de compósitos. As poliolefinas mais utilizadas são polipropileno e polietileno de alta densidade. Interações ocorridas entre os grupamentos de anidrido maleico do material funcionalizado e dos grupamentos hidroxilas da fibra natural podem melhorar o problema da incompatibilidade, pois o teor de anidrido maleico existente no PE-g-MA interage com a superfície polar da madeira e a parte polimérica interage com a matriz do compósito, e essas interações podem aumentar a

resistência à tração e flexão de compósitos termoplásticos feitos com fibras naturais (LU *et al.*, 2001; KAZAYAWOKO *et al.*, 1997 e KAZAYAWOKO *et al.*, 1999).

#### 4.2.1. Poliolefinas funcionalizadas (PE-g-MA, PP-g-MA)

MIECK *et al.*, (1995) verificaram a efetividade do agente de acoplamento dependente da concentração e do tempo de tratamento da fibra no compósito Flax/PP. Esse comportamento foi confirmado por BLEDSKI & GASSAN, (1997) que demonstraram que compósitos de PP reforçados com juta, onde a fibra foi tratada com PP-g-MA em solução de tolueno por 5 minutos, tiveram um aumento de 90% no módulo de flexão, quando comparados com os compósitos onde a fibra foi deixada em solução de tolueno por mais de 10 minutos.

AVELLA *et al.*, (1995) obtiveram uma melhoria nas propriedades mecânicas (tração e impacto) para compósitos de PP reforçados com fibra de trigo tratada com PP-g-MA.

FELIX & GATENHOLM, (1991) verificaram que fibras de celulose (papel de filtro) modificadas com PP-g-MA apresentaram melhor adesão quando misturadas a matriz de PP, em comparação a sistemas onde as fibras não sofreram modificação. Um aumento na resistência do compósito, com o aumento do teor da fibra foi alcançado por KAMARKER & SCHENEIDER, (1996), quando utilizaram o agente de acoplamento PP-g-MA, em materiais de PP reforçados com fibra de juta com 2 mm de comprimento.

KEENER *et al.*, (2004) investigaram a eficiência do PEAD-g-MA em compósitos obtidos com fibra de madeira e polietileno de alta densidade. Os resultados indicaram que a resistência à flexão duplicou e a resistência ao impacto triplicou quando estes foram comparados às misturas de fibra de madeira e polietileno, na ausência do polietileno funcionalizado usado como agente de acoplamento.

ARBELAIZ *et al.*, (2005) mostraram o efeito da modificação da fibra flax com PP-g-MA, nas propriedades de flexão e tração, para a mistura de fibra flax/PP, de composição 30% em peso da fibra, corroborando com os resultados de outros autores (CHUAI *et al.*, 2001). ARBELAIZ *et al.*, (2005) também verificaram que os compósitos de fibra flax/PP modificados com PP-g-MA aumentaram o módulo de flexão e absorveram menos quantidade de água do que as fibras não-modificadas, e essa absorção de água aumentou com o aumento do teor da fibra na mistura. Depois de um longo período (07 meses) imersos na água, esses compósitos apresentaram uma diminuição nas propriedades mecânicas, pois a moléculas de água modificaram a estrutura do compósito, comprometendo as suas propriedades, conforme mostrado na Figura 4.

WANG *et al.*, (2003) investigaram o efeito de vários tipos de agentes compatibilizantes nas propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade e pó de madeira. Para reduzir a tensão interfacial entre a carga e a matriz foram utilizadas as seguintes poliolefinas funcionalizadas: PP-g-MA, PEAD-g-AA (polietileno de alta densidade graftizado com ácido acrílico), PEAD-g-MA (polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico), SEBS-g-MA (estireno-etileno-butadieno-estireno graftizado com anidrido maleico), PELBD-g-MA (polietileno linear de baixa densidade graftizado com anidrido maleico). Dentre elas, o PELBD-g-MA foi o que proporcionou melhor resistência ao impacto e à tração desses compósitos, devido a melhor compatibilidade entre o PELBD-g-MA e a matriz, PEAD (devido à similaridade das cadeias moleculares desses polímeros). Embora o PEAD-g-MA tenha o mesmo grau

de graftização que o PELBD-g-MA, este pode ser mais compatível com a matriz de PEAD, devido seu índice de fluidez ser mais semelhante com o índice de fluidez do PEAD.

GEORGE *et al.*, (1998) investigaram a variação da resistência à tração de compósitos de PEBD e fibra da folha de abacaxi, por diferentes períodos de tempo imersos na água, e verificaram que quando o período de exposição à água aumenta, as propriedades dos compósitos diminuem. Entretanto, para compósitos de kenaf/PP, CAUFIELD *et al.*, (1999) não observaram nenhuma distinção clara entre os compósitos modificados e os não-modificados, depois de imersos em água destilada.

O PE-g-MA também foi utilizado como agente compatibilizante em compósitos de PEAD/PEBD-amido (BIKIARIS & PANAYIOTOU, 1997; SAILAJA & CHANDA, 2001), embora existam poucos relatos da utilização do PE-g-MA em compósitos poliméricos reforçados com madeira (LU *et al.*, 2005).

LU *et al.*, (2005) pesquisaram a eficiência de agentes de acoplamentos, (PE-g-MA), polióxido de polietileno (PEO) e polietileno puro, em compósitos de fibra de madeira/PEAD. Todos os compósitos modificados com os agentes compatibilizantes tiveram uma melhora na adesão interfacial, comparados com os não modificados. Porém o PE-g-MA teve um melhor desempenho em relação aos outros, devido à adesão interfacial ser muito forte. Houve um aumento na resistência à tração com o aumento da concentração de PEAD-g-MA. O alto peso molecular, o moderado teor de anidrido MA graftizado e baixas concentrações ( $\leq 5\%$  (p/p)) desses agentes de acoplamento são preferidos para melhorar a adesão interfacial destes compósitos.

Em compósitos metálicos de cobre/PEUAPM compatibilizados com PE-g-MA, (ZHOU & YAN, 2004) foi investigada a influência do agente de acoplamento nas propriedades mecânicas e térmicas desses materiais. A incorporação do PE-g-MA reduziu a temperatura de fusão desses compósitos, analisados através do DSC. Além disso, o agente compatibilizante melhorou a resistência à tração na ruptura e no módulo de tração desses materiais.

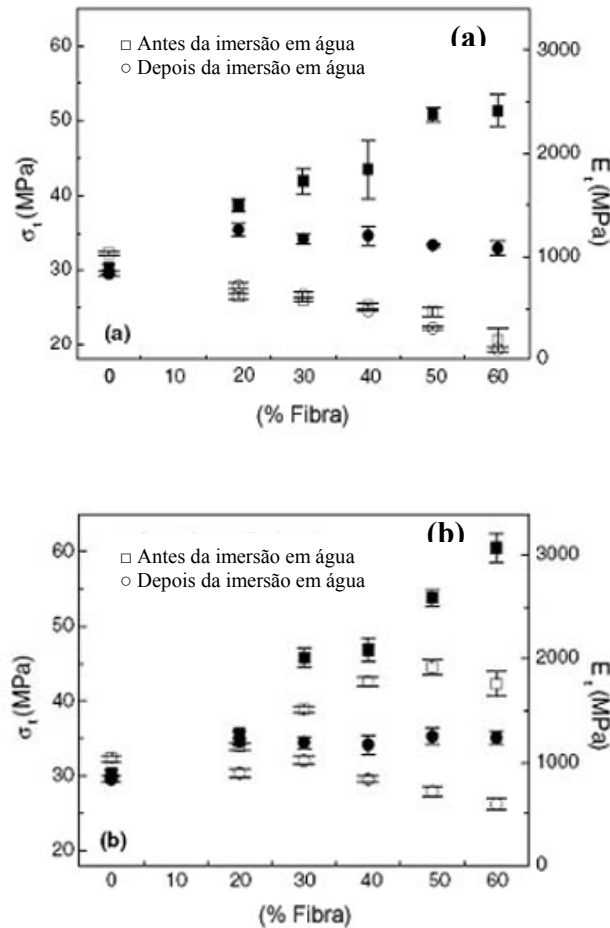
O PE-g-MA também foi utilizado como agente compatibilizante em nanocompósitos obtidos com montmorilonita pilarizada e PEAD. Pode ser verificado que os nanocompósitos contendo o agente de acoplamento, PE-g-MA, apresentaram melhoria na resistência à tração, para concentrações de 6% (p/p). A resistência ao impacto também aumentou concomitantemente com o aumento da concentração do PE-g-MA, apresentando uma melhoria de até 60%, quando comparados aos nanocompósitos que não utilizaram o compatibilizante (LIANG *et al.*, 2004).

#### **4.2.2. Lignina**

A lignina é um polímero natural amorfo encontrado na madeira, que contém celulose e hemicelulose como um dos principais constituintes. É obtida geralmente, como um subproduto da indústria de produção de papel. A sua estrutura depende do tipo de processo usado no processo de deslignificação (LIN & LEBO, 1995).

A lignina confere rigidez à parede celular da madeira, agindo como um agente de ligações entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. A lignina possui atuação importante no transporte interno de água e de nutrientes das plantas. É encontrada em muitas plantas; porém, sua constituição não é a mesma em todas elas. As coníferas de um modo geral apresentam um teor de lignina de 26 a 34%,

enquanto que as madeiras duras geralmente têm de 16 a 24%. A Figura 5 mostra o modelo estrutural químico da lignina de coníferas (PHILIPP, 1988).



**Figura 4-** Variação da resistência à tração (símbolos vazios) e o módulo (símbolos cheios) dos compósitos com diferentes teores de fibra, antes e depois da exposição à água destilada: (a) não-modificados; (b) modificados com 5 % (p/p) de PP-g-MA [ARBELAIZ *et al.* (2005)]

Com exceção da celulose, não existe uma outra fonte renovável natural mais abundante que a lignina, um polímero natural com muitos centros ativos para interações químicas e biológicas (LORA *et al.*, 1989 e KLASNJA & KOPITOVIC, 1992).

Devido à lignina possuir em sua estrutura muitos grupamentos fenólicos, algumas modificações químicas têm sido estudadas, incluindo o processo de deslignificação, esperando-se melhorar suas características, além da melhoria na oxidação, na estabilidade térmica e na fotoestabilidade desses materiais poliméricos. (GLASSER & SARKANEM, 1989; PUCCIARIELLO *et al.*, 2004 e SANCHEZ, 1999).

Industrialmente são utilizados dois tipos de processo de deslignificação: polpação alcalina e polpação sulfito. O processo de deslignificação de polpação alcalina pode ser dividido em: processo sulfato (kraft) e processo soda. No processo kraft, íons hidroxila e

ácido sulfídrico causam a deslignificação, enquanto que no processo soda, apenas íons hidroxila são utilizados (PHILIPP, 1988).

O processo de polpação sulfito também pode ser dividido em processo ácido e neutro. No processo ácido a substância ativa é o dióxido de enxofre aquoso, enquanto que no neutro são os íons hidrossulfito e sulfito que promovem a deslignificação (PHILIPP, 1988).

Na polpação química pelo processo sulfito, quase a metade da substância da madeira é dissolvida, o que tem levado a despender consideráveis esforços para transformar, economicamente, alguns desses materiais em produtos úteis. Muitas pesquisas envolvendo métodos econômicos têm sido realizadas para eliminar ou tratar efluentes e recuperar carboidratos, bem como a lignina residual, principalmente em países mais desenvolvidos. Apesar de algum progresso, a indústria de celulose sulfito não conseguiu estabelecer um mercado que absorvesse a totalidade de açúcares contidos no licor residual, a um preço competitivo e que pudesse comportar o elevado custo do processo de recuperação desses resíduos (PHILIPP, 1988).

As massas moleculares dos derivados solúveis de lignina situam-se em uma faixa muito ampla. Na literatura há desde valores inferiores a  $10^3$  até valores acima de  $10^6$ , tanto para lignossulfonatos como para ligninas alcalinas. Uma explicação para esta dispersão de massa molecular é o conceito de que a lignina, na madeira, existe como um retículo formado por cadeias lineares curtas, cruzadas de maneira aleatória para dar uma estrutura tridimensional infinita. Para solubilizar a lignina, o retículo deve ser desfeito, o que se consegue, geralmente, com um agente químico que quebra as ligações covalentes e reduz o retículo a fragmentos de tamanhos menores e dimensões variadas, com maior facilidade de serem dissolvidos (SARKANEN & LUDWIG, 1971).

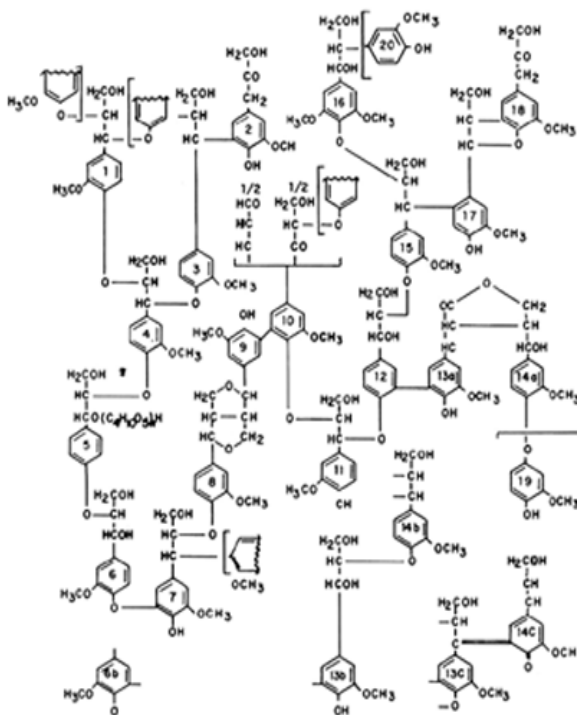


Figura 5 - Modelo da estrutura proposto para lignina em coníferas (PHILIPP, 1988)

A lignina, por ser um polímero amorfo, possui uma temperatura de transição vítrea (Tg), que varia, consideravelmente conforme a estrutura (PHILIPP, 1988). Para ligninas isoladas com dioxano, verificou-se uma temperatura de transição vítrea (Tg) em torno de 176°C, para uma massa molecular média de 85.000, e uma Tg em torno de 127°C, para uma massa molecular de 4.300 (SARKANEN & LUDWIG, 1971).

As propriedades termoplásticas da lignina acarretam num desempenho importante, tanto para a fabricação de papel e papelão não-branqueados, como para fabricação de chapas de fibras de madeira. Na produção de chapas de fibras de madeira, a fusão térmica da lignina é importante, sendo as características finais do material obtido determinadas pelas propriedades termoplásticas e adesivas da pasta da qual a chapa é formada (SARKANEN & LUDWIG, 1971).

A lignina pode ser utilizada como estabilizante para plásticos e borrachas, onde atua como antioxidante ou modificador de propriedades mecânicas, e também como dispersantes, adesivo e surfactantes (ALEXY *et al.*, 2000, GLASSE, 1981 e PUCCIARIELLO *et al.*, 2004).

ALEXY *et al.*, (2000) verificaram que houve influência da presença da lignina nas propriedades mecânicas nas misturas físicas de lignina com polipropileno (PP) e polietileno (PE), para ambos os polímeros, com a diminuição da resistência à tração desses materiais dependente do aumento da concentração de lignina. Por outro lado, a lignina atuou principalmente no PP, como um bom estabilizante no processamento e na resistência à radiação de raios UV.

Recentemente tem sido desenvolvido um moderno processo químico de polpa de celulose livre de enxofre, chamado de processo NovaFibre. A lignina proveniente desse processo foi utilizada por GROSSELINK *et al.*, (2004) como adesivo, com a intenção de substituir parcialmente a resina fenol-formaldeído, na produção de chapas.

Em compósitos de fibra de coco-polipropileno, onde a fibra foi modificada com lignina, esta proporcionou uma melhoria na resistência à flexão desses materiais, seguindo a norma ASTM 790 (ROZMAN *et al.*, 2000).

Teores ainda mais altos de lignina acarretaram em menor absorção de água. O fato de a lignina contribuir para uma menor quantidade de absorção de água pelo compósito, pode ser devido ao tamanho da molécula da mesma, que serve de barreira para a passagem de água no compósito.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos compósitos de fibra de coco-PP, (Figuras 6(a), 6(b) e 6(c)) mostraram a influência da lignina na interface, entre a carga e a matriz. Os compósitos com 10% e 20% de lignina foram comparados aos sem lignina. Os compósitos com 20% de lignina apresentaram melhor compatibilidade entre as fases. (ROZMAN *et al.*, 2000).

#### **4.2.2.1. Lignossulfonatos**

No processo sulfito ácido, a lignina é separada da madeira na forma de lignossulfonato, enquanto que as hemiceluloses são hidrolisadas e solubilizadas na forma de açúcares, que por sua vez são degradados a monossacarídeos durante o cozimento (RYDHOLM, 1965).





**Figura 6** – (a) MEV dos compósitos com 30% de fibra sem lignina; (b) MEV dos compósitos com 30% de fibra e 10% de lignina; (c) MEV dos compósitos 30% de fibra e 20% de lignina (ROZMAN *et al.*, 2000)

Os lignossulfonatos são os principais subprodutos químicos do processo sulfito de polpação. Somente fábricas com processo sulfito à base de amônia ou cálcio recuperam e processam os lignossulfonatos. As fábricas com processo sulfito de sódio recuperam o licor, por ser mais econômico. A formação de lignossulfonatos é influenciada pelas condições de cozimento. Estes se apresentam em uma ampla série de massa molecular diferente e com uma apreciável variação quanto ao número de metoxilas, hidroxilas e radicais sulfônicos (RYDHOLM, 1965).

Lignossulfonatos são estruturas com grupos sulfônicos altamente polares, que confere solubilidade em água e propriedades tensoativas. Por outro lado, a lignina oriunda do processo Kraft, possui uma baixa solubilidade em água em pH ácido ou neutro (MARTON, 1971).

Os ácidos lignossulfônico e os lignossulfonatos de amônio podem formar produtos de condensação com resinas fenol-formaldeído, cujas propriedades são similares aos fenoplásticos de alto custo. Tais substâncias podem ser utilizadas como aglutinantes para aglomerados, papelão e na fábrica de laminados (RYDHOLM, 1965).

A utilização desses lignossulfonatos é atribuída a três propriedades principais: dispersante, aglomerante e seqüestrante, e podendo ser aplicados tanto em sistemas aquosos, quanto em sistemas óleo/água.

Os lignossulfonatos têm aplicação na formulação de cimento colante, argamassa e rejunte, ou efeito coagulante, aumento da resistência à tração e flexão, funcionando também como dispersantes no tratamento de águas em circuitos fechados de refrigeração. Os produtos não purificados encontram aplicação, em razão de suas propriedades adesivas, na fabricação de certos tipos de colas, na confecção de briquetes de carvão e na aglomeração de minério (Home-page: [www.revistaquimica.com.br](http://www.revistaquimica.com.br))

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

Neste trabalho, foi utilizado: polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDrec) (MFI=3,7008 g/10 min), em forma de “pellets”, fornecido pela Plasmar. Esse polímero foi utilizado como matriz polimérica. Partículas de madeira do tipo *Eucalyptus Urograndis*, densidade 0,53 g/cm<sup>3</sup>, foram utilizadas como carga para a confecção dos compósitos poliméricos, fornecido pelo DPF/IF/UFRRJ. O polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico (PE-g-MA) – Polybond 3009 (MFI=2,4192 g/10 min), fornecido pela Crompton LTDA, possuindo teor de anidrido maleico em torno de 4%, foi utilizado como agente compatibilizante. A lignina na forma de lignossulfonato de amônio, sob a forma de pó, de densidade de 1,21 g/cm<sup>3</sup>, fornecido pela Melbar Melhoramentos, também foi utilizada como agente compatibilizante. Xileno da marca Vetec P.A. foi utilizado para solubilizar o PE-g-MA. Álcool etílico da marca Vetec grau de pureza 95 % P.A. foi utilizado na dissolução da lignina no tratamento das partículas de madeira.

#### 3.1.1. Equipamentos

Além dos equipamentos normalmente empregados em laboratórios de pesquisa, também foram utilizados os seguintes aparelhos:

- Analisador termogravimétrico (TGA), Perkin-Elmer modelo Pyris 1 TGA <sup>(2)</sup>
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC), Perkin-Elmer, modelo DSC-7 <sup>(3)</sup>
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin-Elmer, modelo 1720-X <sup>(3)</sup>
- Estufa com controlador de temperatura de 0 a 200 °C, Fannen <sup>(1)</sup>
- Microscópio eletrônico de varredura (SEM), JEOL, modelo JSM-5300 <sup>(3)</sup>
- Paquímetro, Mitutoyo, com sensibilidade de 0,05 mm <sup>(1)</sup>
- Plastógrafo Haake Rheocord System 9000 acoplado com câmera de mistura Rheomix 600, e rotor modelo Roller <sup>(3)</sup>
- Prensa hidráulica Freed S. Carver, modelo C, aquecida (temperatura máxima de 270°C), com capacidade de carga de 11 toneladas <sup>(3)</sup>
- Prensa hidráulica Freed S. Carver, modelo C, resfriada, com a mesma capacidade de carga da prensa aquecida <sup>(3)</sup>
- Máquina universal de ensaios Emic DL 3000 <sup>(4)</sup>
- MFI I.11 CEAST <sup>(4)</sup>
- Picnômetro <sup>(1)</sup>

(1) – DEQ/IT/UFRuralRJ

(2) – LADEQ/EQ/UFRJ

(3) – IMA/UFRJ

(4) – DPCM/INT

## **3.2. Métodos**

### **3.2.1. Preparação das partículas de madeira**

Os cavacos de madeira de eucalipto foram processados em um moinho de facas e depois foram levados ao moinho de martelo para obtenção de partículas de dimensões requeridas pelo experimento. A classificação do tamanho das partículas foi feita utilizando duas peneiras, uma com abertura de 2,08 mm e outra de 0,64 mm. O material selecionado foi aquele que ficou retido na segunda peneira. As partículas de madeira foram submetidas à secagem em estufa até redução do teor de umidade para valores menores do que 1% (BRITO, 1984).

#### **3.2.1.1. Tratamento da superfície das partículas de madeira com PE-g-MA**

As partículas de madeira de eucalipto foram tratadas com PE-g-MA, em duas diferentes concentrações, 5 e 10 % em relação ao peso das partículas. O PE-g-MA foi dissolvido em xileno com agitação na temperatura de 150°C e utilizado na razão, partículas de madeira: xileno de 1:15 (g/mL). As partículas de madeira ficaram imersas na solução de PE-g-MA durante 6 minutos. Depois as partículas foram filtradas e levadas à estufa para secar a 80°C até peso constante.

##### **3.2.1.1.1. Verificação do teor de PE-g-MA incorporado nas partículas de madeira**

Para o cálculo do teor de PE-g-MA incorporado nas partículas de madeira, foi realizada a extração das partículas de madeira tratadas com PE-g-MA por 2 horas em xileno à temperatura 120 °C, levando à estufa para secagem do material até peso constante. Foi feita a pesagem do material antes e após a extração de modo a obter a quantidade de compostos removidos.

Uma vez que na extração acima pode ter sido retirado também compostos da madeira, foi realizada a extração das partículas de madeira não tratadas seguindo o mesmo procedimento.

##### **3.2.1.2. Tratamento da superfície das partículas de madeira com Lignina**

Soluções de 5 e 10% de lignosulfonato de amônio em pó, com base no peso de partículas foram preparadas com solventes etanol:água (7:3) e misturadas às partículas de madeira. A solução contendo as partículas de madeira foi levada à estufa a 80 °C por 24 horas, para evaporação do etanol.

### **3.2.2. Preparação dos materiais compósitos**

Foram preparadas três composições distintas em peso, das partículas de madeira (PM) não-tratadas e tratadas com 5 e 10%, em massa de agente compatibilizante (lignina ou PE-g-MA) e do PEBDrec na forma de compósito. As proporções utilizadas foram: 40/60, 50/50 e 60/40 (PM/PEBDrec).

As misturas foram preparadas utilizando um plastógrafo Haake Rheocord System 9000, acoplado com câmara de mistura Rheomix 600, com rotor modelo Roller, durante

10 minutos, a 150 °C e rotação de 40 rpm. Primeiramente, o PEBDrec, em pellets, foi fundido por dois minutos. Após a fusão do termoplástico, as partículas de madeira de eucalipto foram adicionadas.

Após a mistura, os compósitos foram prensados em uma prensa hidráulica, aquecida a 150°C, com carga de 8 toneladas por 10 minutos, e resfriada em prensa hidráulica por 5 minutos com a mesma carga da prensa aquecida.

A Figura 7 mostra a fotografia do plastógrafo Haake Rheocord 9000 acoplado com câmara de mistura Rheomix 600, e rotor modelo Roller.

O cálculo da massa (gramas) da mistura produzida por cada batelada no misturador Haake na câmara de Rheomix-600 com rotor roller é dada pela equação abaixo:

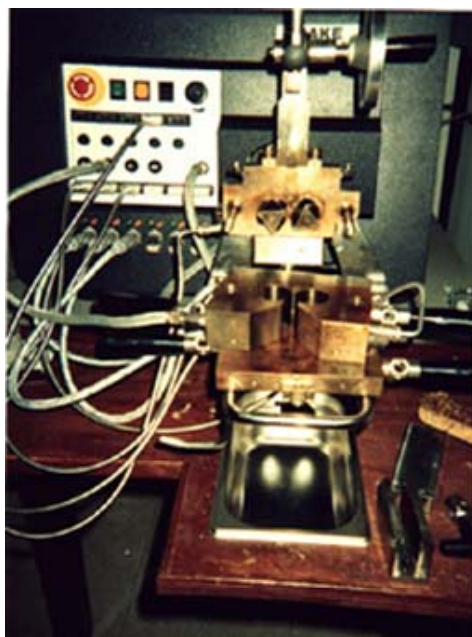
$$M = \rho \cdot V_n \cdot 0,7$$

onde:

M = valor máximo da massa da mistura;

$\rho$  = densidade do material a ser misturado;

V<sub>n</sub> = volume livre da câmara de mistura com o rotor rollermix (69 cm<sup>3</sup>).



**Figura 7** - Plastógrafo Haake Rheocord 9000 acoplado com câmara de mistura Rheomix 600 e rotor modelo Roller

### **3.2.3. – Caracterização dos polímeros e dos compósitos**

#### **3.2.3.1. Análise termogravimétrica (TG)**

A termogravimetria é uma técnica que estuda a estabilidade térmica de uma amostra. Esta técnica se baseia na análise de uma determinada massa de amostra durante

uma varredura e/ou tempo controlados. Variações de massa podem estar relacionadas à decomposição da amostra e à evolução de produtos voláteis durante o processo de análise. Essa caracterização identifica as temperaturas de decomposição e quantifica a percentagem de perda de massa nas etapas de degradação da amostra (SEPE, 1996). As amostras (massa de 3-5 miligramas) foram aquecidas desde 30 até 700°C, numa razão de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio. As temperaturas de degradação térmica foram determinadas através dos picos das derivadas das curvas de perda de massa, de acordo com a literatura.

### **3.2.3.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Essa técnica permite obter um registro gráfico do calor absorvido ou dissipado (processo endotérmico ou exotérmico, respectivamente), pelas amostras quando as mesmas são comparadas com uma referência, sob fluxo de calor controlado (SEPE, 1996).

Para cada amostra foram utilizadas duas varreduras de aquecimento em toda faixa, com o propósito de anular a história térmica do material. Após a primeira varredura de aquecimento, as amostras sofreram resfriamento rápido e um segundo aquecimento para determinação da  $T_m$ , sendo, então registrada a segunda varredura de aquecimento. As varreduras foram realizadas em atmosfera inerte de nitrogênio. A faixa de temperatura foi de 40 a 220°C, com uma razão de 10°C/min para o aquecimento e de 220°C/min, para o resfriamento. As temperaturas de fusão foram determinadas através dos picos endotérmicos das amostras e os valores de entalpia de fusão foram obtidos à partir das áreas desses picos.

### **3.2.3.3. Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para verificar a ocorrência de interações entre grupos específicos dos componentes das misturas. A presença dessas interações moleculares pode ser verificada pela observação de diferenças entre os espectros das misturas e dos componentes poliméricos puros. Essas diferenças observadas nos espectros incluem mudanças na frequência de absorção, aumento na largura das bandas e mudanças na absorvidade das bandas.

A análise de FTIR foi realizada utilizando-se a técnica de reflexão interna múltipla (MIR), a qual é utilizada para a obtenção de espectros de infravermelho de superfícies de sólidos ou líquidos onde o feixe da radiação passa em zigue-zague por um cristal, refletindo diversas vezes, em ângulos de incidência de 45°, 30° ou 60°. Ao atingir a superfície do cristal, a radiação penetra na amostra a se analisada, reflete e retorna ao cristal e assim sucessivamente. A profundidade de penetração da radiação na amostra varia de acordo com o ângulo de incidência da radiação. As amostras foram analisadas utilizando a técnica de FTIR nas seguintes condições:

- Resolução nominal de 2  $\text{cm}^{-1}$ .
- Amostra: filmes de espessura variada.
- Detector: TGS.
- Número de varreduras: 100.
- Limite de transmissão de 4.000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido

A espectroscopia é uma técnica sensível à forma cristalina e pode ser usada no estudo de polimorfismo e das transições de fase, fornecendo informações detalhadas da mobilidade a nível molecular (HARRIS, 2000).

As técnicas de espectroscopia de NMR no estado sólido são utilizadas no estudo da parte insolúvel dos materiais. E no caso de materiais heterogêneos, os estudos de NMR de  $^1\text{H}$  de baixo campo podem fornecer informações sobre o acoplamento dipolar dos diferentes domínios, o que resulta em diferenças nos tempos de relaxação.

Os processos de relaxação envolvem mecanismos diferentes, um deles envolve a troca de energia dos spins com a rede e depende do campo magnético externo, sendo denominado de relaxação longitudinal de spin-rede. É um processo de primeira ordem e possui uma constante de tempo caracterizada como  $T_1$ .

Um outro processo não envolve troca de energia com a rede, é mais entrópico e depende do decaimento do sinal, ou seja, da interação entre os spins vizinhos, sendo denominado de relaxação transversal ou spin-spin (PENTIMALLI *et al.*, 2000). Também é um processo de primeira ordem, possuindo uma constante de tempo caracterizada como  $T_2$ .

As técnicas de espectroscopia de NMR no estado sólido são utilizadas no estudo da parte insolúvel dos materiais. E no caso de materiais heterogêneos, os estudos de NMR de baixo campo, podem fornecer informações sobre acoplamento dipolar dos diferentes domínios, o que resulta em diferenças nos tempos de relaxação (HARRIS, 2000). Os processos de relaxação envolvem mecanismos diferentes, e podem fornecer diversas informações, tais como: mobilidade molecular, compatibilidade, homogeneidade dos polímeros, miscibilidade, e formação de domínios e de ligações cruzadas (VAN SOEST, 2004; ROUDAUT *et al.*, 1998; THYBO *et al.* 2000; NOTEBORN *et al.*, 2000 e BERTRAM *et al.*, 2000).

As análises dos compósitos e seus constituintes foram realizadas em um espectrômetro de baixo campo Resonance Maran Ultra 23, o núcleo observado é o  $^1\text{H}$  e as análises para a determinação dos valores de tempo de relaxação ( $T_1$ ) foram realizadas nas seguintes condições:

- Técnica de inversão recuperação;
- Faixas dos pulsos ( $\tau$ ) variando de 50 a  $50 \times 10^6$   $\mu\text{s}$ ;
- Tempo de reciclo: 2s;
- Temperatura de  $27^\circ\text{C}$ .

### 3.2.3.5. Propriedades Mecânicas

#### 3.2.3.5.1. Ensaio de Tração

Para a realização do ensaio de tração foi utilizada uma máquina universal Emic DL 3000 com célula de carga de 500 N para os compósitos e para o polietileno. Todos os materiais foram ensaiados em garra mecânica com capacidade de carga de 30 kN. A norma utilizada foi a ASTM D 638-03. A velocidade de ensaio usada foi de 10 mm/min, extensômetro de 7,62 mm e as dimensões dos corpos de prova estão de acordo com a norma para o tipo M-V (63,5x 9,53x 0,3mm) A temperatura de análise foi de  $\pm 25^\circ\text{C}$  e a

umidade relativa do ambiente entre 50 -70%. Foram utilizados cinco corpos de prova de cada amostra e para análise dos resultados foram considerados os valores médios.

#### **3.2.3.5.2. Ensaio de Flexão**

No ensaio de flexão, seguiu-se a norma ASTM D 790-03, utilizando o procedimento A, com sistema de carregamento em três pontos. A velocidade de ensaio utilizada foi de 2,0 mm/min e a distância entre os apoios utilizado foi de 80 mm. As dimensões dos corpos de prova foram: 150x 15x 4mm. A temperatura de análise foi de  $\pm 25^\circ \text{C}$  e a umidade relativa do ambiente entre 50 -70%. Foram utilizados cinco corpos de prova de cada amostra e para análise dos resultados foram considerados os valores médios.

#### **3.2.3.6. Absorção de água**

Para o estudo de absorção de água dos compósitos, os corpos de prova foram cortados nas mesmas dimensões da norma ASTM D 638-03. Os corpos de prova foram imersos em água destilada, a temperatura ambiente, por 24 horas. Depois de 24 horas, os corpos de prova foram novamente imersos na água por 20 dias. O aumento do peso foi medido periodicamente, depois deste período as amostras foram testadas mecanicamente através do ensaio de tração. A quantidade de água absorvida foi calculada conforme a equação abaixo:

$$\Delta m(t) = \left( \frac{m_t - m_0}{m_0} \right) * 100$$

onde,  $m_0$  é a massa seca e  $m_t$  é a massa úmida no determinado tempo. A variação da massa no equilíbrio é representado por  $\Delta m$ . Foram utilizados cinco corpos de prova para cada amostra.

#### **3.2.3.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A microscopia eletrônica de varredura possibilita a análise morfológica de materiais. O microscópio opera com feixe de elétrons que varre a superfície da amostra. As amostras dos compósitos foram metalizadas com ouro e as análises foram feitas no equipamento Jeol modelo JSM-5300, com voltagem de aceleração de elétrons de 10 kV e magnitudes de 100.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Teor de PE-g-MA incorporado na superfície das partículas de madeira

As partículas de madeira de eucalipto tratadas com PE-g-MA, nas concentrações, 5 e 10 % em relação ao peso das partículas obtiveram um grau de incorporação de 4,1 % e 8,8%, respectivamente.

### 4.2. Caracterização dos polímeros

Os polímeros empregados nesta dissertação, PEBDrec, PE-g-MA e lignina foram caracterizados por: TG, DSC, FTIR e <sup>1</sup>H NMR no estado sólido de baixo campo por processo de relaxação T<sub>1</sub>.

#### 4.2.1. Análise Termogravimétrica (TG)

O objetivo da caracterização da estabilidade térmica (TG), foi determinar o início da temperatura de degradação do PEBDrec, do PE-g-MA e da lignina para sua posterior utilização no processo de fabricação dos materiais compósitos.

Esta técnica baseou-se na análise de uma determinada massa de amostra numa faixa de temperatura de 50 a 700°C, a 20°C/min durante 40 minutos. Através dessa caracterização foram identificadas as temperaturas de degradação desses polímeros. Durante essa análise foram obtidas duas curvas que se identificam como a curva de perda de massa da amostra relacionada à temperatura (curva cheia) e a derivada dessa curva de decomposição (curva pontilhada). O pico presente na curva derivativa da decomposição da amostra significa, fisicamente, a temperatura na qual a perda de massa da amostra é máxima. As curvas termogravimétricas obtidas para, o PEBDrec, o PE-g-MA e para a lignina estão mostradas nas Figura 8.

Observou-se que a lignina apresentou uma curva com certa instabilidade que pode ser atribuída à quantidade de açúcar residual presente no lignossulfonato ou a modificação estrutural da lignina durante o processo de obtenção do lignossulfonato de amônio. Os polímeros, PEBDrec e PE-g-MA, apresentaram os seguintes valores de temperatura de degradação, 479°C e 497°C, respectivamente.

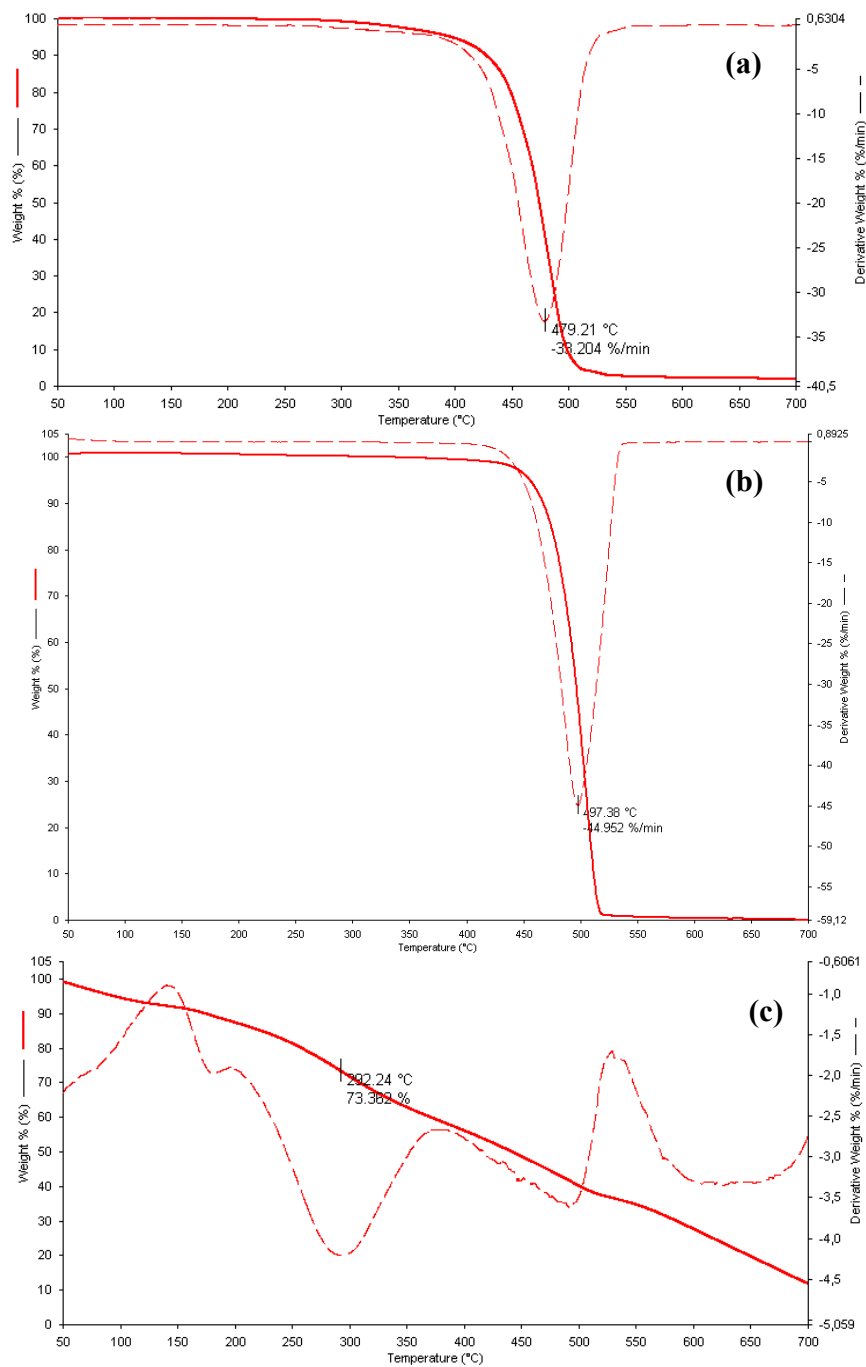
#### 4.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Através dessa técnica foi possível determinar a temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) e o calor de entalpia de fusão (ΔH) desses polímeros. A análise foi realizada na faixa de temperatura de 40 a 220 °C, a 10°C/min.

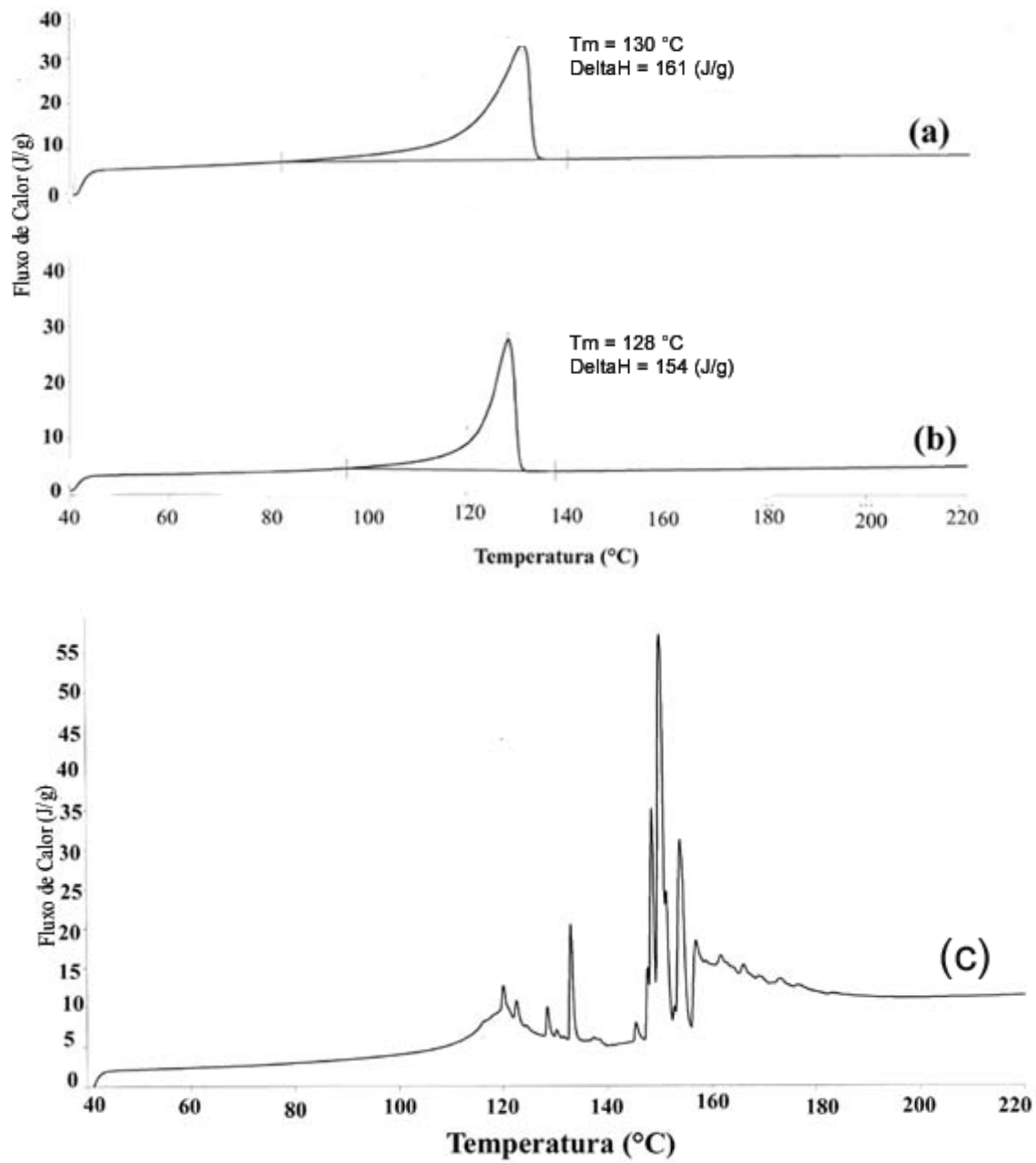
Os polímeros, PEBDrec e PE-g-MA, analisados por DSC apresentaram os respectivos valores de T<sub>m</sub>: 130°C e 127°C, mostrado na Figura 9.

A análise térmica da lignina mostrou que esta amostra apresenta vários valores de T<sub>m</sub>, significando que o processo de recuperação da lignina causou modificações na estrutura da mesma.





**Figura 8** – Curvas termogravimétricas dos polímeros: PEBDrec (a); PE-g-MA (b) e lignina (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio



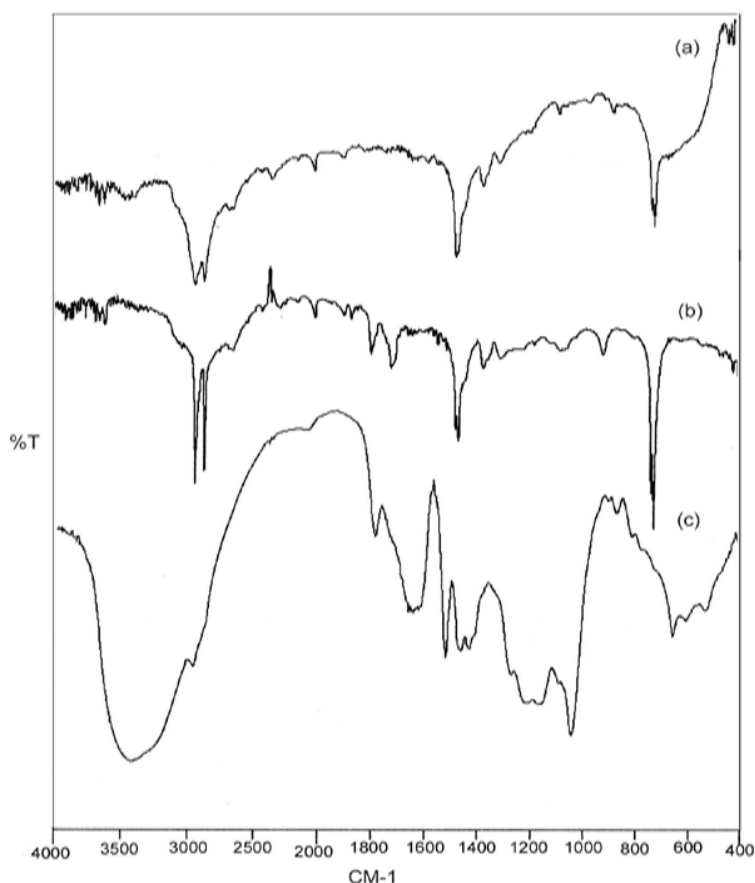
**Figura 9** – Temperatura de fusão dos polímeros: PEBDrec (a), PE-g-MA (b) e lignina (c) a razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio

#### 4.2.3. Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho utilizada para analisar os polímeros mostrou para o PEBDrec uma deformação axial assimétrica e simétrica de C-H em 2970 e 2870  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Entre 1450 e 1370  $\text{cm}^{-1}$  observou-se também a existência de uma banda característica de deformação angular de grupos C-H ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) e de deformação angular assimétrica de  $\text{CH}_2 \cong 770 \text{ cm}^{-1}$ .

O espectro do PE-g-MA apresentou uma banda característica de carbonila existente no grupamento anidrido, em torno de 1793  $\text{cm}^{-1}$ , também da banda característica do grupamento C-CO-O-CO-C, em torno de 916  $\text{cm}^{-1}$ , além das bandas características do polietileno.

O espectro da lignina mostrou uma banda larga em torno de 3500  $\text{cm}^{-1}$  caracterizando banda de deformação axial de hidroxila livre e uma banda em torno de 1100  $\text{cm}^{-1}$  podendo ser banda de deformação axial de grupamento C-O-C de éter, e também banda de deformação axial assimétrica de grupamentos sulfonatos (sais), em torno de 1175  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros dos polímeros estão são mostrados na Figura 10.



**Figura 10** – Espectros de FTIR dos polímeros: PEBDrec (a), PE-g-MA (b) e lignina (c)

#### 4.2.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (NMR $^1\text{H}$ de baixo campo)

A Tabela 4 mostra os valores de tempo de relaxação spin-rede ( $T_1$ ) obtidos através da espectroscopia de NMR  $^1\text{H}$ , de baixo campo, no estado sólido para as amostras de polímeros e das partículas de madeira tratadas e não-tratadas.

**Tabela 4** - Valores de tempo de relaxação  $T_1$  das amostras obtidos por NMR  $^1\text{H}$  no estado sólido de baixo campo

Amostra	$T_1(\mu\text{s})$			
PEBDrec	19	301	200	470
PE-g-MA	12	181	306	328
Lignina	3	-	-	-
Partículas de madeira não tratadas	24	-	-	-
Partículas de madeira tratadas com 5% lignina	18	-	-	-
Partículas de madeira tratadas com 10% lignina	14	-	-	-
Partículas de madeira tratadas com 5% PE-g-MA	19	-	-	-
Partículas de madeira tratadas com 10% PE-g-MA	21	-	-	-

Através desta técnica foi fornecido o valor de  $T_1$  e a detecção dos domínios (Anexo IV) existente em cada amostra. Essa detecção de domínios indica de quantas maneiras a molécula pode estar organizada. Quanto maior o valor de  $T_1$ , maior é a intensidade dos picos registrados para cada domínio, indicando que a amostra ou parte dela pode possuir segmentos de cadeia mais rígidos.

A amostra de PEBDrec registrou a presença de quatro domínios, com seus respectivos picos. Esse comportamento indica a presença de segmentos de cadeia mais rígidos.

Analisando a lignina foi detectado somente um valor de  $T_1$ , com valor bem mais baixo do que os valores apresentados pelas outras amostras, indicando assim, que a lignina sob a forma de lignossulfonato de amônio, não possui uma estrutura muito rígida. O valor de  $T_1$  também pode dar informações sobre a mobilidade da cadeia, então, sendo a lignina um polímero amorfo, o valor de  $T_1$  confirma que a molécula da lignina possui uma mobilidade maior do que os polímeros utilizados.

As partículas tratadas com PE-g-MA apresentaram valores de  $T_1$  mais altos comparados com as tratadas com lignina. Mas, por outro lado às partículas não-tratadas apresentaram um valor ainda mais alto. A presença desses agentes de acoplamento nas partículas de madeira pode ter modificado um pouco a estrutura das partículas através de interações ocasionando assim mudança nos tempos de relaxação e na formação de domínios.

#### 4.3. Caracterização dos materiais compósitos

Os materiais compósitos obtidos com as matrizes poliméricas foram caracterizados por TGA, DSC, FTIR e NMR  $^1\text{H}$  de baixo campo no estado sólido. Foi determinada também a morfologia através do SEM e as propriedades mecânicas realizando o ensaio de tração e flexão.

### 4.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

As Tabelas 5 e 6 mostram os valores de temperatura de degradação dos compósitos PM/PEBDrec, com partículas não tratadas e tratadas, com lignina e PE-g-MA, respectivamente. Pode-se verificar por esses termogramas que as curvas geralmente apresentam 04 temperaturas de degradação distintas (Anexo I ). Pode-se visualizar um início de perda de massa em torno de 120° C, provavelmente atribuída a perda de umidade, pela amostra. A pequena percentagem de perda de massa presente em torno de 320°C pode ser atribuída ao início da degradação das partículas de madeira. Em temperaturas em torno de 380-400°C ocorre a perda de massa, muito provavelmente, relacionada ao início da degradação dos compósitos de PM/PEBDrec.

Analisando a variação da temperatura de degradação das amostras com partículas não tratadas, em função da composição (Tabela 5 e 6), pode-se observar que o aumento da proporção de partículas de madeira (60/40) levou a um ligeiro aumento na temperatura de início de degradação dos compósitos e da matriz de PEBDrec ( $\approx 500^\circ\text{C}$ ). No entanto, para a composição do compósito de (50/50) ocorreu diminuição dessas temperaturas, que podem estar relacionadas com as fases de igual proporção, em massa, dos componentes do material.

As temperaturas de início de degradação, referentes à matriz polimérica, se apresentaram mais altas do que a temperatura de início de degradação apresentada ao PEBDrec puro. Esse resultado pode ser consequência das partículas de madeira estarem modificando a estrutura do PEBDrec, causando uma ligeira estabilidade térmica.

Analisando as temperaturas de início de degradação referentes aos compósitos tratados tanto com lignina (Tabela 5), quanto com PE-g-MA, pode-se observar o mesmo comportamento verificado para as partículas sem tratamento, onde as temperaturas iniciais de degradação referente ao compósito (TG<sup>1</sup>) sofreram um ligeiro decréscimo com o aumento da proporção de partículas de madeira (composição 50/50). Esses resultados confirmam a heterogeneidade dessa mistura quando os componentes estão em iguais proporções, sem que um dos componentes se comporte de fato como matriz e o outro, como fase dispersa. Para as temperaturas iniciais de degradação referentes à matriz polimérica, verificou-se uma ligeira diminuição à medida que se aumentou a proporção de partículas de madeira dos compósitos tratados com lignina, apesar dessas temperaturas serem ainda maiores do que as temperaturas do polímero puro.

**Tabela 5** – Temperatura de degradação dos compósitos com partículas não tratadas e tratadas com lignina

Amostra	Partículas de madeira tratadas com agente compatibilizante					
	0 <sup>a</sup>		5% lignina		10% lignina	
	TG <sup>1</sup> (°C)	TG <sup>2</sup> (°C)	TG <sup>1</sup> (°C)	TG <sup>2</sup> (°C)	TG <sup>1</sup> (°C)	TG <sup>2</sup> (°C)
40/60	390	475	375	495	370	490
50/50	390	470	350	490	350	470
60/40	390	490	380	475	365	500

0<sup>a</sup> as partículas de madeira não foram tratadas com nenhum tipo de agente compatibilizante  
TG<sup>1</sup> e TG<sup>2</sup> equivalem a temperatura de degradação do compósito e da matriz, respectivamente

O aumento da concentração de lignina nas partículas tratadas para 10%, de um modo geral diminuiu as temperaturas iniciais de degradação referentes aos compósitos e à matriz polimérica, mesmo para as composições com maior proporção de madeira.

Pode-se observar pelos resultados mostrados na Tabela 6 que, de um modo geral, a presença do PE-g-MA também diminuiu as temperaturas iniciais de degradação referentes aos compósitos com o aumento da proporção de partículas de madeira, apesar destas serem mais elevadas do que as apresentadas pelos compósitos tratados com lignina, nas mesmas concentrações. Entretanto, as temperaturas referentes à matriz polimérica sofreram ligeira elevação, quando é aumentada a proporção de partículas de madeira para 60%, em massa. Esses resultados indicam que a estabilidade térmica causada pela presença do PE-g-MA é um pouco maior do que a causada pela lignina.

**Tabela 6** – Temperatura de degradação dos compósitos com partículas não tratadas e tratadas com PE-g-MA

Amostra PM/PEBDrec	Partículas de madeira tratadas com agente compatibilizante					
	0 <sup>a</sup>		5% PE-g-MA		10% PE-g-MA	
	TG <sup>1</sup> (°C)	TG <sup>2</sup> (°C)	TG <sup>1</sup> (°C)	TG <sup>2</sup> (°C)	TG <sup>1</sup> (°C)	TG <sup>2</sup> (°C)
40/60	390	475	370	480	395	480
50/50	390	470	375	490	350	460
60/40	390	490	390	500	385	485

0<sup>a</sup> as partículas de madeira não foram tratadas com nenhum tipo de agente compatibilizante  
TG<sup>1</sup> e TG<sup>2</sup> equivalem a temperatura de degradação do compósito e da matriz, respectivamente

#### 4.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Tabela 7 e 8 mostra os valores de T<sub>m</sub> e ΔH dos materiais compósitos com partículas não-tratadas e tratadas, com lignina e PE-g-MA, respectivamente.

Através dos dados contidos na Tabela 7 e 8 foi verificado que as temperaturas de fusão dos compósitos não sofreram variações em relação à T<sub>m</sub> do PEBDrec puro. Porém, houve uma diminuição dos valores de ΔH desses compósitos quando comparados ao valor da entalpia de fusão do PEBDrec puro. Os valores de T<sub>m</sub> e ΔH para o PEBDrec puro são: 130°C e 161 (J/g) e para o PE-g-MA a T<sub>m</sub> é igual a 128 °C e o ΔH 154 (J/g).

**Tabela 7** – Valores de T<sub>m</sub> e ΔH dos compósitos com partículas de madeira não-tratadas e tratadas com lignina obtidos por DSC

Amostra PM/PEBDrec	Partículas de madeira tratadas com agente compatibilizante					
	0 <sup>a</sup>		5% lignina		10% lignina	
	ΔH(J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH(J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH(J/g)	T <sub>m</sub> (°C)
40/60	96	129	95	129	100	129
50/50	78	129	90	129	86	129
60/40	56	129	65	129	70	129

0<sup>a</sup> as partículas de madeira não foram tratadas com nenhum tipo de agente compatibilizante

**Tabela 8** – Valores de  $T_m$  e  $\Delta H$  dos compósitos com partículas de madeira não-tratadas e tratadas com PE-g-MA obtidos por DSC

Amostra	Partículas de madeira tratadas com agente compatibilizante					
	0 <sup>a</sup>		5% PE-g-MA		10% PE-g-MA	
	$\Delta H(\text{J/g})$	$T_m(\text{°C})$	$\Delta H(\text{J/g})$	$T_m(\text{°C})$	$\Delta H(\text{J/g})$	$T_m(\text{°C})$
40/60	96	129	95	129	104	129
50/50	78	129	86	129	76	129
60/40	56	129	70	129	68	129

0<sup>a</sup> as partículas de madeira não foram tratadas com nenhum tipo de agente compatibilizante

Esse resultado pode significar que provavelmente a estrutura do polietileno tenha modificado na presença da carga. Foi observado ainda, que há uma diminuição dos valores de  $\Delta H$  a medida que é aumentada a proporção de carga no compósito, mas a presença do agente compatibilizante (tanto o PE-g-MA, quanto a lignina) causaram um leve aumento desses valores, em relação aos compósitos com partículas não-tratadas. As curvas de DSC são mostradas no Anexo II.

#### 4.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizado o FTIR para as amostras contendo 50% de partículas de madeira e 50% de PEBDrec (Anexo III) para analisar se ocorre alguma interação entre a matriz e a fase dispersa, mesmo para a composição mais conflitante. Os espectros mostraram que para o compósito com partículas de madeira sem tratamento ocorre o surgimento de uma banda na região entre 1000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , podendo ser atribuída a banda de estiramento de C-O de álcoois, contida na celulose. Pode-se observar que quando o PE-g-MA é incorporado, em maiores proporções, ocorreu o desaparecimento dessa banda, que pode estar associado a formações de interações entre o PE-g-MA e a celulose.

Quando a lignina é utilizada como agente compatibilizante, o espectro registra o reaparecimento de uma banda na mesma faixa, de intensidade um pouco maior, que pode estar relacionada aos inúmeros grupos funcionais existentes na lignina, sendo um deles o grupamento C-O de álcoois ou de éteres. Para confirmar melhor, as possíveis interações existentes nesses materiais, visto que a análise não ficou muito nítida, foi realizado então o  $^1\text{H}$  NMR no estado sólido de baixo campo.

#### 4.3.4. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (NMR $^1\text{H}$ de baixo campo)

As Tabelas 9 e 10 apresentam os valores de tempo de relaxação ( $T_1$ ) das amostras dos compósitos de partículas de madeira, tratadas e não-tratadas, e PEBDrec.

O primeiro tempo de relaxação ( $T_1$ ) detectado pelas amostras não apresentou variação significativa com o aumento do teor das partículas de madeira.

Analisando os valores do segundo tempo de relaxação ( $T_1'$ ), contidos na segunda coluna de cada amostra das Tabelas, verificou-se que este apresentou valores mais altos do que o primeiro, porém mais baixos do que o valor detectado para o PEBDrec puro. Pode-se observar também que houve um decaimento do valor do tempo de relaxação à

medida que o teor das partículas da madeira foi aumentado, tornando as cadeias mais flexíveis a nível molecular.

**Tabela 9** – Valores de tempo de relaxação  $T_1$  dos compósitos de partículas de madeira não-tratadas e tratadas com lignina, obtidos por NMR  $^1\text{H}$  de baixo campo

Amostra	Tempo de Relaxação ( $\mu\text{s}$ )								
	Partículas de madeira tratadas com agente compatibilizante								
	0 <sup>a</sup>			5% Lignina			10% Lignina		
PM/PEBDrec									
40/60	2	277	43	2	266	40	1	243	24
50/50	7	173	-	6	162	-	2	274	47
60/40	4	142	-	5	140	-	8	157	-

0<sup>a</sup> as partículas de madeira não foram tratadas com nenhum tipo de agente compatibilizante

**Tabela 10** – Valores de tempo de relaxação  $T_1$  dos compósitos de partículas de madeira não-tratadas e tratadas com PE-g-MA, obtidos por NMR  $^1\text{H}$  de baixo campo

Amostra	Tempo de Relaxação ( $\mu\text{s}$ )									
	Partículas de madeira tratadas com agente compatibilizante									
	0 <sup>a</sup>			5% PE-g-MA				10% PE-g-MA		
PM/PEBDrec										
40/60	2	277	43	19	233	109	392	2	266	44
50/50	7	173	-	7	180	-	-	6	168	-
60/40	4	142	-	3	134	-	-	5	148	-

0<sup>a</sup> as partículas de madeira não foram tratadas com nenhum tipo de agente compatibilizante

Observou-se que nem todas as amostras dos compósitos apresentaram o terceiro e o quarto tempo de relaxação. Embora, tenha sido verificado que a amostra (40/60) contendo 5% de PE-g-MA apresentou um quarto tempo de relaxação, indicando a presença de um domínio de alta intensidade, levando à conclusão de uma estrutura mais rígida.

Esse resultado pode significar que a composição (40/60) contendo 5% de PE-g-MA é a mais adequada para a obtenção de um material mais rígido. A detecção de formação de domínios para os compósitos está sendo mostrada no Anexo IV

#### 4.3.5. Caracterização mecânica por tração

O ensaio de tração no escoamento (Anexo V) foi realizado com o propósito de observar o comportamento mecânico do material de acordo com a variação do teor de partículas de madeira e o tipo de agente compatibilizante utilizado nos compósitos, em comparação aos compósitos obtidos com partículas de madeira não-tratadas.

Através do ensaio de tração pode-se comparar a resistência à tração do PEBDrec puro (21,0 MPa  $\pm$ 0,5) com os compósitos de partículas tratadas e não-tratadas. Através dos resultados apresentados na Tabela 11 pode-se observar que com a adição do PE-g-MA, os valores de resistência à tração no escoamento se aproximaram do valor apresentado pelo PEBDrec puro. Esse comportamento leva à conclusão de que a presença do PE-g-MA como agente compatibilizante contribuiu para uma melhor adesão entre a carga e a matriz polimérica.



**Tabela 11** – Propriedades mecânicas do ensaio de tração dos compósitos no escoamento

Amostra	Resistência à Tração (MPa)									
	Partículas de madeira tratadas com agente compatibilizante									
PM/PEBDrec	0 <sup>a</sup>		5% Lignina		10% Lignina		5% PE-g-MA		10% PE-g-MA	
40/60	11,2	±1,5	11,2	±1,7	11,0	±1,9	18,6	±1,4	19,0	±2,7
50/50	9,0	±1,3	11,8	±1,7	10,6	±1,1	18,1	±1,4	23,7	±4,4
60/40	10,5	±1,9	6,5	±1,8	8,0	±1,3	15,6	±2,6	15,9	±3,3

0<sup>a</sup> as partículas de madeira não foram tratadas com nenhum tipo de agente compatibilizante

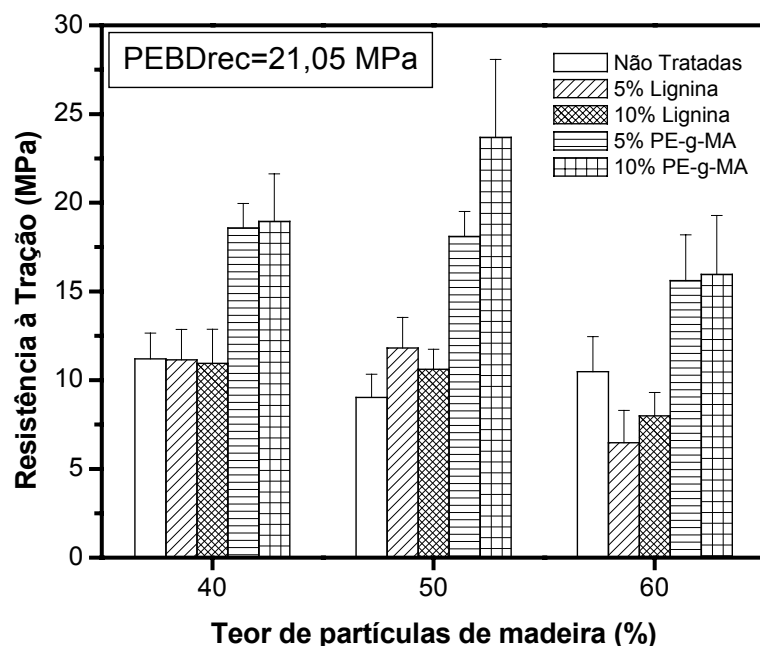
A Figura 11 mostra o gráfico de resistência à tração dos compósitos em função do teor de partículas e do tipo de agente compatibilizante. Foi possível observar que de um modo geral a resistência à tração diminuiu com o aumento do teor das partículas de madeira, exceto para compósitos (50/50). Esse comportamento pode estar relacionado com a possível diminuição da adesão entre matriz e fase dispersa. No caso da composição (50/50), a igualdade de proporção dos componentes pode ocasionar no comportamento inverso.

Para os compósitos onde foi utilizada a lignina como compatibilizante, tanto na composição de (40/60), quanto na (50/50) não houve variação significativa dos valores de resistência à tração. No entanto, para a composição com maior proporção de partículas de madeira (60/40), verificou-se a diminuição dos valores de resistência à tração. Esse comportamento, provavelmente está relacionado com a composição do material, sem sofrer grandes influências da presença do agente compatibilizante.

No caso das partículas tratadas com PE-g-MA houve um aumento dos valores de resistência à tração para todas as composições dos compósitos, quando comparados aos valores das partículas não-tratadas. Esse resultado pode estar ligado ao fato de o PE-g-MA apresentar maior afinidade pelo PEBDrec, acarretando no aumento da resistência à tração. A estrutura química do PE-g-MA, que é um polímero de alta densidade, também pode estar contribuindo para o aumento desta propriedade.

Esses resultados estão de acordo com LU *et al.*, (2005), que também observaram que compósitos com partículas não-tratadas apresentavam valores menores de resistência à tração quando comparados com compósitos, onde são utilizados os agentes compatibilizantes (PE-g-MA), tendo como justificativa a ineficiência da transferência de energia da matriz para a carga.

Também pode ser observado que a variação na concentração dos agentes compatibilizantes praticamente não alterou os valores de resistência à tração. No entanto, segundo LU *et al.*, (2005) e LIANG *et al.*, (2003) existe um valor ótimo de concentração desses agentes para promover uma melhor adesão e conseqüentemente, para que os compósitos apresentem melhoria nas propriedades de mecânicas.



**Figura 11** – Resistência à tração dos compósitos em função do teor de partículas de madeira e dos tipos de agentes compatibilizantes

A Tabela 12 mostra os valores da resistência à tração na ruptura para cada composição.

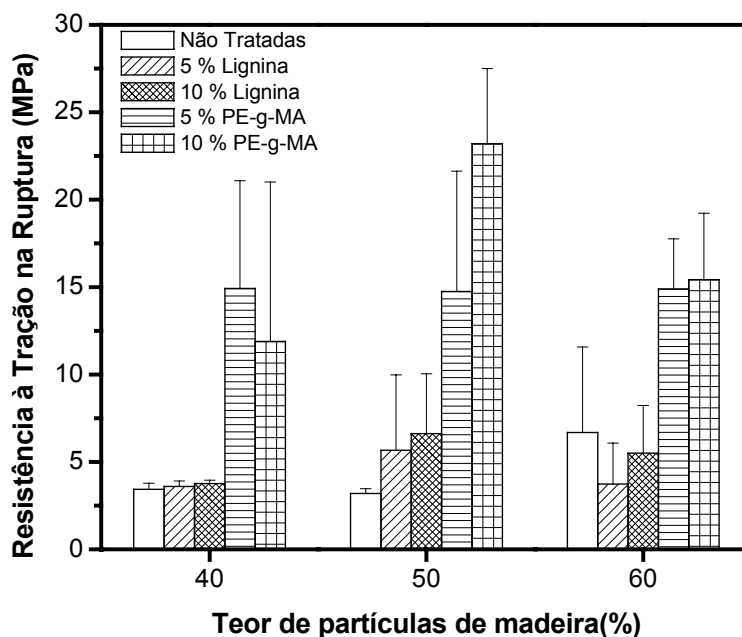
**Tabela 12** – Propriedades mecânicas do ensaio de tração na ruptura dos compósitos

Amostra	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)									
	Partículas de madeira tratadas com agente compatibilizante									
PM/PEBDrec	0 <sup>a</sup>		5% Lignina		10% Lignina		5% PE-g-MA		10% PE-g-MA	
40/60	3,4	±0,3	3,6	±0,31	3,8	±0,2	14,9	±6,2	11,9	±9,1
50/50	3,2	±0,3	5,7	±4,3	6,6	±3,4	14,8	±6,9	23,2	±4,3
60/40	6,7	±4,9	3,7	±2,3	5,5	±2,7	14,9	±2,9	15,4	±3,8

0<sup>a</sup> as partículas de madeira não foram tratadas com nenhum tipo de agente compatibilizante

A Figura 12 mostra o gráfico de resistência à tração na ruptura dos compósitos em função do teor de partículas e do tipo de agente compatibilizante. Foi possível observar que houve um ligeiro aumento desta propriedade, levando em consideração o desvio padrão, nos compósitos com as partículas tratadas com PE-g-MA.

Com relação aos compósitos com partículas tratadas com lignina, pode-se observar que não houve variação significativa, também levando em consideração o desvio padrão. Como não houve deformação significativa, não foi possível medir o módulo para este ensaio.



**Figura 12** - Tensão na ruptura em função do teor de partículas de madeira e dos tipos de agentes compatibilizantes

#### 4.3.6. Caracterização mecânica por flexão

O ensaio teve o objetivo de calcular o módulo de flexão ou módulo de elasticidade dos compósitos com a variação da proporção de partículas de madeira e do tipo de agente compatibilizante.

Através deste ensaio (Anexo VI) obteve-se o módulo de flexão para o PEBDrec puro (1.457 MPa  $\pm$ 191,2). Os compósitos apresentaram valores de módulo mostrados na Tabela 13 bem mais altos comparados com o valor do módulo do PEBDrec conferindo uma maior resistência à flexão desses materiais.

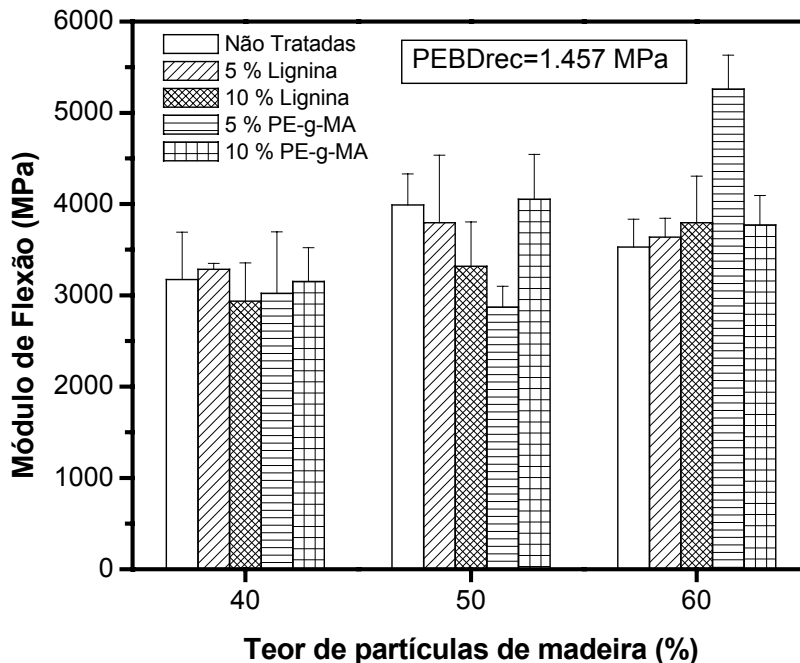
**Tabela 13** – Módulo de flexão dos compósitos

Amostra	Módulo de Flexão (MPa)				
	Partículas de madeira tratadas com agente compatibilizante				
PM/PEBDrec	0 <sup>a</sup>	5% Lignina	10% Lignina	5% PE-g-MA	10% PE-g-MA
40/60	3.173,6 $\pm$ 519,1	3.284,6 $\pm$ 65,6	2.935,7 $\pm$ 420,7	3.022,4 $\pm$ 673,7	3.152,6 $\pm$ 369,6
50/50	3.989,6 $\pm$ 341,5	3.796,1 $\pm$ 740,7	3.319,0 $\pm$ 485,5	2.872,0 $\pm$ 228,4	4.054,0 $\pm$ 490,1
60/40	3.528,5 $\pm$ 305,8	3.638,0 $\pm$ 206,1	3.796,1 $\pm$ 510,4	5.260,8 $\pm$ 370,8	3.770,7 $\pm$ 322,9

0<sup>a</sup> as partículas de madeira não foram tratadas com nenhum tipo de agente compatibilizante

A Figura 13 mostra o gráfico de módulo de flexão destes materiais. Foi possível observar que os valores de módulo de flexão sofreram um ligeiro aumento para todas as amostras com o aumento do teor de partículas. Como esperado, observações similares foram reportadas por ARBELAIZ *et al.*, (2005) onde o módulo de flexão aumenta com o aumento do teor da fibra. No entanto, o aumento da proporção de partículas de madeira para (60/40) acarreta em um ligeiro decréscimo desses valores quando comparados a composição (50/50), com exceção das partículas tratadas com 5% de PE-g-MA. Esse resultado, muito provavelmente, é ocasionado pela influência da composição das

misturas. O aumento da quantidade de partículas de madeira leva à diminuição da homogeneidade entre a matriz e a fase dispersa. Esses resultados corroboram com os resultados da espectrometria de NMR  $^1\text{H}$ , onde a maioria dos compósitos apresentou somente dois domínios de valores de tempo de relaxação menores do que os apresentados pela matriz polimérica.



**Figura 13** - Módulo de flexão dos compósitos em função do teor de partículas de madeira e dos tipos de agentes compatibilizantes

#### 4.3.7. Absorção de Água

A Figura 14 mostra que compósitos de composição (60/40) absorveram maior quantidade de água em relação às outras composições, devido à maior quantidade de partículas de madeira, pois a celulose possui um caráter polar.

Também pode ser observado que os compósitos nos quais as partículas de madeira foram tratadas com lignina absorveram maior quantidade de água em relação às tratadas com PE-g-MA. Esse comportamento foi verificado para todas as composições, pois a lignina utilizada neste trabalho apresenta um caráter um pouco mais polar do que a lignina isolada diretamente das fibras ou das partículas da madeira.

Compósitos com partículas tratadas com PE-g-MA absorveram menor quantidade de água, quando comparados com compósitos com partículas não-tratadas. Por outro lado, compósitos com partículas de madeira tratadas com lignina absorveram maior quantidade de água em relação aos compósitos de partículas não-tratadas, o que não foi observado por ROZMAN *et al.*, (2000), pois o caráter polar da lignina contribuiu para a formação de possíveis ligações de hidrogênio entre lignina e a água. ROZMAN *et al.*, (2000) utilizaram uma lignina isolada diretamente das fibras ou de partículas da madeira, as quais resultou em compósitos de menor afinidade pela água.

Comparando as composições (40/60) e (50/50) dos compósitos com partículas tratadas com 5 e 10% de PE-g-MA e lignina, pode-se observar que não houve variação significativa na absorção de água. No entanto, para a composição de (60/40) com partículas tratadas com 10% de PE-g-MA, observou-se uma diminuição na absorção de água. Neste caso, a estrutura química PE-g-MA (polietileno de alta densidade) teve uma maior influência, recobrando melhor as partículas de madeira.

#### **4.3.7.1. Efeito da imersão de água dos compósitos nas propriedades mecânicas**

Depois que as amostras foram imersas em água, na temperatura ambiente por 20 dias, as propriedades mecânicas de tração foram testadas. A Figura 15 mostra o comportamento dos compósitos em relação às propriedades mecânicas de tração (antes e depois da imersão em água). As propriedades mecânicas dos compósitos diminuíram depois de imersos em água. Estes resultados corroboram com GEORGE *et al.*, (1998). Embora CAUFIELD *et al.*, (1999) não tenham observado nenhuma diferença nas propriedades mecânicas entre os compósitos modificados e não-modificados depois de imersos em água. Comparando os compósitos com partículas tratadas com lignina, observou-se que não houve variação significativa antes e após o ensaio de absorção de água. Esse resultado pode estar relacionado com o alto poder higroscópico da lignina, mesmo os corpos de prova terem sido acondicionados apropriadamente antes do ensaio mecânico.

Os compósitos com partículas tratadas com PE-g-MA apresentaram diminuição nos valores de resistência à tração, independentemente das concentrações de PE-g-MA, depois de imersos em água. As moléculas de água podem ter causado uma mudança na estrutura e nas propriedades das partículas, da matriz e da região interfacial, e com isso alterar as propriedades de tração.

#### **4.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

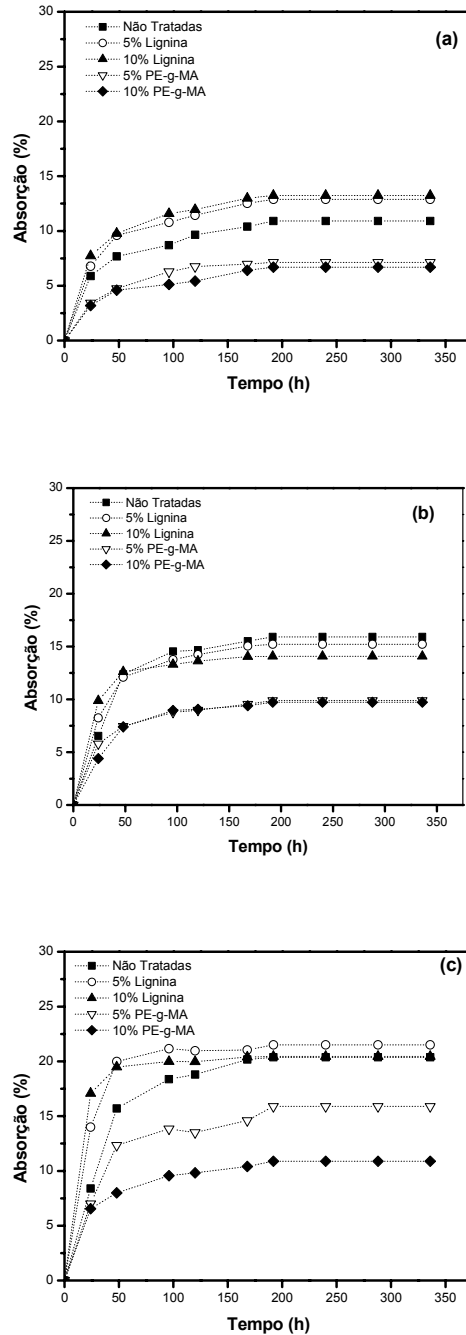
As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos compósitos de partículas de madeira e PEBDrec, com as partículas de madeira não-tratadas e tratadas com lignina e PE-g-MA são apresentadas nas Figuras 16 - 20. Foi visualizado nas micrografias onde as partículas não sofreram tratamento (Figura 16 (a), (b) e (c)) que o compósito com maior proporção de PEBDrec proporcionou um maior encobrimento das partículas de madeira, entretanto o aumento da proporção dessas partículas acarretou em uma mistura mais heterogênea. A falta de um agente compatibilizante pode ter causado uma pobre adesão interfacial entre a matriz polimérica e fase dispersa.

As Figuras 17 e 18 mostram as micrografias dos compósitos com partículas de madeira tratadas com 5 e 10% de lignina, respectivamente. Pode-se observar pelo SEM que a utilização da lignina como agente compatibilizante não causou grande influência para melhoria da adesão entre a matriz polimérica e a carga, em nenhuma composição, mesmo utilizando uma concentração maior de lignina.

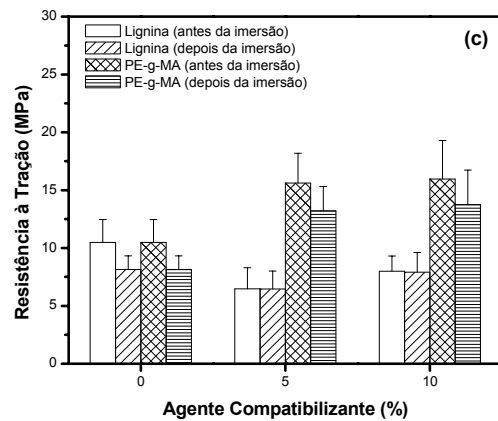
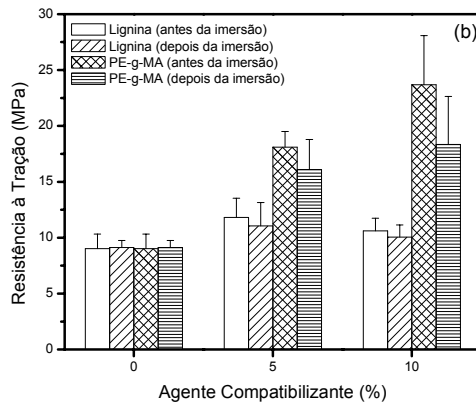
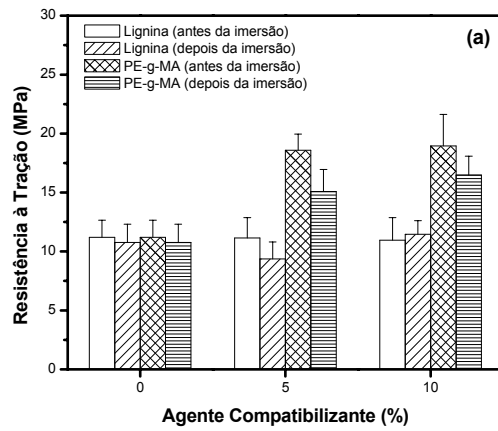
As Figuras 19 e 20 mostram as micrografias dos compósitos com partículas de madeira tratadas com 5 e 10% de PE-g-MA, respectivamente. Pode-se observar que o PE-g-MA atuou como agente compatibilizante melhorando a adesão interfacial entre a carga e matriz polimérica, quando comparados com as micrografias dos compósitos de partículas de madeira não-tratadas e tratadas com lignina. A presença do PE-g-MA na

concentração de 10%, atuando como agente compatibilizante acarretou numa melhor adesão entre a fase dispersa e a matriz polimérica.

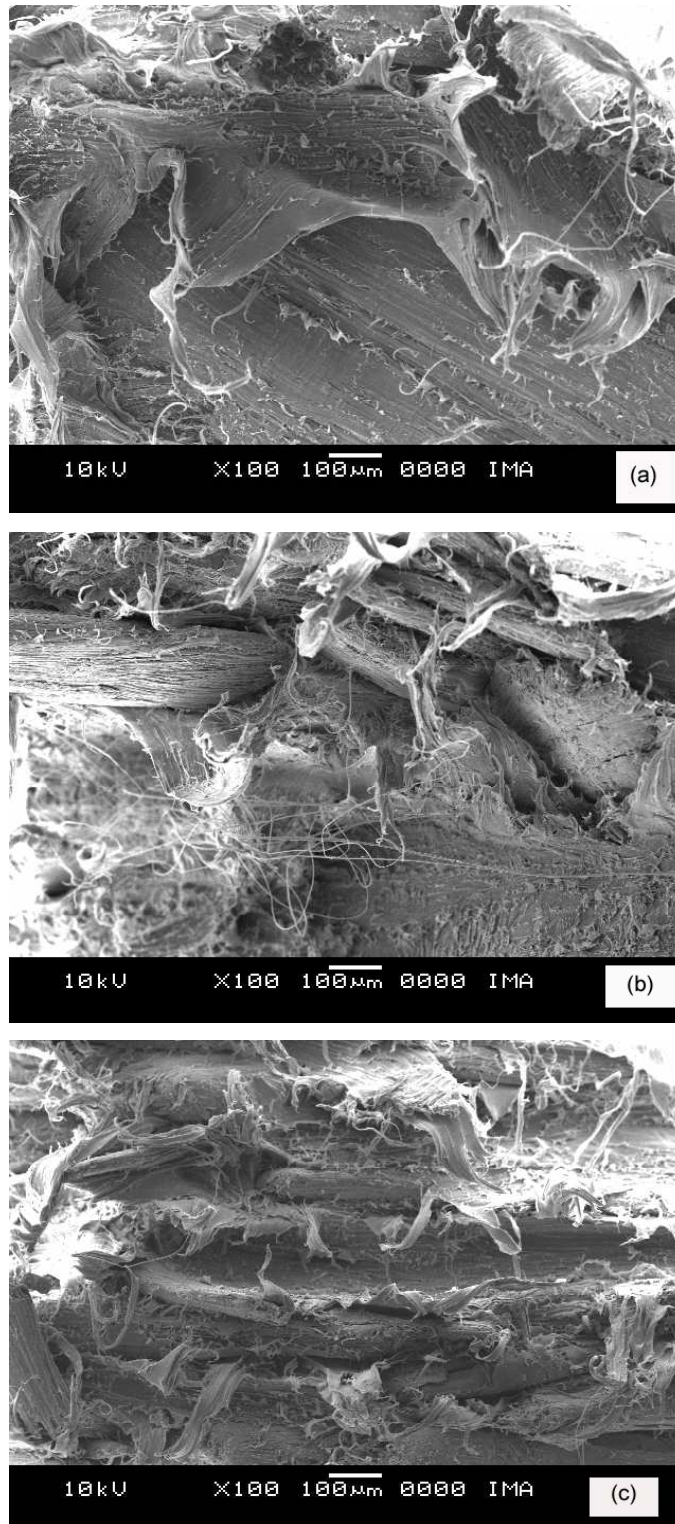
Os resultados observados pelo SEM comprovam a melhoria da adesão interfacial entre os componentes do compósito (PM/PEBDrec) com a utilização de PE-g-MA como agente compatibilizante, corroborando com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.



**Figura 14** - Absorção de água em função do tempo de imersão para compósitos: 40/60 (a), 50/50 (b) e 60/40 (c), com as partículas não-tratadas e tratadas

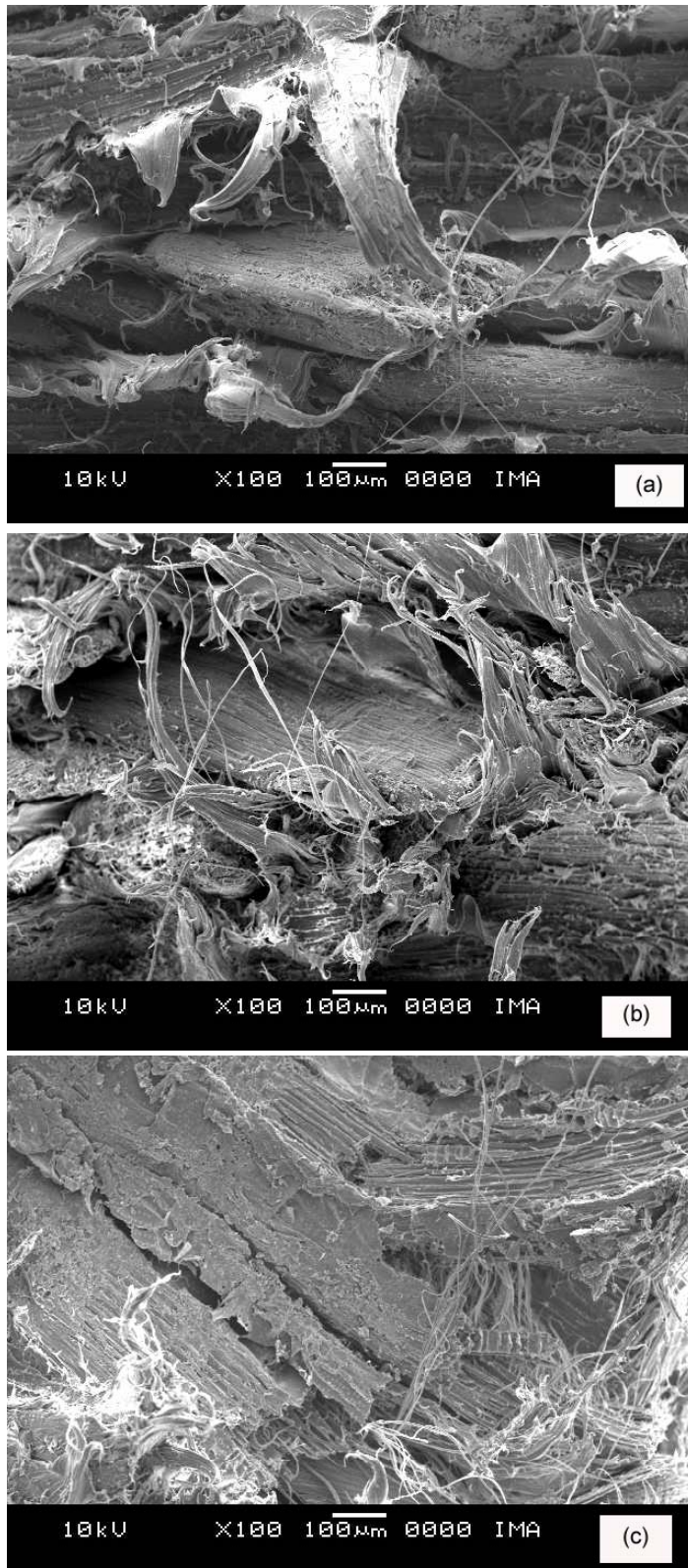


**Figura 15** - Variação da resistência de tração dos compósitos: 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c) em função do tempo de imersão

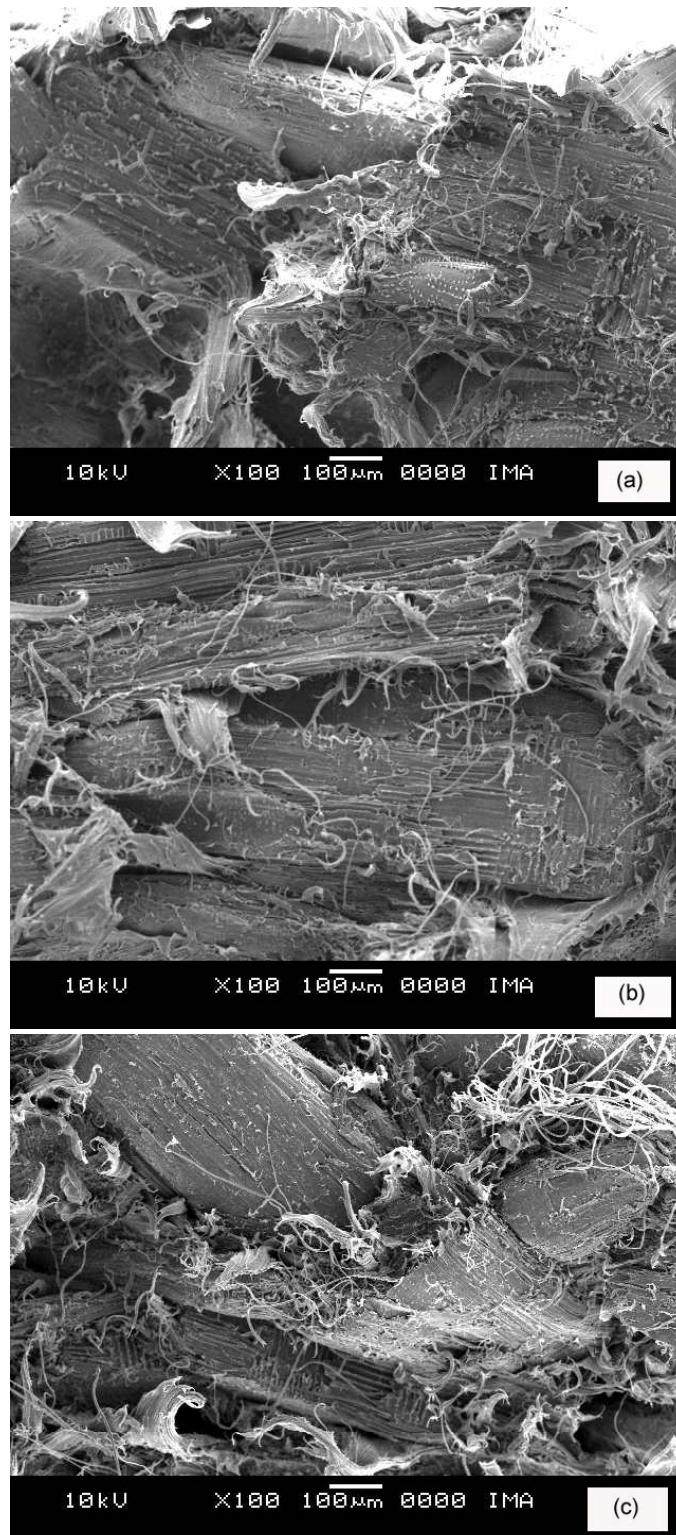


**Figura 16** - Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira sem tratamento, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c)

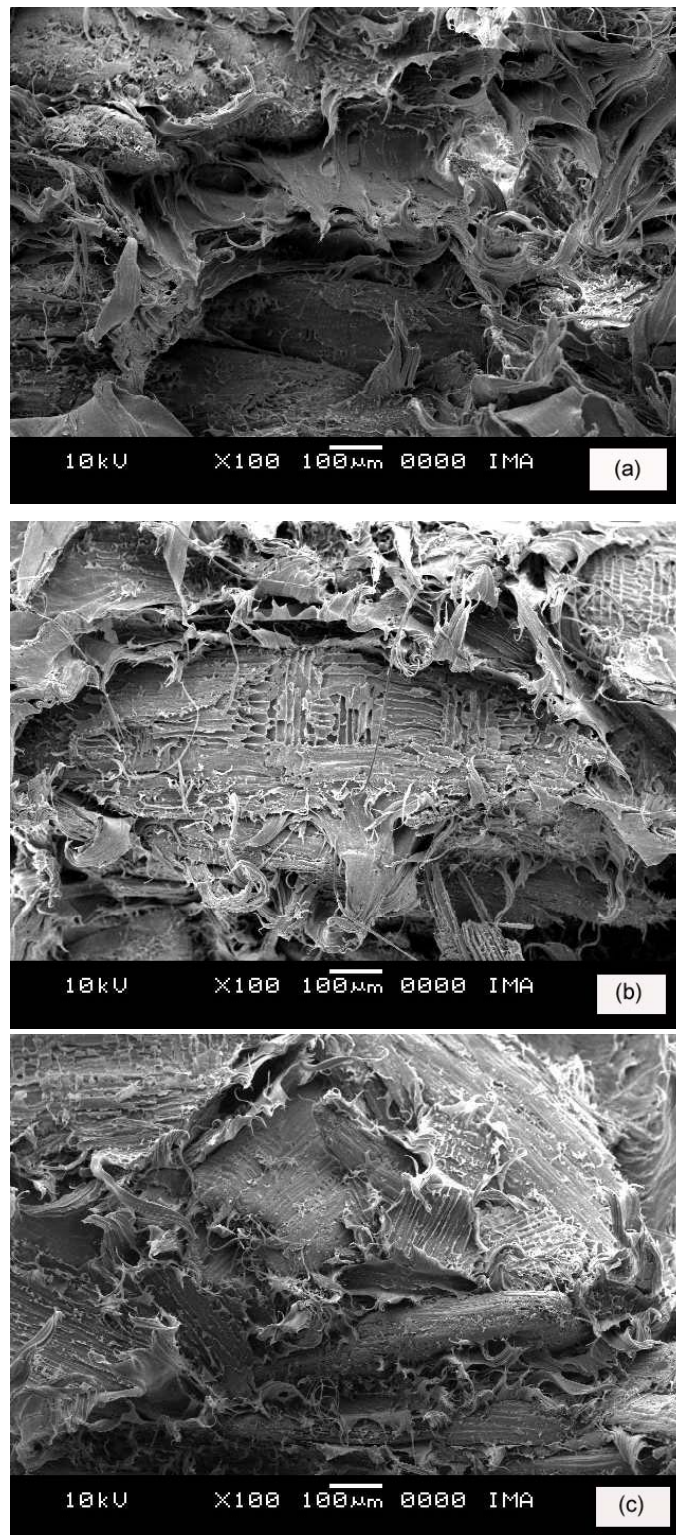




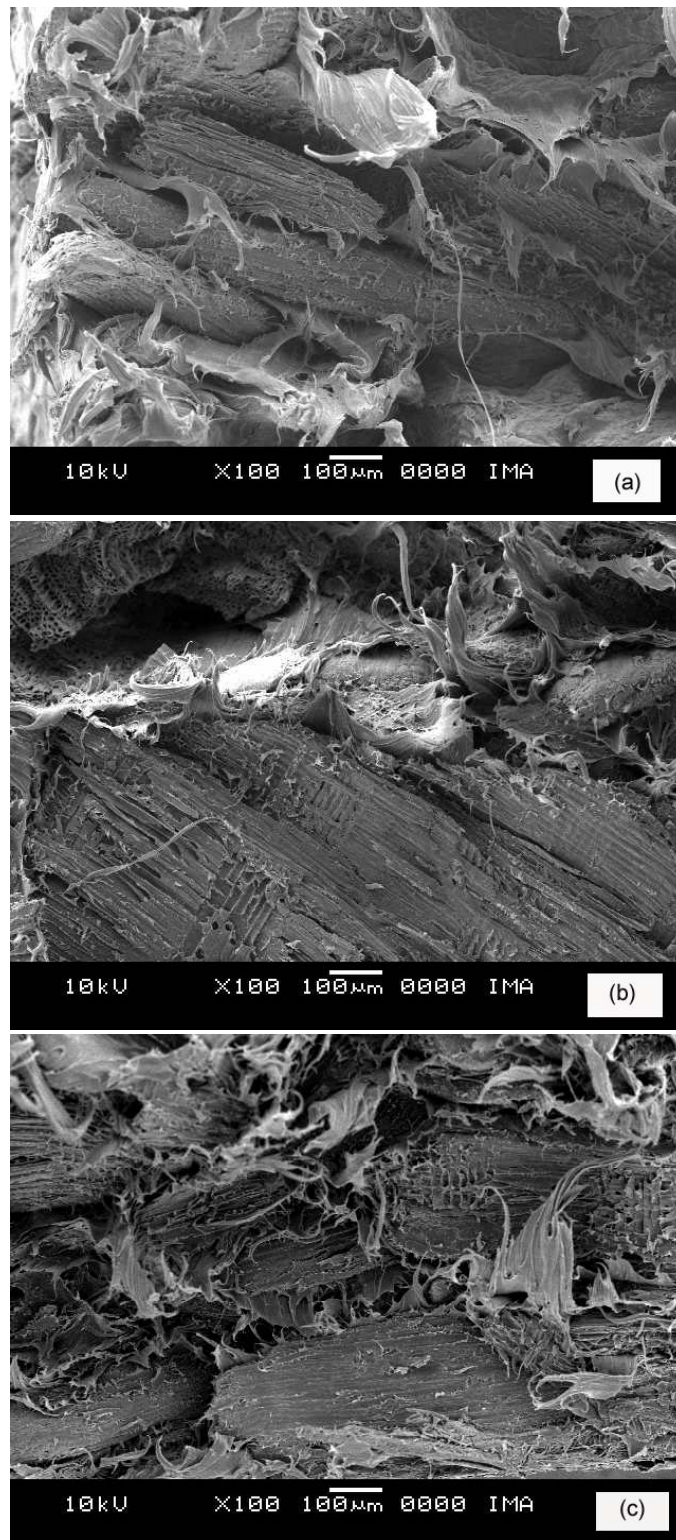
**Figura 17** - Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 5% de lignina, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c).



**Figura 18** - Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 10% de lignina, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c)



**Figura 19** - Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 5% de PE-g-MA, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c)



**Figura 20** - Micrografias dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 10% de PE-g-MA, 40/60 (a); 50/50 (b) e 60/40 (c)

## 5. CONCLUSÕES

- Foi possível observar que o PE-g-MA atuou como um bom agente compatibilizante entre a matriz e a carga desses materiais, provocando uma melhora nas propriedades mecânicas.
- O lignossulfonato de amônio, por ser um tipo de lignina modificado, não contribuiu muito para melhoria da adesão interfacial dos compósitos, devido a sua alta polaridade, comprometendo a interface e ocasionando uma diminuição na resistência das propriedades mecânicas.
- Os compósitos onde as partículas foram tratadas com PE-g-MA absorveram menor quantidade de água, podendo concluir que a estrutura química do PE-g-MA teve uma maior influência, recobrando melhor as partículas de madeira, quando comparados com os tratados com lignina e não tratados.
- Os resultados observados pelo SEM comprovam a melhoria da adesão interfacial entre os componentes do compósito (PM/PEBDrec), quando utiliza-se o PE-g-MA como agente compatibilizante, corroborando com os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

## 6. SUGESTÕES

- Realizar um estudo, variando-se o tamanho das partículas de madeira utilizadas na confecção de compósitos.
- Utilizar a resina melamina-formol como matriz na obtenção dos compósitos e comparar os resultados com os obtidos neste trabalho.
- Modificar o lignossulfonato de amônio, obtido no processo de polpação, tornando-o mais qualificado (pureza) para atuar como agente compatibilizante em compósitos poliméricos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, R.; SAXENA N.S.; SHARMA K.B.; THOMAS S. & SREEKALA M.S. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Materials Science & Engineering*, A277, p. 77-82, 2000.
- AHN, T. O.; HONG, S. C.; JEONG, H. M.; KIM, J. H. Nylon 6-polyethersulfone-nylon 6 block copolymer: synthesis and application as compatibilizer for polyethersulfone/nylon 6 blend. *Polymer*, v. 38, p. 207, 1997.
- ALEXY, P.; KOSIKOVA, B.; PODSTRANKA, G. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. *Polymer*, v. 41, n. 13, p. 4901-4908, 2000.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for polyethylene plastics molding and extrusion materials, ASTM 1248, 1989.
- ARBELAIZ A., FERNÁNDEZ B., RAMOS J. A., RETEGI A., LLANO-PONTE R., MONDRAGON, I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. *Composites Science and Technology*, v. 65, p.1582-1592, 2005.
- AVELLA, M; BOZZI, C.; dell'EBRA, R., FOCHER, B.; MARZETTI, A.; MARTUSCELLI, E. *Angew. Makromole. Chem.*, v. 149, p. 223, 1995.
- BERTRAM, H. C.; KARLSSON, A. H.; RASMUSSEN, M.; PEDERSEN, O. D.; DONSTRUP, S. D.; ANDERSEN, H. J. Original of multiexponential T<sub>2</sub> relaxation in muscle myowater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, p. 3092-3100, 2001.
- BIKIARIS, D.; PANAYIOTOU, C. *J Appl Polym Sci*, v. 70, p. 1503, 1997.
- BILLMEYER, F. W. J. Textbook of Polymer Science. USA: Wiley-Interscience, 1984.
- BLEDZKI A.K. & GASSAN J. The influence of fibre-surface treatment on the mechanical properties of jute polypropylene composites. *Composites: Part A*, p.1001-1005, 1997.
- BLEDZKI, A.K.; NOWACZEK, W. Identification of plastics in waste materials for their recycling, *Polimery Tworzwa Wielkozasteczkowe*, v.11, 1993.
- BOHN, A.R., SZÜCS, C.A. Influência da espessura dos anéis de crescimento no comportamento mecânico dos elementos de madeira laminada colada. In: Encontro brasileiro em madeiras e em estruturas de madeira, 5, 1995, Belo Horizonte. Anais Belo Horizonte:EEUFMG; CEFET; IBRAMEN, 1995a. v.1. p. 579-586.
- BRITO, E. O. A viabilidade de utilização de espécies de Pinnus para a produção de chapas de composição estruturais “wafeboards”. Curitiba, 1984. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de ciências agrárias.
- BROUWER W.D. Natural fibre composites: Where can flax compete with glass? *Sampe J*, v. 36, p. 18-23, 2000.
- CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- CANCHÉ-ESCAMILLA G., CAUICH-CUPUL J.I., MENDIZÁBAL E., PUIG J.E., VÁSQUEZ –TORRES H., HERERA-FRANCO P.J. *Composites: Part A*, v. 30, p. 349-359, 1999.

- CANTERO G.; ARBELAIZ A.; LLANO-PONTE R.; MONDRAGON I. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/ polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1247-1254, 2003.
- CARASCHI, J.C. Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de cana-de-açúcar. Tese de Doutorado, São Carlos – SP, Universidade de São Paulo – USP, p. 1-26, 1997.
- CAUFIELD, D.F.; FENG, D.; PRABAWA, S.; YOUNG, R.A.; SANADI, A.R. Interphase effects on the mechanical and physical aspects of natural fibre composites. *Angew. Makromol. Chem.*, v. 272, p. 57-64, 1999.
- CHUAI, C.; ALMDAL, K.; POULSEN, L.; PLACKETT, D. Conifer fibres as reinforcing materials for polypropylene-based composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 80, p. 2833-2841, 2001.
- CORREIA C.A.; FONSECA N.P.C.; NEVES S.; RAZZINO C.A.; HAGE E.J. Compósitos termoplásticos com madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n° 3, p. 154-165, 2003.
- COSTA T.H.S.; CARVALHO D.L.; SOUZA D.C.S.; COUTINHO F.M.B.; PINTO J.C.; KOKTA B.V. Statistical experimental design and modeling of polypropylene-wood fibre. *Composites. Polymer Testing*, v. 19, p. 419, 2000.
- COUTINHO F.M.B. & COSTA T.H.S. Performance of polypropylene-wood fibre composites, *Polymer Testing*, v. 18, p. 581, 1999.
- COUTINHO F.M.B.; COSTA T.H.S.; CARVALHO D.L.; GORELOVA M.M.; DE SANTA MARIA, L.C. Thermal behaviour of modified wood fibres. *Polymer Testing*, v. 17, p. 299, 1998.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- DE BRUIJN S.J.C.M. Natural fibre mat thermoplastic products from a processor's point of view. *Applied Composites Materials*, v. 62, p. 415-420, 2000.
- DOAK K.W. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Ethylene Polymers, 2<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons, v. 6, 383, 1964.
- FELIX J.M. & GATENHOLM P. The Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibres and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, p. 609-620, 1991.
- FLORESTA BRASIL. As florestas brasileiras. Disponível em: <<http://www.florestabrasil.com.br/florplant.htm>>. Acesso em: 25 julho 2001.
- FORLIN, F.J. & FARIA, J.A.F. Considerações sobre reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 1, p. 1-10, São Carlos, 2002.
- FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. (Eds) - Natural polymers and agrofiber based composites, Embrapa Instrumentação Agropecuária, S.Carlos, SP, 2000.
- GEORGE, J.; BHAGAWAN, S.S.; THOMAS, S. Effects of environment on the properties of low-density polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre. *Composites Science Technology*, v.58, p. 1471-1485, 1998.
- GLASSE, W. Lignin. In: CASEY J.P, editor. Pulp and paper, p. 39, 3<sup>a</sup> edição, 1981.
- GLASSER WG & SARKANEM S. Lignin: properties and materials. ACS Symposium series 398, Whashington, DC: American Chemical Society, 1989.



- GLASSER WG, NORTHEY RA, SCHULTZ TP. Lignin: historical, biological and materials perspectives. ACS symposium series 742, 2000.
- GROSSELINK R.J.A.; SNIJDER M.H.B.; KRANEMBARG A.; KEIJERS E.R.P.; DE JONG E.; STIGSSON L.L. Characterisation and application of NovaFibre, *Industrial Crops and Products*, v.20, p. 191-203, 2004.
- HADJICHRISTIDIS, N., LOHSE, D.J. & MENDELSON, R.A. Well-defined, model long chain branched polyethylene. *Macromolecules*, v. 33, p.2424 – 2436, 2000.
- HARRIS, R.K. Recent advances in solid-state NMR. In: Magnetic resonance in food science, WEBB, G. A.; BELTON, P. S.; GIL, A. M.; DELGADILLO, I. (ed); Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 3-16, cap. 1, 2000.
- HORIUCHI, S.; MATCHARIYAKUL, N.; YASE, K.; KITANO, T.; CHOI, H. K.; LEE, Y. M. Compatibilizing effect of maleic anhydride functionalized SEBS triblock elastomer through a reaction induced phase formation in the blends of polyamide6 and polycarbonate: 2. Mechanical properties. *Polymer*, v. 38, p. 59, 1997.
- HULL D. An Introduction to composites materials, Cambridge University Press, New York, p. 37-42, 1981.
- ICHAZO M.N.; ALBANOC.; GONZÁLEZ J.; PERERA R. e CANDAL M.V . Polypropylene/wood flour composites:treatments and properties. *Composite structures*, v. 54, p. 207-214, 2001.
- JONES F.R. Handbook of Polymer-fibre composites. Longman Scientific & Technical, Essex, Inglaterra, 1994.
- JOSEPH P.V., JOSEPH K., THOMAS S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fibre-reinforced polypropylene composites. *Composites of Science and Technology*, v. 59, n. 11, p. 1625-1640, 1999.
- KARMAKER A.C. & YOUNGQUIST J.A. Injection moulding of polypropylene reinforced with short jute fibres. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, p. 1147-1151, 1996.
- KARMAKER, A. & SCHENEIDER, J. J. *Mater. Science Letters*, v.15, p. 201, 1996.
- KARNANI R.; KRISHNAN M.; NARAYAN R. Bio-fibre reinforced polypropylene composites. *Polymer Eng. & Sci.*,v. 7, n. 2, p. 476-483, 1997.
- KAZAYAWOKO M.; BALATINECZ J.J.; MATUANA L.M. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfibre-polypropylene composites. *J. Matl. Sci.*, v. 34, p. 6189-6199, 1999.
- KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J.J.; WOODHAMS, R.T. Difuse relectance fourier transform infrared spectra of wood fibres treated with maleated polypropylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 66, p. 1163-1173, 1997.
- KEENER, T.J.; STUART, R.K.; BROWN, T.K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites: Part A* v. 35, p. 357-362, 2004.
- KLASNJA B. & KOPITOVIC S. Lignin-phenol-formaldehyde resins as adhesives in the production of plywood. *Holz Roh- Werkstoff*, v. 50, p. 282-285, 1992
- KOKTA B.V., RAJ R.G., DANEALT C. *Polymer- Plast Technology Engineering*, v. 28, p. 247-249, 1989.
- KOSIKOVÁ B.; DEMIANOVÁ V.; KACURÁKOVÁ M. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 47, p. 1065-1073, 1997.
- LA MANTIA, F.P. Recycling of Heterogeneous Plastics Wastes. *Polymer Degradation and Stability*, v. 37, p.145-148, 1992.

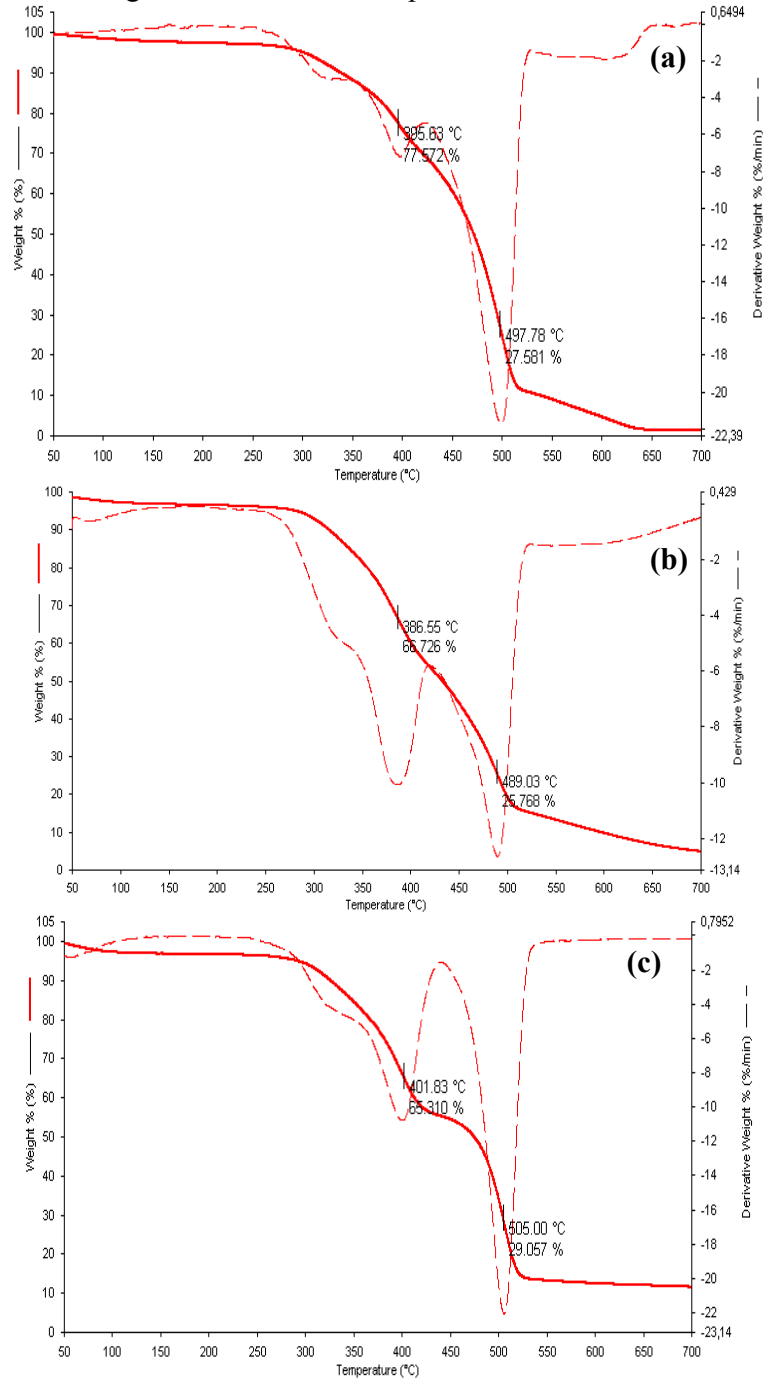
- LEÃO A.L., TAN I.H., CARASCHI J.C. Curaua Fibre – A tropical natural fibre from Amazons potential and applications in composites. Em: International Conference on Advanced Composites, Hurghada-Egypt, p. 15-18, 1998.
- LEÃO, A.L.; TAN, I.H. Potential of municipal solid waste (MSW) as a source of energy in São Paulo: its impact on CO<sub>2</sub> balance. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, n. 1, p. 83, 1998.
- LIANG, G.; XU, J.; BAO, S.; XU, W. Polyethylene/maleic anhydride grafted polyethylene/organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, p. 3974–3980, 2004.
- LIN R.; WHITE R.L. Effect of Catalysis Acidity and HZSM-5 Channel volume on the catalytic cracking of polyethylene, *Journal. of Applied. Polymer. Science*, v. 58, p.1151-1159, 1995.
- LIN, SY & LEBO, JrSE, Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, New York: Wiley, v.4, 1995.
- LORA, J. H.; WO C. F.; PYE E. K.; BALATINECZ J. J. Characteristics and potential applications of lignin produced by an organosolv pulping process. Em: Lignin: properties and materials, ed. GLASSER N.G. & SARKANEN.S. ACS Symposium Series 397, p. 312-323, 1989.
- LU, J. Z.; WU, Q.; NEGULESCU, I. I.; Wood-fibre/high-density-polyethylene composites: coupling agent performance. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, p. 93–102, 2005.
- LU, J.Z.; WU, Q.; NEGULESCU, II. The influence of maleation on polymer adsorption and fixation, wood surface wettability, and interfacial bonding strength in wood-PVC composites. *Wood fibre Science*, v. 34, n. 3, p. 434-459, 2001.
- MAGLIO, G.; PALUMBO, R. - The role of interfacial agents in polymer blends. Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties. New York, Plenum Press, v.2, p. 41, 1984.
- MARKOVICH, N.E.; ARANGUREN, M.I.; REBOREDO, M.M. Some aspects related to the processing of natural fibre/polymer composites. In: *Proceedings of the Natural Polymers and Composites IV*, p. 416-421 São Pedro, SP. (2002).
- MARTINS, F.A.; SUAREZ, J.C.M.; MANO, E.B. Produtos poliolefinicos reciclados com desempenho superior aos materiais virgens correspondentes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 27-32, Out/Dez, 1999.
- MARTON J., Em: *Lignins*, SARKENEN K. V. & LUDWIG C. H.(Eds.), Wiley Interscience, New York, USA, , p.639-695, 1971.
- MIECK, K.P.; NECHWATAL, A.;KNOBELSDORF, C. *Angew. Makromole. Chem.*, v. 37, 225, 1995.
- MOHANTY A.K., MISRA M., HINRICHSSEN G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromolecules Materials Engineering*, v. 24, n. 1, p. 276-277, 2000.
- MOHD I.Z.A., AMINULLAH A., ISMAIL H., ROZMAN H.D. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, p. 2189-2203, 1998.
- MYERS G.E., CHAHYADI I.S., COBERLY C.A., ERMER D.S. *Int. J. Polym. Mater.*, p. 15-21, 1991.

- NOTEBORN, H. P.J. M.; LOMMEN, A.; VAN DER JAGT, R. C.; WESEMAN, J. M.; Chemical fingerprinting for the evaluation of unintended secondary metabolic changes in transgenic food crops. *Journal of Biotechnology*, v. 77, p. 103-114, 2000.
- PAIVA J.M.F & FROLLINI E. Natural fibres reinforced thermoset composites. Em: FROLLINI E., LEÃO A., MATTOSO L.H.C., eds. *Natural Polymers and Agrofibras based Composites*, p. 229-255, 2000.
- PAIVA J.M.F, SILVA S.P., TANAKA I.A., TRINDADE W.G., ANGELUCCI C.A., FROLLINI E. Impact Strength of phenolic matrices reinforced with lignocellulosic material. Em: MATTOSO L.H.C., LEÃO A., FROLLINI E., eds. *Natural Polymers and Composites*, p. 460-468, 2000.
- PEJIS T., VAN H.G.H.M., GARKHAIL S.K., POTT G.T., BAILLIE C.A. Natural-fibre-mat reinforced thermoplastic based on upgrade flax fibres for improved moisture resistance. Em: ECCM-8 conference , Nápolis; p. 119-126, 1998.
- PENTIMALLI, M.; CAPITANI, D.; FERRANDO, A.; FERRI, D.; RAGNI, P. SEGRE, A. L. Gamma irradiation of food packaging materials: an NMR study. *Polymer*, v. 41, p. 2871-2881, 2000.
- PEREIRA, R. A.; MANO, E. B.; DIAS, M. L.; ACORDI, E. B. *Polymer Bulletin*, v. 38, p. 707, 1997.
- PHILIPP P. Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, 2ª Edição, Escola SENAI, v.1, p. 76-91, 1988.
- PUCCIARIELLO R., VILLANI V., BONINI C., D'AURIA M., VETERE T. Physical properties of straw lignin-based polymer blends. *Polymer*, v. 45, n.12, p. 4159-4169, 2004.
- RAJ R.G., KOKTA B.V., GROLEAU G., DANEALULT C. *Polym. Plast. Technol. Eng*, v. 29, n° 4, p. 339, 1990.
- REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, Editora QD, 401, set/2005.
- ROUDAUT, G.; DUSSCHOTEN, D.; AS, H.; HEMMINGA, M. A.; MESTE, M. Mobility of lipids in low moisture bread as studied by NMR. *Journal of Cereal Science*, v. 28, p. 147-155, 1998.
- ROZMAN H.D., TAN K.W., KUMAR R. N., ABUBAKAR A., ISHAK Z. A.M., ISMAIL H. The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fibre- polypropylene composites. *European Polymer Journal* , v. 36, p. 1483-1494, 2000.
- RYDHOLM S.V. Pulping processes. New York, Interscience, v. 1, p. 269, 1965.
- SAILAJA, R. R. N.; CHANDA, M. Use of maleic anhydride-grafted polyethylene as compatibilizer for HDPE-tapioca starch blends: Effects on mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 80, n. 6, p. 863, 2001.
- SANADI A.R.; CAULFIELD D.F.; JACOBSON R.E. Em: Agrofibre thermoplastic composites, paper and composites from Agro-Based Resources. Eds. ROWELL R. M, YOUNG R.A.; ROWELL J.K. Lewis Publishers, Cap. 12, p. 377-401, 1997.
- SANCHEZ, CG. & EXPOSITO ALVAREZ, LA. *Angew Makromol Chem*, 272(1), p. 65-70, 1999.
- SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M.; MANRICH, S. Estudo da influência de resíduos catalíticos na degradação de plásticos reciclados (blenda/HDPE/PP e PET) provenientes de lixo urbano. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 9, n. 4, p. 189-194, 1999.

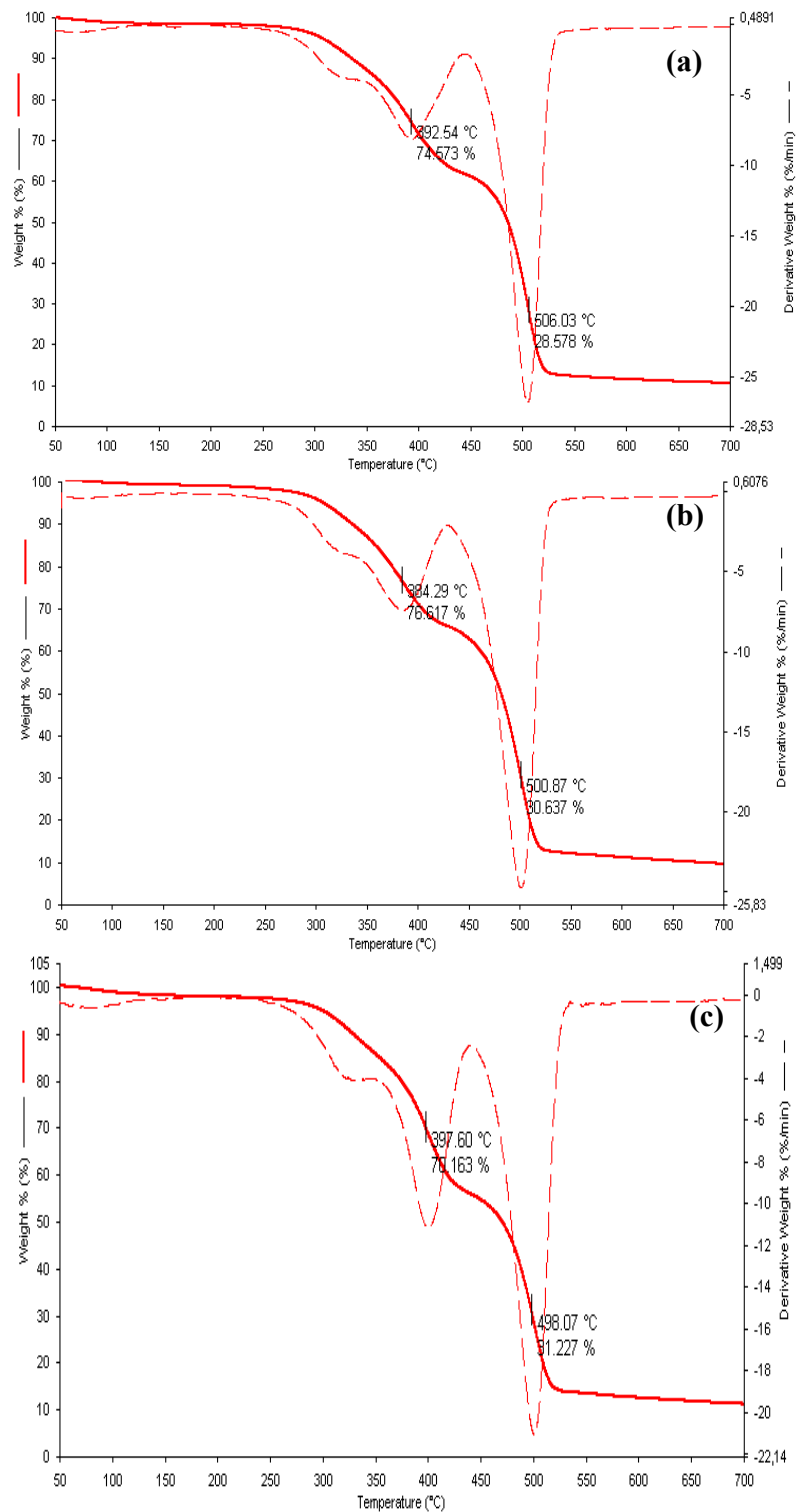
- SARKANEN K.V. & LUDWIG C.H., ed. Lignins: occurrence formation, structure and reactions. New York, John Willey, p. 916, 1971.
- SAVASTANO Jr.H., WARDEN P.G., COUTTS R.S.P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites *Cement & Concrete Composites*, v. 22, n. 5, p. 379-384, 2000.
- SELKE, E.S.; WICHMAN, I. Wood fibre/polyolefin composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, v. 35, p. 321-326, 2004.
- SEPE, M.P. Thermal analysis of polymers. Rapra Review reports, Rep 95, 8, n° 11, p. 3-40, 1997.
- STAEL G.C.; D'ALMEIDA J.R.M.; TAVARES M.I.B.; MENEZES S.M.C. Estudo de Compósitos de bagaço de Cana-de -Açúcar com Copolímero de etileno-Acetato de Vinila (EVA) por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, abr/jun, p. 78-79, 1999.
- STAEL, C.G. Preparação de materiais compósitos de bagaço de cana-de-açúcar e caracterização por propriedades mecânicas e NMR no estado sólido. Tese de Doutorado, Campos de Goytacazes – UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense, p. 4, 1997.
- THOMAS, S. & GROENINCKS, G. Reactive compatibilisation of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by the addition of compatibiliser precursor EPM-g-MA. *Polymer*, v. 40, p. 5799, 1999.
- THYBO, A. K.; BECHMANN, I. E.; MARTENS, M.; ENGELSEN, S. B. Prediction of sensory texture of cooked potatoes using uniaxial compression, near infrared spectroscopy and field <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, v. 23, p. 103-111, 2000.
- TITA S.P.S., PAIVA J.M.F, FROLLINI E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n° 4, p. 228-239, 2002.
- TJONG S.C., XU Y., MENG Y. Composites based on maleated polypropylene and methyl cellulosic fibre: Mechanical and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 72, n. 13, p. 1647-1653, 1999.
- VAN SOEST, J.J.G. Spectroscopy of polysaccharides. In: Chemical and functional properties of food saccharides, TOMASIK, P. (ed); CRC Press, Washington, cap. 3, p. 371-385, 2004.
- WANG, Y.; YEH, F.C.; LAI, S.M.; CHAN, H.C., SHEN H.F. Effectiveness of Functionalized Polyolefins as Compatibilizers for Polyethylene/Wood Flour Composites, *Polymer Engineering And Science*, v. 43, n. 4, p. 933-945, 2003.
- WU J.; YU D.; CHI-MING C.; KIM J.; MAI Y. Effect of fibre pretreatment condition on the interfacial strength and mechanical properties of wood fibre/PP composites. *Journal of Applied. Polymer Science*, v. 76, p. 1000-1010, 2000.
- ZHOU, J. & YAN, F. Effect of Polyethylene-graft-maleic anhydride as a compatibilizer on the mechanical and tribological behaviors of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/copper composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, p. 948-955, 2004.

## ANEXOS

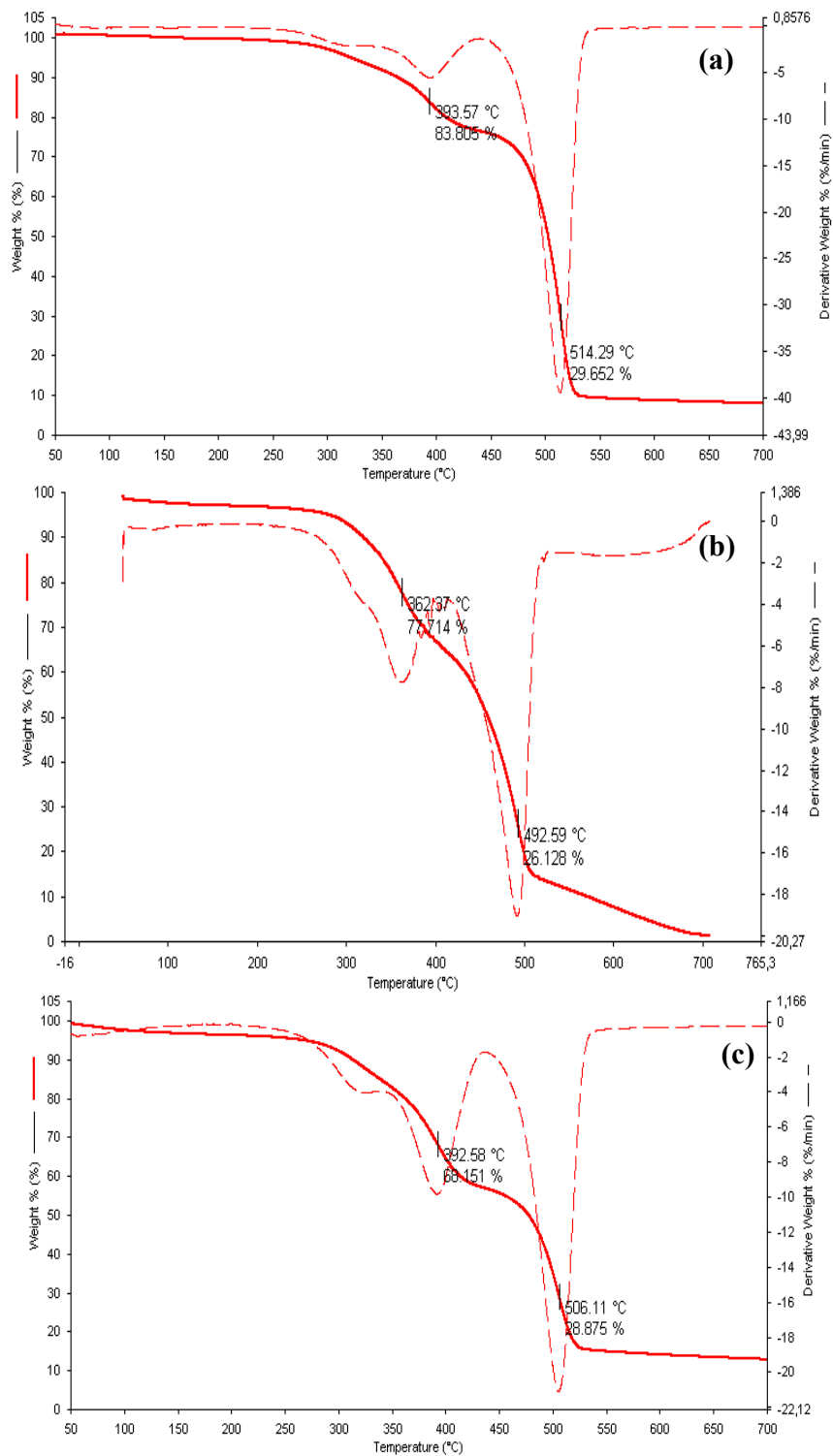
### Anexo I. Curvas termogravimétricas dos compósitos.



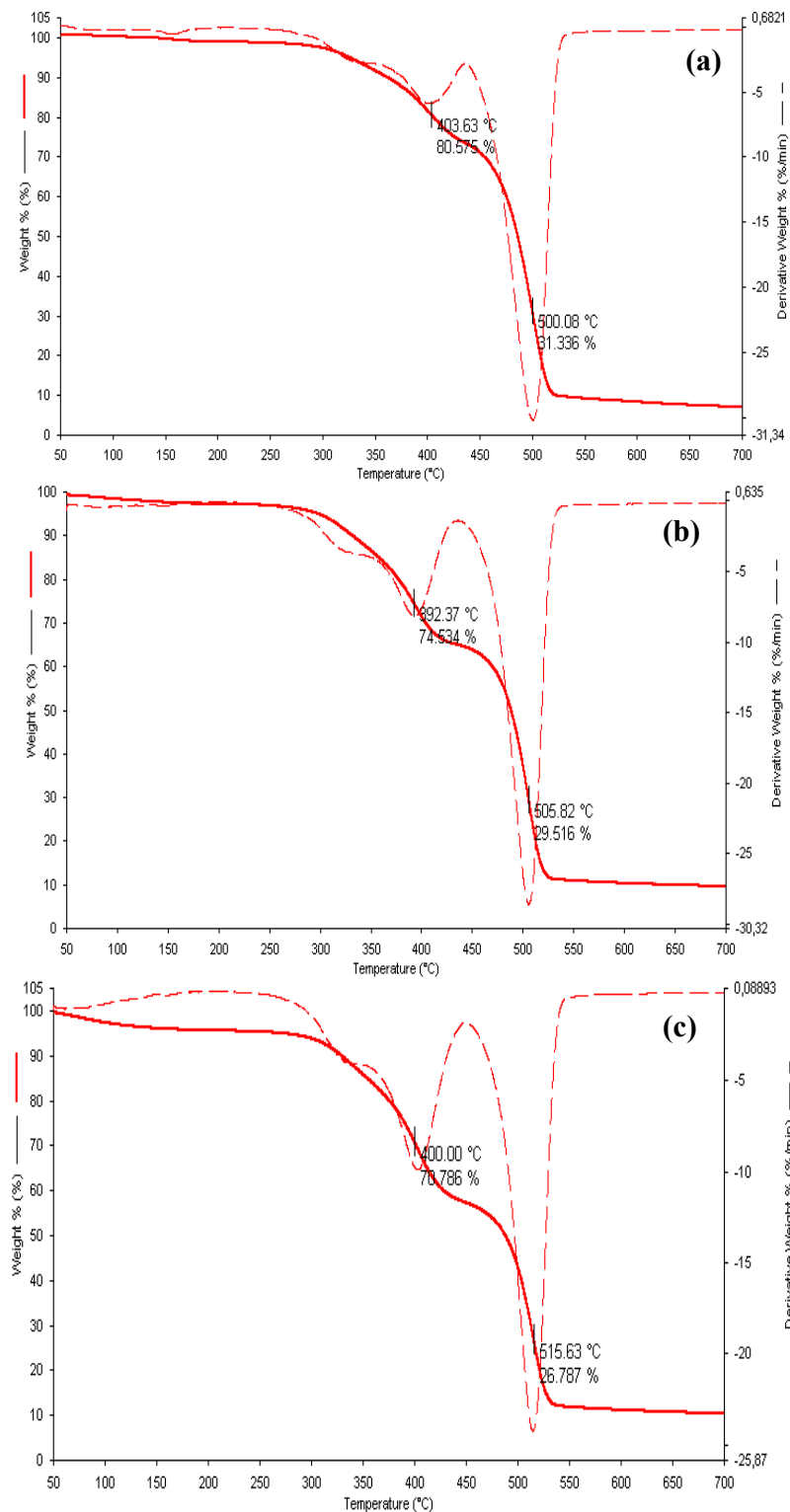
**Figura I.1** - Curvas termogravimétricas dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira não-tratadas: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio



**Figura 1.2** - Curvas termogravimétricas dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 5% de lignina: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio

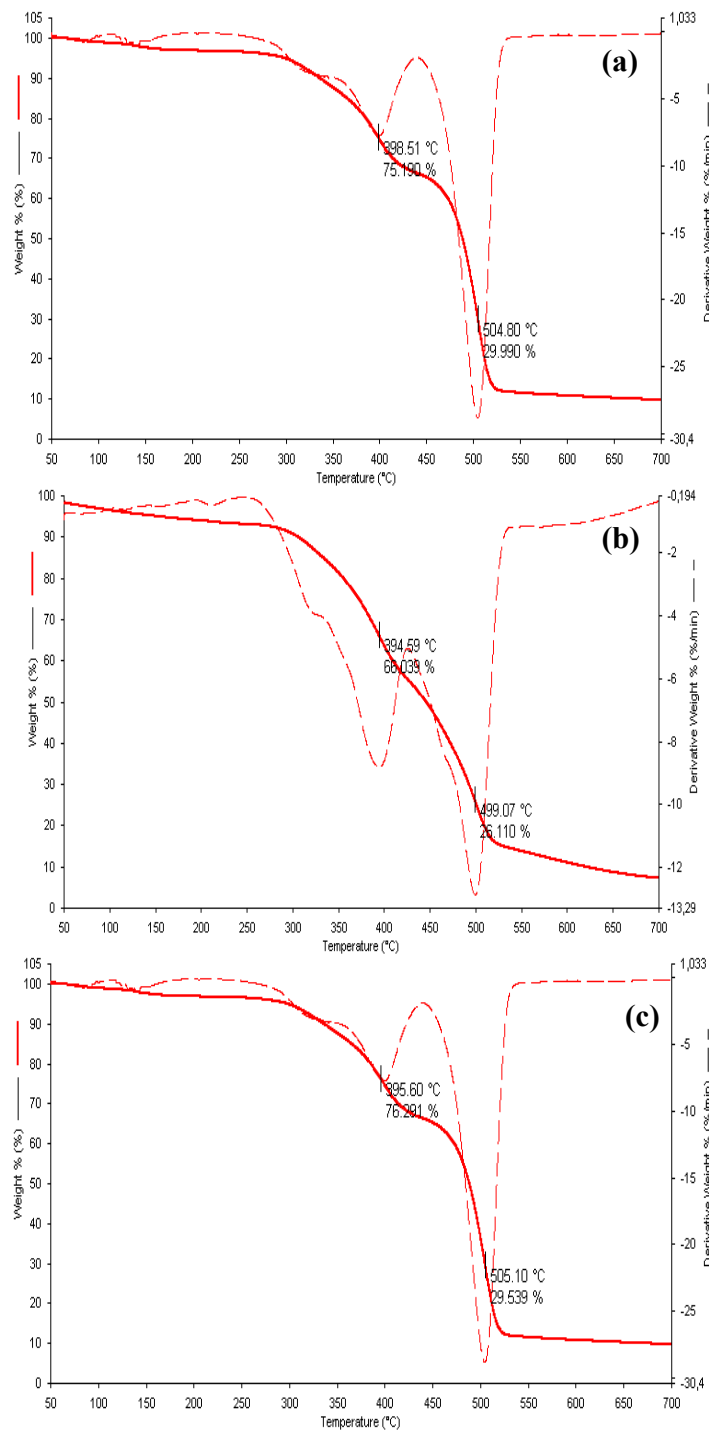


**Figura I.3** - Curvas termogravimétricas dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 10% de lignina: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio



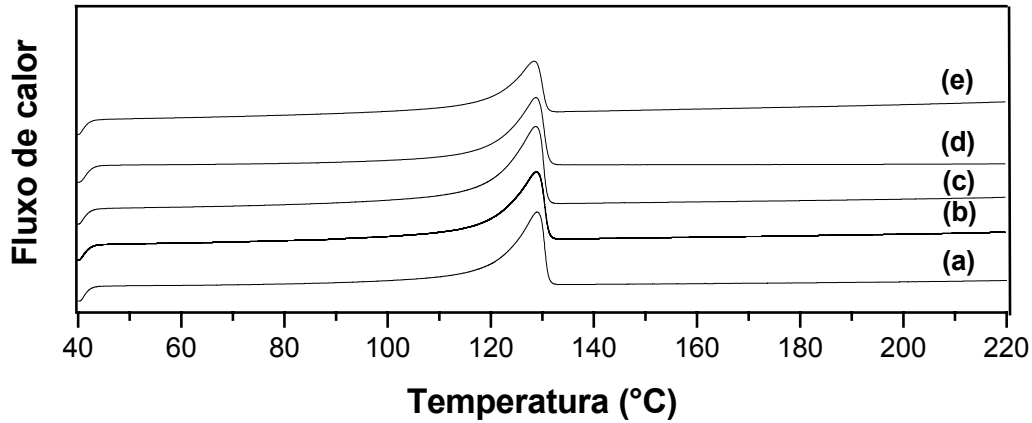
**Figura I.4** - Curvas termogravimétricas dos compostos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 5% de PE-g-MA: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio



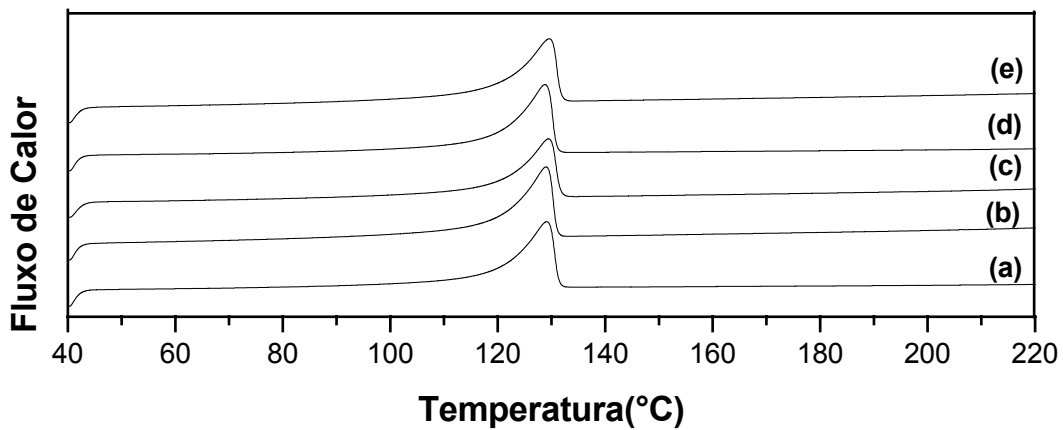


**Figura 1.5** - Curvas termogravimétricas dos compósitos (PM/PEBDrec) com partículas de madeira tratadas com 10% de PE-g-MA: (40/60) (a); (50/50) (b) e (60/40) (c), a razão de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio

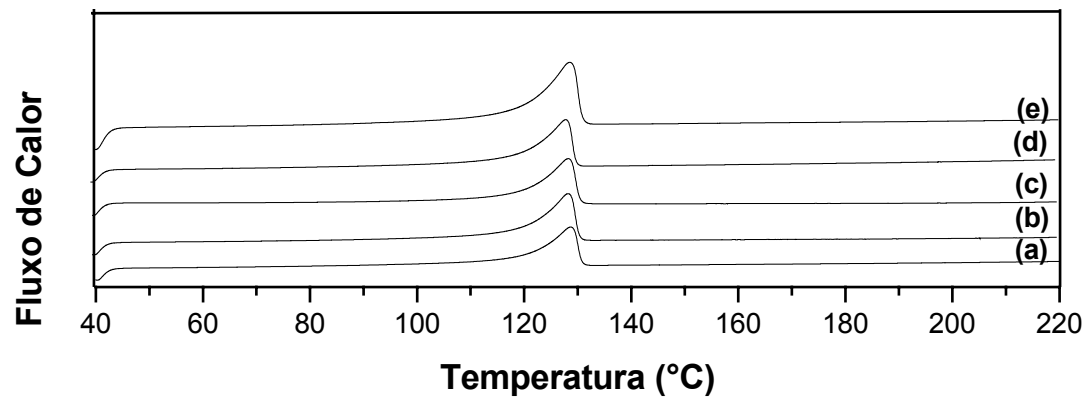
## Anexo II. Curvas de DSC para os compósitos



**Figura II.1** - Curvas de DSC dos compósitos 40/60 com partículas de madeira não-tratadas (a); tratadas com 5% de lignina (b); tratadas com 10% de lignina (c); tratadas com 5% de PE-g-MA (d) e tratadas com 10% de PE-g-MA (e), a razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio

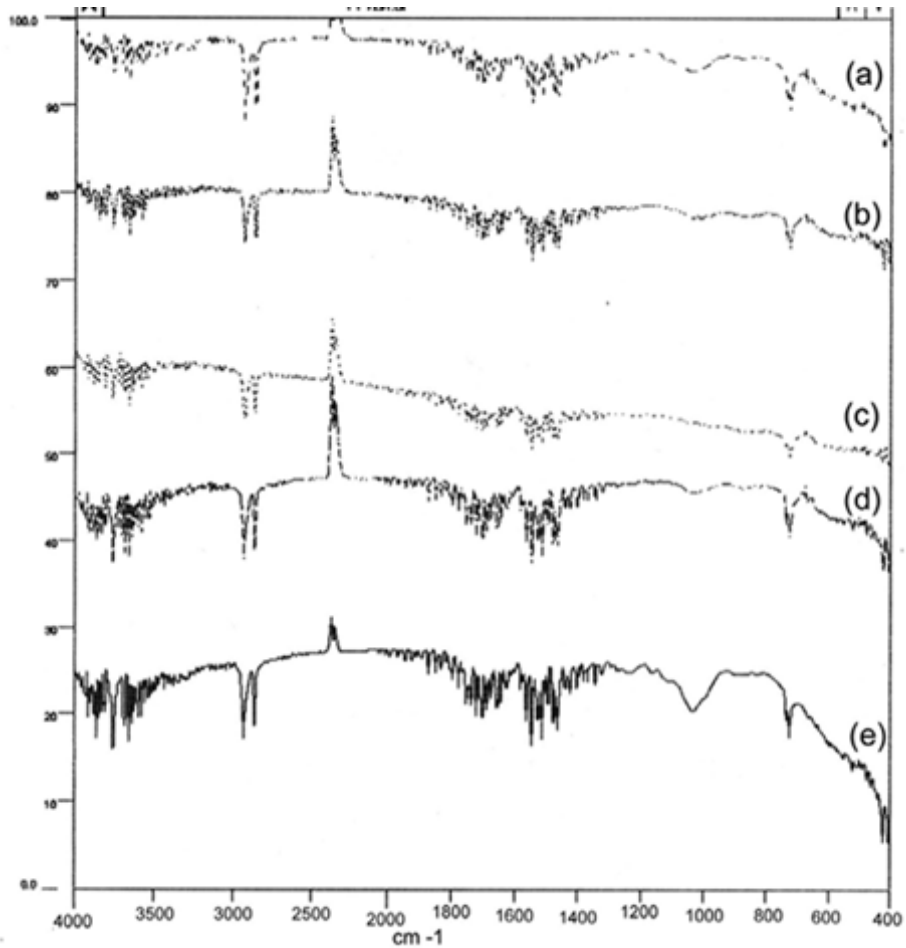


**Figura II.2** - Curvas de DSC dos compósitos 50/50 com partículas de madeira não-tratadas (a); tratadas com 5% de lignina (b); tratadas com 10% de lignina (c); tratadas com 5% de PE-g-MA (d) e tratadas com 10% de PE-g-MA (e), a razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio



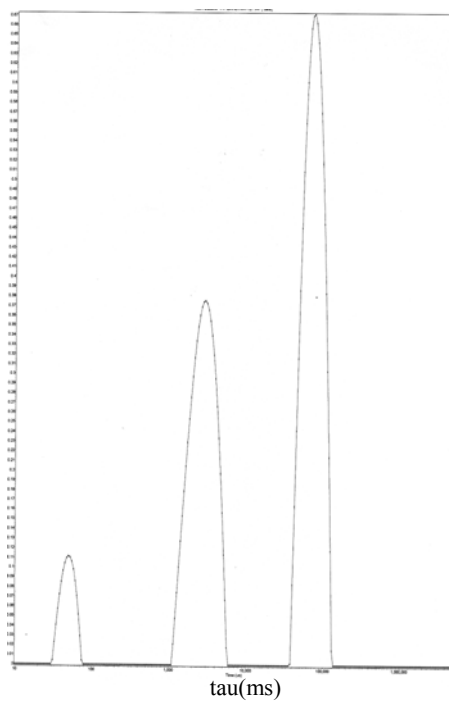
**Figura II.3** - Curvas de DSC dos compósitos 60/40 com partículas de madeira não-tratadas (a); tratadas com 5% de lignina (b); tratadas com 10% de lignina (c); tratadas com 5% de PE-g-MA (d) e tratadas com 10% de PE-g-MA (e), a razão de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio

Anexo III. Espectros de FTIR dos compósitos

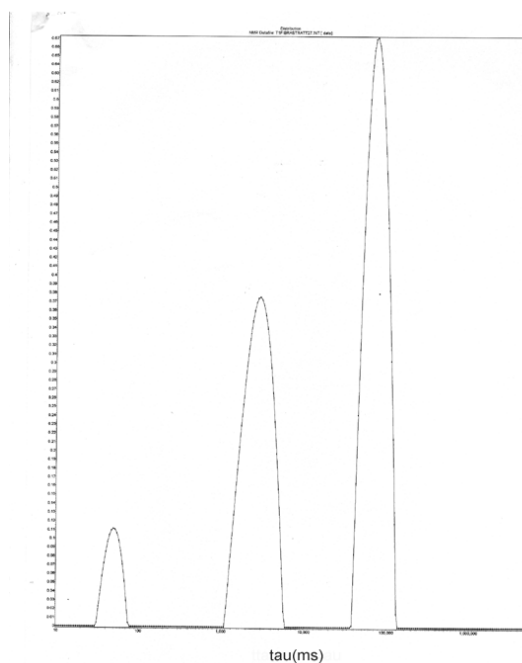


**Figura III.1** - Espectros de FTIR dos compósitos PM/PEBD (50/50), com partículas de madeira não-tratadas (a); tratadas com 5% de PE-g-MA (b); tratadas com 10% de PE-g-MA (c); tratadas com 5% de lignina (d) e tratadas com 10% de lignina (e)

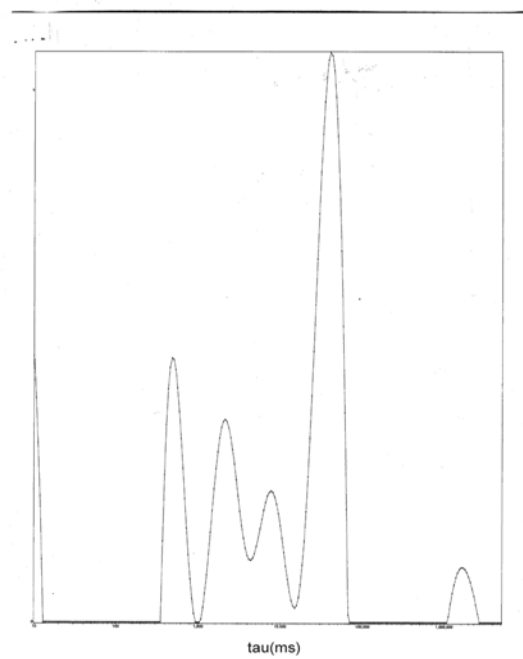
**Anexo IV.** Detecção dos domínios dos polímeros, das partículas tratadas, não-tratadas e dos compósitos, obtidos por NMR  $^1\text{H}$  no estado sólido de baixo campo



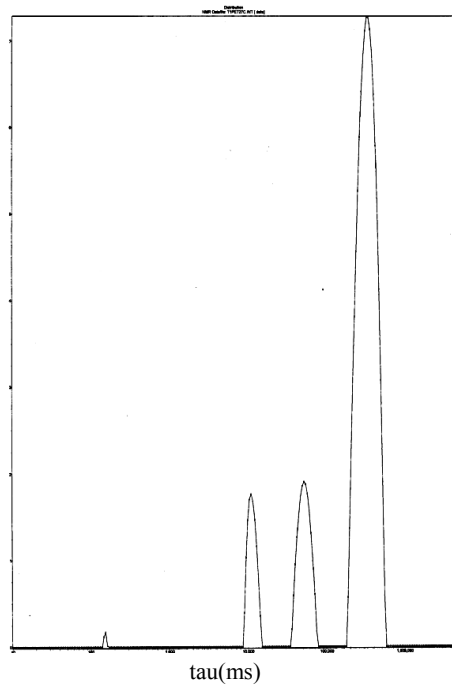
**Figura IV.1** - Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para as partículas não-tratadas



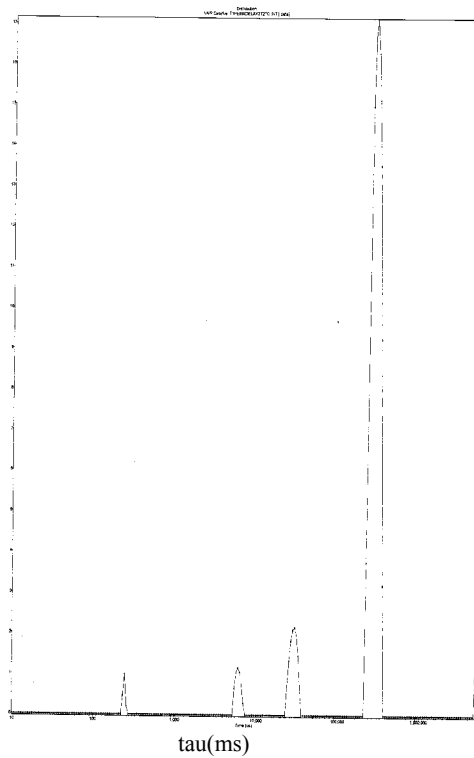
**Figura IV.2** - Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para as partículas tratadas com 10% de PE-g-MA



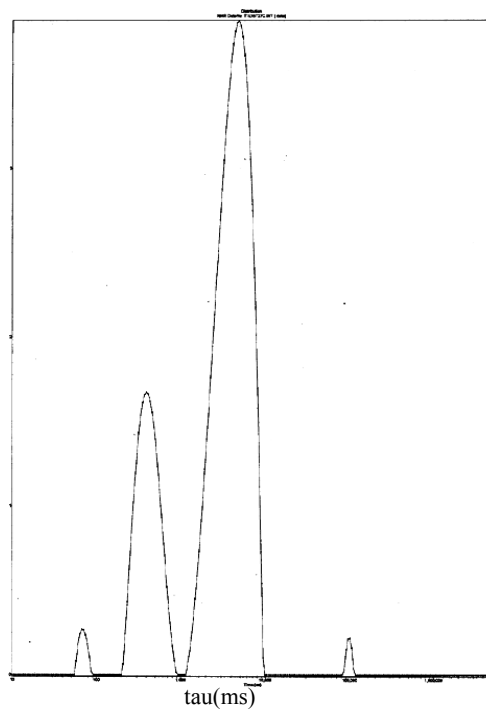
**Figura IV.3** - Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para as partículas tratadas com 10% de lignina



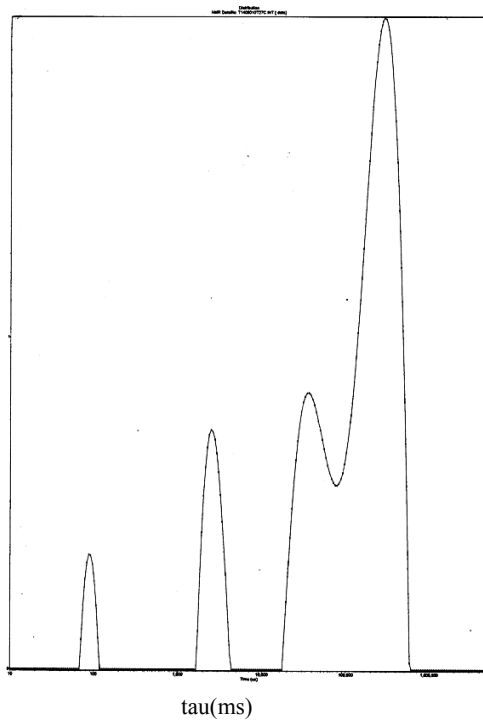
**Figura IV.4** - Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para o PEBD reciclado



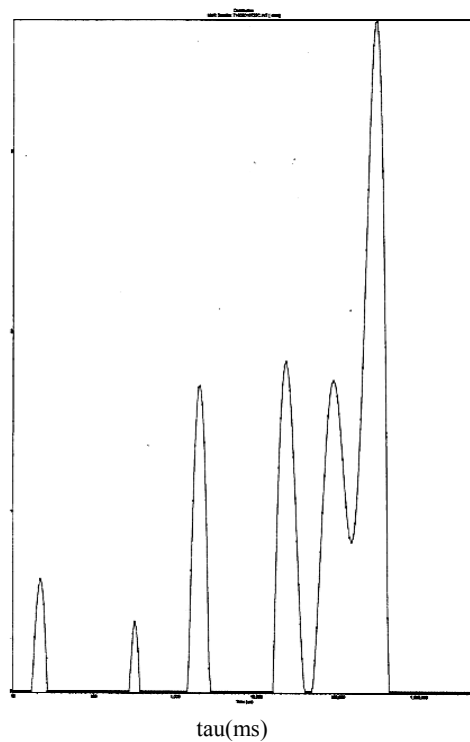
**Figura IV.5** - Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para o PE-g-MA



**Figura IV.6** - Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para a lignina

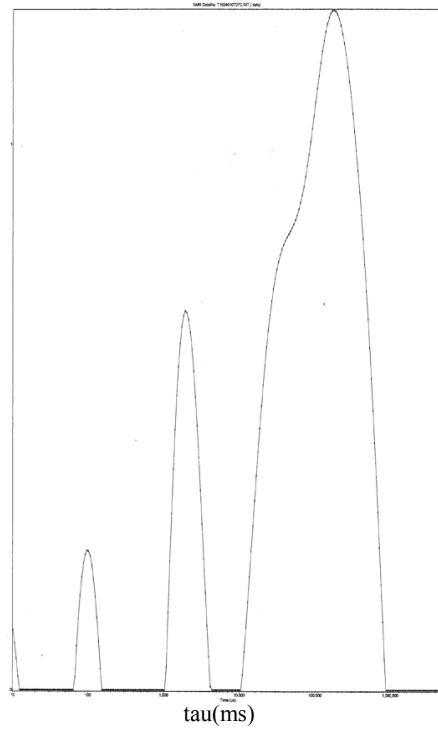


**Figura IV.7** - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup>H para o compósito 40/60 com partículas tratadas com 10% de PE-g-MA

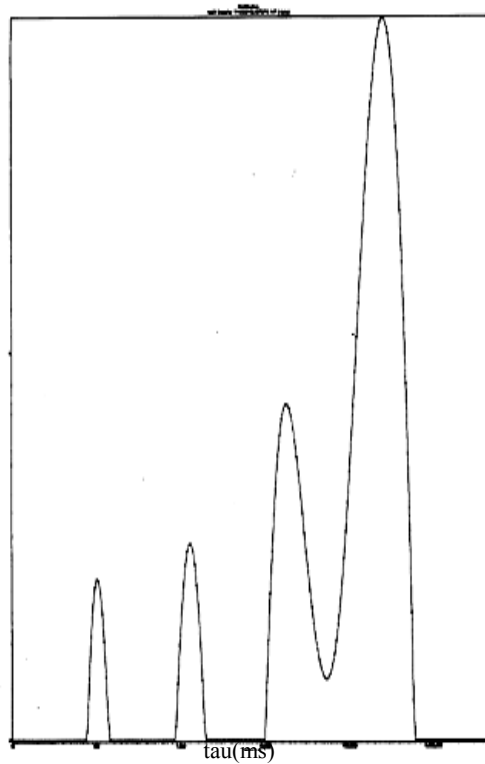


**Figura IV.8** - Detecção dos domínios através do NMR <sup>1</sup>H para o compósito 50/50 com partículas tratadas com 10% de PE-g-MA

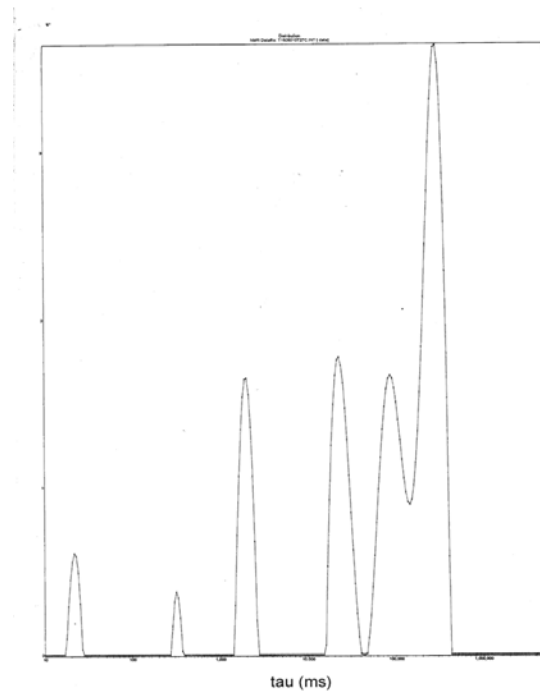




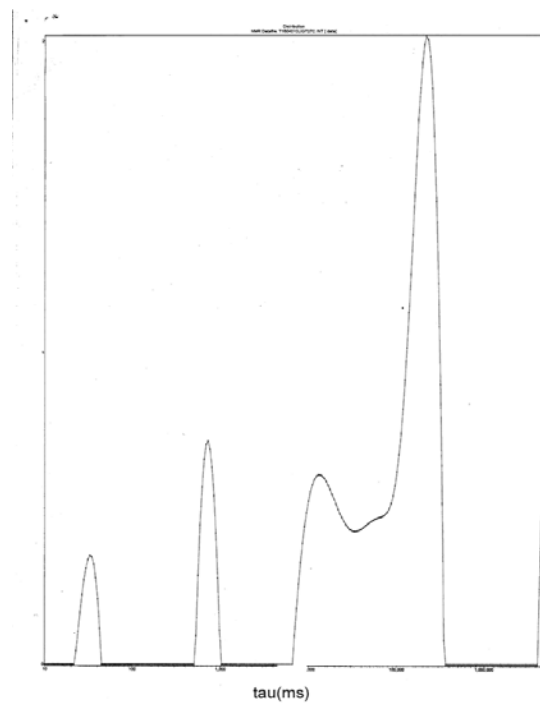
**Figura IV.9-** Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para o para o compósito 60/40 com partículas tratadas com 10% de PE-g-MA.



**Figura IV.10** - Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para o para o compósito 40/60 com partículas tratadas com 10% de lignina



**Figura IV.11** - Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para o para o compósito 50/50 com partículas tratadas com 10% de lignina



**Figura IV.12** - Detecção dos domínios através do NMR  $^1\text{H}$  para o para o compósito 60/40 com partículas tratadas com 10% de lignina



