

ANTONIO RODOLFO JR.

**ESTUDO DA PROCESSABILIDADE E DAS PROPRIEDADES DE
PVC REFORÇADO COM RESÍDUOS DE PINUS**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.**

SÃO PAULO

2005

ANTONIO RODOLFO JR.

**ESTUDO DA PROCESSABILIDADE E DAS PROPRIEDADES DE
PVC REFORÇADO COM RESÍDUOS DE PINUS**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.**

Área de Concentração:

**Engenharia de Construção Civil e
Urbana**

Orientador:

Prof. Dr. Vanderley M. John

SÃO PAULO

2005

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 01 de julho de 2005

Antonio Rodolfo Jr.

Vanderley M. John

FICHA CATALOGRÁFICA

Rodolfo Junior, Antonio

Estudo da processabilidade e das propriedades de PVC reforçado com resíduos de Pinus / A. Rodolfo Junior. -- São Paulo, 2005.

222 p.

Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.PVC 2.Resíduos de madeira 3.Materiais compósitos 4.Reciclagem de resíduos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

*Tempo de entusiasmo e coragem
Em que todo desafio
É mais um convite à luta
Que a gente enfrenta
Com toda disposição de tentar algo novo
De novo e de novo
E quantas vezes for preciso*

Mário Quintana

À minha esposa Lisandra e aos meus filhos
Mateus e Vinicius, pelo apoio, carinho e paciência
durante a elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é fruto da dedicação e esforço de muitos amigos, aos quais desejo os mais sinceros agradecimentos.

Agradeço à minha família, em especial à minha esposa Lisandra e aos meus filhos Mateus e Vinicius, pelo apoio, incentivo e incansável apoio a este meu projeto de vida.

Aos meus pais, pelo sacrifício de uma vida inteira em formar seus dois filhos engenheiros.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vanderley Moacir John, pela saudável troca de idéias e principalmente pela confiança e incentivo a um aluno associado à indústria, com tempo escasso mesmo para uma dedicação parcial ao programa de mestrado. Foi dele uma das principais lições que aprendi ao longo do meu caminho neste mestrado – a lição de que a Ciência se constrói “tijolo a tijolo, como uma parede”. Desejo que este meu trabalho experimental possa ser um tijolo na base do conhecimento da tecnologia do PVC, e que possa ser aproveitado e complementado por outros.

À Dra. Vera da Conceição Fernandes Hachich e ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck pelas contribuições valiosas em meu exame de qualificação.

À Braskem S/A, especialmente ao Eng^o Luciano Rodrigues Nunes, pelo incentivo e apoio ao longo do projeto, bem como pela infra-estrutura a mim oferecida.

Aos colegas do Centro Técnico de Serviços da Braskem, em especial aos estagiários Juliana Pereira Alves, Fernando Moretti e, particularmente, Rafael Vilela Laurini, pelo apoio na condução da análise experimental desenvolvida nesta dissertação.

À secretária Fátima Domingues pelo apoio administrativo dado a alguém que nem sempre estava pelo Departamento.

Ao Sr. Anor Ajuz Issa e à sua filha Daniela, da Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda., pelo apoio a este projeto via fornecimento de amostras de fibras de Pinus durante todo o processo de desenvolvimento desta tecnologia na Braskem S/A.

Às empresas Parabor Ltda., Stuktol Company of America, Kenrich Petrochemicals Inc., Chemson Ltda., Kaneka Corporation e Ciba Specialty Chemicals pelas amostras dos diferentes aditivos utilizados na produção do composto base utilizado neste estudo.

A todos os colegas e amigos que direta ou indiretamente contribuíram com idéias, sugestões ou simplesmente com sua amizade.

RESUMO

Este trabalho avalia a viabilidade técnica da obtenção de compósitos lignocelulósicos de PVC, utilizando-se resíduo de *Pinus elliottii* e *Pinus taeda* como fibra de reforço. Foi desenvolvido um processo simples e economicamente viável de tratamento de resíduos industriais desta madeira, processo este baseado na secagem e revestimento das partículas com lubrificantes funcionais e agentes de acoplamento utilizados como aditivos na indústria do PVC, bem como no uso de equipamentos tradicionais da indústria de processamento deste termoplástico. Foram avaliados os efeitos da incorporação do resíduo de madeira em concentrações variáveis e do tipo de agente de tratamento superficial utilizado na processabilidade do composto de PVC, bem como em propriedades finais do compósito. Verificou-se que a incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica à matriz de PVC afeta de maneira significativa diversas propriedades do compósito, notadamente processabilidade e desempenho mecânico.

ABSTRACT

This work evaluates the technical viability of the of lignocellulosic vinyl composites, using residues of *Pinus elliottii* and *Pinus taeda* as the reinforcement fiber. A simple and economically viable process for the treatment of these industrial residues was developed. The process includes sieving, drying and treating the wood particles. Treatment is made with functional lubricants and coupling agents used as additives in the PVC industry. Processing was performed using traditional equipment available in the Brazilian PVC processing industry. The effect on the processability of the variable concentrations of the residues incorporated and the type of agent used for treatment had been evaluated, as well as in the final properties of the composite. It was verified that the incorporation of increasing mass fractions of the lignocellulosic fiber into the PVC matrix affects significantly diverse properties of the composite, notably processability and mechanical performance.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|--------|---|----|
| 1. | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. | Aspectos gerais | 1 |
| 1.2. | Justificativas e necessidades para a realização da pesquisa | 4 |
| 1.3. | Objetivos gerais e específicos | 7 |
| 1.4. | Conteúdo da dissertação | 8 |
| 2. | REVISÃO DA LITERATURA | 10 |
| 2.1. | Resina de PVC | 10 |
| 2.1.1. | Estrutura, obtenção e morfologia de partícula | 12 |
| 2.1.2. | Processabilidade dos compostos de PVC | 18 |
| 2.1.3. | Aditivos e formulação de compostos de PVC | 25 |
| 2.1.4. | Preparação de compostos de PVC <i>dry blend</i> | 26 |
| 2.2. | Madeira | 29 |
| 2.2.1. | Estrutura da madeira | 30 |
| 2.2.2. | Composição da madeira | 34 |
| 2.2.3. | Umidade na madeira | 37 |
| 2.2.4. | Pinus | 40 |
| 2.3. | Compósitos lignocelulósicos de PVC | 43 |
| 3. | EXPERIMENTO: MATERIAIS E MÉTODOS | 51 |
| 3.1. | Estratégia de trabalho e arranjo experimental | 51 |
| 3.2. | Materiais | 52 |
| 3.2.1. | Composto de PVC | 52 |
| 3.2.2. | Resíduo de madeira | 53 |
| 3.3. | Métodos de produção | 54 |
| 3.3.1. | Secagem e tratamento superficial do resíduo de madeira | 54 |
| 3.3.2. | Preparação de corpos de prova para caracterização | 55 |
| 3.4. | Propriedades medidas, métodos de ensaio e de observação | 56 |
| 3.4.1. | Caracterização do resíduo de Pinus | 56 |
| 3.4.2. | Avaliação das propriedades dos compostos em pó | 57 |
| 3.4.3. | Avaliação da processabilidade | 58 |
| 3.4.4. | Determinação das propriedades das formulações preparadas | 59 |
| 3.4.5. | Análise estatística | 64 |
| 3.4.6. | Codificação das diferentes formulações | 66 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 4. | RESULTADOS..... | 67 |
| 4.1.1. | Caracterização do resíduo de Pinus..... | 67 |
| 4.1.2. | Avaliação das propriedades dos compostos em pó..... | 80 |
| 4.1.3. | Avaliação da processabilidade..... | 87 |
| 4.1.4. | Determinação das propriedades das formulações preparadas..... | 102 |
| 5. | DISCUSSÃO E CONCLUSÕES..... | 139 |
| 6. | COMENTÁRIOS FINAIS..... | 150 |
| 6.1. | Sobre a pesquisa..... | 150 |
| 6.2. | Transferência de tecnologia..... | 153 |
| 6.3. | Propostas de temas para a continuidade da pesquisa..... | 154 |
| | ANEXO A – INFORMAÇÕES TÉCNICAS DOS ADITIVOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DO COMPOSTO REFERÊNCIA..... | 157 |
| | ANEXO B – METODOLOGIA UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE REFORÇO NO COMPÓSITO..... | 159 |
| | ANEXO C – DETALHAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS..... | 162 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 202 |
| | BIBLIOGRAFIA..... | 219 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1: Principais aplicações do PVC no Brasil por segmento em 2003 (fonte: Braskem S/A)..... | 11 |
| Figura 2.2: Partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Aumento de 645x (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2002)..... | 14 |
| Figura 2.3: Micrografia de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão, cortada de modo a exibir sua estrutura interna e observada através do microscópio eletrônico de varredura. Observa-se a membrana (abaixo) e as partículas primárias (acima), bem como a porosidade interna da resina (NASS; HEIBERGER, 1986) | 14 |
| Figura 2.4: Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão (SUMMERS, 1997) | 18 |
| Figura 2.5: Curva típica obtida em um ensaio de avaliação do perfil de gelificação e fusão de uma resina ou composto de PVC. A linha sólida em verde denota o torque, enquanto que a linha pontilhada em vermelho denota a temperatura da massa..... | 20 |
| Figura 2.6: Relação entre a resistência ao impacto por queda de dardo e o grau de gelificação de amostras de tubos de PVC rígido (MOGHRI; GARMABI; AKBARIAN, 2003) | 25 |
| Figura 2.7: Representação esquemática de um misturador intensivo utilizado na preparação de compostos de PVC (TITOW, 1984) | 27 |
| Figura 2.8: Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador vertical (TITOW, 1984)..... | 28 |
| Figura 2.9: Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador horizontal (TITOW, 1984)..... | 29 |
| Figura 2.10: Seção transversal de um tronco de árvore mostrando as diferentes estruturas presentes: A – casca de cortiça; B – camada interna da casca; C – câmbio; D – camada de madeira macia condutora de seiva e água; E – cerne ou durame; F – medula ou miolo; G – linhas radiais (MILLER, 1999)..... | 33 |
| Figura 2.11: Direções ou eixos principais na madeira com respeito à direção das fibras e anéis radiais de crescimento (GREEN; WINANDY; KRETSCHMANN, 1999) | 34 |
| Figura 2.12: Valores de módulo de elasticidade para um material compósito | |

| | |
|---|----|
| considerando-se as equações definidas pela Regra da Mistura (CALLISTER JR., 2002) | 45 |
| Figura 4.1: Aproximação pela normal da distribuição cumulativa de tamanho de partícula para a fibra lignocelulósica M04C obtida através do <i>software</i> Minitab® ... | 69 |
| Figura 4.2: Aproximação pela normal da distribuição cumulativa de tamanho de partícula para a fibra lignocelulósica M10045 obtida através do <i>software</i> Minitab® | 70 |
| Figura 4.3: Distribuições cumulativas de tamanho de partícula, aproximadas pela normal, para os dois tipos de fibra lignocelulósica avaliados neste estudo | 71 |
| Figura 4.4: Distribuições cumulativas de tamanho de partícula, aproximadas pela normal, para os dois tipos de fibra lignocelulósica avaliados neste estudo | 72 |
| Figura 4.5: Distribuições cumulativas de tamanho de partícula, obtidas através de granulometria a <i>laser</i> , para os dois tipos de fibra lignocelulósicas avaliados neste estudo | 75 |
| Figura 4.6: Distribuições de tamanho de partícula, obtidas através da aproximação pela normal e por granulometria a <i>laser</i> , para a fibra lignocelulósica M04C..... | 75 |
| Figura 4.7: Distribuições de tamanho de partícula, obtidas através da aproximação pela normal e por granulometria a <i>laser</i> , para a fibra lignocelulósica M10045 | 76 |
| Figura 4.8: Micrografia eletrônica de varredura da fibra lignocelulósica tipo M04C. Ampliação de 100x | 76 |
| Figura 4.9: Micrografia eletrônica de varredura da fibra lignocelulósica tipo M10045. Ampliação de 100x | 77 |
| Figura 4.10: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na densidade aparente do composto de PVC referência | 82 |
| Figura 4.11: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na densidade aparente do composto de PVC referência | 84 |
| Figura 4.12: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na densidade aparente do composto de PVC referência..... | 85 |
| Figura 4.13: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na densidade aparente do composto de PVC referência..... | 86 |
| Figura 4.14: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no perfil de processamento dos diferentes compostos de PVC..... | 91 |
| Figura 4.15: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no perfil de | |

| | |
|--|-----|
| processamento dos diferentes compostos de PVC | 91 |
| Figura 4.16: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no perfil de processamento dos diferentes compostos de PVC | 92 |
| Figura 4.17: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no perfil de processamento dos diferentes compostos de PVC | 92 |
| Figura 4.18: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C no tempo necessário para a fusão das formulações..... | 93 |
| Figura 4.19: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 no tempo necessário para a fusão das formulações..... | 94 |
| Figura 4.20: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no tempo necessário para a fusão das formulações | 94 |
| Figura 4.21: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no tempo necessário para a fusão das formulações | 95 |
| Figura 4.22: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na velocidade de gelificação das formulações | 96 |
| Figura 4.23: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na velocidade de gelificação das formulações..... | 96 |
| Figura 4.24: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na velocidade de gelificação das formulações..... | 97 |
| Figura 4.25: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na velocidade de gelificação das formulações..... | 97 |
| Figura 4.26: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na temperatura necessária à fusão das formulações..... | 98 |
| Figura 4.27: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na temperatura necessária à fusão das formulações..... | 99 |
| Figura 4.28: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na temperatura necessária à fusão das formulações..... | 99 |
| Figura 4.29: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na temperatura necessária à fusão das formulações | 100 |
| Figura 4.30: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na energia | |

| | |
|---|-----|
| específica necessária à fusão das formulações..... | 100 |
| Figura 4.31: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na energia específica necessária à fusão das formulações..... | 101 |
| Figura 4.32: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na energia específica necessária à fusão das formulações..... | 101 |
| Figura 4.33: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na energia específica necessária à fusão das formulações | 102 |
| Figura 4.34: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica na densidade de massa das formulações..... | 104 |
| Figura 4.35: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na energia de impacto Charpy necessária à fratura das formulações | 107 |
| Figura 4.36: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na energia de impacto Charpy necessária à fratura das formulações | 107 |
| Figura 4.37: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na energia de impacto Charpy necessária à fratura das formulações..... | 108 |
| Figura 4.38: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na energia de impacto Charpy necessária à fratura das formulações..... | 108 |
| Figura 4.39: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20AS ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol). Ampliação de 100x..... | 109 |
| Figura 4.40: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20AS ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol). Ampliação de 2000x..... | 109 |
| Figura 4.41: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20AT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 100x. | 110 |
| Figura 4.42: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20AT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 2000x | 110 |
| Figura 4.43: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20BS ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol). Ampliação de 500x..... | 111 |
| Figura 4.44: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20BS ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol). Ampliação de 2000x..... | 111 |
| Figura 4.45: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20BT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 500x | 112 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.46: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20BT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 2000x | 112 |
| Figura 4.47: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M60AS ($P_f = 60\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol). Ampliação de 250x | 113 |
| Figura 4.48: Espectros de EDS da fibra lignocelulósica M04C tal como fornecida (à esquerda) e tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38. Nota-se a fixação do elemento titânio na mesma | 113 |
| Figura 4.49: Espectros de EDS da formulação M20AT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol + Organotitanato). Nota-se a manutenção do elemento titânio na superfície da fibra lignocelulósica mesmo após o processamento | 114 |
| Figura 4.50: Espectros de EDS da fibra lignocelulósica M10045 tal como fornecida (à esquerda) e tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38. Nota-se a fixação do elemento titânio na mesma | 114 |
| Figura 4.51: Espectros de EDS da formulação M20BT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol + Organotitanato). Nota-se a manutenção do elemento titânio na superfície da fibra lignocelulósica mesmo após o processamento | 115 |
| Figura 4.52: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C no módulo de elasticidade na flexão das formulações | 117 |
| Figura 4.53: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 no módulo de elasticidade na flexão das formulações | 117 |
| Figura 4.54: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no módulo de elasticidade na flexão das formulações | 118 |
| Figura 4.55: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no módulo de elasticidade na flexão das formulações | 118 |
| Figura 4.56: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M60AS ($P_f = 60\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol). Ampliação de 100x | 119 |
| Figura 4.57: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M60AT ($P_f = 60\%$, fibra lignocelulósica M04C, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 100x | 119 |
| Figura 4.58: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na tensão máxima de flexão das formulações | 121 |
| Figura 4.59: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na tensão máxima de flexão das formulações | 121 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.60: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na tensão máxima de flexão das formulações..... | 122 |
| Figura 4.61: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na tensão máxima de flexão das formulações..... | 122 |
| Figura 4.62: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na energia absorvida durante a flexão das formulações | 123 |
| Figura 4.63: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na energia absorvida durante a flexão das formulações | 124 |
| Figura 4.64: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na energia absorvida durante a flexão das formulações | 124 |
| Figura 4.65: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na energia absorvida durante a flexão das formulações..... | 125 |
| Figura 4.66: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) das formulações | 126 |
| Figura 4.67: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) das formulações | 127 |
| Figura 4.68: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) das formulações | 127 |
| Figura 4.69: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) das formulações | 128 |
| Figura 4.70: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na temperatura de amolecimento Vicat das formulações | 129 |
| Figura 4.71: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na temperatura de amolecimento Vicat das formulações | 129 |
| Figura 4.72: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na temperatura de amolecimento Vicat das formulações | 130 |
| Figura 4.73: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na temperatura de amolecimento Vicat das formulações | 130 |
| Figura 4.74: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na absorção de água das formulações..... | 132 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.75: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na absorção de água das formulações..... | 132 |
| Figura 4.76: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na absorção de água das formulações..... | 133 |
| Figura 4.77: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na absorção de água das formulações..... | 133 |
| Figura 4.78: Comparativo do perfil de absorção de água das formulações com fração mássica $P_f = 20\%$ em relação à formulação referência..... | 134 |
| Figura 4.79: Comparativo do perfil de absorção de água das formulações com fração mássica $P_f = 40\%$ em relação à formulação referência..... | 134 |
| Figura 4.80: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C no índice de oxigênio das formulações..... | 136 |
| Figura 4.81: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 no índice de oxigênio das formulações..... | 137 |
| Figura 4.82: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no índice de oxigênio das formulações..... | 137 |
| Figura 4.83: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no índice de oxigênio das formulações..... | 138 |
| Figura 5.1: Aplicação do modelo da Regra da Mistura aos resultados obtidos para o módulo de elasticidade das diferentes formulações de compósito lignocelulósico de PVC avaliadas neste estudo | 144 |
| Figura 5.2: Correlação entre os resultados de energia absorvida na flexão e resistência ao impacto Charpy | 145 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1: Sumário da morfologia das resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão (SUMMERS, 1997)..... | 17 |
| Tabela 2.2: Principais diferenças entre as espécies folhosas e coníferas (UNIVERSITY OF MINNESOTA, 2005) | 31 |
| Tabela 2.3: Algumas propriedades básicas da madeira proveniente de <i>Pinus elliottii</i> e <i>Pinus taeda</i> de acordo com a NBR 7190:1997 | 42 |
| Tabela 3.1: Variáveis abordadas dentro do projeto experimental..... | 51 |
| Tabela 3.2: Formulação do composto de PVC utilizada no experimento. Os teores encontram-se denotados em pcr (partes em peso de cada um dos ingredientes em cada 100 partes em peso de resina de PVC) | 53 |
| Tabela 3.3: Valores da distribuição t de Student monocaudal para alguns valores de grau de liberdade, no nível de significância $\alpha = 0,05$. Valores calculados através do <i>software</i> Microsoft Excel [®] | 65 |
| Tabela 4.1: Resultados da avaliação da distribuição granulométrica para a fibra lignocelulósica tipo M04C. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95% | 67 |
| Tabela 4.2: Resultados da avaliação da distribuição granulométrica para a fibra lignocelulósica tipo M10045. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95% | 68 |
| Tabela 4.3: Resultados da aproximação pela normal para os dois tipos de fibras lignocelulósicas avaliados neste estudo | 70 |
| Tabela 4.4: Resultados da análise por difração de <i>laser</i> , em comparação com os resultados obtidos via aproximação pela normal para os dois tipos de fibras lignocelulósicas avaliados neste estudo | 74 |
| Tabela 4.5: Resultados de teor de umidade, densidade aparente e fluxo seco obtidos para os dois tipos de fibras lignocelulósicas avaliados neste estudo. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 77 |
| Tabela 4.6: Resultados de um teste t de Student para as médias da densidade aparente dos dois tipos de fibra lignocelulósica avaliados neste estudo | 78 |
| Tabela 4.7: Resultados de teor de umidade obtidos para a fibra lignocelulósica tipo M04C seca e tratada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 79 |

| | |
|--|----|
| Tabela 4.8: Resultados de teor de umidade obtidos para a fibra lignocelulósica tipo M10045 seca e tratada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 79 |
| Tabela 4.9: Resultados de um teste t de Student para as médias do teor de umidade da fibra lignocelulósica tipo M04C natural e seca/tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 | 79 |
| Tabela 4.10: Resultados de um teste t de Student para as médias do teor de umidade da fibra lignocelulósica tipo M04C natural e seca/tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38..... | 79 |
| Tabela 4.11: Resultados de um teste t de Student para as médias do teor de umidade da fibra lignocelulósica tipo M10045 natural e seca/tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 | 80 |
| Tabela 4.12: Resultados de um teste t de Student para as médias do teor de umidade da fibra lignocelulósica tipo M10045 natural e seca/tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38..... | 80 |
| Tabela 4.13: Resultados de densidade aparente e fluxo seco obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 81 |
| Tabela 4.14: Resultados de densidade aparente e fluxo seco obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 82 |
| Tabela 4.15: Resultados de densidade aparente e fluxo seco obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 83 |
| Tabela 4.16: Resultados de densidade aparente e fluxo seco obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95% | 84 |
| Tabela 4.17: Resultados de um teste t de Student para as médias da densidade aparente de compostos produzidos com fibras lignocelulósicas tratadas com 1,5% de Struktol TPW0012 | 86 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.18: Resultados de um teste t de Student para as médias da densidade aparente de compostos produzidos com fibras lignocelulósicas tratadas com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38..... | 87 |
| Tabela 4.19: Sumário dos resultados da avaliação de processabilidade obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 88 |
| Tabela 4.20: Sumário dos resultados da avaliação de processabilidade obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 89 |
| Tabela 4.21: Sumário dos resultados da avaliação de processabilidade obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 90 |
| Tabela 4.22: Sumário dos resultados da avaliação de processabilidade obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 90 |
| Tabela 4.23: Sumário dos resultados da avaliação da densidade de massa [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 103 |
| Tabela 4.24: Sumário dos resultados da avaliação da resistência ao impacto Charpy [$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 106 |
| Tabela 4.25: Sumário dos resultados da avaliação do módulo de elasticidade na flexão [GPa] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 116 |
| Tabela 4.26: Sumário dos resultados da avaliação da tensão máxima de flexão [MPa] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 120 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.27: Sumário dos resultados da avaliação da energia absorvida [MJ.m ⁻³] durante a flexão para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P _f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 123 |
| Tabela 4.28: Sumário dos resultados da avaliação da temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) [°C] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P _f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 126 |
| Tabela 4.29: Sumário dos resultados da avaliação da temperatura de amolecimento Vicat [°C] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P _f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 128 |
| Tabela 4.30: Sumário dos resultados da avaliação do índice de oxigênio (LOI) [%] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P _f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%..... | 136 |
| Tabela A1: Especificação técnica da resina de PVC Norvic [®] SP 800 (BRASKEM, 2003) | 157 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| ABIMCI | – Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente |
| ANOVA | – Análise de variâncias (<i>analysis of variances</i>) |
| ASTM | – Associação Americana para Ensaios de Materiais (<i>American Society for Testing and Materials</i>) |
| BD | – Densidade aparente (<i>bulk density</i>) |
| CCA | – Cromo-Cobre-Arsênio |
| DSC | – Calorimetria diferencial de varredura, calorimetria exploratória diferencial |
| ECVM | – Conselho Europeu dos Produtores de PVC (<i>European Council of Vinyl Manufacturers</i>) |
| Embrapa | – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| EUA | – Estados Unidos da América |
| HDT | – Temperatura de distorção ao calor sob carga (<i>heat distortion temperature</i>) |
| LOI | – Índice de oxigênio (<i>limiting oxygen index</i>) |
| MEV | – Microscopia eletrônica de varredura, microscópio eletrônico de varredura |
| MVC | – Monocloreto de vinila, monômero cloreto de vinila |
| NBR | – Norma brasileira |
| pcr | – Partes (em massa) para cada 100 partes (em massa) de resina de PVC |
| PE | – Polietileno |
| PIB | – Produto interno bruto |
| PP | – Polipropileno |
| PPE | – Poli(fenil-éter-éter) |
| PS | – Poliestireno |
| PVAL | – Poli(álcool vinílico) |
| PVC | – Poli(cloreto de vinila) |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-------------------------------|---|
| M | – Torque de mistura |
| θ | – Tempo de mistura |
| E | – Energia despendida no processo de mistura e homogeneização |
| m | – Massa |
| E_{esp} | – Energia específica de processamento do composto de PVC |
| m_i | – Massa de uma amostra i |
| BD_i | – Densidade aparente de uma amostra i |
| m_{ref} | – Massa da amostra tomada como referência |
| BD_{ref} | – Densidade aparente da amostra tomada como referência |
| $E_{\text{esp, gelificação}}$ | – Energia específica de gelificação do composto de PVC |
| $E_{\text{esp, fusão}}$ | – Energia específica de fusão do composto de PVC |
| $E_{\text{esp, total}}$ | – Energia específica total de processamento do composto de PVC |
| $\rho_{\text{ap}} (12\%)$ | – Massa específica aparente a 12% de umidade |
| f_{c0} | – Resistência à compressão paralela às fibras |
| f_{t0} | – Resistência à tração paralela às fibras |
| f_{t90} | – Resistência à tração normal às fibras |
| f_v | – Resistência ao cisalhamento |
| E_{c0} | – Módulo de elasticidade longitudinal obtido no ensaio de compressão paralela às fibras |
| $E_{c,l}$ | – Módulo de elasticidade do compósito no sentido longitudinal |
| $E_{c,t}$ | – Módulo de elasticidade do compósito no sentido transversal |
| E_m | – Módulo de elasticidade da matriz |
| E_f | – Módulo de elasticidade do reforço |
| ϕ_m | – Fração volumétrica da matriz |
| ϕ_f | – Fração volumétrica do reforço |
| V_m | – Volume da matriz |
| V_f | – Volume do reforço |
| P_m | – Fração mássica da matriz |

| | |
|----------------------|---|
| P_f | – Fração mássica do reforço |
| ρ_m | – Densidade de massa da matriz |
| ρ_f | – Densidade de massa do reforço |
| BD | – Densidade aparente (<i>bulk density</i>) |
| t | – Valor da estatística t de Student |
| \bar{x}_1 | – Média da amostra 1 |
| \bar{x}_2 | – Média da amostra 2 |
| s_1 | – Desvio padrão da amostra 1 |
| s_2 | – Desvio padrão da amostra 2 |
| n_1 | – Tamanho da amostra 1 |
| n_2 | – Tamanho da amostra 2 |
| δ | – Diferença avaliada entre as médias no teste de hipóteses |
| α | – Nível de significância |
| $t_{\alpha/2}$ | – Valor da distribuição t de Student padronizada para um nível de significância igual a α e $(n_1 + n_2 - 2)$ graus de liberdade |
| $t_{\text{crítico}}$ | – Valor da distribuição t de Student para a qual se avalia a significância da diferença entre as médias de duas amostras |
| μ | – Média da população |
| \bar{x} | – Média da amostra |
| s | – Desvio padrão da amostra |
| n | – Tamanho da amostra |
| D_5 | – Diâmetro esférico equivalente a 5% |
| D_{10} | – Diâmetro esférico equivalente a 10% |
| D_{25} | – Diâmetro esférico equivalente no primeiro quartil |
| D_{50} | – Diâmetro esférico equivalente mediano |
| D_{75} | – Diâmetro esférico equivalente no terceiro quartil |
| D_{90} | – Diâmetro esférico equivalente a 90% |
| D_{95} | – Diâmetro esférico equivalente a 95% |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais

O uso de madeira como fibra de reforço em polímeros é uma área do conhecimento e da economia mundial que tem se desenvolvido intensamente nos últimos anos. Dados recentes dão conta de que, somente nos EUA, cerca de 400 mil t de polímeros reforçados com fibras lignocelulósicas diversas foram utilizados no ano 2002 (JIANG; KAMDEM, 2004). Este mercado também tem apresentado crescimento vigoroso nos últimos anos: 60% de crescimento anual nos EUA para aplicações ligadas à construção civil (PATTERSON, 2001; JIANG *et al.*, 2003; JIANG; KAMDEM, 2004). Deste total, cerca de 36.000 t, ou 9%, corresponde a compósitos lignocelulósicos de PVC. Grande parte do crescimento da demanda desta nova classe de materiais deve-se à eliminação voluntária iniciada em 2003 nos EUA de produtos em madeira tratados com preservativos baseados em Cromo-Cobre-Arsênio – CCA (DELIGIO, 2004). A disposição de resíduos de madeira tratada com estes preservativos traz grande preocupação devido à possibilidade de lixiviação de metais tóxicos para o ambiente, ou mesmo emissões para a atmosfera no caso de combustão (HELSEN *et al.*, 2003; HELSEN; VAN DEN BULCK, 2005).

Para o Brasil, infelizmente, não existem dados sobre esta demanda, tendo em vista principalmente que as aplicações são ainda bastante emergentes.

A aplicação de fibras lignocelulósicas em resinas do tipo fenol formaldeído é comum desde o início do século XX (JIANG; KAMDEM, 2004). No mercado de *decking* estes polímeros reforçados com fibras lignocelulósicas competem principalmente com a madeira tratada sob pressão.

Apesar de ser um assunto bastante difundido no meio industrial, com uma série de empresas fornecendo produtos comerciais baseados em diferentes tecnologias de composição do PVC com resíduos de madeira industrializados (LEAVERSUCH, 1996), poucas publicações científicas, específicas para este polímero, avaliam a utilização de resíduos de madeira como fibras reforçantes do PVC rígido. Mesmo a lite-

ratura existente concentra trabalhos ligados a poucos pesquisadores e centros de pesquisa. A maior parte da literatura publicada a respeito do tema concentra-se em projetos de pesquisa da Universidade Tecnológica de Michigan, dentro do grupo de pesquisa do Prof. Laurent Matuana. Este grupo, porém, concentra suas atividades na pesquisa de compósitos lignocelulósicos de PVC expandido através de um processo de desorção de gases dissolvidos na matriz de PVC por um processo termodinâmico, ao qual se acrescentam diferentes tipos de pós de madeira industrializados (origem e granulometria).

Diversas tecnologias estão sendo desenvolvidas, utilizando-se de diferentes matrizes poliméricas e diferentes tipos de fibras lignocelulósicas. É grande a preocupação com o desenvolvimento de novos materiais para uma população mundial em crescimento constante: enquanto que a população mundial era de um bilhão de pessoas em 1830, no espaço de cem anos a mesma atingiu dois bilhões de pessoas no ano de 1930. Nas atuais taxas de crescimento populacional adicionam-se um bilhão de pessoas à população mundial a cada onze anos somente (ROWELL, 1998). Aliado a este fato deve-se considerar que grande parte da população mundial encontra-se em países em desenvolvimento, com potencial de tornarem-se “classe média” em algum momento da História. Se este contingente populacional passar a demandar materiais à mesma taxa que a classe média dos países ditos desenvolvidos, o problema é evidente. Somente a China tem potencial para desenvolver uma classe média equivalente ao total da população dos EUA. Na mesma situação encontram-se diversos países como o México, os países da América do Sul, alguns países na Ásia e a Europa Oriental. Não se pode ainda desconsiderar que a questão da sustentabilidade é parte da agenda da Construção Civil atualmente (JOHN; SJÖSTRÖM; AGOPYAN, 2002; AGOPYAN, 2005).

O potencial de desenvolvimento de novos materiais compósitos combinando-se matrizes termoplásticas e fibras de origem lignocelulósicas é imenso. A idéia básica é sempre combinar dois materiais, buscando-se sinergia de propriedades. O uso de polímeros sintéticos, sempre dependentes do petróleo, com fibras provenientes de recursos naturais renováveis, permite a obtenção de materiais com custos competitivos e menor dependência das reservas de petróleo.

As principais vantagens da utilização de fibras lignocelulósicas como reforços em polímeros podem ser resumidas em: baixa densidade, baixa abrasividade, possibilidade de incorporação de elevados teores resultando em elevada rigidez, manutenção da reciclabilidade, biodegradabilidade, ampla variedade de fibras disponíveis em todo o mundo, oferta de trabalho no campo em uma economia rural não mais dependente somente da agricultura para alimentação, baixo consumo de energia e baixo custo. Grande parte destas vantagens não são ignoradas em segmentos da economia tais como na construção civil e na indústria automobilística, somente para citar dois exemplos.

Entretanto, esta tecnologia emergente possui suas limitações. Talvez a principal delas seja a impossibilidade de processamento de polímeros reforçados com fibras lignocelulósicas em temperaturas demasiadamente elevadas, por exemplo acima de 200°C por longos períodos, devido à susceptibilidade das fibras lignocelulósicas sofrerem degradação térmica. Esta limitação define os tipos de termoplásticos que podem ser utilizados como matrizes poliméricas no sistema: termoplásticos ditos *commodities* tais como o PVC, o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS), polímeros estes processáveis a temperaturas compatíveis com os limites impostos pela fibra. Entretanto, não se pode ignorar que estes quatro termoplásticos correspondem a mais de 70% de todo o plástico consumido anualmente no mundo e, conseqüentemente, o uso das fibras lignocelulósicas nestes polímeros supera em muito qualquer possibilidade de uso em outros plásticos mais nobres (CMAI, 2003).

Importante destacar que a limitação da temperatura de processamento não impede o desenvolvimento de polímeros ditos de engenharia reforçados com fibras vegetais. PRIETO; JANA (2002) avaliaram a viabilidade de desenvolvimento de poli(fenil-éter-éter) (PPE), um polímero de engenharia com temperatura de processamento entre 280 – 320°C, reforçado com misturas de fibras lignocelulósicas e de vidro. A baixa estabilidade térmica da fibra lignocelulósica foi compensada através da proteção da mesma por uma resina tipo epóxi líquida, polimerizada na superfície das fibras antes da mistura com o polímero de engenharia.

Uma segunda limitação é a elevada capacidade de absorção de umidade das fibras lignocelulósicas, a qual resulta em inchamento das fibras e perda de estabilidade di-

mensional. Esta capacidade de absorção de umidade pode ser limitada através do correto encapsulamento das fibras pela matriz polimérica, sendo que este encapsulamento é mais efetivo quanto melhor a capacidade de adesão da matriz polimérica à superfície das fibras. A elevada capacidade de absorção de umidade também traz dificuldades no processamento do compósito, tornando necessária a secagem prévia da fibra lignocelulósica e uma série de cuidados para a manutenção dos baixos níveis de umidade conseguidos com esta operação, tais como o tratamento das partículas com lubrificantes ou ceras, as quais reduzem a tendência de reabsorção de umidade, desde que obedecidas condições de armazenamento adequadas.

1.2. Justificativas e necessidades para a realização da pesquisa

Novos materiais compósitos que trazem benefícios tanto ambientais quanto econômicos estão sendo desenvolvidos pela indústria para aplicação nas áreas da construção civil, moveleira, automobilística e de embalagens. Enquanto que a utilização de fibras lignocelulósicas em resinas termofixas remete à origem da indústria de polímeros tais como as resinas fenólicas, o uso de termoplásticos reforçados com estas fibras de origem natural somente recentemente passou a ter aceitação no mercado. Apesar de produtos em polipropileno reforçado com fibras vegetais serem utilizados no interior de automóveis desde a década de 1970 (SANADI; CAULFIELD; ROWELL, 1998), em placas conhecidas no Brasil pela denominação comercial *Woodstock*[®], é somente a partir da segunda metade da década de 1990 que o interesse da comunidade acadêmica e industrial sobre compósitos termoplásticos reforçados com fibras lignocelulósicas ganha algum destaque, possivelmente pela elevada pressão de custos crescentes dos materiais plásticos.

Entretanto, o interesse ocorre no sentido da utilização de fibras lignocelulósicas como reforço de matrizes termoplásticas, ao contrário da idéia original da aplicação automobilística supra-citada, na qual a fibra é somente enchimento do material plástico (carga), objetivando redução de custo. A obtenção de compósitos, no sentido estrito da palavra, depende do entendimento das interações na interface entre a matriz polimérica e a fibra lignocelulósica, bem como do desenvolvimento de técnicas de

processamento que garantam a extração da umidade remanescente na fibra e a correta dispersão e homogeneização das fibras ou partículas na matriz polimérica.

A pesquisa acadêmica referente ao PVC e seus compósitos com fibras lignocelulósicas é bastante limitada. Apesar do fato de que o PVC é o terceiro termoplástico em termos de consumo mundial, totalizando 20% das mais de 140 milhões de toneladas consumidas em 2003 (CMAI, 2003), foram apresentados somente 4 trabalhos sobre compósitos lignocelulósicos de PVC de um total de 21 trabalhos sobre o tema compósitos lignocelulósicos poliméricos na edição de 2003 na ANTEC – *Annual Technical Conference*, um dos principais eventos técnico-científicos da comunidade de polímeros realizado anualmente pela SPE – *Society of Plastics Engineers* dos EUA. Ao mesmo tempo, o tema nanocompósitos envolveu a apresentação de 61 trabalhos nesta mesma edição da conferência. Pode-se dizer que a participação do PVC foi insignificante se comparada com a demanda *per capita* de PVC observada neste país, superior a 21 kg/hab/ano, comparável à demanda *per capita total* de termoplásticos no Brasil, que é de cerca de 23 kg/hab/ano.

O interesse da comunidade industrial por compósitos de polímeros com fibras lignocelulósicas supera em muito o interesse por nanocompósitos poliméricos, outra área de pesquisa que tem despertado muito interesse da comunidade acadêmica no momento. Esta constatação pelo lado industrial foi realizada pelo autor em visita realizada no ano de 2004 à maior feira mundial de tecnologia do plástico, a K 2004, feira esta realizada a cada três anos na cidade alemã de Düsseldorf.

Uma pesquisa realizada no início deste projeto de pesquisa nos portais *ISI Web of Knowledge* e *Derwent Innovations Index* (www.isiknowledge.com) e atualizada em janeiro de 2005 para artigos e patentes publicados entre 1970 e 2005, utilizando-se das palavras-chave “*polymer AND nanocomposite*” em comparação com as chaves “*(polymer + plastic) AND wood AND (composite OR compound)*” e “*pvc AND wood AND (composite OR compound)*”, mostra uma grande discrepância em termos de importância relativa da comunidade acadêmica. Para o caso dos artigos científicos, enquanto que o tema “nanocompósitos” retorna 1.281 artigos para o período pesquisado, o tema “polímero/madeira” retorna somente 311 artigos, e o tema “PVC/madeira” menos ainda: 30 artigos. Novamente os resultados são pouco signifi-

cantes, principalmente ao levar-se em consideração que compósitos polímero/madeira são uma realidade no mercado norte-americano há pelo menos cinco anos.

Interessante notar que o refinamento desta pesquisa para o período entre os anos 2000 e 2005 retorna resultados pouco diferentes: 1.281 artigos sobre o tema “nanocompósitos” (o mesmo valor anterior por ser nova área do conhecimento), 296 artigos sobre o tema “polímero/madeira” e os mesmos 30 artigos sobre o tema “PVC/madeira”. Nota-se que o tema “PVC/madeira” é tão novo quanto o tema “nanocompósitos”, porém tem recebido muito menos atenção da comunidade acadêmica, apesar da presença desta nova classe de materiais em produtos disponíveis em mercados tais como o norte-americano.

A situação em patentes traz resultados mais significativos para os compósitos lignocelulósicos. O tema “polímero/madeira” retorna 2.946 patentes entre 1970 e 2005, sendo 308 patentes sobre o tema “PVC/madeira”. O tema nanocompósitos, ainda bastante emergente, retorna somente 270 patentes, sendo 252 delas publicadas após o ano 2000.

Segundo HACHICH (1999), as primeiras pesquisas sobre polímeros para a construção civil iniciaram-se no IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (VAIDEGORIN, 1987; VAIDEGORIN, 1990), sob a supervisão do Prof. Dr. Vahan Agopyan. Na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, no Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana, há dois grupos de pesquisa em polímeros: um grupo focado na utilização de compostos poliméricos para proteção do concreto (HELENE, 1993; REPETTE, 1997; SANTOS, 1999), e outro no qual se inserem pesquisas sobre a utilização dos polímeros em tintas (UEMOTO, 1998) e em durabilidade de polímeros (FLAUZINO, 1983; FERNANDES, 1991; HACHICH, 1999; RIBEIRO, 2004).

A experiência brasileira com polímeros reforçados com fibras lignocelulósicas é limitada, conforme evidencia pesquisa bibliográfica preliminar. Pode-se afirmar que este tema é desenvolvido no Brasil somente em alguns poucos centros de pesquisa, dentre os quais pode-se citar a Embrapa – São Carlos (MATTOSO; FERREIRA;

CURVELO, 1997; MARTIN *et al.*, 2000; FROLLINI; LEÃO; MATTOSO, 2000), o Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (CRUZ, 2002; SATO; HAGE JR.; RODOLFO JR., 2002a; SATO; HAGE JR.; RODOLFO JR., 2002b; DESIDERÁ, 2003; SATO, 2005), o Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (JOSEPH; MATTOSO, 1997; JOSEPH *et al.*, 1999) e a Faculdade de Engenharia Industrial (FAPESP, 2005, TÉCHNE, 2005).

De todas os trabalhos publicados somente o produzido por SATO (2005) é relacionado ao tema “compósitos lignocelulósicos de PVC”, e restringe sua avaliação à comparação de quatro alternativas de tratamento superficial de fibras lignocelulósicas incorporadas na concentração mássica de 40% em um composto de PVC expandido. Desta forma, uma abordagem mais detalhada dos efeitos de teores variados de fibras lignocelulósicas sobre a processabilidade e as propriedades gerais de compósitos de PVC faz-se necessária, particularmente neste momento em que diversas empresas transformadoras de perfis e outros produtos em PVC começam a avaliar a viabilidade de investimento em matrizes e ferramentas de extrusão visando a produção de uma série de produtos em compósito lignocelulósico de PVC, tais como forros, perfis para *decks*, chapas e perfis decorativos, somente para citar alguns exemplos.

1.3. Objetivos gerais e específicos

O objetivo principal deste projeto de pesquisa é o desenvolvimento de um processo tecnicamente simples e viável de reciclagem de resíduos de madeira, na produção de compósitos lignocelulósicos de PVC adequados à extrusão de perfis de acabamento para uso interno na construção civil. Este trabalho não abordou a questão da durabilidade de tais compósitos, tema este sugerido ao final para trabalhos futuros dentro desta mesma linha de pesquisa.

A linha mestra do desenvolvimento deste trabalho foi a utilização de equipamentos e técnicas de processamento tradicionais da indústria do PVC, uma vez que o objetivo

final do mesmo é a disponibilização da tecnologia desenvolvida para o meio produtivo.

Outros objetivos que se pretende alcançar neste trabalho são:

- Avaliar a eficácia do tratamento das fibras lignocelulósicas em equipamentos convencionais da indústria de transformação do PVC;
- Avaliar a influência do tipo de tratamento superficial conferido à fibra lignocelulósica nas propriedades finais do compósito lignocelulósico de PVC;
- Estudar a influência do teor de incorporação de fibra lignocelulósica na processabilidade e nas propriedades finais do compósito lignocelulósico de PVC;
- Avaliar comparativamente as propriedades de compósitos lignocelulósicos de PVC obtidos com fibras lignocelulósicas de diferentes tamanhos médios de partícula e diferentes distribuições granulométricas;
- Avaliar comparativamente as propriedades dos compósitos lignocelulósicos de PVC obtidos neste trabalho com dados disponíveis na literatura, obtidos por pesquisadores em outros centros de pesquisa.

1.4. Conteúdo da dissertação

Esta dissertação está organizada em seis capítulos e três anexos.

O primeiro capítulo apresenta uma breve explicação sobre os aspectos técnicos envolvidos na produção de compósitos lignocelulósicos de PVC, e os objetivos do projeto.

O segundo capítulo descreve as características do PVC e os aditivos utilizados em sua formulação. Explica o que é um composto de PVC e quais os aspectos relevantes para a obtenção de compostos adequados para a produção de perfis rígidos. As propriedades da madeira são discutidas e uma revisão bibliográfica sobre o tema compósitos lignocelulósicos de PVC é desenvolvida.

O terceiro capítulo descreve o experimento realizado, desde a seleção dos aditivos necessários à formulação do composto-base de PVC, a avaliação da fibra lignocelulósica e o desenvolvimento de um processo semi-industrial para seu tratamento, visando a obtenção dos compósitos via formulação com o PVC. A metodologia analítica para caracterização das diversas formulações de compósito lignocelulósico de PVC é descrita.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos nos diversos experimentos conduzidos ao longo deste projeto de pesquisa. O quinto capítulo aprofunda a análise dos resultados, buscando correlações que possam fundamentar o critério para validação do processo de tratamento proposto. O sexto capítulo resume as conclusões da dissertação e indica possíveis diretrizes para a continuidade dos estudos nesta área.

O anexo A apresenta informações técnicas detalhadas dos diferentes aditivos utilizados na produção do composto referência. O anexo B, por sua vez, descreve a metodologia utilizada para determinação da fração volumétrica de reforço no compósito. O anexo C, finalmente, apresenta os resultados dos ensaios de caracterização em maior nível de detalhamento que no corpo da dissertação.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Resina de PVC

O PVC, ou poli(cloreto de vinila) é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 29 milhões de toneladas no ano 2002, sendo a capacidade mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 31 milhões t/ano (CMAI, 2003).

Desta demanda total, 22% foram consumidos nos Estados Unidos, 22% nos países da Europa Ocidental e 7% no Japão. O Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 2,5% da demanda mundial de resinas de PVC. Estes dados mostram o potencial de crescimento da demanda de resinas de PVC no Brasil, uma vez que o consumo *per capita*, na faixa de 4,5 kg/hab/ano, ainda é baixo comparado com estes e outros países.

O PVC pode ser considerado o mais versátil dentre os plásticos. Devido à necessidade da resina ser formulada mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil até brinquedos e laminados flexíveis para acondicionamento de sangue e plasma. A grande versatilidade do PVC deve-se em parte também à sua adequação aos mais variados processos de moldagem, podendo o mesmo ser injetado, extrudado, calandrado, espalmado, somente para citar algumas das alternativas de transformação. A figura 2.1 ilustra os principais mercados nos quais o PVC tem participação no Brasil.

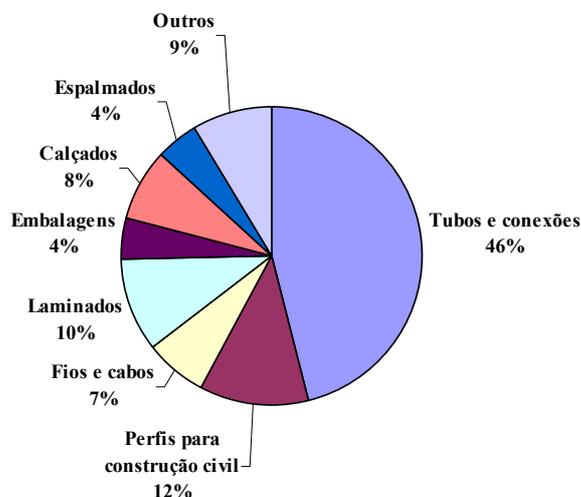


Figura 2.1: Principais aplicações do PVC no Brasil por segmento em 2003 (fonte: Braskem S/A)

As aplicações diretamente ligadas à construção civil (tubos e conexões, perfis e fios e cabos) somam aproximadamente 65% da demanda total de PVC no Brasil. Nestas aplicações o PVC apresenta propriedades de interesse tais como resistência química e ao intemperismo, isolamento térmico e acústico, facilidade de instalação, baixa necessidade de manutenção e excelente acabamento e estética, dentre outras.

O PVC é caracterizado como um material de aplicações de longo ciclo de vida. Um estudo realizado pelo ECVM – *European Council of Vinyl Manufactures*, associação de classe representante de empresas ligadas à cadeia produtiva do PVC na Europa, estima que 68% do PVC seja utilizado em aplicações de longo ciclo de vida, ou seja, aplicações nas quais o tempo de vida útil do produto antes de seu descarte para o meio ambiente é bastante longo, por exemplo, superior a 10 anos (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2002).

2.1.1. Estrutura, obtenção e morfologia de partícula

Em termos estequiométricos o PVC é obtido a partir de 57% de cloro, proveniente do cloreto de sódio, e 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural.

O cloro presente na estrutura molecular do PVC é proveniente do sal marinho ou do cloreto de sódio mineral (salgema), uma fonte praticamente inesgotável de matéria-prima. Além do uso na produção do PVC, correspondente a cerca de 34% de sua demanda mundial, o cloro é utilizado em aplicações nas indústrias de cosméticos, revestimentos, purificação de água, papel e celulose, desinfetantes para piscinas, agricultura e indústria farmacêutica, dentre outras (CMAI, 2003). Devido ao seu processo de obtenção, baseado na eletrólise de uma mistura de sal e água, o cloro deve ser utilizado em balanço com a soda cáustica. O processo ainda fornece hidrogênio, normalmente utilizado como combustível nas próprias plantas de eletrólise para geração de energia.

A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nos quais a baixa inflamabilidade é item obrigatório, principalmente em aplicações ligadas à construção civil tais como em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros/revestimentos residenciais. Além disto, o grande teor de cloro presente na estrutura molecular do PVC torna sua molécula extremamente polar, o que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama de aditivos muito maior que a de qualquer outro termoplástico, possibilitando a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação.

O átomo de cloro atua ainda como um marcador nos produtos de PVC, permitindo a separação automatizada dos resíduos de produtos produzidos com este material misturados com outros plásticos em meio ao lixo sólido urbano, facilitando assim sua separação para reciclagem.

Aproximadamente 80% do PVC consumido no mundo é produzido através da polimerização do monômero cloreto de vinila em suspensão. Este processo permite a

obtenção de resinas de PVC adequadas à produção de tubos e conexões, perfis, isolamentos de fios e cabos elétricos, dentre outros.

Pelos processos de polimerização em emulsão e micro-suspensão (10 a 15%) obtêm-se resinas que são empregadas basicamente em compostos líquidos conhecidos como plastissóis. Os processos de polimerização em massa e em solução são outras técnicas também empregadas na obtenção do PVC e possuem pouca representatividade no consumo total desta resina.

No processo de polimerização em suspensão, o MVC ou monômero cloreto de vinila é disperso na forma de gotas de diâmetro entre 30 e 150 μm , em meio a uma fase aquosa contínua através de agitação vigorosa e na presença de um colóide protetor, também chamado dispersante ou agente de suspensão. Um iniciador solúvel no monômero é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas em suspensão, por um mecanismo de reações em cadeia via radicais livres (CLARK, 1982).

A morfologia de partícula definida durante a polimerização influencia fortemente a processabilidade e as propriedades físicas do produto final. As resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão consistem de partículas com diâmetro normalmente na faixa de 50 a 200 μm , partículas estas de estrutura interna bastante complexa. Esta faixa de tamanho de partícula é adequada tanto do ponto de vista das dificuldades de manipulação e riscos ocupacionais associados a partículas muito finas, quanto no sentido de evitar instabilidades na suspensão (a ponto de solidificar a carga no reator) no caso de partículas muito grosseiras (TITOW, 1984; NASS; HEIBERGER, 1986). A figura 2.2 mostra uma partícula ou grão de PVC obtido pelo processo de suspensão tal como aparece no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Se esta partícula é cortada de modo a revelar sua estrutura interna, tal como mostrado na micrografia da figura 2.3, observa-se que seu interior é formado de aglomerados de pequenas partículas com diâmetro na faixa de 1 μm , chamadas de partículas primárias. Observa-se facilmente nas figuras 2.2 e 2.3 que o volume entre estas partículas primárias é o responsável pela porosidade da resina, caracterís-

tica esta que torna o processo de incorporação dos aditivos ao PVC possível, através da ocupação deste volume livre.

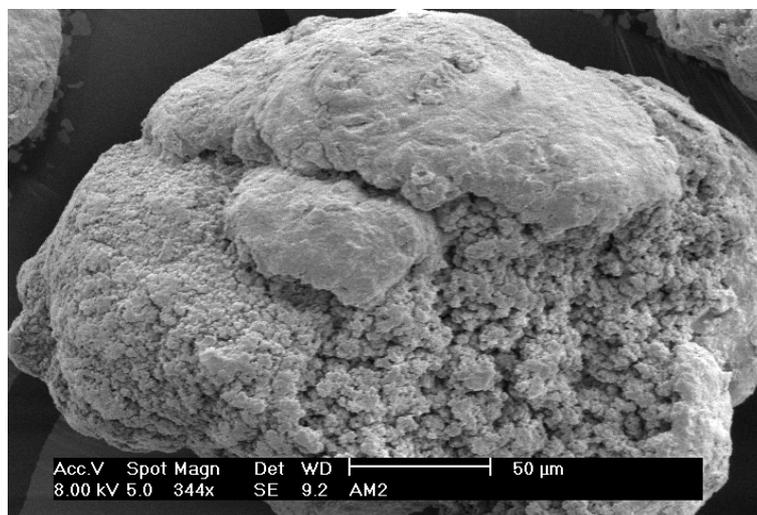


Figura 2.2: Partícula de PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão visualizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV). Aumento de 645x (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2002)

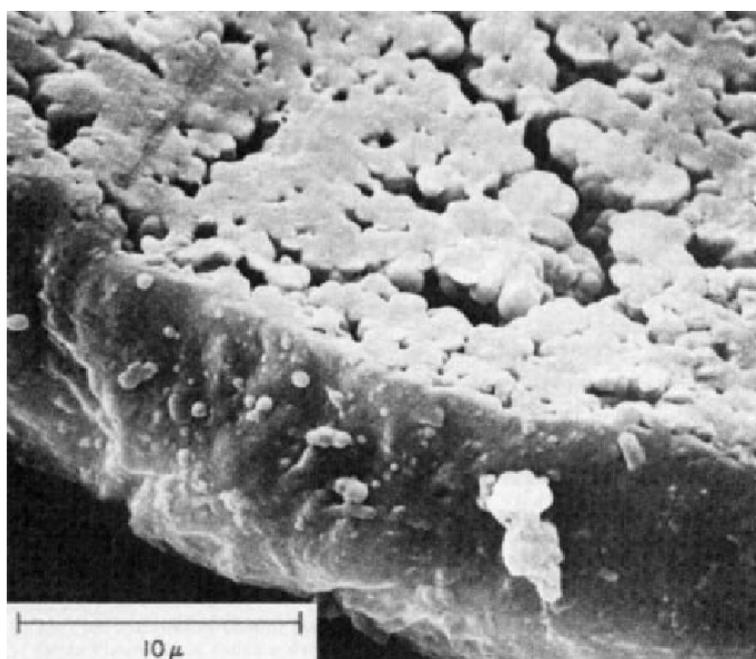


Figura 2.3: Micrografia de uma partícula de PVC obtida pelo processo de polimerização em suspensão, cortada de modo a exibir sua estrutura interna e observada através do microscópio eletrônico de varredura. Observa-se a membrana (abaixo) e as

partículas primárias (acima), bem como a porosidade interna da resina (NASS; HEIBERGER, 1986)

As partículas primárias são formadas durante os processos de polimerização em suspensão e massa porque o PVC é insolúvel em seu próprio monômero. Esta característica de insolubilidade do polímero no monômero é rara no universo dos polímeros conhecidos, e é ela quem confere ao PVC algumas de suas características de estrutura interna das partículas. O mesmo fenômeno é verificado na polimerização da acrilonitrila e cloreto de vinilideno, utilizados na polimerização de seus respectivos polímeros.

Durante o processo de polimerização em suspensão ocorre a dispersão em água das gotas de monômero, sendo que um colóide protetor, normalmente um poli(álcool vinílico) ou PVAL de grau de hidrólise variável, forma uma fina membrana pericelular com espessura na faixa de 0,01 a 0,02 μm . Nos estágios iniciais do processo de polimerização, partículas de PVC são depositadas sobre esta membrana tanto a partir do lado da fase aquosa quanto do lado do monômero, formando uma membrana de espessura da ordem de 0,5 a 5 μm . A precipitação das partículas primárias ocorre a partir de cerca de 2% de conversão, formando aglomerados de partículas primárias de cerca de 3 a 10 μm de diâmetro.

O PVC é considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que esta varia conforme as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, enquanto que em condições especiais é possível aumentar significativamente este valor. Polímeros obtidos a 5°C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, enquanto que se a polimerização for realizada a -75°C a cristalinidade é de cerca de 30% (NASS; HEIBERGER, 1986). O baixo valor de cristalinidade facilita o processamento deste polímero. Uma experiência realizada por White em 1960 e comentada por NASS;HEIBERGER (1986), consistindo da polimerização do monômero cloreto de vinila a -78°C, ou seja, no estado sólido e na presença de complexos de uréia, produziu um polímero altamente sindiotático (com elevada regularidade espacial) e com cristalinidade da ordem de 65%. Este polímero mostrou-se

insolúvel em todos os solventes, mesmo em ciclohexanona (um tradicional solvente do PVC) superaquecida, além de não apresentar fusão abaixo dos 400°C.

Por sorte, polímeros comerciais apresentam baixo grau de sindiotaticidade, o que mantém o grau de cristalinidade em níveis baixos, permitindo assim o processamento do material. Caso contrário, o PVC comercial se comportaria de maneira similar ao PVC obtido por White, o que implicaria na impossibilidade de processamento.

A cristalinidade presente no PVC não é totalmente descaracterizada durante o processamento: acredita-se que a cristalinidade remanescente atue como ligações cruzadas “virtuais” entre as moléculas, aumentando significativamente a resistência mecânica do material, principalmente nas aplicações flexíveis (DAVIDSON; WITENHAFFER, 1980).

A tabela 2.1 apresenta um sumário das principais características que definem a morfologia do PVC obtido por polimerização em suspensão. As estruturas apresentadas nesta tabela podem ainda ser visualizadas esquematicamente na figura 2.4.

Tabela 2.1: Sumário da morfologia das resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão (SUMMERS, 1997)

| Espécie | Ordem de grandeza | Descrição |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--|
| Gotas de monômero | 100 μm de diâmetro | Monômero disperso na fase aquosa contínua durante a polimerização em suspensão. |
| Membrana pericelular | 0,01 μm de espessura | Membrana presente na interface monômero-água, consistindo de um copolímero graftizado de PVC no dispersante (PVAL). |
| Partículas | 100 μm de diâmetro | Pó de fluxo livre formado após a polimerização. Uma partícula é formada de aproximadamente um milhão de partículas primárias |
| Membrana | 1 μm de espessura | Estrutura que separa as partículas primárias do meio exterior, formada pela precipitação de PVC sobre a membrana pericelular. |
| Partículas primárias | 1 μm de diâmetro | Formadas pela precipitação do polímero a partir do monômero durante a reação de polimerização. Consistem de cerca de 1 bilhão de moléculas de PVC. |
| Aglomerados de partículas primárias | 10 μm de diâmetro | Formados durante a reação de polimerização pela adesão de partículas primárias. |
| Domínios | 0,1 μm de diâmetro | Formados a partir de condições especiais (precipitação da fase aquosa ou deformação a quente). |
| Cristalitos | 0,01 μm de espaçamento | Moléculas de PVC empacotadas em meio a fase amorfa. |
| Cristalinidade secundária | 0,01 μm de espaçamento | Cristalinidade formada a partir da fase amorfa e responsável pelo processo de gelificação/fusão. |

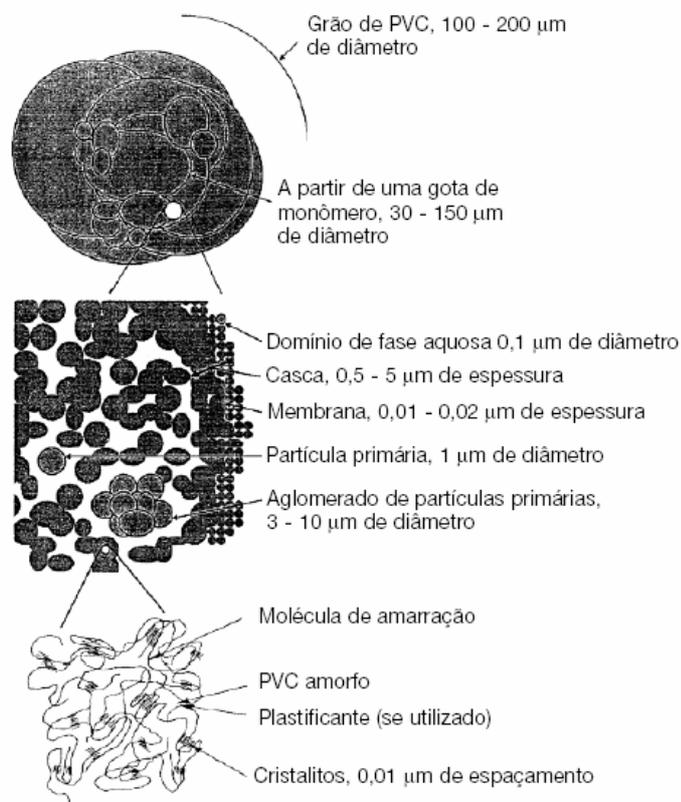


Figura 2.4: Representação esquemática das espécies presentes na morfologia de partícula do PVC obtido pelo processo de polimerização em suspensão (SUMMERS, 1997)

2.1.2. Processabilidade dos compostos de PVC

A conversão de compostos de PVC, tanto rígidos quanto flexíveis, em produtos finais moldados durante o processo de transformação depende de um processo conhecido como gelificação (ou gelação) da resina de PVC. Tal como visto anteriormente, as resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão possuem uma estrutura de partículas bastante complexa. De forma simplificada, as resinas de PVC são formadas por partículas primárias, com diâmetro da ordem de 1 μm , aglomeradas em grãos ou partículas secundárias com diâmetro normalmente na faixa de 50 a 200 μm .

A produção dos compostos de PVC consiste na mistura intensiva da resina de PVC com os diversos aditivos necessários à obtenção das propriedades finais desejadas. Independentemente do tipo de formulação, um composto de PVC deve:

- ser homogêneo ao final do processo de mistura e resfriamento, e
- ter os aditivos completamente incorporados aos grãos de resina de PVC.

O processo de gelificação do composto de PVC é conseguido através da aplicação de cisalhamento e temperatura, processo este conhecido por malaxação. Quando calor e cisalhamento são aplicados ao composto de PVC ocorrem tanto fluxo de partículas (fluxo particular) quanto fluxo molecular deformacional. Estudos realizados por Barends e Folt comentados por PORTINGELL (1982) tanto com resinas de emulsão quanto de suspensão mostram que amostras que sofreram moldagem a temperaturas inferiores a 180°C apresentam ao final partículas de PVC com diâmetros da ordem de 1 a 2 μm , as quais correspondem a partículas primárias remanescentes do processamento, uma vez que os grãos foram completamente destruídos. Entretanto, em temperaturas superiores a 200 – 210°C, verifica-se que a viscosidade do fundido sofre alterações e efeitos viscoelásticos pronunciados fornecem um indicativo de que a estrutura das partículas primárias também foi destruída, alterando o mecanismo de fluxo de particular para molecular deformacional (fluxo viscoso).

A forma clássica de estudar-se o comportamento de gelificação e fusão de resinas e compostos de PVC é através da realização do ensaio de reometria de torque, o qual consiste no processamento controlado do material em uma câmara aquecida dotada de rotores de geometria adequada. Este equipamento monitora continuamente, ao longo do ensaio de processamento, parâmetros tais como o torque necessário para a movimentação dos rotores a uma velocidade fixa, a temperatura da massa no interior da câmara e a energia consumida. Ao final do ensaio o exame da curva torque versus tempo e temperatura versus tempo permite identificar parâmetros importantes do processamento do material, tais como o torque e o tempo necessário para a fusão do composto, além do torque de estabilização, indicativo direto da viscosidade do fundido. A figura 2.5 mostra um exemplo de curva para este tipo de ensaio. O ponto A denota o início do ensaio (carga do composto de PVC na câmara de mistura), o ponto

B corresponde ao início do processo de gelificação do composto e o ponto C é o pico de fusão (RABINOVITCH; SUMMERS, 1980).

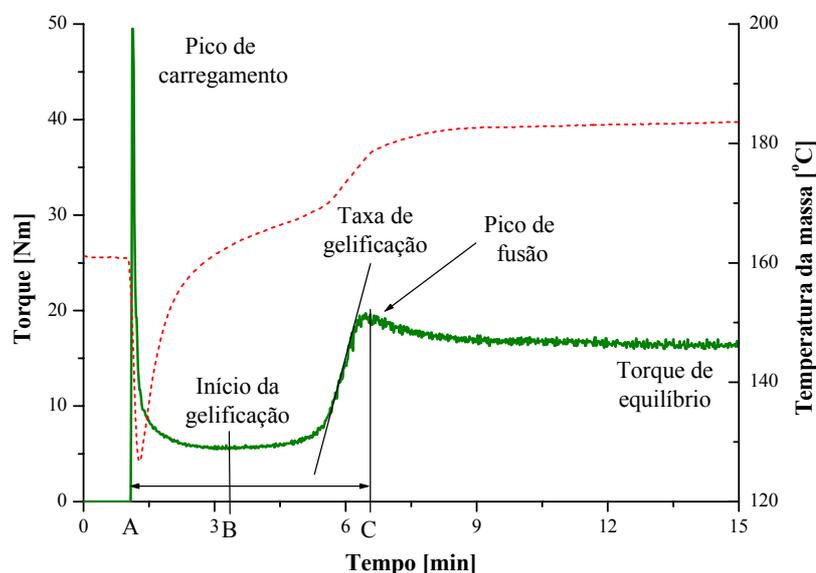


Figura 2.5: Curva típica obtida em um ensaio de avaliação do perfil de gelificação e fusão de uma resina ou composto de PVC. A linha sólida em verde denota o torque, enquanto que a linha pontilhada em vermelho denota a temperatura da massa

A integração da curva torque M versus tempo θ fornece ainda a energia E despendida no processo de mistura e homogeneização, tal como mostrado na eq. (1).

$$E = \int_{\theta_1}^{\theta_2} M \, d\theta \quad (1)$$

Dividindo-se o valor da energia pela massa m da amostra inserida na câmara de mistura obtém-se o valor da energia específica E_{esp} característica do composto analisado, conforme eq. (2).

$$E = \frac{1}{m} \int_{\theta_1}^{\theta_2} M \, d\theta \quad (2)$$

Esta normalização do valor de energia é importante no caso de comparação entre compostos diferentes, com diferentes valores de densidade aparente. A carga da câmara de mistura, em séries comparativas de compostos com diferentes valores de densidade aparente, é realizada considerando-se um volume inicial de carregamento *constante*, ou seja, definem-se as condições de operação do reômetro de torque (temperatura da câmara, velocidade angular dos rotores, tempo total de ensaio e massa de composto a ser carregado) para uma formulação considerada referência. A partir desta condição inicial as massas dos demais compostos são calculadas a partir da relação comparativa entre densidades aparentes definida na eq. (3).

$$m_i = BD_i \times \frac{m_{ref}}{BD_{ref}} \quad (3)$$

Onde m_i e BD_i são a massa e a densidade aparente de uma amostra i qualquer, e m_{ref} e BD_{ref} são a massa e a densidade aparente da amostra tomada como referência na definição dos parâmetros de ensaio do reômetro de torque. Isto é feito por conta da situação normal de processamento de qualquer composto de PVC em equipamentos industriais – uma extrusora, por exemplo, carrega um volume constante de material entre sua rosca e o barril.

Desta forma, a avaliação dos resultados de energia específica pode ser realizada entre qualquer intervalo de tempo entre o início e o final do ensaio. Porém são relevantes os valores de energia específica:

- (a) necessária à gelificação do composto (entre tempos B e C da curva apresentada como exemplo na figura 2.5);
- (b) total necessária à fusão do composto (entre tempos A e C da curva apresentada como exemplo na figura 2.5);
- (c) total necessária ao processamento do composto (entre tempos A e o final da curva apresentada como exemplo na figura 2.5).

As eq. (4), (5) e (6) demonstram estes três valores de energia específica possíveis de serem obtidos na avaliação reológica do composto.

$$E_{\text{esp, gelificação}} = \frac{1}{m} \int_B^C M \, d\theta \quad (4)$$

$$E_{\text{esp, fusão}} = \frac{1}{m} \int_A^C M \, d\theta \quad (5)$$

$$E_{\text{esp, total}} = \frac{1}{m} \int_A^{\text{Final}} M \, d\theta \quad (6)$$

O mecanismo de gelificação e fusão de resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão possui algumas fases bem definidas, as quais podem ser assim resumidas (FAULKNER, 1975; RABINOVITCH; SUMMERS, 1980):

- (a) **Densificação do composto:** na fase inicial do processo de gelificação o composto de PVC, sob efeito do calor e do cisalhamento aplicado, sofre destruição progressiva dos grãos, liberando as partículas primárias. Este processo é dependente, além do calor e nível de cisalhamento, do nível de fricção externo (metal versus partícula) e interno (partícula versus partícula), distribuição de tamanho de partículas e nível de coesão das partículas primárias no interior dos grãos da resina de PVC.
- (b) **Gelificação do composto:** com a aplicação progressiva do cisalhamento sob calor as partículas primárias, agora completamente liberadas da estrutura dos grãos destruídos na fase anterior, sofrem um novo processo de densificação, formando um estado de gel homogêneo. Nesta situação as forças de ligação entre as partículas são fracas, ou seja, a consolidação do composto na forma de um material coeso ainda não ocorreu, e o modo de fluxo predominante é o fluxo particular, apesar de haver um pequeno grau de interdifusão de macromoléculas na superfície das partículas. A taxa ou velocidade relativa com que este processo ocorre pode ser estimada pela inclinação da curva entre os pontos B e C da figura 2.5.
- (c) **Fusão do composto:** prosseguindo-se com a aplicação do cisalhamento sob calor as partículas primárias, em temperaturas a partir de 160°C (dependentes do peso molecular da resina segundo FAULKNER, 1975), serão também des-

truídas, dando lugar a um verdadeiro estado de polímero fundido. A partir deste ponto o modo de fluxo passa a ser puramente molecular deformacional ou viscoso. Os limites entre as partículas primárias são destruídos e promove-se um elevado grau de interdifusão de macromoléculas, o que faz com que o composto de PVC ganhe resistência do fundido (viscoelasticidade) e resistência mecânica quando moldado.

- (d) A continuação deste processo pode ainda levar à destruição da estrutura interna das partículas primárias, ou seja, fusão verdadeira dos domínios cristalinos (cristalitos) existentes na estrutura do PVC e descritos anteriormente na seção 2.1.1. A destruição destes domínios verdadeiramente cristalinos não é interessante, uma vez que sua permanência garante a existência de fortes ligações entre as cadeias de PVC, tendo efeito de reforço das propriedades mecânicas do composto, principalmente no caso de compostos flexíveis de PVC.
- (e) Finalmente, o composto de PVC degrada-se por conta do calor e cisalhamento aplicados.

Em suma, o processo de gelificação e fusão de resinas de PVC pode ser resumido pela destruição progressiva dos grãos de resina com conseqüente liberação das partículas primárias, seguido da destruição de um gel destas partículas primárias resultando na sua fusão através da interdifusão de macromoléculas.

O grau de gelificação de um composto de PVC, ou seja, o nível de destruição das partículas primárias, pode ser determinado através de uma série de técnicas experimentais. A principal delas, e talvez a mais simples, consiste na imersão de uma amostra do produto final em um solvente adequado, como por exemplo cloreto de metileno. A imersão da amostra no solvente provoca o inchamento do composto de PVC. Se o mesmo apresenta bom nível de gelificação, este inchamento é uniforme; entretanto, se o nível de gelificação é inadequado, a imersão no solvente provoca a separação das partículas primárias que estão somente sinterizadas, fazendo com que o composto de PVC sofra ataque que pode variar entre leve a bastante severo, com destruição total da amostra no caso de gelificação excessivamente deficiente. Este método, apesar de não apresentar precisão na determinação do grau de gelificação,

permite um bom acompanhamento do processo produtivo, sendo amplamente utilizado na indústria de transformação do PVC.

Outras técnicas mais sofisticadas que podem ser utilizadas para a determinação do grau de gelificação do PVC são a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e diversas técnicas de avaliação reológica. Entretanto, estas técnicas, além de complexas, necessitam de uma série de amostras-padrão para determinação dos limites de gelificação entre zero e 100%, motivo pelo qual são pouco utilizadas.

O grau de gelificação possui relação direta com o desempenho mecânico do produto final em PVC. Produtos com grau de gelificação deficiente apresentam propriedades mecânicas pobres. No outro extremo, compostos de PVC excessivamente gelificados apresentam também propriedades mecânicas pobres. Isto se deve ao fato de que a fratura do PVC ocorre por um processo de cavitação, ou seja, dissipação da energia através de um complexo mecanismo de fratura baseado na deformação plástica do polímero (KURYIAMA *et al.*, 1998; MOGHRI; GARMABI; AKBARIAN, 2003).

Durante o processo de fratura de um composto de PVC o esforço aplicado provoca a formação de pequenos vazios estruturais entre as partículas primárias remanescentes do processo de gelificação e fusão. Estes pequenos vazios estruturais ajudam a dissipar as tensões, porém, se o nível de gelificação é excessivamente baixo, as tensões podem ser suficientes para separar as partículas primárias, uma vez que a ligação entre as mesmas é fraca, fazendo com que o material fracture com facilidade.

Um nível adequado de gelificação de compostos de PVC situa-se entre 60 e 80%. Este valor é conhecido empiricamente pelo processador de resinas de PVC e foi confirmado por MOGHRI; GARMABI; AKBARIAN (2003), conforme se pode observar na figura 2.6, que apresenta resultados reais de resistência ao impacto por queda de dardo, avaliada de acordo com a norma BS 3505, obtidos no experimento em tubos de PVC com diferentes graus de gelificação.

Nesta situação, as partículas primárias apresentam um elevado grau de coesão, com forças de ligação extremamente fortes, porém persistem na estrutura interna do composto os pequenos vazios estruturais que atuam como atenuadores das tensões. Po-

rém, neste caso, ao contrário da situação anterior, as forças de ligação entre as partículas primárias resiste à tensão aplicada, elevando a resistência mecânica do material.

No caso extremo, ou seja, quando se atinge 100% de gelificação, forma-se uma matriz vítrea de PVC sem vazios estruturais. Neste caso, o mecanismo de atenuação das tensões não ocorre e o material rompe-se de forma frágil devido à concentração de tensões e propagação facilitada da fratura (KURYIAMA *et al.*, 1998).

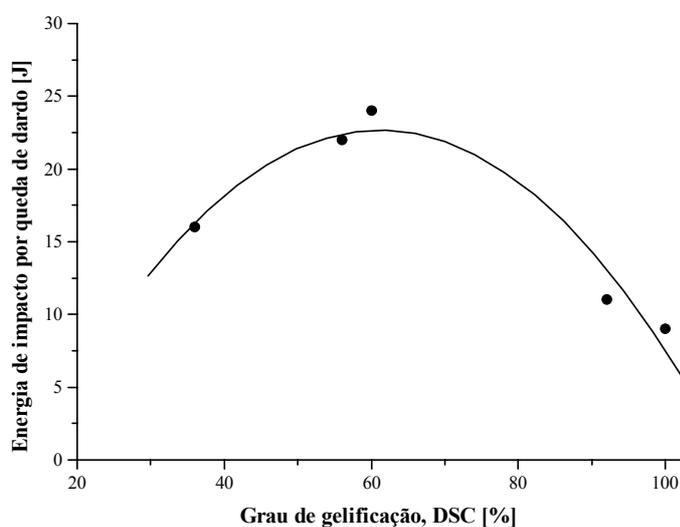


Figura 2.6: Relação entre a resistência ao impacto por queda de dardo e o grau de gelificação de amostras de tubos de PVC rígido (MOGHRI; GARMABI; AKBARI-AN, 2003)

2.1.3. Aditivos e formulação de compostos de PVC

A utilização prática das resinas de PVC, salvo em aplicações extremamente específicas, demanda sua mistura com substâncias, compostos ou produtos químicos variados conhecidos como aditivos. Definidas as características da resina de PVC adequadas ao processo de transformação e desempenho do produto final, incorporam-se os aditivos nas proporções suficientes para promover características específicas tais

como rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, ou ainda apresentar resistência à exposição ao intemperismo.

Os aditivos incorporados às formulações de PVC são tradicionalmente quantificados em partes por cem partes de resina (pcr), o que representa a quantidade em massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa da resina. A apresentação das formulações em pcr é mais prática e mais comum para os formuladores, uma vez que as quantidades de resina de PVC e de cada aditivo são facilmente calculadas para composição da mistura; a apresentação em porcentagem é pouco comum no dia-a-dia do formulador, mas é útil no cálculo de custos da composição.

2.1.4. Preparação de compostos de PVC *dry blend*

A mistura da resina de PVC com os aditivos é normalmente realizada em misturadores intensivos do tipo bateadeira, também denominados turbomisturadores ou misturadores de alta velocidade.

Estes misturadores consistem basicamente de uma câmara cilíndrica em cujo fundo são instaladas pás de mistura, para as quais cada fabricante define sua geometria particular. As pás de mistura são movimentadas por motores elétricos potentes, capazes de fazê-las girar em altas velocidades, necessárias para efetiva agitação do sistema e mistura dos componentes. A câmara cilíndrica tem em seu topo uma tampa dotada de aberturas pelas quais os aditivos podem ser inseridos conforme a seqüência de mistura desejada. A figura 2.7 mostra um esquema de misturador intensivo.

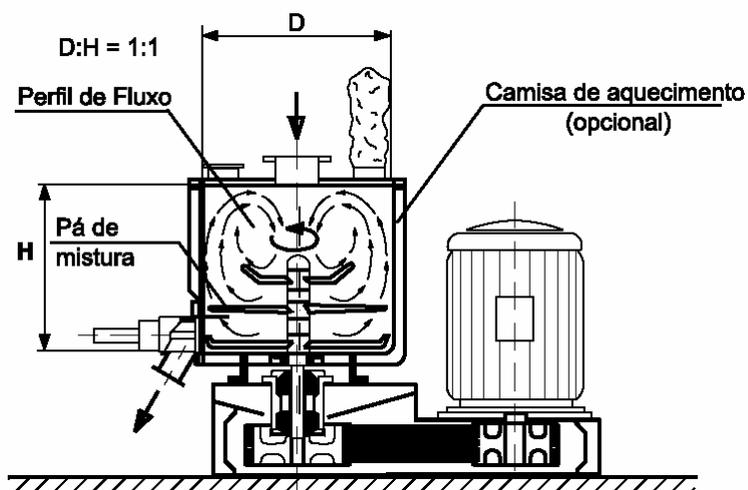


Figura 2.7: Representação esquemática de um misturador intensivo utilizado na preparação de compostos de PVC (TITOW, 1984)

As paredes da câmara do misturador, bem como as pás de mistura e demais componentes metálicos que entram em contato com a resina devem ser cromadas, para reduzir ao mínimo a tendência de adesão de ingredientes da formulação durante o processo de mistura. A utilização dos misturadores intensivos para a preparação de compostos de PVC garante (TITOW, 1984; RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2002):

- (a) Excelente qualidade e homogeneidade da mistura;
- (b) Ciclos de mistura são normalmente curtos, com altas taxas de produção;
- (c) Obtenção de misturas de excelente fluidez;
- (d) Possibilidade de transporte pneumático da mistura sem segregação de componentes;
- (e) Aumento da densidade aparente da mistura em relação aos componentes isolados, com possibilidade de aumento da produtividade dos equipamentos de processamento;
- (f) Possibilidade de eliminação completa da umidade do composto.

O ciclo de mistura recomendado para compostos de PVC rígido compreende a adição de todos os componentes da formulação no início e mistura em alta velocidade até que a temperatura da massa atinja entre 120 e 130°C, condição esta necessária para que componentes da formulação (estabilizantes térmicos e lubrificantes sólidos) sofram fusão, revestindo por completo as partículas de resina.

A incorporação de cargas minerais e outros aditivos particulados pode ser realizada no início da mistura, porém parte dos aditivos pode ser absorvida por elas, alterando características dos compostos, como por exemplo a dureza ou o desempenho reológico, em função da absorção de lubrificantes.

Na seqüência do processo de mistura, o composto deve ser resfriado rapidamente até temperaturas em torno de 40 a 50°C, de forma a evitar a formação de aglomerados de difícil manuseio posterior, bem como reduzir a tendência de degradação térmica do composto. O resfriamento é geralmente realizado em resfriadores verticais ou horizontais, sendo ambos encamisados para circulação de água para troca de calor mais eficiente entre o compostos e as paredes do resfriador. As figuras 2.8 e 2.9 mostram esquematicamente combinações de misturadores intensivos com estes dois tipos de resfriadores.

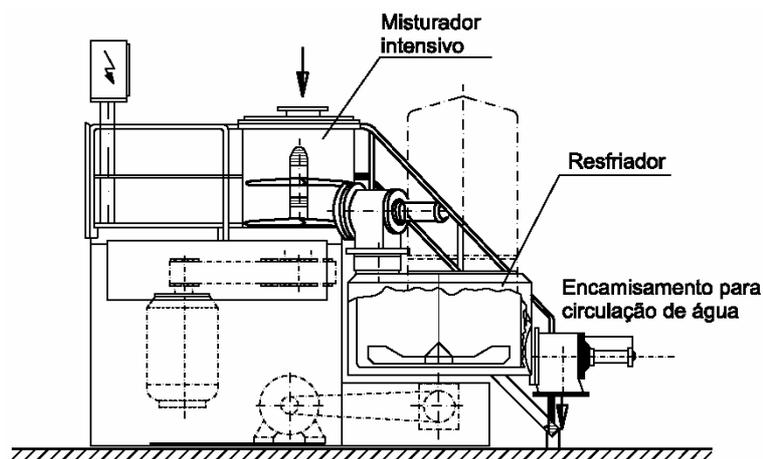


Figura 2.8: Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador vertical (TITOW, 1984)

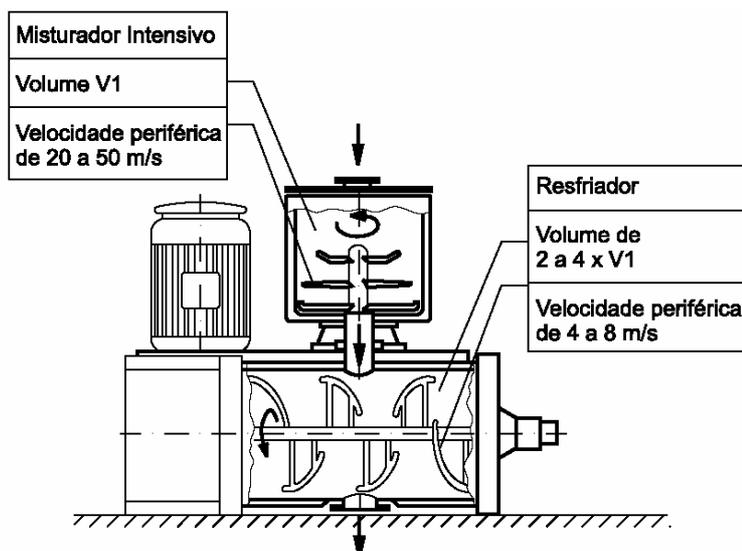


Figura 2.9: Representação esquemática de um conjunto misturador intensivo/resfriador horizontal (TITOW, 1984)

Ambos os tipos de resfriadores possuem, tais como os misturadores intensivos, todas as superfícies metálicas cromadas para evitar aderência de componentes da formulação. Vale destacar ainda que tanto o misturador quanto o resfriador devem possuir partes de fácil acesso e desmontagem, de modo a facilitar a limpeza nas trocas de formulação e reduzindo os tempos de parada.

O composto assim produzido apresenta-se na forma de pó de fluxo livre, também denominado *dry blend*. Esta forma de mistura é adequada para a produção de compósitos lignocelulósicos de PVC.

2.2. Madeira

A madeira é um dos mais importantes recursos naturais utilizados pelo Homem, e é um dos poucos que é renovável. Sua presença é importantíssima em nosso dia-a-dia e em nossa economia, seja na forma de material estrutural na construção civil ou na indústria moveleira, como papel, combustível ou mesmo como matéria-prima na indústria química. A madeira é também um reservatório de carbono – o crescimento vegetal fixa carbono e reduz a incidência de dióxido de carbono na atmosfera, daí a importância da utilização de madeira na construção civil.

É a indústria da madeira quem fornece a matéria-prima sólida para produtos tais como tábuas, vigas, caibros e ripas; fibras para a indústria de papel e celulose; ou mesmo matéria-prima para carvão vegetal. Muitos produtos com origem na madeira podem ser recuperados para reuso ou mesmo reciclagem: por exemplo, a indústria de papel recicla as fibras de celulose em novos produtos, ou mesmo resíduos de madeira provenientes de tábuas ou outros produtos podem ser moídos e utilizados, por exemplo, na geração de energia ou como material auxiliar na indústria metalúrgica e de fundição.

2.2.1. Estrutura da madeira

A estrutura anatômica da madeira afeta profundamente propriedades de resistência mecânica, aparência, resistência à penetração pela água e agentes químicos, degradabilidade e durabilidade, qualidade das fibras e reatividade química. A utilização da madeira de forma eficiente requer um conhecimento não somente sobre as quantidades das diversas substâncias que a compõe, mas também sobre como estas substâncias encontram-se distribuídas nas paredes das células (DURBAK *et al.*, 1998).

A madeira pode ser dividida em dois principais grupos quanto à sua origem: coníferas ou gimnospermas (plantas de sementes descobertas), denominadas em inglês sob o termo *softwood*, e folhosas ou angiospermas (plantas de sementes cobertas ou protegidas pelas flores), denominadas em inglês sob o termo *hardwood*. Estes termos, apesar da aparente correlação com a “dureza” da madeira, não possuem qualquer relação direta com esta propriedade e podem mesmo causar alguma confusão, uma vez que muitas coníferas, tais como alguns tipos de pinho, fornecem madeira de maior dureza comparativamente a espécies folhosas (MILLER, 1999).

Outra diferença fundamental entre as espécies coníferas e folhosa diz respeito à presença de elementos intercomunicantes conhecidos como vasos ou poros, utilizados no transporte de seiva bruta ao longo do tronco do vegetal: enquanto que as espécies coníferas não possuem estes vasos, as espécies folhosas os possuem, ou seja, apresentam estrutura porosa. A tabela 2.2 apresenta, de forma resumida, as principais diferenças entre estes dois grupos de espécies de madeira.

Tabela 2.2: Principais diferenças entre as espécies folhosas e coníferas (UNIVERSITY OF MINNESOTA, 2005)

| Espécies folhosas | Espécies coníferas |
|--|--|
| Possuem vasos lenhosos | Não possuem vasos lenhosos |
| Muitos tipos de células | Poucos tipos de células |
| Grande variação de tipos de células entre espécies | Pequena variação de tipos células entre espécies |
| Células arranjadas de forma aleatória | Células arranjadas de forma radial |
| Sementes são protegidas pelas flores | Sementes são descobertas ou desprotegidas |
| Folhas largas | Folhar de forma acicular |

Muitas das propriedades mecânicas da madeira, tais como resistência à flexão e dureza, dependem da densidade da madeira ou de sua porosidade. De forma geral, madeiras mais densas apresentam maior resistência mecânica (DURBAK *et al.*, 1998). A densidade da madeira é decorrente principalmente da espessura relativa das paredes celulares e pela proporção entre células de paredes mais grossas ou mais delgadas presentes em sua estrutura. Estas células que compõe os elementos estruturais da madeira são de formas e tamanhos variados, além de firmemente aderidas umas às outras. Na madeira seca as células podem tanto se encontrar vazias quanto preenchidas com resinas, gomas ou outras substâncias. As células longas com formato acicular, denominadas fibras, variam em termos de tamanho a depender da posição no tronco de uma árvore ou entre diferentes espécies. As fibras das madeiras provenientes de espécies folhosas são da ordem de 1 mm em comprimento, enquanto que as fibras das madeiras coníferas variam entre 3 a 8 mm.

A madeira e, por conseqüência, as fibras lignocelulósicas dela derivadas, têm uma significativa capacidade de absorver vários dos aditivos incorporados às formulações dos polímeros, particularmente do PVC, cujas formulações são ricas em teores e tipos variados de lubrificantes necessários ao correto processamento deste polímero. A elevada área superficial específica de alguns tipos de fibras lignocelulósicas levam a características negativas de fluxo do compósito fundido, promovendo fenômenos

reológicos indesejáveis como rugosidades na superfície do produto moldado ou mesmo fratura do fundido (FULMER, 2000).

A seção transversal de uma árvore permite observar algumas estruturas bem definidas, cada qual com suas características e composição particular. Observando-se de fora para o centro da seção transversal na figura 2.10 pode-se identificar (PETRUCI, 1978; FALCÃO BAUER, 1994; MILLER, 1999):

- (a) A casca, que pode ser subdividida em uma camada externa de cortiça (A), com espessura variável de espécie para espécie e dependente da idade da árvore, e uma camada imediatamente inferior constituída de células ainda vivas (B), a qual carrega alimento para outras partes da árvore;
- (b) Uma camada de células em crescimento conhecida como câmbio e somente visível e diferenciável ao microscópio (C). Nesta camada ocorre a diferenciação celular, fazendo com que parte das células formem a camada de madeira estrutural da árvore ou forme elementos da casca;
- (c) Uma camada de madeira macia formada por células vivas e condutora de seiva e água denominada alburno (D);
- (d) O cerne ou durame (E), constituído de madeira dura formada por células inativas. O cerne é formado progressivamente a partir das células da camada anterior. O cerne e o alburno são denominados de lenho;
- (e) Medula ou miolo (F), camada de tecido vegetal presente no centro do tronco e formado por tecido esponjoso de cor escura. Não apresenta resistência mecânica nem durabilidade, e sua presença em peças desdobradas é considerada um defeito.

As linhas radiais ou raios medulares (G) são constituídas de tecido orientado no plano radial da árvore e varia em tamanho de uma célula na largura por algumas poucas células na altura até mais de 15 células na largura por vários centímetros de altura. Estas linhas radiais conectam diversas camadas desde a medula até a casca.

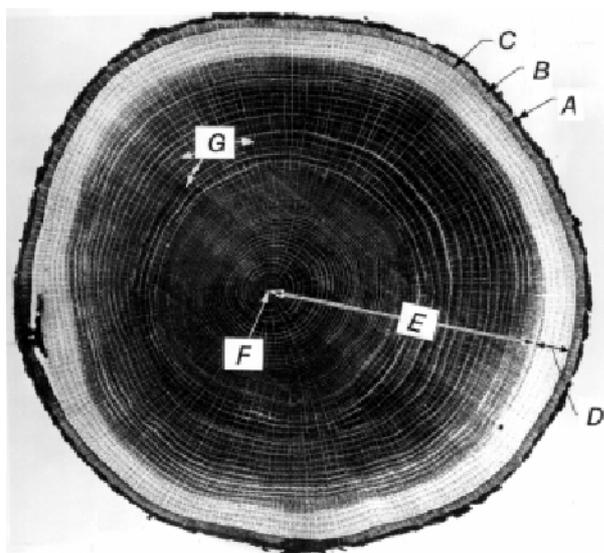


Figura 2.10: Seção transversal de um tronco de árvore mostrando as diferentes estruturas presentes: A – casca de cortiça; B – camada interna da casca; C – câmbio; D – camada de madeira macia condutora de seiva e água; E – cerne ou durame; F – medula ou miolo; G – linhas radiais (MILLER, 1999)

A presença de todos estes detalhes estruturais na constituição de uma árvore faz com que a madeira seja um material de amplas possibilidades de uso, variando de madeiras leves e extremamente macias como a balsa até madeiras densas e muito duras como a peroba.

Esta diversidade de elementos estruturais traz ainda uma característica importante da madeira, o chamado ortotropismo. GREEN; WINANDY; KRETSCHMANN (1999) descrevem ortotropismo como a presença de propriedades mecânicas únicas nas direções de três eixos mutuamente perpendiculares, quer sejam: longitudinal, radial e tangencial. O eixo longitudinal é paralelo às fibras ou grãos da madeira; o eixo radial é normal aos anéis de crescimento radial do tronco e perpendicular às fibras na direção radial; e o eixo tangencial é também perpendicular às fibras porém tangencial aos anéis de crescimento radial, tal como mostrado na figura 2.11.

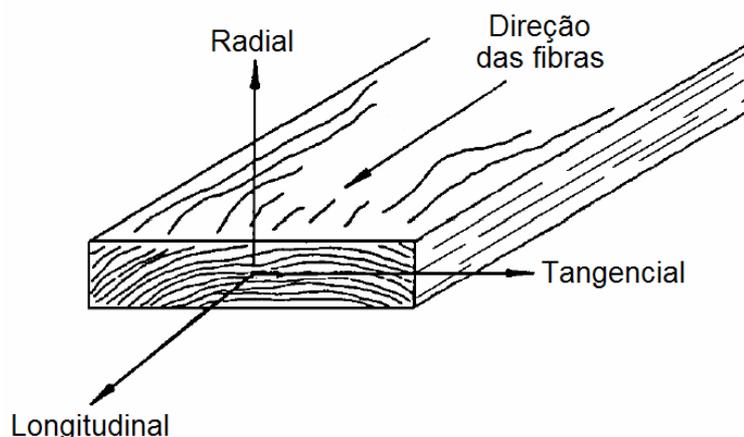


Figura 2.11: Direções ou eixos principais na madeira com respeito à direção das fibras e anéis radiais de crescimento (GREEN; WINANDY; KRETSCHMANN, 1999)

A madeira, desta forma, apresenta propriedades conhecidas como ortotrópicas. Dependendo da direção de medida, diferentes valores para propriedades mecânicas serão observados, uma vez que as fibras, principal elemento estrutural da madeira, possuem maior resistência mecânica no seu sentido longitudinal que transversal.

2.2.2. Composição da madeira

A madeira é uma estrutura polimérica bastante complexa, consistindo basicamente de lignina e carboidratos como a celulose e a hemicelulose, substâncias que formam a estrutura visível da madeira. Também presentes, mas sem contribuição à estrutura da madeira, encontram-se pequenas quantidades de outros compostos extrativos orgânicos e minerais. A composição química varia fortemente em função da espécie, da localização geográfica e de outros diversos fatores. De forma genérica, DURBAK *et al.*, (1998) dão como composição elementar média da madeira seca, ignorando minerais e elementos como nitrogênio e enxofre (presentes em quantidades inferiores a 0,2%), 50% carbono, 44% oxigênio e 6% hidrogênio.

A lignina consiste de um polímero orgânico amorfo e insolúvel de composição química baseada em propilfenol metoxi-substituído, com ligações carbono-carbono e éter irregulares. A lignina corresponde entre 23 a 33% (coníferas) ou 16 a 25% (es-

pécies folhosas) em massa da madeira seca, encontrando-se a maior parte nas paredes das células. É a lignina quem promove a estrutura da madeira da forma que conhecemos, diferenciando-a de outras estruturas vegetais fibrosas de menor teor desta substância, uma vez que cumpre o papel de matriz polimérica, unindo as fibras de celulose e fornecendo coesão à microestrutura.

Os carboidratos, por sua vez, são o principal componente das paredes das células, correspondendo entre 65 e 75% em massa da madeira seca. A hidrólise total destes carboidratos leva a açúcares simples como a glicose e xilose (nas espécies folhosas) ou glucose e manose (nas coníferas). Pequenas quantidades galactose, arabinose e outros açúcares também podem se fazer presentes.

A celulose é o polissacarídeo mais abundante na natureza. Sua cadeia se constitui de unidades de glicose, unidas através de ligações 1- β , 4-glicosídicas, resultando num polímero de elevada massa molar. As cadeias de celulose nas paredes celulares das plantas são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões nitidamente cristalinas, aliás, uma consequência do número grande de ligações de hidrogênio que resulta numa forte interação entre suas moléculas. As fibras celulósicas são altamente polares devido aos grupos hidroxilas e às ligações carbono-oxigênio-carbono presentes em sua estrutura. Por este motivo a celulose é mais compatível com compostos polares, ácidos e básicos, do que com polímeros apolares. As moléculas de celulose são orientadas aleatoriamente e as macromoléculas polares formam ligações intra e intermoleculares. As ligações intramoleculares são as que conferem rigidez às cadeias poliméricas, enquanto que as intermoleculares são responsáveis pela origem de um sistema ordenado de formação da fibra vegetal. Ou seja, as moléculas de celulose se alinham, formando as microfibrilas, as quais formam as fibrilas que, por sua vez, se ordenam para formar as paredes celulares da fibra. São estas propriedades, semelhante às dos cristais, que conferem ao material uma alta resistência à tração (CRUZ, 2002).

As unidades de repetição da celulose são chamadas de celobiose, com comprimento de 1,03 nm. Devido à sua estrutura e propriedades químicas e físicas, a celulose é considerada o principal componente estrutural das paredes celulares dos vegetais. É

organizada em fibrilas elementares (diâmetro de 1,2 a 4,8 nm) – associação de moléculas de celulose, contendo regiões ordenadas e não ordenadas – que se associam em feixes maiores com diâmetro de 10 a 35 nm chamadas microfibrilas. As regiões com cadeias de celulose orientadas são chamadas de cristalitos. Aproximadamente 65% da celulose na madeira é formada por celulose cristalina (FENGEL; WENEGER, 1989).

As propriedades mecânicas da fibra são altamente dependentes da quantidade de celulose e também do ângulo no qual as fibrilas estão alinhadas na fibra. Como a densidade de empacotamento da celulose aumenta, formam-se regiões cristalinas, e há plantas derivadas da celulose que chegam a contar com 80% de cristalinidade. A parte restante é considerada amorfa, pois tem baixa densidade de empacotamento (CRUZ, 2002).

De acordo com o grau de solubilidade em soda cáustica, a celulose é classificada como:

- (a) α -celulose: insolúvel em solução de soda cáustica à temperatura ambiente;
- (b) β -celulose: solúvel em solução de soda cáustica, mas precipitada facilmente acidificando-se a solução;
- (c) γ -celulose: solúvel em solução de soda cáustica, não sendo precipitada por ácidos, mas por álcool.

Somente a α -celulose é considerada como uma forma pura de celulose, sendo que a parte solúvel em soda cáustica é chamada de hemicelulose. Esta substância, por sua vez, consiste de uma mistura de polissacarídeos ramificados e amorfos de baixo peso molecular e são responsáveis pela adesão entre as fibras de celulose. Apresentam baixa resistência química e podem ser facilmente hidrolisadas a açúcares ou mesmo ácido acético.

A madeira pode ser considerada uma espécie de compósito polimérico natural. Fibras de reforço de celulose encontram-se unidas e dispersas em uma matriz polimérica de

lignina, e forte adesão entre as diversas fases presentes na microestrutura da madeira garante à mesma elevada resistência mecânica, tal como é conseguido incorporando-se fibras de reforço a uma matriz polimérica.

A quantidade de extrativos na madeira varia entre 5 e 30% em massa da madeira seca e, ao contrário dos componentes descritos até aqui, não apresentam papel estrutural na madeira. Trata-se de uma grande variedade de substâncias químicas de natureza orgânica tais como taninos, polifenóis, ceras, óleos essenciais, resinas, amidos ou mesmo intermediários químicos, muitas das quais com função metabólica como reservas de energia ou mesmo parte do sistema de defesa da árvore contra ataque microbiológico. Os extrativos ainda contribuem para propriedades da madeira tais como cor, odor, inflamabilidade e durabilidade. Vale destacar que o teor e composição dos extrativos dependem fortemente da espécie de madeira, condições de crescimento, idade da árvore e época do ano em que se realizou o abate da mesma.

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

2.2.3. Umidade na madeira

A madeira, enquanto constituinte de uma árvore viva, apresenta elevados teores de umidade, tipicamente entre 30% até 200% (SIMPSON; TENWOLDE, 1999). Esta umidade é retirada através de diversos processos de secagem quando do condicionamento da madeira dita “verde” até chegar-se ao que se denomina madeira “seca”. SIMPSON (1999) indica que os teores típicos de umidade da madeira seca ao ar variam entre 13 e 18% em peso, uma vez que este teor de umidade depende fortemente do ponto de equilíbrio alcançado com a umidade relativa do ar ambiente de secagem ou mesmo de uso da madeira.

A madeira pode ser seca para níveis bastante menores. Porém, se não for garantida alguma forma de proteção, o gradiente de umidade em relação ao ambiente provocará o retorno ao ponto de equilíbrio em relação à umidade relativa do ar.

As variações no teor de umidade da madeira afetam uma série de propriedades, notadamente a massa específica e carregamento estrutural, a estabilidade dimensional dos produtos, a resistência mecânica e a durabilidade.

A retração é particularmente afetada de maneira diferente dependendo da direção considerada, por conta das propriedades ortotrópicas da madeira. Enquanto que a retração é praticamente desprezível na direção longitudinal (0,1 a 0,2% em média), pode atingir valores da ordem de 4 a 10% na direção tangencial ou 3 a 6% na direção radial, totalizando entre 9 a 16% no volume. Desta forma, é esperado algum grau de empenamento caso seja realizada a secagem da madeira cortada ainda no estado “verde”. Apesar de a água livre na estrutura da madeira não causar retração quando de sua evaporação durante o processo de secagem, a chamada água de impregnação, presente nas estruturas celulares devido à natureza hidrofílica dos constituintes da madeira, causa distorções na mesma.

Entretanto, o uso de resíduos de madeira industrializados na indústria de polímeros apresenta uma série de desafios. O teor de umidade tipicamente encontrado em fibras lignocelulósicas comerciais – entre 8 e 12% (JIANG; KAMDEM, 2004) é excessivamente elevado para a incorporação em matrizes termoplásticas. MATUANA; MENGELOGLU (2002) avaliaram a possibilidade desta umidade presente nas fibras lignocelulósicas ser utilizada como agente promotor de expansão em compósitos de PVC, porém a situação é bastante específica. No geral, a presença de umidade na fibra lignocelulósica traz uma série de dificuldades no processamento do compósito, terminando por provocar uma série de defeitos superficiais no produto final. SOMBATSOMPOP; CHAOCHANCHAIKUL (2004) confirmam esta última observação.

Os equipamentos de extrusão de termoplásticos são normalmente dotados de etapas de degasagem, tanto através de simples abertura para a atmosfera (*venting*) quanto auxiliadas por potentes bombas de vácuo. O máximo teor de umidade admissível em uma fibra lignocelulósica para processamento em matrizes poliméricas é de difícil definição e pouco divulgado pelos detentores das principais tecnologias de processamento, tais como as empresas Cincinnati Extrusion, Bausano Group, Kraus Maffei, Davis-Standard e Krupp Werner & Pfleiderer. A depender da tecnologia da extrusora utilizada para o processamento do compósito lignocelulósico polimérico, considera-

se aceitável um teor de umidade da madeira máximo de 8% (RIDER JR.; NEWTON, 2002; SEHNAL, 2002; SMUTKA, 2002). Um dos fatores afetados diretamente pelo teor de umidade da fibra lignocelulósica é a produtividade da linha de extrusão: quanto maiores os teores de umidade da fibra, menor a produtividade por conta do maior tempo de residência necessário para devolatilização do compósito.

A tecnologia para secagem industrial da fibra lignocelulósica e a proteção desta para minimizar a reabsorção de umidade também são propriedade intelectual dos detentores de tecnologia. É prática comum de mercado a venda de “pacotes tecnológicos” para a produção de perfis em compósito lignocelulósico de polímeros, pacotes estes que podem custar até mais de €1 milhão. É comum também o fornecimento de fibras lignocelulósicas previamente secas e tratadas superficialmente com ceras e outros lubrificantes, tais como os tipos fornecidos pela empresa J. Rettenmaier & Söhne (Alemanha), sob a marca comercial Lignocell[®], ou ainda pela American Wood Fibers (EUA). Alguns dos tipos fornecidos por estas empresas contêm no máximo 2% de umidade, garantida por um processo de secagem industrial intensivo e proteção superficial da fibra lignocelulósica com ceras e lubrificantes, além de prensagem na forma de grãos para redução da área superficial exposta.

No Brasil, até o momento, não são fornecidas fibras lignocelulósicas previamente secas até teores tão baixos de umidade, ficando os tipos disponíveis restritos a teores de umidade tipicamente acima de 7%. Enquanto que nos EUA e Europa encontram-se disponíveis no mercado resíduos de madeira provenientes de espécies coníferas e folhosas, no Brasil são fornecidos no momento somente resíduos de coníferas (Pinus, Eucalipto e Araucária), moídos e selecionados através de peneiramento e parcialmente secos em processos simples.

Isto exposto, fica evidente a relevância do desenvolvimento de uma tecnologia nacional para o tratamento de resíduos industrializados de madeira visando sua incorporação a matrizes poliméricas. A utilização de equipamentos convencionais da indústria de transformação de termoplásticos e de aditivos disponíveis no mercado permite alavancar o crescimento de participação de mercado desta nova geração de materiais, uma vez que as barreiras de capacidade de investimento do parque trans-

formador nacional seriam menos relevantes que no caso da necessidade de aquisição de tecnologias caras como as citadas acima.

2.2.4. Pinus

A exploração florestal no Brasil iniciou-se logo após o descobrimento pelos portugueses, através da extração do pau-brasil (*Caesalpinia echinata*), então encontrado em abundância no litoral nordeste e sudeste da colônia recém descoberta.

Na região sul a madeira de boa qualidade e tronco reto da araucária (*Araucaria angustifolia*) despertou interesse mais à frente em nossa história. O grande impulsionador da exploração desta espécie foi a Primeira Guerra Mundial, uma vez que a disponibilidade de madeiras importadas em nosso mercado, tais como o pinho-de-riça (*Pinus sylvestris*), dificultava a comercialização da espécie nativa local. Nesta época, acordos com empresas estrangeiras para a instalação de estradas de ferro no sul do Brasil permitiam que estas explorassem livremente as florestas ora desbravadas, facilitando a instalação de serrarias por toda a região e fazendo da exploração da madeira a principal atividade econômica regional (ABIMCI, 2003). Isto perdurou até a metade do século XX, quando a exploração da floresta nativa de forma não sustentável, já que a terra desmatada era então ocupada por atividades agropecuárias, fez com que as reservas de araucária acabassem por se esgotar.

A situação mudou somente na década de 1960, através de decreto federal que iniciou uma política de incentivos para empreendimentos florestais nas regiões sul e sudeste do país, que acabaram por atrair investimentos de empresas interessadas em suprimento sustentável de matéria-prima. Neste ciclo de investimentos foram plantadas extensas áreas principalmente com espécies de *Pinus* originárias do sul dos EUA, principalmente *Pinus elliottii* e *Pinus taeda*, além de espécies do gênero *Eucalypto* tais como *Eucalyptus saligena* e *Eucalyptus grandis*, este originário da Austrália. O rápido crescimento, boa qualidade da madeira e adaptabilidade ao clima e solo das regiões sul e sudeste foram os principais fatores que levaram ao sucesso da implementação destes reflorestamentos (ABIMCI, 2003).

A base florestal brasileira contempla florestas naturais, tais como a existente na região amazônica, e florestas plantadas. Da área total do território nacional, dados da ABIMCI (2003) informam que somente 0,5% é utilizado para a produção de madeira de reflorestamento. Esta área corresponde a cerca de 4,7 milhões de ha com plantios de Pinus (36% desta área) e Eucalipto (64% desta área). O Estado do Paraná é o principal plantador de espécies de Pinus, com 30% do total deste tipo de reflorestamento, seguido do Estado de Santa Catarina, com 18% (ABIMCI, 2003). Estes dados são coerentes com o tipo de indústria presente nestes Estados – a indústria de produtos de madeira sólida, com destaque para a indústria moveleira. É por esta razão que os dois principais fornecedores de fibras lignocelulósicas no Brasil encontram-se hoje no Estado do Paraná – Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda. (Ponta Grossa) e Inbrasfama – Indústria Brasileira de Farinha de Madeira Ltda. (São José dos Pinhais). Ambas as empresas baseiam suas atividades nos resíduos provenientes das serrarias e indústrias de móveis da região.

A produção de Eucalipto concentra-se fortemente nos Estados de Minas Gerais, São Paulo e Bahia, com quase 80% da área plantada total desta espécie. A utilização do Eucalipto é mais pronunciada em indústrias como a de papel e celulose e siderurgia, maiores vocações destes Estados.

Em termos de produção o setor florestal e sua cadeia de produção, industrialização e comercialização representa cerca de 4,5% do PIB brasileiro, ou seja, aproximadamente US\$ 20 bilhões. As atividades industriais de base florestal, analisadas exclusivamente, correspondem a cerca de 2% do PIB brasileiro, sendo aproximadamente metade referente ao processamento de produtos de madeira e metade na indústria de celulose e papel. Este valor é comparável a de indústrias como a de processamento de materiais metálicos, siderurgia e automobilística (ABIMCI, 2003).

O consumo da madeira de Pinus é fortemente concentrado na produção de serrados. Cerca de 80% do total produzido, ou seja, 8,0 milhões de m³ ao ano, são destinados à produção de madeira serrada, utilizada principalmente na indústria moveleira. A participação da madeira de Pinus em produtos serrados, em comparação com a madeira proveniente de florestas nativas, tem crescido 7% ao ano segundo dados da ABIMCI (2003), correspondendo hoje a 35% do total produzido no Brasil. A madeira de Pinus

é ainda utilizada na produção de intermediários como *blocks* e *blanks* (blocos de madeira de pequenas dimensões e sem defeitos como nós e imperfeições visuais), molduras, painéis colados lateralmente, compensados e portas.

A madeira de *Pinus* é caracterizada pela coloração bastante clara e baixa dureza. A tabela 2.3 traz algumas propriedades básicas desta madeira, de acordo com dados da norma brasileira NBR 7190:1997.

Tabela 2.3: Algumas propriedades básicas da madeira proveniente de *Pinus elliottii* e *Pinus taeda* de acordo com a NBR 7190:1997

| Propriedade | Notação | <i>Pinus elliottii</i> | <i>Pinus taeda</i> |
|---|--------------------------|------------------------|--------------------|
| Massa específica aparente a 12% de umidade [kg.m^{-3}] | $\rho_{\text{ap}}(12\%)$ | 560 | 645 |
| Resistência à compressão paralela às fibras [MPa] | f_{c0} | 40,4 | 44,4 |
| Resistência à tração paralela às fibras [MPa] | f_{t0} | 66,0 | 82,8 |
| Resistência à tração normal às fibras [MPa] | f_{t90} | 2,5 | 2,8 |
| Resistência ao cisalhamento [MPa] | f_v | 7,4 | 7,7 |
| Módulo de elasticidade longitudinal obtido no ensaio de compressão paralela às fibras [GPa] | E_{c0} | 11,9 | 13,3 |

Verifica-se, através destes dados, o potencial de reforço deste tipo de fibra de madeira quando utilizado em compósitos poliméricos. No caso do PVC, enquanto seu módulo de elasticidade varia tipicamente entre 2,0 a 3,5 GPa (TITOW, 1984; RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2002), os valores para ambas as espécies de *Pinus* são bastante superiores, variando entre 11,9 e 13,3 GPa.

Todas as atividades industriais citadas geram resíduos de madeira, alguns deles reaproveitados internamente ao longo da cadeia de produção. Entretanto, nas etapas finais desta cadeia, existe grande dificuldade dos resíduos provenientes das serrarias, tanto pela dispersão geográfica como pelo baixo valor comercial dos mesmos. Por este motivo, grande parte do resíduo é normalmente empregada como material combustível, gerando a emissão de carbono para a atmosfera. Dados de GONÇALVES

(2005), obtidos em um estudo em dez serrarias localizadas no Estado de São Paulo, dão uma dimensão do nível de geração de resíduos na indústria madeireira: a eficiência das empresas pesquisadas no aproveitamento da madeira bruta variou entre um mínimo de 36% e um máximo de 68%, ou seja, a geração de resíduos de madeira como serragem e cavacos pode até mesmo superar o volume de madeira efetivamente aproveitado.

O Plano Diretor da ABIMCI – Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente fixa, dentre outras metas, o reaproveitamento dos resíduos e a retenção de carbono. NAHUZ ([2004]) comenta ainda que a escassez de florestas produtivas e de matérias primas, em termos mundiais, tem dificultado grandes expansões de produção de produtos de madeira. Isto se verifica no Brasil, com a redução na disponibilidade de Pinus, em virtude da incapacidade da produção florestal acompanhar a expansão do consumo, notadamente pela exportação de produtos de maior valor agregado. Desta maneira, qualquer crescimento da produção à base de madeira deverá ser, nos próximos anos, baseada principalmente no aperfeiçoamento dos processos de industrialização desta matéria prima, com crescentes níveis de tecnologia, produtividade, qualidade de produto e agregação de valor.

O presente trabalho é uma alternativa de reaproveitamento dos resíduos desta indústria, indo de encontro a estas metas e necessidades do mercado.

2.3. Compósitos lignocelulósicos de PVC

Segundo AGNELLI (2000), compósitos poliméricos são materiais conjugados formados por pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo geralmente uma fase polimérica denominada *matriz polimérica* e uma outra fase de reforço, normalmente na forma de fibras. Para a formação do material compósito ou do material conjugado é necessário haver uma interação química e/ou física entre a matriz polimérica e o reforço fibroso, proporcionando a transferência de esforços mecânicos da matriz polimérica para os reforços fibrosos. A rigor, a própria madeira pode ser considerada um material conjugado: tal como visto anteriormente, sua microestrutura consiste basicamente de fibras de celulose em meio a uma matriz de lignina.

A incorporação de fibras de reforço em matrizes termoplásticas objetiva principalmente o aumento da resistência mecânica do polímero termoplástico. Existem várias formas de tratar a micromecânica dos compósitos, sendo que a aproximação mais simples é conhecida como Regra de Mistura, que considera as propriedades do compósito proporcional à fração volumétrica e às propriedades dos componentes, tal como mostrado nas eq. (7) e (8) (CALLISTER JR., 2002). Outros modelos mais complexos, com especificidades variadas, foram desenvolvidos por diversos pesquisadores (NIELSEN, 1974; FERRIGNO, 1987; CHAWLA, 1998), e não serão objeto de detalhamento neste projeto de pesquisa.

As eq. (7) e (8) foram desenvolvidas considerando-se um regime de deformação da matriz e do reforço dentro do limite elástico e que a adesão entre ambos é perfeita. A primeira equação considera o perfeito alinhamento das fibras de reforço no sentido da aplicação do esforço, enquanto que a segunda equação considera a orientação das fibras no sentido transversal. Desta forma, o modelo considera as duas situações-limite de carregamento sendo que, para compósitos reais, nos quais a orientação das fibras apresenta algum grau de aleatoriedade quanto à orientação, é esperado que o módulo de elasticidade esteja compreendido na região delimitada pelas eq. (7) e (8), conforme mostrado na figura 2.12.

$$E_{c,l} = E_m \phi_m + E_f \phi_f = E_m (1 - \phi_f) + E_f \phi_f \quad (7)$$

$$E_{c,t} = \frac{E_m E_f}{E_f \phi_m + E_m \phi_f} = \frac{E_m E_f}{E_f (1 - \phi_f) + E_m \phi_f} \quad (8)$$

Onde $E_{c,l}$ e $E_{c,t}$ representam os módulos de elasticidade do compósito no sentido longitudinal e transversal, respectivamente, E_m e E_f representem os módulos de elasticidade da matriz e do reforço, respectivamente, e ϕ_m e ϕ_f representam as frações volumétricas da matriz e do reforço, respectivamente.

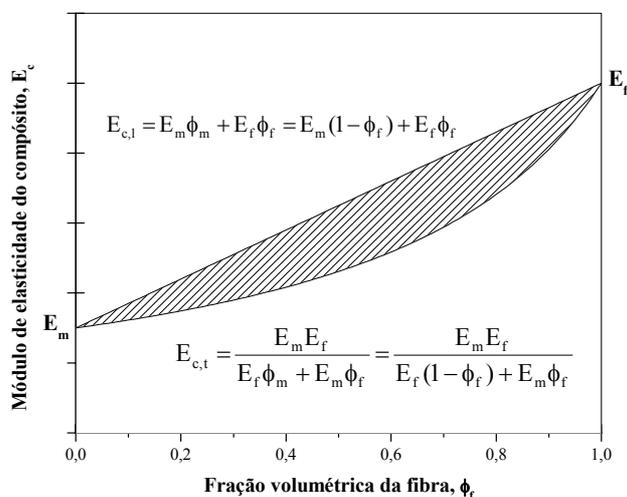


Figura 2.12: Valores de módulo de elasticidade para um material compósito considerando-se as equações definidas pela Regra da Mistura (CALLISTER JR., 2002)

A fração volumétrica de qualquer um dos componentes presentes em um sistema compósito pode ser determinada através da sua fração em massa e das densidades de massa dos componentes. A fração volumétrica de fibras pode ser calculada através da eq. (9) (CALLISTER JR., 2002):

$$\phi_f = \frac{V_f}{V_m + V_f} \quad (9)$$

Substituindo-se V_m e V_f pela relação entre a fração mássica P e a densidade de massa ρ para cada um dos componentes, a eq. (9) fica:

$$\phi_f = \frac{V_f}{V_m + V_f} = \frac{\frac{P_f}{\rho_f}}{\frac{P_m}{\rho_m} + \frac{P_f}{\rho_f}} \quad (10)$$

A utilização de materiais sólidos como a madeira para a produção de perfis complexos não é a melhor proposição em termos de custo/benefício. As técnicas tradicionais de usinagem da madeira, tais como corte e desbaste, promovem perdas significativas de material, principalmente na forma de resíduo fino (“serragem”), material sem uso

de alto valor comercial, sendo normalmente empregado em processos industriais como fonte de calor (queima). Aliado a isto existe o fato de que o custo da madeira, apesar de ainda pouco sentido no Brasil, tende a crescer no futuro, principalmente por conta de sua escassez crescente. Espera-se, portanto, que a madeira deva mudar seu perfil de utilização para produtos cada vez mais nobres, restando a alternativa de dar uma destinação mais adequada aos seus resíduos na forma de produtos com algum mínimo valor agregado. GOODMAN (1998), PARDOS (1999) e GOLDSBERY (2004) mencionam, inclusive, que o desenvolvimento de novas tecnologias de polímeros reforçados com fibras lignocelulósicas serão um dos vetores do crescimento do mercado de plásticos nos próximos anos.

Polímeros reforçados com fibras lignocelulósicas fazem parte de uma nova classe de materiais que combina os atributos favoráveis tanto da madeira quanto dos plásticos. No caso específico do PVC, seus compósitos lignocelulósicos exibem atributos bastante favoráveis tais como facilidade de processamento em equipamentos disponíveis no parque industrial brasileiro, além de características interessantes para aplicações na construção civil tais como resistência à umidade e a insetos, resistência ao intemperismo, baixa absorção de umidade, possibilidade de soldagem de perfis nos cantos (processo semelhante ao utilizado na montagem de esquadrias de PVC), além da possibilidade de sofrer processos tipicamente utilizados na madeira como colagem, montagem por pregos ou parafusos auto-atarraxantes, pintura (somente caso desejado), dentre outras (CHETANACHAN *et al.*, 2001; KOENIG; WILLIAMS, 2002; PATTERSON, 2001; PRITCHARD, 2004). Na Europa compósitos lignocelulósicos de PVC reciclado têm suportado a indústria de transformação deste material no esforço de aumento das taxas de reciclagem deste polímero (MARKARIAN, 2003).

Compósitos lignocelulósicos de PVC, entretanto, apresentam baixos valores de módulo de elasticidade na flexão, o que limita seu uso em aplicações estruturais, tais como vigas e colunas (CHETANACHAN *et al.*, 2001). Isto se deve ao fato do PVC rígido, tal como a maioria dos polímeros orgânicos, apresentar baixo módulo de elasticidade em comparação com a madeira: enquanto o PVC rígido apresenta módulo de elasticidade na flexão da ordem de 2,0 a 3,5 GPa, tal como visto anteriormente, as madeiras, de comportamento ortotrópico, apresentam ampla faixa de valores, varian-

do entre 7,7 e 15,0 GPa (WILCOX; BOTSAL; KUBLER, 1991). Entretanto, a aplicação de compósitos lignocelulósicos de PVC é viável em aplicações não-estruturais, tais como perfis de decoração e acabamento.

Apesar de diversas similaridades, existem diferentes tipos de compósitos lignocelulósicos de polímeros, cada qual com suas particularidades. A maior parte das diferenças mais significativas resultam da matriz polimérica selecionada e do tipo/quantidade de madeira incorporados. Polietileno (PE), PVC e polipropileno (PP) são as principais matrizes termoplásticas utilizadas nestes compósitos, cada qual com seu balanço de vantagens e desvantagens. PE e PP, polímeros de baixa viscosidade no estado fundido, normalmente apresentam elevada capacidade de incorporação de madeira, em teores que podem chegar a 80 – 85% em massa (FULMER, 2000). No PVC, em função da elevada viscosidade deste polímero quando no estado fundido, os teores máximos de incorporação são menores, limitando-se a 60% em massa (JACKSON, 2000; SMUTKA, 2002; CINCINNATI EXTRUSION, 2004). Compósitos de PE ou PP, normalmente reciclados pós-consumo, podem apresentar menores custos de produção que similares em PVC, polímero para o qual a disponibilidade de material reciclado pós-consumo é menor em função de sua aplicação em produtos de longo ciclo de vida (RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2002). O PVC, por sua vez, apresenta vantagens sobre estes outros dois polímeros em três aspectos principais e relevantes:

- (a) Maior módulo de elasticidade (maior rigidez) da matriz polimérica: enquanto o PVC apresenta, como já comentado, módulo de elasticidade da ordem de 2,0 a 3,5 GPa, tanto o PE quanto o PP são menos rígidos, com módulos de elasticidade entre 1,0 e 1,5 GPa (CALLISTER JR., 2002).
- (b) Baixa inflamabilidade inerente do PVC: as resinas de PVC são compostas por 57% de cloro e 43% de etileno, o que as tornam inerentemente pouco inflamáveis, aspecto importante na seleção de materiais para uso na construção civil.
- (c) Possibilidade de pintura: a presença do cloro na estrutura química do PVC torna-o quimicamente bastante ativo, principalmente quando comparado com

o PE e o PP, polímeros de pouquíssima atividade e compatibilidade química. Desta forma, produtos em compósito lignocelulósico de PVC podem ser pintados sem a necessidade de tratamento prévio (CHETANACHAN *et al.*, 2001).

No processo de incorporação de fibras lignocelulósicas a resinas termoplásticas há uma série de variáveis que influenciam diretamente o processamento e acabamento superficial do produto moldado, bem como suas propriedades mecânicas. O contínuo crescimento do uso deste tipo de fibra de reforço tem levado a estudos e pesquisas com o intuito de solucionar problemas decorrentes da incorporação de altos teores da mesma no compósito.

A pesquisa acadêmica não tem se concentrado somente no desenvolvimento de compósitos de polímeros com fibras ou partículas de madeira. Outras fibras lignocelulósicas baseadas em recursos agrícolas têm sido desenvolvidas como reforços para polímeros, dentre elas as fibras de coco, bambu, juta, linho, cânhamo e *kenaf*, dentre outras. Fibras extraídas das folhas de diversas espécies vegetais, dentre elas sisal e banana, também têm sido avaliadas em termos do efeito de reforço de matrizes poliméricas (ROWELL, 1995a; JOSEPH; MATTOSO, 1997; MATTOSO; FERREIRA; CURVELO, 1997; ROWELL *et al.*, 1997; JOSEPH *et al.*, 1999; SAHEB; JOG, 1999; FROLLINI; LEÃO; MATTOSO, 2000; MARTIN *et al.*, 2000; ROWELL *et al.*, 2000; GE; LI; MENG, 2004).

Conforme comentado anteriormente, a maior parte da literatura publicada a respeito do tema concentra-se em projetos de pesquisa da Universidade Tecnológica de Michigan, dentro do grupo de pesquisa do Prof. Laurent Matuana. Este grupo concentra suas atividades na pesquisa de compósitos lignocelulósicos de PVC expandido através de um processo de dessorção de gases dissolvidos na matriz de PVC por um processo termodinâmico, ao qual se acrescentam diferentes tipos de pós de madeira industrializados (origem e granulometria). MATUANA; PARK; BALATINECZ (1998) avaliaram as propriedades mecânicas do compósito expandido, tendo verificado que as mesmas são bastante sensíveis à morfologia das células desenvolvidas durante o processo de dessorção de CO₂ quando da produção do compósito.

MENGELOGLU; MATUANA (2001; 2003), por sua vez, compararam as propriedades de compósitos expandidos através do processo de dessorção de gases versus processos de expansão do PVC através de agentes expansores químicos. A principal conclusão dos pesquisadores é a de que o processo de expansão por dessorção de gases, por resultar em células menores e mais regulares, confere melhores propriedades mecânicas, notadamente resistência ao impacto, aos compósitos. MATUANA; MENGELOGLU (2001) avaliaram ainda os efeitos do teor e tipo de agente modificador de impacto (acrilatos com e sem ligações cruzadas) sobre as propriedades de compósitos expandidos de PVC, havendo concluído que o aumento do teor de modificador, apesar dos efeitos positivos no desempenho mecânico, prejudicam a expansão.

A pouca afinidade química com os polímeros é um dos maiores obstáculos ao uso de fibras e outras cargas naturais como reforço, tendo em vista que este fator dificulta a adesão entre os materiais e, conseqüentemente, a formulação e processamento dos compósitos e seu desempenho mecânico.

Os principais fatores que determinam as propriedades finais de um material compósito são o grau de dispersão a distribuição de tamanho e o formato das partículas e, no caso de reforços fibrosos, seu grau de orientação. É de extrema importância que as partículas estejam uniformemente dispersas em meio à matriz polimérica. O desempenho de um material compósito também depende do nível de transferência de tensões entre a matriz e o reforço, função direta das tensões superficiais e da interação na interfase. A eficiência na transferência de tensões pode ser maximizada através da otimização da interação e adesão entre a matriz polimérica e o reforço. ROWELL (1995b) comenta que os principais fatores que provocam desempenho mecânico inadequado em placas de madeira compensada são a falta de transferência de tensões na interface polímero/fibra de madeira devido a propriedades químicas e físicas de interface ruins e a diferenças na taxa de expansão volumétrica por conta da absorção e dessorção de umidade.

LI; MATUANA (2003) avaliaram os efeitos do tratamento superficial de fibras lignocelulósicas com copolímeros de etileno e propileno, visando a obtenção de compósitos de poliolefinas. Observa-se que a superfície das fibras lignocelulósicas são ati-

vas, sofrendo reações de esterificação com os grupos funcionais dos agentes de tratamento, porém o artigo não detalha os efeitos dos tratamentos propostos nas propriedades dos compósitos lignocelulósicos poliméricos.

MATUANA; BALATINECZ; PARK (1998) e MATUANA *et al.* (1998), por sua vez, avaliaram os efeitos do tratamento superficial de compensados de madeira com diversos agentes de tratamento, tais como organosilanos, anidrido ftálico e poli(propileno-co-anidrido ftálico), na adesão a laminados de PVC. A adesão entre o compensado de madeira e o laminado de PVC foi melhorada somente com o tratamento com organosilano, indicando que não é suficiente somente a equalização dos valores de tensão superficial dos diferentes componentes em um material compósito para que se atinja um bom nível de adesão entre eles.

SAIN; BALATINECZ; LAW (2000) avaliaram o comportamento de fluência de compósitos lignocelulósicos de PVC, PE e PP, comparando o comportamento de fibras superficialmente modificadas com fibras naturais. A conclusão principal destes pesquisadores é a de que o comportamento de fluência destes polímeros é fortemente dependente da temperatura, carga e tempo, o que era de se esperar por conta do próprio comportamento viscoelástico dos polímeros e de sua sensibilidade a temperaturas não muito distantes da temperatura ambiente. Concluem ainda que a modificação superficial das fibras lignocelulósicas afeta de maneira positiva o comportamento de fluência destes polímeros, em função da melhor adesão fibra/matriz.

MAHLBERG (1999), alternativamente, desenvolveu um processo de tratamento de filmes de PP e diversas fibras celulósicas e lignocelulósicas através de plasma de oxigênio. Melhores resultados em termos de adesão interfacial foram obtidos quando tanto o filme polimérico quanto a fibra foram tratados por este processo.

3. EXPERIMENTO: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Estratégia de trabalho e arranjo experimental

O experimento consistiu na avaliação dos efeitos da incorporação de diferentes teores de resíduo de madeira industrializado a um composto de PVC rígido tomado como referência.

Dois tipos de resíduo de madeira, de diferentes tamanhos médios de partícula, foram secos e tratados segundo um procedimento padronizado e utilizando-se de dois tipos de tratamento superficial das fibras lignocelulósicas.

As quatro alternativas de fibra lignocelulósica, em função do tipo de madeira e tratamento realizado, foram incorporados em um composto rígido de PVC referência em concentrações mássicas variando entre 10 e 60%. A tabela 3.1 traz um resumo das variáveis abordadas neste projeto experimental.

Tabela 3.1: Variáveis abordadas dentro do projeto experimental

| Variável | Níveis |
|--|--|
| Tipo de resíduo de madeira | M04C ou M10045 |
| Tipo de tratamento superficial das fibras de madeira | 1,5% de Struktol [®] TPW0012 ou 1,5% de Struktol [®] TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica [®] 38 |
| Fração mássica de fibra lignocelulósica incorporada | Entre 10 e 60% |

Este arranjo experimental possibilitou:

- Avaliar a influência do tipo de tratamento superficial conferido à fibra lignocelulósica nas propriedades finais do compósito lignocelulósico de PVC;
- Avaliar comparativamente as propriedades de compósitos lignocelulósicos de PVC obtidos com fibras lignocelulósicas de diferentes tamanhos médios de partícula e diferentes distribuições granulométricas;

- Estudar a influência do teor de incorporação de fibra lignocelulósica na processabilidade e nas propriedades finais do compósito lignocelulósico de PVC.

3.2. Materiais

3.2.1. Composto de PVC

A formulação do composto de PVC tomada como referência e resumida na tabela 3.2 baseou-se nas práticas comuns utilizadas nos transformadores de perfis rígidos de PVC, tais como as descritas em RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI (2002) e detalhadas no Anexo A. Resina de PVC com valor K 61 (Norvic[®] SP 800, fornecida pela Braskem S/A) foi utilizada como matriz polimérica principal. A estabilização da formulação foi efetuada através da incorporação de um estabilizante térmico base cálcio/zinco (Naftosafe[®] CZ-4004, fornecido pela Chemson Ltda.), visando proteção da formulação contra a degradação térmica decorrente da temperatura e cisalhamento presentes no processamento. Foram ainda incorporados modificadores de impacto e auxiliares de processamento acrílicos (KaneAce[®] FM-40 e KaneAce[®] PA-40, respectivamente, fornecidos pela Kaneka Corporation).

A utilização de modificadores de fluxo é importante para garantir um perfil de processamento adequado ao composto. Um estudo realizado por SOMBATSOMPOP; PHROMCHIRASUK (2004) mostrou que durante o processamento o uso de modificadores de fluxo em uma formulação de compósito lignocelulósico de PVC contendo 33,3% de resíduo de madeira possibilitou perfis de processamento mais adequados e melhoria no acabamento superficial do produto acabado.

Quanto ao modificador de impacto existem diversas opções para a formulação de compósitos lignocelulósicos de PVC, dentre as quais tipos derivados de monômeros acrílicos (acrilatos) e tipos derivados de polietileno clorado (CPE). MENGELOGLU; MATUANA; KING (2000) avaliaram os efeitos do tipo de modificador de impacto utilizado em compósitos lignocelulósicos de PVC, havendo concluído que os tipos acrilato apresentam melhor desempenho que os tipos CPE. GUFFEY; SABBAGH (2002), em outro estudo, afirmam que o uso de CPE como modificador e compatibi-

lizante em compósitos lignocelulósicos de PVC melhora características tais como a processabilidade e o acabamento superficial do produto extrudado. Optou-se pela alternativa em acrilato por uma questão de disponibilidade de produto e maior experiência do autor com a mesma.

A formulação foi complementada com um absorvedor de ultravioleta (Tinuvin[®] P, fornecido pela Ciba Specialty Chemicals), baseado em experiência anterior comentada no trabalho de MATUANA; KAMDEM; ZHANG (2001) e MATUANA; KAMDEM (2002). Este último trabalho evidenciou que a madeira incorporada em compósitos de PVC pode atuar como sensibilizadores deste polímero à degradação pelo ultravioleta, através da degradação dos grupos carbonila presentes na celulose e na lignina da madeira.

Tabela 3.2: Formulação do composto de PVC utilizada no experimento. Os teores encontram-se denotados em pcr (partes em peso de cada um dos ingredientes em cada 100 partes em peso de resina de PVC)

| Ingrediente | Teor (pcr) | Função na formulação |
|--------------------------------|------------|--|
| Norvic [®] SP 800 | 100 | Resina de PVC K 61 (matriz polimérica) |
| Naftosafe [®] CZ-4004 | 4 | Estabilizante térmico base cálcio/zinco |
| KaneAce [®] PA-40 | 1 | Modificador de fluxo (auxiliar de processamento) base acrílico |
| KaneAce [®] FM-40 | 8 | Modificador de impacto base acrílico |
| Tinuvin [®] P | 0,7 | Absorvedor de ultravioleta base benzotriazol |

3.2.2. Resíduo de madeira

Como fibras lignocelulósicas foram utilizados resíduos industrializados de mistura de *Pinus elliottii* e *Pinus taeda* procedentes da Pinhopó Moagem de Madeiras Ltda. Foram selecionados do portfólio de produtos desta empresa dois tipos de fibra lignocelulósica considerando-se o tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas: tipo M04C (80% das partículas *retidas* em malha 60 mesh ou 250 µm, ou seja, de partículas mais grosseiras), e tipo M10045 (95% das partículas *passam* em malha 100 mesh ou 150 µm, ou seja, de partículas bastante finas). Desta forma, tornou-se

possível uma comparação dos efeitos do tamanho médio e distribuição de tamanho de partículas quando da incorporação ao composto de PVC tomado como referência.

3.3. Métodos de produção

3.3.1. Secagem e tratamento superficial do resíduo de madeira

O resíduo de madeira foi seco no Centro Técnico de Serviços da Braskem S/A utilizando-se de uma técnica descrita em RODOLFO JR.; JOHN (2004a; 2004b) e SATO (2005). Este processo consistiu da secagem do resíduo de madeira no próprio misturador intensivo responsável pela incorporação e homogeneização dos aditivos. Durante a secagem foram incorporados os lubrificantes funcionais e os demais agentes de tratamento superficial da fibra lignocelulósica visando a redução da tendência de reabsorção de umidade pela mesma. Foram adotadas duas alternativas de tratamento superficial das fibras lignocelulósicas:

- (a) A primeira alternativa consistiu do tratamento das fibras lignocelulósicas com 1,5% em massa de Struktol[®] TPW0012 (Struktol, EUA), lubrificante funcional recomendado especificamente para compósitos de termoplásticos com madeira (FULMER, 2000).
- (b) A segunda alternativa consistiu no tratamento das fibras lignocelulósicas com uma mistura de lubrificantes funcionais e agentes de acoplamento. As fibras foram tratadas com 1,5% de Struktol[®] TPW0012 e 1,0% de organotitanato Lica[®] 38 (tri(dioctil) pirofosfato tinanato, fornecido pela Kenrich Petrochemicals, EUA). Organotitanatos são compostos químicos com funcionalidade tanto orgânica quanto inorgânica, servindo como elementos de ancoragem (acoplamento) de fibras inorgânicas e orgânicas a sistemas poliméricos. São utilizados para melhorar a resistência interfacial matriz/reforço, através de ligações físicas e químicas, assim como para proteger a superfície do reforço de condições ambiente adversas, tais como umidade e fluidos reativos que podem difundir através da matriz e

causar a deterioração das propriedades do reforço (MONTE, 1987; SATO, 2005).

A secagem e tratamento superficial foram realizados até que a mistura atingisse uma temperatura de 120°C, seguido da descarga da fibra lignocelulósica seca e tratada para o resfriador do conjunto misturador. A resina de PVC e os demais aditivos da formulação são então misturados seguindo os procedimentos comuns da indústria do PVC (mistura até 120°C seguida de descarga do composto para o resfriador), ocorrendo a homogeneização do composto com o resíduo de durante o processo de resfriamento.

O processo de secagem e tratamento da madeira, bem como a preparação do composto de PVC, foram realizados em um misturador intensivo de laboratório Mecanoplast modelo ML-9. Foram produzidos por este processo compósitos de PVC com a adição de fibra lignocelulósica tratada em frações mássicas variando entre 10 e 60%.

3.3.2. Preparação de corpos de prova para caracterização

A preparação de corpos de prova para caracterização foi realizada através da plastificação das formulações em uma calandra de dois rolos Mecanoplast, na temperatura de 190°C e com velocidade dos rolos igual a 20 min⁻¹. As formulações permaneceram sob cisalhamento na calandra por 3 min, contados após ter sido observada a plastificação do PVC. Placas do compósito lignocelulósico de PVC foram obtidas via prensagem do material proveniente da calandra em um gabarito de aço inoxidável. A prensagem foi realizada em uma prensa Luxor na temperatura de 170°C, inicialmente por 3 min à pressão de 100 kgf.cm⁻², seguido de 30 s a 200 kgf.cm⁻². As placas assim obtidas foram resfriadas até 35°C sem abertura do gabarito na prensa.

Corpos de prova para determinação da resistência ao impacto Charpy (ASTM D6110:2004), resistência à flexão (ASTM D790:2003) e temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT, ASTM D648:2004), em todos os casos com dimensões 12,7 x 127 mm (½ x 5”), foram usinados das placas em uma fresadora Ceast. Os corpos de prova para determinação da resistência ao impacto foram entalhados em uma fresadora Ceast modelo Notchvis. Todos os corpos de prova foram condicionados por um

mínimo de 40 h na temperatura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(50 \pm 5)\%$ de umidade relativa do ar, segundo as recomendações do procedimento ASTM D618:2000, antes da realização dos ensaios.

3.4. Propriedades medidas, métodos de ensaio e de observação

3.4.1. Caracterização do resíduo de Pinus

A caracterização do resíduo é uma das principais etapas iniciais da avaliação da viabilidade de seu uso (JOHN; ZORDAN, 2001; JOHN; ÂNGULO, 2003). No presente caso a caracterização focou propriedades relevantes para a indústria de polímeros e foi realizada através de quatro ensaios práticos visando sua utilização como fibra de reforço em composto de PVC.

A determinação do tamanho médio e a distribuição de tamanhos das partículas das duas fibras lignocelulósicas selecionadas para este estudo deu-se através de peneiramento em séries de malhas com diferentes aberturas, de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D1921:2001.

Para garantir resultados mais confiáveis, o conjunto de peneiras mais a panela coletora foram montados em um dispositivo de agitação do sistema através de vibração intensa. Uma vez que as partículas podem formar cargas estáticas, incorporou-se 0,5 g de sílica ultrafina, com ação dissipadora de cargas estáticas. Outro fator importante considerado foi a quantidade de fibra colocada no topo do conjunto de peneiras: quantidades excessivas podem provocar tanto a passagem forçada de partículas grossas através das peneiras quanto impedir o fluxo normal de material entre as diversas malhas. Para evitar este problema, foram avaliados 50 g de fibra lignocelulósica em cada ensaio, repetido em triplicata.

A amostra de fibra lignocelulósica tipo M04C teve sua distribuição de tamanho de partículas avaliada na série de peneiras com malhas 35, 45, 60, 80 e 100 mesh. A amostra de fibra lignocelulósica M10045, por ser de menor tamanho médio de partícula, foi avaliada na série de peneiras com malhas 40, 50, 50, 70, 80, 100, 140 e 200 mesh.

Alternativamente o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de partícula das fibras lignocelulósicas foram avaliados através de análise por difração de *laser* no Laboratório de Microestrutura do Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da EPUSP, em um equipamento Sympatec modelo Helos H1680. Nesta técnica, uma amostra do material particulado que se deseja conhecer a distribuição de tamanhos de partícula atravessa um feixe de *laser* e, através da análise do padrão de difração segundo as teorias de Fraunhofer e Mie e algoritmos de cálculo, obtém-se o percentual em massa de partículas acumulado em cada faixa de diâmetro esférico equivalente. Os valores parâmetros de medida (distribuição cumulativa e densidade de distribuição) foram calculados a partir da média de dez leituras seqüenciadas.

O teor de umidade foi avaliado em ambos os tipos de fibra, antes e após o tratamento, utilizando-se do procedimento descrito na norma ASTM D3030:1995 (secagem da amostra a 105°C em estufa de circulação de ar, até massa constante), repetido em triplicata.

Foram ainda avaliadas a densidade aparente e a capacidade de fluxo ou fluxo seco das fibras lignocelulósicas, ambas as propriedades de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D1895:1996. Esta avaliação destinou-se a comparação com os resultados desta mesma propriedade para os compostos de PVC com diferentes teores de fibras lignocelulósicas.

3.4.2. Avaliação das propriedades dos compostos em pó

As diferentes formulações de compósitos lignocelulósicos de PVC foram avaliadas, enquanto na forma de composto em pó (*dry blend*), quanto à densidade aparente e a capacidade de fluxo ou fluxo seco, ambos de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D1895:1996.

A densidade aparente ou *bulk density* (BD) de um pó consiste basicamente da relação da massa por unidade de volume do mesmo no estado não compactado. A densidade aparente é, portanto, importante na especificação da quantidade de resina que pode ser acomodada em determinado volume, e ainda possui relação diretamente propor-

cional com a produtividade nos equipamentos de processamento (TITOW, 1984; WICKSON, 1993; RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2002).

Neste ensaio, um funil de dimensões pré-determinadas é carregado com 115 cm³ de composto, o qual é permitido escoar livremente em um copo de 100 cm³ de capacidade. Uma vez retirado o excesso de composto do topo deste copo, o mesmo é pesado e a massa de composto acomodado em seu interior é determinada. A relação entre a massa m e o volume do copo (100 cm³) corresponde à densidade aparente do composto, tal como demonstrado na eq. (11).

$$BD = \frac{m}{100} [\text{g cm}^{-3}] \quad (11)$$

A densidade aparente é de extrema importância para as aplicações do PVC rígido, o qual é muitas vezes processado diretamente a partir do composto em pó. O aumento da densidade aparente da resina e, por consequência, do composto, permite atingir maiores níveis de produtividade nos equipamentos de processamento, uma vez que existe maior rendimento no transporte de massa por unidade de volume nos mesmos.

Já o chamado fluxo seco avalia a facilidade com a qual uma resina ou composto de PVC em pó escoam. Esta característica é de extrema importância prática, uma vez que o fenômeno de escoamento da resina ocorre em diversas etapas de seu processamento, desde o enchimento e esvaziamento de silos, embalagens e veículos de transporte em granel, transporte pneumático através de tubulações, culminando com o escoamento do composto no funil de alimentação dos equipamentos de processamento.

3.4.3. Avaliação da processabilidade

Os efeitos da incorporação das fibras lignocelulósicas à processabilidade do PVC rígido foram avaliados através do procedimento descrito na ASTM D2538:2002. Os ensaios foram conduzidos em um reômetro de torque ThermoHaake modelo PolyLab System Rheocord 300p, dotado de uma câmara de mistura Rheomix 610P e rotores tipo Roller. A análise dos resultados dos ensaios foi realizada utilizando-se o *software* Polyview versão 2.1.1.

Foi adotada uma condição única de ensaio, de forma a permitir comparações cruzadas entre as diferentes formulações produzidas. A temperatura da câmara foi estabelecida em 180°C, enquanto que a velocidade angular dos rotores foi constante em 20 min⁻¹. O tempo total de ensaio para todas as formulações foi de 16 min.

De forma a permitir correlação com a situação real de alimentação das diferentes formulações em uma extrusora foi adotado o procedimento de carga da câmara de mistura baseada em volume constante, tal como descrito na seção 2.1.2. Adotou-se como referência a densidade aparente do composto de PVC referência (0% de fibra lignocelulósica), sendo a massa de todas as demais formulações parametrizadas por este valor através da aplicação da eq. (3).

Os ensaios foram realizados em triplicata e extraíram como resultados as temperaturas e energias necessárias para o início do processo de gelificação e fusão do composto de PVC. Foram ainda extraídos valores de taxa (velocidade) de gelificação.

3.4.4. Determinação das propriedades das formulações preparadas

Foram selecionados ensaios para verificação de propriedades diversas dos compósitos lignocelulósicos de PVC considerando-se a necessidade de uma caracterização ao mesmo tempo simples e abrangente.

Para a determinação das propriedades mecânicas dos compósitos foram selecionados os ensaios de resistência ao impacto Charpy e a determinação das propriedades de flexão. A resistência ao impacto permite a verificação dos efeitos da incorporação da fibra lignocelulósica na tenacidade à fratura do compósito, enquanto que o ensaio de flexão permite a determinação de parâmetros relevantes para a construção civil, tal como o módulo de elasticidade e a resistência à flexão.

Foram avaliadas duas propriedades térmicas dos compósitos, sendo a temperatura de amolecimento Vicat e a temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT), sendo ambas relevantes quando da avaliação de materiais poliméricos e amplamente disponíveis em uma série de laboratórios.

Outras duas propriedades relevantes para a construção civil foram selecionadas: o comportamento à chama dos compósitos, através da determinação do índice de oxigênio, e o perfil de absorção de água dos mesmos.

Este projeto de pesquisa não determinou por completo o comportamento de inflamabilidade desta nova classe de materiais compósitos, uma vez que não avaliou, por limitações de tempo e disponibilidade de equipamentos no Brasil, características como a ignitabilidade, comportamento de queima, taxa de propagação de chama ou mesmo da taxa de emissão de fumaça, parâmetros estes exigidos por exemplo pelo Corpo de Bombeiros do Estado de São Paulo, através de sua Instrução Técnica nº 10/2004 (POLÍCIA MILITAR DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2004).

3.4.4.1. Densidade de massa

A densidade de massa das formulações foi determinada em um gravitômetro Tinius Olsen segundo o procedimento ASTM D792:2000 (pesagem hidrostática), em triplicata.

3.4.4.2. Resistência ao impacto Charpy

A resistência ao impacto Charpy (ASTM D6110:2004) foi determinada em 10 corpos de prova para cada formulação, em um pêndulo digital Ceast modelo Resil 5.5, utilizando-se martelos entre 1 e 4 J, a depender da necessidade de cada formulação.

3.4.4.3. Propriedades de flexão

As propriedades de flexão (ASTM D790:2003) foram determinadas em 5 corpos de prova para cada formulação, em uma máquina universal de ensaios MTS modelo Alliance 5/RT.

Foram avaliados o módulo de elasticidade na flexão e a resistência à flexão, ambos na velocidade de deslocamento do cutelo de 5 mm.min^{-1} .

3.4.4.4. Propriedades térmicas

Foram avaliadas duas propriedades térmicas das formulações preparadas. A temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) foi determinada segundo a norma ASTM D648:2004. Este método de ensaio consiste no carregamento de corpos de prova biapoiados na forma de viga, com aplicação de uma carga no centro do conjunto capaz de induzir uma tensão de flexão na fibra externa inferior igual a 455 kPa ou 1820 kPa. Esta montagem foi submetida a um processo de aquecimento à taxa constante de $120^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, até que se atingiu uma deflexão (flexa) de 0,25 mm. A temperatura na qual esta deflexão ocorre é o HDT do material, valor este que oferece uma idéia da estabilidade dimensional do material quando submetido ao aquecimento, bem como das características fundamentais do material polimérico tais como cristalinidade, temperatura de fusão cristalina, temperatura de transição vítrea e natureza de eventuais cargas e reforços incorporados (AGNELLI, 2000).

No presente estudo foi utilizada a condição mais severa em termos de tensão na fibra externa (1820 kPa).

A temperatura de amolecimento Vicat, por sua vez, foi determinada de acordo com a condição B da norma ASTM D1525:2000, condição esta mais comumente utilizada na comparação do desempenho térmico de compostos de PVC, tais como formulações para extrusão de tubos ou forros, ou ainda injeção de conexões (NBR 5648:1999; NBR 14285:1999). Este método de ensaio consiste em submeter o material ao carregamento de 50 N aplicado a uma agulha de ponta chata com 1 mm^2 de área de seção transversal. Ao longo de um processo de aquecimento à taxa constante de $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ foi avaliada a penetração desta agulha na amostra – a temperatura de amolecimento Vicat corresponde à temperatura na qual a mesma penetrou 1 mm na superfície do corpo de prova. Este método é muito adequado como ensaio de curta duração para comparação das características de amolecimento térmico de materiais termoplásticos (AGNELLI, 2000), fornecendo uma idéia aproximada da máxima temperatura de utilização do material.

Ambos os ensaios foram realizados em triplicata em um equipamento Ceast modelo HDT 3 Vicat, capaz de realizar os dois tipos de ensaio dependendo dos acessórios selecionados na montagem.

3.4.4.5. Absorção de água

A absorção de água das amostras foi determinada segundo o procedimento ASTM D570:1998. Esta propriedade foi avaliada em três corpos de prova para cada formulação, após condicionamento em água à temperatura ambiente de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ por diferentes períodos de tempo até um total de 30 dias.

3.4.4.6. Flamabilidade

Este projeto de pesquisa considerou ainda a avaliação inicial das características de flamabilidade das diferentes formulações preparadas. A norma ASTM E176:2004, que trata da terminologia aplicada a ensaios de chama, traz algumas definições de termos importantes para a compreensão desse assunto:

- **Material combustível:** material capaz de sofrer combustão. O termo combustível, entretanto, deve ter seu uso restringido à designação de condições específicas de exposição à chama. A ASTM E176:2004 cita, como exemplo, que materiais de construção devem ser considerados combustíveis apenas se forem passíveis de sofrer combustão exposta ao ar, em condições de pressões e temperaturas que possam ocorrer em condições reais de incêndio em um edifício. Outros materiais que possam não ser combustíveis em certas condições podem sê-lo em condições de alta exposição ao oxigênio ou altas temperaturas.
- **Material inflamável:** material capaz de queimar quando exposto à chama, sob condições específicas.
- **Resistência à chama:** propriedade de um material ou componente de resistir ao fogo ou fornecer proteção ao mesmo.

- Retardante à chama: termo aplicado a aditivos ou revestimentos que, quando adicionados a materiais combustíveis, retardam a ignição, a combustão e a propagação de chama do mesmo quando exposto ao fogo.

As resinas de PVC, devido à presença do átomo de cloro, possuem como características inerentes à capacidade de inibição da propagação de chama e de auto-extinção. Por auto-extinção entende-se a capacidade de um material de cessar a combustão, imediatamente após a remoção da fonte de calor ou da chama (AGNELLI, 2000; RODOLFO JR.; NUNES; ORMANJI, 2002).

Avaliou-se a combustibilidade das diferentes formulações através do procedimento descrito na norma ASTM D2863:2000. Este procedimento consistiu na determinação da mínima concentração de oxigênio, em uma mistura O_2/N_2 , capaz de sustentar uma chama piloto aplicada em um corpo de prova do material em avaliação. Uma vez que a concentração de oxigênio na atmosfera é de aproximadamente 20%, qualquer material que apresente um índice de oxigênio superior a este valor tenderá a apresentar o comportamento denominado “auto-extingüível”, ou seja, incapaz de sustentar a combustão uma vez retirada a fonte de energia térmica. De maneira equivalente, qualquer material que apresente um índice de oxigênio inferior a 20% terá comportamento de elevada combustibilidade. Denomina-se índice de oxigênio ou LOI (*limiting oxygen index*) esta concentração de oxigênio característica de cada material

Este projeto de pesquisa não determinou por completo o comportamento de inflamabilidade desta nova classe de materiais compósitos, uma vez que não avaliou, por limitações de tempo e disponibilidade de equipamentos no Brasil, características como a ignitabilidade, determinada através do procedimento de ensaio descrito na norma ASTM D1929:1996, o comportamento de queima, determinado através de diferentes métodos para diferentes finalidades, tais como as normas ASTM D635:2003, ASTM D3801:2000 e UL94:1996, ou mesmo da taxa de emissão de fumaça, determinada através de métodos tais como os descritos nas normas ASTM D2843:1999, ASTM E84:2001 ou ASTM E662:2001.

3.4.4.7. Microscopia eletrônica de varredura

As superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados para a determinação da resistência ao impacto Charpy foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura no CCDM/UFSCar. Esta técnica foi empregada por permitir melhor definição da interface entre as partículas de madeira e a matriz polimérica no compósito lignocelulósico.

3.4.5. Análise estatística

Os resultados individuais da caracterização das formulações preparadas encontram-se avaliados dentro das técnicas usuais de Análise de Variância (ANOVA) e de determinação de intervalos de confiança baseados na distribuição t de Student, utilizando-se para tal o pacote estatístico disponível nos pacotes de *software* Minitab[®] e Microsoft Excel[®].

A diferença entre duas médias, quando se considera pequenas amostras, ou seja, número de amostras inferior a 30 unidades, pode ser avaliada quanto à sua significância aplicando-se o chamado teste t de Student (FREUND; SIMON, 2000). Admitindo-se que as duas amostras foram extraídas de populações independentes cuja distribuição de freqüências seja aproximadamente na forma de distribuições normais, pode-se calcular o valor da estatística t de Student através da eq. (12):

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - \delta}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}} \quad (12)$$

Onde \bar{x}_1 e \bar{x}_2 , s_1 e s_2 , bem como n_1 e n_2 expressam as médias, desvios-padrão e tamanhos das amostras 1 e 2, respectivamente. O valor de δ representa a diferença avaliada entre as médias e, na hipótese nula, é considerado como sendo zero. A hipótese nula considera, então, que as duas médias são idênticas e não existe diferença significativa entre as mesmas. A hipótese alternativa deste teste é a de que as médias apresentam diferença significativa dentro de uma base de comparação denominada nível de significância (α).

O nível de significância normalmente considerado na comparação entre médias é $\alpha = 0,05 = 5\%$, ou seja, considera um intervalo de confiança para as médias de 95%.

A diferença entre duas médias é considerada significativa quando alguma das inequações apresentadas na eq. (13) é atendida:

$$t \leq -t_{\alpha/2} \quad \text{ou} \quad t \geq t_{\alpha/2} \quad (13)$$

Onde $t_{\alpha/2}$ é o valor da distribuição t de Student padronizada para um nível de significância igual a α e $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade. A tabela 3.3 apresenta valores para a distribuição t de Student padronizada para $\alpha = 0,05$ e diferentes graus de liberdade.

Tabela 3.3: Valores da distribuição t de Student monocaudal para alguns valores de grau de liberdade, no nível de significância $\alpha = 0,05$. Valores calculados através do *software* Microsoft Excel®

| Graus de liberdade | $t_{\alpha/2}$ |
|--------------------|----------------|
| 1 | 12,706 |
| 2 | 4,303 |
| 3 | 3,182 |
| 4 | 2,776 |
| 5 | 2,571 |
| 10 | 2,228 |
| 15 | 2,131 |
| 20 | 2,086 |
| 30 | 2,042 |

Todos os valores de medidas avaliadas neste projeto de pesquisa encontram-se apresentados dentro de um intervalo de confiança de 95%, ou seja, com um nível de significância $\alpha = 0,05$. Por isto entende-se que o valor da média real μ da população encontra-se dentro do intervalo expresso na eq. (10) com 95% de probabilidade, uma vez avaliada a média \bar{x} e o desvio padrão s de uma amostra de tamanho n , tal como mostrado na eq. (14).

$$\bar{x} - \frac{t_{\alpha/2} s}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + \frac{t_{\alpha/2} s}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

3.4.6. Codificação das diferentes formulações

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho foi adotada a seguinte codificação para as diferentes formulações produzidas:

M-XX-Y-Z

Onde:

- M: codificação geral identificando compósitos lignocelulósicos de PVC
- XX: fração mássica de fibra de madeira incorporada, variando de 10 a 60%
- Y: tipo de madeira incorporada, podendo ser:
 - A = M04C, ou
 - B = M10045
- Z: tipo de tratamento utilizado, podendo ser:
 - S: fibra tratada com 1,5% de Struktol[®] TPW0012, ou
 - T: fibra tratada com 1,5% de Struktol[®] TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica[®] 38

Desta forma, uma formulação com 20% de fibra lignocelulósica tipo M04C tratada com 1,5% de Struktol[®] TPW0012 foi codificada da seguinte forma: M20AS.

4. RESULTADOS

4.1.1. Caracterização do resíduo de Pinus

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os resultados da avaliação da distribuição granulométrica para as duas fibras lignocelulósicas utilizadas neste projeto experimental, determinada de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D1921:2001.

Tabela 4.1: Resultados da avaliação da distribuição granulométrica para a fibra lignocelulósica tipo M04C. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Peneira [mesh] | Abertura [μm] | % Retido |
|----------------|----------------------------|------------------|
| M - 35 | 500 | $0,34 \pm 0,12$ |
| M - 45 | 350 | $45,33 \pm 2,00$ |
| M - 60 | 250 | $40,18 \pm 1,60$ |
| M - 80 | 177 | $10,36 \pm 0,51$ |
| M - 100 | 149 | $3,00 \pm 0,28$ |
| Coletor | - | $0,78 \pm 0,05$ |

Tabela 4.2: Resultados da avaliação da distribuição granulométrica para a fibra lignocelulósica tipo M10045. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Peneira [mesh] | Abertura [μm] | % Retido |
|----------------|----------------------------|------------------|
| M - 40 | 420 | 0,03 \pm 0,03 |
| M - 50 | 297 | 0,05 \pm 0,01 |
| M - 60 | 250 | 0,43 \pm 0,55 |
| M - 70 | 210 | 3,50 \pm 0,98 |
| M - 80 | 177 | 6,78 \pm 3,48 |
| M - 100 | 149 | 11,59 \pm 2,68 |
| M - 140 | 105 | 46,92 \pm 5,52 |
| M - 200 | 74 | 27,36 \pm 3,98 |
| Coletor | - | 3,35 \pm 1,62 |

Ambas as distribuições obtidas através de peneiramento foram tratadas utilizando-se o *software* Minitab[®]. Este aplicativo permite aproximar uma distribuição cumulativa qualquer, através de regressão, para uma distribuição normal. A aproximação pela normal fornece valores acumulados em qualquer valor de percentil, tendo sido selecionados os valores do diâmetro esférico equivalente no primeiro quartil (D_{25}), diâmetro esférico equivalente mediano (D_{50}) e diâmetro esférico equivalente no terceiro quartil (D_{75}), bem como os diâmetros esféricos equivalentes a 5%, 10%, 90% e 95% (D_5 , D_{10} , D_{90} e D_{95} , respectivamente). A regressão dá ainda como resultado o desvio padrão da distribuição, o que pode fornecer uma idéia da amplitude da distribuição de tamanho de partículas. As figuras 4.1 e 4.2 mostram as aproximações das distribuições cumulativas de ambos os tipos de fibra lignocelulósica, tal como mostrada pelo *software* utilizado. A tabela 4.3 sumariza os resultados apresentados nestes gráficos.

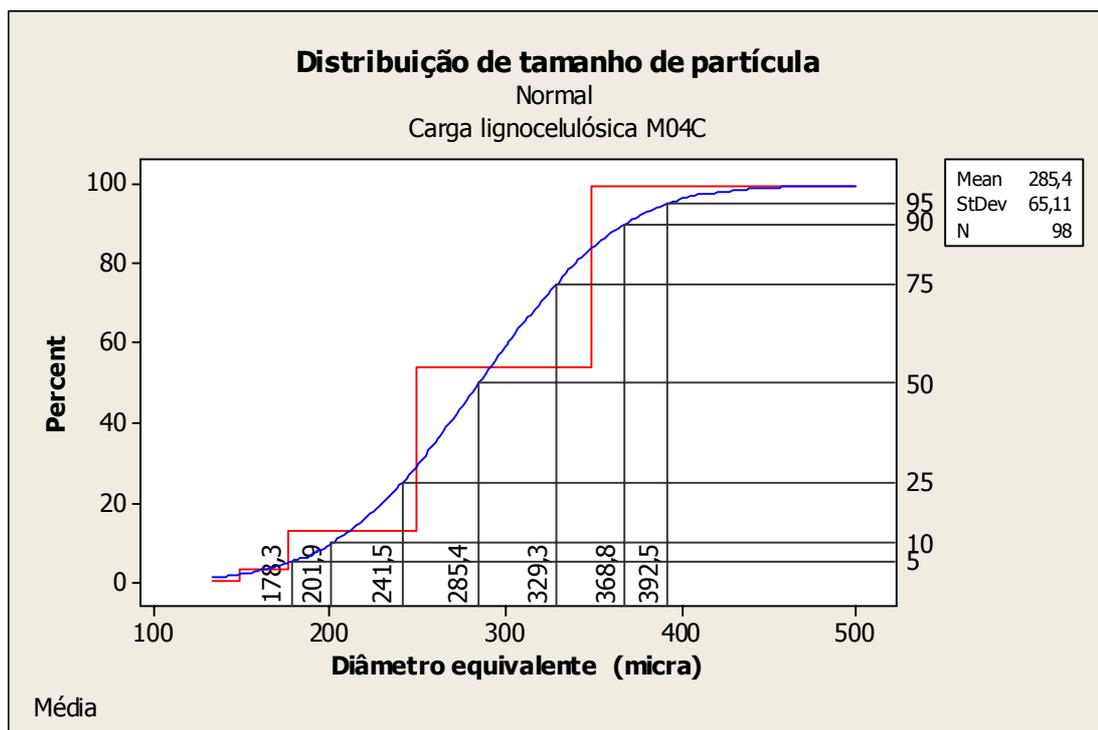


Figura 4.1: Aproximação pela normal da distribuição cumulativa de tamanho de partícula para a fibra lignocelulósica M04C obtida através do *software* Minitab®

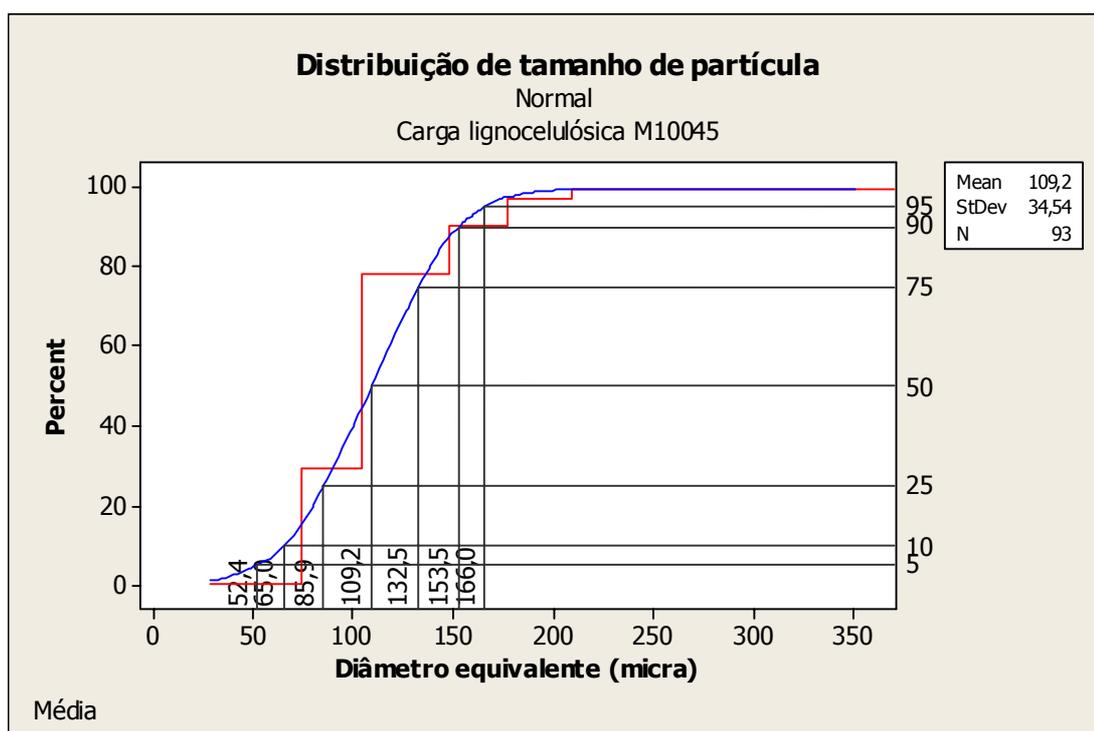


Figura 4.2: Aproximação pela normal da distribuição cumulativa de tamanho de partícula para a fibra lignocelulósica M10045 obtida através do *software* Minitab®

Tabela 4.3: Resultados da aproximação pela normal para os dois tipos de fibras lignocelulósicas avaliados neste estudo

| Parâmetro | M04C | M10045 |
|----------------------|-------|--------|
| D ₅ [μm] | 178,3 | 52,4 |
| D ₁₀ [μm] | 201,9 | 65,0 |
| D ₂₅ [μm] | 241,5 | 85,9 |
| D ₅₀ [μm] | 285,4 | 109,2 |
| D ₇₅ [μm] | 329,3 | 132,5 |
| D ₉₀ [μm] | 368,8 | 153,5 |
| D ₉₅ [μm] | 392,5 | 166,0 |
| Desvio padrão [μm] | 65,1 | 34,5 |

A análise destes resultados permite verificar que, além de apresentarem valores de D₅₀ bastante diferentes (285 μm versus 109 μm), as fibras lignocelulósicas M04C e

M10045 apresentam amplitudes de distribuição de tamanho de partícula também diferentes. Pela aproximação realizada verifica-se que a fibra tipo M04C apresenta distribuição de tamanho de partícula mais ampla que a fibra tipo M10045, denotado pelos valores de desvio padrão de ambas as distribuições. A figura 4.3 mostra as curvas de distribuição cumulativa de tamanho de partícula para os dois tipos de fibras lignocelulósicas, sendo possível verificar as diferenças em termos de D_{50} .

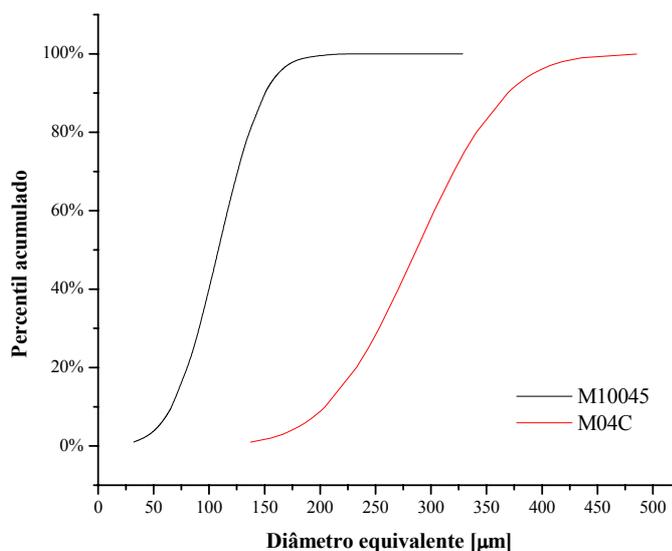


Figura 4.3: Distribuições cumulativas de tamanho de partícula, aproximadas pela normal, para os dois tipos de fibra lignocelulósica avaliados neste estudo

A diferenciação das curvas de distribuição normal cumulativas resultantes da análise realizada no *software* Minitab[®] permite chegar à distribuição normal para cada um dos tipos de fibra lignocelulósica. A figura 4.4 mostra, de forma comparativa, estas curvas, e permite verificar as diferenças em termos de D_{50} e amplitude da distribuição.

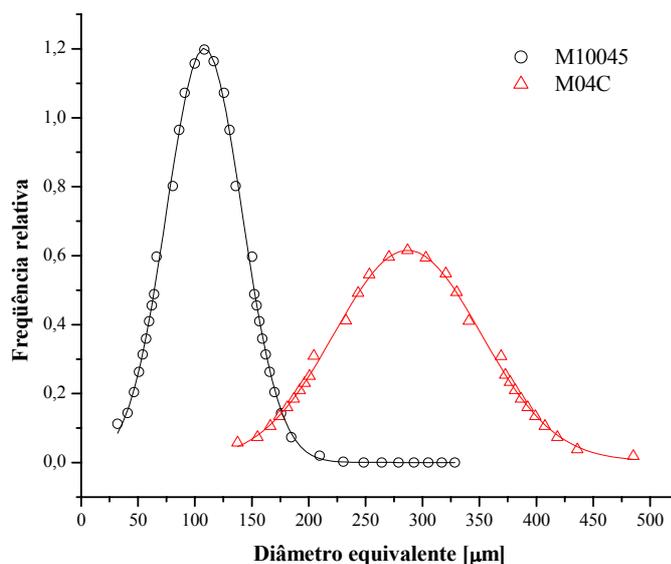


Figura 4.4: Distribuições cumulativas de tamanho de partícula, aproximadas pela normal, para os dois tipos de fibra lignocelulósica avaliados neste estudo

Estas aproximações são simplificadas e partem de dados simples obtidos através de ensaios de peneiramento. A aproximação pela normal considera ainda que distribuição de tamanho de partículas é simétrica em relação à mediana, o que na maioria das vezes não é a realidade, particularmente no caso de materiais particulados, que apresentam em geral distribuições assimétricas e de maior amplitude no sentido das partículas mais finas (FERRIGNO, 1987).

A tabela 4.4 apresenta os resultados do ensaio de determinação do tamanho médio e da distribuição de tamanhos de partícula das fibras lignocelulósicas através de análise por difração de *laser*, em comparação com os resultados obtidos via aproximação pela normal. A figura 4.5, por sua vez, mostra a distribuição cumulativa de tamanho de partícula obtida através da análise por difração de *laser*. As figuras 4.6 e 4.7, por sua vez, mostram as distribuições de tamanho de partícula de forma comparativa, para ambas as técnicas de avaliação respectivamente para a fibra tipo M04C e M10045.

Verifica-se que os resultados obtidos pelas duas técnicas são bastante distintos em termos de valores de parâmetros. No caso da fibra tipo M04C, de maior tamanho de

partícula, o deslocamento da curva de distribuição de tamanho de partícula obtida pela aproximação pela normal, em relação à curva obtida por difração de *laser*, dá-se no sentido de menores diâmetros equivalentes médios. Isto pode ser explicado pelo formato levemente acicular das partículas, conforme se verifica na micrografia eletrônica de varredura apresentada na figura 4.8. Deve-se considerar que, na análise de distribuição de tamanho de partícula por peneiramento, existe a possibilidade de passagem de partículas que, na sua direção longitudinal, são maiores que a abertura das peneiras, porém passam pela mesma quando assumem uma posição perpendicular à malha. Isto faz com que partículas maiores acabem por concentrar-se em peneiras de malha mais fechada, deslocando a curva de distribuição de tamanho de partícula no sentido de menores diâmetros equivalentes médios. O mesmo fenômeno de leitura equivocada do diâmetro equivalente pode ocorrer na técnica de difração de *laser*, em função da posição da fibra quando da passagem pelo feixe de leitura, porém esta posição é completamente aleatória ao longo do ensaio uma vez que o fluxo de partículas é constante e unidirecional, inexistindo a possibilidade de uma partícula qualquer tentar assumir uma posição preferencial como no caso do peneiramento.

No caso da fibra M10045, por sua vez, o deslocamento dá-se em sentido inverso. Isto pode ser explicado pela tendência de aglomeração da fibra lignocelulósica quando em tamanhos de partícula mais reduzidos, o que pode se dar em função da umidade presente na mesma. Enquanto que o ensaio de peneiramento não é suficiente para quebrar os aglomerados de partículas lignocelulósicas, dando a impressão de que este aglomerado é uma partícula única (uma vez que foi retido na malha da peneira correspondente), o ensaio de granulometria a *laser*, pelo processo de desaglomeração via ultra-som realizado antes do ensaio e pelo próprio fluxo forçado das partículas em ar, acaba por avaliar as partículas de forma mais individual pela menor tendência de aglomeração das mesmas. A micrografia eletrônica de varredura apresentada na figura 4.9 mostra o aspecto das partículas lignocelulósicas da fibra tipo M10045.

Importante destacar ainda que a técnica de aproximação da distribuição de tamanho de partículas pela normal impossibilita a observação de detalhes como a presença de distribuições secundárias em meio à distribuição principal. Verifica-se no gráfico das figuras 4.5 e 4.6 que a fibra lignocelulósica tipo M04C possui um pequeno grupo de

partículas com diâmetro equivalente mediano da ordem de 100 μm em meio às partículas principais, denotado pela presença de um pico secundário nesta região. A aproximação pela normal, em virtude do jogo de peneiras selecionado não ter evidenciado isto, não permite tal visualização.

As micrografias eletrônicas de varredura apresentam detalhes interessantes da morfologia de ambas as fibras lignocelulósicas. Antes de tudo, evidenciam que em ambos os casos as partículas estão longe de poderem ser consideradas fibras no sentido estrito da palavra, uma vez que o fator de forma em ambos os casos não permite tal consideração. FERRIGNO (1987) definem fibra como sendo materiais cujas partículas apresentem razões entre largura e comprimento ou espessura e comprimento menores que um décimo, ou seja, o comprimento supera em dez vezes as demais dimensões. Um simples exame visual das micrografias permite concluir que esta razão não permitiria classificar ambos os casos como fibras no sentido estrito da palavra. Os termos grão ou simplesmente partícula seriam mais adequados, porém o termo “fibra lignocelulósica” será mantido ao longo deste texto, com as ressalvas que forem necessárias a depender do caso.

Tabela 4.4: Resultados da análise por difração de *laser*, em comparação com os resultados obtidos via aproximação pela normal para os dois tipos de fibras lignocelulósicas avaliados neste estudo

| Parâmetro | Difração de <i>laser</i> | | Aproximação pela normal | |
|-----------------------------------|--------------------------|--------|-------------------------|--------|
| | M04C | M10045 | M04C | M10045 |
| D ₅ [μm] | 215,0 | 3,2 | 178,3 | 52,4 |
| D ₁₀ [μm] | 310,0 | 10,1 | 201,9 | 65,0 |
| D ₂₅ [μm] | 369,6 | 22,4 | 241,5 | 85,9 |
| D ₅₀ [μm] | 424,2 | 38,9 | 285,4 | 109,2 |
| D ₇₅ [μm] | 475,5 | 55,9 | 329,3 | 132,5 |
| D ₉₀ [μm] | 503,5 | 69,7 | 368,8 | 153,5 |
| D ₉₅ [μm] | 531,9 | 78,1 | 392,5 | 166,0 |
| Desvio padrão [μm] | - | - | 65,1 | 34,5 |

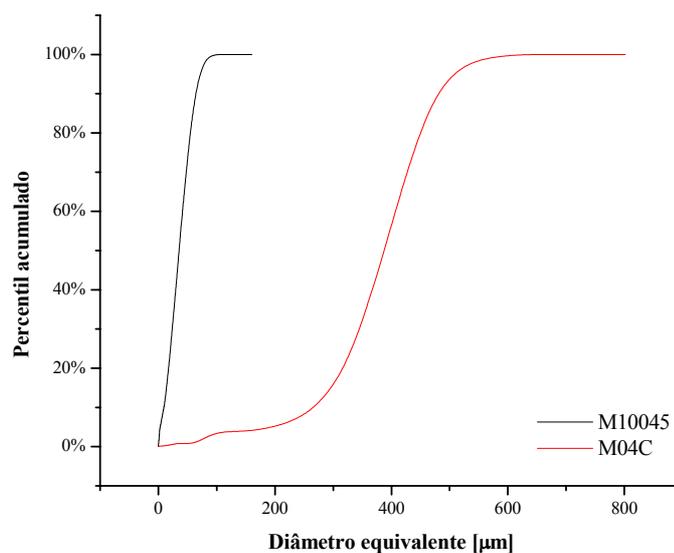


Figura 4.5: Distribuições cumulativas de tamanho de partícula, obtidas através de granulometria a *laser*, para os dois tipos de fibra lignocelulósicas avaliados neste estudo

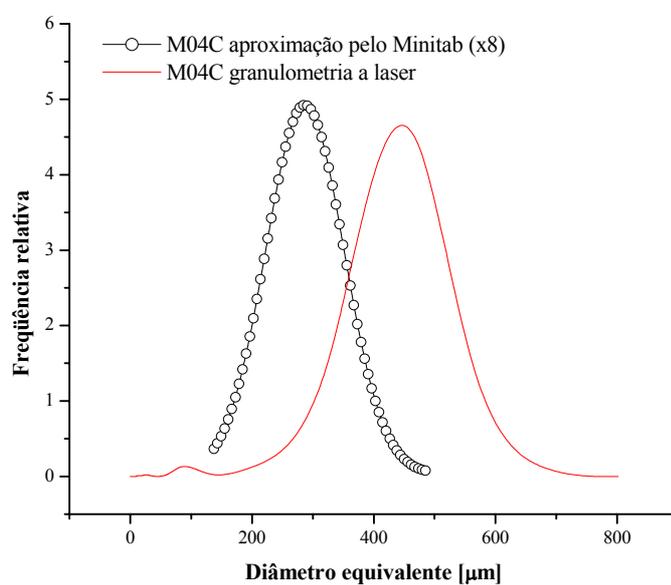


Figura 4.6: Distribuições de tamanho de partícula, obtidas através da aproximação pela normal e por granulometria a *laser*, para a fibra lignocelulósica M04C

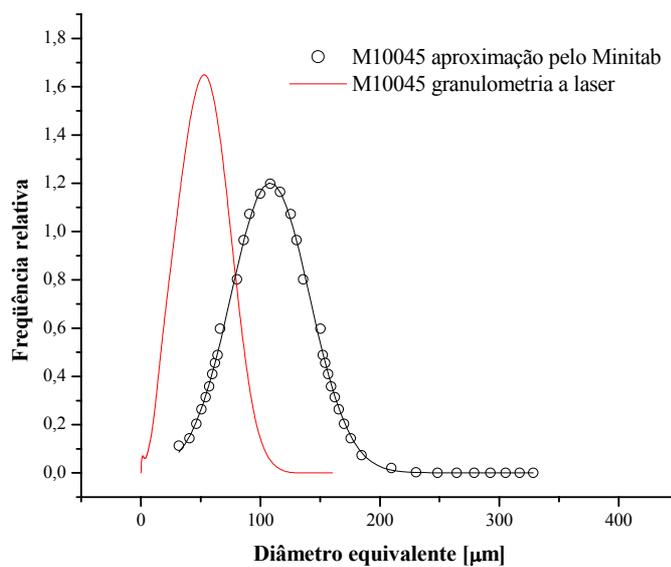


Figura 4.7: Distribuições de tamanho de partícula, obtidas através da aproximação pela normal e por granulometria a *laser*, para a fibra lignocelulósica M10045

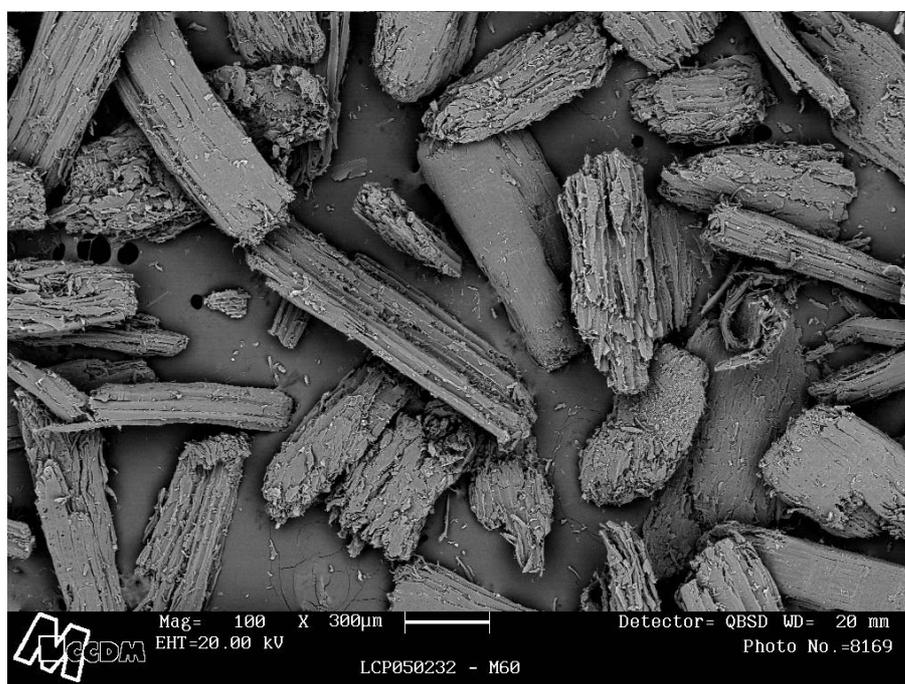


Figura 4.8: Micrografia eletrônica de varredura da fibra lignocelulósica tipo M04C. Ampliação de 100x

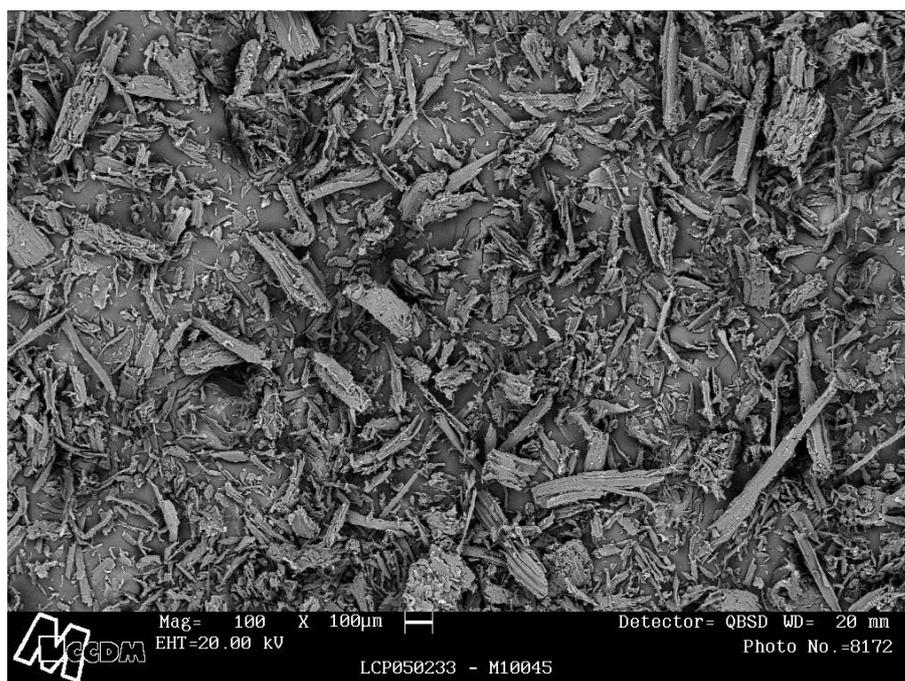


Figura 4.9: Micrografia eletrônica de varredura da fibra lignocelulósica tipo M10045. Ampliação de 100x

A tabela 4.5 apresenta os resultados de teor de umidade (ASTM D3030:1995), densidade aparente e fluxo seco (ASTM D1895:1996) dos dois tipos de fibras lignocelulósicas avaliados neste estudo. Verifica-se que os teores de umidade de ambos os tipos de fibra são elevados e encontram-se acima dos limites normalmente aceitos como aplicáveis para a extrusão de polímeros. Desta forma, sua secagem mostra-se necessária.

Tabela 4.5: Resultados de teor de umidade, densidade aparente e fluxo seco obtidos para os dois tipos de fibras lignocelulósicas avaliados neste estudo. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Parâmetro | M04C | M10045 |
|--|-----------------|-----------------|
| Teor de umidade [%] | 9,184 ± 0,234 | 7,985 ± 0,367 |
| Densidade aparente [g.cm ⁻³] | 0,2481 ± 0,0047 | 0,1438 ± 0,0040 |
| Fluxo seco [s] | Não esco | Não esco |

A tabela 4.6 apresenta os resultados de um teste t de Student para as médias da densidade aparente dos dois tipos de fibra lignocelulósica. Uma vez que $t > t_{crítico}$, pode-se afirmar que a diferença entre os valores de densidade aparente é estatisticamente significativa.

Tabela 4.6: Resultados de um teste t de Student para as médias da densidade aparente dos dois tipos de fibra lignocelulósica avaliados neste estudo

| M04C | | | M10045 | | | t | t _{crítico} |
|-------------|----------------|----------------|-------------|----------------|----------------|---------|----------------------|
| \bar{x}_1 | s ₁ | n ₁ | \bar{x}_2 | s ₂ | n ₂ | | |
| 0,2481 | 0,0041 | 3 | 0,1438 | 0,0035 | 3 | 33,2471 | 2,7765 |

Quanto ao fluxo seco das fibras lignocelulósicas verifica-se que ambas não escoam através do funil utilizado no ensaio padronizado para avaliação desta propriedade em compostos de PVC. Desta forma, pode-se concluir que ambas apresentam grande dificuldade de escoamento, particularmente quando comparadas com compostos de PVC.

As tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os resultados de teor de umidade para ambas as fibras lignocelulósicas secas e tratadas. Em todos os casos, para ambos os tipos de fibra e para ambos os tipos de tratamento superficial, verifica-se redução significativa do teor de umidade. As tabelas 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam os resultados do teste t de Student para as médias das fibras naturais (sem secagem/tratamento) versus as diversas alternativas de tratamento superficial. Em todos os casos observa-se que $t > t_{crítico}$, ou seja, o tratamento mostra-se estatisticamente significativo em termos de redução do teor de umidade na fibra lignocelulósica. Além do mais, o processo de tratamento desenvolvido, utilizando-se de equipamentos tradicionalmente utilizados na indústria do PVC, mostrou-se eficaz, trazendo ambas as fibras lignocelulósicas para teores de umidade relativamente baixos, adequados ao processamento por extrusão no caso de máquinas dotadas de degasagem (RAUWENDAAL, 1998).

Tabela 4.7: Resultados de teor de umidade obtidos para a fibra lignocelulósica tipo M04C seca e tratada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Parâmetro | Struktol | Struktol + Organotitanato |
|---------------------|---------------|---------------------------|
| Teor de umidade [%] | 1,569 ± 0,022 | 1,779 ± 0,093 |

Tabela 4.8: Resultados de teor de umidade obtidos para a fibra lignocelulósica tipo M10045 seca e tratada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Parâmetro | Struktol | Struktol + Organotitanato |
|---------------------|---------------|---------------------------|
| Teor de umidade [%] | 1,389 ± 0,097 | 1,415 ± 0,089 |

Tabela 4.9: Resultados de um teste t de Student para as médias do teor de umidade da fibra lignocelulósica tipo M04C natural e seca/tratada com 1,5% de Struktol TPW0012

| M04C natural | | | M04C - Struktol | | | t | t _{crítico} |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|---------|----------------------|
| \bar{x}_1 | s ₁ | n ₁ | \bar{x}_2 | s ₂ | n ₂ | | |
| 9,184 | 0,207 | 3 | 1,779 | 0,082 | 3 | 57,6994 | 2,7765 |

Tabela 4.10: Resultados de um teste t de Student para as médias do teor de umidade da fibra lignocelulósica tipo M04C natural e seca/tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38

| M04C natural | | | M04C - Struktol + Organotitanato | | | t | t _{crítico} |
|--------------|----------------|----------------|----------------------------------|----------------|----------------|---------|----------------------|
| \bar{x}_1 | s ₁ | n ₁ | \bar{x}_2 | s ₂ | n ₂ | | |
| 9,184 | 0,207 | 3 | 1,569 | 0,020 | 3 | 63,5641 | 2,7765 |

Tabela 4.11: Resultados de um teste t de Student para as médias do teor de umidade da fibra lignocelulósica tipo M10045 natural e seca/tratada com 1,5% de Struktol TPW0012

| M04C natural | | | M04C - Struktol | | | t | t _{crítico} |
|--------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|---------|----------------------|
| \bar{x}_1 | s ₁ | n ₁ | \bar{x}_2 | s ₂ | n ₂ | | |
| 7,985 | 0,324 | 3 | 1,389 | 0,085 | 3 | 34,0601 | 2,7765 |

Tabela 4.12: Resultados de um teste t de Student para as médias do teor de umidade da fibra lignocelulósica tipo M10045 natural e seca/tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38

| M04C natural | | | M04C - Struktol + Organotitanato | | | t | t _{crítico} |
|--------------|----------------|----------------|----------------------------------|----------------|----------------|---------|----------------------|
| \bar{x}_1 | s ₁ | n ₁ | \bar{x}_2 | s ₂ | n ₂ | | |
| 7,985 | 0,324 | 3 | 1,415 | 0,078 | 3 | 34,0960 | 2,7765 |

4.1.2. Avaliação das propriedades dos compostos em pó

As diferentes formulações de compósitos lignocelulósicos de PVC produzidas foram avaliadas, enquanto na forma de composto em pó (*dry blend*), quanto à densidade aparente e a capacidade de fluxo ou fluxo seco, ambos de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D1895:1996.

As tabelas 4.13 e 4.14 trazem os resultados de densidade aparente e fluxo seco para as formulações preparadas com a fibra lignocelulósica M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 e 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, respectivamente. Verifica-se que a incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica à formulação provoca redução da densidade aparente do composto e aumento do tempo necessário ao fluxo seco, indicativo de que a fibra lignocelulósica afeta as características do composto de PVC base.

A figura 4.10 mostra o efeito da fração mássica de fibra lignocelulósica sobre a densidade aparente do composto de PVC referência. Verifica-se que a densidade aparente é inversamente proporcional à fração mássica de fibra lignocelulósica incorporada, ou seja, maiores teores de fibra provocam maior redução da densidade aparente.

Tabela 4.13: Resultados de densidade aparente e fluxo seco obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Densidade aparente [g.cm ⁻³] | Fluxo seco [s] |
|--------------|--|----------------|
| Referência | 0,6458 ± 0,0027 | 10,31 ± 0,30 |
| $P_f = 10\%$ | 0,5869 ± 0,0028 | 10,48 ± 0,23 |
| $P_f = 20\%$ | 0,5629 ± 0,0013 | 10,82 ± 0,05 |
| $P_f = 30\%$ | 0,5222 ± 0,0085 | 11,00 ± 0,40 |
| $P_f = 40\%$ | 0,4988 ± 0,0041 | 11,51 ± 0,48 |
| $P_f = 50\%$ | 0,4639 ± 0,0034 | 11,61 ± 0,22 |
| $P_f = 60\%$ | 0,4378 ± 0,0015 | 12,31 ± 0,46 |

Tabela 4.14: Resultados de densidade aparente e fluxo seco obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Densidade aparente [g.cm ⁻³] | Fluxo seco [s] |
|--------------|--|----------------|
| Referência | 0,6458 ± 0,0027 | 10,31 ± 0,30 |
| $P_f = 10\%$ | 0,6044 ± 0,0005 | 10,61 ± 0,27 |
| $P_f = 20\%$ | 0,5617 ± 0,0002 | 11,17 ± 0,07 |
| $P_f = 30\%$ | 0,5133 ± 0,0020 | 11,35 ± 0,25 |
| $P_f = 40\%$ | 0,4773 ± 0,0027 | 12,31 ± 0,22 |
| $P_f = 50\%$ | 0,4486 ± 0,0007 | 12,38 ± 0,31 |
| $P_f = 60\%$ | 0,4269 ± 0,0017 | 12,40 ± 0,19 |

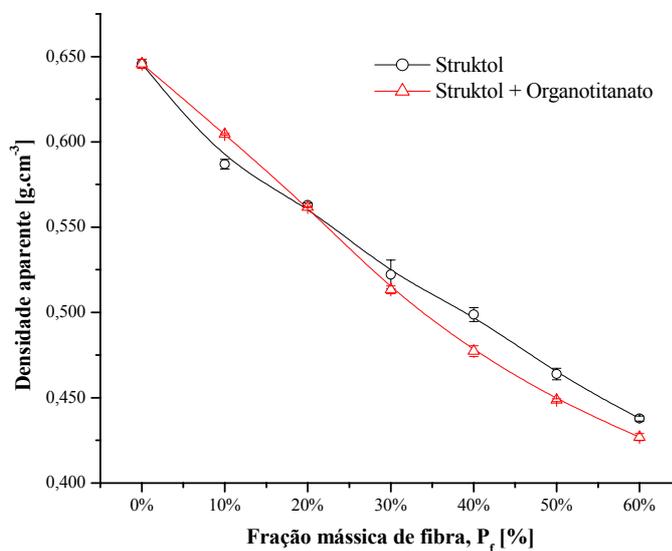


Figura 4.10: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na densidade aparente do composto de PVC referência

As tabelas 4.15 e 4.16 trazem, por sua vez, os resultados de densidade aparente e fluxo seco para as formulações preparadas com a fibra lignocelulósica M10045 trata-

da com 1,5% de Struktol TPW0012 e 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, respectivamente. De maneira semelhante à fibra tipo M04C verifica-se que a incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica à formulação provoca redução da densidade aparente do composto e aumento do tempo necessário ao fluxo seco, indicativo de que a fibra lignocelulósica afeta as características do composto de PVC base. Formulações com mais de 40% de fibra tipo M10045, inclusive, deixam de escoar livremente, fornecendo indicativos de que o processamento destes compostos, quando em condições reais em ambiente industrial, necessitarão de dispositivos de alimentação forçada na entrada da extrusora, de forma a garantir suprimento constante de material para processamento.

A figura 4.11 mostra o efeito da fração mássica de fibra lignocelulósica sobre a densidade aparente do composto de PVC referência. De maneira semelhante à fibra tipo M04C verifica-se que a densidade aparente é inversamente proporcional à fração mássica de fibra lignocelulósica incorporada, ou seja, maiores teores de fibra provocam maior redução da densidade aparente.

Tabela 4.15: Resultados de densidade aparente e fluxo seco obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Densidade aparente [g.cm ⁻³] | Fluxo seco [s] |
|--------------|--|----------------|
| Referência | 0,6458 ± 0,0027 | 10,31 ± 0,30 |
| $P_f = 10\%$ | 0,5699 ± 0,0003 | 16,26 ± 0,46 |
| $P_f = 20\%$ | 0,5128 ± 0,0012 | Não flui |
| $P_f = 30\%$ | 0,4693 ± 0,0028 | Não flui |
| $P_f = 40\%$ | 0,4227 ± 0,0084 | Não flui |
| $P_f = 50\%$ | 0,3677 ± 0,0050 | Não flui |
| $P_f = 60\%$ | 0,3315 ± 0,0049 | Não flui |

Tabela 4.16: Resultados de densidade aparente e fluxo seco obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Densidade aparente [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] | Fluxo seco [s] |
|--------------|--|------------------|
| Referência | $0,6458 \pm 0,0027$ | $10,31 \pm 0,30$ |
| $P_f = 10\%$ | $0,5723 \pm 0,0007$ | $15,41 \pm 0,56$ |
| $P_f = 20\%$ | $0,5037 \pm 0,0035$ | $15,90 \pm 0,98$ |
| $P_f = 30\%$ | $0,4345 \pm 0,0024$ | $17,51 \pm 0,59$ |
| $P_f = 40\%$ | $0,3823 \pm 0,0007$ | Não flui |
| $P_f = 50\%$ | $0,3093 \pm 0,0011$ | Não flui |
| $P_f = 60\%$ | $0,2599 \pm 0,0008$ | Não flui |

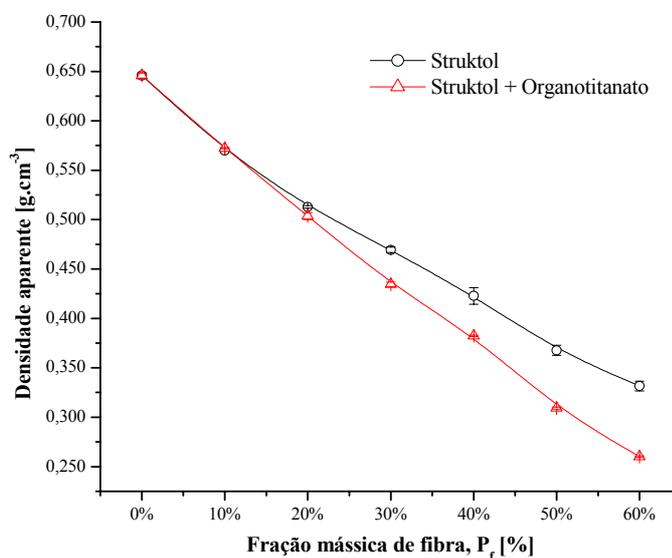


Figura 4.11: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na densidade aparente do composto de PVC referência

As figuras 4.12 e 4.13 apresentam uma comparação, para o mesmo tipo de tratamento superficial da fibra lignocelulósica, da densidade aparente de compostos produzi-

dos com fibra M04C ou M10045. Verifica-se, em ambos os casos, que a densidade aparente das formulações produzidas com fibra M10045 apresentam valores de densidade aparente sistematicamente menores que seus comparativos produzidos com fibra M04C. As tabelas 4.17 e 4.18 trazem os resultados do teste t de Student comparando formulações produzidas com a mesma fração mássica de fibra lignocelulósica. Em toda a amplitude avaliada, independentemente do tipo de tratamento superficial utilizado, observa-se que as diferenças entre as médias são significativas do ponto de vista estatístico.

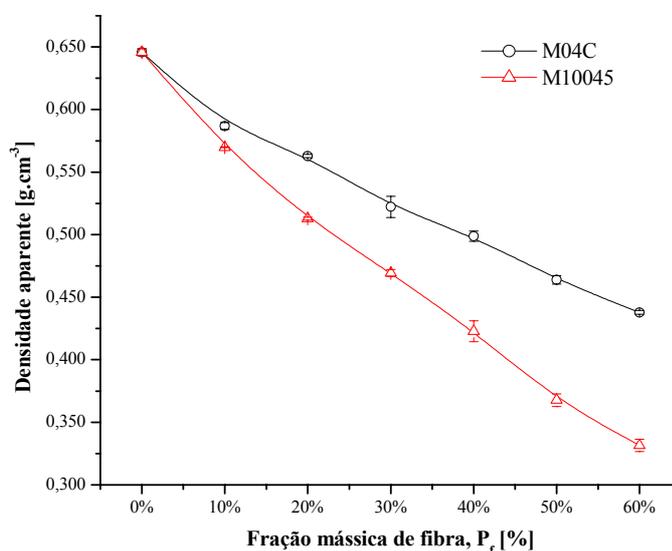


Figura 4.12: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na densidade aparente do composto de PVC referência

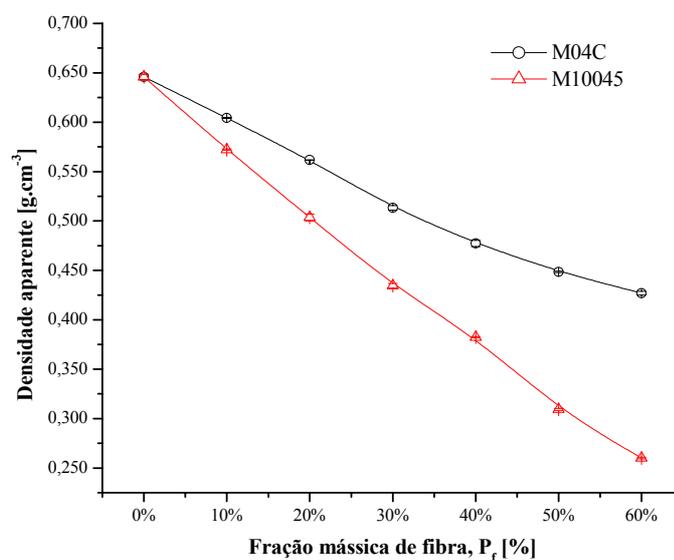


Figura 4.13: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na densidade aparente do composto de PVC referência

Tabela 4.17: Resultados de um teste t de Student para as médias da densidade aparente de compostos produzidos com fibras lignocelulósicas tratadas com 1,5% de Struktol TPW0012

| P_f | M04C | | | M10045 | | | t | $t_{\text{crítico}}$ |
|-------|-------------|--------|-------|-------------|--------|-------|---------|----------------------|
| | \bar{x}_1 | s_1 | n_1 | \bar{x}_2 | s_2 | n_2 | | |
| 10% | 0,5869 | 0,0025 | 3 | 0,5699 | 0,0003 | 3 | 11,8862 | 2,7765 |
| 20% | 0,5629 | 0,0012 | 3 | 0,5128 | 0,0011 | 3 | 55,5525 | 2,7765 |
| 30% | 0,5222 | 0,0075 | 3 | 0,4693 | 0,0025 | 3 | 11,5846 | 2,7765 |
| 40% | 0,4988 | 0,0036 | 3 | 0,4227 | 0,0074 | 3 | 15,9390 | 2,7765 |
| 50% | 0,4639 | 0,0030 | 3 | 0,3677 | 0,0044 | 3 | 31,2207 | 2,7765 |
| 60% | 0,4378 | 0,0014 | 3 | 0,3315 | 0,0044 | 3 | 40,2480 | 2,7765 |

Tabela 4.18: Resultados de um teste t de Student para as médias da densidade aparente de compostos produzidos com fibras lignocelulósicas tratadas com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38

| P_f | M04C | | | M10045 | | | t | $t_{\text{crítico}}$ |
|-------|-------------|--------|-------|-------------|--------|-------|----------|----------------------|
| | \bar{x}_1 | s_1 | n_1 | \bar{x}_2 | s_2 | n_2 | | |
| 10% | 0,6044 | 0,0005 | 3 | 0,5723 | 0,0006 | 3 | 72,5889 | 2,7765 |
| 20% | 0,6044 | 0,0005 | 3 | 0,5723 | 0,0006 | 3 | 72,5889 | 2,7765 |
| 30% | 0,5617 | 0,0002 | 3 | 0,5037 | 0,0031 | 3 | 32,2814 | 2,7765 |
| 40% | 0,5133 | 0,0020 | 3 | 0,4345 | 0,0021 | 3 | 46,4962 | 2,7765 |
| 50% | 0,4773 | 0,0027 | 3 | 0,3823 | 0,0006 | 3 | 58,2926 | 2,7765 |
| 60% | 0,4486 | 0,0007 | 3 | 0,3093 | 0,0010 | 3 | 199,8130 | 2,7765 |

4.1.3. Avaliação da processabilidade

Os efeitos da incorporação das fibras lignocelulósicas à processabilidade do PVC rígido foram avaliados através do procedimento descrito na ASTM D2538:2002. A massa carregada na câmara foi calculada, para cada uma das formulações, considerando-se os respectivos valores de densidade aparente, conforme mostrado na eq. (3).

Os resultados individuais de cada formulação, por incluírem uma série de dados de tempos, temperaturas, energia e taxas de gelificação, encontram-se disponíveis na forma de tabelas somente no Anexo B.

As figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 permitem verificar, em cada uma das fibras lignocelulósicas, que o aumento da fração mássica de fibra promove um deslocamento progressivo do pico de fusão. Não foi possível determinar-se uma condição única de temperatura da câmara, velocidade angular dos rotores e massa que fosse suficiente para avaliar todas as formulações. Nas condições que permitiam avaliar os dados para a formulação referência (composto de PVC puro), as formulações com maiores frações mássicas de fibra lignocelulósica não apresentavam fusão, em virtude da reduzida massa alimentada na câmara de mistura. Foi possível encontrar uma condição que permitiu avaliar o comportamento de todas as formulações carregadas com fibra, porém sem evidenciar o pico de fusão da formulação referência por conta do aumen-

to de massa que foi necessário no ajuste da condição. As tabelas 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam um sumário dos resultados de processabilidade para cada situação explorada.

As formulações com fração mássica 60% para a fibra tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012, e 50% e 60% para a fibra tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, não apresentaram pico de fusão. Ao final do ensaio, observou-se o composto ainda na forma de pó já levemente decomposto, sem sinal de fusão.

Tabela 4.19: Sumário dos resultados da avaliação de processabilidade obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Tempo para fusão [min] | Velocidade de gelificação [Nm.min ⁻¹] | Temperatura na fusão [°C] | Energia específica para fusão [J.kg ⁻¹] |
|--------------|------------------------|---|---------------------------|---|
| $P_f = 10\%$ | $0,84 \pm 0,13$ | $14,767 \pm 2,576$ | $157,6 \pm 3,9$ | $5,49E+04 \pm 6,11E+03$ |
| $P_f = 20\%$ | $2,46 \pm 0,21$ | $3,137 \pm 0,613$ | $179,3 \pm 1,3$ | $1,20E+05 \pm 7,46E+03$ |
| $P_f = 30\%$ | $4,55 \pm 0,38$ | $2,122 \pm 0,145$ | $183,9 \pm 0,7$ | $1,75E+05 \pm 1,47E+04$ |
| $P_f = 40\%$ | $4,82 \pm 0,22$ | $1,607 \pm 0,121$ | $183,2 \pm 0,7$ | $1,82E+05 \pm 4,35E+03$ |
| $P_f = 50\%$ | $6,73 \pm 0,32$ | $0,622 \pm 0,062$ | $183,5 \pm 0,8$ | $1,54E+05 \pm 1,34E+04$ |
| $P_f = 60\%$ | $11,97 \pm 0,46$ | $0,201 \pm 0,049$ | $183,9 \pm 0,5$ | $1,62E+05 \pm 7,47E+03$ |

Tabela 4.20: Sumário dos resultados da avaliação de processabilidade obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Tempo para fusão [min] | Velocidade de gelificação [$\text{Nm}\cdot\text{min}^{-1}$] | Temperatura na fusão [$^{\circ}\text{C}$] | Energia específica para fusão [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$] |
|--------------|------------------------|---|---|---|
| $P_f = 10\%$ | $0,76 \pm 0,24$ | $14,343 \pm 2,156$ | $152,7 \pm 9,3$ | $5,24\text{E}+04 \pm 1,23\text{E}+04$ |
| $P_f = 20\%$ | $2,73 \pm 0,20$ | $3,199 \pm 0,182$ | $179,6 \pm 0,4$ | $1,24\text{E}+05 \pm 7,84\text{E}+03$ |
| $P_f = 30\%$ | $5,30 \pm 0,30$ | $2,873 \pm 0,139$ | $185,4 \pm 0,7$ | $1,87\text{E}+05 \pm 1,11\text{E}+04$ |
| $P_f = 40\%$ | $6,43 \pm 0,63$ | $2,186 \pm 0,248$ | $184,7 \pm 0,3$ | $1,55\text{E}+05 \pm 1,56\text{E}+04$ |
| $P_f = 50\%$ | $12,02 \pm 0,28$ | $0,892 \pm 0,079$ | $185,3 \pm 0,4$ | $1,69\text{E}+05 \pm 8,37\text{E}+03$ |
| $P_f = 60\%$ | $14,23 \pm 0,45$ | $0,180 \pm 0,010$ | $183,4 \pm 0,5$ | $1,31\text{E}+05 \pm 6,55\text{E}+03$ |

Tabela 4.21: Sumário dos resultados da avaliação de processabilidade obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Tempo para fusão [min] | Velocidade de gelificação [$\text{Nm}\cdot\text{min}^{-1}$] | Temperatura na fusão [$^{\circ}\text{C}$] | Energia específica para fusão [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$] |
|--------------|------------------------|---|---|---|
| $P_f = 10\%$ | $1,14 \pm 0,04$ | $10,291 \pm 1,296$ | $164,7 \pm 0,8$ | $5,82\text{E}+04 \pm 2,89\text{E}+03$ |
| $P_f = 20\%$ | $3,14 \pm 0,04$ | $5,955 \pm 0,405$ | $181,4 \pm 0,2$ | $1,22\text{E}+05 \pm 2,83\text{E}+03$ |
| $P_f = 30\%$ | $6,61 \pm 0,30$ | $2,328 \pm 0,151$ | $186,7 \pm 0,4$ | $2,22\text{E}+05 \pm 8,15\text{E}+03$ |
| $P_f = 40\%$ | $11,40 \pm 0,57$ | $1,271 \pm 0,110$ | $186,4 \pm 0,5$ | $2,65\text{E}+05 \pm 4,45\text{E}+03$ |
| $P_f = 50\%$ | $13,50 \pm 0,78$ | $0,271 \pm 0,068$ | $183,7 \pm 1,3$ | $1,11\text{E}+05 \pm 3,02\text{E}+04$ |

Tabela 4.22: Sumário dos resultados da avaliação de processabilidade obtidos para as formulações produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada à formulação. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Tempo para fusão [min] | Velocidade de gelificação [$\text{Nm}\cdot\text{min}^{-1}$] | Temperatura na fusão [$^{\circ}\text{C}$] | Energia específica para fusão [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$] |
|--------------|------------------------|---|---|---|
| $P_f = 10\%$ | $1,02 \pm 0,15$ | $11,800 \pm 1,386$ | $162,2 \pm 3,7$ | $5,52\text{E}+04 \pm 5,84\text{E}+03$ |
| $P_f = 20\%$ | $3,49 \pm 0,11$ | $4,718 \pm 0,594$ | $181,7 \pm 0,6$ | $1,23\text{E}+05 \pm 3,06\text{E}+03$ |
| $P_f = 30\%$ | $5,61 \pm 0,47$ | $1,713 \pm 0,140$ | $183,9 \pm 0,5$ | $1,39\text{E}+05 \pm 7,72\text{E}+03$ |
| $P_f = 40\%$ | $10,69 \pm 0,13$ | $0,815 \pm 0,070$ | $184,1 \pm 0,3$ | $1,41\text{E}+05 \pm 3,51\text{E}+04$ |

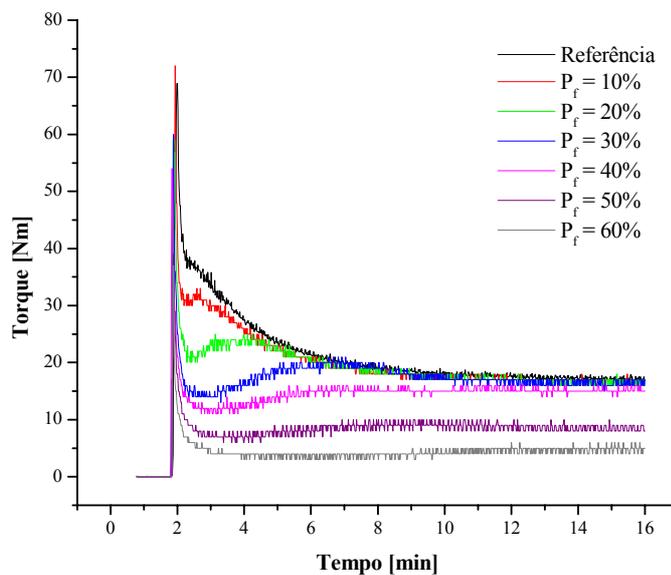


Figura 4.14: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no perfil de processamento dos diferentes compostos de PVC

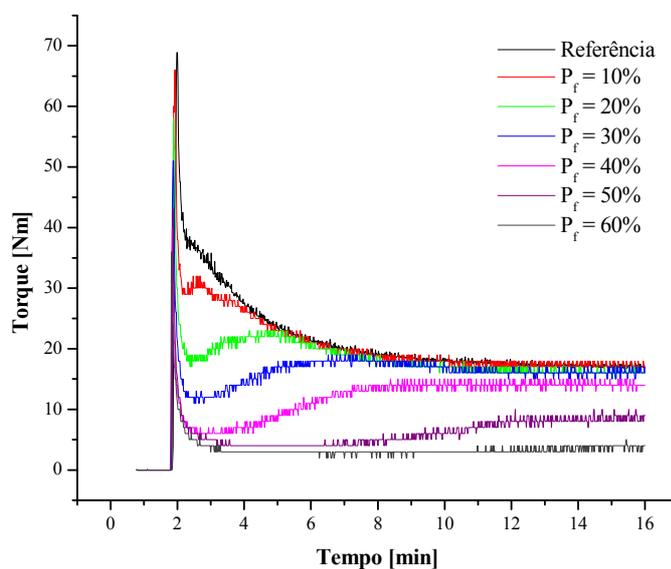


Figura 4.15: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no perfil de processamento dos diferentes compostos de PVC

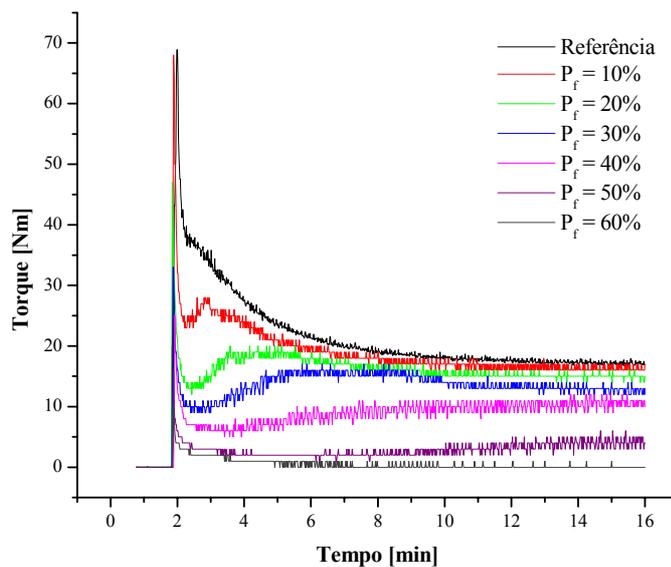


Figura 4.16: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no perfil de processamento dos diferentes compostos de PVC

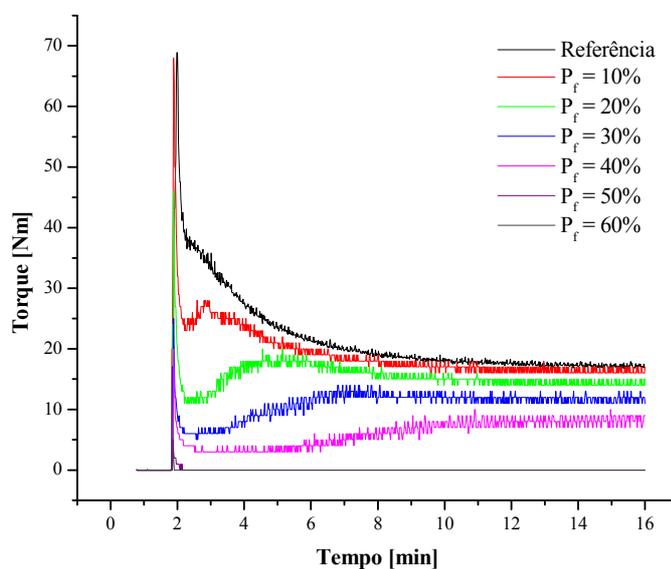


Figura 4.17: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no perfil de processamento dos diferentes compostos de PVC

4.1.3.1. Efeito da fração mássica de fibra lignocelulósica sobre o tempo necessário à fusão do composto

As figuras 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21 mostram que frações mássicas de fibra lignocelulósica crescentes provocam o retardamento do processo de gelificação da matriz de PVC. Uma vez que o processo de gelificação e fusão de compostos de PVC, tal como explicado na seção 2.1.2, depende do atrito interpartícula, o aumento da fração de fibra no composto provoca afastamento crescente das partículas de resina de PVC, dificultando o processo de transição entre grãos individuais para uma estrutura de partículas primárias sinterizadas no estado pré-fusão.

É possível ainda afirmar que a fibra lignocelulósica tipo M10045, de menor tamanho de partícula que a fibra tipo M04C, dificulta de maneira mais pronunciada o processamento do composto de PVC. Acredita-se que partículas menores, em maior quantidade numérica que partículas maiores para um mesmo tipo de material em uma mesma fração mássica, tenham maior capacidade de afastamento dos grãos de PVC, reduzindo mais o atrito interpartícula e, por consequência, retardando mais a fusão do composto.

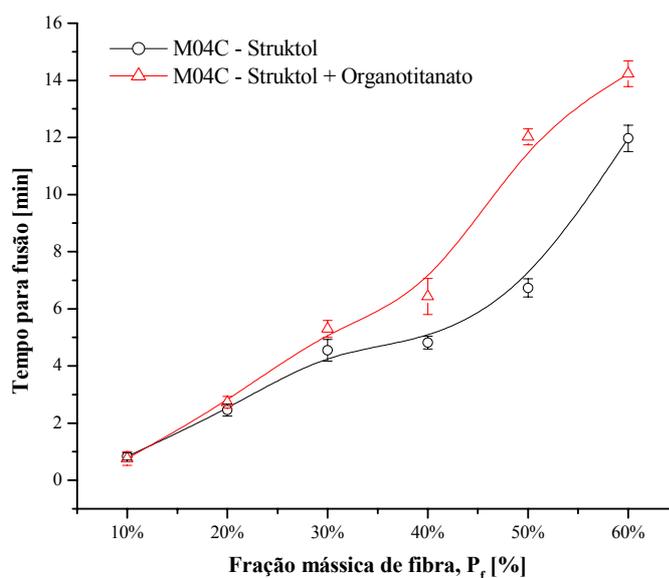


Figura 4.18: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C no tempo necessário para a fusão das formulações

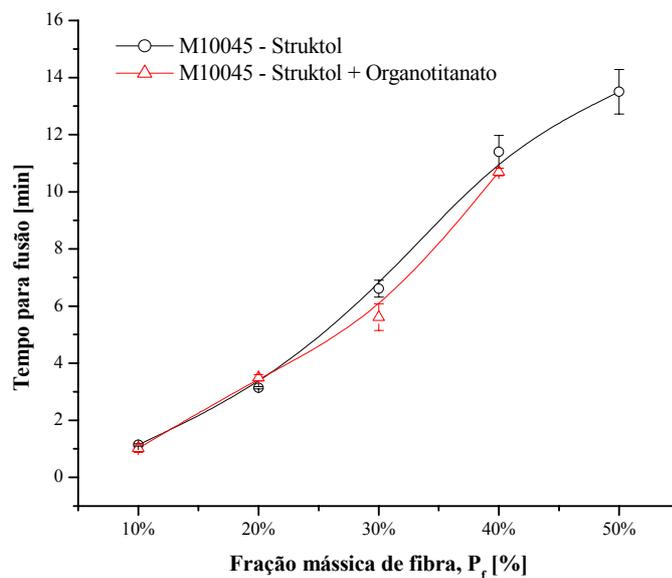


Figura 4.19: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 no tempo necessário para a fusão das formulações

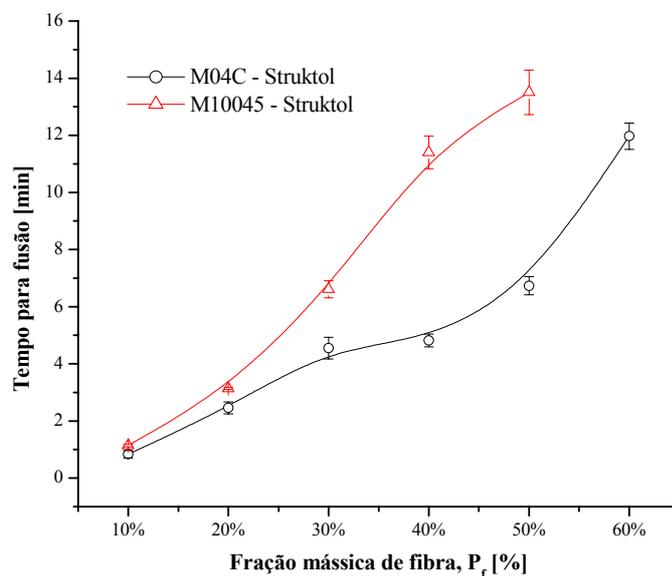


Figura 4.20: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no tempo necessário para a fusão das formulações

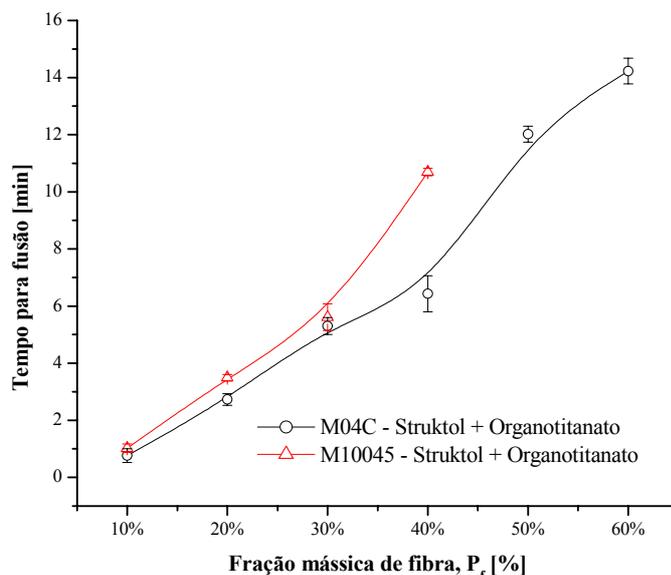


Figura 4.21: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no tempo necessário para a fusão das formulações

4.1.3.2. Efeito da fração mássica de fibra lignocelulósica sobre a velocidade de gelificação do composto

As figuras 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25 confirmam as constatações realizadas a partir da avaliação do efeito do aumento da fração mássica de fibra lignocelulósica sobre o tempo necessário à fusão do composto de PVC. Observa-se que a velocidade de gelificação do composto, ou seja, a inclinação da curva torque versus tempo entre o início da gelificação do composto e o pico de fusão, reduz-se progressivamente com o aumento da fração mássica de fibra, indicando que a presença da fibra lignocelulósica dispersa na matriz de PVC dificulta seu processamento.

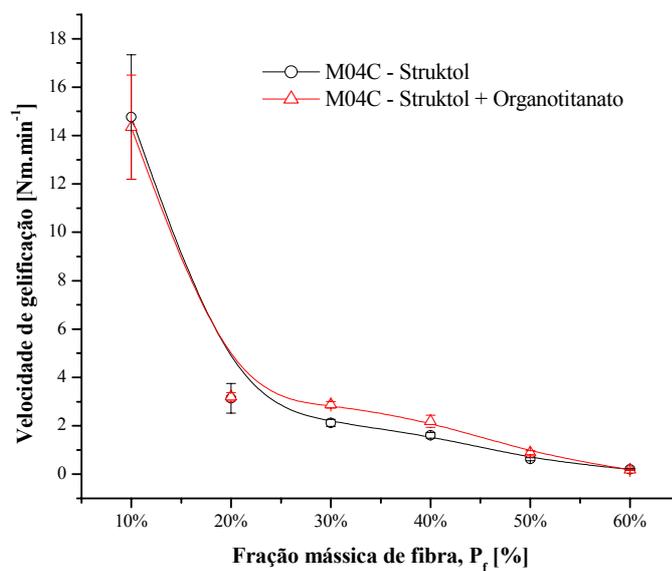


Figura 4.22: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na velocidade de gelificação das formulações

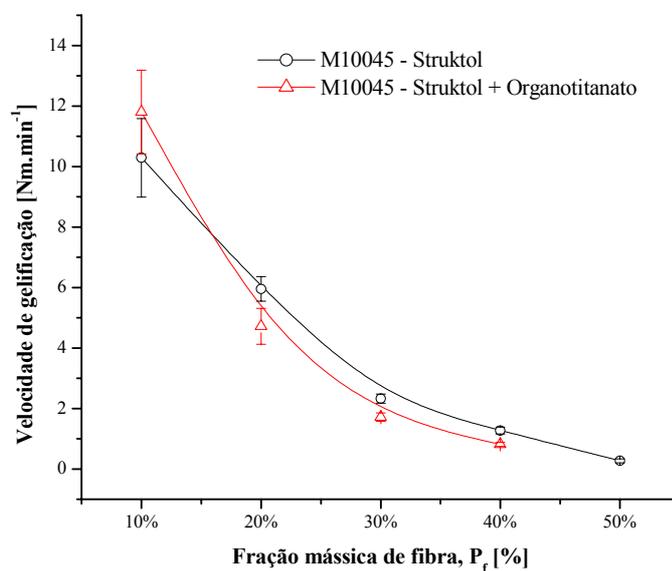


Figura 4.23: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na velocidade de gelificação das formulações

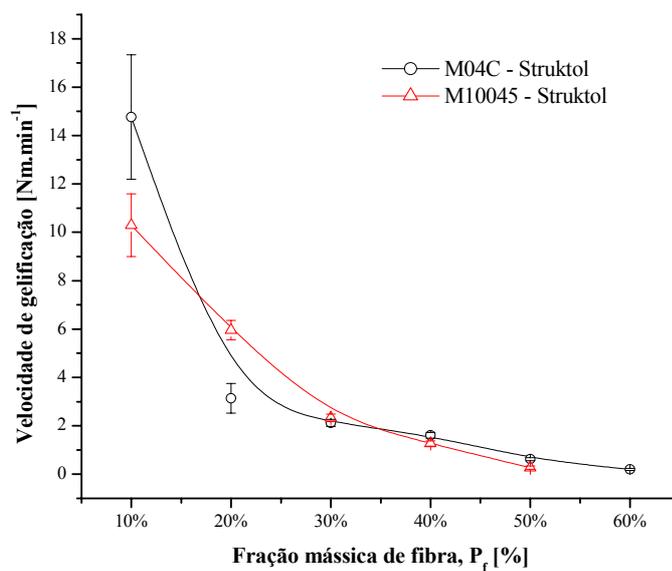


Figura 4.24: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na velocidade de gelificação das formulações

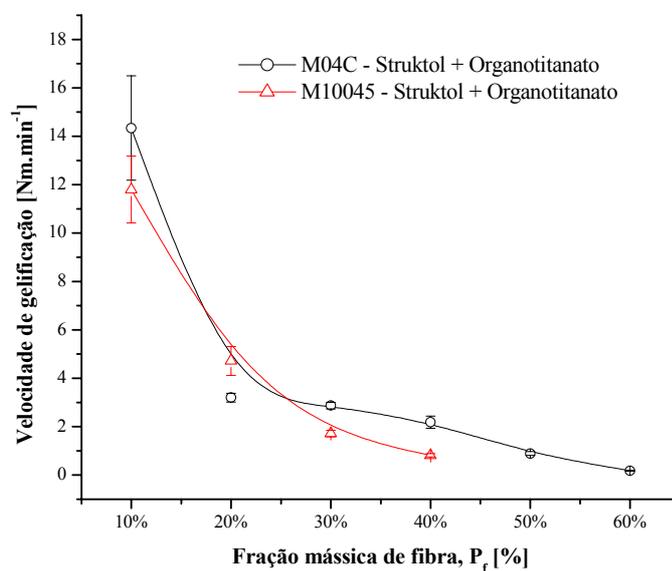


Figura 4.25: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na velocidade de gelificação das formulações

4.1.3.3. Efeito da fração mássica de fibra lignocelulósica sobre a temperatura e energia necessárias à fusão do composto

As figuras 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29 confirmam mais uma vez as constatações realizadas anteriormente, ou seja, a presença da fibra lignocelulósica dispersa na matriz de PVC dificulta seu processamento. Observa-se que a temperatura necessária à fusão do composto, ou seja, a temperatura da massa sob cisalhamento dentro da câmara de mistura do reômetro de torque no pico de fusão, aumenta progressivamente com o aumento da fração mássica de fibra. Este é um indicativo de que mais cisalhamento é necessário para atingir-se o pico de fusão do composto. Maior nível de cisalhamento, ou seja, mais tempo sob aplicação de esforço mecânico, é necessário para a fusão do composto, indicado pelo aumento da energia específica despendida no processo de fusão com o aumento da fração mássica de fibra lignocelulósica, tal como pode ser verificado nas figuras 4.30, 4.31, 4.32 e 4.33.

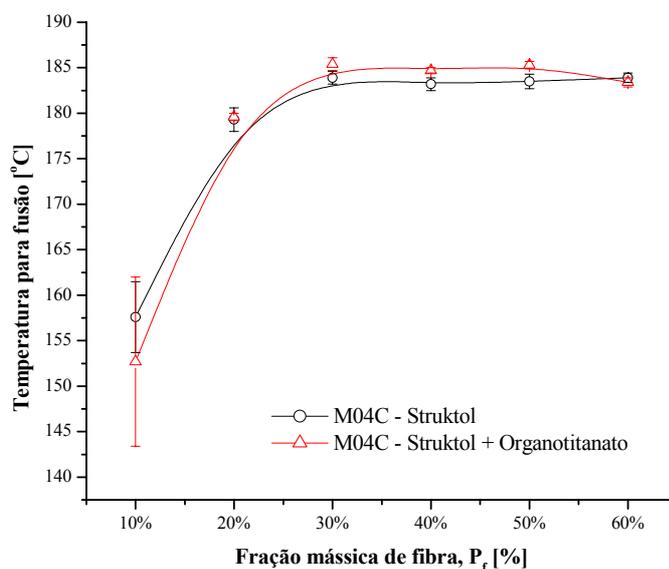


Figura 4.26: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na temperatura necessária à fusão das formulações

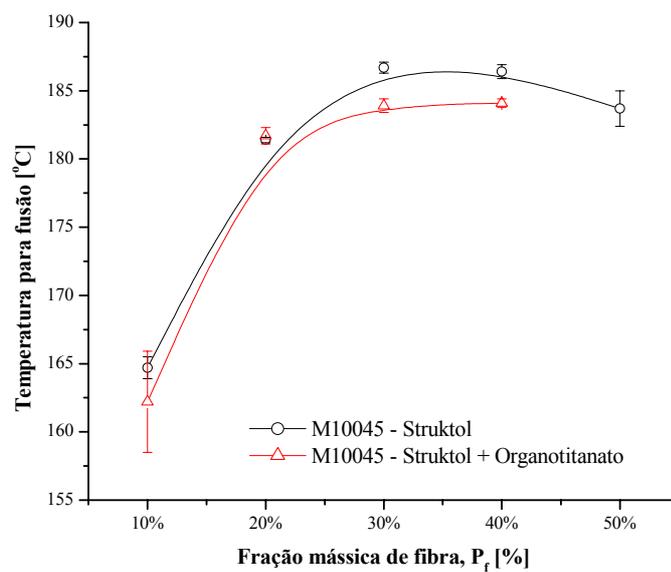


Figura 4.27: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na temperatura necessária à fusão das formulações

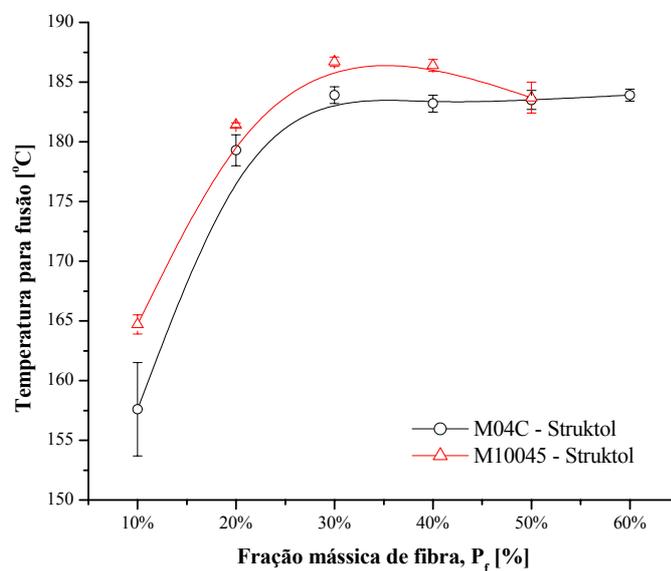


Figura 4.28: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na temperatura necessária à fusão das formulações

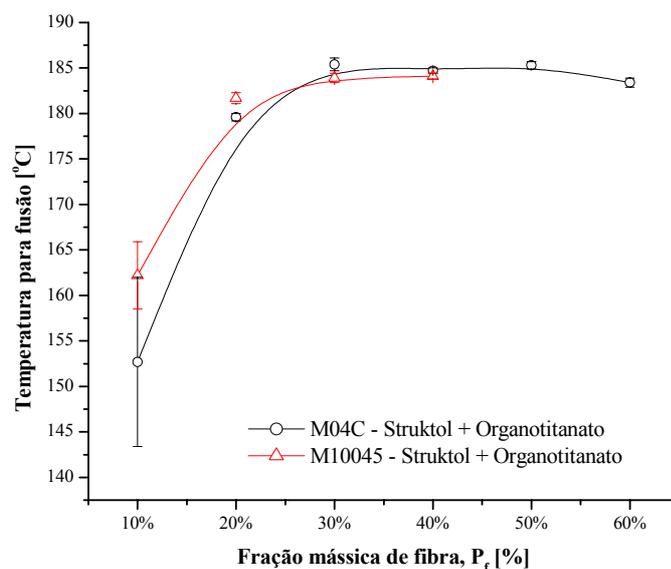


Figura 4.29: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na temperatura necessária à fusão das formulações

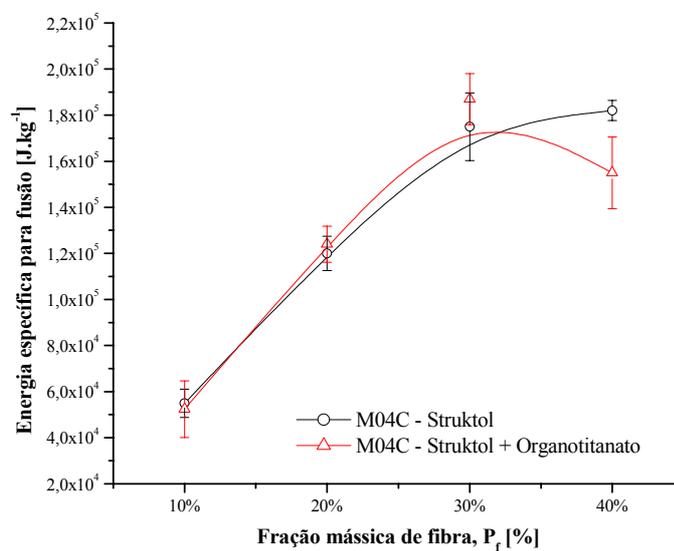


Figura 4.30: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na energia específica necessária à fusão das formulações

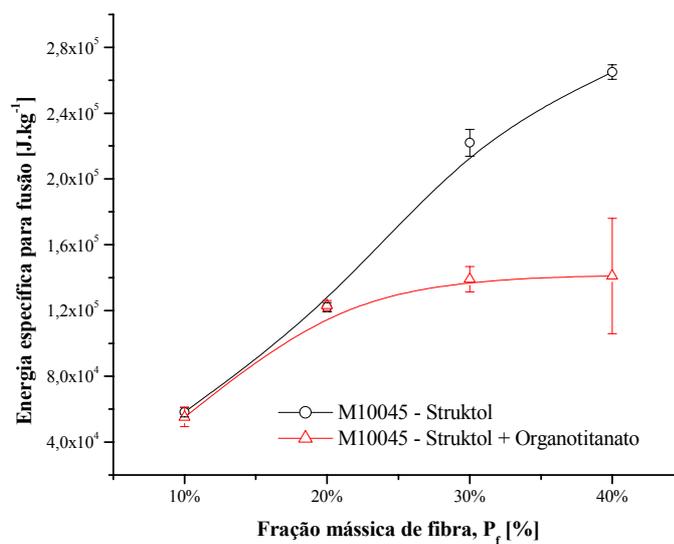


Figura 4.31: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na energia específica necessária à fusão das formulações

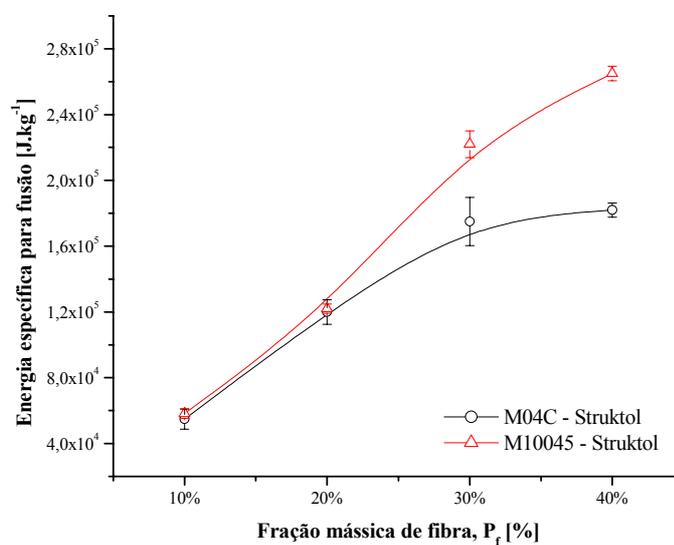


Figura 4.32: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na energia específica necessária à fusão das formulações

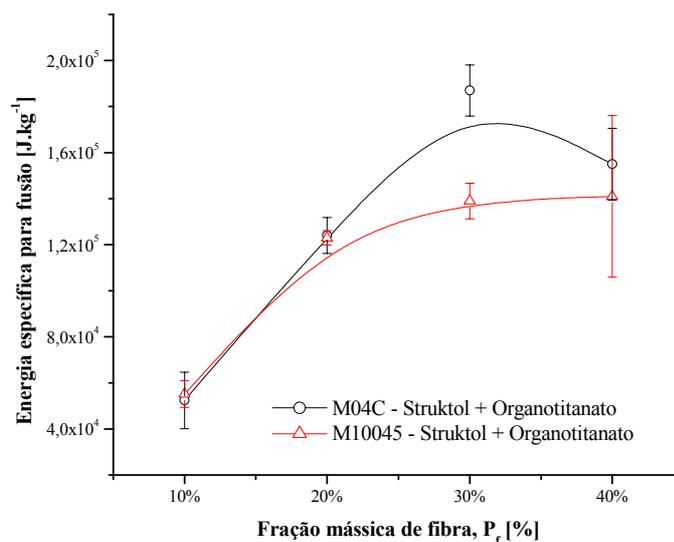


Figura 4.33: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na energia específica necessária à fusão das formulações

4.1.4. Determinação das propriedades das formulações preparadas

4.1.4.1. Densidade de massa

A tabela 4.23 apresenta os resultados de densidade de massa (ASTM D792:2000). O detalhamento completo dos resultados experimentais encontra-se no Anexo C.

A formulação referência apresentou densidade de massa igual a $(1,350 \pm 0,002)$ g.cm⁻³.

Observa-se que o teor crescente de fibra lignocelulósica tipo M04C reduz progressivamente a densidade de massa do compósito, tal como esperado quando da incorporação de uma fase de menor densidade de massa que a matriz. No caso da fibra lignocelulósica tipo M10045, entretanto, verifica-se que a incorporação de teores crescentes da mesma não altera de forma significativa a densidade de massa do compósito. Apesar da análise realizada via microscopia eletrônica de varredura com ambas as fibras lignocelulósicas não ter demonstrado, acredita-se que a estrutura da madeira

no caso da fibra tipo M10045 tenha sido destruída, ao menos que parcialmente, uma vez que se trata do mesmo tipo de madeira quanto à natureza (*Pinus elliottii* e *Pinus taeda*) e somente a eliminação dos vazios existentes nos grãos da madeira explicaria o aumento da densidade da mesma.

Tabela 4.23: Sumário dos resultados da avaliação da densidade de massa [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Fibra tipo M04C | | Fibra tipo M10045 | |
|--------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| | Struktol | Struktol + Organotitanato | Struktol | Struktol + Organotitanato |
| $P_f = 10\%$ | $1,314 \pm 0,002$ | $1,321 \pm 0,005$ | $1,345 \pm 0,007$ | $1,354 \pm 0,003$ |
| $P_f = 20\%$ | $1,276 \pm 0,004$ | $1,287 \pm 0,007$ | $1,348 \pm 0,004$ | $1,352 \pm 0,005$ |
| $P_f = 30\%$ | $1,255 \pm 0,005$ | $1,250 \pm 0,006$ | $1,344 \pm 0,003$ | $1,345 \pm 0,002$ |
| $P_f = 40\%$ | $1,248 \pm 0,001$ | $1,247 \pm 0,004$ | $1,352 \pm 0,005$ | $1,344 \pm 0,002$ |
| $P_f = 50\%$ | $1,245 \pm 0,001$ | $1,239 \pm 0,012$ | - | - |
| $P_f = 60\%$ | $1,242 \pm 0,006$ | $1,227 \pm 0,007$ | - | - |

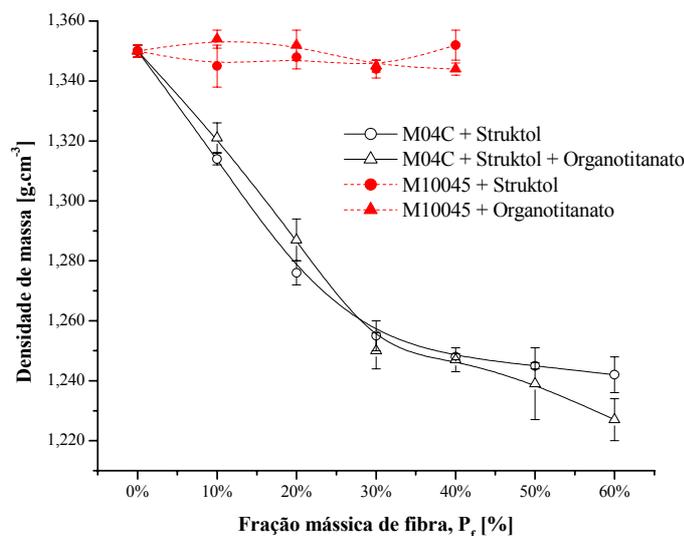


Figura 4.34: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica na densidade de massa das formulações

4.1.4.2. Resistência ao impacto Charpy

A tabela 4.24 apresenta os resultados de resistência ao impacto Charpy (ASTM D6110:2004). O detalhamento completo dos resultados experimentais encontra-se no Anexo C.

A formulação referência apresentou resistência ao impacto igual a $(19,66 \pm 3,69)$ kJ.m⁻².

As figuras 4.35 e 4.36 mostram que a incorporação de maiores teores de ambos os tipos de fibra lignocelulósica reduz progressivamente a resistência ao impacto Charpy da matriz de PVC. Não são observados efeitos significativos do tratamento das fibras com organotitanatos, uma vez que o desempenho destas formulações é o mesmo que o das formulações tratadas somente com o lubrificante funcional Struktol TPW0012.

Observa-se nas figuras 4.37 e 4.38 que as formulações tratadas com a fibra tipo M04C apresenta maiores resultados de resistência ao impacto Charpy que formulações equivalentes que utilizaram a fibra M10045. Pode-se atribuir este resultado à

maior continuidade da matriz de PVC no caso da fibra tipo M04C, de maior tamanho médio de partícula, em comparação com a fibra tipo M10045 que, em função do menor tamanho médio de partícula, afeta de forma mais pronunciada a continuidade da matriz dúctil de PVC.

A redução na resistência ao impacto com o aumento da fração mássica de fibra lignocelulósica era esperada (MENGELÖGLU; MATUANA; KING, 2000; PATTERSON, 2001; KOENIG; WILLIAMS, 2002; MENGELÖGLU; MATUANA, 2003), uma vez que a mesma atua como uma descontinuidade na matriz de PVC. As micrografias eletrônicas de varredura apresentadas nas figuras 4.39 a 4.46 mostram superfícies dos corpos de prova fraturados no ensaio de impacto Charpy. Observa-se nestas micrografias que a fibra lignocelulósica, em todos os casos avaliados, comporta-se como carga de enchimento ao invés de fibra de reforço no sentido estrito da palavra, uma vez que não se observam fibras fraturadas mas sim arrancadas da matriz de PVC. É possível observar os vazios deixados na matriz de PVC pelo arrancamento da fibra de sua posição original no momento da fratura. A micrografia da figura 4.47 ilustra de forma clara a tendência de arrancamento das fibras.

Parte da grande incidência de arrancamento das fibras é explicável pelo seu fator de forma desfavorável, conforme visto anteriormente na seção 4.1.1. Uma vez que não se tratam de fibras propriamente ditas, a área de contato entre as partículas lignocelulósicas a matriz de PVC é limitada, reduzindo-se a força necessária para o arrancamento das mesmas. Além do mais, as micrografias com maior magnificação permitem verificar que a aderência na interface é deficiente, haja visto que verifica-se o descolamento das fibras da matriz em todos os casos analisados. Isto mesmo considerando-se que o organotitanato utilizado como agente de acoplamento encontra-se fixado à superfície da fibra lignocelulósica, tal como atestam as análises de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS) apresentadas nas figuras 4.48 a 4.51. Verifica-se nestes espectros de EDS que o tratamento fixa o elemento titânio na superfície de ambos os tipos de fibra lignocelulósica, e que o agente de acoplamento permanece na superfície da mesma mesmo após o processamento. Ficam três hipóteses para explicar a ineficiência deste tratamento superficial quanto ao acoplamento da fibra à matriz: ou o agente utilizado é inadequado para matrizes de PVC, ou é ina-

dequado para fibras lignocelulósicas, ou ainda a presença de extrativos na madeira pode prejudicar a adesão na interface. Infelizmente o escopo deste trabalho não permitiu a avaliação mais aprofundada destas duas hipóteses, que serão apresentadas como sugestão para trabalhos futuros mais à frente nesta dissertação.

Tabela 4.24: Sumário dos resultados da avaliação da resistência ao impacto Charpy [kJ.m^{-2}] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Fibra tipo M04C | | Fibra tipo M10045 | |
|--------------|-----------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| | Struktol | Struktol + Organotitanato | Struktol | Struktol + Organotitanato |
| $P_f = 10\%$ | $6,52 \pm 1,39$ | $7,03 \pm 1,61$ | $4,63 \pm 0,69$ | $4,52 \pm 0,70$ |
| $P_f = 20\%$ | $6,10 \pm 1,01$ | $4,51 \pm 0,68$ | $3,65 \pm 0,50$ | $3,81 \pm 0,58$ |
| $P_f = 30\%$ | $4,86 \pm 0,14$ | $4,48 \pm 0,22$ | $2,93 \pm 0,12$ | $3,10 \pm 0,10$ |
| $P_f = 40\%$ | $4,20 \pm 0,38$ | $3,77 \pm 0,28$ | $2,79 \pm 0,08$ | $3,11 \pm 0,19$ |
| $P_f = 50\%$ | $3,31 \pm 0,26$ | $3,40 \pm 0,16$ | - | - |
| $P_f = 60\%$ | $2,64 \pm 0,10$ | $2,75 \pm 0,07$ | - | - |

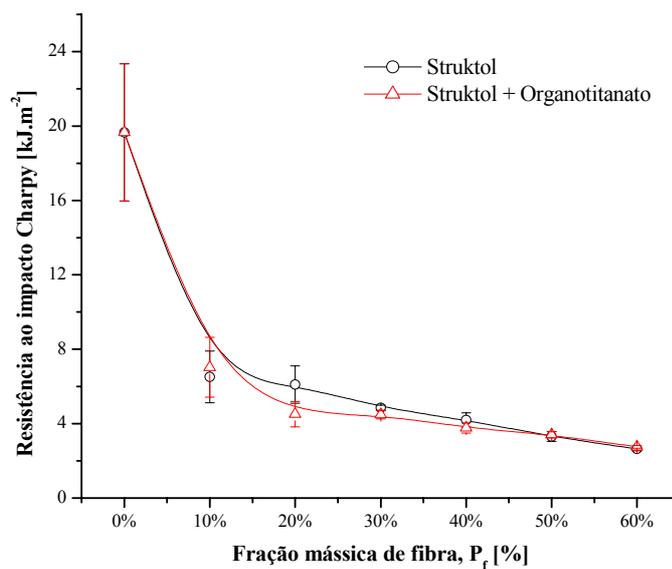


Figura 4.35: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na energia de impacto Charpy necessária à fratura das formulações

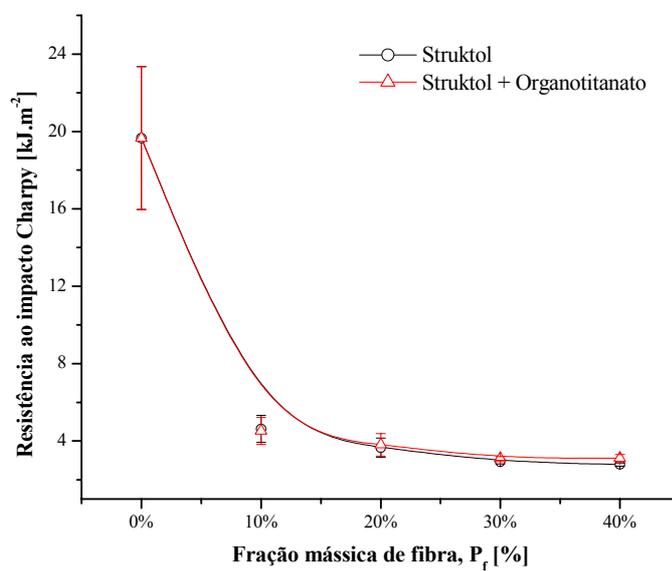


Figura 4.36: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na energia de impacto Charpy necessária à fratura das formulações

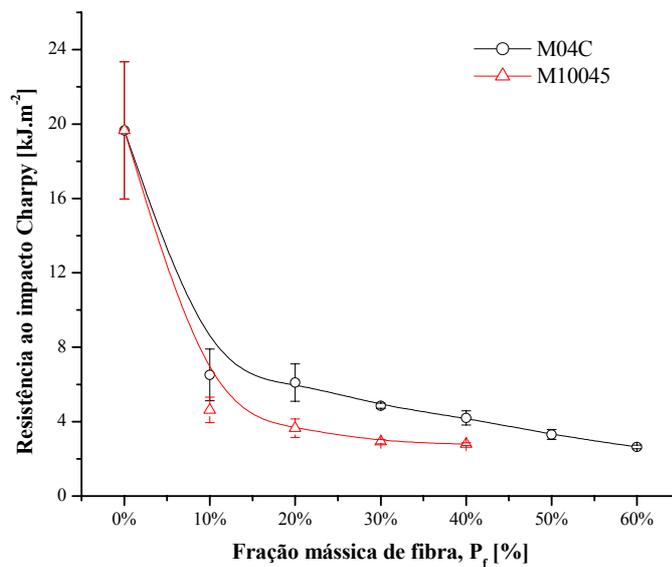


Figura 4.37: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na energia de impacto Charpy necessária à fratura das formulações

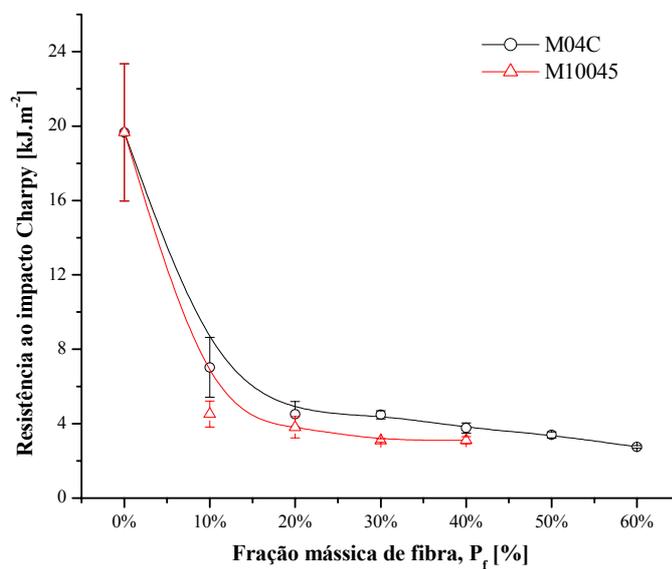


Figura 4.38: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na energia de impacto Charpy necessária à fratura das formulações

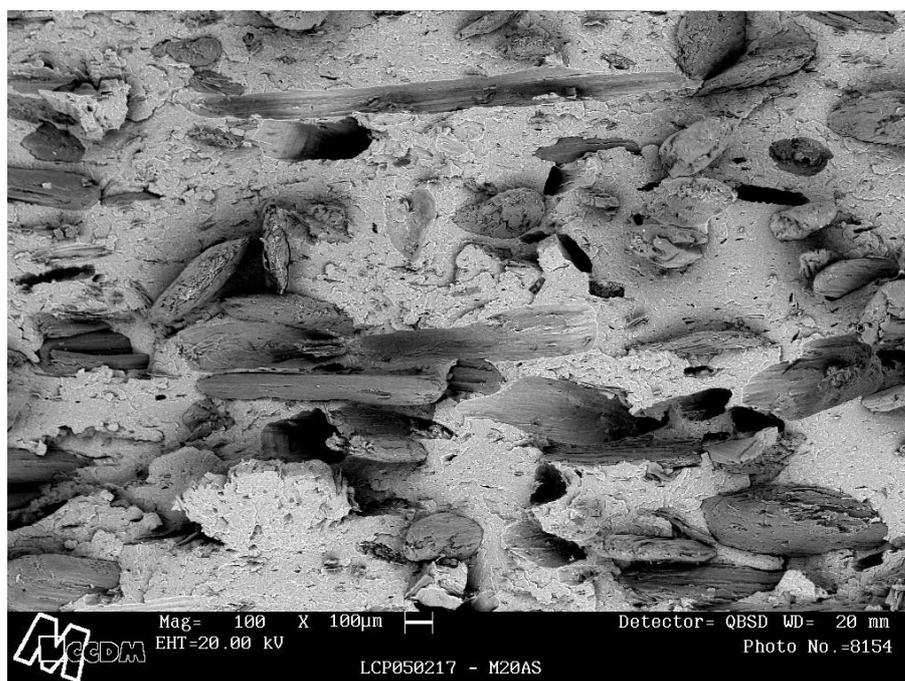


Figura 4.39: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20AS ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol). Ampliação de 100x

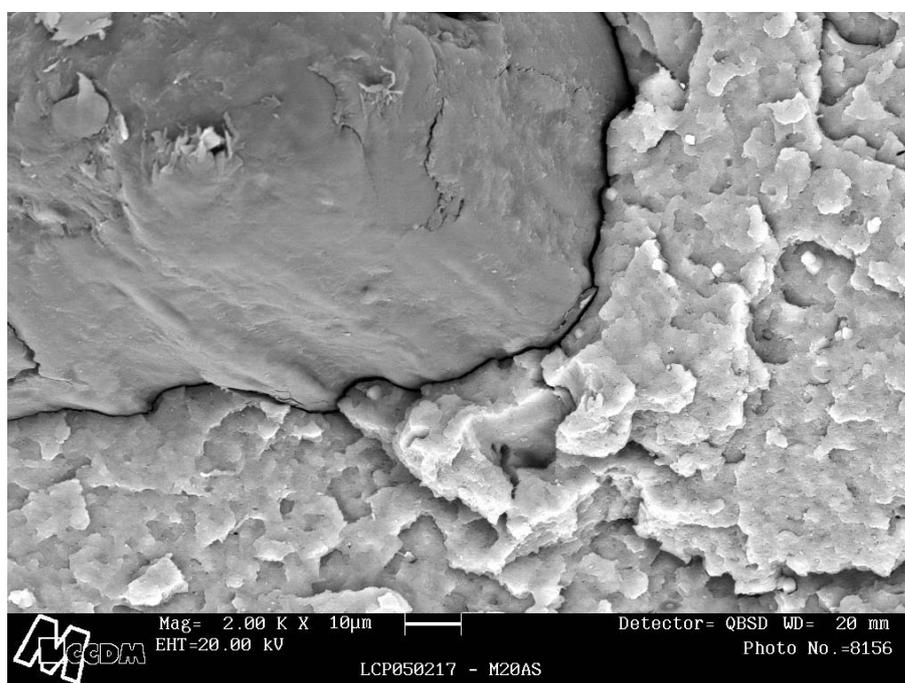


Figura 4.40: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20AS ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol). Ampliação de 2000x

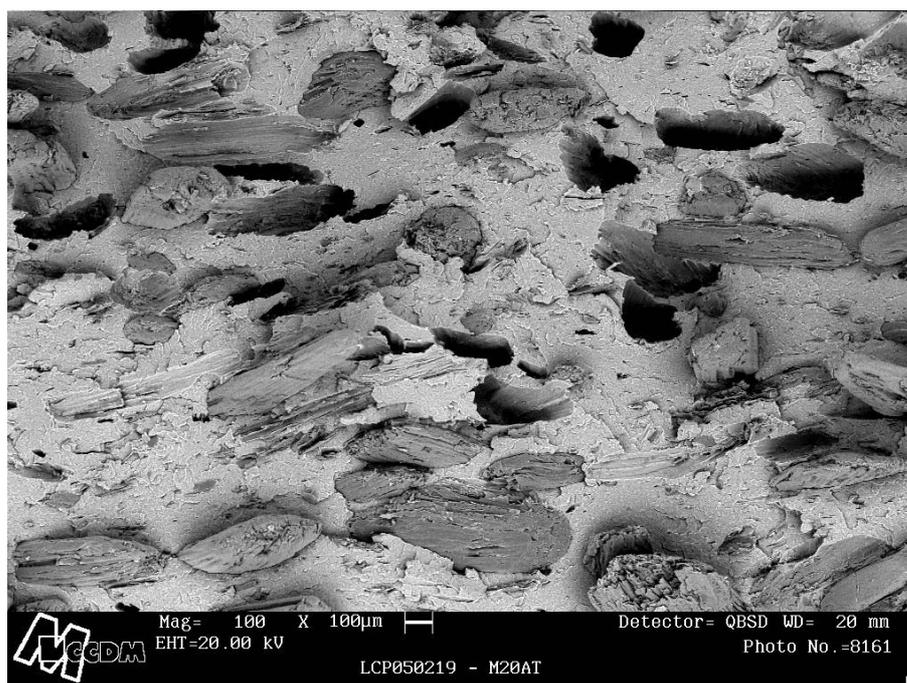


Figura 4.41: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20AT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 100x

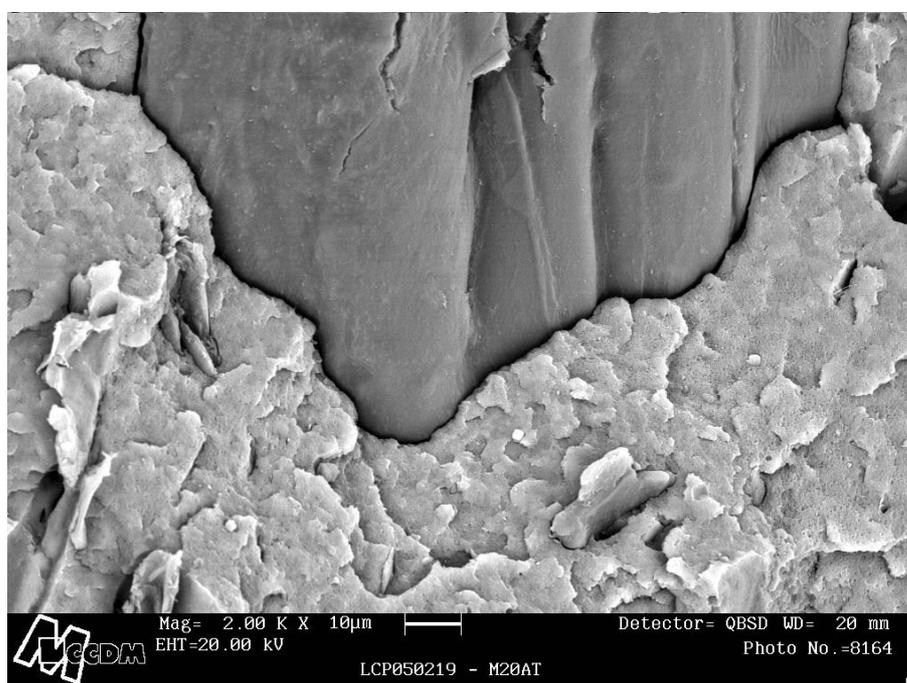


Figura 4.42: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20AT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 2000x

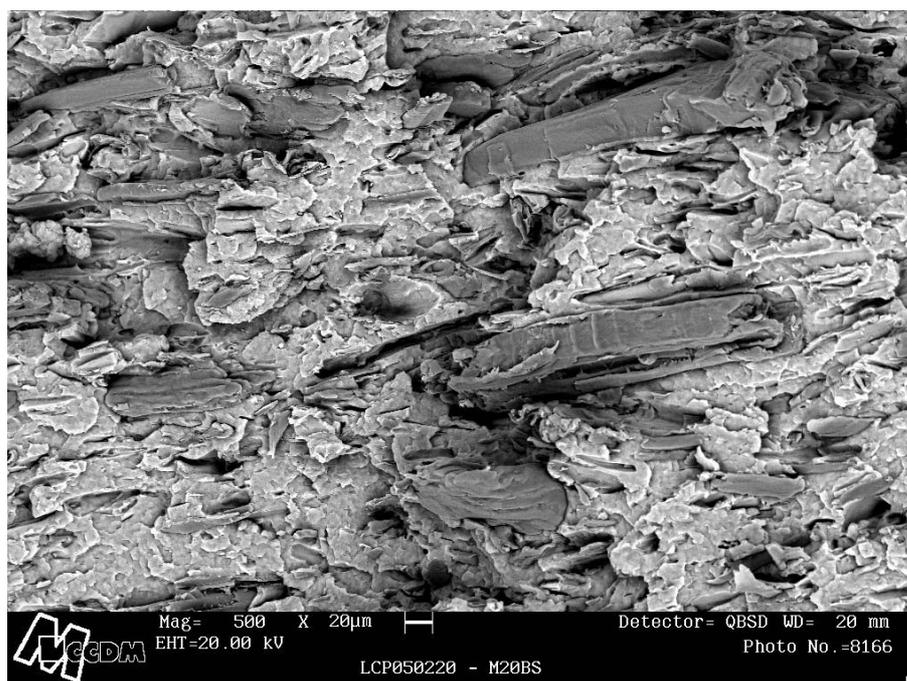


Figura 4.43: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20BS ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol). Ampliação de 500x

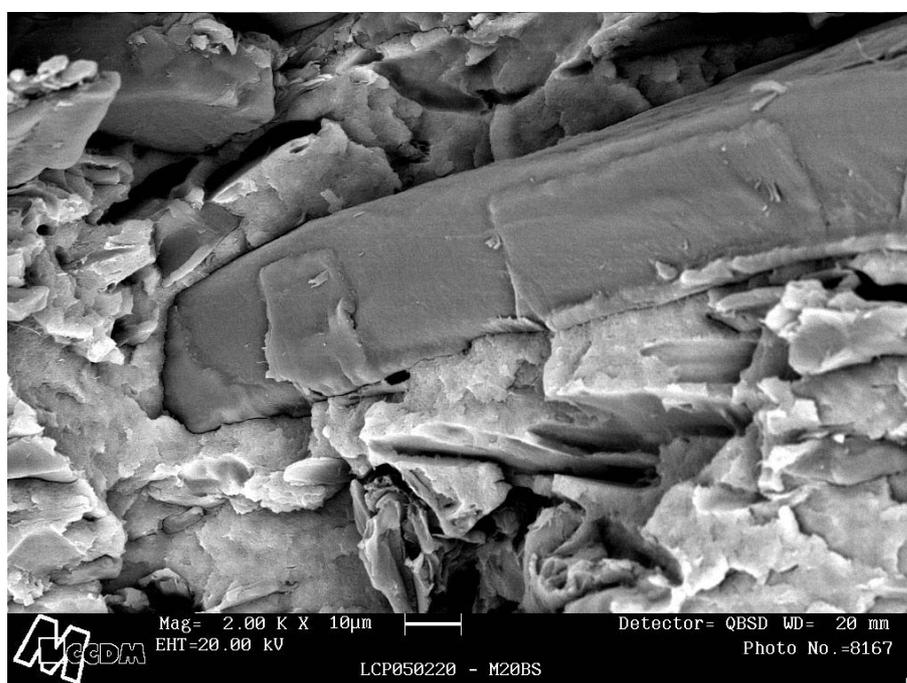


Figura 4.44: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20BS ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol). Ampliação de 2000x

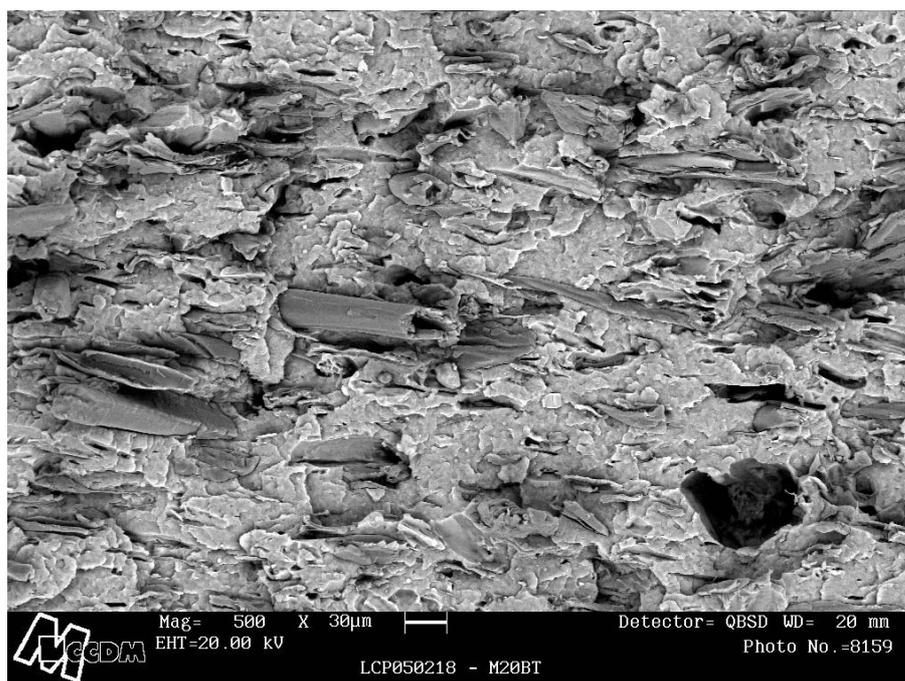


Figura 4.45: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20BT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 500x

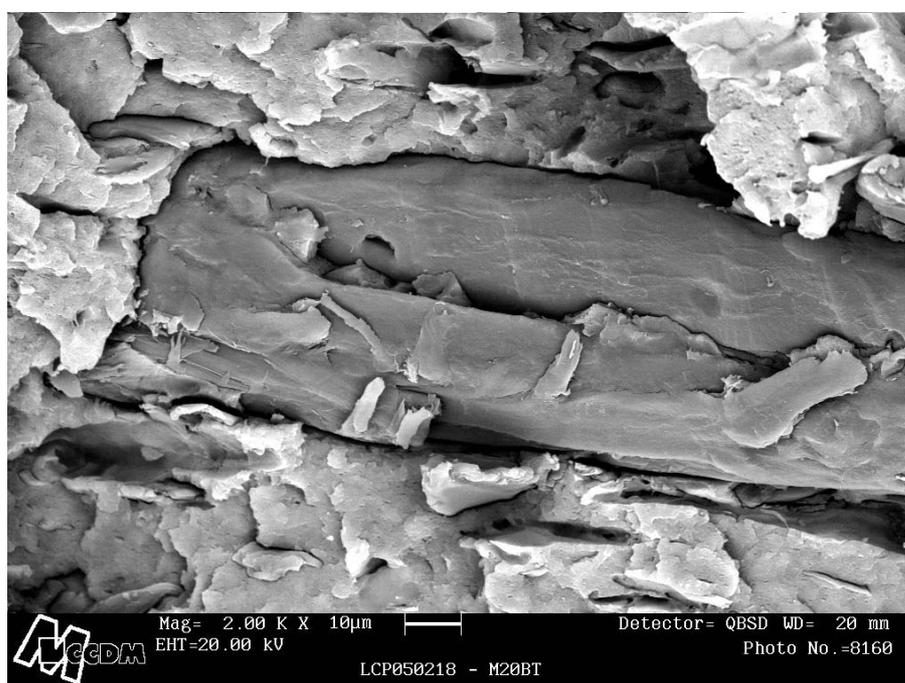


Figura 4.46: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M20BT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 2000x

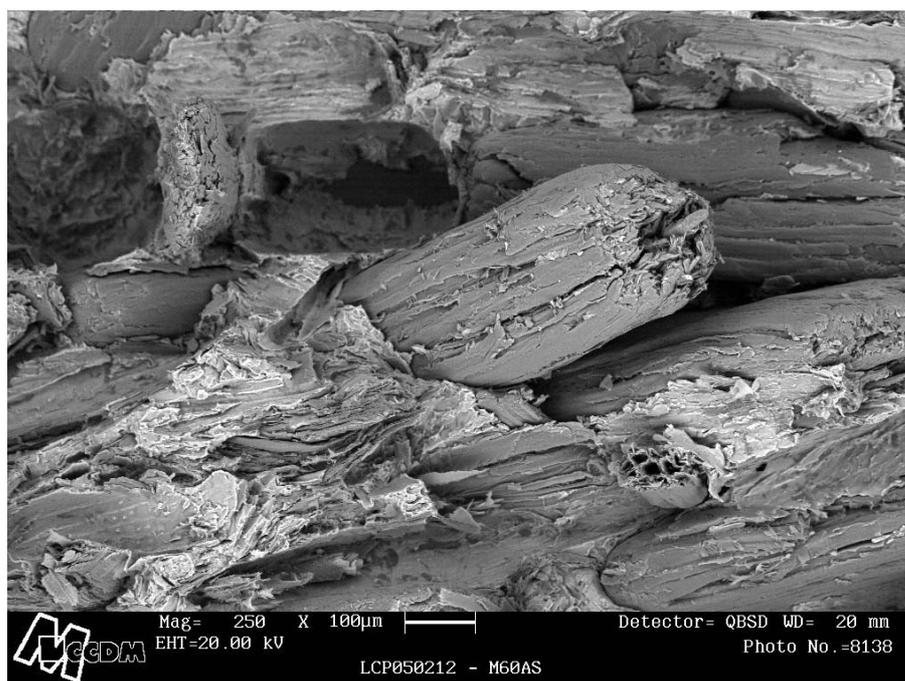


Figura 4.47: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M60AS ($P_f = 60\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol). Ampliação de 250x

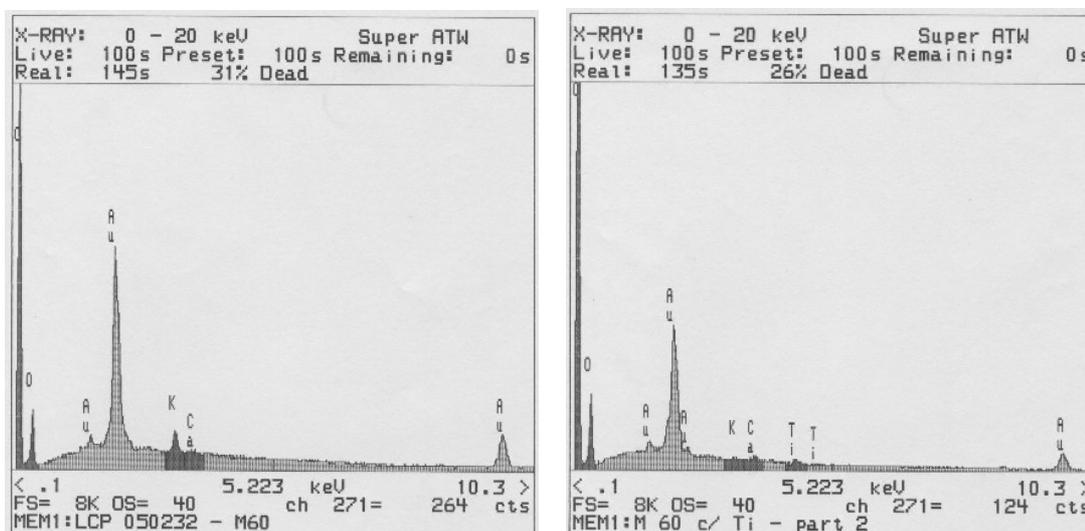


Figura 4.48: Espectros de EDS da fibra lignocelulósica M04C tal como fornecida (à esquerda) e tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38. Nota-se a fixação do elemento titânio na mesma

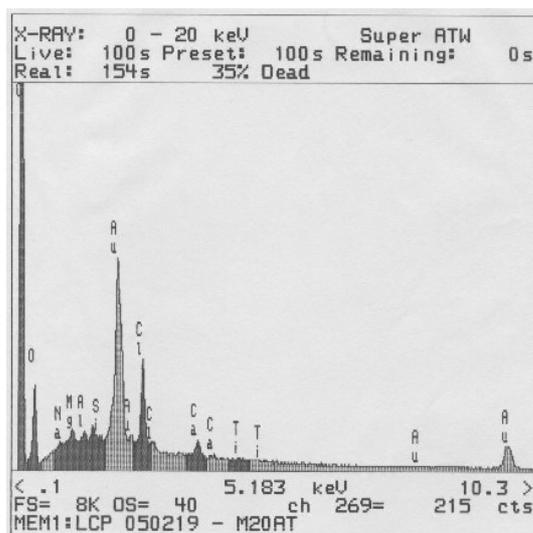


Figura 4.49: Espectros de EDS da formulação M20AT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol + Organotitanato). Nota-se a manutenção do elemento titânio na superfície da fibra lignocelulósica mesmo após o processamento

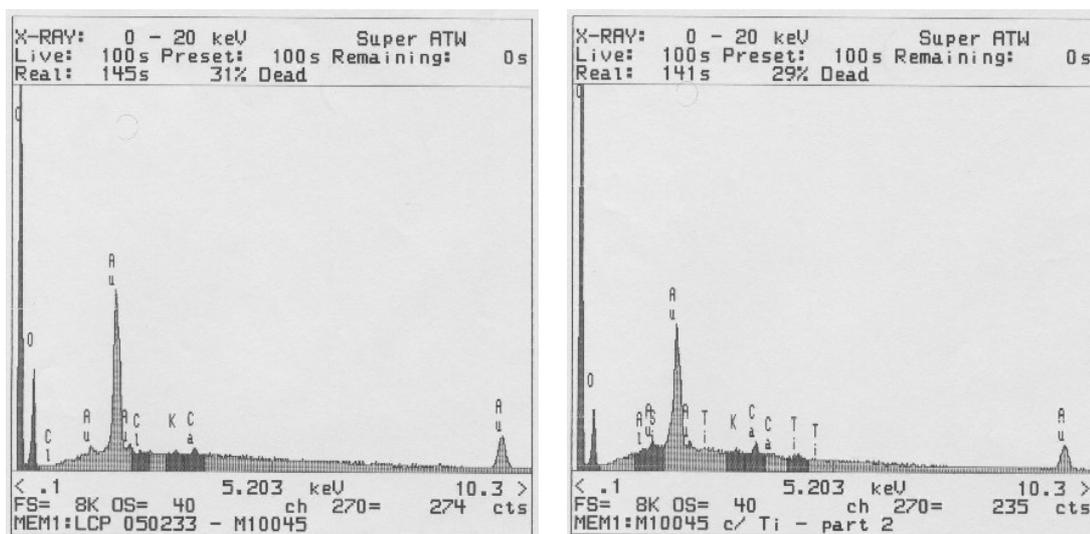


Figura 4.50: Espectros de EDS da fibra lignocelulósica M10045 tal como fornecida (à esquerda) e tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38. Nota-se a fixação do elemento titânio na mesma

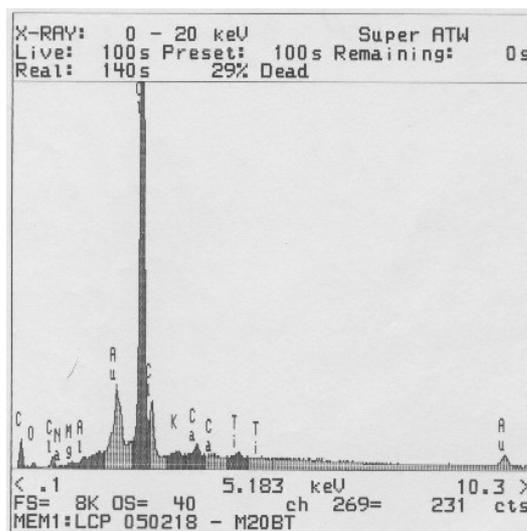


Figura 4.51: Espectros de EDS da formulação M20BT ($P_f = 20\%$, fibra lignocelulósica tipo M10045, Struktol + Organotitanato). Nota-se a manutenção do elemento titânio na superfície da fibra lignocelulósica mesmo após o processamento

4.1.4.3. Propriedades de flexão

As tabelas 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam, respectivamente, os resultados de módulo de elasticidade, tensão máxima e energia absorvida na flexão (ASTM D790:2003) determinada em 10 corpos de prova para cada formulação. O detalhamento completo dos resultados experimentais encontra-se no Anexo C.

A formulação referência apresentou módulo de elasticidade igual a $(2,72 \pm 0,02)$ GPa, tensão máxima de flexão igual a $(75,1 \pm 0,6)$ MPa e energia absorvida igual a $(2,44 \pm 0,06)$ MJ.m⁻³.

As figuras 4.52 a 4.55 mostram que a incorporação de maiores teores de ambos os tipos de fibra lignocelulósica aumenta progressivamente o módulo de elasticidade do compósito lignocelulósico de PVC, de acordo com o previsto no modelo da Regra da Mistura apresentado nas eq. (7) e (8). No caso da fibra lignocelulósica tipo M04C, a qual foi possível ser incorporada até a fração mássica de 60%, observa-se que, além de $P_f = 50\%$ ocorre decréscimo do módulo de elasticidade na flexão. As micrografias apresentadas nas figuras 4.56 e 4.57 mostram que nos compósitos com $P_f = 60\%$ a matriz de PVC encontra-se bastante descontinuada, comprometendo a transferência

de tensões no compósito lignocelulósico, já prejudicada pela pouca adesão fibra/matriz conforme mostrado na seção anterior.

Observa-se ainda que o tipo de fibra lignocelulósica utilizada ou o tipo de tratamento realizado na mesma não afetam de forma significativa os valores de módulo de elasticidade para formulações de mesma fração mássica de fibra incorporada.

Tabela 4.25: Sumário dos resultados da avaliação do módulo de elasticidade na flexão [GPa] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Fibra tipo M04C | | Fibra tipo M10045 | |
|--------------|-----------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| | Struktol | Struktol + Organotitanato | Struktol | Struktol + Organotitanato |
| $P_f = 10\%$ | $3,22 \pm 0,10$ | $3,23 \pm 0,22$ | $3,44 \pm 0,03$ | $3,53 \pm 0,24$ |
| $P_f = 20\%$ | $3,37 \pm 0,24$ | $3,20 \pm 0,11$ | $3,79 \pm 0,16$ | $3,68 \pm 0,19$ |
| $P_f = 30\%$ | $4,38 \pm 0,53$ | $4,42 \pm 0,20$ | $4,33 \pm 0,41$ | $4,02 \pm 0,17$ |
| $P_f = 40\%$ | $4,91 \pm 0,22$ | $4,82 \pm 0,17$ | $4,70 \pm 0,20$ | $5,53 \pm 0,95$ |
| $P_f = 50\%$ | $4,83 \pm 0,38$ | $5,57 \pm 0,27$ | - | - |
| $P_f = 60\%$ | $4,39 \pm 0,09$ | $4,27 \pm 0,35$ | - | - |

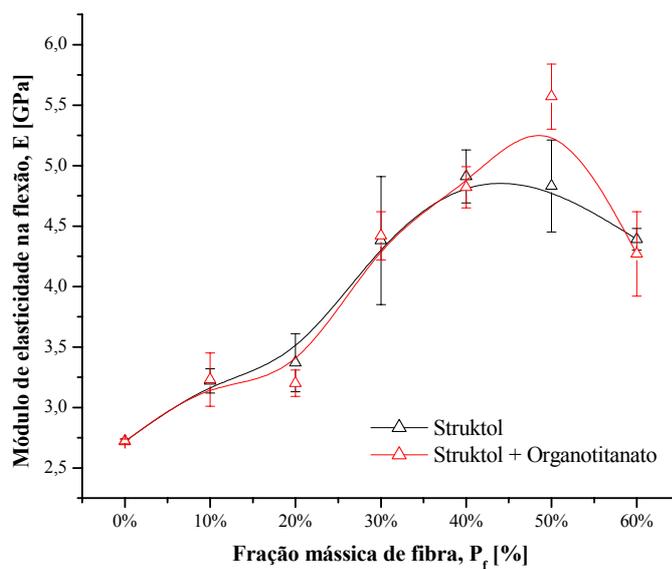


Figura 4.52: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C no módulo de elasticidade na flexão das formulações

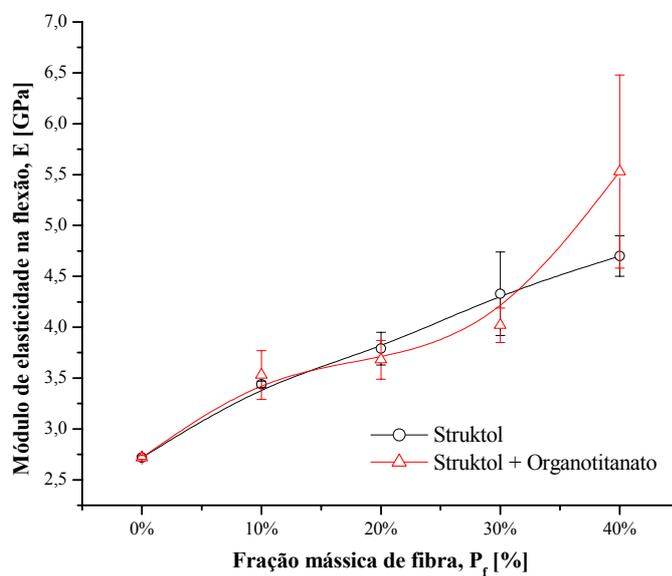


Figura 4.53: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 no módulo de elasticidade na flexão das formulações

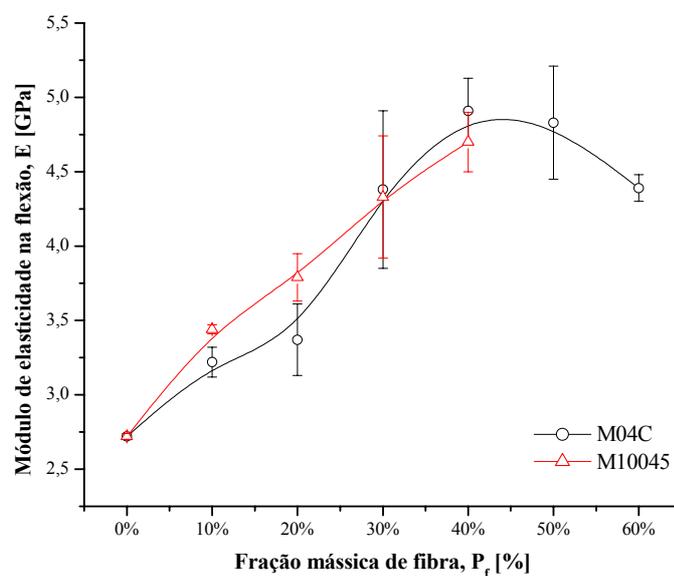


Figura 4.54: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no módulo de elasticidade na flexão das formulações

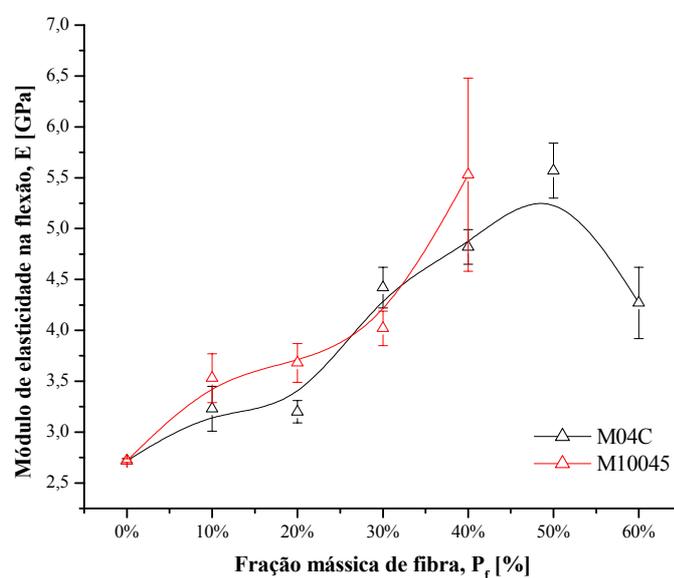


Figura 4.55: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no módulo de elasticidade na flexão das formulações

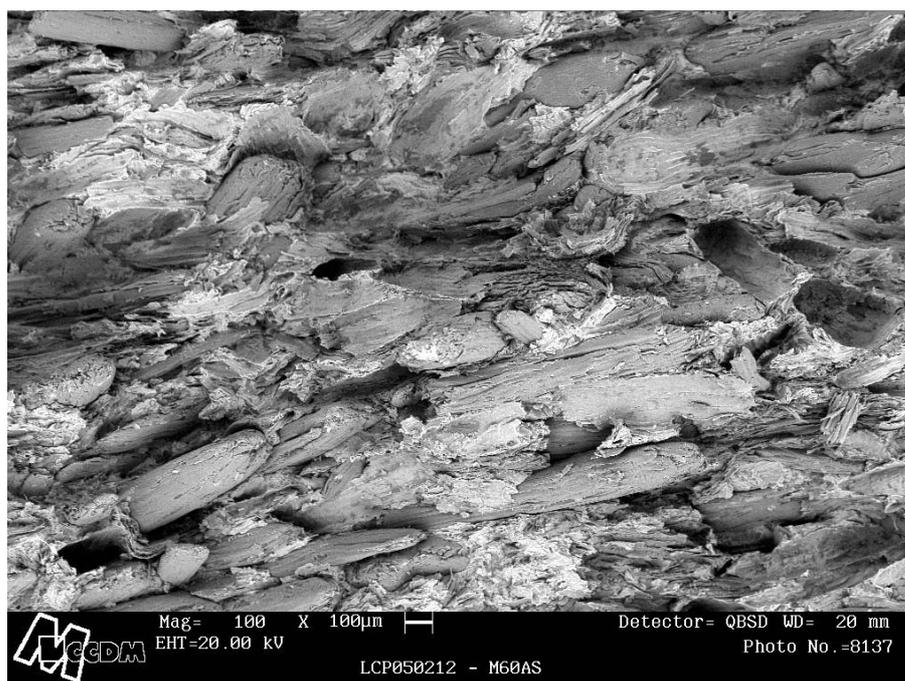


Figura 4.56: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M60AS ($P_f = 60\%$, fibra lignocelulósica tipo M04C, Struktol). Ampliação de 100x

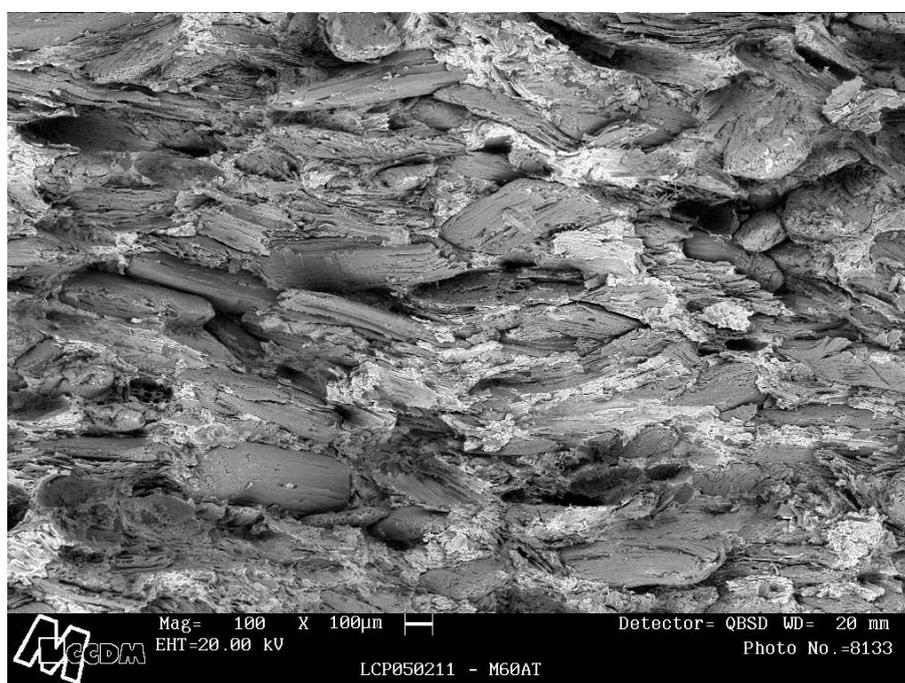


Figura 4.57: Micrografia eletrônica de varredura da formulação M60AT ($P_f = 60\%$, fibra lignocelulósica M04C, Struktol + Organotitanato). Ampliação de 100x

Com relação à tensão máxima de flexão e à energia absorvida observa-se, nas figuras 4.58 a 4.65 que a incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica comprometem a resistência mecânica do compósito, reforçando os resultados discutidos anteriormente para a resistência ao impacto Charpy. Novamente não se observa efeito significativo do tratamento de ambas as fibras lignocelulósicas com o organotitanato, uma vez que os resultados para as formulações contendo fibra lignocelulósica assim tratada não apresentam diferença significativa do ponto de vista estatístico quando comparadas com formulações análogas contendo fibra lignocelulósica tratada somente com lubrificante funcional.

Tabela 4.26: Sumário dos resultados da avaliação da tensão máxima de flexão [MPa] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Fibra tipo M04C | | Fibra tipo M10045 | |
|--------------|-----------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| | Struktol | Struktol + Organotitanato | Struktol | Struktol + Organotitanato |
| $P_f = 10\%$ | $67,6 \pm 1,9$ | $66,3 \pm 2,5$ | $75,0 \pm 1,1$ | $74,3 \pm 3,8$ |
| $P_f = 20\%$ | $53,3 \pm 2,4$ | $51,6 \pm 1,3$ | $64,3 \pm 3,9$ | $61,9 \pm 3,9$ |
| $P_f = 30\%$ | $49,0 \pm 3,0$ | $48,5 \pm 1,9$ | $56,2 \pm 5,3$ | $49,6 \pm 2,6$ |
| $P_f = 40\%$ | $39,8 \pm 4,4$ | $35,4 \pm 2,2$ | $47,2 \pm 3,4$ | $51,0 \pm 4,6$ |
| $P_f = 50\%$ | $31,5 \pm 1,5$ | $40,0 \pm 3,4$ | - | - |
| $P_f = 60\%$ | $24,3 \pm 0,5$ | $23,4 \pm 4,4$ | - | - |

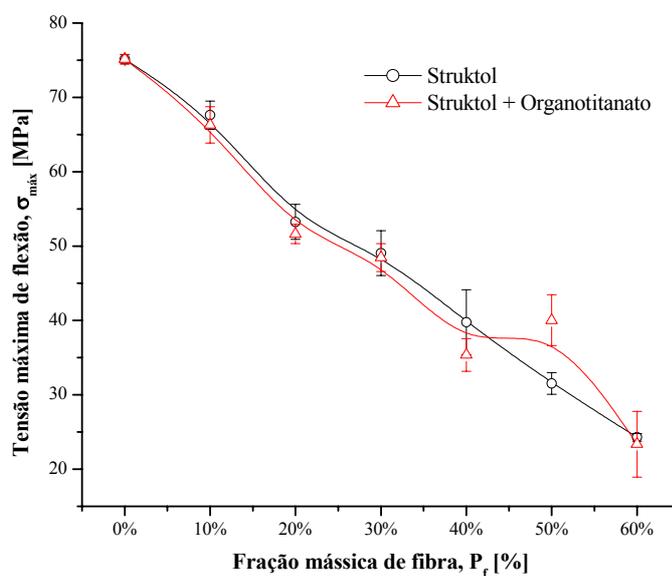


Figura 4.58: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na tensão máxima de flexão das formulações

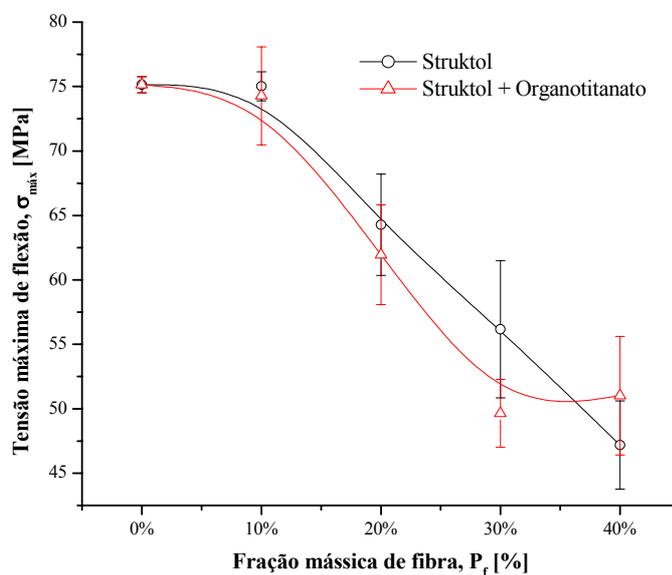


Figura 4.59: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na tensão máxima de flexão das formulações

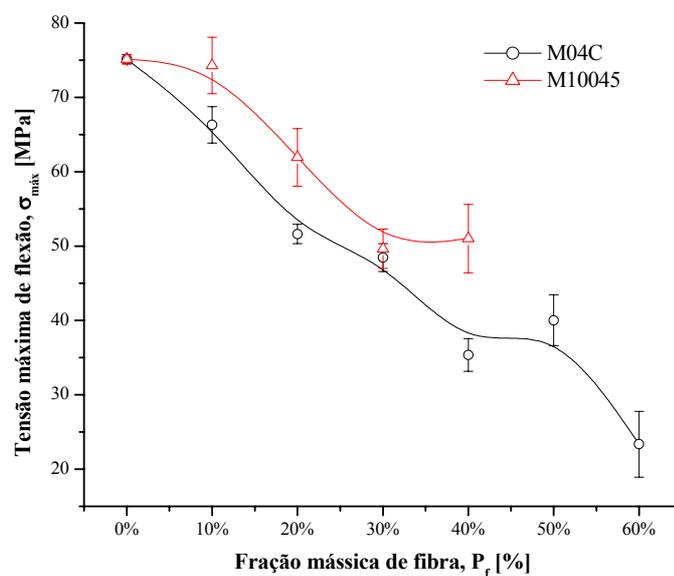


Figura 4.60: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na tensão máxima de flexão das formulações

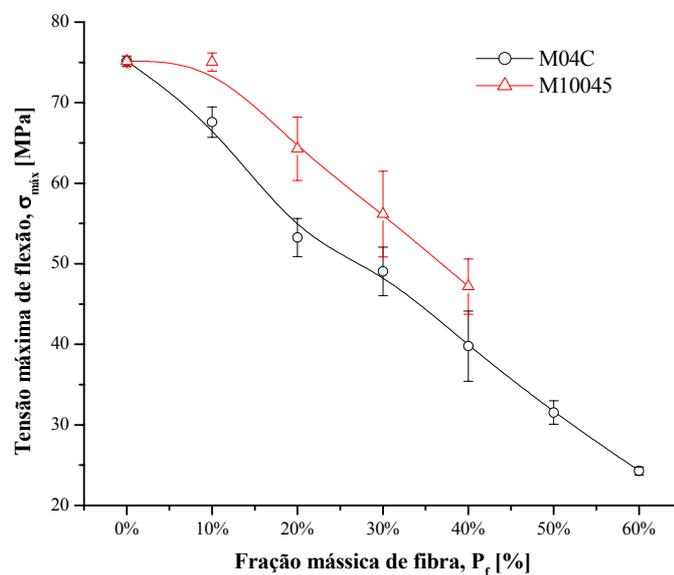


Figura 4.61: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na tensão máxima de flexão das formulações

Tabela 4.27: Sumário dos resultados da avaliação da energia absorvida [MJ.m^{-3}] durante a flexão para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Fibra tipo M04C | | Fibra tipo M10045 | |
|--------------|-----------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| | Struktol | Struktol + Organotitanato | Struktol | Struktol + Organotitanato |
| $P_f = 10\%$ | $2,34 \pm 0,07$ | $2,23 \pm 0,11$ | $2,55 \pm 0,05$ | $2,45 \pm 0,11$ |
| $P_f = 20\%$ | $1,48 \pm 0,04$ | $1,53 \pm 0,12$ | $1,51 \pm 0,31$ | $1,74 \pm 0,26$ |
| $P_f = 30\%$ | $0,97 \pm 0,05$ | $0,92 \pm 0,08$ | $0,97 \pm 0,10$ | $1,00 \pm 0,11$ |
| $P_f = 40\%$ | $0,47 \pm 0,14$ | $0,51 \pm 0,09$ | $0,55 \pm 0,05$ | $0,68 \pm 0,07$ |
| $P_f = 50\%$ | $0,24 \pm 0,05$ | $0,33 \pm 0,06$ | - | - |
| $P_f = 60\%$ | $0,14 \pm 0,01$ | $0,14 \pm 0,06$ | - | - |

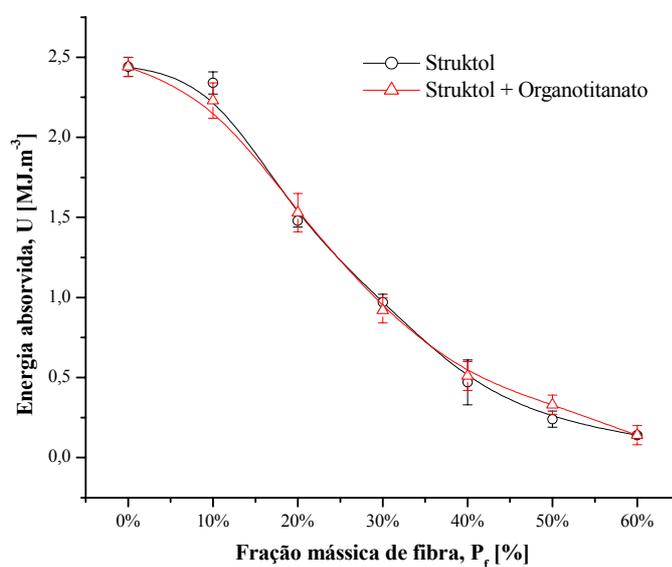


Figura 4.62: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na energia absorvida durante a flexão das formulações

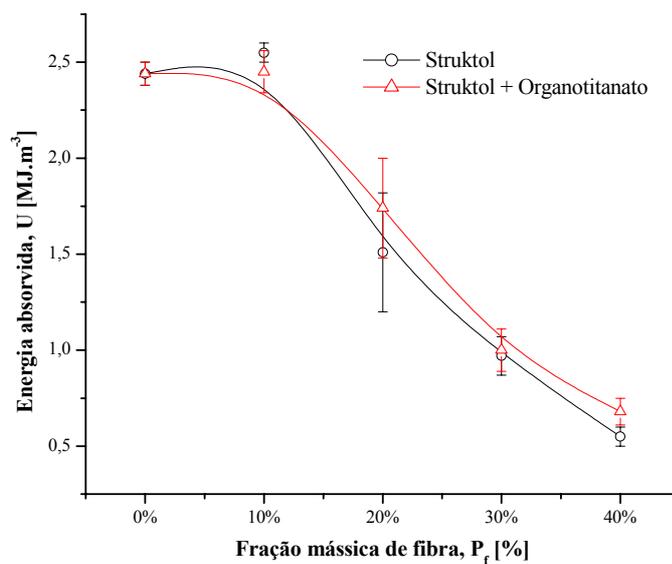


Figura 4.63: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na energia absorvida durante a flexão das formulações

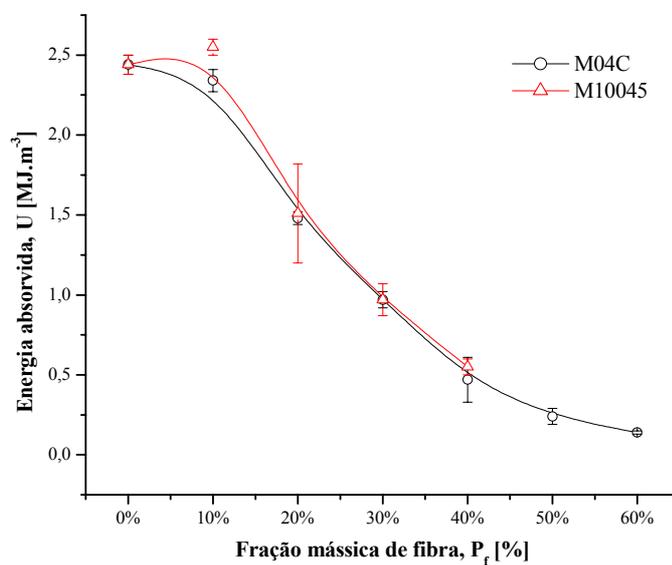


Figura 4.64: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na energia absorvida durante a flexão das formulações

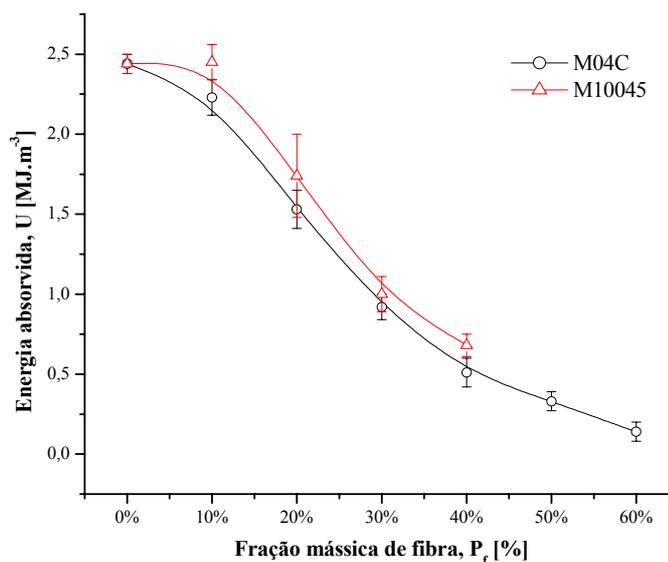


Figura 4.65: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na energia absorvida durante a flexão das formulações

4.1.4.4. Propriedades térmicas

As tabelas 4.28 e 4.29 apresentam, respectivamente, os resultados de temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT), determinada segundo a norma ASTM D648:2004, e temperatura de amolecimento Vicat, determinada de acordo com a condição B da norma ASTM D1525:2000. O detalhamento completo dos resultados experimentais encontra-se no Anexo C.

A formulação referência apresentou HDT igual a $(71,3 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ e temperatura de amolecimento Vicat igual a $(79,4 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

Verifica-se que nas figuras 4.66 a 4.73 que a incorporação de maiores teores de ambos os tipos de fibra lignocelulósica aumenta progressivamente tanto o HDT quanto a temperatura de amolecimento Vicat do compósito, efeito esperado de acordo com a teoria apresentada por NIELSEN (1974). Não são observadas diferenças estatisticamente significativas entre os dois tipos de fibra lignocelulósica e os dois tipos de tratamentos superficial.

Tabela 4.28: Sumário dos resultados da avaliação da temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) [°C] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Fibra tipo M04C | | Fibra tipo M10045 | |
|------------|-----------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| | Struktol | Struktol + Organotitanato | Struktol | Struktol + Organotitanato |
| Pf = 10% | 72,5 ± 0,7 | 72,8 ± 0,5 | 73,4 ± 0,9 | 73,1 ± 1,1 |
| Pf = 20% | 74,3 ± 0,8 | 73,5 ± 0,7 | 74,8 ± 0,6 | 74,0 ± 0,1 |
| Pf = 30% | 75,9 ± 1,2 | 75,2 ± 0,6 | 76,9 ± 0,4 | 75,3 ± 1,2 |
| Pf = 40% | 76,4 ± 1,7 | 74,7 ± 0,9 | 77,4 ± 1,0 | 75,0 ± 0,7 |
| Pf = 50% | 76,4 ± 0,9 | 77,1 ± 2,5 | - | - |
| Pf = 60% | 77,7 ± 1,0 | 76,2 ± 0,6 | - | - |

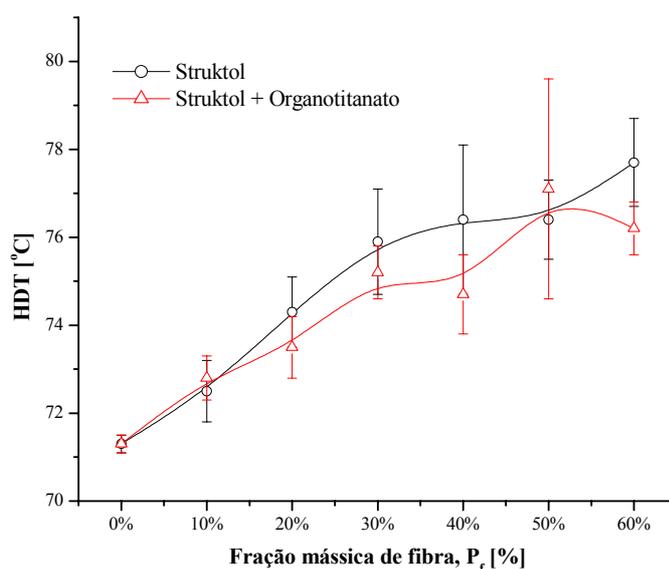


Figura 4.66: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) das formulações

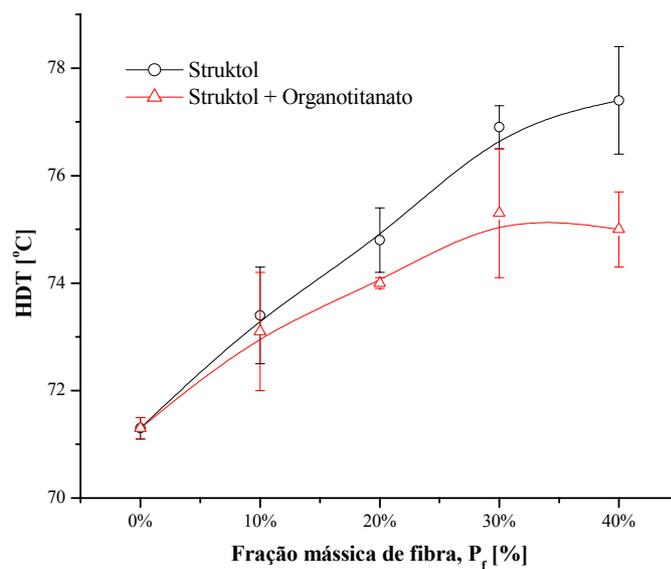


Figura 4.67: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) das formulações

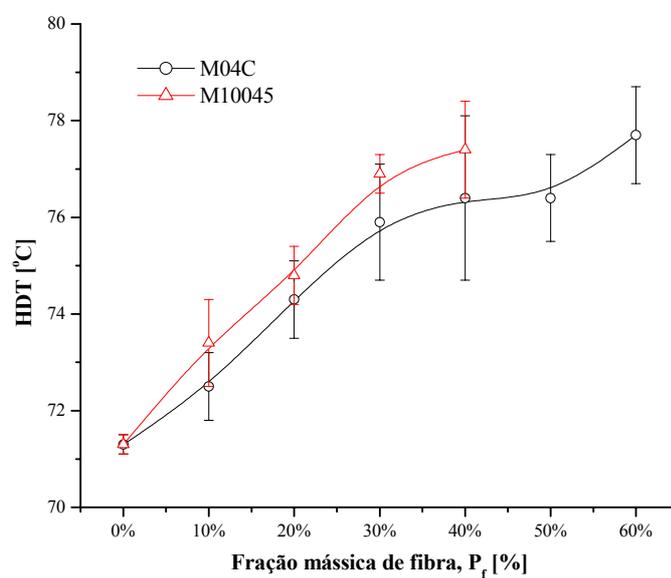


Figura 4.68: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) das formulações

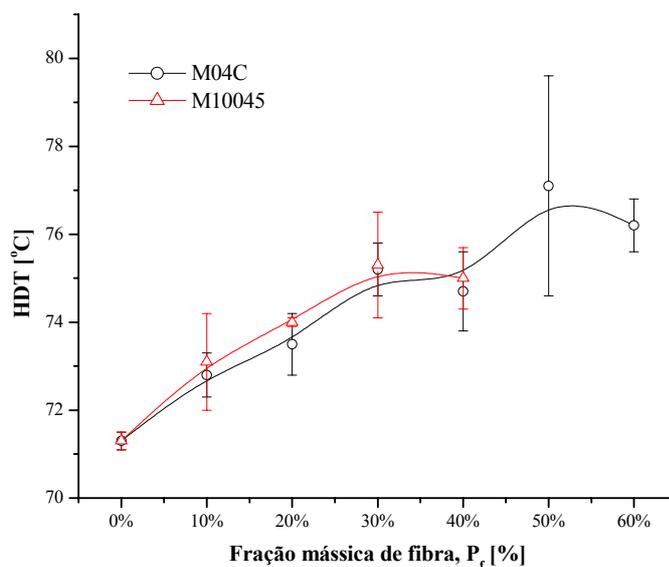


Figura 4.69: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT) das formulações

Tabela 4.29: Sumário dos resultados da avaliação da temperatura de amolecimento Vicat [°C] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Fibra tipo M04C | | Fibra tipo M10045 | |
|--------------|-----------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| | Struktol | Struktol + Organotitanato | Struktol | Struktol + Organotitanato |
| $P_f = 10\%$ | $81,0 \pm 0,2$ | $80,5 \pm 0,3$ | $81,1 \pm 0,4$ | $80,7 \pm 0,3$ |
| $P_f = 20\%$ | $81,4 \pm 0,5$ | $81,0 \pm 0,2$ | $81,8 \pm 0,2$ | $81,4 \pm 0,3$ |
| $P_f = 30\%$ | $82,2 \pm 0,3$ | $81,7 \pm 0,3$ | $82,7 \pm 0,3$ | $82,2 \pm 0,2$ |
| $P_f = 40\%$ | $82,7 \pm 0,5$ | $82,8 \pm 0,4$ | $83,9 \pm 0,3$ | $83,1 \pm 0,3$ |
| $P_f = 50\%$ | $83,0 \pm 1,3$ | $84,1 \pm 0,3$ | - | - |
| $P_f = 60\%$ | $83,3 \pm 1,3$ | $84,7 \pm 0,4$ | - | - |

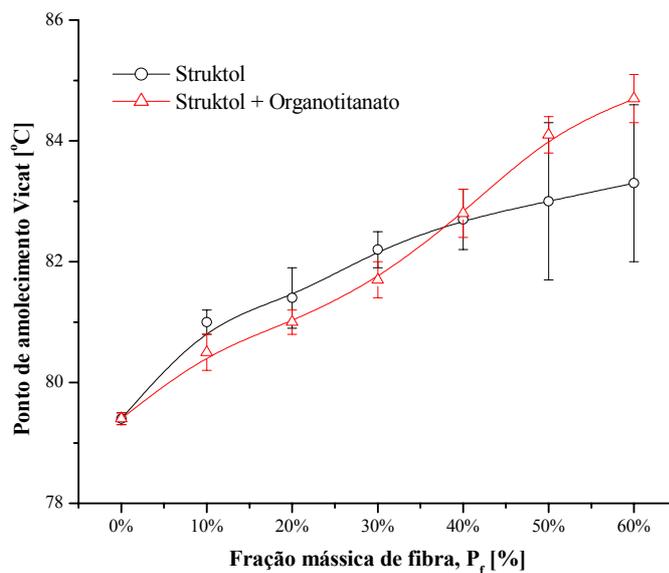


Figura 4.70: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C na temperatura de amolecimento Vicat das formulações

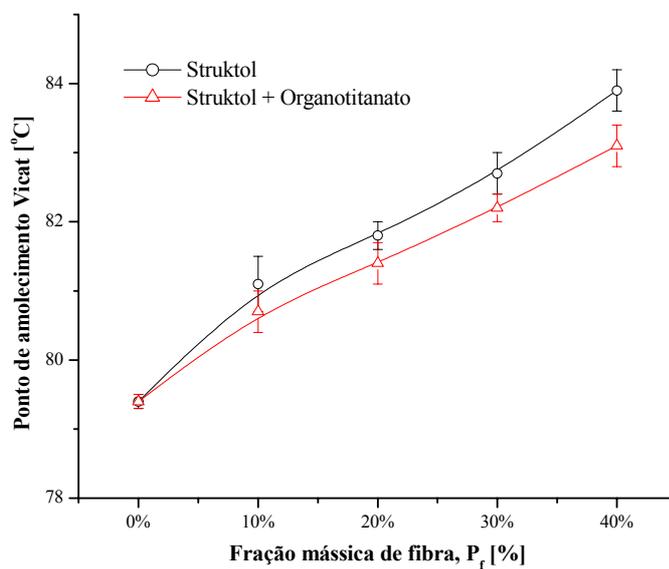


Figura 4.71: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 na temperatura de amolecimento Vicat das formulações

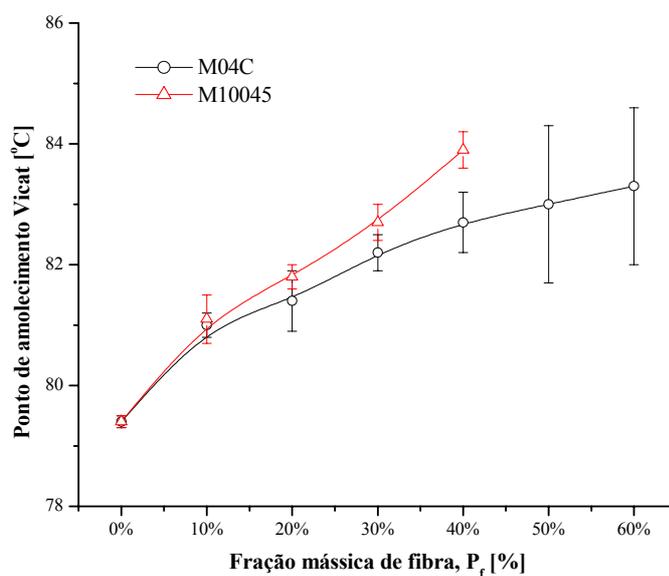


Figura 4.72: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na temperatura de amolecimento Vicat das formulações

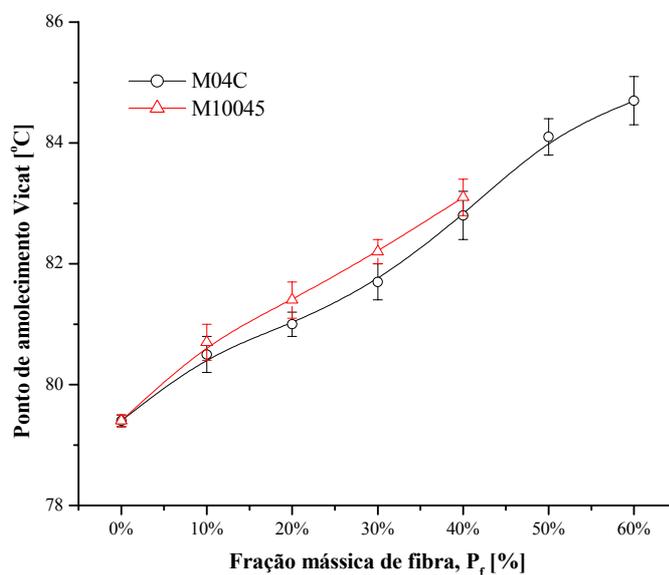


Figura 4.73: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na temperatura de amolecimento Vicat das formulações

4.1.4.5. Absorção de água

As figuras 4.74 a 4.77 apresentam os resultados de absorção de água das amostras, determinada segundo o procedimento ASTM D570:1998, avaliada em três corpos de prova para cada formulação, após condicionamento em água à temperatura ambiente de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ por diferentes períodos de tempo até um total de 30 dias. Uma vez que foram aproveitados corpos de prova rompidos no ensaio de resistência ao impacto Charpy para a realização deste ensaio, de espessura da ordem de 6 mm, observa-se que o período de 30 dias não foi suficiente para a completa estabilização do teor de umidade nas amostras, particularmente aquelas com maiores frações mássicas de fibra lignocelulósica.

Verifica-se que a absorção de água, independentemente do tipo de fibra lignocelulósica ou tratamento superficial, é maior quanto maior a fração mássica de fibra presente no compósito. Este efeito era esperado, uma vez que a fibra lignocelulósica é sensível à umidade, enquanto que a matriz de PVC, por apresentar baixa higroscopicidade, tende a absorver quantidades bastante pequenas de umidade, tal como visto nestas mesmas figuras.

As figuras 4.78 e 4.79 apresentam, de forma comparativa, os resultados de absorção de umidade para formulações com fração mássica $P_f = 20\%$ e $P_f = 40\%$, sempre em relação à matriz de PVC. Nota-se que as formulações contendo a fibra lignocelulósica tipo M04C apresentam maior tendência de absorção de umidade que as formulações equivalentes produzidas com a fibra lignocelulósica tipo M10045. Isto reforça a hipótese levantada na seção 4.1.4.1 de que a fibra tipo M10045 apresenta estrutura mais destruída que a fibra M04C – a presença da estrutura celular mais preservada neste último caso, com poros e outros tipos de vazios, permite explicar a maior capacidade de absorção de água.

As formulações cuja fibra lignocelulósica foi tratada com o organotitanato Lica 38 apresentaram menor tendência de absorção de umidade, em concordância com a teoria apresentada por MONTE (1987): o tratamento com o organotitanato, ao formar uma camada na superfície da fibra, torna-a mais hidrorrepelente.

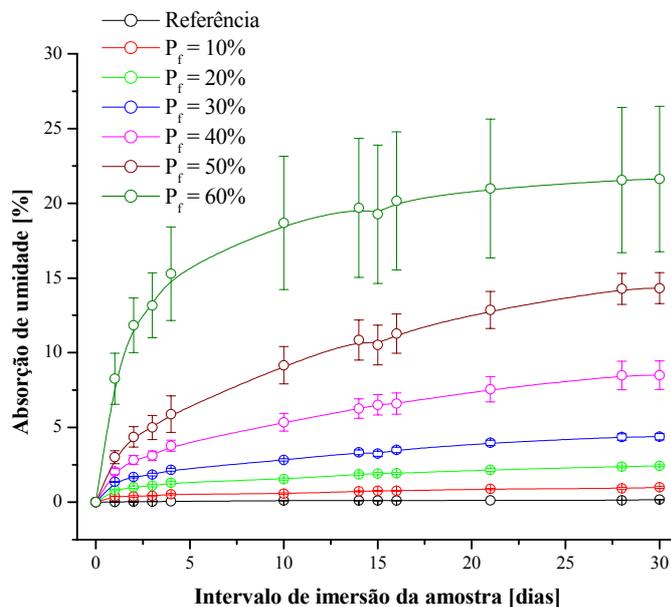


Figura 4.74: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na absorção de água das formulações

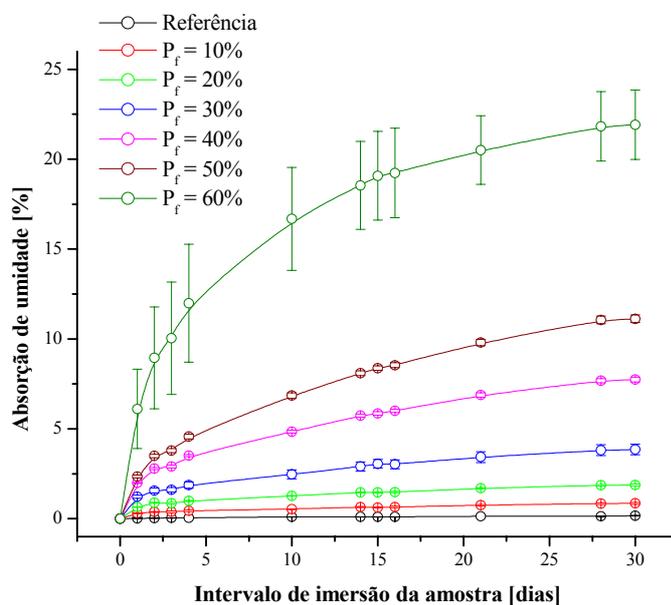


Figura 4.75: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na absorção de água das formulações

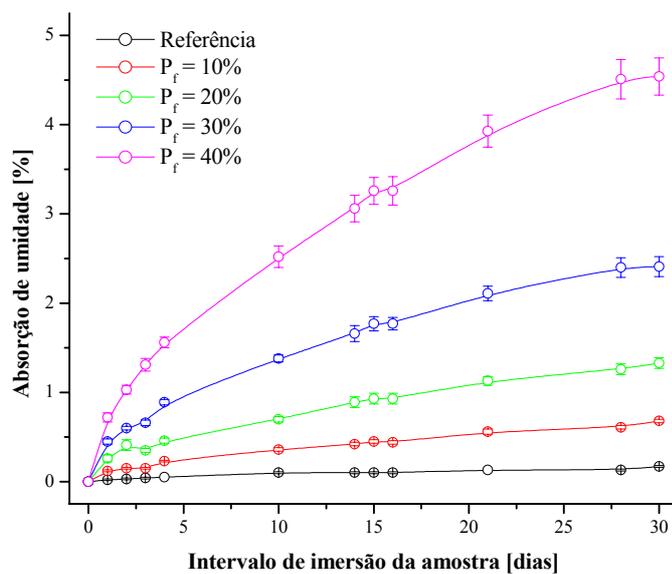


Figura 4.76: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 na absorção de água das formulações

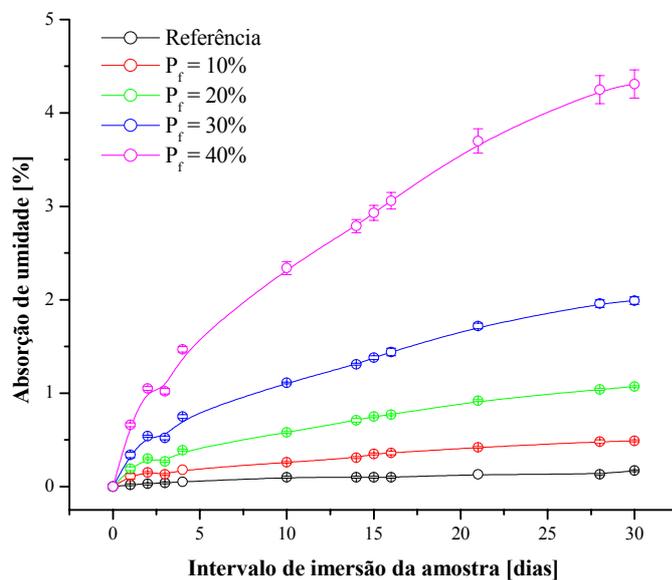


Figura 4.77: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 na absorção de água das formulações

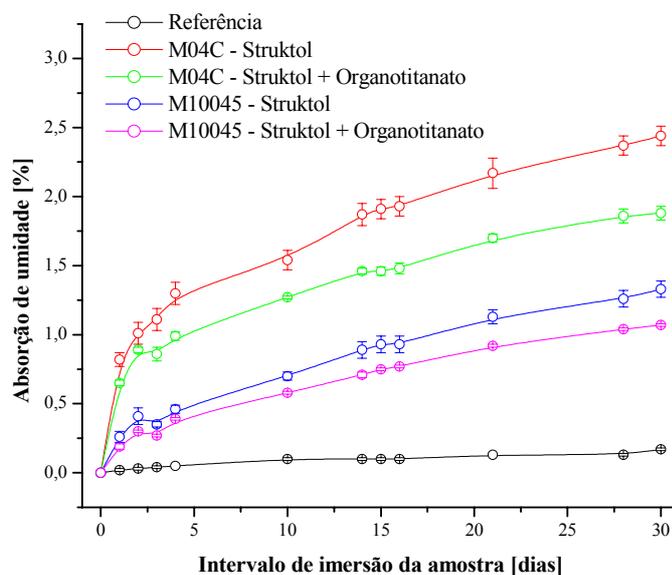


Figura 4.78: Comparativo do perfil de absorção de água das formulações com fração mássica $P_f = 20\%$ em relação à formulação referência

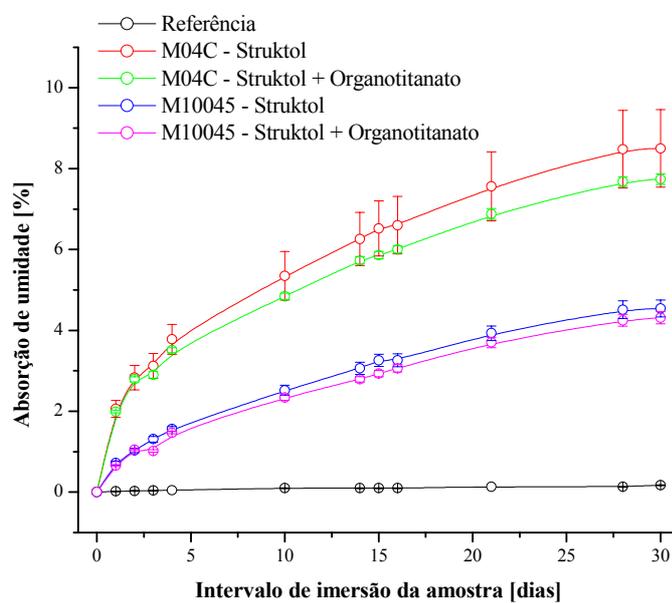


Figura 4.79: Comparativo do perfil de absorção de água das formulações com fração mássica $P_f = 40\%$ em relação à formulação referência

4.1.4.6. Flamabilidade

A tabela 4.30 apresenta os resultados de índice de oxigênio (LOI) das formulações avaliadas, determinado segundo a norma ASTM D2863:2000. O detalhamento completo dos resultados experimentais encontra-se no Anexo C.

A formulação referência apresentou LOI igual a $(44,5 \pm 1,1)\%$.

Verifica-se nas figuras 4.80 a 4.83 que a incorporação de maiores teores de ambos os tipos de fibra lignocelulósica aumenta progressivamente a flamabilidade do compósito, denotada pela redução do teor de O_2 necessário para a manutenção da chama no mesmo, efeito esperado pela própria presença de uma fase inflamável em quantidade crescente em meio à matriz de PVC. Não são observadas diferenças estatisticamente significativas entre os dois tipos de fibra lignocelulósica e os dois tipos de tratamentos superficial.

Estes resultados são distintos dos obtidos por SATO (2005), que observou LOI = 51% para sua formulação referência e LOI = 38% para suas formulações contendo 40% em massa de fibra lignocelulósica. É necessário lembrar, entretanto, que este autor avaliou formulações de PVC expandido, bastante distintas deste estudo, o que explica a diferença entre os resultados, porém verifica-se que a tendência de redução do valor de LOI com a incorporação da fibra lignocelulósica é mantida.

Tabela 4.30: Sumário dos resultados da avaliação do índice de oxigênio (LOI) [%] para as diversas formulações produzidas, em função da fração mássica P_f de fibra incorporada. Resultados apresentados com intervalos de confiança para a média igual a 95%

| Formulação | Fibra tipo M04C | | Fibra tipo M10045 | |
|------------|-----------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| | Struktol | Struktol + Organotitanato | Struktol | Struktol + Organotitanato |
| Pf = 10% | 38,8 ± 1,8 | 39,0 ± 1,0 | 39,0 ± 0,6 | 38,9 ± 0,9 |
| Pf = 20% | 35,3 ± 0,9 | 36,2 ± 0,9 | 35,5 ± 0,6 | 35,5 ± 0,6 |
| Pf = 30% | 31,4 ± 1,5 | 32,5 ± 0,6 | 30,5 ± 1,7 | 29,2 ± 0,9 |
| Pf = 40% | 28,0 ± 1,6 | 29,0 ± 1,1 | 28,0 ± 0,6 | 27,4 ± 1,1 |
| Pf = 50% | 26,8 ± 1,8 | 26,9 ± 0,7 | - | - |
| Pf = 60% | 24,6 ± 1,1 | 25,5 ± 1,1 | - | - |

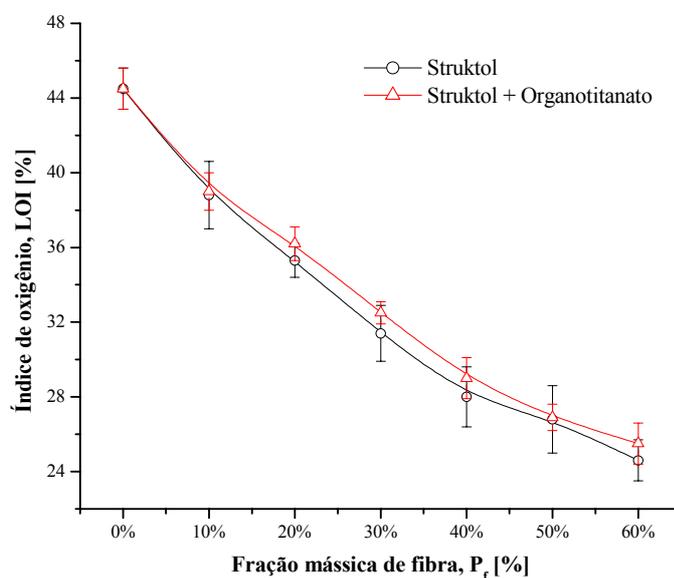


Figura 4.80: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M04C no índice de oxigênio das formulações

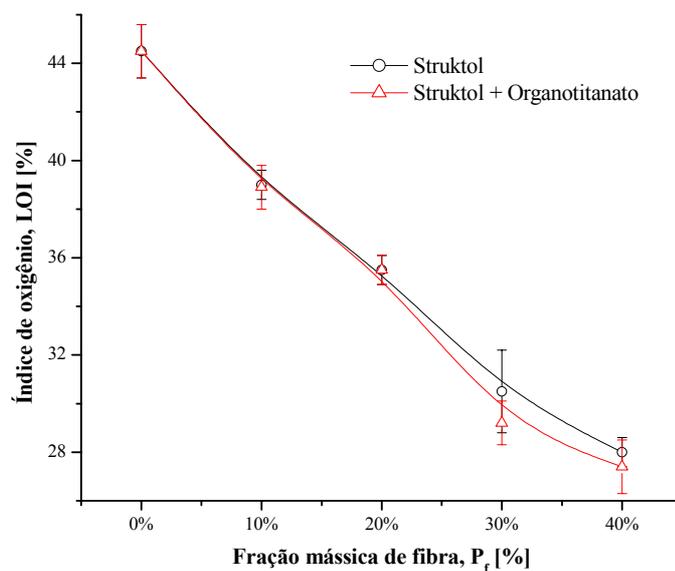


Figura 4.81: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica M10045 no índice de oxigênio das formulações

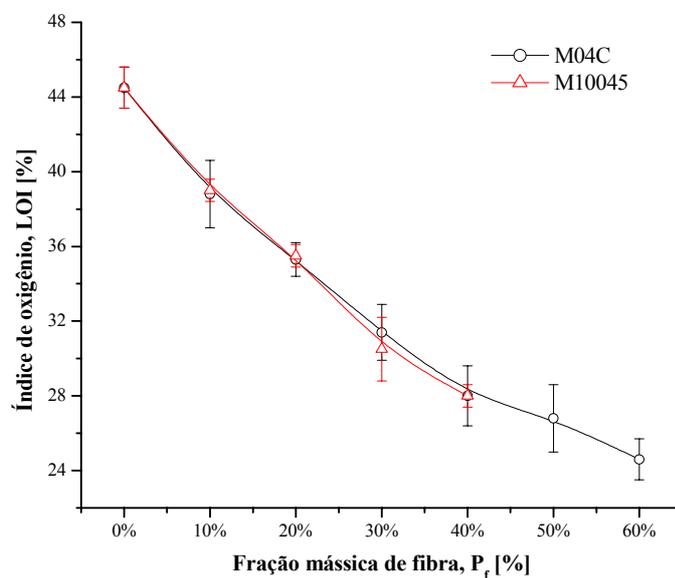


Figura 4.82: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 no índice de oxigênio das formulações

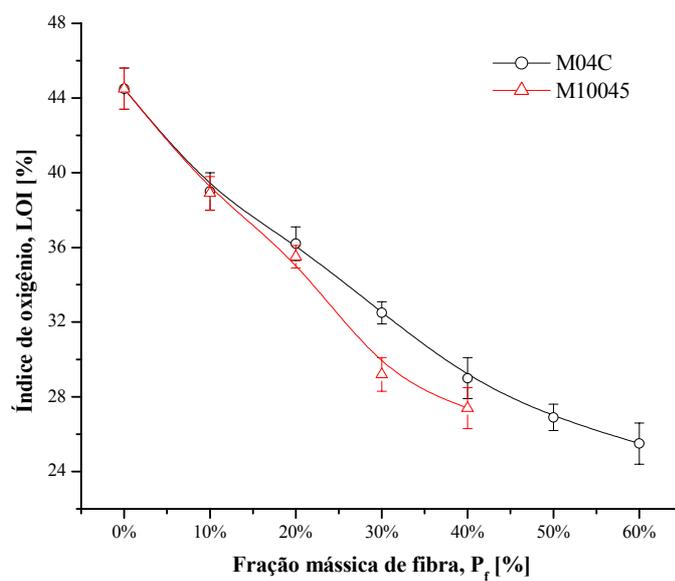


Figura 4.83: Efeito da fração mássica P_f de fibra lignocelulósica tratada com 1,5% de Struktol TPW0012 + 1,0% de organotitanato Lica 38 no índice de oxigênio das formulações

5. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O experimento demonstrou que o tratamento dos dois tipos de fibras lignocelulósicas, cada qual com seu perfil de distribuição de tamanho de partículas, quando realizado de acordo com o procedimento detalhado na seção 3.3.1 é eficiente. Teores de umidade presentes na fibra lignocelulósica em seu estado normal de fornecimento, superiores a 7%, foram reduzidos para valores entre 1 e 2% utilizando-se equipamentos convencionais da indústria do PVC.

Estes resultados confirmam a hipótese de que é possível a utilização de equipamentos convencionais da indústria do PVC na produção de compósitos lignocelulósicos. É esperado, pela eliminação de etapas intermediárias de processamento da fibra de madeira, notadamente secagem, que tanto o investimento inicial por parte do transformador quanto os custos incorridos no processamento sejam reduzidos por esta alternativa apresentada ao longo deste trabalho. Além do mais, abre a possibilidade para que qualquer transformador de PVC, que possui inevitavelmente misturadores intensivos, possa aventar a possibilidade de produção desta nova classe de materiais.

As micrografias eletrônicas de varredura apresentaram detalhes interessantes da morfologia de ambas as fibras lignocelulósicas. Antes de tudo, evidenciaram que em ambos os casos as partículas estão longe de poderem ser consideradas fibras no sentido estrito da palavra, uma vez que o fator de forma em ambos os casos (comprimento inferior a dez vezes as demais dimensões) não permite tal consideração, segundo FERRIGNO (1987). De qualquer maneira, o termo “fibra lignocelulósica” foi mantido ao longo de todo o texto, com as ressalvas que foram necessárias a depender do caso.

As propriedades do composto de PVC em pó são negativamente afetadas pela incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica. A incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica à formulação provoca redução da densidade aparente do composto e aumento do tempo necessário ao fluxo seco, indicativo de que a fibra lignocelulósica afeta as características do composto de PVC base. A densidade aparente mostrou-se inversamente proporcional à fração mássica

de fibra lignocelulósica incorporada: maiores teores de fibra provocaram maior redução da densidade aparente. Para um mesmo tipo de fibra lignocelulósica o tratamento superficial realizado não afetou de maneira significativa os resultados.

Formulações contendo frações mássicas de fibra lignocelulósica superiores a 40%, particularmente no caso da fibra tipo M10045, deixaram de escoar livremente, o que implica na adaptação dos equipamentos de processamento para uma nova necessidade de fazer com que o composto de PVC escoe de maneira forçada na alimentação da extrusora ou mesmo na transferência do mesmo entre o conjunto misturador/resfriador e algum ponto de armazenamento intermediário.

As características de processamento do compósito de PVC são também afetadas de maneira significativa pela incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica na matriz de PVC. Quanto maiores os valores da fração mássica de fibra lignocelulósica incorporada à matriz de PVC, maior a dificuldade de processamento, denotada pelo aumento do tempo necessário à fusão da matriz de PVC, menor velocidade de gelificação, maior temperatura necessária à fusão e maior demanda de energia de processamento.

O aumento da fração mássica de fibra promove um deslocamento progressivo do pico de fusão e retardamento do processo de gelificação da matriz de PVC. Tal como explicado anteriormente, o processo de gelificação e fusão de compostos de PVC depende do atrito interpartícula, e o aumento da fração de fibra no composto provoca afastamento crescente das partículas de resina de PVC, dificultando o processo de transição entre grãos individuais para uma estrutura de partículas primárias sinterizadas no estado pré-fusão (FAULKNER, 1975; RABINOVITCH; SUMMERS, 1980). Acredita-se que partículas menores, em maior quantidade numérica que partículas maiores para um mesmo tipo de material em uma mesma fração mássica, tenham maior capacidade de afastamento dos grãos de PVC, reduzindo mais o atrito interpartícula e, por conseqüência, retardando mais a fusão do composto. Por este motivo, a fibra lignocelulósica tipo M10045, de menor tamanho de partícula que a fibra tipo M04C, dificulta de maneira mais pronunciada o processamento do composto de PVC.

A velocidade de gelificação do composto, ou seja, a inclinação da curva torque versus tempo entre o início da gelificação do composto e o pico de fusão, reduz-se progressivamente com o aumento da fração mássica de fibra, indicando que a presença da fibra lignocelulósica dispersa na matriz de PVC dificulta seu processamento. A temperatura necessária à fusão do composto, ou seja, a temperatura da massa sob cisalhamento dentro da câmara de mistura do reômetro de torque no pico de fusão, também aumenta progressivamente com o aumento da fração mássica de fibra. Estas duas tendências reforçam a tese de que mais cisalhamento é necessário para atingir-se o pico de fusão do composto: maior nível de cisalhamento, ou seja, mais tempo sob aplicação de esforço mecânico, é necessário para a fusão do composto, indicado pelo aumento da energia específica despendida no processo de fusão com o aumento da fração mássica de fibra lignocelulósica.

O experimento demonstrou que não existem diferenças estatisticamente significativas quanto às propriedades finais do compósito em função do tipo de tratamento superficial conferido à fibra lignocelulósica. Apesar de evidências, via análise de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS), de que o tratamento fixa o elemento titânio na superfície de ambos os tipos de fibra lignocelulósica, e que o agente de acoplamento permanece na superfície da mesma mesmo após o processamento, todas as formulações apresentam baixo grau de adesão entre a matriz de PVC e a fibra lignocelulósica, o que faz com que o tratamento com o agente de acoplamento selecionado neste estudo mostre-se inócuo.

Uma hipótese para explicar a ineficiência deste tratamento superficial quanto ao acoplamento da fibra à matriz é a de que o agente utilizado é inadequado para matrizes de PVC. Entretanto, dados constantes na literatura (MONTE, 1987; MONTE; SUGERMAN, 1993) fornecem indicativos que o agente de acoplamento Lica 38, quando utilizado em formulações de PVC carregadas com cargas tais como o carbonato de cálcio, confere algum grau de interação entre a matriz de PVC e as partículas de carga, denotada pela melhoria das propriedades mecânicas do sistema.

Uma segunda hipótese é a de que o agente de acoplamento é inadequado para fibras lignocelulósicas. O escopo deste trabalho não permitiu a avaliação mais aprofundada desta hipótese, mas as análises de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X

(EDS) realizadas mostram que efetivamente o agente de acoplamento fixou-se na superfície da fibra lignocelulósica, confirmando que existe algum grau de reatividade entre a mesma e os grupos funcionais do agente de acoplamento.

Não se pode descartar a hipótese de que os extrativos presentes nas fibras lignocelulósicas podem interferir de maneira negativa na adesão entre as mesmas e a matriz de PVC. Se, por algum motivo, estes compostos sofrem exsudação das partículas de madeira ao longo do processamento, migrando para a superfície das mesmas, é de se esperar que evitem a adesão entre as fases no compósito, explicando a existência da descontinuidade observada nas micrografias eletrônicas de varredura. Deve-se destacar que os trabalhos de KOKTA *et al.* (1990), MATUANA *et al.* (1998) e LI; MATUANA (2003) focam os efeitos do tratamento da fibra de madeira com diversos tipos de agentes de acoplamento, porém utilizam fibras lignocelulósicas previamente tratadas para retirada dos extrativos ou mesmo parte da lignina presente na estrutura, procedimento este inviável considerando-se o objetivo principal deste trabalho.

De qualquer maneira o escopo deste trabalho não permitiu a avaliação aprofundada desta questão, ficando indicado somente a necessidade de aprofundamento nas hipóteses levantadas em trabalhos futuros, que poderão ser focados especificamente na avaliação das propriedades da interface entre a matriz de PVC e as fibras lignocelulósicas.

A partir dos resultados obtidos para a densidade de massa das diferentes formulações apresentando anteriormente na seção 4.1.4.1, e aplicando-se a metodologia de cálculo descrita no Anexo B, foi possível determinar-se, para cada formulação, a fração volumétrica ϕ_f de reforço incorporada. O modelo da Regra da Mistura, novamente apresentado nas eq. (15) e (16), contempla ainda o módulo de elasticidade da matriz E_m , neste caso o módulo de elasticidade do composto referência ($E_m = 2,72$ GPa), e o módulo de elasticidade E_f do reforço.

$$E_{c,l} = E_m \phi_m + E_f \phi_f = E_m (1 - \phi_f) + E_f \phi_f \quad (15)$$

$$E_{c,t} = \frac{E_m E_f}{E_f \phi_m + E_m \phi_f} = \frac{E_m E_f}{E_f (1 - \phi_f) + E_m \phi_f} \quad (16)$$

A real composição das fibras lignocelulósicas é desconhecida, uma vez que se sabe somente tratar-se de uma mistura de fibras derivadas de *Pinus elliottii* e *Pinus taeda*, conforme informações do fornecedor. Considerou-se uma mistura hipotética de 50% de fibras de *Pinus elliottii* e 50% de fibras de *Pinus taeda*, de tal forma que o módulo de elasticidade E_f do reforço fosse a média dos módulos de elasticidade destas duas madeiras no sentido longitudinal das fibras. Desta forma, para fins de verificação da adequação dos resultados obtidos ao modelo da Regra da Mistura, considerou-se $E_f = 13,0$ MPa, conforme dados obtidos no *Wood Handbook* (GREEN; WINANDY; KRETSCHMANN, 1999).

A figura 5.1 mostra que os dados de módulo de elasticidade na flexão, para frações mássicas de fibra lignocelulósica menores ou iguais a $P_f = 50\%$, apresentam excelente adequação ao modelo da Regra da Mistura, uma vez que os pontos, independentemente do tipo de fibra ou do tratamento utilizado, encontram-se na região delimitada pelas eq. (15) e (16). Para o caso da fibra lignocelulósica tipo M04C, em ambos os tipos de tratamento e na fração mássica $P_f = 60\%$, verifica-se que o módulo de elasticidade na flexão é inferior ao mínimo definido pelo modelo, reforçando a suspeita de que o excesso de fibra e a falta de adesão entre a mesma e a matriz comprometem a microestrutura do compósito.

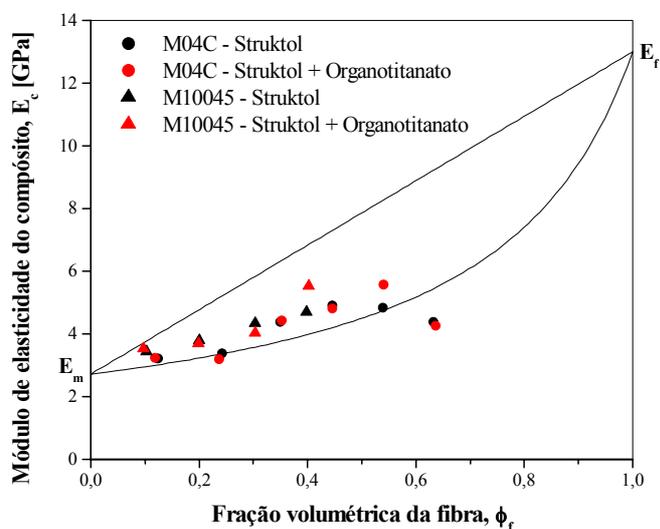


Figura 5.1: Aplicação do modelo da Regra da Mistura aos resultados obtidos para o módulo de elasticidade das diferentes formulações de compósito lignocelulósico de PVC avaliadas neste estudo

Os resultados de energia absorvida podem ainda ser correlacionados com os resultados de resistência ao impacto Charpy, tal como mostra o gráfico da figura 5.2. Verifica-se que, excetuando-se a matriz de PVC, existe correlação entre os resultados dos dois ensaios. A falta de correlação no caso da matriz de PVC é explicada pelo próprio ensaio de flexão preconizado na norma ASTM D790:2003, que limita a aplicabilidade do mesmo para deformações de até 5%, limite além do qual efeitos como atrito afetam os resultados. Por este motivo, o resultado de energia absorvida tomada para esta amostra equivale à energia até o ponto de tensão máxima de flexão, sendo que no mesmo a amostra não sofreu ruptura, ao contrário das amostras contendo fibra lignocelulósica, para as quais o ponto de tensão máxima de flexão coincide com a ruptura das mesmas. Se fosse admissível prosseguir com o ensaio de flexão para além do limite de 5% de deformação, acredita-se que mesmo a matriz de PVC apresentaria correlação entre os dois ensaios.

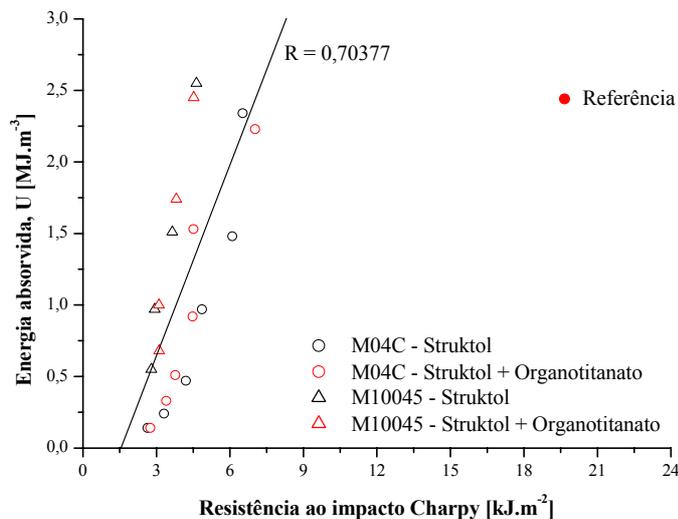


Figura 5.2: Correlação entre os resultados de energia absorvida na flexão e resistência ao impacto Charpy

Entretanto, as fibras lignocelulósicas avaliadas neste estudo não podem ser consideradas “fibras” no sentido estrito da palavra, uma vez que seu fator de forma é desfavorável, ou seja, o comprimento das partículas de madeira é curto para que permita a observação de efeito significativo de reforço da matriz. Resultados de resistência ao impacto Charpy e energia de fratura na flexão mostram que as fibras atuam na verdade como carga de enchimento da matriz de PVC.

A redução da resistência mecânica do compósito com o aumento da fração mássica de fibra lignocelulósica é coerente com os dados existentes na literatura. PATTERSON (2001), em um estudo amplo que incluiu formulações de PVC com 40% de fibra lignocelulósica malha 80 mesh (180 μm aproximadamente), obteve compósitos com resistência ao impacto da ordem de 2 kJ.m^{-2} , valor este bastante semelhante ao conseguido por MENGELOGLU; MATUANA (2003) em compósitos de PVC com a incorporação de 50% de fibra malha 100 mesh (150 μm aproximadamente). MENGELOGLU; MATUANA; KING (2000), em um estudo sobre os efeitos de diferentes modificadores de impacto em teores de incorporação variando entre zero e 20 pcr, obtiveram um compósito com 50% de incorporação de fibra lignocelulósica malha 20 mesh (850 μm aproximadamente) e 10 pcr de modificador de impacto acrílico,

com resistência ao impacto da ordem de 4 kJ.m^{-2} . Os resultados deste presente estudo são até mesmo superiores aos resultados obtidos por KOENIG; WILLIAMS (2002) com sua tecnologia Fibrex™ que, em um compósito de PVC com 40% de fibra lignocelulósica (não detalham qual a malha ou tamanho médio de partícula), reportam resistência ao impacto inferior a 3 kJ.m^{-2} .

Tanto os resultados de resistência à flexão quanto módulo de elasticidade na flexão para os compósitos são compatíveis com dados existentes na literatura. PATTERSON (2001) obteve compósitos com resistência à flexão igual a 50 MPa e módulo de elasticidade na flexão igual a 3,86 GPa, enquanto que MENGELOGLU; MATUANA; KING (2000) conseguiram compósitos com módulo de elasticidade da ordem de 2,5 a 3,0 GPa.

É sabido que quanto menor o tamanho de partícula de uma carga maior sua capacidade de reforço de uma matriz polimérica (NIELSEN, 1974; FERRIGNO, 1987). Esta situação não se limitaria a cargas inorgânicas como carbonato de cálcio ou talco, não sendo diferente no caso de cargas lignocelulósicas. Uma vez que os trabalhos citados não envolvem nenhum tipo de tratamento superficial da carga, os resultados obtidos neste presente estudo sugerem que, apesar de não haver adesão interfacial plena entre a matriz de PVC e o resíduo de Pinus, o tratamento ora proposto promove algum nível, mesmo que mínimo, de transferência de tensões entre a matriz e as partículas de madeira, tendo em vista o efeito significativo de reforço observado.

Porém, os diversos resultados obtidos mostram que não existe diferença significativa entre as propriedades mecânicas para os dois tipos de fibra lignocelulósica avaliados neste estudo. A teoria comentada por NIELSEN (1974) e FERRIGNO (1987) concentra-se principalmente em materiais particulados inorgânicos com valores de diâmetro esférico equivalente mediano (D_{50}) muito menores que os encontrados para ambas as fibras lignocelulósicas avaliadas. Além do mais, sabe-se que a tenacidade de um sistema polímero/carga é extremamente sensível à presença de partículas grosseiras. Somente como exemplo, o carbonato de cálcio, carga mineral amplamente utilizada na indústria do PVC, é fornecido sempre em diâmetros de partícula inferiores a 325 mesh ($44 \mu\text{m}$) (BAKER; KOLLER; KUMMER, 1987)

porém, para aplicações nas quais a resistência mecânica é relevante, tais como em tubos e conexões, selecionam-se tipos com valores de D_{90} ou mesmo D_{95} inferiores a $20\ \mu\text{m}$ (WICKSON, 1993). O fato de ambas as fibras lignocelulósicas avaliadas neste estudo apresentarem partículas de diâmetro esférico equivalente bastante superior a estes limites explica o fato de não ter sido observada diferença significativa nas propriedades do compósito – independentemente do tipo de fibra, suas partículas são grandes o suficiente para impactar negativamente sua tenacidade.

A resistência térmica do compósito é afetada de maneira positiva pela incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica. Entretanto, o aumento observado tanto na temperatura de deflexão térmica sob carga (HDT) quanto na temperatura de amolecimento Vicat (não mais que 6°C para $P_f = 60\%$) são pequenos se comparados à perda de tenacidade do compósito. No caso da resistência ao impacto Charpy, a incorporação de somente 10% em massa de fibra lignocelulósica provoca uma redução entre 64 e 77% nesta propriedade, podendo chegar a 87% no caso de $P_f = 60\%$. Já a energia absorvida na flexão sofre redução de até 94% para esta mesma fração mássica.

As características de absorção de água são afetadas de maneira negativa pela incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica. Maiores quantidades de fibra fazem com que o compósito seja mais susceptível à absorção de umidade. As características de flamabilidade, como esperado, são também afetadas de maneira negativa pela incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica.

As diferenças em termos de tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica ocorrem em somente algumas das propriedades avaliadas. Os diferentes tipos de fibra avaliados provocam diferenças estatisticamente significativas nas propriedades dos compostos em pó, notadamente na densidade aparente, na densidade de massa do compósito e nas características de absorção de água.

Apesar de não ter sido possível observar nas micrografias eletrônicas de varredura, acredita-se que as fibras do tipo M10045 encontram-se mais destruídas que as fibras do tipo M04C. Isto explicam os menores valores de densidade de massa dos compostos obtidos com a fibra tipo M04C, bem como a maior sensibilidade à absorção de

água, uma vez que é possível que os poros ou outros vazios estruturais do Pinus podem ter sido preservados neste caso.

Do ponto de vista da aplicação industrial futura da tecnologia ora proposta, considerando-se o estado da arte no momento, pode-se afirmar que a seleção de fibras lignocelulósicas de maior tamanho de partícula seriam preferenciais frente a fibras de partículas mais finas. Partículas maiores não afetam de maneira mais pronunciada que partículas menores, uma vez que, conforme apresentado anteriormente, acredita-se que ambas encontram-se acima do tamanho de partícula limite para que o desempenho mecânico do polímero seja marginalmente afetado. Entretanto, as partículas maiores apresentam algumas vantagens frente às partículas menores:

- (a) Menor impacto sobre as propriedades do composto de PVC em pó: enquanto que as formulações contendo a fibra lignocelulósica tipo M04C apresentaram redução de até 34% na densidade aparente quando comparado com o composto de PVC referência, as formulações contendo a fibra tipo M10045 apresentaram redução de até 60% nesta propriedade. A consequência prática esperada desta propriedade é a menor redução da produtividade na extrusão no caso das formulações contendo a fibra tipo M04C, uma vez que menores valores de densidade aparente impactam negativamente a produtividade na extrusão de compostos de PVC (TITOW, 1984; WICKSON, 1993).
- (b) Menor impacto sobre a processabilidade, incluindo-se maior facilidade de manipulação pela própria tendência reduzida de geração de poeira no ambiente industrial, principalmente na área de pesagem e mistura.
- (c) Maior redução da densidade de massa do compósito. Menores valores de densidade de massa, se consideradas formulações com mesmo custo em bases de massa (R\$/kg), permitem melhores relações de custo por volume (R\$/m³), parâmetro relevante para a determinação do custo real de qualquer produto final.

É necessário, entretanto, atentar para a maior susceptibilidade à umidade no caso das fibras lignocelulósicas de maior tamanho de partícula, pela melhor preservação da

estrutura original da madeira. O desenvolvimento de novos produtos considerando-se esta possibilidade, principalmente para uso na construção civil em ambientes externos, deve impreterivelmente considerar esta característica, já que o componente pode ser submetido a tensões decorrentes da expansão/contração por conta do teor de umidade, ou mesmo sofrer deterioração da fração lignocelulósica pelo contato da mesma com a superfície externa. De qualquer maneira, diversas alternativas apresentam-se para contornar esta potencial limitação, incluindo-se a possibilidade de coextrusão, limitando a presença do compósito à seção interior do componente, ou mesmo aplicação de lacas de acabamento, as quais podem incluir sistemas de proteção ao ultravioleta e ao desenvolvimento de fungos e outros microorganismos.

Deve-se destacar também que fibras lignocelulósicas de menor tamanho de partícula promovem um melhor acabamento final ao produto extrudado quando comparadas com fibras de maior tamanho de partícula, característica esta interessante quando se considera a possibilidade de utilização desta tecnologia para a produção de perfis de acabamento.

Os resultados para as diversas propriedades, notadamente resistência ao impacto e à flexão, reforçam ainda os limites de incorporação de fibra lignocelulósica na matriz de PVC dados pelo comportamento das diversas formulações quando do processamento. O aumento da fração mássica de fibra para valores maiores que 40%, além de prejudicar de maneira significativa a processabilidade da formulação, impacta também de maneira negativa o desempenho do compósito de maneira geral. Desta forma, a utilização prática da tecnologia depende da avaliação de uma série de parâmetros, uma vez que o aumento da seção transversal que pode se fazer necessário para compensar a perda de desempenho mecânico pode eliminar qualquer ganho potencial de redução de custo da formulação trazido pela incorporação da fibra lignocelulósica, que no momento tem custo igual a cerca de 12,5% do custo da matriz de PVC (R\$ 500/t versus R\$ 4.000/t).

6. COMENTÁRIOS FINAIS

6.1. Sobre a pesquisa

A pesquisa resultou em avanços no conhecimento relativo ao tema compósitos lignocelulósicos de PVC. Foi possível avaliar a eficácia do tratamento das fibras lignocelulósicas em equipamentos convencionais da indústria de transformação do PVC, a influência do tipo de tratamento superficial conferido à fibra lignocelulósica nas propriedades finais do compósito lignocelulósico de PVC e a influência do teor de incorporação de fibra lignocelulósica na processabilidade e nas propriedades finais do compósito lignocelulósico de PVC.

Os resultados da presente pesquisa permitem concluir:

Em relação à eficácia do tratamento das fibras lignocelulósicas em equipamentos convencionais da indústria de transformação do PVC

O experimento demonstrou que o tratamento de dois tipos de fibras lignocelulósicas, cada qual com seu perfil de distribuição de tamanho de partículas, quando realizado de acordo com o procedimento detalhado anteriormente é eficiente. Teores de umidade presentes na fibra lignocelulósica em seu estado normal de fornecimento, superiores a 7%, foram reduzidos para valores entre 1 e 2% utilizando-se equipamentos convencionais da indústria do PVC.

Em relação à influência do tipo de tratamento superficial conferido à fibra lignocelulósica nas propriedades finais do compósito lignocelulósico de PVC

O experimento demonstrou que não existem diferenças estatisticamente significativas quanto às propriedades finais do compósito em função do tipo de tratamento superficial conferido à fibra lignocelulósica.

Análises de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS) mostram que o tratamento fixa o elemento titânio na superfície de ambos os tipos de fibra lignocelulósica, e que o agente de acoplamento permanece na superfície da mesma mesmo

após o processamento. Entretanto, todas as formulações apresentam baixo grau de adesão entre a matriz de PVC e a fibra lignocelulósica, o que faz com que o tratamento com o agente de acoplamento selecionado neste estudo mostre-se inócuo.

Ficam três hipóteses para explicar a ineficiência deste tratamento superficial quanto ao acoplamento da fibra à matriz: ou o agente utilizado é inadequado para matrizes de PVC, ou é inadequado para fibras lignocelulósicas, ou ainda a presença de extrativos na madeira pode prejudicar a adesão na interface. Infelizmente o escopo deste trabalho não permitiu a avaliação mais aprofundada destas duas hipóteses, que serão apresentadas como sugestão para trabalhos futuros mais à frente nesta dissertação.

Em relação à influência do teor de incorporação de fibra lignocelulósica na processabilidade e nas propriedades finais do compósito lignocelulósico de PVC

Frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica afetam de maneira significativa diversas das propriedades do compósito de PVC.

As propriedades do composto de PVC em pó são negativamente afetadas pela incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica, que provocam redução significativa da densidade aparente e da capacidade de fluxo seco do mesmo. Estas alterações podem ter como consequência final a imposição de dificuldades na manipulação do composto, transporte pneumático e mesmo no processamento por extrusão, justificando a adaptação de tecnologias, tais como extrusoras de roscas duplas cônicas, mais adaptadas ao processamento de compostos de PVC com elevada necessidade de compactação durante a plastificação do polímero.

O mesmo efeito é observado nas características de processamento do compósito de PVC. Quanto maiores os valores da fração mássica de fibra lignocelulósica incorporada à matriz de PVC, maior a dificuldade de processamento, denotada pelo aumento do tempo necessário à fusão da matriz de PVC, menor velocidade de gelificação, maior temperatura necessária à fusão e maior demanda de energia de processamento.

Tal como esperado pelo modelo da Regra da Mistura, a incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica na matriz de PVC, até um limite de 50%, provoca o aumento do módulo de elasticidade do compósito. Frações mássicas além

de 50% causam perda de propriedades por conta da excessiva descontinuidade da matriz de PVC, conforme observado nas micrografias eletrônicas de varredura.

Entretanto, as fibras lignocelulósicas avaliadas neste estudo não podem ser consideradas “fibras” no sentido estrito da palavra, uma vez que seu fator de forma é desfavorável, ou seja, o comprimento das partículas de madeira é curto para que permita a observação de algum efeito de reforço da matriz. Resultados de resistência ao impacto Charpy e energia de fratura na flexão mostram que as fibras atuam na verdade como carga de enchimento da matriz de PVC.

A resistência térmica do compósito é afetada de maneira positiva pela incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica. Entretanto, o aumento observado tanto na temperatura de deflexão térmica sob carga (HDT) quanto na temperatura de amolecimento Vicat são pequenos se comparados à perda de tenacidade do compósito.

As características de absorção de água são afetadas de maneira negativa pela incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica. Maiores quantidades de fibra fazem com que o compósito seja mais susceptível à absorção de umidade. As características de flamabilidade, como esperado, são também afetadas de maneira negativa pela incorporação de frações mássicas crescentes de fibra lignocelulósica.

Em relação às propriedades de compósitos lignocelulósicos de PVC obtidos com fibras lignocelulósicas de diferentes tamanhos médios de partícula e diferentes distribuições granulométricas

As diferenças em termos de tamanho médio de partícula e distribuição granulométrica ocorrem em somente algumas das propriedades avaliadas. Os diferentes tipos de fibra avaliados provocam diferenças estatisticamente significativas nas propriedades dos compostos em pó, notadamente na densidade aparente, na densidade de massa do compósito e nas características de absorção de água.

Apesar de não ter sido possível observar nas micrografias eletrônicas de varredura, acredita-se que as fibras do tipo M10045 encontram-se mais destruídas que as fibras do tipo M04C. Isto explicam os menores valores de densidade de massa dos compó-

sitos obtidos com a fibra tipo M04C, bem como a maior sensibilidade à absorção de água, uma vez que é possível que os poros ou outros vazios estruturais do Pinus podem ter sido preservados neste caso.

O fato de ambas as fibras lignocelulósicas avaliadas neste estudo apresentarem partículas de diâmetro esférico equivalente bastante superior a cargas inorgânicas normalmente utilizadas em compostos de PVC explica o fato de não ter sido observada diferença significativa nas propriedades do compósito – independentemente do tipo de fibra, suas partículas são grandes o suficiente para impactar negativamente sua tenacidade.

6.2. Transferência de tecnologia

Os conhecimentos adquiridos nesta pesquisa poderão ser divulgados ao meio técnico e à indústria através de publicações e de palestras, desde que em alinhamento com as estratégias de divulgação da Braskem S/A.

Conclusões parciais, principalmente com relação à aplicabilidade do processo de secagem e tratamento superficial da fibra lignocelulósica, foram apresentadas pelo autor em eventos como na I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável e X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído (CLACS/ENTAC 2004) e na 1ª Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais – Habitações e Infra-Estrutura de Interesse Social – Brasil NOCMAT 2004 (RODOLFO JR.; JOHN, 2004a; RODOLFO JR.; JOHN, 2004b).

Deve-se destacar ainda que os conhecimentos adquiridos com este projeto de pesquisa, ainda que de forma parcial, se encontram em desenvolvimento para aplicação em produtos industriais no mercado brasileiro. O exemplo mais promissor é o da empresa Araforros, de Arapiraca/AL, produtora de forros de PVC. Esta empresa está desenvolvendo no momento, com o apoio técnico do autor, uma nova linha de forros utilizando compósito lignocelulósico de PVC denominada WoodCell (ARAFORROS, 2005). Entretanto, a aplicação desta tecnologia depende ainda da avaliação de uma série de outros aspectos relevantes, os quais serão destacados na seção 6.3.

6.3. Propostas de temas para a continuidade da pesquisa

O experimento, um dos primeiros a ser realizado no Brasil com o objetivo de obter informações quantitativas sobre a influência da incorporação de fibras lignocelulósicas em compostos de PVC, forneceu alguns indícios que necessitam ser complementarmente investigados. Este projeto experimental deixou de focar pontos relevantes no desenvolvimento desta nova classe de materiais por conta de limitações de espaço e tempo.

Um dos aspectos relevantes que se faz necessário sugerir como tema de trabalhos futuros é a avaliação do efeito da incorporação das fibras lignocelulósicas na durabilidade dos compósitos de PVC. MATUANA; KAMDEM; ZHANG (2001) e MATUANA; KAMDEM (2002), em um estudo conduzido por 1.200 h em uma câmara ultravioleta dotada de lâmpadas tipo UVA 340, demonstrou que a fibra lignocelulósica atua como elemento sensibilizador da formulação, uma vez que correlacionou a presença da mesma com alterações mais significativas em propriedades tais como a tendência de amarelamento do compósito exposto às condições de intemperismo artificial acelerado.

CHETANACHAN *et al.* (2001) avaliaram o comportamento de compósitos lignocelulósicos de PVC quanto à durabilidade frente ao intemperismo natural por 12 meses na Tailândia. A avaliação, porém, limitou-se à variação dimensional e colorimétrica do compósito, não tendo sido avaliadas propriedades mecânicas.

Não foram localizados trabalhos de outros pesquisadores a respeito do tema durabilidade de compósitos lignocelulósicos de PVC. Desta maneira, a avaliação nas condições brasileiras, principalmente neste momento em que uma rede de estações de exposição ao intemperismo natural em diferentes localidades no Brasil encontra-se disponível, pode trazer à luz informações relevantes sobre esta nova classe de materiais. Os conceitos apresentados por HACHICH (1999) no desenvolvimento de critérios expeditos para avaliação de formulações de PVC para utilização em esquadrias de PVC pode ser tomados como ponto de partida neste novo projeto de pesquisa.

HACHICH (1999) comenta em seu trabalho que, para qualquer produto, qualquer que seja a sua matéria prima, a avaliação da durabilidade envolve vários aspectos que são ainda de difícil determinação, tais como:

- (a) Os fatores de degradação que vão atuar durante a vida útil do produto variam consideravelmente de um local para o outro e se alteram ao longo do tempo. A escolha de quais fatores e em que intensidade serão considerados exige muito conhecimento dos materiais empregados.
- (b) Os produtos são expostos a uma combinação de agentes cuja influência não é geralmente igual à soma das influências de cada agente considerado isoladamente. As combinações variam de uma situação para a outra e podem se alterar com o tempo, de forma que é difícil compreendê-las completamente. Não é realista, nem economicamente viável, elaborar todos os ensaios que corresponderiam a todas as combinações identificadas; tem-se que simplificar as avaliações.
- (c) Para que esses ensaios, cujo objetivo é prever o comportamento do produto ao longo do tempo, tenham uma duração aceitável, intensifica-se o agente agressivo para acelerar o processo de envelhecimento. A autora comenta que o maior problema é que não há correlações confiáveis entre os resultados assim obtidos e o envelhecimento natural, isto é, a vida útil real.

Das aplicações do PVC na construção civil, são mais suscetíveis à degradação os produtos que ficam expostos à radiação solar, que é o agente mais agressivo ao PVC. Além do mais, diversos produtos de PVC utilizados na construção civil, além de ficarem expostos às intempéries, são muitas vezes operáveis, tendo que resistir a solicitações mecânicas (ventos e operações de manuseio), atender a requisitos de habitabilidade (variações de temperatura, estanqueidade, higrotermia, acústica, aspecto) e de durabilidade. É por este motivo que os resultados ora apresentados não devem ser extrapolados para condições de uso, uma vez que o trabalho abordou somente aspectos de processabilidade e algumas propriedades do compósito lignocelulósico de PVC.

O trabalho também necessita de complementação no sentido do desenvolvimento de agentes de acoplamento adequados para a adesão entre a matriz de PVC e a fibra lignocelulósica. O aumento da adesão entre as fases possibilitaria uma transferência de tensões mais eficiente entre matriz e reforço, resultando em propriedades mecânicas melhores do compósito.

Outros aspectos relevantes dos efeitos da incorporação de fibras lignocelulósicas em compostos de PVC também necessitam de investigação. Por exemplo, pode-se avaliar a resistência à biodegradação e otimização da formulação visando esta propriedade, bem como a resistência do compósito a ciclos de imersão em água seguida de secagem.

O refinamento e otimização da formulação visando a processabilidade na extrusão, incluindo detalhamento do comportamento reológico do compósito, é outro ponto de foco em possível trabalho futuro. RODRÍGUEZ-FERNANDEZ; JIMENEZ-VALDÉZ (2002) avaliaram o comportamento reológico de compósitos lignocelulósicos de PVC, porém em formulações contendo plastificantes, ou seja, semi-rígidas. Existe a necessidade de avaliação destas propriedades em compósitos de PVC rígido, adequados à extrusão de perfis e outros produtos de interesse na construção civil.

A avaliação do potencial da tecnologia ora desenvolvida para reciclagem de resíduos de madeira tratada com CCA provenientes da construção civil pode oferecer à indústria novas alternativas de reaproveitamento dos mesmos. Trabalhos futuros podem dar prosseguimento a esta linha de pesquisa avaliando a viabilidade técnica da utilização destes resíduos tratados com CCA, devidamente beneficiados como o resíduo de Pinus utilizado neste projeto experimental, como fibra de reforço em compósitos de PVC. Esta avaliação pode verificar se o encapsulamento das fibras de madeira com a resina de PVC é eficiente na retenção dos metais tóxicos frente aos agentes de lixiviação, e ainda se a presença do CCA pode trazer algum benefício na durabilidade do compósito frente a agentes biológicos.

ANEXO A – INFORMAÇÕES TÉCNICAS DOS ADITIVOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DO COMPOSTO REFERÊNCIA

Resina de PVC K 61 Norvic[®] SP 800

A resina Norvic[®] SP 800 é produzida pela Braskem S/A e trata-se de um homopolímero de PVC de baixo peso molecular obtido pelo processo de polimerização em suspensão. Esta resina destina-se à extrusão de perfis rígidos, extrusão e calandragem de filmes e laminados rígidos, extrusão e calandragem de filmes e laminados semi-rígidos, sopro de frascos e embalagens e injeção de conexões. Sua especificação técnica é apresentada na tabela A1.

Tabela A1: Especificação técnica da resina de PVC Norvic[®] SP 800 (BRASKEM, 2003)

| Propriedade | Valor | Método de análise |
|------------------------|----------------------------------|-------------------|
| Valor K | 60,5 – 62,0 | DIN 53726 |
| Materiais voláteis | ≤ 0,3% | JIS K6721 |
| Granulometria > 250 μm | ≤ 1% | ASTM D1921-A |
| Granulometria < 63 μm | ≤ 3% | ASTM D1921-A |
| Densidade volumétrica | (0,55 ± 0,02) g.cm ⁻³ | ASTM D1985-A |

Estabilizante térmico base cálcio/zinco Naftosafe[®] CZ-4004

Fornecido pela Chemson Ltda., trata-se de uma mistura proprietária de substâncias com características estabilizadoras do PVC. Apresenta-se na forma de pó branco e tem como especificação técnica o teor metálico como cálcio entre 14,0 e 16,5%. É recomendado pelo fabricante na estabilização de perfis para uso externo, tais como esquadrias, em uma dosagem entre 4 e 4,5 pcr (CHEMSON, [2003]).

Modificador de fluxo (auxiliar de processamento) base acrílico KaneAce[®] PA-40

Fornecido pela Kaneka Corporation, trata-se de um polímero baseado em acrílico cuja formulação é proprietária. Sua composição química é > 98% copolímeros de metilmetacrilato e outros monômeros acrílicos, com teor de monômero residual inferior a 400 ppm.

Modificador de impacto base acrílico KaneAce[®] FM-40

Fornecido pela Kaneka Corporation, trata-se de um polímero baseado em acrílico cuja formulação é proprietária. Sua composição química é > 98% copolímeros de metilmetacrilato e outros monômeros acrílicos, com teor de monômero residual inferior a 400 ppm.

Absorvedor de ultravioleta base benzotriazol Tinuvin[®] P

Fornecido pela Ciba Specialty Chemicals, o Tinuvin[®] P é um pó levemente amarelado, inodoro, de massa molecular igual a 225,25 g.mol⁻¹, ponto de fusão entre 128 a 132°C e solubilidade em água menor que 1 mg.L⁻¹ a 20°C. Sua base química é fenol, 2 – (2H – benzotriazol – 2 – il) – 4 – metil (CIBA-GEIGY, 1994). É recomendado pelo fabricante para a estabilização à luz de uma série de polímeros, dentre os quais o PVC.

ANEXO B – METODOLOGIA UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE REFORÇO NO COMPÓSITO

A fração volumétrica de fibra de madeira foi determinada indiretamente em cada uma das formulações de compósito lignocelulósico utilizando-se de um processo de aproximação pelo peso específico.

Considere-se um compósito ou material constituído por dois componentes quaisquer. Considerando-se que os volumes individuais de cada um dos componentes individuais é mantido, ou seja, não existe interpenetração das fases, a densidade de massa do material compósito é função da composição do mesmo, ou seja, das frações em massa dos dois componentes incorporados, tal como mostrado na eq. (A1).

$$\frac{1}{\rho_c} = \frac{P_m}{\rho_m} + \frac{P_f}{\rho_f} \quad (A1)$$

Onde ρ_c é a densidade de massa do compósito, P_m e P_f são as frações mássicas da matriz e do reforço, respectivamente, e ρ_m e ρ_f são as densidades de massa da matriz e do reforço, respectivamente.

A densidade de massa do reforço, neste caso, é de difícil determinação, uma vez que as fibras lignocelulósicas, apesar de constituídas das mesmas substâncias que a madeira que as originaram, não possuem mais a mesma estrutura desta última, sendo errôneo considerar que a densidade das fibras é a mesma que a da madeira. Além do mais, existe a questão, no presente caso, da mistura de dois tipos de madeiras diferentes, sem que exista noção da proporção entre ambas.

Porém, uma vez conhecida a densidade de massa do compósito, como é o caso, e as frações mássicas da matriz e do reforço, a eq. (A1) pode ser rearranjada, de forma a determinar-se o valor da densidade de massa do reforço, tal como mostrado na eq. (A2).

$$\frac{1}{\rho_f} = \frac{1}{P_f} \left(\frac{1}{\rho_c} - \frac{P_m}{\rho_m} \right) \quad (A2)$$

Uma vez conhecida a densidade de massa do reforço pode-se determinar sua fração volumétrica ϕ_f aplicando-se a eq. (A3).

$$\phi_f = \frac{V_f}{V_m + V_f} = \frac{\frac{P_f}{\rho_f}}{\frac{P_m}{\rho_m} + \frac{P_f}{\rho_f}} \quad (A3)$$

Os resultados completos para cada um dos compósitos lignocelulósicos foram:

M04C – Struktol

| Composto | P _f | Densidade teórica da fibra [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] | ϕ _f |
|----------|----------------|--|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|----------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| M10AS | 10% | 1,059 | 1,076 | 1,056 | 1,064 | 0,012 | 0,124 |
| M20AS | 20% | 1,055 | 1,056 | 1,036 | 1,049 | 0,013 | 0,243 |
| M30AS | 30% | 1,083 | 1,067 | 1,086 | 1,078 | 0,011 | 0,349 |
| M40AS | 40% | 1,120 | 1,123 | 1,119 | 1,121 | 0,002 | 0,445 |
| M50AS | 50% | 1,158 | 1,157 | 1,154 | 1,156 | 0,002 | 0,539 |
| M60AS | 60% | 1,172 | 1,182 | 1,186 | 1,180 | 0,009 | 0,632 |

Densidade de massa: M04C – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _f | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] | ϕ _f |
|----------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|----------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| M10AT | 10% | 1,136 | 1,115 | 1,080 | 1,110 | 0,032 | 0,119 |
| M20AT | 20% | 1,063 | 1,106 | 1,093 | 1,087 | 0,025 | 0,237 |
| M30AT | 30% | 1,053 | 1,070 | 1,076 | 1,067 | 0,013 | 0,352 |
| M40AT | 40% | 1,127 | 1,116 | 1,114 | 1,119 | 0,008 | 0,446 |
| M50AT | 50% | 1,152 | 1,125 | 1,158 | 1,145 | 0,020 | 0,541 |
| M60AT | 60% | 1,157 | 1,165 | 1,147 | 1,156 | 0,010 | 0,636 |

Densidade de massa: M10045 – Struktol

| Composto | P _r | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] | φ _r |
|----------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|----------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| M10BS | 10% | 1,346 | 1,331 | 1,244 | 1,307 | 0,055 | 0,062 |
| M20BS | 20% | 1,358 | 1,347 | 1,326 | 1,344 | 0,017 | 0,019 |
| M30BS | 30% | 1,341 | 1,329 | 1,327 | 1,332 | 0,008 | 0,009 |
| M40BS | 40% | 1,368 | 1,346 | 1,356 | 1,357 | 0,011 | 0,013 |

Densidade de massa: M10045 – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _r | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] | φ _r |
|----------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|----------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| M10BS | 10% | 1,424 | 1,376 | 1,381 | 1,394 | 0,027 | 0,030 |
| M20BS | 20% | 1,379 | 1,337 | 1,369 | 1,362 | 0,022 | 0,025 |
| M30BS | 30% | 1,339 | 1,330 | 1,331 | 1,333 | 0,005 | 0,005 |
| M40BS | 40% | 1,330 | 1,339 | 1,338 | 1,336 | 0,005 | 0,006 |

ANEXO C – DETALHAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Resultados da caracterização do resíduo de Pinus

Avaliação granulométrica: Resíduo Pinhopó M04C

| Malha [mesh] | Abertura [μm] | Amostra 1 [%] | Amostra 2 [%] | Amostra 3 [%] | Média [%] | Desvio [%] | IC 95% [%] |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------|------------|------------|
| M - 35 | 500 | 0,21 | 0,40 | 0,40 | 0,34 | 0,11 | 0,12 |
| M - 45 | 350 | 47,34 | 44,63 | 44,02 | 45,33 | 1,77 | 2,00 |
| M - 60 | 250 | 38,58 | 40,70 | 41,27 | 40,18 | 1,42 | 1,60 |
| M - 80 | 177 | 9,84 | 10,60 | 10,65 | 10,36 | 0,45 | 0,51 |
| M - 100 | 149 | 3,29 | 2,86 | 2,87 | 3,00 | 0,25 | 0,28 |
| Fundo | - | 0,74 | 0,82 | 0,79 | 0,78 | 0,04 | 0,05 |

Avaliação granulométrica: Resíduo Pinhopó M10045

| Malha [mesh] | Abertura [μm] | Amostra 1 [%] | Amostra 2 [%] | Amostra 3 [%] | Média [%] | Desvio [%] | IC 95% [%] |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------|------------|------------|
| M - 40 | 420 | 0,04 | 0,00 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,03 |
| M - 50 | 297 | 0,06 | 0,04 | 0,04 | 0,05 | 0,01 | 0,01 |
| M - 60 | 250 | 0,97 | 0,25 | 0,06 | 0,43 | 0,48 | 0,55 |
| M - 70 | 210 | 4,31 | 2,59 | 3,60 | 3,50 | 0,87 | 0,98 |
| M - 80 | 177 | 10,33 | 4,92 | 5,09 | 6,78 | 3,08 | 3,48 |
| M - 100 | 149 | 10,77 | 9,73 | 14,25 | 11,59 | 2,37 | 2,68 |
| M - 140 | 105 | 47,77 | 51,32 | 41,67 | 46,92 | 4,88 | 5,52 |
| M - 200 | 74 | 23,46 | 28,35 | 30,27 | 27,36 | 3,51 | 3,98 |
| Fundo | - | 2,28 | 2,80 | 4,97 | 3,35 | 1,43 | 1,62 |

Resíduo Pinhopó M04C – Resultado da avaliação no *software* Minitab®

| Percentil | Amostra 1 [μm] | Amostra 2 [μm] | Amostra 3 [μm] | Média [μm] | Desvio [μm] | IC 95% [μm] |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1,0 | 137,6 | 137,4 | 137,5 | 137,5 | 0,1 | 0,1 |
| 2,0 | 155,3 | 154,8 | 154,9 | 155,0 | 0,2 | 0,3 |
| 3,0 | 166,5 | 165,9 | 165,9 | 166,1 | 0,3 | 0,4 |
| 4,0 | 174,9 | 174,2 | 174,2 | 174,4 | 0,4 | 0,5 |
| 5,0 | 181,8 | 181,0 | 181,0 | 181,2 | 0,5 | 0,6 |
| 6,0 | 187,7 | 186,7 | 186,7 | 187,0 | 0,5 | 0,6 |
| 7,0 | 192,8 | 191,8 | 191,7 | 192,1 | 0,6 | 0,7 |
| 8,0 | 197,4 | 196,3 | 196,2 | 196,6 | 0,6 | 0,7 |
| 9,0 | 201,5 | 200,4 | 200,3 | 200,8 | 0,7 | 0,8 |
| 10,0 | 205,4 | 204,2 | 204,1 | 204,6 | 0,7 | 0,8 |
| 20,0 | 233,9 | 232,3 | 232,1 | 232,8 | 1,0 | 1,1 |
| 25,0 | 244,8 | 243,0 | 242,8 | 243,5 | 1,1 | 1,2 |
| 30,0 | 254,5 | 252,6 | 252,3 | 253,2 | 1,2 | 1,4 |
| 40,0 | 272,1 | 269,9 | 269,6 | 270,6 | 1,4 | 1,5 |
| 50,0 | 288,6 | 286,1 | 285,8 | 286,8 | 1,5 | 1,7 |
| 60,0 | 305,0 | 302,3 | 301,9 | 303,1 | 1,7 | 1,9 |
| 70,0 | 322,6 | 319,7 | 319,2 | 320,5 | 1,9 | 2,1 |
| 75,0 | 332,3 | 329,3 | 328,7 | 330,1 | 1,9 | 2,2 |
| 80,0 | 343,2 | 339,9 | 339,4 | 340,8 | 2,1 | 2,3 |
| 90,0 | 371,7 | 368,1 | 367,4 | 369,1 | 2,3 | 2,6 |
| 91,0 | 375,6 | 371,9 | 371,2 | 372,9 | 2,4 | 2,7 |
| 92,0 | 379,7 | 376,0 | 375,3 | 377,0 | 2,4 | 2,7 |
| 93,0 | 384,3 | 380,5 | 379,8 | 381,5 | 2,5 | 2,8 |
| 94,0 | 389,5 | 385,5 | 384,8 | 386,6 | 2,5 | 2,8 |
| 95,0 | 395,3 | 391,3 | 390,6 | 392,4 | 2,6 | 2,9 |
| 96,0 | 402,2 | 398,1 | 397,3 | 399,2 | 2,6 | 3,0 |
| 97,0 | 410,6 | 406,4 | 405,6 | 407,5 | 2,7 | 3,1 |
| 98,0 | 421,8 | 417,4 | 416,6 | 418,6 | 2,8 | 3,2 |
| 99,0 | 439,5 | 434,9 | 434,0 | 436,1 | 3,0 | 3,4 |
| 99,9 | 489,1 | 483,7 | 482,6 | 485,2 | 3,5 | 3,9 |

Resíduo Pinhopó M10045 – Resultado da avaliação no *software* Minitab®

| Percentil | Amostra 1 [μm] | Amostra 2 [μm] | Amostra 3 [μm] | Média [μm] | Desvio [μm] | IC 95% [μm] |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1,0 | 27,4 | 34,1 | 34,1 | 31,9 | 3,8 | 4,3 |
| 2,0 | 37,6 | 42,4 | 42,4 | 40,8 | 2,8 | 3,1 |
| 3,0 | 44,1 | 47,7 | 47,7 | 46,5 | 2,1 | 2,4 |
| 4,0 | 48,9 | 51,7 | 51,7 | 50,8 | 1,6 | 1,8 |
| 5,0 | 52,9 | 54,9 | 54,9 | 54,2 | 1,2 | 1,4 |
| 6,0 | 56,2 | 57,7 | 57,7 | 57,2 | 0,8 | 1,0 |
| 7,0 | 59,2 | 60,1 | 60,1 | 59,8 | 0,5 | 0,6 |
| 8,0 | 61,8 | 62,3 | 62,3 | 62,1 | 0,3 | 0,3 |
| 9,0 | 64,2 | 64,2 | 64,2 | 64,2 | 0,0 | 0,0 |
| 10,0 | 66,4 | 66,1 | 66,1 | 66,2 | 0,2 | 0,2 |
| 20,0 | 82,8 | 79,5 | 79,5 | 80,6 | 1,9 | 2,2 |
| 25,0 | 89,1 | 84,6 | 84,6 | 86,1 | 2,6 | 2,9 |
| 30,0 | 94,7 | 89,2 | 89,2 | 91,0 | 3,1 | 3,6 |
| 40,0 | 104,8 | 97,5 | 97,5 | 99,9 | 4,2 | 4,7 |
| 50,0 | 114,2 | 105,3 | 105,3 | 108,3 | 5,2 | 5,8 |
| 60,0 | 123,7 | 113,0 | 113,0 | 116,6 | 6,1 | 7,0 |
| 70,0 | 133,8 | 121,3 | 121,3 | 125,5 | 7,2 | 8,1 |
| 75,0 | 139,4 | 125,9 | 125,9 | 130,4 | 7,8 | 8,8 |
| 80,0 | 145,6 | 131,0 | 131,0 | 135,9 | 8,4 | 9,5 |
| 90,0 | 162,0 | 144,5 | 144,5 | 150,3 | 10,1 | 11,5 |
| 91,0 | 164,2 | 146,3 | 146,3 | 152,3 | 10,3 | 11,7 |
| 92,0 | 166,6 | 148,3 | 148,3 | 154,4 | 10,6 | 12,0 |
| 93,0 | 169,3 | 150,4 | 150,4 | 156,7 | 10,9 | 12,3 |
| 94,0 | 172,2 | 152,9 | 152,9 | 159,3 | 11,2 | 12,6 |
| 95,0 | 175,6 | 155,6 | 155,6 | 162,3 | 11,5 | 13,0 |
| 96,0 | 179,5 | 158,9 | 158,9 | 165,7 | 11,9 | 13,5 |
| 97,0 | 184,4 | 162,8 | 162,8 | 170,0 | 12,4 | 14,1 |
| 98,0 | 190,8 | 168,1 | 168,1 | 175,7 | 13,1 | 14,8 |
| 99,0 | 201,0 | 176,5 | 176,5 | 184,7 | 14,2 | 16,0 |
| 99,9 | 229,5 | 199,9 | 199,9 | 209,7 | 17,1 | 19,4 |
| 99,99 | 253,0 | 219,1 | 219,1 | 230,4 | 19,5 | 22,1 |
| 99,999 | 273,3 | 235,8 | 235,8 | 248,3 | 21,7 | 24,5 |
| 99,9999 | 291,5 | 250,8 | 250,8 | 264,3 | 23,5 | 26,6 |
| 99,99999 | 308,2 | 264,4 | 264,4 | 279,0 | 25,3 | 28,6 |
| 99,999999 | 323,6 | 277,0 | 277,0 | 292,5 | 26,9 | 30,4 |
| 99,9999999 | 338,0 | 288,8 | 288,8 | 305,2 | 28,4 | 32,1 |
| 99,99999999 | 351,5 | 300,0 | 300,0 | 317,1 | 29,8 | 33,7 |
| 99,999999999 | 364,4 | 310,5 | 310,5 | 328,5 | 31,1 | 35,2 |

Resíduo Pinhopó M04C – Resultado da avaliação via granulometria a laser

| x_0 [μm] | Q3 [%] | x_m [μm] | q3 |
|-------------------------|--------|-------------------------|------|
| 0,1 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |
| 4,5 | 0,14 | 1,50 | 0,00 |
| 5,5 | 0,16 | 4,97 | 0,00 |
| 6,5 | 0,17 | 5,98 | 0,00 |
| 7,5 | 0,18 | 6,98 | 0,00 |
| 9,0 | 0,20 | 8,22 | 0,00 |
| 11,0 | 0,22 | 9,95 | 0,00 |
| 13,0 | 0,26 | 11,96 | 0,01 |
| 15,5 | 0,32 | 14,20 | 0,01 |
| 18,5 | 0,38 | 16,93 | 0,01 |
| 21,5 | 0,46 | 19,94 | 0,01 |
| 25,0 | 0,56 | 23,18 | 0,02 |
| 30,0 | 0,69 | 27,39 | 0,02 |
| 37,5 | 0,80 | 33,54 | 0,01 |
| 45,0 | 0,81 | 41,08 | 0,00 |
| 52,5 | 0,81 | 48,61 | 0,00 |
| 62,5 | 0,86 | 57,28 | 0,01 |
| 75,0 | 1,32 | 68,47 | 0,06 |
| 90,0 | 2,44 | 82,16 | 0,14 |
| 105,0 | 3,34 | 97,21 | 0,13 |
| 125,0 | 3,84 | 114,56 | 0,07 |
| 150,0 | 3,91 | 136,93 | 0,01 |
| 180,0 | 4,16 | 164,32 | 0,03 |
| 215,0 | 5,00 | 196,72 | 0,11 |
| 255,0 | 6,70 | 234,15 | 0,23 |
| 305,0 | 10,90 | 278,88 | 0,54 |
| 365,0 | 22,84 | 333,65 | 1,53 |
| 435,0 | 55,50 | 398,47 | 4,29 |
| 515,0 | 93,98 | 473,31 | 5,25 |
| 615,0 | 100,00 | 562,78 | 0,78 |
| 735,0 | 100,00 | 672,33 | 0,00 |
| 875,0 | 100,00 | 801,95 | 0,00 |

Resíduo Pinhopó M10045 – Resultado da avaliação via granulometria a laser

| x_0 [μm] | Q3 [%] | x_m [μm] | q3 |
|-------------------------|--------|-------------------------|------|
| 0,1 | 0,00 | 0,10 | 0,00 |
| 0,9 | 1,41 | 0,67 | 0,06 |
| 1,1 | 1,97 | 0,99 | 0,06 |
| 1,3 | 2,46 | 1,20 | 0,07 |
| 1,5 | 2,88 | 1,40 | 0,07 |
| 1,8 | 3,42 | 1,64 | 0,07 |
| 2,2 | 3,99 | 1,99 | 0,07 |
| 2,6 | 4,46 | 2,39 | 0,06 |
| 3,1 | 4,93 | 2,84 | 0,06 |
| 3,7 | 5,39 | 3,39 | 0,06 |
| 4,3 | 5,79 | 3,99 | 0,06 |
| 5,0 | 6,23 | 4,64 | 0,07 |
| 6,0 | 6,87 | 5,48 | 0,08 |
| 7,5 | 7,90 | 6,71 | 0,11 |
| 9,0 | 9,05 | 8,22 | 0,14 |
| 10,5 | 10,29 | 9,72 | 0,19 |
| 12,5 | 12,18 | 11,46 | 0,25 |
| 15,0 | 14,99 | 13,69 | 0,35 |
| 18,0 | 18,83 | 16,43 | 0,49 |
| 21,0 | 22,99 | 19,44 | 0,62 |
| 25,0 | 28,79 | 22,91 | 0,77 |
| 30,0 | 36,33 | 27,39 | 0,95 |
| 36,0 | 45,66 | 32,86 | 1,18 |
| 43,0 | 56,61 | 39,34 | 1,42 |
| 51,0 | 68,63 | 46,83 | 1,62 |
| 61,0 | 81,76 | 55,78 | 1,69 |
| 73,0 | 92,83 | 66,73 | 1,42 |
| 87,0 | 98,80 | 79,69 | 0,78 |
| 103,0 | 100,00 | 94,66 | 0,16 |
| 123,0 | 100,00 | 112,56 | 0,00 |
| 147,0 | 100,00 | 134,47 | 0,00 |
| 175,0 | 100,00 | 160,39 | 0,00 |

Determinação do teor de umidade – Resíduo Pinhopó M04C

| Amostra | Medidas [%] | | | Média [%] | Desvio [%] | IC [%] |
|---|-------------|-------|-------|-----------|------------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | | | |
| Resíduo M04C original | 9,039 | 9,093 | 9,421 | 9,184 | 0,207 | 0,234 |
| M04C + 1,5% Struktol TPW0012 | 1,565 | 1,591 | 1,552 | 1,569 | 0,020 | 0,022 |
| M04C + 1,5% Struktol TPW0012 + 1,0% Lica 38 | 1,871 | 1,714 | 1,753 | 1,779 | 0,082 | 0,093 |

Determinação do teor de umidade – Resíduo Pinhopó M10045

| Amostra | Medidas [%] | | | Média [%] | Desvio [%] | IC [%] |
|---|-------------|-------|-------|-----------|------------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | | | |
| Resíduo M10045 original | 7,620 | 8,239 | 8,097 | 7,985 | 0,324 | 0,367 |
| M10045 + 1,5% Struktol TPW0012 | 1,452 | 1,292 | 1,423 | 1,389 | 0,085 | 0,097 |
| M10045 + 1,5% Struktol TPW0012 + 1,0% Lica 38 | 1,458 | 1,325 | 1,463 | 1,415 | 0,078 | 0,089 |

Determinação da densidade aparente

| Amostra | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | Desvio [g.cm ⁻³] | IC [g.cm ⁻³] |
|----------------|-------------------------------|--------|--------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | | | |
| Resíduo M04C | 0,2437 | 0,2487 | 0,2519 | 0,2481 | 0,0041 | 0,0047 |
| Resíduo M10045 | 0,1400 | 0,1470 | 0,1443 | 0,1438 | 0,0035 | 0,0040 |

Resultados da avaliação das propriedades dos compostos em pó

Densidade aparente: M04C – Struktol

| Composto | P _f | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | Desvio [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] |
|------------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 0,6484 | 0,6436 | 0,6454 | 0,6458 | 0,0024 | 0,0027 |
| M10AS | 10% | 0,5841 | 0,5877 | 0,5888 | 0,5869 | 0,0025 | 0,0028 |
| M20AS | 20% | 0,5630 | 0,5617 | 0,5640 | 0,5629 | 0,0012 | 0,0013 |
| M30AS | 30% | 0,5145 | 0,5227 | 0,5295 | 0,5222 | 0,0075 | 0,0085 |
| M40AS | 40% | 0,4956 | 0,5027 | 0,4980 | 0,4988 | 0,0036 | 0,0041 |
| M50AS | 50% | 0,4607 | 0,4643 | 0,4667 | 0,4639 | 0,0030 | 0,0034 |
| M60AS | 60% | 0,4372 | 0,4394 | 0,4369 | 0,4378 | 0,0014 | 0,0015 |

Densidade aparente: M04C – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _f | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | Desvio [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] |
|------------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 0,6484 | 0,6436 | 0,6454 | 0,6458 | 0,0024 | 0,0027 |
| M10AT | 10% | 0,6042 | 0,6049 | 0,6040 | 0,6044 | 0,0005 | 0,0005 |
| M20AT | 20% | 0,5618 | 0,5619 | 0,5615 | 0,5617 | 0,0002 | 0,0002 |
| M30AT | 30% | 0,5156 | 0,5124 | 0,5118 | 0,5133 | 0,0020 | 0,0023 |
| M40AT | 40% | 0,4741 | 0,4787 | 0,4790 | 0,4773 | 0,0027 | 0,0031 |
| M50AT | 50% | 0,4478 | 0,4490 | 0,4489 | 0,4486 | 0,0007 | 0,0008 |
| M60AT | 60% | 0,4264 | 0,4254 | 0,4288 | 0,4269 | 0,0017 | 0,0020 |

Densidade aparente: M10045 – Struktol

| Composto | P _f | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | Desvio [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] |
|------------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 0,6484 | 0,6436 | 0,6454 | 0,6458 | 0,0024 | 0,0027 |
| M10BS | 10% | 0,5696 | 0,5702 | 0,5698 | 0,5699 | 0,0003 | 0,0003 |
| M20BS | 20% | 0,5117 | 0,5129 | 0,5138 | 0,5128 | 0,0011 | 0,0012 |
| M30BS | 30% | 0,4720 | 0,4689 | 0,4671 | 0,4693 | 0,0025 | 0,0028 |
| M40BS | 40% | 0,4311 | 0,4202 | 0,4169 | 0,4227 | 0,0074 | 0,0084 |
| M50BS | 50% | 0,3688 | 0,3629 | 0,3715 | 0,3677 | 0,0044 | 0,0050 |
| M60BS | 60% | 0,3343 | 0,3265 | 0,3338 | 0,3315 | 0,0044 | 0,0049 |

Densidade aparente: M10045 – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _r | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | Desvio [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] |
|------------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 0,6484 | 0,6436 | 0,6454 | 0,6458 | 0,0024 | 0,0027 |
| M10BT | 10% | 0,5722 | 0,5717 | 0,5729 | 0,5723 | 0,0006 | 0,0007 |
| M20BT | 20% | 0,5034 | 0,5007 | 0,5069 | 0,5037 | 0,0031 | 0,0035 |
| M30BT | 30% | 0,4368 | 0,4339 | 0,4327 | 0,4345 | 0,0021 | 0,0024 |
| M40BT | 40% | 0,3828 | 0,3826 | 0,3816 | 0,3823 | 0,0006 | 0,0007 |
| M50BT | 50% | 0,3092 | 0,3084 | 0,3104 | 0,3093 | 0,0010 | 0,0011 |
| M60BT | 60% | 0,2596 | 0,2607 | 0,2594 | 0,2599 | 0,0007 | 0,0008 |

Fluxo seco: M04C – Struktol

| Composto | P _r | Medidas [s] | | | Média [s] | Desvio [s] | IC 95% [s] |
|------------|----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 10,04 | 10,56 | 10,34 | 10,31 | 0,26 | 0,30 |
| M10AS | 10% | 10,73 | 10,74 | 10,37 | 10,61 | 0,21 | 0,24 |
| M20AS | 20% | 11,20 | 11,22 | 11,10 | 11,17 | 0,06 | 0,07 |
| M30AS | 30% | 11,53 | 11,20 | 11,33 | 11,35 | 0,17 | 0,19 |
| M40AS | 40% | 12,56 | 12,14 | 12,24 | 12,31 | 0,22 | 0,25 |
| M50AS | 50% | 12,17 | 12,56 | 12,40 | 12,38 | 0,20 | 0,22 |
| M60AS | 60% | 12,11 | 12,43 | 12,65 | 12,40 | 0,27 | 0,31 |

Fluxo seco: M04C – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _r | Medidas [s] | | | Média [s] | Desvio [s] | IC 95% [s] |
|------------|----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 10,04 | 10,56 | 10,34 | 10,31 | 0,26 | 0,30 |
| M10AT | 10% | 10,64 | 10,00 | 10,80 | 10,48 | 0,42 | 0,48 |
| M20AT | 20% | 10,97 | 10,42 | 11,07 | 10,82 | 0,35 | 0,40 |
| M30AT | 30% | 10,87 | 11,23 | 10,90 | 11,00 | 0,20 | 0,23 |
| M40AT | 40% | 11,53 | 11,46 | 11,53 | 11,51 | 0,04 | 0,05 |
| M50AT | 50% | 11,84 | 11,47 | 11,53 | 11,61 | 0,20 | 0,22 |
| M60AT | 60% | 12,51 | 12,11 | 12,30 | 12,31 | 0,20 | 0,23 |

Fluxo seco: M10045 – Struktol

| Composto | P _f | Medidas [s] | | | Média [s] | Desvio [s] | IC 95% [s] |
|------------|----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 10,04 | 10,56 | 10,34 | 10,31 | 0,26 | 0,30 |
| M10BS | 10% | 15,96 | 15,01 | 15,26 | 15,41 | 0,49 | 0,56 |
| M20BS | 20% | 15,62 | 15,21 | 16,87 | 15,90 | 0,86 | 0,98 |
| M30BS | 30% | 17,50 | 18,04 | 17,00 | 17,51 | 0,52 | 0,59 |
| M40BS | 40% | - | - | - | - | - | - |
| M50BS | 50% | - | - | - | - | - | - |
| M60BS | 60% | - | - | - | - | - | - |

Fluxo seco: M10045 – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _f | Medidas [s] | | | Média [s] | Desvio [s] | IC 95% [s] |
|------------|----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 10,04 | 10,56 | 10,34 | 10,31 | 0,26 | 0,30 |
| M10BT | 10% | 16,93 | 16,21 | 16,23 | 16,46 | 0,41 | 0,46 |
| M20BT | 20% | - | - | - | - | - | - |
| M30BT | 30% | - | - | - | - | - | - |
| M40BT | 40% | - | - | - | - | - | - |
| M50BT | 50% | - | - | - | - | - | - |
| M60BT | 60% | - | - | - | - | - | - |

Resultados da avaliação da processabilidade

Formulação: M04C – P_f = 10% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,47 | 144,1 | 0,71 | 153,8 | 17,310 | 5,02E+04 | 0,24 |
| 2 | 0,47 | 143,8 | 0,94 | 160,5 | 14,070 | 6,08E+04 | 0,47 |
| 3 | 0,58 | 149,4 | 0,86 | 158,6 | 12,920 | 5,38E+04 | 0,28 |
| Média | 0,51 | 145,8 | 0,84 | 157,6 | 14,767 | 5,49E+04 | 0,33 |
| Desvio | 0,06 | 3,2 | 0,12 | 3,5 | 2,276 | 5,40E+03 | 0,12 |
| IC 95% | 0,07 | 3,6 | 0,13 | 3,9 | 2,576 | 6,11E+03 | 0,14 |

Formulação: M04C – P_f = 20% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,58 | 149,9 | 2,24 | 178,0 | 3,398 | 1,12E+05 | 1,66 |
| 2 | 0,61 | 150,3 | 2,56 | 180,1 | 2,514 | 1,24E+05 | 1,95 |
| 3 | 0,68 | 152,7 | 2,57 | 179,8 | 3,498 | 1,23E+05 | 1,89 |
| Média | 0,62 | 151,0 | 2,46 | 179,3 | 3,137 | 1,20E+05 | 1,83 |
| Desvio | 0,05 | 1,5 | 0,19 | 1,1 | 0,542 | 6,59E+03 | 0,15 |
| IC 95% | 0,06 | 1,7 | 0,21 | 1,3 | 0,613 | 7,46E+03 | 0,17 |

Formulação: M04C – P_f = 30% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 1,48 | 165,0 | 4,81 | 183,3 | 2,251 | 1,88E+05 | 3,33 |
| 2 | 1,05 | 165,1 | 4,17 | 184,5 | 1,994 | 1,62E+05 | 3,12 |
| 3 | 1,34 | 165,6 | 4,66 | 184,0 | 2,121 | 1,76E+05 | 3,32 |
| Média | 1,29 | 165,2 | 4,55 | 183,9 | 2,122 | 1,75E+05 | 3,26 |
| Desvio | 0,22 | 0,3 | 0,33 | 0,6 | 0,129 | 1,30E+04 | 0,12 |
| IC 95% | 0,25 | 0,4 | 0,38 | 0,7 | 0,145 | 1,47E+04 | 0,13 |

Formulação: M04C – P_f = 40% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 1,49 | 167,8 | 4,78 | 182,5 | 1,630 | 1,80E+05 | 3,29 |
| 2 | 1,26 | 167,2 | 4,65 | 183,5 | 1,701 | 1,79E+05 | 3,39 |
| 3 | 1,41 | 167,8 | 5,04 | 183,6 | 1,490 | 1,86E+05 | 3,63 |
| Média | 1,39 | 167,6 | 4,82 | 183,2 | 1,607 | 1,82E+05 | 3,44 |
| Desvio | 0,12 | 0,3 | 0,20 | 0,6 | 0,107 | 3,85E+03 | 0,17 |
| IC 95% | 0,13 | 0,4 | 0,22 | 0,7 | 0,121 | 4,35E+03 | 0,20 |

Formulação: M04C – P_f = 50% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 1,86 | 170,8 | 6,42 | 182,7 | 0,632 | 1,57E+05 | 4,56 |
| 2 | 2,07 | 173,1 | 6,98 | 183,8 | 0,564 | 1,65E+05 | 4,91 |
| 3 | 2,08 | 173,7 | 6,80 | 184,0 | 0,672 | 1,41E+05 | 4,72 |
| Média | 2,00 | 172,5 | 6,73 | 183,5 | 0,622 | 1,54E+05 | 4,73 |
| Desvio | 0,12 | 1,5 | 0,29 | 0,7 | 0,055 | 1,18E+04 | 0,18 |
| IC 95% | 0,14 | 1,7 | 0,32 | 0,8 | 0,062 | 1,34E+04 | 0,20 |

Formulação: M04C – P_f = 60% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|--------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 4,04 | 177,6 | 12,18 | 183,8 | 0,250 | 1,68E+05 | 8,14 |
| 2 | 4,62 | 178,5 | 11,50 | 183,6 | 0,170 | 1,61E+05 | 6,88 |
| 3 | 4,00 | 178,5 | 12,22 | 184,4 | 0,183 | 1,55E+05 | 8,22 |
| Média | 4,22 | 178,2 | 11,97 | 183,9 | 0,201 | 1,62E+05 | 7,75 |
| Desvio | 0,35 | 0,5 | 0,40 | 0,4 | 0,043 | 6,60E+03 | 0,75 |
| IC 95% | 0,39 | 0,6 | 0,46 | 0,5 | 0,049 | 7,47E+03 | 0,85 |

Formulação: M04C – P_f = 10% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,40 | 138,5 | 0,85 | 157,0 | 15,590 | 5,49E+04 | 0,45 |
| 2 | 0,35 | 135,3 | 0,52 | 143,2 | 15,290 | 4,04E+04 | 0,17 |
| 3 | 0,40 | 136,7 | 0,91 | 157,8 | 12,150 | 6,18E+04 | 0,51 |
| Média | 0,38 | 136,8 | 0,76 | 152,7 | 14,343 | 5,24E+04 | 0,38 |
| Desvio | 0,03 | 1,6 | 0,21 | 8,2 | 1,905 | 1,09E+04 | 0,18 |
| IC 95% | 0,03 | 1,8 | 0,24 | 9,3 | 2,156 | 1,23E+04 | 0,21 |

Formulação: M04C – P_f = 20% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,57 | 148,6 | 2,88 | 179,5 | 3,317 | 1,27E+05 | 2,31 |
| 2 | 0,69 | 154,4 | 2,54 | 179,4 | 3,016 | 1,16E+05 | 1,85 |
| 3 | 0,83 | 157,5 | 2,77 | 180,0 | 3,264 | 1,29E+05 | 1,94 |
| Média | 0,70 | 153,5 | 2,73 | 179,6 | 3,199 | 1,24E+05 | 2,03 |
| Desvio | 0,13 | 4,5 | 0,17 | 0,3 | 0,161 | 6,93E+03 | 0,24 |
| IC 95% | 0,15 | 5,1 | 0,20 | 0,4 | 0,182 | 7,84E+03 | 0,28 |

Formulação: M04C – P_f = 30% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,85 | 158,0 | 5,26 | 185,0 | 2,946 | 1,87E+05 | 4,41 |
| 2 | 1,15 | 165,4 | 5,58 | 186,1 | 2,731 | 1,96E+05 | 4,43 |
| 3 | 0,66 | 154,0 | 5,05 | 185,1 | 2,941 | 1,76E+05 | 4,39 |
| Média | 0,89 | 159,1 | 5,30 | 185,4 | 2,873 | 1,87E+05 | 4,41 |
| Desvio | 0,25 | 5,8 | 0,27 | 0,6 | 0,123 | 9,83E+03 | 0,02 |
| IC 95% | 0,28 | 6,5 | 0,30 | 0,7 | 0,139 | 1,11E+04 | 0,02 |

Formulação: M04C – P_f = 40% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 1,34 | 166,2 | 6,78 | 185,0 | 2,080 | 1,66E+05 | 5,44 |
| 2 | 1,47 | 167,5 | 6,72 | 184,4 | 2,039 | 1,59E+05 | 5,25 |
| 3 | 1,30 | 166,5 | 5,78 | 184,8 | 2,438 | 1,40E+05 | 4,48 |
| Média | 1,37 | 166,7 | 6,43 | 184,7 | 2,186 | 1,55E+05 | 5,06 |
| Desvio | 0,09 | 0,7 | 0,56 | 0,3 | 0,219 | 1,38E+04 | 0,51 |
| IC 95% | 0,10 | 0,8 | 0,63 | 0,3 | 0,248 | 1,56E+04 | 0,58 |

Formulação: M04C – P_f = 50% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|--------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 3,77 | 175,4 | 11,74 | 184,9 | 0,937 | 1,75E+05 | 7,97 |
| 2 | 2,53 | 173,7 | 12,11 | 185,6 | 0,927 | 1,70E+05 | 9,58 |
| 3 | 3,37 | 176,4 | 12,22 | 185,4 | 0,812 | 1,61E+05 | 8,85 |
| Média | 3,22 | 175,2 | 12,02 | 185,3 | 0,892 | 1,69E+05 | 8,80 |
| Desvio | 0,63 | 1,4 | 0,25 | 0,4 | 0,070 | 7,40E+03 | 0,81 |
| IC 95% | 0,72 | 1,5 | 0,28 | 0,4 | 0,079 | 8,37E+03 | 0,91 |

Formulação: M04C – P_f = 60% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|--------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 6,18 | 179,9 | 14,66 | 183,7 | 0,170 | 1,36E+05 | 8,48 |
| 2 | 6,02 | 178,8 | 14,15 | 182,9 | 0,187 | 1,32E+05 | 8,13 |
| 3 | 4,28 | 178,2 | 13,87 | 183,7 | 0,183 | 1,24E+05 | 9,59 |
| Média | 5,49 | 179,0 | 14,23 | 183,4 | 0,180 | 1,31E+05 | 8,73 |
| Desvio | 1,05 | 0,9 | 0,40 | 0,5 | 0,009 | 5,78E+03 | 0,76 |
| IC 95% | 1,19 | 1,0 | 0,45 | 0,5 | 0,010 | 6,55E+03 | 0,86 |

Formulação: M10045 – P_f = 10% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,57 | 147,6 | 1,17 | 164,7 | 11,400 | 6,11E+04 | 0,60 |
| 2 | 0,55 | 147,0 | 1,10 | 164,0 | 10,360 | 5,65E+04 | 0,55 |
| 3 | 0,51 | 145,3 | 1,16 | 165,4 | 9,113 | 5,69E+04 | 0,65 |
| Média | 0,54 | 146,6 | 1,14 | 164,7 | 10,291 | 5,82E+04 | 0,60 |
| Desvio | 0,03 | 1,2 | 0,04 | 0,7 | 1,145 | 2,56E+03 | 0,05 |
| IC 95% | 0,03 | 1,4 | 0,04 | 0,8 | 1,296 | 2,89E+03 | 0,06 |

Formulação: M10045 – P_f = 20% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,64 | 152,8 | 3,15 | 181,4 | 6,324 | 1,22E+05 | 2,51 |
| 2 | 0,69 | 153,4 | 3,10 | 181,3 | 5,610 | 1,20E+05 | 2,41 |
| 3 | 0,65 | 153,0 | 3,17 | 181,6 | 5,932 | 1,25E+05 | 2,52 |
| Média | 0,66 | 153,1 | 3,14 | 181,4 | 5,955 | 1,22E+05 | 2,48 |
| Desvio | 0,03 | 0,3 | 0,04 | 0,2 | 0,358 | 2,50E+03 | 0,06 |
| IC 95% | 0,03 | 0,3 | 0,04 | 0,2 | 0,405 | 2,83E+03 | 0,07 |

Formulação: M10045 – P_f = 30% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,84 | 157,8 | 6,51 | 186,5 | 2,301 | 2,22E+05 | 5,67 |
| 2 | 0,85 | 157,4 | 6,42 | 186,6 | 2,472 | 2,15E+05 | 5,57 |
| 3 | 0,79 | 158,5 | 6,91 | 187,1 | 2,210 | 2,29E+05 | 6,12 |
| Média | 0,83 | 157,9 | 6,61 | 186,7 | 2,328 | 2,22E+05 | 5,79 |
| Desvio | 0,03 | 0,6 | 0,26 | 0,3 | 0,133 | 7,20E+03 | 0,29 |
| IC 95% | 0,04 | 0,6 | 0,30 | 0,4 | 0,151 | 8,15E+03 | 0,33 |

Formulação: M10045 – P_f = 40% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|--------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 1,65 | 169,8 | 11,07 | 186,6 | 1,262 | 2,63E+05 | 9,42 |
| 2 | 1,53 | 169,0 | 11,98 | 186,8 | 1,372 | 2,70E+05 | 10,45 |
| 3 | 1,69 | 164,0 | 11,16 | 185,9 | 1,179 | 2,63E+05 | 9,47 |
| Média | 1,62 | 167,6 | 11,40 | 186,4 | 1,271 | 2,65E+05 | 9,78 |
| Desvio | 0,08 | 3,1 | 0,50 | 0,5 | 0,097 | 3,93E+03 | 0,58 |
| IC 95% | 0,09 | 3,6 | 0,57 | 0,5 | 0,110 | 4,45E+03 | 0,66 |

Formulação: M10045 – P_f = 50% – Struktol

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|--------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 4,37 | 177,1 | 13,85 | 184,1 | 0,334 | 1,26E+05 | 9,48 |
| 2 | 4,81 | 177,6 | 12,70 | 182,4 | 0,214 | 8,00E+04 | 7,89 |
| 3 | 4,57 | 178,4 | 13,94 | 184,5 | 0,263 | 1,27E+05 | 9,37 |
| Média | 4,58 | 177,7 | 13,50 | 183,7 | 0,271 | 1,11E+05 | 8,91 |
| Desvio | 0,22 | 0,7 | 0,69 | 1,1 | 0,060 | 2,67E+04 | 0,89 |
| IC 95% | 0,25 | 0,7 | 0,78 | 1,3 | 0,068 | 3,02E+04 | 1,00 |

Formulação: M10045 – P_f = 10% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,43 | 140,9 | 0,98 | 161,1 | 12,110 | 5,55E+04 | 0,55 |
| 2 | 0,49 | 143,2 | 0,92 | 159,6 | 12,840 | 4,99E+04 | 0,43 |
| 3 | 0,51 | 144,6 | 1,17 | 165,8 | 10,450 | 6,03E+04 | 0,66 |
| Média | 0,48 | 142,9 | 1,02 | 162,2 | 11,800 | 5,52E+04 | 0,55 |
| Desvio | 0,04 | 1,9 | 0,13 | 3,2 | 1,225 | 5,16E+03 | 0,12 |
| IC 95% | 0,05 | 2,1 | 0,15 | 3,7 | 1,386 | 5,84E+03 | 0,13 |

Formulação: M10045 – P_f = 20% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,56 | 147,7 | 3,38 | 181,1 | 5,286 | 1,22E+05 | 2,82 |
| 2 | 0,54 | 147,5 | 3,53 | 181,8 | 4,250 | 1,26E+05 | 2,99 |
| 3 | 0,61 | 149,9 | 3,56 | 182,1 | 4,618 | 1,20E+05 | 2,95 |
| Média | 0,57 | 148,4 | 3,49 | 181,7 | 4,718 | 1,23E+05 | 2,92 |
| Desvio | 0,04 | 1,3 | 0,10 | 0,5 | 0,525 | 2,71E+03 | 0,09 |
| IC 95% | 0,04 | 1,5 | 0,11 | 0,6 | 0,594 | 3,06E+03 | 0,10 |

Formulação: M10045 – P_f = 30% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|-------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 0,70 | 154,9 | 5,40 | 183,6 | 1,752 | 1,33E+05 | 4,70 |
| 2 | 0,92 | 160,1 | 6,09 | 184,4 | 1,575 | 1,46E+05 | 5,17 |
| 3 | 0,87 | 158,4 | 5,34 | 183,7 | 1,813 | 1,36E+05 | 4,47 |
| Média | 0,83 | 157,8 | 5,61 | 183,9 | 1,713 | 1,39E+05 | 4,78 |
| Desvio | 0,12 | 2,7 | 0,42 | 0,4 | 0,124 | 6,82E+03 | 0,36 |
| IC 95% | 0,13 | 3,0 | 0,47 | 0,5 | 0,140 | 7,72E+03 | 0,40 |

Formulação: M10045 – P_f = 40% – Struktol + Organotitanato

| Amostra | Início da gelificação | | Fusão | | | | |
|---------------|-----------------------|------------------|--------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|
| | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Tempo [min] | Temperatura [°C] | Taxa [Nm.min ⁻¹] | Energia [J.kg ⁻¹] | Δtempo [min] |
| 1 | 2,18 | 168,5 | 10,56 | 184,4 | 0,882 | 1,72E+05 | 8,38 |
| 2 | 2,33 | 172,4 | 10,75 | 183,9 | 0,804 | 1,40E+05 | 8,42 |
| 3 | 2,45 | 173,7 | 10,77 | 184,1 | 0,759 | 1,10E+05 | 8,32 |
| Média | 2,32 | 171,5 | 10,69 | 184,1 | 0,815 | 1,41E+05 | 8,37 |
| Desvio | 0,14 | 2,7 | 0,12 | 0,3 | 0,062 | 3,11E+04 | 0,05 |
| IC 95% | 0,15 | 3,1 | 0,13 | 0,3 | 0,070 | 3,51E+04 | 0,06 |

Resultados da avaliação das propriedades das formulações preparadas

Densidade de massa

M04C – Struktol

| Composto | P _f | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | Desvio [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] |
|------------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 1,352 | 1,348 | 1,348 | 1,350 | 0,002 | 0,002 |
| M10AS | 10% | 1,314 | 1,316 | 1,313 | 1,314 | 0,002 | 0,002 |
| M20AS | 20% | 1,278 | 1,279 | 1,273 | 1,276 | 0,003 | 0,004 |
| M30AS | 30% | 1,257 | 1,250 | 1,258 | 1,255 | 0,004 | 0,005 |
| M40AS | 40% | 1,247 | 1,249 | 1,247 | 1,248 | 0,001 | 0,001 |
| M50AS | 50% | 1,247 | 1,246 | 1,244 | 1,245 | 0,001 | 0,001 |
| M60AS | 60% | 1,237 | 1,244 | 1,247 | 1,242 | 0,005 | 0,006 |

M04C – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _f | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | Desvio [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] |
|------------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 1,352 | 1,348 | 1,348 | 1,350 | 0,002 | 0,002 |
| M10AT | 10% | 1,325 | 1,322 | 1,317 | 1,321 | 0,004 | 0,005 |
| M20AT | 20% | 1,281 | 1,293 | 1,289 | 1,287 | 0,006 | 0,007 |
| M30AT | 30% | 1,245 | 1,252 | 1,254 | 1,250 | 0,005 | 0,006 |
| M40AT | 40% | 1,251 | 1,245 | 1,244 | 1,247 | 0,003 | 0,004 |
| M50AT | 50% | 1,243 | 1,227 | 1,246 | 1,239 | 0,010 | 0,012 |
| M60AT | 60% | 1,227 | 1,232 | 1,220 | 1,227 | 0,006 | 0,007 |

M10045 – Struktol

| Composto | P _f | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | Desvio [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] |
|------------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 1,352 | 1,348 | 1,348 | 1,350 | 0,002 | 0,002 |
| M10BS | 10% | 1,349 | 1,348 | 1,338 | 1,345 | 0,006 | 0,007 |
| M20BS | 20% | 1,351 | 1,349 | 1,345 | 1,348 | 0,003 | 0,004 |
| M30BS | 30% | 1,347 | 1,343 | 1,343 | 1,344 | 0,002 | 0,003 |
| M40BS | 40% | 1,357 | 1,348 | 1,352 | 1,352 | 0,004 | 0,005 |

M10045 – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _r | Medidas [g.cm ⁻³] | | | Média [g.cm ⁻³] | Desvio [g.cm ⁻³] | IC 95% [g.cm ⁻³] |
|------------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 1,352 | 1,348 | 1,348 | 1,350 | 0,002 | 0,002 |
| M10BS | 10% | 1,357 | 1,352 | 1,353 | 1,354 | 0,002 | 0,003 |
| M20BS | 20% | 1,355 | 1,347 | 1,353 | 1,352 | 0,004 | 0,005 |
| M30BS | 30% | 1,346 | 1,344 | 1,344 | 1,345 | 0,001 | 0,002 |
| M40BS | 40% | 1,342 | 1,345 | 1,345 | 1,344 | 0,002 | 0,002 |

Resistência ao impacto Charpy**Formulação referência**

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,69 | 10,16 | 1,651 | 214,7 | 21,13 |
| 2 | 7,45 | 10,31 | 1,891 | 253,8 | 24,62 |
| 3 | 7,78 | 10,16 | 2,080 | 267,4 | 26,31 |
| 4 | 7,60 | 10,22 | 1,591 | 209,3 | 20,48 |
| 5 | 7,25 | 10,17 | 0,826 | 113,9 | 11,20 |
| 6 | 7,27 | 10,17 | 1,234 | 169,7 | 16,69 |
| 7 | 7,18 | 10,31 | 2,103 | 292,9 | 28,41 |
| 8 | 7,41 | 10,25 | 0,781 | 105,4 | 10,28 |
| 9 | 7,60 | 10,10 | 1,442 | 189,7 | 18,79 |
| 10 | 7,60 | 10,25 | 1,457 | 191,7 | 18,70 |
| Média | | | | 200,9 | 19,66 |
| Desvio | | | | 61,3 | 5,95 |
| IC 95% | | | | 38,0 | 3,69 |

Formulação: M04C – P_f = 10% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 6,75 | 10,16 | 0,700 | 103,7 | 10,21 |
| 2 | 6,97 | 10,10 | 0,746 | 107,0 | 10,60 |
| 3 | 7,25 | 10,16 | 0,450 | 62,1 | 6,11 |
| 4 | 7,25 | 10,14 | 0,415 | 57,2 | 5,65 |
| 5 | 6,56 | 10,19 | 0,410 | 62,5 | 6,13 |
| 6 | 7,36 | 10,26 | 0,425 | 57,7 | 5,63 |
| 7 | 7,04 | 10,16 | 0,439 | 62,4 | 6,14 |
| 8 | 7,33 | 10,21 | 0,416 | 56,8 | 5,56 |
| 9 | 7,14 | 10,17 | 0,444 | 62,2 | 6,11 |
| 10 | 7,34 | 10,16 | 0,226 | 30,8 | 3,03 |
| Média | | | | 66,2 | 6,52 |
| Desvio | | | | 22,7 | 2,25 |
| IC 95% | | | | 14,1 | 1,39 |

Formulação: M04C – P_f = 20% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 6,74 | 10,16 | 0,388 | 57,6 | 5,67 |
| 2 | 7,38 | 10,18 | 0,343 | 46,5 | 4,57 |
| 3 | 7,44 | 10,17 | 0,559 | 75,1 | 7,39 |
| 4 | 7,40 | 10,13 | 0,398 | 53,8 | 5,31 |
| 5 | 7,34 | 10,12 | 0,523 | 71,3 | 7,04 |
| 6 | 7,18 | 10,11 | 0,354 | 49,3 | 4,88 |
| 7 | 7,44 | 10,14 | 0,423 | 56,9 | 5,61 |
| 8 | 6,86 | 10,06 | 0,654 | 95,3 | 9,48 |
| 9 | 7,17 | 10,12 | 0,508 | 70,9 | 7,00 |
| 10 | 7,27 | 10,16 | 0,297 | 40,9 | 4,02 |
| Média | | | | 61,7 | 6,10 |
| Desvio | | | | 16,4 | 1,63 |
| IC 95% | | | | 10,1 | 1,01 |

Formulação: M04C – P_f = 30% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,14 | 10,15 | 0,362 | 50,7 | 5,00 |
| 2 | 7,12 | 10,14 | 0,330 | 46,3 | 4,57 |
| 3 | 7,16 | 10,18 | 0,344 | 48,0 | 4,72 |
| 4 | 7,16 | 10,20 | 0,340 | 47,5 | 4,66 |
| 5 | 7,59 | 10,15 | 0,366 | 48,2 | 4,75 |
| 6 | 7,21 | 10,17 | 0,340 | 47,2 | 4,64 |
| 7 | 7,04 | 10,23 | 0,363 | 51,6 | 5,04 |
| 8 | 7,08 | 10,20 | 0,351 | 49,6 | 4,86 |
| 9 | 7,25 | 10,19 | 0,374 | 51,6 | 5,06 |
| 10 | 7,00 | 10,14 | 0,375 | 53,6 | 5,28 |
| Média | | | | 49,4 | 4,86 |
| Desvio | | | | 2,4 | 0,23 |
| IC 95% | | | | 1,5 | 0,14 |

Formulação: M04C – P_f = 40% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,25 | 10,27 | 0,384 | 53,0 | 5,16 |
| 2 | 7,12 | 10,41 | 0,273 | 38,3 | 3,68 |
| 3 | 7,52 | 10,31 | 0,275 | 36,6 | 3,55 |
| 4 | 7,65 | 10,26 | 0,400 | 52,3 | 5,10 |
| 5 | 7,66 | 10,21 | 0,319 | 41,6 | 4,08 |
| 6 | 7,61 | 10,21 | 0,306 | 40,2 | 3,94 |
| 7 | 7,44 | 10,30 | 0,256 | 34,4 | 3,34 |
| 8 | 6,91 | 10,31 | 0,305 | 44,1 | 4,28 |
| 9 | 6,97 | 10,26 | 0,312 | 44,8 | 4,36 |
| 10 | 6,92 | 10,31 | 0,319 | 46,1 | 4,47 |
| Média | | | | 43,1 | 4,20 |
| Desvio | | | | 6,2 | 0,61 |
| IC 95% | | | | 3,8 | 0,38 |

Formulação: M04C – P_f = 50% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,15 | 10,23 | 0,288 | 40,3 | 3,94 |
| 2 | 6,69 | 10,18 | 0,235 | 35,1 | 3,45 |
| 3 | 7,17 | 10,16 | 0,299 | 41,7 | 4,10 |
| 4 | 7,14 | 10,09 | 0,227 | 31,8 | 3,15 |
| 5 | 6,80 | 10,18 | 0,221 | 32,5 | 3,19 |
| 6 | 6,93 | 10,17 | 0,231 | 33,3 | 3,28 |
| 7 | 7,13 | 10,18 | 0,204 | 28,6 | 2,81 |
| 8 | 7,19 | 10,10 | 0,233 | 32,4 | 3,21 |
| 9 | 7,05 | 10,15 | 0,203 | 28,8 | 2,84 |
| 10 | 6,74 | 10,18 | 0,213 | 31,6 | 3,10 |
| Média | | | | 33,6 | 3,31 |
| Desvio | | | | 4,4 | 0,42 |
| IC 95% | | | | 2,7 | 0,26 |

Formulação: M04C – P_f = 60% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,63 | 10,14 | 0,205 | 26,9 | 2,65 |
| 2 | 7,98 | 10,34 | 0,239 | 29,9 | 2,90 |
| 3 | 7,57 | 10,19 | 0,202 | 26,7 | 2,62 |
| 4 | 7,71 | 10,12 | 0,208 | 27,0 | 2,67 |
| 5 | 7,61 | 10,27 | 0,200 | 26,3 | 2,56 |
| 6 | 7,77 | 10,31 | 0,226 | 29,1 | 2,82 |
| 7 | 7,25 | 10,23 | 0,186 | 25,7 | 2,51 |
| 8 | 7,75 | 10,21 | 0,218 | 28,1 | 2,76 |
| 9 | 7,37 | 10,18 | 0,175 | 23,7 | 2,33 |
| 10 | 7,23 | 10,15 | 0,192 | 26,6 | 2,62 |
| Média | | | | 27,0 | 2,64 |
| Desvio | | | | 1,8 | 0,16 |
| IC 95% | | | | 1,1 | 0,10 |

Formulação: M04C – P_f = 10% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,50 | 10,06 | 0,474 | 63,2 | 6,28 |
| 2 | 7,53 | 10,11 | 0,710 | 94,3 | 9,33 |
| 3 | 6,90 | 10,16 | 0,676 | 98,0 | 9,64 |
| 4 | 7,20 | 10,11 | 0,531 | 73,8 | 7,29 |
| 5 | 7,56 | 10,06 | 0,706 | 93,4 | 9,28 |
| 6 | 7,53 | 10,11 | 0,228 | 30,3 | 2,99 |
| 7 | 7,54 | 10,19 | 0,459 | 60,9 | 5,97 |
| 8 | 7,56 | 10,06 | 0,515 | 68,1 | 6,77 |
| 9 | 7,53 | 10,16 | 0,220 | 29,2 | 2,88 |
| 10 | 6,90 | 10,06 | 0,686 | 99,4 | 9,88 |
| Média | | | | 71,1 | 7,03 |
| Desvio | | | | 26,2 | 2,60 |
| IC 95% | | | | 16,2 | 1,61 |

Formulação: M04C – P_f = 20% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,13 | 10,16 | 0,400 | 56,1 | 5,52 |
| 2 | 7,22 | 10,10 | 0,222 | 30,7 | 3,04 |
| 3 | 7,27 | 10,31 | 0,375 | 51,6 | 5,00 |
| 4 | 6,92 | 10,26 | 0,368 | 53,2 | 5,18 |
| 5 | 7,22 | 10,12 | 0,336 | 46,5 | 4,60 |
| 6 | 7,30 | 10,26 | 0,211 | 28,9 | 2,82 |
| 7 | 6,96 | 10,16 | 0,400 | 57,5 | 5,66 |
| 8 | 7,37 | 10,19 | 0,355 | 48,2 | 4,73 |
| 9 | 7,10 | 10,08 | 0,387 | 54,5 | 5,41 |
| 10 | 7,21 | 10,16 | 0,229 | 31,8 | 3,13 |
| Média | | | | 45,9 | 4,51 |
| Desvio | | | | 11,2 | 1,10 |
| IC 95% | | | | 6,9 | 0,68 |

Formulação: M04C – P_f = 30% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 6,95 | 10,33 | 0,320 | 46,0 | 4,46 |
| 2 | 7,10 | 10,20 | 0,303 | 42,7 | 4,18 |
| 3 | 7,74 | 10,34 | 0,362 | 46,8 | 4,52 |
| 4 | 7,53 | 10,33 | 0,340 | 45,2 | 4,37 |
| 5 | 7,09 | 10,40 | 0,339 | 47,8 | 4,60 |
| 6 | 7,12 | 10,33 | 0,330 | 46,3 | 4,49 |
| 7 | 7,62 | 10,46 | 0,359 | 47,1 | 4,50 |
| 8 | 7,15 | 10,24 | 0,352 | 49,2 | 4,81 |
| 9 | 6,91 | 10,19 | 0,358 | 51,8 | 5,08 |
| 10 | 7,01 | 10,29 | 0,272 | 38,8 | 3,77 |
| Média | | | | 46,2 | 4,48 |
| Desvio | | | | 3,5 | 0,35 |
| IC 95% | | | | 2,2 | 0,22 |

Formulação: M04C – P_f = 40% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,85 | 10,13 | 0,355 | 45,2 | 4,46 |
| 2 | 7,93 | 10,14 | 0,370 | 46,7 | 4,60 |
| 3 | 7,39 | 10,23 | 0,252 | 34,1 | 3,33 |
| 4 | 7,44 | 10,26 | 0,281 | 37,8 | 3,68 |
| 5 | 7,41 | 10,13 | 0,286 | 38,6 | 3,81 |
| 6 | 7,21 | 10,26 | 0,255 | 35,4 | 3,45 |
| 7 | 7,40 | 10,22 | 0,271 | 36,6 | 3,58 |
| 8 | 7,15 | 10,14 | 0,274 | 38,3 | 3,78 |
| 9 | 7,31 | 10,16 | 0,239 | 32,7 | 3,22 |
| 10 | 7,20 | 10,15 | 0,280 | 38,9 | 3,83 |
| Média | | | | 38,4 | 3,77 |
| Desvio | | | | 4,5 | 0,45 |
| IC 95% | | | | 2,8 | 0,28 |

Formulação: M04C – P_f = 50% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 6,96 | 10,27 | 0,249 | 35,8 | 3,48 |
| 2 | 6,85 | 10,16 | 0,239 | 34,9 | 3,43 |
| 3 | 7,20 | 10,17 | 0,294 | 40,8 | 4,02 |
| 4 | 6,67 | 10,15 | 0,227 | 34,0 | 3,35 |
| 5 | 6,78 | 10,14 | 0,217 | 32,0 | 3,16 |
| 6 | 7,05 | 10,15 | 0,222 | 31,5 | 3,10 |
| 7 | 6,60 | 10,14 | 0,233 | 35,3 | 3,48 |
| 8 | 6,74 | 10,16 | 0,230 | 34,1 | 3,36 |
| 9 | 6,59 | 10,12 | 0,226 | 34,3 | 3,39 |
| 10 | 6,90 | 10,18 | 0,229 | 33,2 | 3,26 |
| Média | | | | 34,6 | 3,40 |
| Desvio | | | | 2,6 | 0,25 |
| IC 95% | | | | 1,6 | 0,16 |

Formulação: M04C – P_f = 60% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,50 | 10,33 | 0,201 | 26,8 | 2,59 |
| 2 | 7,52 | 10,29 | 0,208 | 27,7 | 2,69 |
| 3 | 7,83 | 10,29 | 0,216 | 27,6 | 2,68 |
| 4 | 7,37 | 10,26 | 0,213 | 28,9 | 2,82 |
| 5 | 7,76 | 10,27 | 0,220 | 28,4 | 2,76 |
| 6 | 7,48 | 10,25 | 0,200 | 26,7 | 2,61 |
| 7 | 7,59 | 10,29 | 0,231 | 30,4 | 2,96 |
| 8 | 7,16 | 10,26 | 0,203 | 28,4 | 2,76 |
| 9 | 7,45 | 10,23 | 0,210 | 28,2 | 2,76 |
| 10 | 7,62 | 10,18 | 0,221 | 29,0 | 2,85 |
| Média | | | | 28,2 | 2,75 |
| Desvio | | | | 1,1 | 0,11 |
| IC 95% | | | | 0,7 | 0,07 |

Formulação: M10045 – P_f = 10% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,11 | 10,28 | 0,402 | 56,5 | 5,50 |
| 2 | 7,09 | 10,25 | 0,387 | 54,6 | 5,33 |
| 3 | 7,50 | 10,16 | 0,413 | 55,1 | 5,42 |
| 4 | 6,68 | 10,21 | 0,206 | 30,8 | 3,02 |
| 5 | 7,15 | 10,16 | 0,231 | 32,3 | 3,18 |
| 6 | 6,87 | 10,16 | 0,361 | 52,5 | 5,17 |
| 7 | 7,43 | 10,15 | 0,397 | 53,4 | 5,26 |
| 8 | 7,10 | 10,16 | 0,209 | 29,4 | 2,90 |
| 9 | 6,97 | 10,21 | 0,374 | 53,7 | 5,26 |
| 10 | 6,44 | 10,19 | 0,347 | 53,9 | 5,29 |
| Média | | | | 47,2 | 4,63 |
| Desvio | | | | 11,4 | 1,11 |
| IC 95% | | | | 7,0 | 0,69 |

Formulação: M10045 – P_f = 20% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,22 | 10,16 | 0,357 | 49,4 | 4,87 |
| 2 | 7,25 | 10,20 | 0,357 | 49,2 | 4,83 |
| 3 | 7,22 | 10,18 | 0,225 | 31,2 | 3,06 |
| 4 | 7,07 | 10,13 | 0,237 | 33,5 | 3,31 |
| 5 | 7,30 | 10,14 | 0,224 | 30,7 | 3,03 |
| 6 | 7,29 | 10,15 | 0,229 | 31,4 | 3,09 |
| 7 | 6,95 | 10,11 | 0,232 | 33,4 | 3,30 |
| 8 | 6,55 | 10,20 | 0,215 | 32,8 | 3,22 |
| 9 | 6,79 | 10,19 | 0,326 | 48,0 | 4,71 |
| 10 | 7,00 | 10,11 | 0,218 | 31,1 | 3,08 |
| Média | | | | 37,1 | 3,65 |
| Desvio | | | | 8,2 | 0,80 |
| IC 95% | | | | 5,1 | 0,50 |

Formulação: M10045 – P_f = 30% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,09 | 10,13 | 0,219 | 30,9 | 3,05 |
| 2 | 7,19 | 10,14 | 0,216 | 30,0 | 2,96 |
| 3 | 6,95 | 10,14 | 0,203 | 29,2 | 2,88 |
| 4 | 7,05 | 10,18 | 0,196 | 27,8 | 2,73 |
| 5 | 7,03 | 10,13 | 0,228 | 32,4 | 3,20 |
| 6 | 7,08 | 10,13 | 0,206 | 29,1 | 2,87 |
| 7 | 7,19 | 10,14 | 0,196 | 27,3 | 2,69 |
| 8 | 7,48 | 10,16 | 0,216 | 28,9 | 2,84 |
| 9 | 7,47 | 10,06 | 0,206 | 27,6 | 2,74 |
| 10 | 7,59 | 10,10 | 0,252 | 33,2 | 3,29 |
| Média | | | | 29,6 | 2,93 |
| Desvio | | | | 2,0 | 0,20 |
| IC 95% | | | | 1,2 | 0,12 |

Formulação: M10045 – P_f = 40% – Struktol

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 6,74 | 10,13 | 0,190 | 28,2 | 2,78 |
| 2 | 6,29 | 10,11 | 0,183 | 29,1 | 2,88 |
| 3 | 6,42 | 10,08 | 0,164 | 25,5 | 2,53 |
| 4 | 6,27 | 10,16 | 0,184 | 29,3 | 2,89 |
| 5 | 6,80 | 10,18 | 0,200 | 29,4 | 2,89 |
| 6 | 6,53 | 10,16 | 0,173 | 26,5 | 2,61 |
| 7 | 6,30 | 10,20 | 0,190 | 30,2 | 2,96 |
| 8 | 6,64 | 10,25 | 0,184 | 27,7 | 2,70 |
| 9 | 6,25 | 10,18 | 0,181 | 29,0 | 2,84 |
| 10 | 6,79 | 10,23 | 0,198 | 29,2 | 2,85 |
| Média | | | | 28,4 | 2,79 |
| Desvio | | | | 1,4 | 0,14 |
| IC 95% | | | | 0,9 | 0,08 |

Formulação: M10045 – P_f = 10% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 6,96 | 10,16 | 0,403 | 57,9 | 5,70 |
| 2 | 7,22 | 10,17 | 0,368 | 51,0 | 5,01 |
| 3 | 6,45 | 10,14 | 0,340 | 52,7 | 5,20 |
| 4 | 7,10 | 10,15 | 0,203 | 28,6 | 2,82 |
| 5 | 6,83 | 10,16 | 0,350 | 51,2 | 5,04 |
| 6 | 7,39 | 10,16 | 0,391 | 52,9 | 5,21 |
| 7 | 6,85 | 10,16 | 0,363 | 53,0 | 5,22 |
| 8 | 7,01 | 10,18 | 0,364 | 51,9 | 5,10 |
| 9 | 7,29 | 10,14 | 0,240 | 32,9 | 3,25 |
| 10 | 6,59 | 10,16 | 0,179 | 27,2 | 2,67 |
| Média | | | | 45,9 | 4,52 |
| Desvio | | | | 11,5 | 1,13 |
| IC 95% | | | | 7,2 | 0,70 |

Formulação: M10045 – P_f = 20% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,38 | 10,16 | 0,367 | 49,7 | 4,89 |
| 2 | 7,19 | 10,29 | 0,229 | 31,8 | 3,10 |
| 3 | 7,56 | 10,27 | 0,384 | 50,8 | 4,95 |
| 4 | 6,83 | 10,18 | 0,252 | 36,9 | 3,62 |
| 5 | 6,40 | 10,20 | 0,206 | 32,2 | 3,16 |
| 6 | 7,20 | 10,24 | 0,204 | 28,3 | 2,77 |
| 7 | 7,48 | 10,17 | 0,378 | 50,5 | 4,97 |
| 8 | 7,21 | 10,32 | 0,346 | 48,0 | 4,65 |
| 9 | 6,68 | 10,16 | 0,209 | 31,3 | 3,08 |
| 10 | 7,01 | 10,23 | 0,211 | 30,1 | 2,94 |
| Média | | | | 39,0 | 3,81 |
| Desvio | | | | 9,6 | 0,93 |
| IC 95% | | | | 5,9 | 0,58 |

Formulação: M10045 – P_f = 30% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 6,97 | 10,27 | 0,238 | 34,1 | 3,32 |
| 2 | 6,87 | 10,24 | 0,233 | 33,9 | 3,31 |
| 3 | 6,94 | 10,19 | 0,213 | 30,7 | 3,01 |
| 4 | 6,88 | 10,29 | 0,222 | 32,3 | 3,14 |
| 5 | 6,92 | 10,26 | 0,235 | 34,0 | 3,31 |
| 6 | 6,87 | 10,26 | 0,216 | 31,4 | 3,06 |
| 7 | 7,27 | 10,29 | 0,227 | 31,2 | 3,03 |
| 8 | 7,33 | 10,29 | 0,224 | 30,6 | 2,97 |
| 9 | 7,20 | 10,24 | 0,210 | 29,2 | 2,85 |
| 10 | 6,98 | 10,20 | 0,214 | 30,7 | 3,01 |
| Média | | | | 31,8 | 3,10 |
| Desvio | | | | 1,7 | 0,16 |
| IC 95% | | | | 1,1 | 0,10 |

Formulação: M10045 – P_f = 40% – Struktol + Organotitanato

| CP | e [mm] | L [mm] | E [J] | Resistência ao impacto | |
|---------------|--------|--------|-------|------------------------|-----------------------|
| | | | | [J.m ⁻¹] | [kJ.m ⁻²] |
| 1 | 7,27 | 10,15 | 0,208 | 28,6 | 2,82 |
| 2 | 7,32 | 10,23 | 0,276 | 37,7 | 3,69 |
| 3 | 7,35 | 10,19 | 0,249 | 33,9 | 3,32 |
| 4 | 7,09 | 10,21 | 0,215 | 30,3 | 2,97 |
| 5 | 7,20 | 10,19 | 0,218 | 30,3 | 2,97 |
| 6 | 7,03 | 10,18 | 0,215 | 30,6 | 3,00 |
| 7 | 6,96 | 10,16 | 0,238 | 34,2 | 3,37 |
| 8 | 7,13 | 10,16 | 0,195 | 27,3 | 2,69 |
| 9 | 6,77 | 10,16 | 0,203 | 30,0 | 2,95 |
| 10 | 6,98 | 10,17 | 0,234 | 33,5 | 3,30 |
| Média | | | | 31,6 | 3,11 |
| Desvio | | | | 3,1 | 0,30 |
| IC 95% | | | | 1,9 | 0,19 |

Propriedades de flexão

Formulação referência

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,70 | 7,00 | 100 | 313,9 | 75,7 | 2,72 | 2,52 |
| 2 | 12,70 | 6,94 | 100 | 304,8 | 74,7 | 2,71 | 2,38 |
| 3 | 12,70 | 6,92 | 100 | 306,3 | 75,5 | 2,74 | 2,51 |
| 4 | 12,65 | 7,38 | 100 | 340,1 | 74,0 | 2,69 | 2,38 |
| 5 | 12,70 | 7,00 | 100 | 314,0 | 75,7 | 2,73 | 2,40 |
| Média | | | | | 75,1 | 2,72 | 2,44 |
| Desvio | | | | | 0,7 | 0,02 | 0,07 |
| IC 95% | | | | | 0,6 | 0,02 | 0,06 |

Formulação: M04C – P_f = 10% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,70 | 6,45 | 100 | 246,2 | 69,9 | 3,39 | 2,47 |
| 2 | 12,60 | 7,30 | 100 | 312,6 | 69,8 | 3,27 | 2,35 |
| 3 | 12,65 | 6,90 | 100 | 261,2 | 65,1 | 3,10 | 2,24 |
| 4 | 12,65 | 6,60 | 100 | 244,4 | 66,5 | 3,19 | 2,33 |
| 5 | 12,65 | 7,20 | 100 | 291,5 | 66,7 | 3,14 | 2,31 |
| Média | | | | | 67,6 | 3,22 | 2,34 |
| Desvio | | | | | 2,2 | 0,12 | 0,08 |
| IC 95% | | | | | 1,9 | 0,10 | 0,07 |

Formulação: M04C – P_f = 20% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,60 | 7,50 | 100 | 231,3 | 49,0 | 2,90 | 1,49 |
| 2 | 12,55 | 6,90 | 100 | 217,4 | 54,6 | 3,51 | 1,45 |
| 3 | 12,55 | 7,15 | 100 | 229,8 | 53,7 | 3,50 | 1,51 |
| 4 | 12,45 | 7,15 | 100 | 238,2 | 56,1 | 3,55 | 1,53 |
| 5 | 12,65 | 7,00 | 100 | 218,7 | 52,9 | 3,38 | 1,43 |
| Média | | | | | 53,3 | 3,37 | 1,48 |
| Desvio | | | | | 2,7 | 0,27 | 0,04 |
| IC 95% | | | | | 2,4 | 0,24 | 0,04 |

Formulação: M04C – P_f = 30% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,60 | 7,25 | 100 | 222,7 | 50,4 | 4,51 | 1,05 |
| 2 | 12,60 | 7,20 | 100 | 222,4 | 51,1 | 4,77 | 0,96 |
| 3 | 12,75 | 7,60 | 100 | 212,7 | 43,3 | 3,35 | 1,00 |
| 4 | 12,70 | 7,10 | 100 | 221,4 | 51,9 | 4,88 | 0,91 |
| 5 | 12,50 | 6,90 | 100 | 192,5 | 48,5 | 4,40 | 0,92 |
| Média | | | | | 49,0 | 4,38 | 0,97 |
| Desvio | | | | | 3,4 | 0,61 | 0,06 |
| IC 95% | | | | | 3,0 | 0,53 | 0,05 |

Formulação: M04C – P_f = 40% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,75 | 6,75 | 100 | 127,2 | 32,8 | 4,74 | 0,27 |
| 2 | 12,65 | 6,85 | 100 | 151,0 | 38,2 | 4,94 | 0,39 |
| 3 | 12,65 | 7,05 | 100 | 194,0 | 46,3 | 5,34 | 0,67 |
| 4 | 12,65 | 7,00 | 100 | 174,2 | 42,2 | 4,75 | 0,56 |
| 5 | 12,65 | 6,80 | 100 | 153,7 | 39,4 | 4,78 | 0,45 |
| Média | | | | | 39,8 | 4,91 | 0,47 |
| Desvio | | | | | 5,0 | 0,25 | 0,15 |
| IC 95% | | | | | 4,4 | 0,22 | 0,14 |

Formulação: M04C – P_f = 50% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,60 | 6,80 | 100 | 131,6 | 33,9 | 4,94 | 0,25 |
| 2 | 12,45 | 6,90 | 100 | 116,4 | 29,5 | 4,69 | 0,20 |
| 3 | 12,45 | 6,45 | 100 | 111,4 | 32,3 | 5,53 | 0,16 |
| 4 | 12,80 | 6,85 | 100 | 123,0 | 30,7 | 4,45 | 0,27 |
| 5 | 12,65 | 6,85 | 100 | 124,2 | 31,4 | 4,52 | 0,30 |
| Média | | | | | 31,5 | 4,83 | 0,24 |
| Desvio | | | | | 1,7 | 0,44 | 0,05 |
| IC 95% | | | | | 1,5 | 0,38 | 0,05 |

Formulação: M04C – P_f = 60% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,89 | 7,27 | 100 | 106,9 | 23,5 | 4,34 | 0,15 |
| 2 | 12,70 | 7,65 | 100 | 124,5 | 25,1 | 4,58 | 0,13 |
| 3 | 12,87 | 7,21 | 100 | 109,1 | 24,5 | 4,34 | 0,15 |
| 4 | 12,87 | 7,40 | 100 | 113,9 | 24,2 | 4,33 | 0,13 |
| 5 | 12,86 | 7,95 | 100 | 130,2 | 24,0 | 4,36 | 0,14 |
| Média | | | | | 24,3 | 4,39 | 0,14 |
| Desvio | | | | | 0,6 | 0,11 | 0,01 |
| IC 95% | | | | | 0,5 | 0,09 | 0,01 |

Formulação: M04C – P_f = 10% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,70 | 6,05 | 100 | 203,7 | 65,7 | 3,27 | 2,10 |
| 2 | 12,35 | 7,05 | 100 | 288,6 | 70,5 | 3,55 | 2,41 |
| 3 | 12,60 | 6,30 | 100 | 224,4 | 67,3 | 3,30 | 2,28 |
| 4 | 12,75 | 7,50 | 100 | 309,5 | 64,7 | 3,11 | 2,24 |
| 5 | 12,60 | 7,45 | 100 | 294,6 | 63,2 | 2,89 | 2,14 |
| Média | | | | | 66,30 | 3,23 | 2,23 |
| Desvio | | | | | 2,80 | 0,25 | 0,12 |
| IC 95% | | | | | 2,45 | 0,22 | 0,11 |

Formulação: M04C – P_f = 20% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,70 | 7,70 | 100 | 258,2 | 51,4 | 3,06 | 1,55 |
| 2 | 12,60 | 7,55 | 100 | 249,7 | 52,1 | 3,38 | 1,41 |
| 3 | 12,45 | 7,35 | 100 | 241,6 | 53,9 | 3,23 | 1,76 |
| 4 | 12,70 | 7,70 | 100 | 252,0 | 50,2 | 3,15 | 1,43 |
| 5 | 12,65 | 7,55 | 100 | 242,7 | 50,5 | 3,16 | 1,50 |
| Média | | | | | 51,63 | 3,20 | 1,53 |
| Desvio | | | | | 1,48 | 0,12 | 0,14 |
| IC 95% | | | | | 1,29 | 0,11 | 0,12 |

Formulação: M04C – P_f = 30% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,70 | 6,85 | 100 | 188,6 | 47,5 | 4,14 | 0,99 |
| 2 | 12,60 | 6,95 | 100 | 184,4 | 45,4 | 4,23 | 0,76 |
| 3 | 12,60 | 7,30 | 100 | 216,9 | 48,5 | 4,61 | 0,92 |
| 4 | 12,65 | 7,20 | 100 | 219,3 | 50,2 | 4,66 | 0,95 |
| 5 | 12,60 | 7,10 | 100 | 214,9 | 50,8 | 4,45 | 0,98 |
| Média | | | | | 48,46 | 4,42 | 0,92 |
| Desvio | | | | | 2,13 | 0,23 | 0,09 |
| IC 95% | | | | | 1,87 | 0,20 | 0,08 |

Formulação: M04C – P_f = 40% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,65 | 7,00 | 100 | 150,0 | 36,3 | 4,54 | 0,55 |
| 2 | 12,50 | 7,00 | 100 | 143,4 | 35,1 | 4,85 | 0,53 |
| 3 | 12,45 | 6,85 | 100 | 144,1 | 37,0 | 4,71 | 0,62 |
| 4 | 12,75 | 6,85 | 100 | 148,8 | 37,3 | 4,99 | 0,52 |
| 5 | 12,55 | 7,95 | 100 | 164,7 | 31,1 | 4,99 | 0,34 |
| Média | | | | | 35,37 | 4,82 | 0,51 |
| Desvio | | | | | 2,51 | 0,19 | 0,10 |
| IC 95% | | | | | 2,20 | 0,17 | 0,09 |

Formulação: M04C – P_f = 50% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,75 | 6,90 | 100 | 165,5 | 40,9 | 5,35 | 0,37 |
| 2 | 12,30 | 6,65 | 100 | 133,8 | 36,9 | 5,49 | 0,25 |
| 3 | 12,45 | 7,00 | 100 | 188,7 | 46,4 | 6,11 | 0,41 |
| 4 | 12,60 | 6,65 | 100 | 137,8 | 37,1 | 5,48 | 0,28 |
| 5 | 12,75 | 6,70 | 100 | 148,2 | 38,8 | 5,42 | 0,31 |
| Média | | | | | 40,03 | 5,57 | 0,33 |
| Desvio | | | | | 3,91 | 0,30 | 0,07 |
| IC 95% | | | | | 3,43 | 0,27 | 0,06 |

Formulação: M04C – P_f = 60% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,88 | 7,60 | 100 | 145,8 | 29,4 | 4,50 | 0,22 |
| 2 | 12,84 | 7,29 | 100 | 100,6 | 22,1 | 4,16 | 0,12 |
| 3 | 12,85 | 7,32 | 100 | 98,0 | 21,3 | 4,09 | 0,10 |
| 4 | 12,80 | 7,73 | 100 | 138,9 | 27,2 | 4,83 | 0,18 |
| 5 | 12,74 | 7,86 | 100 | 87,5 | 16,7 | 3,80 | 0,06 |
| Média | | | | | 23,36 | 4,27 | 0,14 |
| Desvio | | | | | 5,04 | 0,40 | 0,06 |
| IC 95% | | | | | 4,42 | 0,35 | 0,06 |

Formulação: M10045 – P_f = 10% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,60 | 6,50 | 100 | 261,0 | 73,5 | 3,38 | 2,50 |
| 2 | 12,55 | 7,05 | 100 | 319,4 | 76,8 | 3,48 | 2,65 |
| 3 | 12,55 | 6,55 | 100 | 268,8 | 74,9 | 3,44 | 2,52 |
| 4 | 12,45 | 6,60 | 100 | 273,9 | 75,8 | 3,47 | 2,53 |
| 5 | 12,70 | 6,90 | 100 | 298,9 | 74,2 | 3,43 | 2,54 |
| Média | | | | | 75,03 | 3,44 | 2,55 |
| Desvio | | | | | 1,29 | 0,04 | 0,06 |
| IC 95% | | | | | 1,13 | 0,03 | 0,05 |

Formulação: M10045 – P_f = 20% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,65 | 7,20 | 100 | 274,3 | 62,7 | 3,70 | 1,48 |
| 2 | 12,70 | 7,00 | 100 | 238,0 | 57,4 | 3,67 | 0,96 |
| 3 | 12,70 | 6,40 | 100 | 233,1 | 67,2 | 3,66 | 1,81 |
| 4 | 12,55 | 6,40 | 100 | 236,0 | 68,9 | 4,07 | 1,82 |
| 5 | 12,65 | 7,20 | 100 | 284,9 | 65,2 | 3,86 | 1,48 |
| Média | | | | | 64,27 | 3,79 | 1,51 |
| Desvio | | | | | 4,49 | 0,18 | 0,35 |
| IC 95% | | | | | 3,93 | 0,16 | 0,31 |

Formulação: M10045 – P_f = 30% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,65 | 6,55 | 100 | 236,8 | 65,4 | 5,06 | 1,04 |
| 2 | 12,55 | 7,10 | 100 | 225,7 | 53,5 | 4,11 | 0,90 |
| 3 | 12,70 | 6,50 | 100 | 197,7 | 55,3 | 4,25 | 1,10 |
| 4 | 12,45 | 7,20 | 100 | 248,0 | 57,6 | 4,44 | 0,97 |
| 5 | 12,70 | 6,75 | 100 | 189,0 | 49,0 | 3,78 | 0,81 |
| Média | | | | | 56,17 | 4,33 | 0,97 |
| Desvio | | | | | 6,07 | 0,47 | 0,11 |
| IC 95% | | | | | 5,32 | 0,41 | 0,10 |

Formulação: M10045 – P_f = 40% – Struktol

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,70 | 6,40 | 100 | 146,0 | 42,1 | 4,53 | 0,45 |
| 2 | 12,65 | 6,40 | 100 | 152,8 | 44,2 | 4,56 | 0,53 |
| 3 | 12,75 | 6,60 | 100 | 178,9 | 48,3 | 4,70 | 0,58 |
| 4 | 12,70 | 6,55 | 100 | 180,6 | 49,7 | 4,61 | 0,60 |
| 5 | 12,70 | 6,80 | 100 | 201,7 | 51,5 | 5,09 | 0,60 |
| Média | | | | | 47,18 | 4,70 | 0,55 |
| Desvio | | | | | 3,91 | 0,23 | 0,06 |
| IC 95% | | | | | 3,42 | 0,20 | 0,05 |

Formulação: M10045 – P_f = 10% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,65 | 6,80 | 100 | 264,7 | 67,9 | 3,23 | 2,27 |
| 2 | 12,55 | 7,10 | 100 | 315,0 | 74,7 | 3,38 | 2,44 |
| 3 | 12,55 | 6,80 | 100 | 296,9 | 76,7 | 3,67 | 2,61 |
| 4 | 12,75 | 6,35 | 100 | 249,5 | 72,8 | 3,47 | 2,41 |
| 5 | 12,40 | 6,35 | 100 | 264,4 | 79,3 | 3,93 | 2,51 |
| Média | | | | | 74,28 | 3,53 | 2,45 |
| Desvio | | | | | 4,32 | 0,27 | 0,13 |
| IC 95% | | | | | 3,79 | 0,24 | 0,11 |

Formulação: M10045 – P_f = 20% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,80 | 7,15 | 100 | 250,7 | 57,5 | 3,46 | 1,77 |
| 2 | 12,76 | 7,14 | 100 | 286,2 | 66,0 | 3,92 | 1,87 |
| 3 | 12,79 | 7,22 | 100 | 256,6 | 57,7 | 3,48 | 1,25 |
| 4 | 12,96 | 6,53 | 100 | 227,2 | 61,7 | 3,68 | 1,74 |
| 5 | 12,70 | 7,26 | 100 | 298,2 | 66,8 | 3,88 | 2,06 |
| Média | | | | | 61,94 | 3,68 | 1,74 |
| Desvio | | | | | 4,42 | 0,22 | 0,30 |
| IC 95% | | | | | 3,87 | 0,19 | 0,26 |

Formulação: M10045 – P_f = 30% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,66 | 6,68 | 100 | 181,9 | 48,3 | 3,88 | 0,98 |
| 2 | 12,86 | 6,81 | 100 | 195,3 | 49,1 | 3,88 | 1,05 |
| 3 | 12,71 | 6,88 | 100 | 220,3 | 54,9 | 4,36 | 1,18 |
| 4 | 12,71 | 6,69 | 100 | 183,3 | 48,3 | 4,02 | 0,87 |
| 5 | 12,72 | 6,91 | 100 | 192,4 | 47,5 | 3,99 | 0,90 |
| Média | | | | | 49,64 | 4,02 | 1,00 |
| Desvio | | | | | 3,01 | 0,20 | 0,12 |
| IC 95% | | | | | 2,64 | 0,17 | 0,11 |

Formulação: M10045 – P_f = 40% – Struktol + Organotitanato

| CP | b [mm] | h [mm] | L [mm] | P [N] | Resistência à flexão | | |
|---------------|--------|--------|--------|-------|-----------------------------|-------------|------------------------|
| | | | | | $\sigma_{\text{máx}}$ [MPa] | E [GPa] | U [MJ.m ³] |
| 1 | 12,65 | 5,50 | 100 | 152,6 | 59,8 | 7,46 | 0,75 |
| 2 | 12,60 | 6,70 | 100 | 181,4 | 48,1 | 4,98 | 0,74 |
| 3 | 12,65 | 6,80 | 100 | 179,8 | 46,1 | 5,21 | 0,56 |
| 4 | 12,85 | 6,95 | 100 | 208,1 | 50,3 | 5,11 | 0,71 |
| 5 | 12,70 | 7,00 | 100 | 210,4 | 50,7 | 4,88 | 0,63 |
| Média | | | | | 51,01 | 5,53 | 0,68 |
| Desvio | | | | | 5,26 | 1,09 | 0,08 |
| IC 95% | | | | | 4,61 | 0,95 | 0,07 |

Temperatura de distorção ao calor sob carga (HDT)

M04C – Struktol

| Composto | P _f | Medidas [°C] | | | Média [°C] | Desvio [°C] | IC 95% [°C] |
|------------|----------------|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 71,1 | 71,5 | 71,4 | 71,3 | 0,2 | 0,2 |
| M10AS | 10% | 72,1 | 72,3 | 73,2 | 72,5 | 0,6 | 0,7 |
| M20AS | 20% | 74,7 | 74,6 | 73,5 | 74,3 | 0,7 | 0,8 |
| M30AS | 30% | 76,4 | 74,7 | 76,6 | 75,9 | 1,0 | 1,2 |
| M40AS | 40% | 77,0 | 74,7 | 77,5 | 76,4 | 1,5 | 1,7 |
| M50AS | 50% | 76,4 | 75,6 | 77,2 | 76,4 | 0,8 | 0,9 |
| M60AS | 60% | 77,1 | 77,3 | 78,7 | 77,7 | 0,9 | 1,0 |

M04C – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _f | Medidas [°C] | | | Média [°C] | Desvio [°C] | IC 95% [°C] |
|------------|----------------|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 71,1 | 71,5 | 71,4 | 71,3 | 0,2 | 0,2 |
| M10AT | 10% | 73,2 | 72,3 | 73,0 | 72,8 | 0,5 | 0,5 |
| M20AT | 20% | 72,9 | 73,5 | 74,1 | 73,5 | 0,6 | 0,7 |
| M30AT | 30% | 75,6 | 75,3 | 74,6 | 75,2 | 0,5 | 0,6 |
| M40AT | 40% | 74,1 | 74,3 | 75,6 | 74,7 | 0,8 | 0,9 |
| M50AT | 50% | 78,7 | 74,6 | 78,1 | 77,1 | 2,2 | 2,5 |
| M60AT | 60% | 75,8 | 76,8 | 76,1 | 76,2 | 0,5 | 0,6 |

M10045 – Struktol

| Composto | P _f | Medidas [°C] | | | Média [°C] | Desvio [°C] | IC 95% [°C] |
|------------|----------------|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 71,1 | 71,5 | 71,4 | 71,3 | 0,2 | 0,2 |
| M10BS | 10% | 72,6 | 73,5 | 74,1 | 73,4 | 0,8 | 0,9 |
| M20BS | 20% | 74,2 | 75,1 | 75,1 | 74,8 | 0,5 | 0,6 |
| M30BS | 30% | 76,5 | 77,2 | 77,1 | 76,9 | 0,4 | 0,4 |
| M40BS | 40% | 77,6 | 76,4 | 78,2 | 77,4 | 0,9 | 1,0 |

M10045 – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _f | Medidas [°C] | | | Média [°C] | Desvio [°C] | IC 95% [°C] |
|------------|----------------|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 71,1 | 71,5 | 71,4 | 71,3 | 0,2 | 0,2 |
| M10BS | 10% | 72,3 | 72,8 | 74,2 | 73,1 | 1,0 | 1,1 |
| M20BS | 20% | 74,0 | 74,0 | 74,1 | 74,0 | 0,1 | 0,1 |
| M30BS | 30% | 74,7 | 74,7 | 76,6 | 75,3 | 1,1 | 1,2 |
| M40BS | 40% | 75,0 | 74,4 | 75,7 | 75,0 | 0,7 | 0,7 |

Temperatura de amolecimento Vicat

M04C – Struktol

| Composto | P _f | Medidas [°C] | | | Média [°C] | Desvio [°C] | IC 95% [°C] |
|------------|----------------|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 79,5 | 79,3 | 79,5 | 79,4 | 0,1 | 0,1 |
| M10AS | 10% | 80,9 | 80,9 | 81,2 | 81,0 | 0,2 | 0,2 |
| M20AS | 20% | 81,9 | 81,2 | 81,2 | 81,4 | 0,4 | 0,5 |
| M30AS | 30% | 82,3 | 81,9 | 82,3 | 82,2 | 0,2 | 0,3 |
| M40AS | 40% | 82,8 | 83,0 | 82,2 | 82,7 | 0,4 | 0,5 |
| M50AS | 50% | 83,6 | 83,8 | 81,7 | 83,0 | 1,2 | 1,3 |
| M60AS | 60% | 84,3 | 83,6 | 82,0 | 83,3 | 1,2 | 1,3 |

M04C – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _f | Medidas [°C] | | | Média [°C] | Desvio [°C] | IC 95% [°C] |
|------------|----------------|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 79,5 | 79,3 | 79,5 | 79,4 | 0,1 | 0,1 |
| M10AT | 10% | 80,5 | 80,2 | 80,7 | 80,5 | 0,3 | 0,3 |
| M20AT | 20% | 81,1 | 80,8 | 81,2 | 81,0 | 0,2 | 0,2 |
| M30AT | 30% | 81,4 | 81,8 | 81,8 | 81,7 | 0,2 | 0,3 |
| M40AT | 40% | 83,1 | 82,4 | 83,0 | 82,8 | 0,4 | 0,4 |
| M50AT | 50% | 84,3 | 83,8 | 84,3 | 84,1 | 0,3 | 0,3 |
| M60AT | 60% | 85,1 | 84,5 | 84,5 | 84,7 | 0,3 | 0,4 |

M10045 – Struktol

| Composto | P _f | Medidas [°C] | | | Média [°C] | Desvio [°C] | IC 95% [°C] |
|------------|----------------|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 79,5 | 79,3 | 79,5 | 79,4 | 0,1 | 0,1 |
| M10BS | 10% | 80,8 | 81,5 | 81,1 | 81,1 | 0,4 | 0,4 |
| M20BS | 20% | 81,6 | 81,8 | 82,0 | 81,8 | 0,2 | 0,2 |
| M30BS | 30% | 83,0 | 82,5 | 82,5 | 82,7 | 0,3 | 0,3 |
| M40BS | 40% | 84,2 | 83,9 | 83,6 | 83,9 | 0,3 | 0,3 |

M10045 – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _r | Medidas [°C] | | | Média [°C] | Desvio [°C] | IC 95% [°C] |
|------------|----------------|--------------|-----------|-----------|------------|-------------|-------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 79,5 | 79,3 | 79,5 | 79,4 | 0,1 | 0,1 |
| M10BS | 10% | 80,5 | 80,7 | 81,0 | 80,7 | 0,3 | 0,3 |
| M20BS | 20% | 81,1 | 81,4 | 81,7 | 81,4 | 0,3 | 0,3 |
| M30BS | 30% | 82,0 | 82,4 | 82,3 | 82,2 | 0,2 | 0,2 |
| M40BS | 40% | 82,8 | 83,0 | 83,4 | 83,1 | 0,3 | 0,3 |

Índice de oxigênio**M04C – Struktol**

| Composto | P _r | Medidas [%] | | | Média [%] | Desvio [%] | IC 95% [%] |
|------------|----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 43,6 | 44,5 | 45,5 | 44,5 | 1,0 | 1,1 |
| M10AS | 10% | 37,4 | 38,5 | 40,5 | 38,8 | 1,6 | 1,8 |
| M20AS | 20% | 34,5 | 35,5 | 36,0 | 35,3 | 0,8 | 0,9 |
| M30AS | 30% | 30,0 | 31,8 | 32,5 | 31,4 | 1,3 | 1,5 |
| M40AS | 40% | 26,4 | 28,5 | 29,0 | 28,0 | 1,4 | 1,6 |
| M50AS | 50% | 25,0 | 27,4 | 28,0 | 26,8 | 1,6 | 1,8 |
| M60AS | 60% | 23,5 | 24,8 | 25,4 | 24,6 | 1,0 | 1,1 |

M04C – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _r | Medidas [%] | | | Média [%] | Desvio [%] | IC 95% [%] |
|------------|----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 43,6 | 44,5 | 45,5 | 44,5 | 1,0 | 1,1 |
| M10AT | 10% | 38,2 | 38,9 | 40,0 | 39,0 | 0,9 | 1,0 |
| M20AT | 20% | 35,4 | 36,4 | 36,9 | 36,2 | 0,8 | 0,9 |
| M30AT | 30% | 32,0 | 32,5 | 33,0 | 32,5 | 0,5 | 0,6 |
| M40AT | 40% | 28,0 | 29,0 | 29,9 | 29,0 | 1,0 | 1,1 |
| M50AT | 50% | 26,2 | 27,0 | 27,5 | 26,9 | 0,7 | 0,7 |
| M60AT | 60% | 24,6 | 25,5 | 26,5 | 25,5 | 1,0 | 1,1 |

M10045 – Struktol

| Composto | P _r | Medidas [%] | | | Média [%] | Desvio [%] | IC 95% [%] |
|------------|----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 43,6 | 44,5 | 45,5 | 44,5 | 1,0 | 1,1 |
| M10BS | 10% | 39,0 | 39,5 | 38,5 | 39,0 | 0,5 | 0,6 |
| M20BS | 20% | 35,0 | 35,5 | 36,0 | 35,5 | 0,5 | 0,6 |
| M30BS | 30% | 29,0 | 30,5 | 32,0 | 30,5 | 1,5 | 1,7 |
| M40BS | 40% | 27,5 | 28,0 | 28,5 | 28,0 | 0,5 | 0,6 |

M10045 – Struktol + Organotitanato

| Composto | P _r | Medidas [%] | | | Média [%] | Desvio [%] | IC 95% [%] |
|------------|----------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | | | |
| Referência | 0% | 43,6 | 44,5 | 45,5 | 44,5 | 1,0 | 1,1 |
| M10BS | 10% | 38,0 | 39,2 | 39,5 | 38,9 | 0,8 | 0,9 |
| M20BS | 20% | 36,0 | 35,5 | 35,0 | 35,5 | 0,5 | 0,6 |
| M30BS | 30% | 28,5 | 29,0 | 30,0 | 29,2 | 0,8 | 0,9 |
| M40BS | 40% | 26,5 | 28,5 | 27,3 | 27,4 | 1,0 | 1,1 |

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIMCI. **Estudo setorial 2003. Produtos de madeira sólida**. Curitiba: Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente, 2003. Disponível em www.abimci.com.br. Acesso em: 28 set. 2004.
2. AGNELLI, J. A. M. **Curso aperfeiçoamento em tecnologia de polímeros. Módulo 1. Introdução a materiais poliméricos**. São Carlos: Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros, 2000.
3. AGOPYAN, V. A Construção Civil rompendo paradigmas. In: FARIA, C. P. (Org.) **Inovação em Construção Civil. Monografias**. São Paulo, Instituto UNIEMP, 2005. p. 67-84.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for conditioning plastics for testing and electrical insulating materials for testing; ASTM D618**. West Conshohocken, 2000.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for fusion of poly (vinyl chloride) (PVC) compounds using a torque rheometer; ASTM D2538**. West Conshohocken, 2002.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard terminology of fire standards; ASTM E176**. West Conshohocken, 2004.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for water absorption of plastics; ASTM D570**. West Conshohocken, 1998.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for Vicat softening temperature of plastics; ASTM D1525**. West Conshohocken, 2000.
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support can-**

- dle-like combustion of plastics (oxygen index); ASTM D2863.** West Conshohocken, 2000.
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for rate of burning and/or extent and time of burning of plastics in a horizontal position; ASTM D635.** West Conshohocken, 2003.
 11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position; ASTM D648.** West Conshohocken, 2004.
 12. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for volatile matter (including water) of vinyl chloride resins; ASTM D3030.** West Conshohocken, 1995.
 13. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for specific optical density of smoke generated by solid materials; ASTM E662.** West Conshohocken, 2001.
 14. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for surface burning characteristics of building materials; ASTM E84.** West Conshohocken, 2001.
 15. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for density of smoke from the burning or decomposition of plastics; ASTM D2843.** West Conshohocken, 1999.
 16. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for determining ignition temperature of plastics; ASTM D1929.** West Conshohocken, 1996.
 17. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for measuring the comparative burning characteristics of solid plastics in a vertical position; ASTM D3801.** West Conshohocken, 2000.

18. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement; ASTM D792**. West Conshohocken, 2000.
19. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials; ASTM D790**. West Conshohocken, 2003.
20. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for determining the Charpy impact resistance of notched specimens of plastics; ASTM D6110**. West Conshohocken, 2004.
21. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for apparent density, bulk factor and pourability of plastic materials; ASTM D1895**. West Conshohocken, 1996.
22. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for particle size (sieve analysis) of plastic materials; ASTM D1921**. West Conshohocken, 2001.
23. ARAFORROS. **Linha de forros WoodCell é lançada**. Disponível em www.araforros.com.br. Acesso em: 19 fev. 2005.
24. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Perfil de PVC rígido para forro – Requisitos; NBR 14285**. Rio de Janeiro, 1999.
25. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Projeto de estruturas de madeira; NBR 7190**. Rio de Janeiro, 1997.
26. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Sistemas prediais de água fria – Tubos e conexões de PVC 6,3, PN 750 kPa, com junta soldável – Requisitos; NBR 5648**. Rio de Janeiro, 1999.
27. BAKER, R. A.; KOLLER, L. L.; KUMMER, P. E. Calcium carbonate. In: KATZ, H. S.; MILEWSKI, J. V. (Ed.) **Handbook of fillers for plastics**. Nova

- York: Van Nostrand Reinhold, 1987. p. 119-142.
28. BRASKEM. **Folha de dados. Policloreto de vinila – PVC – Norvic® SP 800.** Disponível em www.braskem.com.br. Acesso em: 10 mar. 2005.
 29. CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais. Uma introdução.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
 30. CHAWLA, K. K. **Composite materials: science and engineering**, 2. ed. Nova York: Springer-Verlag, 1998.
 31. CHEMSON. **Informativo técnico. Naftosafe® CZ-4004. Edição provisória.** Chemson Ltda., Rio Claro, [2003]. 1 p.
 32. CHETANACHAN, W. *et al.* PVC wood: A new look in construction. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 3, p. 134-137, 2001.
 33. CIBA-GEIGY. **Tinuvin® P.** Ciba-Geigy Química S/A – Divisão Aditivos, São Paulo, 1994. 1 p.
 34. CINCINNATI EXTRUSION. **Wood plastic composite extruder.** Cincinnati Extrusion, Vienna, 2004, 12 p.
 35. CLARK, M. Particle formation. In: BUTTERS, G. (Ed.). **Particulate nature of PVC: formation, nature and processing.** Londres: Applied Science Publishers, 1982.
 36. CMAI. **2003 world vinyl analysis.** Houston: Chemical Market Associates, Inc., 2003. 1 CD.
 37. CRUZ, C. V. M. S. **Emprego do delineamento de experimentos para o desenvolvimento de compósitos de polipropileno/fibra de sisal.** 2002. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
 38. DAVIDSON, J. A.; WITENHAFER, D. E. Particle structure of suspension poly (vinyl chloride) and its origin in the polymerization process. **Journal of Poly-**

- mer Science: Polymer Physics Edition**, v. 18, p. 51-69, 1980.
39. DELIGIO, T. Wood composites continue to build a marketplace. **Modern Plastics International**, v. 34, n. 8, p. 26, 2004.
 40. DESIDERÁ, C. **Avaliação de compósitos de poliestireno de alto impacto reciclado e resíduos de madeiras de reflorestamento (Eucaliptus e Pinus)**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
 41. DURBACK, I. *et al.* Wood. In: **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**. 4a. ed. Vol. 25. Nova York: John Wiley & Sons, 1998. p. 627-664.
 42. FALCÃO BAUER, L. A. **Materiais de construção 2**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994.
 43. FAPESP. Pó de serra ganha novas aplicações. **Pesquisa Fapesp**, n. 108, p. 65, 2005.
 44. FAULKNER, P. G. The use of a programmable Brabender mixer head for the evaluation of the processing characteristics of poly(vinyl chloride). **Journal of Macromolecular Science – Physics B**, v. 11, n. 2, p. 251-279, 1975.
 45. FENGEL, D.; WENEGER, G. **Wood – Chemistry, ultrastructure, reactions**. Nova York: Walter de Gruyter, 1989.
 46. FERNANDES, V. C. **Janelas de PVC rígido: características da qualidade**. 1991, 228 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
 47. FERRIGNO, T. H. Principles of filler selection and use. In: KATZ, H. S.; MILEWSKI, J. V. (Ed.) **Handbook of fillers for plastics**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1987. p. 8-61.
 48. FLAUZINO, W. D. **Durabilidade de materiais e componentes das edifica-**

- ções. Metodologias e suas aplicações no caso de pinturas externas e chapas onduladas.** 1983, 214 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.
49. FREUND, J. E.; SIMON, G. A. **Estatística aplicada. Economia, administração e contabilidade.** 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2000.
50. FROLLINI, E.; LEÃO, A. L.; MATTOSO, L. H. C. **Natural polymers and agrofiber based composites.** São Carlos: USP-IQSC/Embrapa Instrumentação Agropecuária; Botucatu: UNESP, 2000.
51. FULMER, M. The effects of various processing additives on the processing and physical properties of wood-filled PVC. In: **Wood-plastic conference.** Baltimore, 2000.
52. GE, X. C.; LI, X. H.; MENG, Y. Z. Tensile properties, morphology and thermal behaviour of PVC composites containing pine flour and bamboo flour. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 1804-1811, 2004.
53. GOLDSBERRY, C. Building & construction boom? **Modern Plastics International**, v. 34, n. 8, p. 26, 2004.
54. GONÇALVES, M. T. T. **Caracterização de resíduos e otimização de processos produtivos em indústrias madeireiras.** Disponível em www.unesp.br/propp/dir_proj/Industria/Industr27.htm. Acesso em: 9 fev. 2005.
55. GOODMAN, D. PVC markets, today and in 2020. In: ANTEC 1998, 1998, Atlanta. **Trabalhos apresentados...** Brookfield: Society of Plastics Engineers, 1998. Disponível em www.4spe.org. Acesso em: 5 out. 2003.
56. GREEN, D. W.; WINANDY, J. E.; KRETSCHMANN, D. E. Mechanical properties of wood. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY (Ed.). **Wood handbook. Wood as an engineering material.** Madison: U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. p. 4.1-4.46.

57. GUFFEY, V. O.; SABBAGH, A. B. PVC/wood-flour composites compatibilized with chlorinated polyethylene. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 8, n. 4, p. 259-263, 2002.
58. HACHICH, V. C. F. **Crêterios mínimos para a avalia o expedita da durabilidade de produtos de PVC rígido para uso exterior nas edifica es**. 1999, 236 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Constru o Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
59. HELENE, P. R. L. **Contribui o ao estudo de corrosão em armaduras de concreto armado**. São Paulo, 1993. Tese (Livre Docência) – Departamento de Engenharia de Constru o Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
60. HELSEN, L. *et al.* Arsenic release during pyrolysis of CCA treated wood waste: current state of knowledge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68-69, p. 613-633, 2003.
61. HELSEN, L.; VAN DEN BULCK, E. Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. **Environmental Pollution**, v. 134, p. 301-314, 2005.
62. HIGHLEY, T. L. Biodeterioration of wood. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY (Ed.). **Wood handbook. Wood as an engineering material**. Madison: U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. p. 13.1-13.17.
63. INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS. **Algumas propriedades físicas e mecânicas do *Pinus taeda* e *Pinus elliottii***. Disponível em www.ipef.br. Acesso em: 30 jan. 2004.
64. JACKSON, S. M. **Advanced processing technology for manufacturing wood-polymer composites**. Nova Jersey: Werner & Pfleiderer Corporation, 2000.

65. JIANG, H. *et al.* Mechanical properties of poly(vinyl chloride)/wood flour/glass fiber hybrid composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 9, n. 3, p. 138-145, 2003.
66. JIANG, H.; KAMDEN, P. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 10, n. 2, p. 59-69, 2004.
67. JOHN, V. M.; ÂNGULO, S. C. Metodologia para desenvolvimento de reciclagem de resíduos. In: ROCHA, J. C.; JOHN, V. M. (Ed.). **Utilização de resíduos na construção habitacional**. Porto Alegre: ANTAC, 2003. p. 9-71.
68. JOHN, V. M.; SJÖSTRÖM, C.; AGOPYAN, V. Durability in the built environment and sustainability in developing countries. In: 9th International Conference on the Durability of Building Materials & Components (9DBMC), 2002, Brisbane. **Trabalhos apresentados...** Brisbane: CSTB, 2002.
69. JOHN, V. M.; ZORDAN, S. E. Research & development methodology for recycling residues as building materials – a proposal. **Waste Management**, v. 21, n. 3, p. 213-219, 2001.
70. JOSEPH, K. *et al.* A review on sisal fiber reinforced polymer composites. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 3, n. 3, p. 367-379, 1999. Disponível em www.agriambi.com.br. Acesso em: 27 ago. 2004.
71. JOSEPH, K.; MATTOSO, L. H. C. Sisal fibre reinforced polymer composite: status and future. In: MATTOSO, L. H. C.; LEÃO, A. L.; FROLLINI, E. (Ed.). **Proceedings from the Third International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNaPol/2000**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000. p. 333-343.
72. KOENIG, S. R.; WILLIAMS, R. K. Thermoplastic bio-fiber composite: ideation through product commercialization. In: ANTEC 2002, 2002, San Francisco. **Trabalhos apresentados...** Brookfield: Society of Plastics Engineers, 2002.

Disponível em www.4spe.org. Acesso em: 5 out. 2003.

73. KOKTA, B. V. *et al.* Composites of polyvinyl chloride – wood fibers. Part III: effect of silane as coupling agent. **Journal of Vinyl Technology**, v. 12, n. 3, p. 146-153, 1990.
74. KURYIAMA, T. *et al.* Effects of morphology on the fracture toughness of PVC-U pipe. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 4, n. 3, p. 164-168, 1998.
75. LEAVERSUCH, R. D. PVC profiles give wood a new look in construction. **Modern Plastics**, v. 73, n. 3, p. 52, 1996.
76. LI, Q.; MATUANA, L. M. Surface of cellulosic materials modified with functionalized polyethylene coupling agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 278-286, 2003.
77. MAHLBERG, R. *et al.* Application of AFM on the Adhesion Studies of Oxygen-Plasma-Treated Polypropylene and Lignocellulosics. **Langmuir**, v. 15, n. 8, p. 2985-2992, 1999. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
78. MARKARIAN, J. Additives adds switch to plastics in construction. **Plastics Additives & Compounding**, v. 5, n. 6, p. 24-27, 2003.
79. MARTIN, A. R. *et al.* Plasma modification of sisal on high density polyethylene composites: effect on mechanical properties. In: MATTOSO, L. H. C.; LEÃO, A. L.; FROLLINI, E. (Ed.). **Proceedings from the Third International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNaPol/2000**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2000. p. 431-436.
80. MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, F. C.; CURVELO, A. A. S. Sisal fiber: morphology and applications in polymer composites. In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. (Ed.). **Lignocellulosic-plastics composites**. São Paulo: USP; Botucatu: UNESP, 1997. p. 241-266.

81. MATUANA, L. M. *et al.* Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/cellulosic fiber composites. In: ANTEC 1998, 1998, Atlanta. **Trabalhos apresentados...** Brookfield: Society of Plastics Engineers, 1998. Disponível em www.4spe.org. Acesso em: 5 out. 2003.
82. MATUANA, L. M.; BALATINECZ, J. J.; PARK, C. B. Effect of surface properties on the adhesion between PVC and wood veneer laminates. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 5, p. 765-773, 1998.
83. MATUANA, L. M.; KAMDEM, D. P. Accelerated ultraviolet weathering of PVC/wood-flour composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 8, p. 1657-1666, 2002.
84. MATUANA, L. M.; KAMDEM, D. P.; ZHANG, J. Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood-fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 11, p. 1943-1950, 2001.
85. MATUANA, L. M.; MENGELOGLU, F. Manufacture of rigid PVC/wood-flour composite foams using moisture contained in wood as foaming agent. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 8, n. 4, p. 264-270, 2002.
86. MATUANA, L. M.; MENGELOGLU, F. Microcellular foaming of impact-modified rigid PVC/wood-flour composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 2, p. 67-75, 2001.
87. MATUANA, L. M.; PARK, C. B.; BALATINECZ, J. J. Cell morphology and property relationships of microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 11, p. 1862-1872, 1998.
88. MATUANA, L. M.; PARK, C. B.; BALATINECZ, J. J. Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n. 7, p. 1137-1147, 1997.
89. MENGELOGLU, F.; MATUANA, A. M. Mechanical properties of extrusion-foamed rigid PVC/wood-flour composites. **Journal of Vinyl and Additive Te-**

- chnology**, v. 9, n. 1, p. 26-31, 2003.
90. MENGELOGLU, F.; MATUANA, L. M. Foaming of rigid PVC/wood-flour composites through a continuous extrusion process. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 3, p. 142-148, 2001.
 91. MENGELOGLU, F.; MATUANA, L. M.; KING, J. A. Effects of impact modifiers on the properties of rigid PVC/wood-fiber composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 6, n. 3, p. 153-157, 2000.
 92. MILLER, R. B. Structure of wood. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY (Ed.). **Wood handbook. Wood as an engineering material**. Madison: U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. p. 2.1-2.5.
 93. MOGHRI, M.; GARMABI, H; AKBARIAN, M. Effect of processing parameters on fusion and mechanical properties of a twin-screw extruded rigid PVC pipe. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 9, n. 2, p. 81-89, 2003.
 94. MONTE, S. J. Titanates. In: KATZ, H. S.; MILEWSKI, J. V. (Ed.) **Handbook of fillers for plastics**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1987. p. 77-111.
 95. MONTE, S. J.; SUGERMAN, G. **Ken-React reference manual: titanate, zirconate and aluminate coupling agents**. Bayonne: Kenrich Petrochemicals, Inc., 1993.
 96. NAHUZ, M. A. R. **Atividades industriais com madeiras de Pinus – atualidades e desafios**. São Paulo: REMADE, [2004]. 10 p. Disponível em www.remade.com.br. Acesso em: 28 set. 2004.
 97. NASS, L. I.; HEIBERGER, C. A. (Ed.). **Encyclopedia of PVC – Volume 1: Resin manufacture and properties**. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1986.
 98. NIELSEN, L. E. **Mechanical properties of polymers and composites**. Nova York: Marcel Dekker, 1974.

99. PARDOS, F. *Plastics in the world to 2020*. In: ANTEC 1999, 1999, Nova York. **Trabalhos apresentados...** Brookfield: Society of Plastics Engineers, 1999. Disponível em www.4spe.org. Acesso em: 5 out. 2003.
100. PATTERSON, J. New opportunities with wood-flour-foamed PVC. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 3, p. 138-141, 2001.
101. PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de construção**. Porto Alegre: Globo, 1978.
102. POLÍCIA MILITAR DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Instrução técnica nº 10/2004. Controle de materiais de acabamento e revestimento**. São Paulo, 2004. Disponível em www.polmil.sp.gov.br. Acesso em: 28 jun. 2005.
103. PORTINGELL, G. C. Processing properties. In: BUTTERS, G. (ed.). **Particulate nature of PVC: formation, nature and processing**. Londres: Applied Science Publishers, 1982.
104. PRIETO, A.; JANA, S. C. Natural-fiber composites of high performance thermoplastics polymers. In: ANTEC 2002, 2002, San Francisco. **Trabalhos apresentados...** Brookfield: Society of Plastics Engineers, 2002. Disponível em www.4spe.org. Acesso em: 5 out. 2003.
105. PRITCHARD, G. Two technologies merge: wood plastic composites. **Plastics Additives & Compounding**, v. 6, n. 4, p. 18-21, 2004.
106. RABINOVITCH, E. B.; SUMMERS, J. Poly(vinyl chloride) processing morphology. **Journal of Vinyl Technology**, v. 2, n. 3, p. 165-168, 1980.
107. RAUWENDAAL, C. **Understanding extrusion**. Munique: Hanser, Cincinnati: Hanser/Gardner, 1998.
108. REPETTE, W. L. **Modelo de previsão de vida útil de revestimentos de proteção da superfície do concreto em meios de elevada agressividade**. São Paulo, 1997. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

109. RIBEIRO, M. V. **Procedimentos para a avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos às intempéries**. 2004, 176 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
110. RIDER JR., R. F.; NEWTON, O. A. Material handling for wood-plastic composites. In: Proceedings, Wood-plastic composites: a sustainable, 2002, Viena. **Trabalhos apresentados...** Viena, 2002.
111. RIZVI, G. M. *et al.* Expansion mechanisms of plastic/wood-flour composite foams with moisture, dissolved gaseous volatiles, and undissolved gas bubbles. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, n. 7, p. 1347-1360, 2003.
112. RODOLFO JR., A.; JOHN, V. M. Obtenção de compósitos de PVC e resíduo de Pinus: avaliação da viabilidade da substituição da madeira em perfis de acabamento na construção civil. In: **I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável e X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído**, 2004, São Paulo. **Trabalhos apresentados...** São Paulo: ANTAC, 2004a.
113. RODOLFO JR., A.; JOHN, V. M. Obtenção de compósitos de PVC e resíduo de Pinus: avaliação da viabilidade da substituição da madeira em perfis de acabamento na construção civil. In: **Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais: Habitações e Infra-Estrutura de Interesse Social. Brasil NOCMAT**, 2004, Pirassununga. **Trabalhos apresentados...** Pirassununga: ABMTENC, 2004b.
114. RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. São Paulo: ProEditores Associados, 2002.
115. RODRÍGUEZ-FERNANDEZ, O. S.; JIMENEZ-VALDÉZ, L. L. Aminosilane superficial treatment of lignocellulosic fillers: composite preparation and mechanical properties. In: ANTEC 2002, 2002, San Francisco. **Trabalhos apresentados...** Brookfield: Society of Plastics Engineers, 2002. Disponível em www.4spe.org. Acesso em: 5 out. 2003.

116. ROWELL, R. M. A new generation of composite materials from agro-based fiber. In: PRASAD, P. N.; MARK, J. E.; FAI, T. J. (Ed.). **Polymers and other advanced materials: emerging technologies and business opportunities. Proceedings of the 3rd international conference on frontiers of polymers and advanced materials.** Nova York: Plenum Press, 1995. p. 659-665. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
117. ROWELL, R. M. Chemical modification of wood for improved adhesion in composites. In: CHRISTIANSEN, A. W.; CONNER, A. H. (Ed.). **Wood adhesives.** Madison: Forest Products Society, 1995. p. 56-60. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
118. ROWELL, R. M. *et al.* Characterization and factors affecting fiber properties. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A. L.; MATTOSO, L. H. C. (Ed.). **Natural polymers and agrofibers based composites: preparation, properties and applications.** Botucatu: UNESP, 2000. p. 115-134. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
119. ROWELL, R. M. *et al.* Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: LEÃO, A. L.; CARVALHO, F. X.; FROLLINI, E. (Ed.). **Lignocellulosic-plastics composites. Proceedings, First international lignocellulosics-plastics composites.** São Paulo, 1996. p. 23-51. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
120. ROWELL, R. M. The state of art and future development of bio-based composite science and technology towards the 21st century. In: Proceedings, 4th Pacific Rim bio-based composite symposium, 1998, Borgor. **Trabalhos apresentados...** Borgor, 1998. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
121. SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. **Advances in Polymer Technology**, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999.
122. SAIN, M. M.; BALATINECZ, J.; LAW, S. Creep fatigue in engineered wood

- fiber and plastic compositions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 260-268, 2000.
123. SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. F.; ROWELL, R. M. Lignocellulosic-plastics composites. **The Fibril Angle**. Spring, 1998. p. 8-12. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
124. SANTOS, J. T. **A influência das fibras de polipropileno no controle da fissuração por retração**. 1999, 132 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
125. SATO, A. G. **Desenvolvimento de compostos de PVC rígido com pó de madeira**. 2005, 128 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
126. SATO, A. G.; HAGE JR. E.; RODOLFO JR., A. Desenvolvimento de compostos de PVC rígido com pó de madeira. In: **Feira e Congresso Plastshow 2002**. São Paulo, 2002a.
127. SATO, A. G.; HAGE JR. E.; RODOLFO JR., A. Desenvolvimento de compostos de PVC rígido com pó de madeira: efeito do tratamento da carga quanto a desempenho mecânico e processabilidade. In: **Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul – SULMAT**. Joinvile, 2002b.
128. SEHNAL, E. Fibrex[®] – Wood composite extruders. In: Proceedings, Wood-plastic composites: a sustainable, 2002, Viena. **Trabalhos apresentados...** Viena, 2002.
129. SHAH; B. L.; MATUANA, L. M. Online measurement of rheological properties of PVC/wood-flour composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 10, n. 3, p. 121-128, 2004.
130. SIMPSON, W. T. Drying and control of moisture content and dimensional changes. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY (Ed.). **Wood handbook**.

- Wood as an engineering material.** Madison: U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. p. 12.1-12.21.
131. SIMPSON, W.; TENWOLDE, A. Physical properties and moisture relations of wood. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY (Ed.). **Wood handbook. Wood as an engineering material.** Madison: U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. p. 3.1-3.25.
132. SMUTKA, F. Woodextrusion – advanced technologies. In: Proceedings, Wood-plastic composites: a sustainable, 2002, Viena. **Trabalhos apresentados...** Viena, 2002.
133. SOMBATSOMPOP, N.; CHAOCHANCAIKUL, K. Effect of moisture content an mechanical properties, thermal and structural stability and extrudate texture of poly(vinyl chloride)/wood-sawdust composites. **Polymer International**, v. 53, p. 1210-1218, 2004.
134. SOMBATSOMPOP, N.; PHROMCHIRASUK, C. Effects of acrylic-based processing aids on processability, rheology, thermal and structural stability, and mechanical properties of PVC/wood-sawdust composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 782-790, 2004.
135. SUMMERS, J. A review of vinyl technology. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 3, n. 2, p. 130-139, 1997.
136. TÉCHNE. Madeira dublê. **Téchne**, v. 13, n. 94, p. 10, 2005.
137. TITOW, W. V. (Ed.). **PVC technology.** 4. ed. Londres: Elsevier Applied Science Publisher, 1984.
138. UEMOTO, K. L. **Influência da formulação das tintas de base acrílica como barreira contra a penetração de agentes nos concretos.** 1998, 178 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

139. UNDERWRITERS LABORATORIES. **Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances; UL94**. Northbrook, 1996.
140. UNIVERSITY OF MINNESOTA. **Differences between the wood of hardwoods and softwoods**. Disponível em www.forestprod.org. Acesso em: 28 jan. 2005.
141. VAIDERGORIN, E. Y. L. **Fotodegradação de poli(acetato de vinila)**. 1986, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
142. VAIDERGORIN, E. Y. L. Polímeros como materiais de construção. Encarte A Construção São Paulo. **Tecnologia de Edificações**, n. 144, p. 29-32, 1987.
143. WICKSON, E. J. (Ed.). **Handbook of polyvinyl chloride formulating**. Nova York: John Wiley & Sons, 1993.
144. WILCOX, W. W.; BOTSAL, E. E.; KUBLER, H. **Wood as a building material: a guide for designers and builders**. Nova York: John Wiley & Sons, 1991.

BIBLIOGRAFIA

1. BILLMEYER JR., F. W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1984.
2. BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters**. Nova York: John Wiley & Sons, 1978.
3. BRAUN, D. PVC – Origin, growth, and future. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 4, p. 168-176, 2001.
4. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
5. CILAS. **Particle size analyzers**. Second Star Technologies, Madison, 2003, 8 p.
6. CRUZ, A.; PEROTA, M. L. L. R.; MENDES, M. T. R. **Elaboração de referências (NBR 6023/2000)**. Rio de Janeiro: Interciência, Niterói: Intertexto, 2000.
7. CURTY, M. G.; CRUZ, A. C. **Guia para apresentação de trabalhos acadêmicos, dissertações e teses**. Maringá: Dental Press Editora, 2001.
8. DJIDJELLI, H. *et al.* Effects of hydrothermal ageing on the thermal behaviour of poly(vinyl chloride) filled with wood flour. **Polymer International**, v. 53, p. 1760-1765, 2004.
9. ELLIS, W. D.; SANADI, A. R. Expanding the limits of wood polymer composites: studies using dynamic mechanical thermal analysis. In: ANDERSEN, S. I. et al. (Ed.). **Proceedings of the 18th Risø International Symposium on Materials Science: Polymeric Composites – Expanding the Limits**. Roskilde: Risø National Laboratory, 1997. p. 307-312. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
10. FELDMAN, D.; BANU, D. Contribution to the study of rigid PVC polyblends with different lignins. **Journal of Applied Polymers Science**, v. 66, p. 1731-

1744, 1997.

11. GIROIS, S.; SCHIPPER, P. S. Enhanced weatherability of exterior PVC building products. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 2, p. 61-66, 2001.
12. HEYMAN, G. Calcium zinc stabilisers and their influence in PVC profile performance and processing. In: PROFILES 1998, 1998, Neuss/Düsseldorf. **Trabalhos apresentados...** Londres: Applied Market Information, 1998, p. 1-15.
13. JOHNSON, D. A. et al. Weathering characteristics of fiber-polymer composites. In: Fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, 1999, Madison. **Trabalhos apresentados...** Madison: Forest Products Society, 1999. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
14. KOKTA, B. V. *et al.* Composites of poly(vinyl chloride) and wood fibers. Part II: effect of chemical treatment. **Polymer Composites**, v. 11, n. 2, p. 84-89, 1990.
15. MOREL, P. CUILLERET, M. GIROIS, S. New solutions for the stabilization of weatherable rigid PVC. In: PVC 99, 1999, Brighton. **Trabalhos apresentados...** Londres: Institute of Materials, 1999, p. 210-218.
16. MUR, G.; MADGWICK, R. Mixed Ca/Zn thermal stabilizers for weatherable rigid PVC. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 1, n. 1, p. 5-9, 1995.
17. NUNES, L. R. PVC profiles in Brazil – status and opportunities. In: PROFILES 2000, 2000, Neuss/Düsseldorf. **Trabalhos apresentados...** Londres: Applied Market Information, 2000, p. 1-7.
18. PESSAN, L. A. **Estudo do comportamento mecânico e morfológico de blends poliméricas constituídas por poli(cloreto de vinila) (PVC) e polímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)**. 1987, 164 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1987.

19. RODOLFO JR. A. **Resinas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão.** 1999, 100 f. Monografia – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 1999.
20. ROWELL, R. M. A new generation of composite materials from agro-based fiber. In: OLESEN, O.; REXEN, F.; LARSEN, J. (Ed.). **Research in industrial application of non food crops. I: Plant fibres.** Lyngby: Denmark Academy of Technical Science, 1995. p. 27-41. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
21. ROWELL, R. M. Agro-fiber based composites: exploring the limits. In: ANDERSEN, S. I. *et al.* **Proceedings of the 18th Risø International Symposium on Materials Science: Polymeric Composites – Expanding the Limits.** Roskilde: Risø National Laboratory, 1997. p. 465-470. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
22. ROWELL, R. M. Chemical modification of agricultural fibers for property enhanced composites. In: OLESEN, O.; REXEN, F.; LARSEN, J. (Ed.). **Research in industrial application of non food crops. I: Plant fibres.** Lyngby: Denmark Academy of Technical Science, 1995. p. 49-70. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
23. ROWELL, R. M. Chemical modification of lignocellulosics. In: GATENHOLM, P.; CHIHANI, T. (Ed.). **Proceedings, International workshop on frontiers of surface modification and characterization of lignocellulosic fibers.** Fiskebackskil: Chalmers University of Technology, 1996. p. 31-47. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
24. ROWELL, R. M. Economic opportunities in natural fiber thermoplastics composites. In: PRASAD, P. N. *et al.* **Science and technology of polymers and advanced materials: emerging technologies and business opportunities.** Nova York: Plenum Press, 1998. p. 869-872. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.

25. ROWELL, R. M. Opportunities for composites from agro-based resources. In: ROWELL, R. M.; YOUNG, R. A.; ROWELL, J. K. **Paper and composites from agro-based resources**. Boca Raton: CRC Lewis Publishers, 1997. p. 249-267. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
26. ROWELL, R. M. Opportunities for value-added bio-based composites. In: Proceedings of the Pacific Rim bio-based composites symposium, 1992, Rotorua. **Trabalhos apresentados...** Rotorua: Forest Research Institute, 1992. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
27. SANADI, A. R.; FENG, D.; CAULFIELD, D. F. Highly filled lignocellulosic reinforced thermoplastics: effect on interphase modification. In: ANDERSEN, S. I. *et al.* **Proceedings of the 18th Risø International Symposium on Materials Science: Polymeric Composites – Expanding the Limits**. Roskilde: Risø National Laboratory, 1997. p. 127-133. Disponível em www.fpl.fs.fed.us. Acesso em: 27 ago. 2004.
28. SEIFERT, S. Co-extrusion of PVC profiles – The technological aspect. In: PVC 2002, 2002, Brighton. **Trabalhos apresentados...** Londres: Institute of Materials, 2002, p. 95-104.
29. SOMBATSOMPOP, N. *et al.* Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/wood-sawdust composites. **Polymer International**, v. 52, p. 1847-1855, 2003.
30. THOMPSON, D. The importance of competitiveness to business and product sustainability. In: PVC 2002, 2002, Brighton. **Trabalhos apresentados...** Londres: Institute of Materials, 2002, p. 5-16.
31. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. ESCOLA POLITÉCNICA. SERVIÇO DE BIBLIOTECAS. **Diretrizes para apresentação de dissertações e teses - Serviço de Bibliotecas da EPUSP**. 2. ed. São Paulo, 2001. 39 p.