

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DA CERA DE CARNAÚBA NAS  
PROPRIEDADES DO COMPÓSITO DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM  
CASCA DE ARROZ**

Keni Pacheco

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2019

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DA CERA DE CARNAÚBA NAS  
PROPRIEDADES DO COMPÓSITO DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM  
CASCA DE ARROZ**

Keni Pacheco

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2019



Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Co-orientador: Prof. Dr. Vinicius Martins

Banca Examinadora:

Dra. Paula Cristina Dartora

Prof. Dr. André Luis Catto

Prof. Dr. Eduardo Cristiano Milke

Prof. Dr. Alfonso Reguly  
Coordenador do PPGE3M

*“Para conhecermos os amigos é necessário passar pelo sucesso e pela desgraça. No sucesso, verificamos a quantidade e, na desgraça, a qualidade”. Confúcio*

Dedico este trabalho ao meu  
filho Pedro, minha esposa Carol,  
Salezio Pacheco (em memória) e a  
Elaine Terezinha Pacheco.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana e ao professor Dr. Vinicius Martins por acreditar, apoiar e proporcionar que este trabalho acontecesse.

Aos meus irmãos Maik e Lipe; meus sobrinhos Liam, Theo, Vicente; minhas sobrinhas Helena, Letícia e Eduarda.

Aos irmãos que a vida me deu Tiago, Edson, Diego, Figueiró e Marja.

Ao Valdir, Regina, Darlan e Priscila.

À UFRGS, IFSUL – Sapucaia do Sul, UFSCAR e às empresas LAMIECCO, Cristal Master e Braskem.

À Rosy de Andrade Motta e Tamires Toniel da LAMIECCO.

Aos meus colegas da UFRGS Giordano Pierozan Bernardes, Andrea Bercini Martins, Andrea Bettanin, Leonardo Vinicius Moreira Feiteiro, Ludmila Leite Araújo, Larissa Rabaioli, Patrícia Coffferri e Eduardo Rodrigues Gonçalves.

Aos colegas do IFSUL Eliane Neves da Mota, Maria de Fátima S. Medeiros, Maria Helena Polgati Moreira, Jocelito Silveira Torres e aos professores Maria Helena Polgati, Sandro Azevedo de Carvalho, Renato Mazzini Callegaro, Durval João de Barba Jr. e Eduardo Cristiano Milke.

Ao Marcelo Brasco da Cristal Master.

Aos professores Carlos Scuracchio e Cesar A. G. Beatrice da UFSCAR.

Ao Antônio Rodolfo Jr. Da Braskem.

## **TRABALHOS PUBLICADOS**

PACHECO, K.; SANTANA, R.M.C.; MARTINS, V. ***INFLUÊNCIA DA CERA DE CARNAÚBA NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO PP PARA APLICAÇÃO EM MADEIRA PLÁSTICA***. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Natal, 2016 (trabalho completo).

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes de uma espiguetta de arroz .....	20
Figura 2 - Estrutura monomérica da glicose e representação do modelo tridimensional de sua macromolécula.....	21
Figura 3 - Diversas possibilidades estruturais da lignina.....	22
Figura 4 - Lavoura, panículas e grãos de arroz.....	22
Figura 5 - Deck produzido em WPC.....	23
Figura 6 - Correlação estrutura molecular/processamento/morfologia x propriedades dos artefatos produzidos em PP .....	25
Figura 7 - Formação do anidrido maleico em extrusão reativa.....	26
Figura 8 - Possíveis sítios de grafitação do anidrido maleico (AM) na macromolécula do PP .....	26
Figura 9 - Estrutura química do PE grafitado com anidrido maleico .....	27
Figura 10 - Imagem da secagem da palha de carnaúba em chão batido .....	27
Figura 11 - Imagem da secagem da palha de carnaúba com secador solar .....	28
Figura 12 - Funcionário operando a derriçadeira .....	28
Figura 13 - Estrutura dos compostos isolados da cera de carnaúba.....	29
Figura 14 - Componentes de um compósito polimérico .....	30
Figura 15 - Estrutura geral da lignocelulose.....	31
Figura 16 - Representação esquemática da função do agente de acoplamento entre matriz e carga .....	32
Figura 17 - Perfil extrudado de madeira plástica .....	33
Figura 18 - Extrusora de rosca simples.....	34
Figura 19 - Rosca da extrusora dividida em zonas .....	35
Figura 20 - Processo de extrusão de WPC, alimentação e resfriamento.....	35
Figura 21 - Desenho dos componentes da matriz do calibrador .....	36
Figura 22 - Desenho dos componentes do calibrador.....	36
Figura 23 - Imagens da matriz (a) e do calibrador (b) .....	36
Figura 24 - Tipos de perfis extrudados.....	37
Figura 25 - Fluxograma dos materiais e metodologia de trabalho.....	38
Figura 26 - Imagem da peneira para análise granulométrica Bertel .....	39
Figura 27 - Representação do ensaio de impacto Izod.....	44
Figura 28 - Casca de arroz: (a) Distribuição granulométrica e (b) imagem <i>in nature</i> . .....	47
Figura 29 - Densidade nos compósitos de PP .....	48
Figura 30 - Absorção de água do PP e seus compósitos.....	49
Figura 31 - MFI do PP e seus compósitos .....	50
Figura 32 - Influência da cera de carnaúba (CC) no comportamento reológico do PP .....	51
Figura 33 - Influência do compatibilizante no comportamento reológico de compósitos PP/CA .....	53
Figura 34 - Influência do %CA no comportamento reológico de compósitos PP/CA .....	54
Figura 35 - (a) Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de PP e compósitos PP-CA-AM e PP-CA-CC. (b) Ampliação da taxa de cisalhamento entre 0-300 s <sup>-1</sup> .....	56
Figura 36 - Curvas endotérmicas de DSC de PP, PP/CC e compósitos PP/CA.....	57
Figura 37 - Formação da estrutura cristalina híbrida .....	58

Figura 38 - Curvas TGA (a) e DTG (b) do PP e de seus compósitos .....	59
Figura 39 - Módulo de elasticidade do PP e de seus compósitos de PP .....	60
Figura 40 - Variação da deformação na ruptura nos compósitos de PP .....	61
Figura 41 - Interação agente de acoplamento, matriz e carga lignocelulósica .....	62
Figura 42 - Resistência ao impacto do PP e seus compósitos .....	63
Figura 43 - Interação da carga vegetal e matriz polimérica na presença do agente de acoplamento .....	63
Figura 44 - Variação do módulo de flexão dos compósitos de PP .....	64
Figura 45 - Resistência à flexão dos compósitos de PP .....	65
Figura 46 - Micrografia de MEV na superfície de fratura dos compósitos com diferentes teores de CA: (a) 10%, (b) 20% e (c) 30% .....	66
Figura 47 - Micrografia de MEV na fratura do compósito de PP com diferentes tipos de AA: (a) 0%, (b) 3% PEgAM e (c) 3% de cera de carnaúba .....	68

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução da produção de arroz no Mercosul no período de 2008/09 a 2015/16 .....	21
Tabela 2 - Comparação do poder enérgico entre fitomassas e combustíveis fosseis.....	23
Tabela 3 - Importação Brasil/China madeira plástica NCM 3925.90.90 no ano de 2015 .....	34
Tabela 4 - Propriedades físicas, mecânicas e reológicas do PP disponíveis no catálogo da Braskem .....	40
Tabela 5 - Principais propriedades do agente de acoplamento 498 NA – Cristal Master	40
Tabela 6 - Propriedades da cera de carnaúba.....	41
Tabela 7 - Composição mássica das amostras avaliadas PP + cera de carnaúba .....	42
Tabela 8 - Composição das misturas de PP, casca de arroz e agente de acoplamento de PEgAM .....	42
Tabela 9 - Composição do compósito PP/CA30-CC.....	42
Tabela 10 - Resultados do comportamento reológico do PP e PP aditivado com CC a 180°C .....	52
Tabela 11 - Resultados do comportamento reológico do PP e compósitos PP/CA a 180°C .....	54
Tabela 12 - Resultados do comportamento reológico do PP e compósitos PP/CA/AM a 180°C.....	55
Tabela 13 - Resultados do comportamento reológico do PP e compósitos PP/CA/AM e PP/CA/CC a 180°C .....	56
Tabela 14 - Transições térmicas de PP, PP/CC e compósitos PP/CA.....	58
Tabela 15 - Principais resultados dos eventos térmicos de PP, PP/CC e compósitos PP/CA na análise de TGA .....	59
Tabela 16 - Resultados das propriedades obtidas pelo ensaio de tração.....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Agente de acoplamento
AM	Anidrido maleico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CA	Casca de arroz
CC	Cera de carnaúba
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
ISO	<i>International Standard Organization</i>
Mercosul	Mercado Comum do Sul
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de fluidez
NCM	Nomenclatura Comum do Mercosul
PBS	Poli(succinato de butileno)
PE	Polietileno
PEgAM	Polietileno grafitizado com anidrido maleico
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PPgAM	Polipropileno grafitizado com anidrido maleico
PS	Poliestireno
SiO <sub>2</sub>	Sílica
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta
WPC	<i>Wood Plastic Composite</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\beta$	Razão entre as dimensões do rotor
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
% X <sub>c</sub>	Percentual de cristalinidade
$\sigma_{\text{escoamento}}$	Tensão no escoamento
$\epsilon_{\text{ruptura}}$	Deformação na ruptura
$\sigma_{\text{ruptura}}$	Tensão na ruptura
a	Massa do corpo de prova no ar
b	Massa aparente do corpo de prova e do arame parcialmente imerso no álcool
D	Diâmetro do capilar
DTG	1ª derivada da perda de massa em relação à temperatura
E	Módulo elástico
$\dot{\gamma}_{\text{Haake}}$	Taxa de cisalhamento durante o processamento na Haake
L	Comprimento do capilar
m	Índice de consistência
M <sub>1</sub>	Massa da amostra seca
M <sub>2</sub>	Massa da amostra depois da imersão em água
n	Expoente da lei de potências
N	Velocidade dos rotores
N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
T	Tonelada
T <sub>5%</sub>	Início da temperatura de perda de massa
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>p1</sub>	Pico de perda de massa do 1º evento térmico
T <sub>p2</sub>	Pico de perda de massa do 2º evento térmico
w	Massa do arame parcialmente imerso no álcool
WA	Porcentagem de absorção de água
$\Delta H_f$	Variação da entalpia de fusão
$\rho$	Densidade do material
$\eta$	Viscosidade

## RESUMO

Uma das principais dificuldades para produção de compósitos de polipropileno (PP) com casca de arroz (CA) é a dificuldade do seu processamento ocasionada pela elevação da viscosidade durante o processo de extrusão devido a presença da fase dispersa. Outra questão importante é a falta de afinidade entre a matriz de PP com característica apolar e a casca de arroz com característica polar. Para melhorar a interação interfacial entre a matriz e a carga é necessário o uso de agente de acoplamento. Foi estudada nesse trabalho a influência da cera de carnaúba (CC), inicialmente usado como agente de fluxo bem como a possibilidade de atuar como agente de acoplamento em compósitos de poliolefinas com carga vegetal. Um outro agente de acoplamento usado foi o PE graftizado com anidrido maleico na proporção mássica de 3%. Compósitos de PP/CA com proporções mássicas de 87/10, 77/20 e 67/30 foram preparados. Os compósitos foram produzidos em câmara de mistura HAAKE, sendo após moídos e posteriormente moldados por injeção os corpos de prova. Os compósitos foram caracterizados através das análises físicas (densidade e absorção de água), térmicas (DSC e TGA), reológicos (reometria capilar e MFI), morfológicos de MEV e ensaios mecânicos (tração, flexão e impacto). Os resultados dos ensaios mecânicos e morfológicos mostraram que a cera de carnaúba além de agente de fluxo se comportou também como agente de acoplamento nos compósitos de polipropileno com casca de arroz apresentando boa interação interfacial matriz-carga, verificadas nas micrografias de MEV, com aumento do módulo de elasticidade e melhora da resistência a flexão na ruptura e aumento da cristalinidade do PP verificado pelos resultados de DSC. Analisando a cera de carnaúba como agente de fluxo, quando adicionada sozinha no PP, ocorreu o aumento do MFI e a redução da sua viscosidade. Porém, este fato não ocorreu quando a mesma foi adicionada no compósito indicando uma melhor interação desta com a CA.

Palavras-chave: Polipropileno, casca de arroz, cera de carnaúba, agente de acoplamento, anidrido maleico.

## ABSTRACT

One of the main difficulties in preparing polypropylene (PP) and rice husk (CA) composites is the difficult of their processing originate increase of viscosity, during the extrusion process due to disperse phase. Another important issue is the lack chemical affinity between the apolar PP matrix and polar rice husk. To improve matrix/fiber interfacial interaction polymeric is necessary to use a coupling agent in this sense the aim of this work was to study the influence of carnauba wax (CC) initially used as a flow agent for PP/rice husk; furthermore, CC was also tested as a potential coupling agent for PP composites. One other coupling agent used was polyethylene grafted with maleic anhydride (PEgMA) in the weight proportion of 3%. PP/CA composites with weight proportions of 87/10, 77/20, and 67/30 were prepared in an internal mixer chamber Haake after the samples were milled and molded by injection to obtain specimens test. The composites were characterized through for physical (density and water absorption), thermal analyses (DSC and TGA), rheological behavior (rheometer and MFI), morphology investigation (MEV) and mechanical tests (tensile, flexural and impact tests). Results of mechanical and morphological tests suggested that the carnauba wax acted as a flux agent and a coupling agent in PP/CA composites presenting a good interaction interfacial matrix-filler, verified by SEM micrographs, increase young`s modulus, improve flexural strength and increase of crystallinity verify by DSC. It is concluded that the carnauba wax acts as coupling agent when incorporated to the PP, verify by increase of MFI and decrease of viscosity. However, in the composites, the carnauba wax acts as coupling agent improving better affinity between rice husk and the PP.

Key-words: Polypropylene, rice husk, carnauba wax, couple agent, anhydride maleic.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>20</b>
3.1 CASCA DE ARROZ .....	20
3.2 POLIPROPILENO (PP) .....	24
3.3 AGENTE DE ACOPLAMENTO .....	25
3.4 CERA DE CARNAÚBA.....	27
3.5 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM CARGAS VEGETAIS .....	30
3.6 MADEIRA PLÁSTICA.....	31
3.7 PROCESSAMENTO DE WPC POR EXTRUSÃO .....	34
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ.....	39
<b>4.1.1 Materiais</b> .....	<b>39</b>
<b>4.1.2 Metodologia</b> .....	<b>39</b>
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PP E DA CC (CERA DE CARNAÚBA).....	40
<b>4.2.1 Materiais</b> .....	<b>40</b>
<b>4.2.2 Metodologia</b> .....	<b>41</b>
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PP/CA E BLENDS PP/CC.....	42
<b>4.3.1 Materiais</b> .....	<b>42</b>
4.3.1.1 PP com cera de carnaúba (CC) .....	42
4.3.1.2 Compósito de PP/CA/PEgAM .....	42
4.3.1.3 Compósito de PP/CA/CC .....	42
<b>4.3.2 Processamento</b> .....	<b>42</b>
4.4 CARACTERIZAÇÃO .....	43
<b>4.4.1 Ensaios físicos</b> .....	<b>43</b>
4.4.1.1 Densidade .....	43
4.4.1.2 Absorção de água .....	44
<b>4.4.2 Ensaios mecânicos</b> .....	<b>44</b>
4.4.2.1 Impacto.....	44
4.4.2.2 Flexão.....	45
4.4.2.3 Tração .....	45
<b>4.4.3 Ensaios reológicos</b> .....	<b>45</b>
4.4.3.1 Reometria capilar .....	45
4.4.3.2 Índice de fluidez do fundido (MFI) .....	45
4.4.4 Análises térmicas .....	46
4.4.4.1 Análise termogravimétrica (TGA) .....	46
4.4.4.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC) .....	46
<b>4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>46</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>47</b>
5.1 Avaliação das propriedades físicas da CA e compósitos de PP .....	47
<b>5.1.1 Granulometria</b> .....	<b>47</b>
<b>5.1.2 Densidade</b> .....	<b>48</b>
<b>5.1.3 Teste de absorção de água</b> .....	<b>48</b>

5.2 Avaliação das propriedades reológicas e térmicas dos compósitos de PP/CA .....	49
<b>5.2.1 Índice de Fluidez do fundido (MFI).....</b>	<b>49</b>
<b>5.2.2 Reometria capilar .....</b>	<b>50</b>
<b>5.2.3 DSC.....</b>	<b>56</b>
<b>5.2.4 TGA.....</b>	<b>58</b>
5.3 INFLUÊNCIA DA CC NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS PP/CA .....	60
<b>5.3.1 Tração.....</b>	<b>60</b>
<b>5.3.2 Resistência ao impacto.....</b>	<b>63</b>
<b>5.3.3 Resistência à flexão .....</b>	<b>64</b>
5.4 MORFOLOGIA DOS COMPÓSITOS DE PP/CA .....	65
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>70</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>81</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O plástico está cada vez mais presente em nosso dia a dia e sua utilização em novas aplicações é crescente. Resistentes, leves e com custos atrativos acabam substituindo materiais tradicionais como metais e cerâmicos em novas aplicações. O uso de vários tipos de cargas adicionadas a polímeros, conhecidos como compósitos poliméricos, tem sido cada vez mais comum. Além de reduzir o custo, muitas vezes propiciam melhora das propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e magnéticas [1].

Durante a década de 80, os compósitos de matriz polimérica foram pesquisados e desenvolvidos em maior demanda pela indústria aeronáutica. A resistência ao fogo era uma necessidade deste setor e as peças produzidas deveriam apresentar leveza sem perda da resistência mecânica. Na década seguinte, a necessidade por compósitos plásticos foi requisitada pelo mercado automotivo europeu sendo em torno de 40% fabricado por este segmento [2]. Na última década, a utilização de PP como matriz incorporado com carga vem ganhando grande destaque devido ao seu baixo custo aliado a boas propriedades [3].

Produzir e desenvolver compósitos poliméricos demanda viabilidade econômica, técnica, produtiva e sustentável. Assim, aplicar subprodutos agroindustriais como a casca de arroz na sua fabricação torna o compósito sustentável e contribui para descartá-lo de forma correta [4]. Em 2015 o Brasil cultivou 10 milhões de toneladas de arroz *Oryza sativa* [5]. Esta espécie predomina em países como Argentina, Venezuela, Madagascar, Moçambique, Sri Lanka, Índia, Nepal, Butão, Japão e Coréia do Sul. Apenas 2 dos 23 gêneros *Oryza L* são cultivadas pelo mundo com grande escala de produção: *Oryza sativa* e *Oryza glaberrima* [6]. O alto volume de produção gera uma enorme quantidade de casca de arroz que, ao ser utilizado na fabricação de compósitos, torna este sustentável [7]. O composto polimérico com carga vegetal também é chamado de madeira plástica ou tecnicamente de WPC (*Wood Plastic Composite*) e usa em sua composição fibras vegetais [8]. A produção de artefatos em WPC irá dar um destino adequado à casca de arroz quando incorporada como fibra. Para isso, é importante que ocorra um excelente grau de interação entre a matriz e o composto que formam o WPC. Quanto maior for esta interação, maior será a possibilidade de utilizar elevado percentual de carga vegetal e como consequência a melhora de algumas propriedades, tais como dureza e módulo de tração e flexão [8].

Outro fator importante na produção de compósitos, é que a incorporação de altos teores de casca de arroz eleva a viscosidade, o que pode diminuir a eficiência de produção da extrusora e como consequência a redução do teor da carga vegetal com o intuito de melhorar o seu processamento. O uso de agente de fluxo se faz necessário para redução da viscosidade quando altos teores de carga são adicionados na matriz polimérica. Para estas funções, as ceras poliolefinicas são as mais usadas, cuja função é de reduzir o atrito entre o polímero e as paredes internas do cilindro e da rosca. Inicialmente a cera de carnaúba foi avaliada como agente de fluxo resultando na diminuição da viscosidade e melhorando a compatibilidade da matriz e fase dispersa [9]. A cera de carnaúba é obtida da palmeira carnaubeira com nome científico *Copernicia prunifera* sendo encontrado na região nordeste do Brasil. O estado do Ceará tem como símbolo a carnaúba e é o principal produtor [10]. Portanto, para aumentar o teor de carga vegetal no WPC dando um destino adequado para a casca de arroz sem perda de propriedades mecânicas e produtivas e nem elevação da viscosidade durante o processo, faz necessário uma boa interface entre matriz e carga, o que justifica o desenvolvimento de agentes de acoplamento adequados bem como agentes de fluxo para redução da viscosidade.

Assim, este trabalho se insere neste contexto e tem por finalidade contribuir tecnicamente para a busca de novas alternativas de formulações para WPC de forma sustentável dando um destino adequado para a casca de arroz. Por fim, esta pesquisa se justifica pelo seu apelo ecológico, sustentável e inovador.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da incorporação da cera de carnaúba nas propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de arroz sem e com o uso do agente de acoplamento de origem poliolefinico graftizado com anidrido maleico.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o comportamento da cera de carnaúba como agente de fluxo em compósito de polipropileno/casca de arroz com proporção mássica de 70/30;
- Investigar o comportamento da cera de carnaúba como agente de acoplamento em compósito de polipropileno/casca de arroz com proporção mássica de 70/30;
- Avaliar a interação da cera de carnaúba com a casca de arroz;
- Avaliar a eficiência da cera de carnaúba no acoplamento com a casca de arroz quando comparado ao agente comercial poliolefínico.

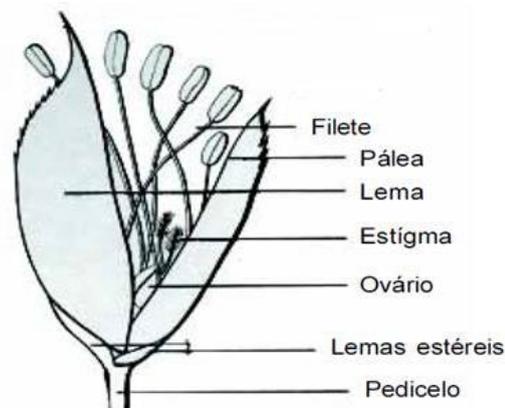
### 3. REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo será apresentada uma revisão completa dos componentes de compósito termoplástico, iniciando com a carga (casca de arroz), a matriz termoplástica e o agente de acoplamento. Também é apresentado um breve resumo do processo de extrusão de compósitos.

#### 3.1 CASCA DE ARROZ

Com uma periodicidade anual, a planta de arroz desenvolve-se em solos secos ou alagados. É uma espiguetas constituída de panículas (conjunto de flores), folha, caule e raiz. Quando o grão é formado, a espiguetas irá se transformar na casca de arroz. A mesma é constituída por duas glumas, uma superior chamada de lema e pálea e a inferior chamada de lema estéreis [11]. A Figura 1 mostra os componentes de uma espiguetas de arroz.

**Figura 1 - Componentes de uma espiguetas de arroz**



Fonte: modificado de [12]

Mais de três bilhões de pessoas se alimentam de arroz o que faz com que este cereal possua elevada importância (é o segundo mais cultivado no mundo), sendo usado para o seu plantio uma área em torno de 158 milhões de hectares. De todas as espécies de arroz, apenas duas são cultivadas, a *Oryza sativa* que é produzida no Brasil e no resto do mundo e a *Oryza glaberrima* cultivada somente na África do Sul [13]. Sua produção mundial é de 746,7 milhões de toneladas de grão em casca aproximadamente [12].

Já a produção brasileira anual de arroz é de 11 a 13 milhões de toneladas ocupando posição de destaque no Mercosul onde representa 79,3% da produção desta região. A Tabela 1 mostra a evolução da produção de arroz nos países do Mercosul.

**Tabela 1 – Evolução da produção de arroz no Mercosul no período de 2008/09 a 2015/16**

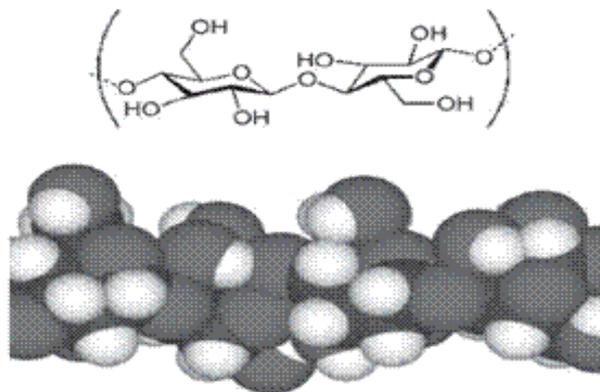
País/ Região	Produção por Safra (mil t - base casca)						
	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15	2015/16
Brasil	11.661	13.613	11.599	11.820	12.599	12.436	10.657
Uruguai	1.149	1.691	1.466	1.400	1.400	1.436	1.132
Argentina	1.086	1.644	1.482	1.491	1.482	1.491	1.310
Paraguai	315	401	413	394	419	444	444
Mercosul	14.211	17.349	14.960	15.105	15.900	15.807	13.543

Fonte: modificado de [12]

O RS é o maior produtor nacional representando 61% do total produzido no Brasil e SC é o segundo maior com 8 a 9%. Desta maneira, a região sul representa quase 70% da produção nacional [12].

Na colheita, em torno de 20% é casca de arroz e o seu volume é representativo comparando com as quase 750 milhões de toneladas de arroz que são cultivados por ano [12]. A casca de arroz serve para proteger os grãos durante o seu crescimento e é formada por celulose (38%), hemicelulose (25%), lignina (14%) e sílica (19%). Possui três principais componentes em sua estrutura: celulose, lignina e hemicelulose. A celulose é uma grande estrutura regular, sendo um polímero cristalino composto por milhares de resíduos de glicose que são ligados covalentemente, representada na Figura 2.

**Figura 2 - Estrutura monomérica da glicose e representação do modelo tridimensional de sua macromolécula**

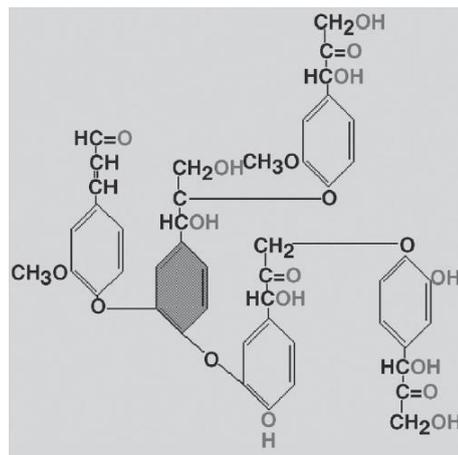


Fonte: modificado de [14]

A hemicelulose é uma molécula menor e ramificada constituída de cinco ou seis anéis de glicose. Sendo amorfa, envolve a celulose e sua estrutura é um composto heterogêneo de polissacarídeos originados da própria planta.

A lignina é uma resina sólida e amorfa com fenol propano preenchendo o espaço das fibras de polissacarídeos. Considerada uma estrutura química de um polímero. A Figura 3 mostra as diversas possibilidades estruturais da lignina.

**Figura 3 - Diversas possibilidades estruturais da lignina**



Fonte: modificado de [14]

Nos resíduos inorgânicos da casca de arroz se encontra a sílica e o seu teor varia conforme o tipo de planta, clima, solo e localização geográfica [15]. A Figura 4 mostra a lavoura, panícula e grão de arroz.

**Figura 4 - Lavoura, panículas e grãos de arroz**



Fonte: Modificado de [12]

Por não ter valor nutritivo devido a sua composição de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e de suas fibras, a casca de arroz (CA) não é utilizada para a alimentação humana ou animal. Desta maneira, seu valor comercial acaba sendo baixo.

A principal aplicação da CA é a produção de energia. Muitas vezes ela é empregada para secar e parboilizar o arroz sendo usada como fonte energética pelo próprio engenho [16]. As cinzas da queima da CA possuem alto teor de Si, que quando extraídas, podem ser aplicados na produção de concreto usinado [17].

A Tabela 2 mostra a comparação do poder energético das fito massas e combustíveis fósseis.

**Tabela 2 – Comparação do poder energético entre fitomassas e combustíveis fósseis**

<b>Fitomassa</b>	<b>Poder calorífico inferior (MJ/kg)</b>
Batata	14,2 - 15,9
Girassol	18,0 - 19,3
Pinheiro	20,0
Bagaço de cana	17,3
Casca de arroz	16,1
Petróleo	38,5
Carvão mineral (Antracito)	30,2
Gás natural	38,4

Fonte: modificado de [16]

Seu baixo teor de umidade devido ao processo de secagem do arroz propicia a mesma um poder calorífico menor que outras biomassas como bagaço de cana e pinheiro [16]. A CA também é aplicada como fertilizante e na construção civil como corretivo de solos. Por apresentar um caráter abrasivo, baixa densidade e baixo valor nutritivo, acaba não sendo utilizada para outras aplicações [18]. Uma alternativa é a sua aplicação como carga na fabricação de madeira plástica (WPC). A Figura 5 mostra um deck produzido com WPC.

**Figura 5 - Deck produzido em WPC**



Fonte: [19]

### 3.2 POLIPROPILENO (PP)

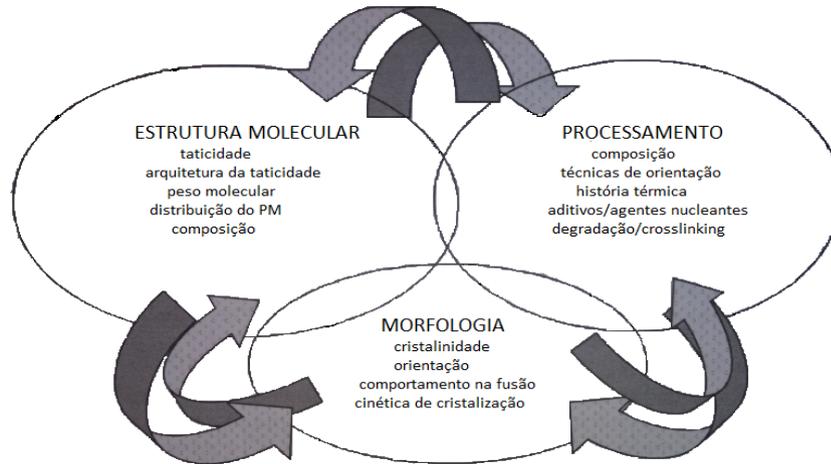
O polipropileno foi desenvolvido em 1954 e teve o início de sua comercialização pela empresa Italiana Montecatini em 1957. Para sua produção, são utilizados catalizadores Ziegler-Natta sendo estes altamente efetivos e para a grande maioria de outros *grades* de PP são utilizados catalizadores simples [20].

O PP possui boa resistência à distorção térmica, excelentes propriedades elétricas e resistência à fadiga, sendo quimicamente inerte, porém não tem boa resistência UV. Apresenta um bom custo quando comparado com outros plásticos. É utilizado em garrafas esterilizáveis, filme para embalagens, gabinetes de televisores e malas de bagagem [21].

Seu crescimento em vendas nos seus quase 60 anos de existência aconteceu de forma robusta, sendo um dos principais plásticos da história. Sua fácil moldagem e propriedades intermediárias entre o polietileno (PE) e o poliestireno (PS) juntamente com uma resistência à temperatura superior favorece a sua procura. Em 2016 o Brasil processou 3.599.653 toneladas deste polímero e a receita líquida com poliolefinas foi de 20,3 bilhões de reais [22]. O constante desenvolvimento dos catalisadores aprimora a produção e o controle de propriedades específicas bem como determinar as morfologias internas e externas deste polímero [23].

A estrutura do artefato produzido em PP bem como suas propriedades depende da correlação entre estrutura molecular, processamento e morfologia. Esta relação é muito importante e complexa. Em determinado momento, com intuito de melhorar as propriedades mecânicas do artefato produzido, os recursos de processos já estão em seu limite sendo necessária alteração da morfologia do polímero aprimorando como consequência as propriedades do produto final, porém pode dificultar as condições de processamento e como consequência eleva o custo. Em outras ocasiões se faz necessário baixar os custos, mas sem alteração das propriedades do produto final. Custos de processo e produto juntamente com as características técnicas devem ser balizadas. Esta complexa relação é mostrada na Figura 6.

**Figura 6 - Correlação entre estrutura molecular/processamento/morfologia x propriedades dos artefatos produzidos em PP**



Fonte: modificado de [20]

### 3.3 AGENTE DE ACOPLAMENTO

Para a produção de compósitos de PP são utilizados agentes de acoplamento. Por definição, é uma substância que acopla ou fixa a carga na matriz polimérica quando não existir compatibilidade ou polaridades similares. Para este efeito ser produzido, uma única estrutura deve ser formada. Logo, deve ocorrer uma compatibilidade e interação com carga que naturalmente é polar e a molécula polimérica que é apolar [23].

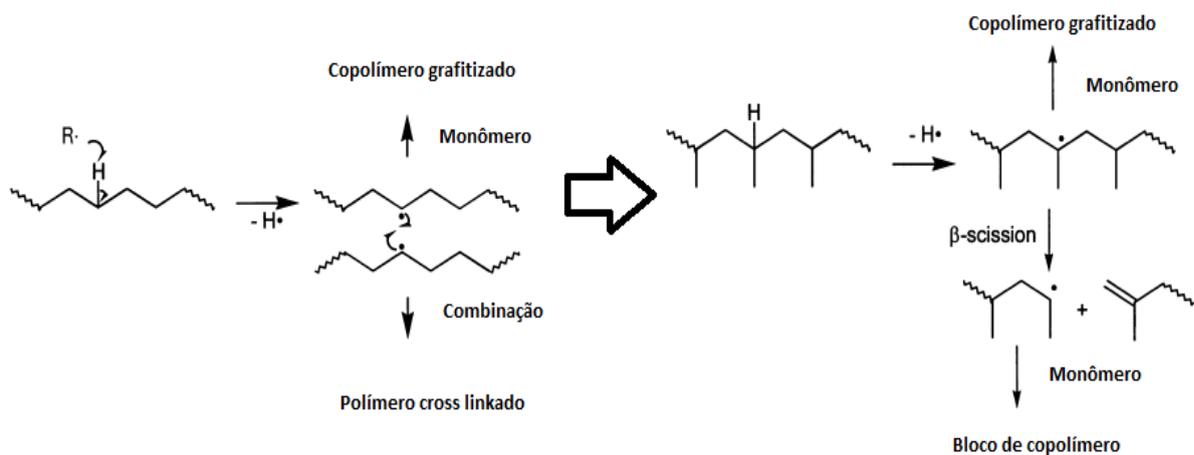
Em geral, sua função é melhorar a afinidade entre a carga e reforço que é misturada em uma matriz orgânica. Por exemplo, o agente de acoplamento com silano atua na mudança de interação com matrizes reforçadas com silicatos. Este resultado aprimora a adesão entre as fases e como consequência o *upgrade* das propriedades mecânicas e físicas. As três maiores áreas de utilização dos agentes de acoplamento são em fibras de vidro, compósitos plásticos e carga mineral [24].

Já na fabricação de compostos com cargas vegetais, sua finalidade é refinar a compatibilidade entre a fibra de celulose e a matriz do polímero dispersando a mesma uniformemente. O agente de acoplamento, algumas vezes, não melhora as propriedades do composto, porém, melhora o seu processamento. Na prática, é difícil fazer uma comparação do desempenho uma vez que os diversos fabricantes de compostos aplicam uma gama diferente de agentes de acoplamento e variam o seu processo produtivo. O principal problema é obter boa mistura entre a matriz e a carga que apresentam incompatibilidade em suas polaridades. Como consequência a adesão entre eles é pobre. Quando aplicada uma tensão no composto, se a distribuição da tensão entre carga e

matriz não for adequado, o resultado desejado não será bom. É esperado que o agente de acoplamento ajude na distribuição uniforme da carga na matriz e propicie uma cristalização adequado entre ela. Esta cristalização pode ser feita através de ligações covalentes, iônicas, pontes de hidrogênio. Desta forma, o agente de acoplamento deve possuir grupos reativos capazes de interagir com a celulose e o polímero.

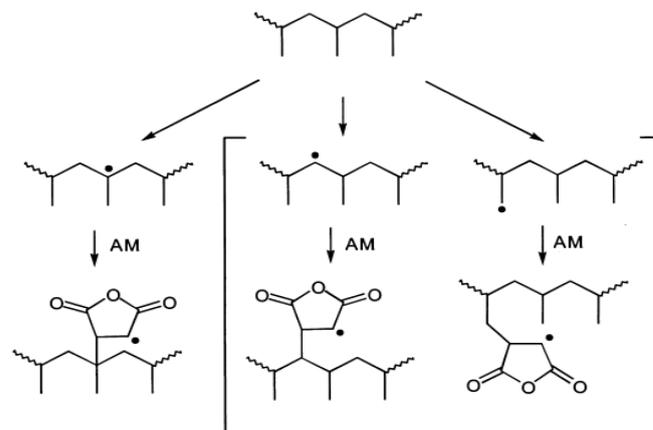
Dentre os agentes de acoplamento utilizados para a fabricação da madeira plástica (WPC) existem os silanos, ácidos orgânicos, anidridos, epóxidos, isocianatos, acrilatos, amidas [14]. Vários autores referenciam o PP com anidrido maleico como uma boa opção para de agente de acoplamento. As Figuras 7 e 8 mostram a formação do PP graftizado com anidrido maleico durante a extrusão reativa e as possíveis posições do anidrido maleico respectivamente [25] e a Figura 9 mostra a estrutura química do PE graftizado com anidrido maleico.

**Figura 7 - Formação do anidrido maleico em extrusão reativa**



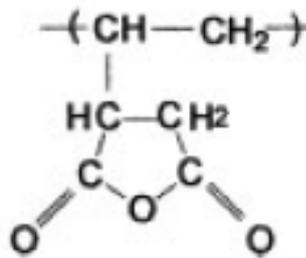
Fonte: modificado de [25]

**Figura 8 - Possíveis sítios de graftização do anidrido maleico (AM) na macromolécula do PP**



Fonte: modificado de [25]

Figura 9 - Estrutura química do PE graftizado com anidrido maleico



Fonte: modificado [26]

Para a fabricação de WPC, segundo Zivkovic [27], são utilizados PP graftizado com anidrido maleico (PPgAM), quitosana e silano. Destes citados, somente a quitosana é proveniente de fonte renovável, portanto, amigável ao meio ambiente.

### 3.4 CERA DE CARNAÚBA

A carnaúba provém da palmeira carnaubeira com nome científico *Copernicia prunifera*, sendo encontrada às margens de rios na região nordeste do Brasil. O principal estado produtor é o Ceará, sendo símbolo deste estado [10]. O processo de produção da cera inicia-se quando o vareiro realiza o corte da palha da carnaúba. Posteriormente, ela é seca, podendo-se utilizar 3 métodos para tanto:

1) Chão batido (tradicional): são formadas 25 palhas em um feixe e colocadas em uma área aberta. O material é seco em ambiente aberto de 8 a 10 dias sobre a ação do sol forte. Em algumas ocasiões as palhas são viradas com alguma periodicidade. A Figura 10 mostra as palhas de carnaúba sendo secas em chão batido.

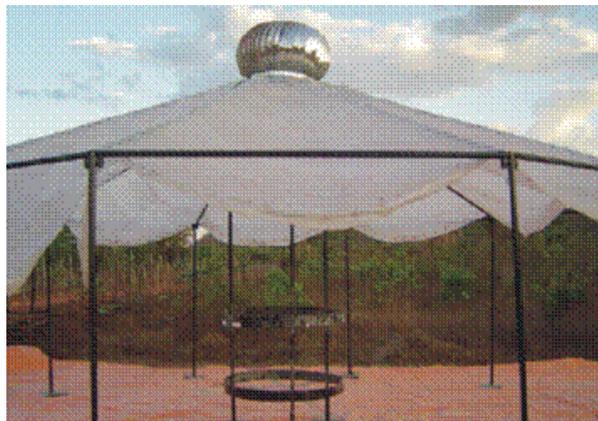
Figura 10 – Imagem da secagem da palha de carnaúba em chão batido



Fonte: [10]

- 2) Estaleiras: as palhas são penduradas esticadas em direção ao vento em uma área externa. Este processo é mais limpo porque as palhas ficam penduradas sem contato com o solo.
- 3) Secador solar: estrutura metálica revestida com lona plástica no teto, paredes laterais e no chão, possuindo um exaustor na parte superior. A Figura 11 mostra as palhas de carnaúba em secador solar processo.

**Figura 11 – Imagem da secagem da palha de carnaúba com secador solar**



Fonte: [10]

O funcionamento deste tipo de secagem é como uma estufa tendo entrada e saída de ar. Terminando a etapa de secagem, uma máquina chamada derriçadeira irá extrair o pó da cera de carnaúba. A Figura 12 mostra o funcionário operando este equipamento.

**Figura 12 - Funcionário operando a derriçadeira**



Fonte: [10]

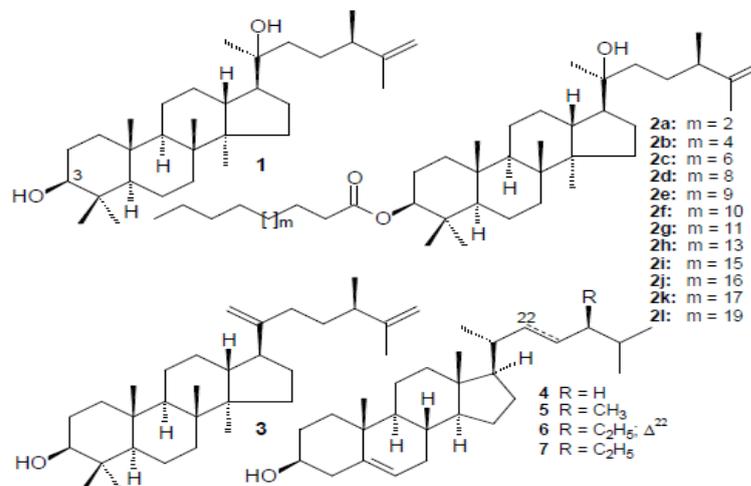
As palhetas vibratórias em contato com a palha geram o pó cerífero que será embalado [10].

A Instrução Normativa nº 35 de 30 de novembro de 2004 [28] classifica a cera de carnaúba conforme o local da copa da carnaúba onde ocorre a extração. O pó retirado do centro é classificado como tipo A (pó de olho) tendo coloração branca à amarelada e o pó retirado da extremidade do tipo B (pó de palha) tendo coloração acinzentada. O pó cerífero segundo esta mesma normativa reveste a folha de carnaúba podendo ter uma coloração de parda a acinzentada. Esta cera bruta oriunda do pó cerífero apresenta 3 classificações:

- 1) Cera olho: sua origem é do centro da copa com cor amarelada.
- 2) Cera gorda: sua origem está nas folhas maduras e abertas da copa da carnaúba com coloração marrom escura a preta.
- 3) Cera arenosa: sua origem está nas folhas maduras e abertas da copa da carnaúba, mas com coloração cinza.

A cera de carnaúba é uma mistura de hidrocarbonetos, ácidos graxos hidroxilados, dióis, álcoois de cadeia longa, ésteres derivados de ácido cinâmico tendo como principal constituinte o cerotato de miricila ( $C_{25}H_{51}CO_2C_{30}H_{61}$ ). A Figura 13 mostra a composição química da cera.

**Figura 13 - Estrutura dos compostos isolados da cera de carnaúba**



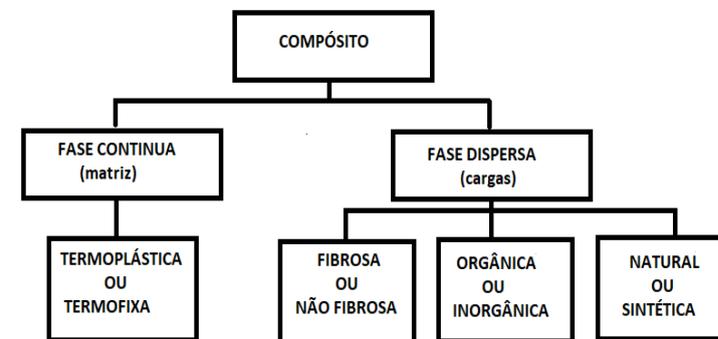
Fonte: [29]

### 3.5 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM CARGAS VEGETAIS

Compósito é a junção de materiais com propriedades diferentes formando um produto multifásico com uma única propriedade. Conforme a combinação obtém-se um novo artefato com propriedades superiores aos originais [21].

Segundo Rabello [2], o compósito polimérico é formado por uma fase contínua ou matriz sendo utilizado um polímero e a fase dispersa sendo utilizada uma carga que pode ser ou não reforçada. A Figura 14 mostra os componentes de um compósito polimérico.

**Figura 14 - Componentes de um compósito polimérico**



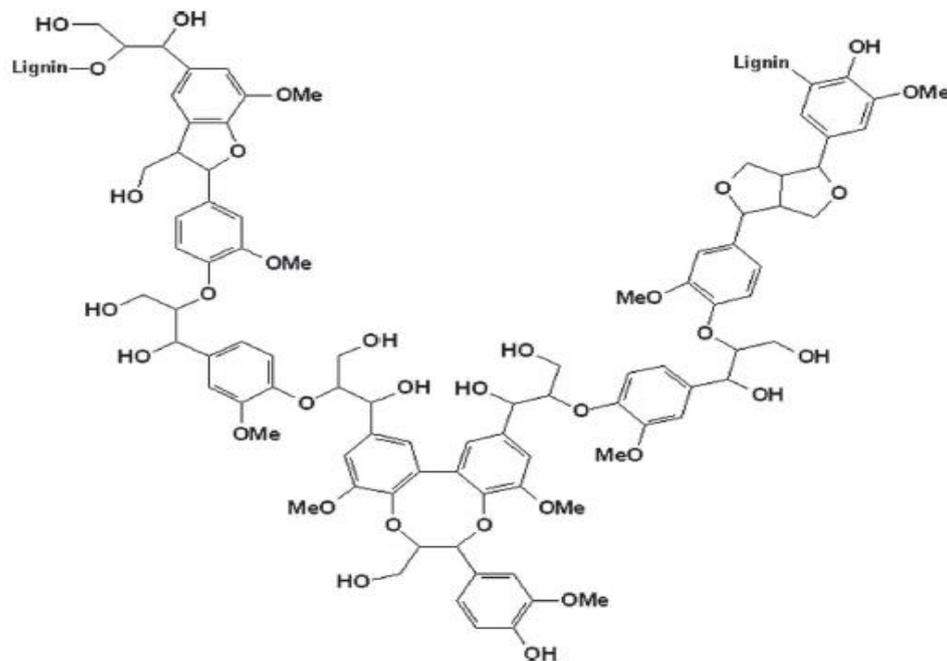
Fonte: modificado de [2]

A carga é um material sólido que não se solubiliza com o polímero. Muitas vezes sua utilização tem como intuito a redução dos custos. Porém, um dos fatores indesejáveis é o aumento de viscosidade, que dificulta o seu processamento [29]. Estudos de fibras naturais utilizadas como reforço em compósitos abre uma gama de possibilidades para utilização. As fibras naturais têm a vantagem da baixa densidade, baixo custo e de ser biodegradáveis. Porém, a sua grande desvantagem é a baixa compatibilidade entre a fibra e a matriz. Outro ponto é a sua absorção de água. Assim sendo, tratamentos químicos são necessários para alterar estas propriedades [30].

A adição de fibras de madeira ou vegetais nos compósitos demanda modificações físicas químicas na superfície destas cargas ou até mesmo o uso de agentes de acoplamento. Isso porque a característica polar da celulose presente na fibra de madeira contrapõe com as características apolares de algumas matrizes poliméricas [28]. A fibra por ser polar gera um sério problema de compatibilidade com as matrizes de polímeros. O tratamento para causar adesão e compatibilidade, muitas vezes demanda alto custo, e em

alguns casos diminui a absorção da água [30]. A Figura 15 mostra a estrutura geral da lignocelulose.

**Figura 15 - Estrutura geral da lignocelulosa.**



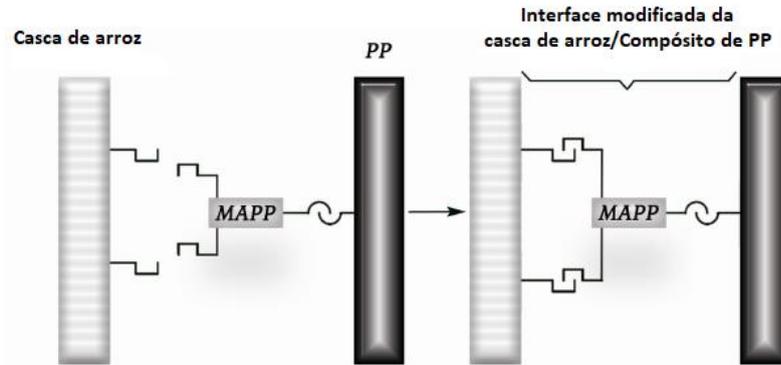
Fonte: modificado de [14]

### 3.6 MADEIRA PLÁSTICA

A fibra de madeira é uma das mais antigas cargas utilizadas com matrizes poliméricas. Não é um tema novo. Em 1916 a empresa Rolls-Royce fabricou a palanca de marchas com carga vegetal. Desde então, uma gama variada de desenvolvimentos foi efetuada, mas na década de 70, os italianos relançaram a madeira plástica como um moderno conceito [19].

Durante o final da década de 80 muitas empresas realizaram pesquisas em fibras naturais como cargas bem como agentes de acoplamento para melhorar a interface entre o polímero, que apresenta caráter apolar, com a fibra da madeira que apresenta caráter polar [31]. Com o aumento desta afinidade é possível utilizar uma quantidade maior de carga na matriz bem como proporcionar uma melhora nas propriedades mecânicas, físicas e reológicas dos compostos. A Figura 16 representa a interação entrega a carga, matriz e o agente de acoplamento.

**Figura 16 – Representação esquemática da função do agente de acoplamento entre matriz e carga**



Fonte: modificado de [31]

Várias pesquisas da literatura apontam o uso em grande quantidade de agentes de acoplamento sintéticos de PP ou PE graftizados com anidrido maleico em compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibras vegetais [31].

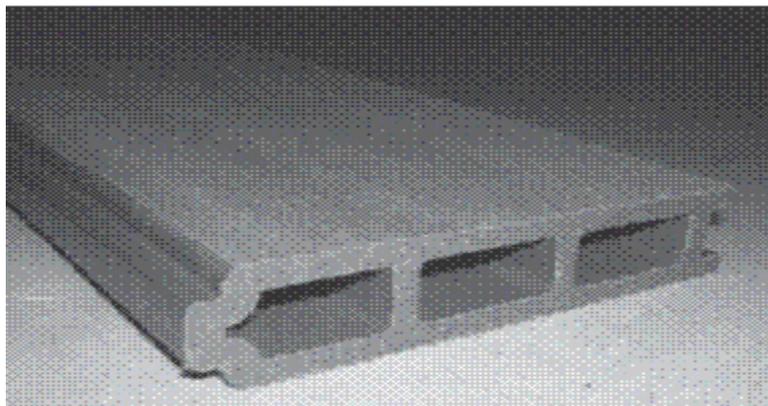
Também se encontram na literatura muitas informações das propriedades mecânicas destes compósitos. Porém, nos estudos realizados para este trabalho não foram encontradas pesquisas sobre o uso da cera de carnaúba como agente de acoplamento. Teoricamente o agente de acoplamento deve aumentar a interação entre a matriz e a carga sem alterar suas propriedades mecânicas, térmicas bem como alteração da processabilidade durante a extrusão ou fabricação do compósito. Este trabalho tem como intuito contribuir para a produção de compósitos de madeira plástica utilizando cera de carnaúba como agente de acoplamento e comparar as suas propriedades com um agente de acoplamento comercial.

A madeira plástica também é chamada de WPC (*wood plastic composites*). O termo *wood* refere-se às fibras que são originadas das plantas. Podem ser de pó de madeira, resíduos de plantas da agricultura que normalmente são cortadas, moídas, serragem, casca de arroz e qualquer material natural que contenha celulose, hemicelulose (polissacarídeos) e lignina. Sua produção propicia alta resistência ao impacto resultando em um excelente compósito. A celulose presente proporciona efeitos positivos nas propriedades mecânicas. Já a lignina enfraquece o compósito tornando-o mais fácil de degradar durante o seu processamento e acaba degradando o material quando exposto à luz direta do sol [14].

No final da década de 80, a indústria iniciou uma pesquisa mais aprofundada na utilização de cargas vegetais e agentes de acoplamento para melhorar a afinidade entre estes dois materiais [32]. Atualmente países como Índia, Singapura, Malásia, Japão e China são produtores do WPC [19].

Tradicionalmente, este material é visto como fibras de madeira como reforço na matriz polimérica. Entretanto, o tema pode ser mais abrangente envolvendo sofisticadas fibras como boro, aramida e vidro na produção de WPC. Como os insumos presentes na sua composição, busca-se melhorar sua resistência, rigidez e fluência. Entretanto, o sucesso comercial deste promissor material, passa por utilizar insumos que são descartados de outros processos e reutilizá-los na sua composição. Quando comparado com sólidos termoplásticos, a madeira plástica exhibe melhores propriedades mecânicas e físicas. A resistência mecânica, bem como a rigidez, aumenta com a adição de fibras vegetais. A fibra vegetal, quando comparada com outros tipos de carga, apresenta um custo mais atrativo além de não causar danos ao equipamento de produção [32]. A Figura 17 mostra um exemplo de um perfil extrudado de madeira plástica.

**Figura 17 – Perfil extrudado de madeira plástica**



Fonte: modificado de [14]

Quando comparada com a própria madeira, o WPC apresenta maior durabilidade na sua pintura reduzindo assim a manutenção [32], sendo uma opção para realizar a reciclagem dos polímeros de maior consumo no Brasil. Apresenta vantagens de não absorver umidade e de não ser atacado por cupins ou mofos apresentando resistência química e resistência aos raios UV [33]. A Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM) da madeira plástica comercializado no Brasil é 3925.90.90.

A Tabela 3 mostra a importação da China que o Brasil efetuou deste item no ano de 2015.

**Tabela 3 - Importação Brasil/China madeira plástica NCM 3925.90.90 no ano de 2015**

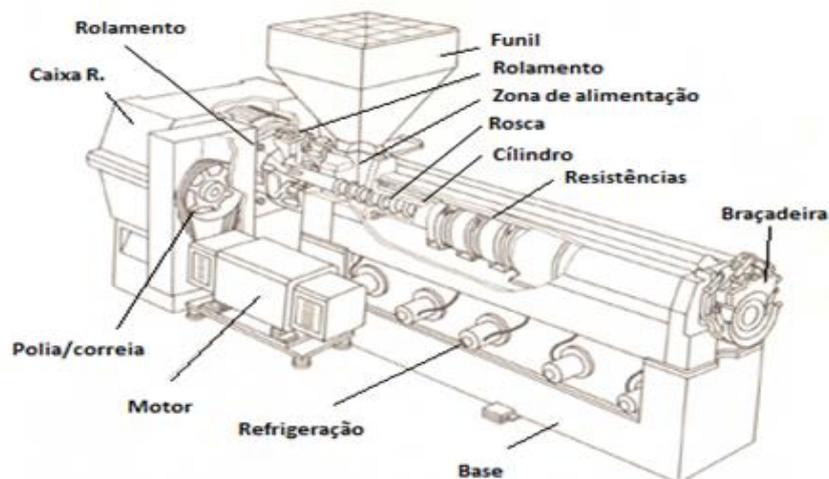
UF	U\$ - CIF	kg - peso líquido
São Paulo	2.540.347	399.638
Paraná	787.606	252.206
Rio Grande do Sul	557.642	280.506
Santa Catarina	550.220	276.910
Rio de Janeiro	193.981	57.854
Minas Gerais	61.125	10.031
Bahia	22.601	816
Piauí	6.780	2.692
Mato Grosso	5.898	1.207
Pernambuco	3.912	727
Amazonas	2.390	302
Distrito Federal	936	10
Amapá	350	58
Alagoas	297	11
Mato Grosso do Sul	145	110
Pará	69	54
<b>Total</b>	<b>4.734.299</b>	<b>1.283.132</b>

Fonte: modificado de [34]

### 3.7 PROCESSAMENTO DE WPC POR EXTRUSÃO

A extrusora de rosca simples é a mais usada nos processos termoplásticos. Esta é composta de funil de alimentação, cilindro de aquecimento, rosca e demais componentes conforme mostra a Figura 18.

**Figura 18 - Extrusora de rosca simples**



Fonte: modificado de [35]

A extrusora tem como principais componentes:

1. Funil: ajustado para abastecer a extrusora com variada gama de termoplásticos e suas formas variadas.
2. Cilindro: deve possuir dimensões suficientes para comportar a rosca, as resistências e as ranhuras em sua parede interna que são importantes para o fluxo de arrasto.
3. Rosca: serve para transportar, plastificar e homogeneizar o termoplástico além de gerar pressão suficiente para conformá-lo pela matriz. Sua geometria deve proporcionar grande eficiência sem danificar o polímero além de manter um fluxo constante. A Figura 19 ilustra a rosca de uma extrusora dividida em zonas.

**Figura 19 - Rosca da extrusora dividida em zonas**



Fonte: modificado de [20]

4. Cabeçote: conjunto que fica após a rosca e tem como função acondicionar a matriz.
5. Matriz: bloco metálico com canais, cuja função é conformar o termoplástico. É instalada no cabeçote [20].

Extrusão de perfis: produtos extrudados com matriz de seção tubular que possui um mandril interno que acaba dando forma ao extrusado, sendo posteriormente calibrado e resfriado. O WPC é produzido por este tipo de processo, conforme mostra a Figura 20. O composto utilizado na sua fabricação é extrudado em uma extrusora de pellets para posteriormente ser extrudado na extrusora de perfil [36].

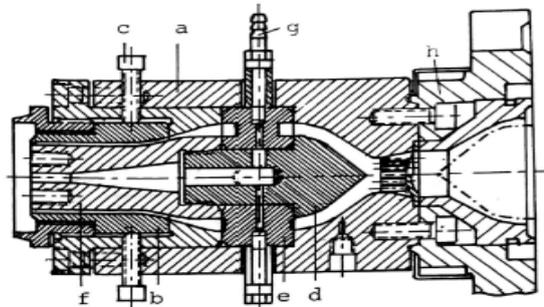
**Figura 20 - Processo de extrusão de WPC, alimentação e resfriamento**



Fonte: [37]

Após sair da matriz, o perfil extrudado passará por um calibrador conforme ilustra as Figuras 21 e 22.

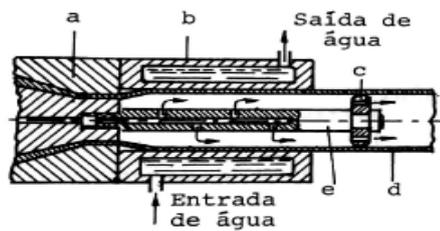
**Figura 21 – Desenho dos componentes da matriz do calibrador**



a) carcaça b) bocal c) parafuso de ajuste d) macho deslocável e) sujeição do macho f) frente do macho g) alimentação do ar de suporte h) conexão de extrusor

Fonte: modificado de [38]

**Figura 22 – Desenho dos componentes do calibrador**



a) cabeçote do extrusor b) tubo calibrador c) peça de calibragem d) tubo calibrado e) alimentação do ar de suporte

Fonte: modificado de [38]

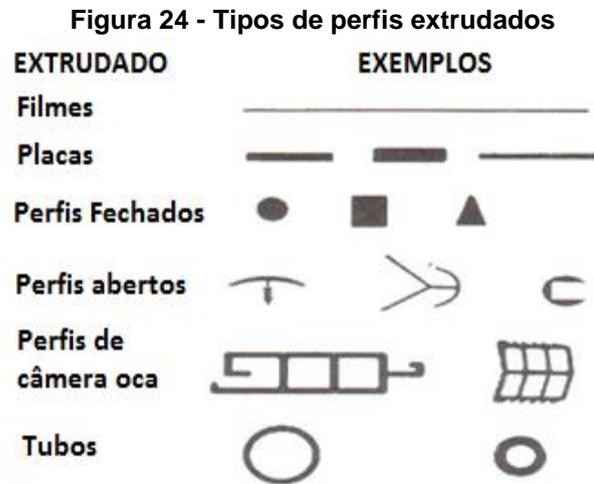
A Figura 23(a) mostra as fotos do perfil extrudado e a matriz e a Figura 23 (b) mostra a foto do calibrador.

**Figura 23 – Imagens da matriz (a) e do calibrador (b)**



Fonte: modificado [36]

Sendo assim, diferentes tipos de perfis são produzidos por extrusão conforme ilustra a Figura 24.



Fonte: modificado de [39]

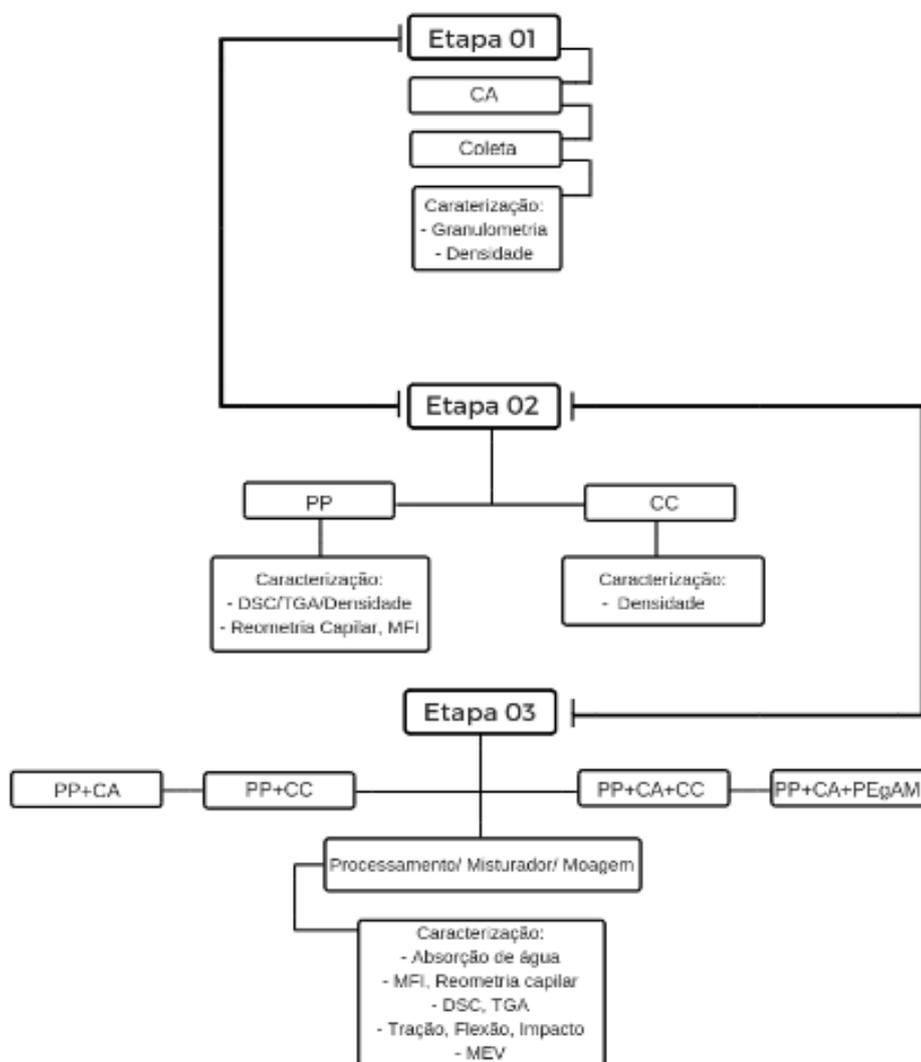
#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são abordados os materiais utilizados, bem como os métodos de avaliação para este estudo. O trabalho foi dividido em 3 etapas:

- Etapa 1: Caracterização da casca de arroz;
- Etapa 2: Caracterização do PP e da CC (cera de carnaúba);
- Etapa 3: Caracterização dos compósitos de PP/CA e blendas PP/CC;

A Figura 25 mostra o fluxograma dos materiais, metodologia, processamento e caracterização em cada etapa de trabalho.

**Figura 25 - Fluxograma dos materiais e metodologia de trabalho**



## ETAPA 1:

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE ARROZ

#### 4.1.1 Materiais

A casca de arroz (CA) utilizada foi coletada junto ao Instituto Riograndense do Arroz (IRGA) da unidade de Cachoeirinha/RS, sendo conhecida popularmente como arroz daninho, possuindo nome científico *Oryza sativa*. Utilizou-se como matriz polimérica o PP H604 fabricado pela Braskem.

#### 4.1.2 Metodologia

Foi analisada a distribuição granulométrica da casca de arroz, para a qual foi usado um sistema de separação vibracional, usando as peneiras com os diâmetros de orifícios de 1000  $\mu\text{m}$ , 710  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$  e 90  $\mu\text{m}$  para análise granulométrica de marca Bertel como mostra a Figura 26. Foram realizadas 3 medições com duração de 15 minutos cada uma. Utilizaram-se as seguintes peneiras: *mesh* 16, *mesh* 24, *mesh* 60, *mesh* 100, *mesh* 170 e a base.

Figura 26 – Imagem da peneira para análise granulométrica Bertel



Para caracterizar a densidade da CA foi utilizado o Método de Arquimedes através da norma ASTM D792-13 [40] para determinação da densidade das amostras. Utilizou-se uma balança analítica e o meio líquido utilizado foi álcool etílico. Durante as análises foram utilizadas amostras misturadas no Haake e injetadas com massas aproximadas de 1 g e as análises e realizado em triplicatas. A Equação 1 foi utilizada para calcular a densidade do material:

$$\rho = \left( \frac{a}{a+w-b} \right) * 0,8378 \quad (1)$$

Sendo:

$\rho$ : densidade do material em g/cm<sup>3</sup>.

a: massa do corpo de prova no ar.

b: massa aparente do corpo de prova e do arame parcialmente imerso no álcool.

w: massa do arame parcialmente imerso no álcool.

Sendo 0,8378 a densidade do álcool a 25°C.

## ETAPA 2:

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO PP E DA CC (CERA DE CARNAÚBA)

#### 4.2.1 Materiais

A Tabela 4 apresenta as propriedades do polipropileno utilizado fornecida pelo fabricante. Esta referência de polipropileno é específica para a extrusão e possui baixo índice de fluidez.

Tabela 4 – Propriedades físicas, mecânicas e reológicas do PP disponíveis no catálogo da Braskem

Propriedades	Valor	Unidade	Método ASTM
Índice de fluidez (230°C/2,16 kg)	1,5	g/10 min	D1238
Densidade	0,905	g/cm <sup>3</sup>	D792 A
Resistência ao impacto Izod a 23°C	-----	J/m <sup>2</sup>	D256 A

Fonte: modificado de [22]

Foi utilizado o agente de acoplamento de polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgAM) da Cristal Master ref. 498 NA, cujas propriedades se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais propriedades do agente de acoplamento 498 NA – Cristal Master

Principais propriedades	Valor	Unidade	Norma
Teor de cinzas	5,00 - 9,00	%	CRISTA - IT 027
Densidade	0,90 - 1,00	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D - 1505 - 03
Solidez à luz	-----	-----	DIN EM ISO 877
Migração	-----	-----	DIN EM 20105 - A03
Resistência térmica	≤ 280	°C	DIN EN ISO 12877

Fonte: modificado de [41]

Um outro aditivo usado como agente de fluxo orgânico e de fonte natural, foi utilizado a cera de carnaúba do tipo três. A Tabela 6 apresenta as propriedades da cera utilizada.

Tabela 6 – Propriedades da cera de carnaúba

Teste	Especificação	Método
Faixa de fusão (°C)	81-86	USP 24, p.2536
Impurezas insolúveis (% máx.)	0,2	AMERWAX
Substâncias voláteis (% máx.)	0,5	ASTM D95-62
Índice de acidez	2-7	USP 24, p.2536
Índice de ésteres	74-82	USP 24, p.2536
Índice de saponificação	78-87	USP 24, p.2536
Impurezas orgânicas voláteis (CG)	Conforme prescrito	USP 24, p.2536
Cor	Amarelo queimado	USP 24, p.2536
Resíduo de ignição (% máx.)	0,25	-
Metais pesados (% máx.)	0,002	USP 24, p.2536

Fonte: modificado de [42]

#### 4.2.2 Metodologia

A análise térmica do PP e da CC foram realizadas em um DSC calorímetro marca *TA Instruments* segundo as normas ASTM D3418-12 [43], E794-06 [44], e E793-06 [45]. As amostras empregadas apresentaram massa aproximada de 5,4 mg. O ciclo térmico foi composto de aquecimento de 20°C-190°C, seguindo de resfriamento de 190°C até 20°C e novo aquecimento de 20°C até 190°C e com taxa de aquecimento de 10°C/min. A estimativa do teor de cristalinidade no PP nas amostras estudadas se deu através da razão entre a entalpia de fusão da amostra dividida pelo produto da fração mássica de PP na amostra e pela entalpia de fusão do PP 100% cristalino (209 J/g) [8].

O ensaio de TGA das amostras de PP e CC foram realizados em um analisador termogravimétrico Q600 SDT com taxa de aquecimento de 15°C/min na faixa de temperatura de 25-600°C, em atmosfera de nitrogênio gasoso. As massas das amostras utilizadas apresentaram massa aproximada de 10,57 g.

A variação da viscosidade ( $\eta$ ) do PP em função da taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) imposta foi avaliada através de um reômetro capilar da marca Ceast segundo a ASTM D3835-16 [46]. A temperatura usada foi de 180°C com taxas de cisalhamento de 10-1000 s<sup>-1</sup>. As curvas reológicas foram ajustadas de acordo com o modelo da Lei de Potências (Equação 2):

$$\eta = m * \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2)$$

onde “m” é o índice de consistência (em Pa.s<sup>-(n-1)</sup>) e “n” é o expoente da lei de potências.

### ETAPA 3:

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PP/CA E BLENDA PP/CC

##### 4.3.1 Materiais

###### 4.3.1.1 PP COM CERA DE CARNAÚBA (CC)

As composições da mistura de PP com diversos teores de cera de carnaúba (CC) são apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7 – Composição mássica das amostras avaliadas PP + cera de carnaúba**

Componentes	PP-CC3 (%)	PP-CC5 (%)	PP-CC7 (%)
PP	97	95	93
Cera de carnaúba (CC)	3	5	7

###### 4.3.1.2 COMPÓSITO DE PP/CA/PEgAM

Foram preparados 3 compósitos de PP/CA e 3% de agente de acoplamento (PEgAM), variando o teor da fibra de CA conforme teores mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8 – Composição das misturas de PP, casca de arroz e agente de acoplamento de PEgAM**

Componentes	PP/CA10-AM	PP/CA20-AM	PP/CA30-AM
%PP	87	77	67
%CA	10	20	30
%PEgAM	3	3	3

###### 4.3.1.3 COMPÓSITO DE PP/CA/CC

Devido a utilizar uma maior quantidade de carga, o compósito com teor de 30% de CA foi preparado com percentual e 3% de cera de carnaúba [47]. A Tabela 9 mostra as frações máximas desta mistura.

**Tabela 9 – Composição do compósito PP/CA30-CC**

Componentes	%
PP	67
CA	30
CC	3

##### 4.3.2 Processamento

A mistura do PP com casca de arroz e a cera de carnaúba (CC) foram processadas no misturador Haake a 180°C e 65 rpm por 5 minutos. Sendo posteriormente moída. A

partir do material moído, os corpos de prova injetados foram produzidos na mini-injetora Thermo

Scientific Haake Minijet II para realização dos testes de tração, flexão e impacto. Conforme trabalho de Ota e colab. [47] foi utilizado o teor máximo de 30% de casca de arroz porque em suas pesquisas, valor superior a este ocorre perda de propriedade mecânica.

A taxa de cisalhamento na Haake ( $\dot{\gamma}_{\text{Haake}}$ ) foi estimada considerando a velocidade de mistura (N) e as dimensões do interior da câmara de mistura (Equação 3), como também usado por Deng e Thomas em seu trabalho sobre blendas de poli(ácido láctico) (PLA)/poli(succinato de butileno) (PBS) [48].

$$\dot{\gamma}_{\text{Haake}} \approx \frac{2 \cdot \pi \cdot N}{60 \cdot \ln(\beta)} \quad (3)$$

onde “N” é a velocidade de mistura durante o processamento na Haake (em RPM) e  $\beta$  é a razão entre a distância do centro do rotor à parede da câmara de mistura (igual a 39,15 mm) e o raio do rotor (igual a 35,55 mm). Desta forma, o valor estimado da taxa de cisalhamento durante o processamento foi de aproximadamente  $71 \text{ s}^{-1}$ .

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram caracterizadas com ensaios mecânicos, físicos, térmicos, reológicos e morfológicos, sendo apresentados neste capítulo.

##### 4.4.1 Ensaios físicos

###### 4.4.1.1 DENSIDADE

Foi utilizado o Método de Arquimedes através da norma ASTM D792-13 [40] para determinação da densidade das amostras. O álcool etílico foi aplicado como meio líquido e balança analítica para medição da massa das amostras. Durante as análises foram utilizadas amostras misturadas no Haake e injetadas com massas aproximadas de 1 g e as análises e realizado em triplicatas. A Equação 4 foi utilizada para calcular a densidade do material:

$$\rho = \left( \frac{a}{a+w-b} \right) * 0,8378 \quad (4)$$

Sendo:

$\rho$ : densidade do material em  $\text{g/cm}^3$ .

a: massa do corpo de prova no ar.

b: massa aparente do corpo de prova e do arame parcialmente imerso no álcool.

w: massa do arame parcialmente imerso no álcool, sendo 0,8378 a densidade do álcool à 25°C.

#### 4.4.1.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A norma ASTM D570-98 [48] foi utilizada para a realização do ensaio de absorção de água. Os corpos de prova preparados para ensaios de flexão foram mergulhados na água, estando na temperatura ambiente pelo período de 20 dias e o seu peso medido diariamente. As amostras eram secadas manualmente e então a medição efetuada em triplicata. A Equação 5 utilizada para o cálculo de absorção de água é apresentada abaixo:

$$WA(\%) = \left( \frac{M_2 - M_1}{M_1} \right) * 100 \quad (5)$$

Onde:

WA: Percentagem de absorção de água

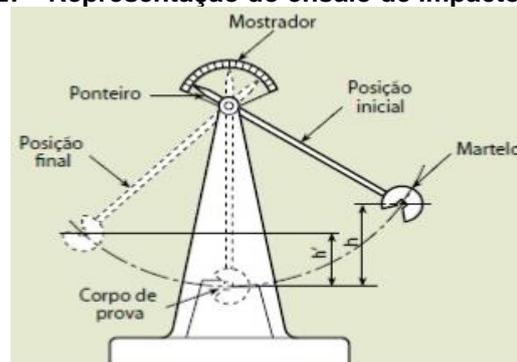
$M_1$  e  $M_2$ : massa da amostra seca e depois da imersão em água respectivamente.

#### 4.4.2 Ensaio mecânicos

##### 4.4.2.1 IMPACTO

A energia potencial de um pêndulo é a base do princípio de absorção de energia para este ensaio que é chamado de teste de impacto Izod. O método é mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Representação do ensaio de impacto Izod



Fonte: [49]

Foi feito em um equipamento Ceast, modelo Impactor II seguindo a norma ASTM D256-10e [50] a resistência ao impacto Izod durante a etapa 3. A fabricação dos corpos de prova foi efetuada pelo processo de injeção, sem entalhe e pêndulo de 2,75 J para a amostra de PP. O pêndulo de 22 J foi utilizado para os demais compostos sob temperatura ambiente.

#### 4.4.2.2 FLEXÃO

Foi utilizada a norma ASTM D790-17 [51] para realização dos ensaios mecânicos de flexão. A máquina universal Instron EMIC 23-5D foi empregado usando célula de carga de 5 kN e com extensômetro modelo 4200.

#### 4.4.2.3 TRAÇÃO

Com base na norma ISO 527-1 [52] foi efetuado os ensaios mecânicos de tração. Usando a Máquina Universal modelo DL 2000 (EMIC) com extensômetro. Empregaram-se célula de carga de 1 kN e 2 mm/min como velocidade de afastamento. Oito corpos de prova injetados foram produzidos na Mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II.

### 4.4.3 Ensaios reológicos

#### 4.4.3.1 REOMETRIA CAPILAR

As amostras produzidas no misturador Haake foram submetidas ao ensaio de reometria capilar. Foram efetuados os ensaios de reometria capilar no reômetro capilar Galaxy III Modelo 9052 da marca Kayeness, através da ASTM D3835-16 [46]. Matriz modelo Z-394-20 (L = 20 mm, d = 1 mm e “*cone angle*” de 180°) e barril com diâmetro 9,525 mm, sendo 20/1 a relação comprimento/diâmetro capilar (L/D). A taxa de cisalhamento variou de 10-1000 s<sup>-1</sup> e temperatura de 180°C, sendo aplicados estes parâmetros em todos os ensaios.

#### 4.4.3.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ DO FUNDIDO (MFI)

Durante a etapa 2 e etapa 3 foram efetuadas no equipamento Ceast Modular Melt Flow modelo 7026.000, da Instron Ceast Division os ensaios de índice de fluidez através do Método A da norma ASTM D1238-13 [53]. As condições do ensaio foram de 230°C/2,16 kg para todas as amostras.

#### 4.4.4 Análises térmicas

##### 4.4.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

O ensaio de análise termogravimétrica monitora a perda de massa e degradação térmica em função da elevação de temperatura ou com o tempo de análise. O equipamento utilizado foi o TGA modelo 2050 da *TA Instruments*, em uma faixa de temperatura de 25°C a 1000°C, em uma taxa de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de N<sub>2</sub>, conforme ASTM E1131-08 [54].

##### 4.4.4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

A temperatura e entalpia de fusão, assim como a cristalinidade do PP nas amostras, foram investigadas por calorimetria diferencial exploratória (DSC) em um calorímetro marca *TA Instruments* modelo 2050 conforme ASTM D3418-15 [43]. As amostras empregadas apresentaram massa aproximada de 5,4 mg. O ciclo térmico foi composto de aquecimento de 20°C-190°C, seguindo de resfriamento de 190°C até 20°C e novo aquecimento de 20°C até 190°C e a taxa do DSC de 10°C/min. A estimativa do teor de cristalinidade no PP nas amostras estudadas foi através da razão entre a entalpia de fusão da amostra dividida pelo produto da fração mássica de PP na amostra e pela entalpia de fusão do PP 100% cristalino (209 J/g) [8].

#### 4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com a utilização do MEV é possível observar a morfologia da superfície de um polímero bem como a sua orientação e as prováveis mudanças efetuadas. A interação entre a matriz polimérica, casca de arroz e agente de acoplamento foram analisadas no microscópio eletrônico JEOL JSM 6060 com 80 vezes de magnificação e 10 kV de voltagem. Amostras do ensaio de tração foram manualmente cortadas, sendo presa com fita dupla face sobre os *stubs*. Sua metalização foi efetuada com ouro sendo as imagens geradas posteriormente na superfície da fratura.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

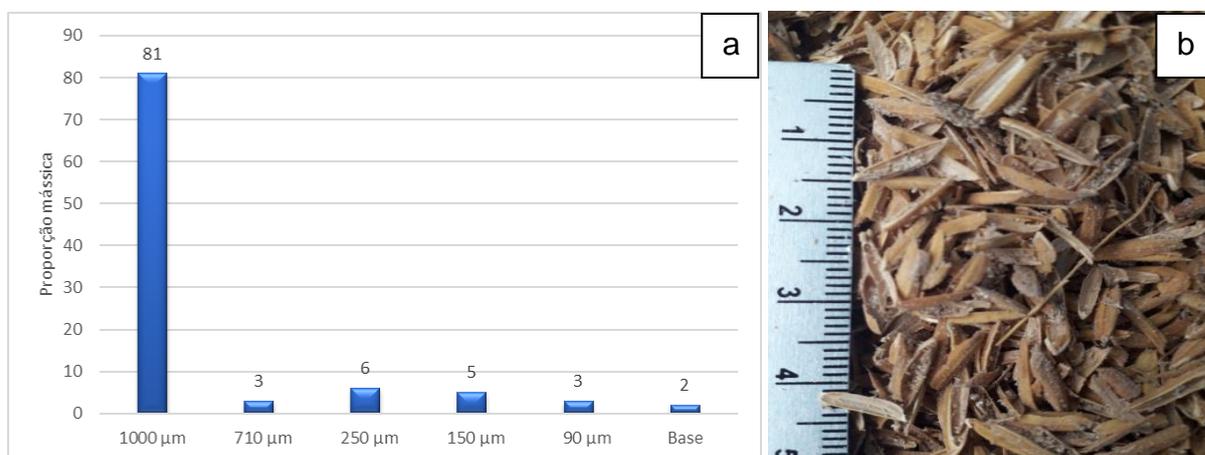
Neste capítulo serão apresentadas as discussões dos resultados da influência da incorporação da cera de carnaúba nas propriedades do compósito de PP/CA. Também será avaliada comparativamente a influência da incorporação do agente de acoplamento comercial nas propriedades do compósito de PP/CA.

### 5.1 Avaliação das propriedades físicas da CA e compósitos de PP

#### 5.1.1 Granulometria

A fibra vegetal estudada neste trabalho é proveniente da casca de arroz. Com o intuito de avaliar a influência da distribuição do tamanho da partícula nas propriedades do compósito termoplástico foi analisada a homogeneidade granulométrica da casca de arroz. Observa-se que próximo de 81% dos grãos possuem partículas com diâmetro superior a 1.000  $\mu\text{m}$  ( $> 1 \text{ mm}$ ). A distribuição granulométrica é mostrada na Figura 28.

Figura 28 – Casca de arroz: (a) Distribuição granulométrica e (b) imagem *in nature*.



Fernandes e colab. em sua pesquisa caracterizaram duas cascas de arroz provenientes das cidades de São Borja e Alegrete no RS sendo ambas semelhantes. A concentração dos grãos está situada na faixa de 0,85 a 1,7 mm representando 93% [55].

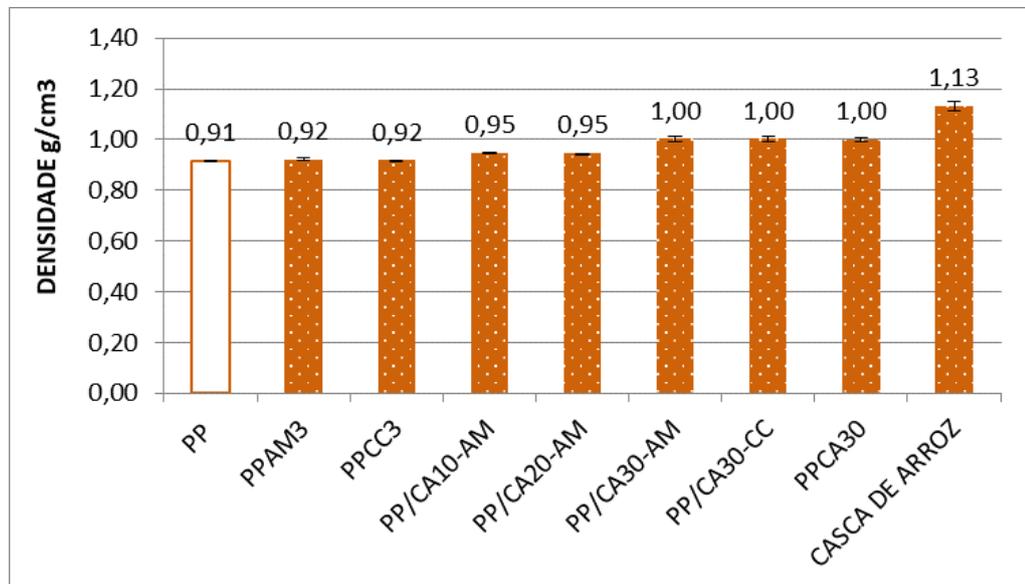
### 5.1.2 Densidade

A Figura 29 mostra os resultados da densidade dos diversos compósitos de PP com casca de arroz e agente de acoplamento. Observa-se que o aumento do teor da CA eleva a densidade do compósito. Este resultado poderia estar indicando que a CC estaria atuando como agente de acoplamento, entre a fibra e a matriz, diminuindo espaços vazios. Observa-se também que a cera de carnaúba e o agente de acoplamento comercial proporcionaram pequena elevação da densidade.

Klyosov observou em suas pesquisas o acréscimo da densidade com o aumento do teor de CA na matriz de PP. Segundo ele este resultado é esperado, sendo provável a influência do agente de acoplamento que melhora a interface com a matriz diminuindo a porosidade gerada pela carga vegetal [14].

A densidade da CA é  $1,13 \text{ g/cm}^3$  e poderá elevar a densidade dos compósitos quando esta propriedade é comparada com a densidade da matriz, que no caso deste estudo é de PP.

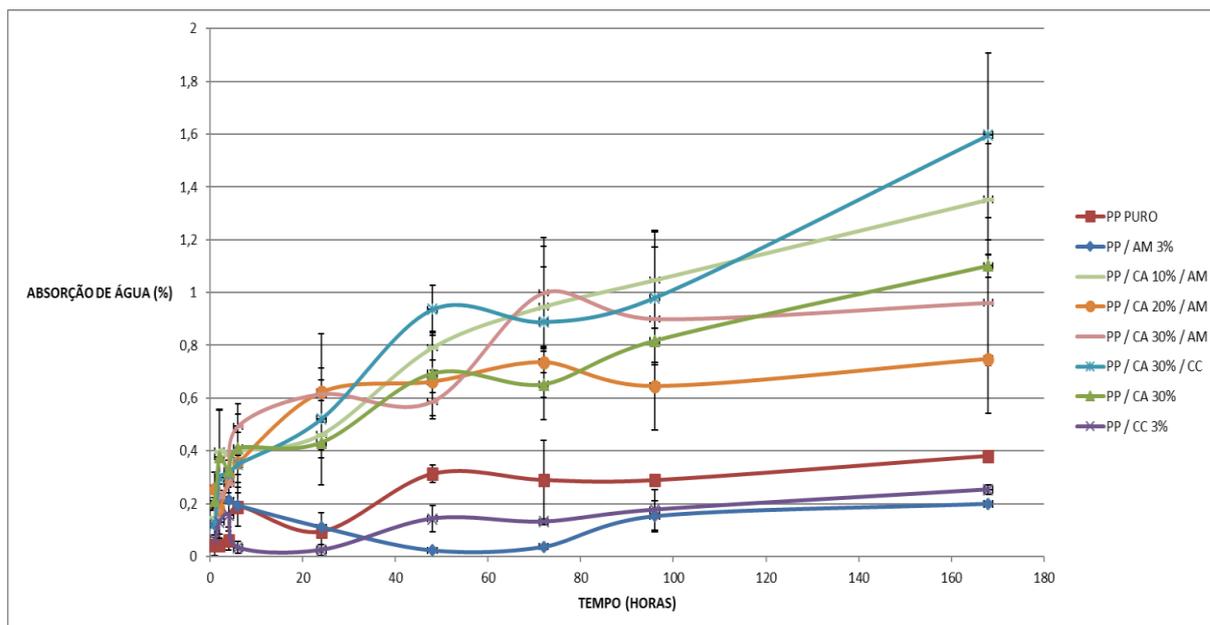
**Figura 29 – Densidade nos compósitos de PP**



### 5.1.3 Teste de absorção de água

A Figura 30 mostra os resultados da absorção de água das amostras de PP, PP/AM, PP/CC3 e seus compósitos monitorados por um período de 7 dias (168h).

**Figura 30 – Absorção de água do PP e seus compósitos**



Observa-se que a adição da casca de arroz no compósito influenciou no aumento da absorção de água quando comparado com a amostra de PP. Por outro lado a incorporação do PEGAM no compósito ocasionou a redução da capacidade de absorção de água dos compósitos quando comparado com o compósito PP/CA. Já o compósito PP/CA30/CC foi o que mais absorveu umidade quando comparado com os demais compósitos, sendo em torno de 1,8%. Bledzki e colab. [56] observaram em sua pesquisa resultados semelhantes, onde o grupo hidroxila (-OH) (presente na casca de arroz) seja responsável pelo aumento da absorção de água do compósito PP/CA30/AM.

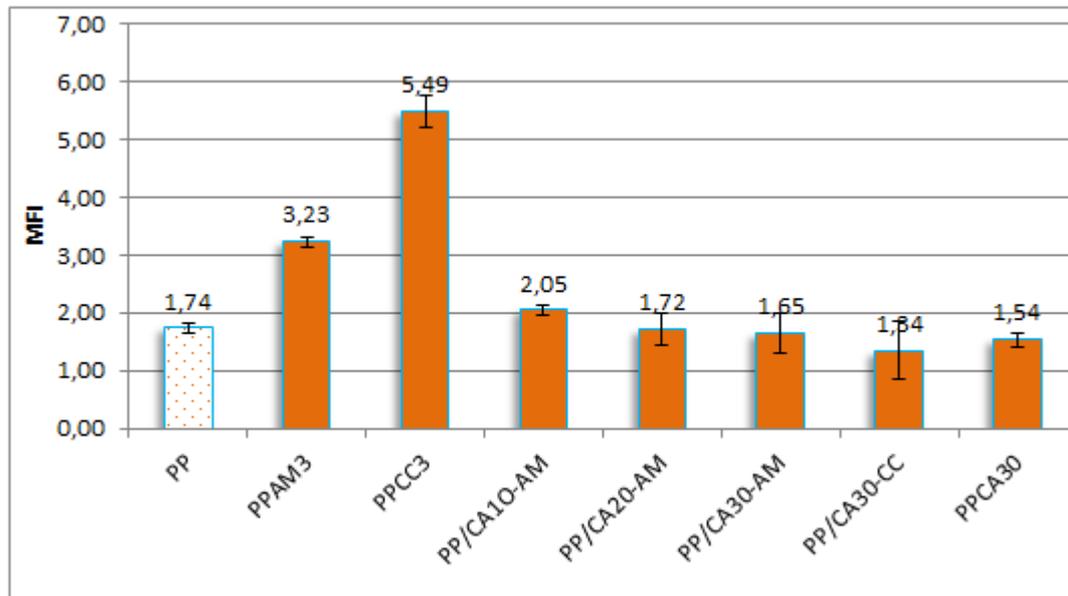
## 5.2 Avaliação das propriedades reológicas e térmicas dos compósitos de PP/CA

### 5.2.1 Índice de Fluidez do fundido (MFI)

A Figura 31 mostra os resultados de MFI das amostras de PP e seus compósitos. A incorporação do PEGAM no PP (PPAM3) e da CC no PP (PPCC3) aumentaram o índice de fluidez em 86% e 215% respectivamente ao serem comparados a própria matriz de PP. É conhecido que o reprocessamento aumenta o IF do PP, e a presença do PEGAM aumentou o IF; no caso do IF do PPCC3% o aumento foi mais do dobro, o que estaria indicando de que a CC esteja atuando com

agente de fluxo e ou plastificante favorecendo a fluidez do fundido. Por outro lado, a adição da CA na matriz de PP (compósito PPCA30) diminui o MFI em 12% quando novamente comparado com a própria matriz, resultado que indica que a presença da carga dificulta o escoamento do fundido, aumentando a sua viscosidade.

**Figura 31 – MFI do PP e seus compósitos**



Nos compósitos com CA, o PEGAM (PPCA30-AM) aumentou o MFI em 7% quando comparado com o compósito formado somente com CA e PP (PPCA30). Já a cera de carnaúba quando adicionado nos compósitos de PP e CA não proporcionou aumento do MFI.

Silveira e colab. [57] em seu trabalho de PE com funcionalizante, percebeu que o mesmo aumenta o MFI, corroborando com o trabalho apresentado de que alguns aditivos elevam o MFI.

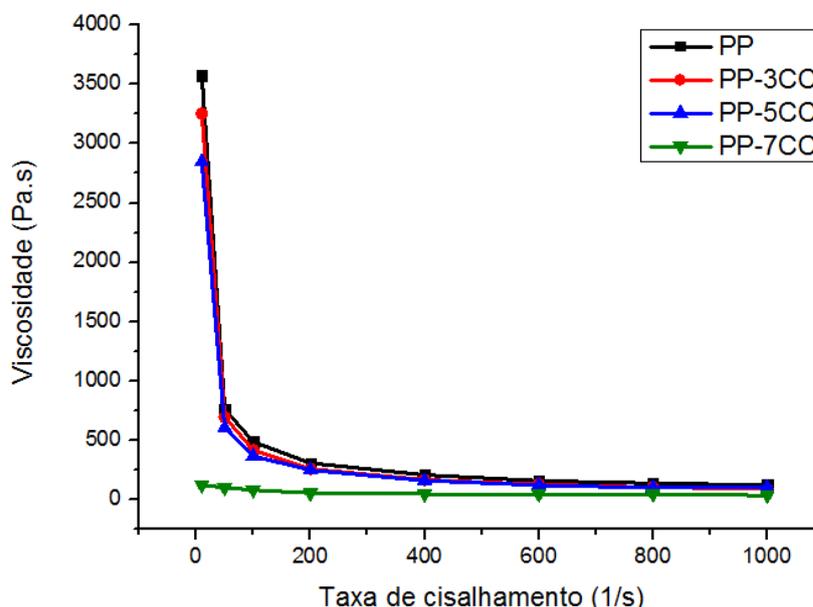
### 5.2.2 Reometria capilar

Na Figura 32 estão ilustradas as curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento para o PP e PP aditivado com cera de carnaúba. Todas as amostras apresentaram redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando o caráter reológico pseudoplástico (também conhecido como *shear thinning*) de PP e PP aditivado com CC. Semelhante ao comportamento

pseudoplástico do PP observado neste trabalho, Sleiman e colab. [58] também identificaram a redução da viscosidade do PP com o aumento da taxa de cisalhamento em seu estudo sobre o comportamento reológico de blendas de PP/PE.

Observou-se que em baixas taxas de cisalhamento, as amostras PP e PP-3CC apresentaram maior viscosidade, enquanto que as amostras PP-5CC e PP-7CC apresentaram as menores. Em contrapartida, em taxas de cisalhamento superiores a  $600 \text{ s}^{-1}$ , notou-se que todas as formulações apresentaram valores de viscosidade próximos. Estes resultados indicaram que a eficiência da cera de carnaúba como auxiliar de fluxo do PP, ou seja, como uma redutora da viscosidade do fundido do PP, é significativamente afetada pelo %CC adicionado ao PP assim como pela taxa de cisalhamento. Em baixas taxas de cisalhamento, as amostras PP-5CC e PP-7CC mostraram-se como as de menores viscosidades, atendendo aos objetivos da pesquisa; em contrapartida, em altas taxas de cisalhamento, somente no teor de 7%CC houve redução expressiva da viscosidade do PP.

**Figura 32 - Influência da cera de carnaúba (CC) no comportamento reológico do PP**



Na Tabela 10 estão ilustradas as equações de ajuste das curvas viscosidade versus taxa de cisalhamento pela Lei de Potências para PP e PP aditivado com CC. Os valores do índice de consistência ( $m$ ) mostrados nas equações confirmaram a

hipótese de que PP e PP-3CC apresentaram as maiores viscosidades ao longo do intervalo de taxa de cisalhamento avaliado.

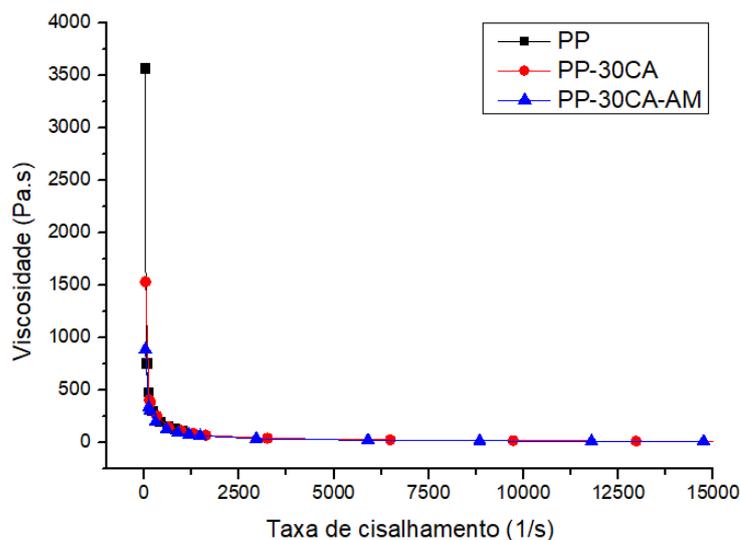
Os valores calculados de viscosidade durante o processamento das amostras na misturadora Haake apontaram que concentrações médias (5%CC) e alta (7%CC) de cera de carnaúba aumentaram a fluidez do PP em vista da menor viscosidade apresentada por estas amostras. Este resultado confirmou um teor de 7% como sendo ótimo para incorporação de CC com o intuito de promover o fluxo das macromoléculas do PP no estado fundido. Notou-se que a velocidade do pistão mensurada no PP em ambas as taxas de cisalhamento não foi influenciada pelo teor de CC.

**Tabela 10 - Resultados do comportamento reológico do PP e PP aditivado com CC a 180°C**

Amostra	Equação	n	$\eta(\dot{\gamma} = 19 \text{ s}^{-1})$ (Pa.s)	$V_{\text{pistão}}$ ( $\dot{\gamma} = 19 \text{ s}^{-1}$ ) (mm/min)	$\eta(\dot{\gamma}_{\text{Haake}})$ (Pa.s)	$V_{\text{pistão}}$ ( $\dot{\gamma}_{\text{Haake}}$ ) (mm/min)
PP	$\eta = 14657 \cdot \dot{\gamma}^{-0,71}$	0,29	1819	567	715	2130
PP-3CC	$\eta = 15307 \cdot \dot{\gamma}^{-0,75}$	0,25	1900	567	747	2130
PP-5CC	$\eta = 11720 \cdot \dot{\gamma}^{-0,71}$	0,29	1454	567	572	2130
PP-7CC	$\eta = 250 \cdot \dot{\gamma}^{-0,26}$	0,74	32	567	12	2130

A Figura 33 ilustra as curvas reológicas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento do PP e dos compósitos PP-30CA sem e com PEGAM. Assim como na Figura 32, todas as amostras avaliadas na Figura 33 também apresentaram caráter pseudoplástico. Notou-se que em baixíssimas taxas de cisalhamento (próximas a 0  $\text{s}^{-1}$ ), o PP apresentou a maior viscosidade entre as amostras avaliadas. Em contrapartida, em taxas superiores a 500  $\text{s}^{-1}$  todas as amostras apresentaram valores de viscosidade muito próximos. Fuad e colab. [59] analisaram compósitos de PP com cinzas de casca de arroz e o efeito do agente de acoplamento e constataram que a cinzas de casca de arroz aumenta a viscosidade do compósito corroborando assim com esta pesquisa.

**Figura 33 - Influência do compatibilizante no comportamento reológico de compósitos PP/CA**



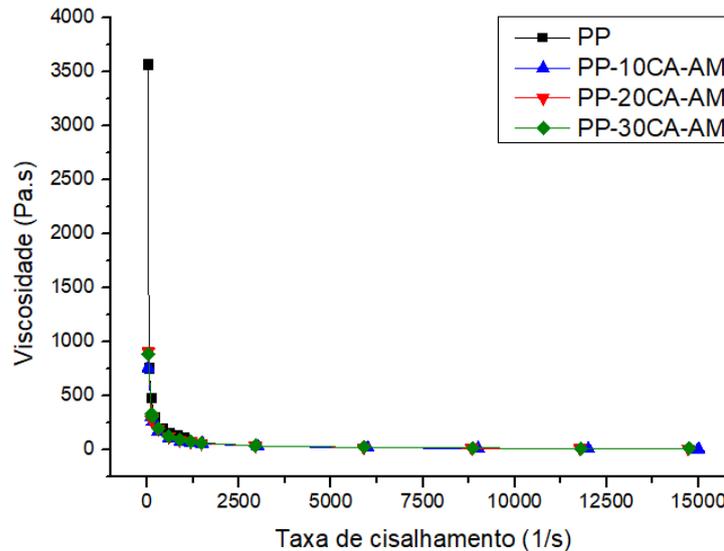
Na Tabela 11 estão ilustradas as equações de ajuste das curvas viscosidade versus taxa de cisalhamento pela Lei de Potências para PP e compósitos PP/CA sem e com PEGAM. Os valores do índice de consistência ( $m$ ) mostrados nas equações revelaram que a incorporação da casca de arroz aumentou a viscosidade do fundido do PP, o que poderia ser atribuído a redução da mobilidade das macromoléculas do PP em função da presença de domínios rígidos de CA em sua estrutura. Em contrapartida, a presença do agente de acoplamento PEGAM reduziu significativamente o valor do índice de consistência de PP-30CA em quase 47%, indicando que PEGAM tenha atuado como um plastificante entre as cadeias de PP. Esta hipótese também é sustentada pelo fato de que agentes de acoplamento são polímeros de baixa massa molar, o que confere a esta classe de materiais uma maior mobilidade no estado fundido, confirmado pelo significativo aumento no índice de fluidez do PP quando da adição de PEGAM (Figura 31). Diferentemente do observado na Tabela 11, as tendências observadas nas viscosidades do PP e do compósito PP-30CA sem e com AM foram as mesmas entre as taxas de cisalhamento na Haake ( $71 \text{ s}^{-1}$ ) e no reômetro ( $19 \text{ s}^{-1}$ ). Comparando-se as velocidades do pistão do PP e dos compósitos PP/CA, notou-se que os compósitos apresentaram menores valores deste parâmetro. Isto foi atribuído a diferentes parâmetros de reometria empregados entre a análise das amostras PP e PP-CC e entre as amostras PP-CA (sem e com agentes de acoplamento). Identificou-se, ainda, que a adição de AM ao compósito PP-30CA não alterou as velocidades do pistão nas duas taxas de cisalhamento avaliadas.

Tabela 11 - Resultados do comportamento reológico do PP e compósitos PP/CA a 180°C

Amostra	Equação	N	$\eta(\dot{\gamma} = 19 \text{ s}^{-1})$ (Pa.s)	$V_{\text{pistão}}$ ( $\dot{\gamma} = 19 \text{ s}^{-1}$ ) (mm/min)	$\eta(\dot{\gamma}_{\text{Haake}})$ (Pa.s)	$V_{\text{pistão}}$ ( $\dot{\gamma}_{\text{Haake}}$ ) (mm/min)
PP	$\eta = 14657 * \dot{\gamma}^{-0,70}$	0,30	1819	567	715	2130
PP-30CA	$\eta = 15635 * \dot{\gamma}^{-0,71}$	0,29	1933	519,5	736	1941,1
PP-30CA-AM	$\eta = 8311 * \dot{\gamma}^{-0,66}$	0,34	1190	519,5	499	1941,1

A Figura 34 mostra o efeito do teor de casca de arroz no comportamento reológico do PP em compósitos PP-CA-AM. Observou-se que os compósitos apresentaram valores muito próximos de viscosidade a partir de 1000  $\text{s}^{-1}$ , o que sugeriu que a perda de mobilidade das cadeias de PP devido ao maior teor de casca de arroz foi atenuada.

Figura 34 - Influência do %CA no comportamento reológico de compósitos PP/CA



Na Tabela 12 estão dispostas as equações viscosimétricas de PP e compósitos PP-CA-AM, assim como os valores de viscosidade durante o processamento das amostras na Haake. Identificou-se que a presença de casca de arroz nos compósitos com matriz de PP e AM aumentou a viscosidade do fundido do PP, em vista dos menores valores de índice de consistência dos compósitos PP-CA em relação ao PP puro, sobretudo na amostra PP-10CA-AM. Estas tendências foram confirmadas pelos valores de viscosidade do fundido durante o processamento  $\eta(\dot{\gamma}_{\text{Haake}})$  de PP e compósitos PP-CA-AM.

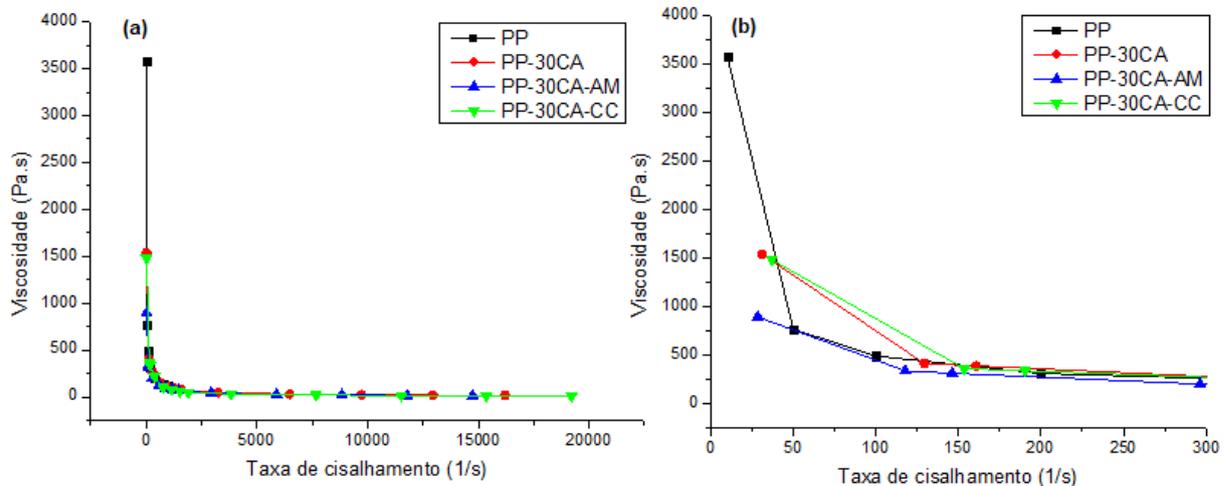
Tabela 12 - Resultados do comportamento reológico do PP e compósitos PP/CA/AM a 180°C

Amostra	Equação	n	$\eta(\dot{\gamma} = 19 \text{ s}^{-1})$ (Pa.s)	$V_{\text{pistão}}$ ( $\dot{\gamma} = 19 \text{ s}^{-1}$ ) (mm/min)	$\eta(\dot{\gamma}_{\text{Haake}})$ (Pa.s)	$V_{\text{pistão}}$ ( $\dot{\gamma}_{\text{Haake}}$ ) (mm/min)
PP	$\eta = 14657 * \dot{\gamma}^{-0,71}$	0,29	1819	567	715	2130
PP-10CA-AM	$\eta = 7790 * \dot{\gamma}^{-0,67}$	0,33	1116	520	444	1941
PP-20CA-AM	$\eta = 7961 * \dot{\gamma}^{-0,67}$	0,33	1140	520	478	1941
PP-30CA-AM	$\eta = 8311 * \dot{\gamma}^{-0,66}$	0,34	1190	520	499	1941

Comparando os dados reológicos das Tabelas 11 e 12, uma explicação para a grande redução da viscosidade do fundido nos compósitos PP-CA-AM poderia ser atribuída à presença de PEgAM, a qual conferiu maior mobilidade às cadeias do PP (resultando no decréscimo da viscosidade do mesmo). Entretanto, este efeito plastificante promovido pelo PEgAM foi atenuado com o aumento da fração de CA nos compósitos PP-CA-AM, a qual implicou em redução gradual da viscosidade do fundido, comportamento este também identificado na taxa de cisalhamento de  $19 \text{ s}^{-1}$ .

Na Figura 35a são ilustradas as curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento de PP e compósitos de PP-CA com diferentes agentes de acoplamento. Observou-se que em baixas taxas de cisalhamento (entre  $0-300 \text{ s}^{-1}$ ), a cera de carnaúba não foi eficiente na redução da viscosidade do compósito PP-CA, como apontado na Figura 35b. Em contrapartida, a partir de  $300 \text{ s}^{-1}$ , o efeito de promoção de fluxo da CC é muito semelhante ao gerado pela adição de PEgAM, indicando que estes dois aditivos, em um processo como a extrusão, gerem semelhante efeito na redução da viscosidade do PP. Resultados diferentes foram obtidos por Chunk e colab. [60] ao analisarem o efeito do agente de acoplamento PP graftizado com anidrido maleico no comportamento reológico de compósitos PP/casca da vagem de cacau. Segundo estes autores, a presença do PP graftizado com anidrido maleico aumentou a viscosidade do compósito, a qual foi atribuída à maior interface entre a matriz e a carga.

Figura 35 - (a) Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento de PP e compósitos PP-CA-AM e PP-CA-CC. (b) Ampliação da taxa de cisalhamento entre 0-300 s<sup>-1</sup>



A Tabela 13 ilustra as principais informações reológicas de PP e compósitos PP-CA. Os resultados do índice de consistência corroboraram a hipótese de que a CC não seja eficiente para redução da viscosidade do compósito PP-CA a baixas taxas de cisalhamento. Isto se confirmou, também, pelos valores de viscosidade do fundido na Haake, os quais foram superiores ao do PP puro. Isto se confirmou, também, pelos valores de viscosidade do fundido na Haake, os quais foram superiores ao do PP puro, assim como os valores de viscosidade na taxa de cisalhamento de 19 s<sup>-1</sup>. Os dados de velocidade do pistão nas duas condições avaliadas mostraram que o tipo de agente de acoplamento usado no compósito PP-30CA não influenciou neste parâmetro reológico.

Tabela 13 - Resultados do comportamento reológico do PP e compósitos PP/CA/AM e PP/CA/CC a 180°C

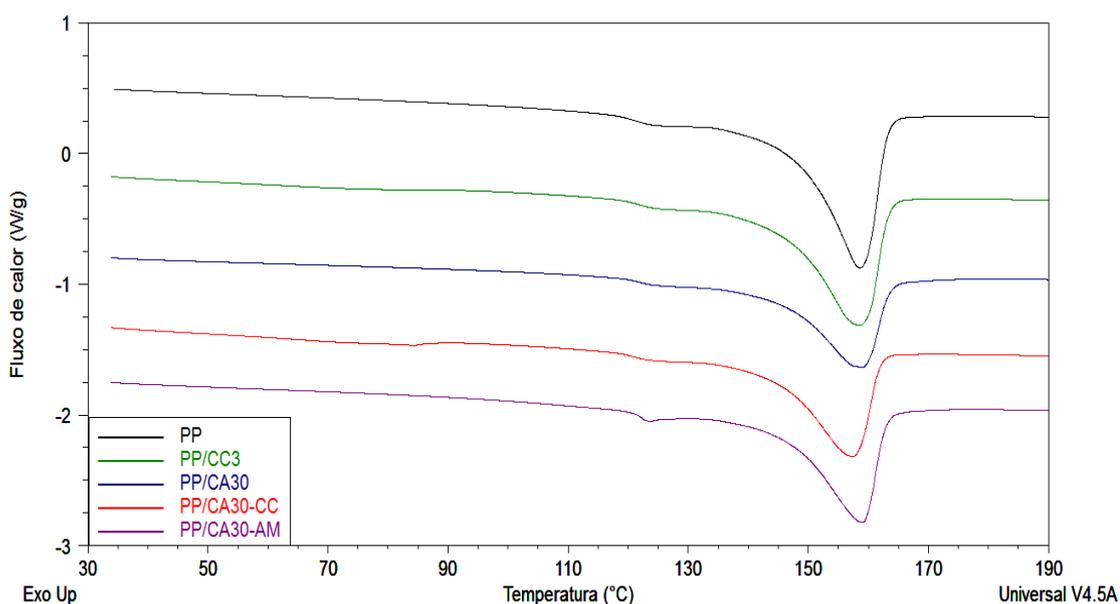
Amostra	Equação	n	$\eta(\dot{\gamma} = 19 \text{ s}^{-1})$ (Pa.s)	$V_{\text{pistão}}$ ( $\dot{\gamma} = 19 \text{ s}^{-1}$ ) (mm/min)	$\eta(\dot{\gamma}_{\text{Haake}})$ (Pa.s)	$V_{\text{pistão}}$ ( $\dot{\gamma}_{\text{Haake}}$ ) (mm/min)
PP	$\eta = 14657 \cdot \dot{\gamma}^{-0,71}$	0,29	1819	567	715	2130
PP-30CA	$\eta = 15635 \cdot \dot{\gamma}^{-0,71}$	0,29	1933	520	736	1941
PP-30CA-AM	$\eta = 8311 \cdot \dot{\gamma}^{-0,66}$	0,34	1190	520	499	1941
PP-30CA-CC	$\eta = 21478 \cdot \dot{\gamma}^{-0,79}$	0,21	2098	520	743	1941

### 5.2.3 DSC

Na Figura 36 são ilustradas as curvas de fusão de PP, PP/CA e dos compósitos PP/CC sem e com o agente de acoplamento. Observou-se que o pico de fusão ( $T_f$ ) do PP nas amostras estudadas se localizou entre 155-165°C, não tendo

vido influenciado pela presença de CA, CC ou de ambos os componentes, conforme apontado na Tabela 11. Husseinsyah e colab. [61] observaram em sua pesquisa que adição de PEgAM em matriz de PE reciclado e carga de quitosana também não alterou o pico de fusão das suas amostras corroborando com o trabalho. No Anexo I está disposta a curva calorimétrica da cera de carnaúba, onde foram registrados dois eventos térmicos, o primeiro em torno de 85°C (referente à fusão) e o segundo próximo a 434°C (referente a eventos de degradação).

**Figura 36 - Curvas endotérmicas de DSC de PP, PP/CC e compósitos PP/CA**



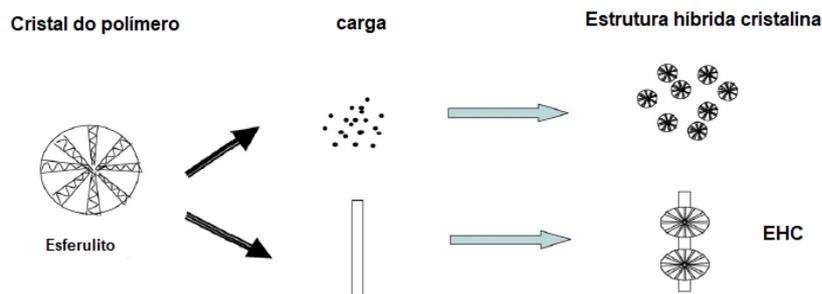
A cristalinidade do PP e das demais amostras estudadas foi estimada através da integração da curva de fusão. Observou-se que tanto a incorporação de cera de carnaúba (CC) quanto a da casca de arroz (CA) não influenciaram a cristalinidade do PP, confirmado pelos valores da Tabela 14. Estes resultados indicaram que tanto CC quanto CA não atuaram como agentes nucleantes, o que seria verificado pelo aumento da cristalinidade. Entretanto, observou-se um efeito sinérgico entre CC e CA quando incorporados simultaneamente ao PP, corroborado pelo aumento da cristalinidade do PP de 35% para 39% (incremento de 10,3%). A presença de PEgAM no compósito PP/CA também favoreceu aumento da cristalinidade do PP, indicando que este agente de acoplamento possa ter atuado em sinergia com a casca de arroz no processo de cristalização do PP.

Tabela 14 - Transições térmicas de PP, PP/CC e compósitos PP/CA obtidas por DSC

Amostra	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PP	159	73,2	35
CC	85	-	-
PP/CC	158	69,1	34
PP/CA30	159	49,1	34
PP/CA30/AM	159	57,0	41
PP/CA30/CC	158	54,6	39

Ning e colab. [62] pesquisaram o aprimoramento da estrutura semicristalina em compósitos e observaram que a adição de alguns tipos de cargas como PPgAM na matriz aumenta a cristalinidade do polímero semicristalino. Esta nova configuração foi chamado de cristalinos híbridos que são arranjados em camadas de cristais. Para entender melhor o modelo proposto por Ning, a Figura 37 mostra a formação do cristalito híbrido.

Figura 37 – Formação da estrutura cristalina híbrida



Fonte: modificado de [62]

#### 5.2.4 TGA

A Tabela 15 apresenta os resultados das transições térmicas de PP, CC e seus compósitos. PP apresentou início de perda de massa acima de 400°C, tendo somente um evento térmico em todo o intervalo de temperatura avaliado. A curva termogravimétrica da CC (vide Anexo II) indica que este aditivo apresentou um único evento térmico, iniciando sua decomposição próxima a 300°C. A adição de cera de carnaúba (CC) reduziu a estabilidade térmica do PP, iniciando o processo de decomposição térmica do PP em menores temperaturas. Isso foi verificado pela redução da T<sub>5%</sub> de 423°C (PP puro) para 395°C quando da presença de CC. A presença do PEGAM reduziu a estabilidade térmica do compósito PP/CA30, verificado pela redução da T<sub>5%</sub> de 309°C para 292°C.

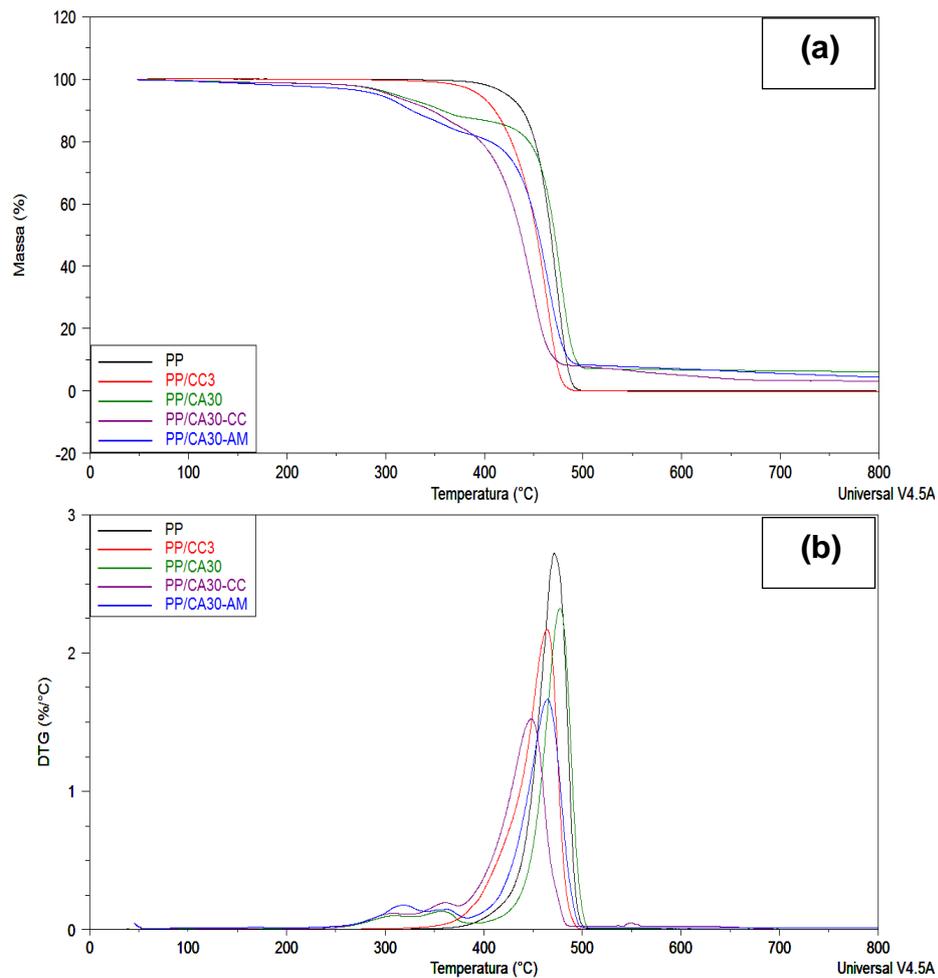
**Tabela 15 - Principais resultados dos eventos térmicos de PP, CC, PP/CC e compósitos PP/CA na análise de TGA**

Amostra	1º estágio			2º estágio		3º estágio		Cinzas (%)
	T <sub>5%</sub> (°C)	Massa perdida (%)	T <sub>p1</sub> (°C)	Massa perdida (%)	T <sub>p2</sub> (°C)	Massa perdida (%)	T <sub>p3</sub> (°C)	
PP	423	99,9	471	-----	-----	-----	----	0,2
CC	308	97,5	*n.r	-----	-----	-----	-----	2,5
PP/CC	395	100	464	-----	-----	-----	----	0
PP/CA30	309	5,3	302	5,9	361	80,2	477	5,8
PP/CA30/AM	292	9,5	316	5,2	364	74,2	465	3,4
PP/CA30/CC	304	6,3	305	7,8	359	76,6	448	3,1

\*n.r.: não realizado.

A Figura 38 mostra as curvas de TGA e DTG (1ª derivada da perda de massa em relação à temperatura) do PP e seus compósitos.

**Figura 38 – Curvas TGA (a) e DTG (b) do PP e de seus compósitos**



Burhenne e colab. [63] observaram em sua pesquisa sobre o efeito da decomposição de biomassa por pirólise que a hemicelulose se decompõe em temperaturas mais baixas que a celulose corroborando os dados obtidos no ensaio. De Carvalho e colab. encontraram picos de DTG para a casca de arroz e o polipropileno próximos aos resultados obtidos neste trabalho [64].

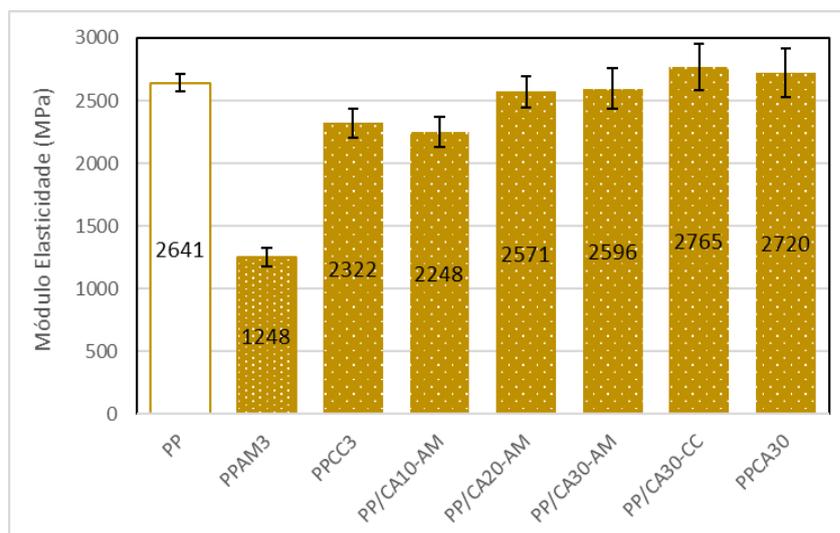
A presença de PEGAM, por outro lado, deslocou o pico de DTG referente à decomposição da hemicelulose para maiores temperaturas (de 302°C para 316°C), sugerindo que o PEGAM possa ter aumentado a estabilidade térmica da hemicelulose. Os picos de DTG da celulose nos compósitos PP/CA30 e PP/CA30/AM praticamente se localizaram na mesma temperatura, apontando que a presença de PEGAM não teve influência na estabilidade térmica da celulose.

### 5.3 INFLUÊNCIA DA CC NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS PP/CA

#### 5.3.1 Tração

Na Figura 39 são apresentados os resultados do módulo de elasticidade dos compósitos avaliados e da matriz de PP sem e com CC ou AM. Em relação à matriz de PP, observa-se uma redução do módulo quando incorporado CC e AM, indicando provavelmente a influência de plastificação destes aditivos na matriz termoplástica.

**Figura 39 – Módulo de elasticidade do PP e de seus compósitos de PP**

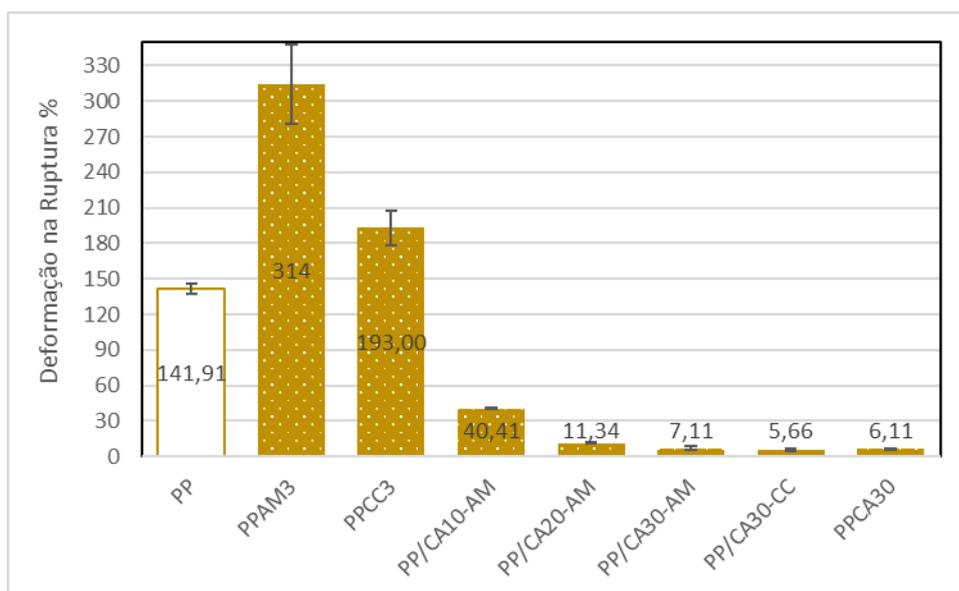


O módulo de elasticidade do compósito de PP com 30% de casca de arroz ocasionou um aumento médio de 4% quando comparado ao PP puro. Já a incorporação da cera de carnaúba no compósito PP/CA30-CC aumentou o módulo de elasticidade enquanto o agente de acoplamento (AM) comercial adicionado ocasionou uma redução de 4%. Com relação ao aumento do teor de carga na matriz polimérica, observa-se um aumento do módulo, resultado esperado, já que a carga aumenta a rigidez do material.

Becker e colab. [65] em sua pesquisa de compósitos PP, fibra de bananeira e PPgAM constataram que a adição do agente de acoplamento ocasiona a melhora do módulo de elasticidade, porém não altera o resultado de resistência tração quando comparado com a matriz de PP. Desta forma é observado semelhança nos dois trabalhos nos resultados do ensaio de tração.

Na Figura 40 são apresentados os resultados da deformação na ruptura % dos compósitos avaliados e da matriz de PP sem e com CC ou AM. Observa-se um aumento da deformação das amostras de PP quando incorporado CC e AM, indicando provavelmente a influência de plastificação destes aditivos na matriz termoplástica. Também se observa um decréscimo da deformação com o aumento do teor de carga na matriz polimérica, resultado esperado, já que a carga aumentou a rigidez do material, como mostrado na Figura 39.

**Figura 40 – Variação da deformação na ruptura nos compósitos de PP**



Na Tabela 16 é mostrado um resumo de todos os resultados obtidos do ensaio de tração, onde se observa que a incorporação de AM ou CC aumentaram sua resistência a tração quando comparados com o compósito de PPCA30 sem agente de acoplamento, destacando-se o PPCA30-AM, provavelmente devido à interação do agente de acoplamento entre a matriz e a carga [66].

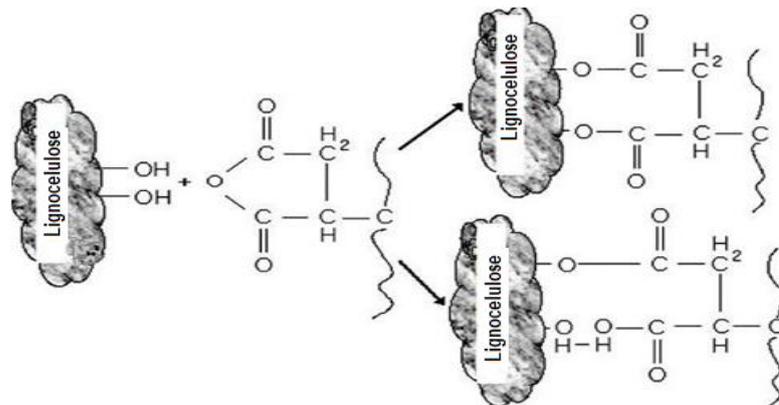
**Tabela 16 - Resultados das propriedades obtidas pelo ensaio de tração**

Amostra	E (MPa)	$\sigma_{\text{escoamento}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{ruptura}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{ruptura}}$ (%)
PP	2641 ± 72	50 ± 0,78	44 ± 1,67	142 ± 4,2
PP-AM	1248 ± 194	52 ± 0,94	44 ± 3,02	314 ± 33,52
PP-CC	2322 ± 114	114 ± 48,92	43 ± 1,93	193 ± 14,85
PP/CA10-AM	2248 ± 122	122 ± 45,11	24 ± 2,24	40 ± 0,61
PP/CA20-AM	2571 ± 123	123 ± 45,31	24 ± 2,53	11 ± 0,74
PP/CA30-AM	2765 ± 185	160 ± 42,58	41 ± 1,36	7 ± 1,28
PP/CA30-CC	2720 ± 194	185 ± 38,13	33 ± 0,38	6 ± 1,51
PP/CA30	2322 ± 114	194 ± 41,71	32 ± 0,92	6 ± 1,02

Pocai e colab. [66] em sua pesquisa utilizaram a concentração de 4% de agente de acoplamento e mesmo com um percentual um pouco maior em relação a concentração de agente de acoplamento utilizado neste trabalho encontrou resultados semelhantes no ensaio de tração, ou seja, a resistência a tração diminui com a incorporação da carga vegetal no compósito quando comparado ao PP puro, mas aumenta quando comparado com o compósito que não apresenta agente de acoplamento na sua formulação. Também foi observada em sua pesquisa a melhora de 11% no aumento da resistência a tração com a adição do AA [66].

Para entender melhor a melhora na resistência à tração, o modelo proposto por Yang explica a boa interação entre matriz e carga através da incorporação do agente de acoplamento esquematizado na Figura 41.

**Figura 41 – Interação agente de acoplamento, matriz e carga lignocelulósica**

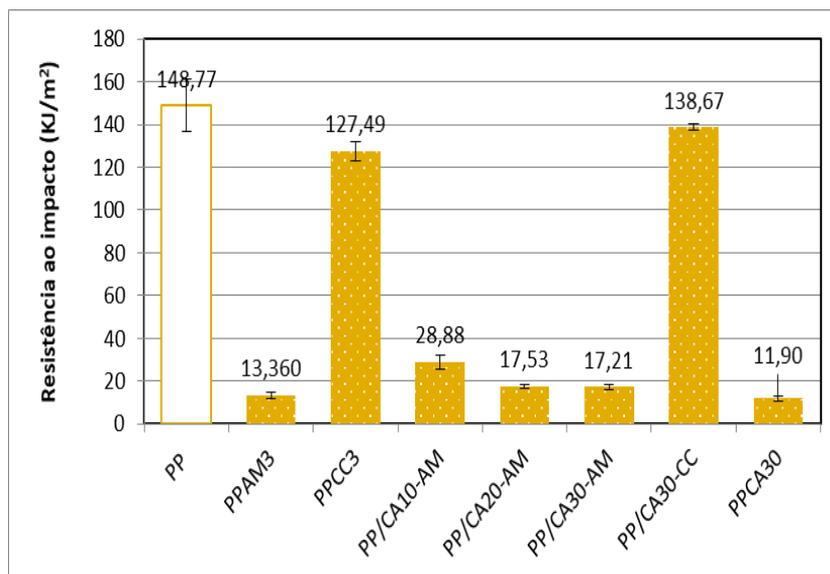


Fonte: modificado de [67]

### 5.3.2 Resistência ao impacto

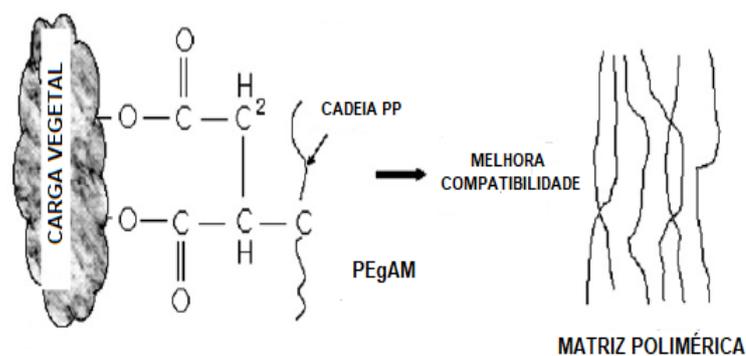
Na Figura 42 são apresentados os resultados da resistência ao impacto das amostras avaliadas. Foi observada uma redução considerável na capacidade de absorção de energia quando adicionado à casca de arroz no polipropileno, resultado coerente com o aumento do módulo, mostrado na Figura 42.

Figura 42 - Resistência ao impacto do PP e seus compósitos



Yang e colab. [67] observaram que o agente de acoplamento melhora a compatibilidade da carga vegetal com a matriz polimérica e conseqüentemente a melhora da resistência ao impacto quando adicionado no compósito. A Figura 43 esquematiza a melhora da adesão da carga vegetal a matriz polimérica pelo uso do agente de acoplamento.

Figura 43 – Interação da carga vegetal e matriz polimérica na presença do agente de acoplamento



Fonte: modificado de [67]

Panthapulakkal e colab. corroboram em sua pesquisa de compósitos com fibras vegetais provenientes de folhas de trigo, milho e serragem que a presença do agente de acoplamento na formulação melhora a resistência ao impacto [68].

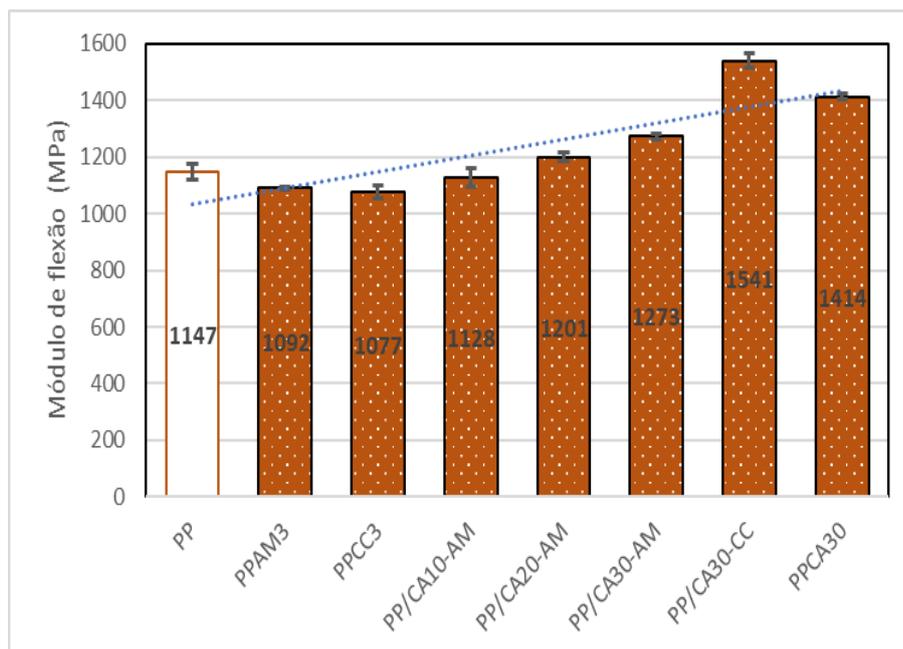
### 5.3.3 Resistência à flexão

Na Figura 44 é apresentado o resultado do módulo de flexão das amostras avaliadas, onde é possível verificar que a incorporação da carga CA aumenta a rigidez do material.

Em relação à matriz de PP, quando adicionado a CA como fibra e o PEgMA como agente de acoplamento para a formação do compósito, foi verificado o aumento gradativo do módulo quando também aumentado o teor de CA. O compósito PP/CA30-AM aumentou em 10% o valor no módulo. Ao adicionar a CA e a cera de carnaúba na matriz de PP formando o compósito, sua rigidez é superior a matriz sendo o módulo 26% maior.

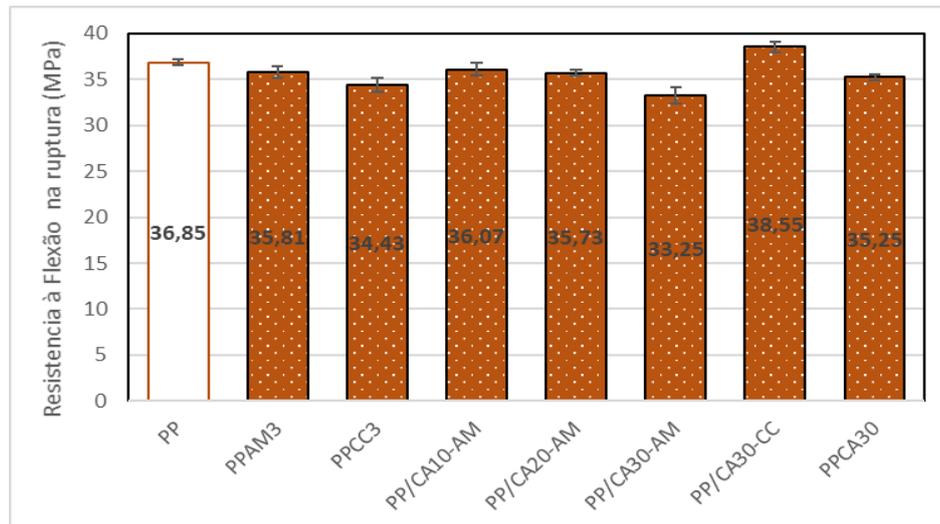
Tong e colab. [69] observaram que a CA aumenta o módulo de flexão até determinada concentração (aproximadamente 40%). Após este valor percentual ocorre a redução do módulo de elasticidade.

**Figura 44 – Variação do módulo de flexão dos compósitos de PP**



A cera de carnaúba incorporada à matriz de PP com CA apresentou um desempenho superior em relação aos outros compósitos. Os resultados da resistência à flexão dos compósitos de PP são mostrados na Figura 45.

**Figura 45 – Resistência à flexão dos compósitos de PP**



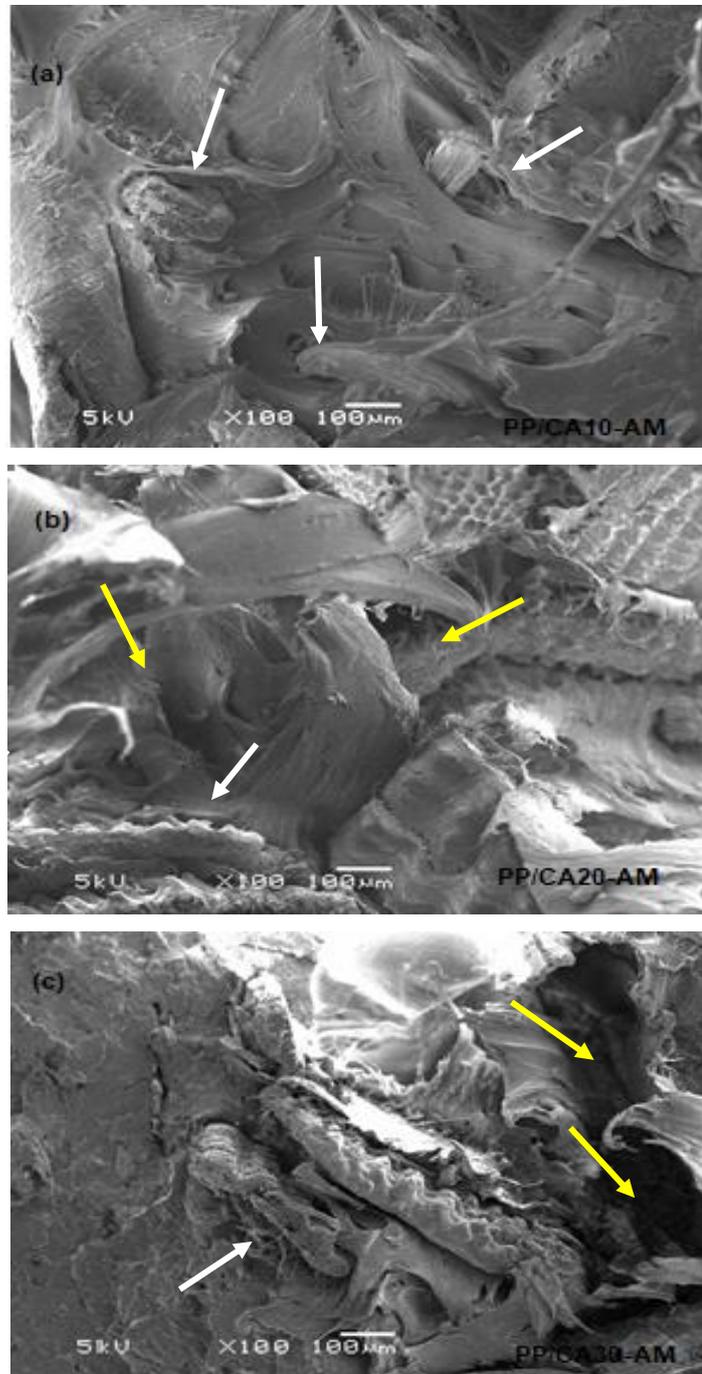
A resistência à flexão teve pequena redução no resultado nos compósitos PP/CA/AM, PP e CA, PP e CC quando comparados com a matriz de PP. Já o composto PP/CA30CC teve um pequeno aumento no valor do resultado, porém não é significativo.

De Lemos e colab. [70] em sua pesquisa com matriz de ácido láctico e carga de pinus e fibra de cocô, constataram que a resposta mecânica dos compósitos irá acontecer na fibra vegetal mais próxima à superfície e se propaga de fibra a fibra. Essa possível interface fraca irá distribuir a carga de forma ineficaz justificando os resultados obtidos.

#### **5.4 MORFOLOGIA DOS COMPÓSITOS DE PP/CA**

A análise morfológica nos auxilia a verificar a interação entre matriz e carga nos compósitos de carga vegetal. Desta forma, podemos avaliar as fases resultantes no desenvolvimento destes novos materiais bem como avaliar a dispersão da carga celulósica na matriz [71]. A Figura 46 mostra as micrografias de MEV da superfície de fratura dos compósitos de PP com os teores de casca de arroz de 10, 20 e 30% e o teor do agente de acoplamento e cera de carnaúba (CC) é fixo em 3%.

Figura 46 – Micrografia de MEV na superfície de fratura dos compósitos com diferentes teores de CA: (a) 10%, (b) 20% e (c) 30%.



Observou-se boa adesão entre a matriz e a carga na micrografia da Figura 46a referente ao compósito PP/CA10-AM, praticamente sem presença de espaços vazios e uma superfície uniforme em sua superfície fratura analisada.

É possível visualizar a boa interação na interfase da fibra da casca de arroz e a matriz (setas brancas). A micrografia da Figura 46b correspondente ao compósito PP/CA20-AM demonstra que a adesão entre a matriz e a carga continua boa, mesmo com o aumento do teor de CA. Entretanto são observados espaços vazios no compósito entre o PP e a CA (setas amarelas). A micrografia do compósito da Figura 46c PP/CA30-AM mostra que as fibras continuam fixadas na matriz (setas brancas). Todavia, é observada uma maior quantidade de vazios (setas amarelas) quando comparado com as outras duas micrografias observadas anteriormente.

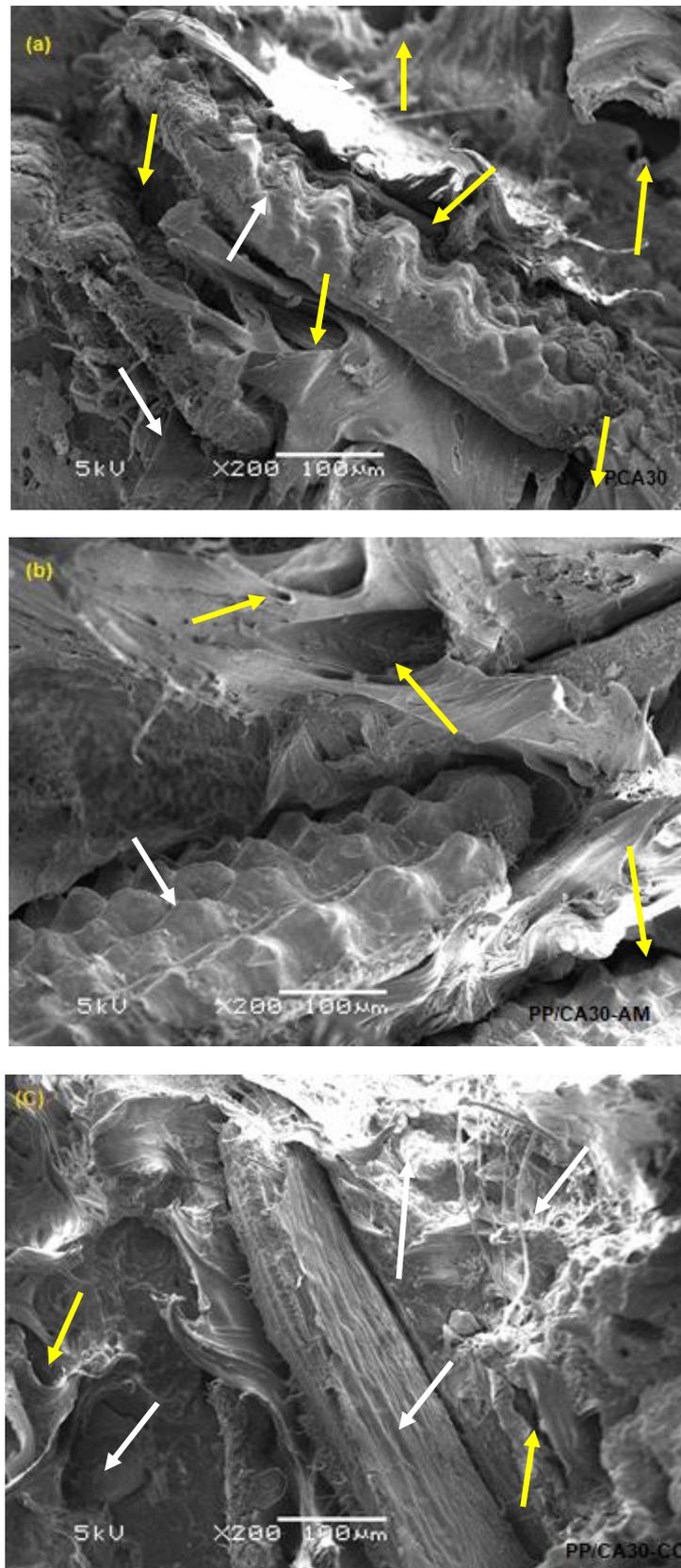
As 3 análises microscópicas apresentaram uma adesão satisfatório da carga na matriz, devido provavelmente a presença do AA, porém o aumento do teor da CA originou redução a qualidade desta propriedade devido ao surgimento de espaços vazios (setas verdes).

Tong e colab., em seu trabalho de pesquisa com CA nos percentuais de 30% e 40% de CA, constataram boa adesão entre a fibra e a matriz avaliando a presença de espaços vazios, sendo estes semelhantes as micrografias deste trabalho [69].

A Figura 47 mostra as micrografias de MEV na superfície de fratura dos compósitos de PP com o teor de casca de arroz de 30% e 3% de agente de acoplamento, ambos os parâmetros foram mantidos constantes; e a variável avaliada foi o tipo de agente de acoplamento (AA e CC).

A micrografia da Figura 47a do compósito PPCA apresenta excesso de espaços vazios entre a matriz de PP e a CA (setas verdes). Percebem-se as fibras (setas brancas) também com espaços vazios em seu contorno. Não há presença de agente de acoplamento neste compósito que melhore a adesão entre a matriz apolar e a fibra da madeira polar. De Lemos e colab. [70] realizaram análise em compósitos de fibra de coco sem agente de acoplamento e constatou a presença de grande quantidade de espaços vazios devido à baixa adesão entre a fibra e a matriz corroborando com estes resultados.

Figura 47 – Micrografia de MEV na fratura do compósito PP com diferentes tipos de AA: (a) 0%, (b) 3% PEgAM e (c) 3% Cera de Carnaúba.



Já a micrografia da Figura 47b do compósito PP/CA30-AM apresenta adesão entre a matriz de PP e a CA. Percebe-se que o agente de acoplamento PEgMA proporcionou interação entre a matriz e a carga (setas brancas). Observa-se a presença de pequenos vazios (setas verdes) quando comparado com a micrografia da Figura 47a. Na micrografia da Figura 47c referente ao compósito PP/CA30-CC é observada uma excelente adesão entre a matriz e a carga (setas brancas) e a presença de poucos espaços vazios (setas amarelas). A de cera de carnaúba proporcionou uma adesão superior ao agente de acoplamento de PEgMA porque apresenta menos vazios em sua superfície de fratura. Desta forma, a cera de carnaúba apresenta comportamento similar ao agente de acoplamento comercial.

Becker e colab. [65] realizaram análise em compósitos de fibra de bananeira sem agente de acoplamento e constataram a presença de espaços vazios devido à baixa adesão entre a fibra e a matriz. Ao realizar a adição do agente de acoplamento no compósito com fibra de coco percebeu a redução dos espaços vazios entre a matriz e a carga o que proporciona melhor adesão entre ambos. Fato esse que corrobora com as micrografias apresentadas neste capítulo.

## 6. CONCLUSÃO

- Em relação a seu comportamento reológico, a cera de carnaúba aumentou o índice de fluidez do PP, porém, ao ser adicionado ao compósito com casca de arroz tal característica foi reduzida.
- Já a cera de carnaúba melhorou a estabilidade térmica do compósito tendo seu desempenho superior ao agente de acoplamento comercial.
- A presença do agente de acoplamento aumentou o grau de cristalinidade do PP. Indicando que pode estar atuando também como agente nucleante.
- No ensaio de tração a cera de carnaúba apresentou melhora no módulo de elasticidade do compósito e elevada deformação na ruptura na amostra do PP.
- A presença de CC no compósito PPCA não apresentou melhora na resistência ao impacto, mas elevou a resistência a flexão na ruptura e o seu módulo de flexão quando comparado novamente com os compósitos desenvolvidos.
- As micrografias de MEV mostraram que a CC promoveu uma melhor interação entre a matriz de PP e a CA no compósito do que o agente comercial.
- Ao ser comparada com o agente de acoplamento poliolefinico comercial, a CC quando incorporada no compósito apresentou comportamento mecânico semelhante.
- Concluiu-se que a cera de carnaúba atuou como um agente de acoplamento no compósito de polipropileno/casca de arroz com proporção mássica de 70/30, apresentando excelente interação com a casca.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Verificar a cera de carnaúba com outras frações máximas irá atuar como agente de acoplamento.
- Verificar se a cera de carnaúba em frações máximas inferiores a 3% atua como agente de acoplamento.
- Testar se em maiores teores de casca de arroz a cera de carnaúba se mantém eficaz como agente de acoplamento nos compósitos de PP/CA/CC.
- Verificar se a etapas de peneiramento da casca de arroz irão influenciar no comportamento térmico, reológico e mecânico.

## REFERÊNCIAS

- [1] SHENOY, A.V. **Rheology of filled polymer systems**. 1st. ed. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- [2] RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2000.
- [3] JIANG, X.; FAN, Y.; LI, F. Preparation and properties of dynamically cured polypropylene (PP)/maleic anhydride-grafted polypropylene (MAH-g-PP)/calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>)/epoxy composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 9, p. 1192-1205, 2013.
- [4] SILVA, A.J; MATTOS A.L.A.; SILVA E.S.; ITO, E.N. Compósitos de polipropileno com fibras de cajueiro e da folha de carnaúba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPOL), 13., 2015, Natal. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <<http://www.cbpol.com.br/programa/livro-programa-site.pdf>>. Acesso em: 22 fev.2016.
- [5] **Vetagro**. Disponível em: <[www.vetagro.com.br](http://www.vetagro.com.br)>. Acesso em: 10 setembro 2016.
- [6] MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)**. Disponível em: <[www.embrapa.br](http://www.embrapa.br)>. Acesso em: 10 setembro 2016.
- [7] BAYER, D.R. **Estudo e caracterização de perfis ecológicos fabricados a partir de resina reciclada de polipropileno e casca de arroz**. 2009, 67 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Qualidade Ambiental, Feevale, Novo Hamburgo, 2009.
- [8] CAI, J.; JIA, M.; XUE, P.; DING, Y.; JIN, X. Physical and mechanical characterization of self-reinforced wood-polymer composite produced by solid-state extrusion. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 27, n. 10, p. 1321-1333, 2014.
- [9] PACHECO, K.; SANTANA, R.M.C.; MARTINS, V. Influência da cera de carnaúba nas propriedades reológicas do PP para aplicação em madeira plástica. In:

CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, 22., 2016, Natal. **Anais eletrônicos.** Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/22cbecimat/anais/PDF/404-027.pdf>>. Acesso em: 22 fev. 2017.

[10] **Sistema FIEC.** Disponível em: <[http://www.sfiec.org.br/portaiv2/sites/sindicarnauba/files/Brochura\\_Carna%C3%BAba2.pdf](http://www.sfiec.org.br/portaiv2/sites/sindicarnauba/files/Brochura_Carna%C3%BAba2.pdf)>. Acesso em: 08 ago. 2018.

[11] ARQUIVO DO AGRÔNOMO. [S. l.], Informações Agronômicas, v. 13, n. 99, set. 2002.

[12] XXI REUNIÃO TÉCNICA DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO. **Arroz Irrigado: Recomendações Técnicas da Pesquisa para o Sul do Brasil.** Bento Gonçalves, 2016. 199 f. Disponível em: <<http://www.sosbai.com.br/?secao=conteudo&id=26>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

[13] WANDER A.E. Estrutura do Mercado do Setor de Sementes de Arroz no Brasil. Cadernos de Ciência & Tecnologia, v. 31, n. 1, p. 145-162, jan./abr. 2014.

[14] KLYOSOV, A.A. **Wood-plastic composites.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

[15] POUHEY, M.T.F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vista a produção de cimento composto e/ou pozolânico.** 2006. 345 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

[16] MAYER, F.D. **Aproveitamento da Casca de Arroz em uma Micro Central Termoelétrica.** 2009. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção – Qualidade e Produtividade, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

[17] COLLATO, D.; VIECILI, F.A.; ARNDT, J.A.; JESUS, R.T. Utilização da Sílica de Casca de Arroz na produção de concreto usinado em central. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 53., 2011, Florianópolis. **Anais eletrônicos.**

Disponível em: < [http://www.concretus.com.br/site/noticias/collatto\\_viecili\\_arndt.pdf](http://www.concretus.com.br/site/noticias/collatto_viecili_arndt.pdf)>. Acesso em: 22 fev. 2016.

[18] RAMBO, M.K.D. **Aproveitamento da casca de arroz para produção de xilitol e sílica xerogel**. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

[19] PRITCHARD, G. Two technologies merge: wood plastic composites. **Reinforced plastics**, v. 48, n. 6, p. 26-29, 2004.

[20] MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos. Rosca Única, Extrusão & Matrizes, Injeção & Moldes**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2005.

[21] CALLISTER JR, W.D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.

[22] **Braskem**. Disponível em: <[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)>. Acesso em: 08 set. 2016.

[23] KARIAN, H. **Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded**. 2nd ed. New York: CRC press, 2003.

[24] HARPER, C.A. **Modern Plastics Handbook: Handbook**. 1st ed. [S. l]: McGraw-Hill Professional, 2000.

[25] MOAD, Graeme. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 24, n. 1, p. 81-142, 1999.

[26] ARAUJO, J.; SPINACÉ, M.A.S; DE PAOLI, M.A. Use of postconsumer polyethylene in blends with polyamide 6: Effects of the extrusion method and the compatibilizer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 1310-1317, 2008.

[27] ZIVKOVIC, I.; PAVLOVIC, A.; FRAGASSA, C. Improvements in wood thermoplastic matrix composite materials properties by physical and chemical treatments. **International Journal for Quality research**, v. 10, n. 1, 2016.

[28] BRASIL. Instrução Normativa nº 35. **Diário Oficial da União**, Brasília, 01 dez. 2004.

[29] ALMEIDA, B.C.; SILVA, E.C.; ARAÚJO, B.Q.; CHAVES, M.H. Novos triterpenos damarano e esteroides da cera de carnaúba tipo 1. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 37., 2014, Natal. **Anais eletrônicos**. Disponível em: < <http://www.s bq.org.br/37ra/cdrom/resumos/T1619-1.pdf>>. Acesso em: 27 fev.2016.

[30] LI, X.; TABIL, L.G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25-33, 2007.

[31] ZIVKOVIC, I.; PAVLOVIC, A.; FRAGASSA, C. Improvements in wood thermoplastic matrix composite materials properties by physical and chemical treatments. **International Journal for Quality research**, v. 10, n. 1, 2016.

[32] WOLCOTT, M.P.; ENGLUND, K. A technology review of wood-plastic composites. In: 33rd International Particleboard/Composite Materials Symposium Proceedings, 1999. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/235979218\\_A\\_technology\\_review\\_of\\_wood-plastic\\_composites/download](https://www.researchgate.net/publication/235979218_A_technology_review_of_wood-plastic_composites/download)>. Acesso em: 30 mar. 2016.

[33] GUIMARÃES L.F.C. **Avaliação dos Aspectos Técnicos e Econômicos na Produção de Madeira Plástica por Meio de Utilização de Materiais Reciclados**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química), UFMG, Belo Horizonte, 2013.

[34] ANDRIOTTI, S.F. **Estudo de Mercado Lamiocco Plásticos S/A**. 2016. 11 f. Porto Alegre, 2016.

[35] WÜRZBURG, W.W. **International Plastics Handbook for the Technologist, Engineer and User**. 3rd ed. New York, 1995.

[36] LEßLHUMER, J. Extrusion of Wood Polymer Composites (WPC). In: INTERNATIONAL CONFERENCE CHALLENGES IN EXTRUSION OF POLYMERS,

2014, Leoben. Disponível em: <[http://www.polyregion.org/files/attachments/13135/449166\\_04\\_Lelhumer\\_presentation\\_Extrusion\\_of\\_WPC\\_Lelhumer\\_2014.pdf](http://www.polyregion.org/files/attachments/13135/449166_04_Lelhumer_presentation_Extrusion_of_WPC_Lelhumer_2014.pdf)>. Acesso em: 22 out. 2016.

[37] ENTWOOD WOOD CONSULTING. **Extrusion of wood plastic composites**. Disponível em: <<http://www.entwoodllc.com/PDF/Extrusion%20Paper%2010-11-02.pdf>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

[38] BLASS, A. **Processamento de polímeros**. Florianópolis: UFSC, 1988.

[39] MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H. **Tecnologia dos plásticos**. 1st ed. [S.l]: Hanser, 1995.

[40] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D792-13: Standard Test Method for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**. West Conshohocken, 2014.

[41] Ficha técnica Cristal Master Indústria e Comércio Ltda. “498 AN – MB Agente Interfacial”. 2017.

[42] **Sindicarnauba**. Disponível em: <<http://www.sindicarnauba.com.br>>. Acesso em: 08 ago. 2016.

[43] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D3418-15: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken, 2015.

[44] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E794-06: Standard Test Method for Melting and Crystallization Temperatures by Thermal Analysis**. West Conshohocken, 2018.

[45] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E793-06: Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken, 2018.

- [46] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D3835-16**: *Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer*. West Conshohocken, 2016.
- [47] OTA, T.; UEHIRA, A. Development of green composites using agricultural waste. **High Performance Structures and Materials VI**, v. 124, p. 407, 2012.
- [48] DENG, Y.; THOMAS, N. L. Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): Ductility and phase inversion effects. **European Polymer Journal**, v. 71, p. 534-546, 2015.
- [49] FABIO FLORES. **O técnico na atualidade**. Disponível em: <<http://engfabioflores.blogspot.com/2016/04/ensaio-de-impacto.html>>. Acesso em: 30 abr. 2018.
- [50] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D256-10e**: *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. West Conshohocken, 2010.
- [51] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D790-17**: *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. West Conshohocken, 2017.
- [52] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 527-1**: *Plastics – Determination of tensile properties – Part 1: General principles*. 2012.
- [53] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D1238-13**: *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastomer*. West Conshohocken, 2013.
- [54] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1131-08**: *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*. West Conshohocken, 2014.
- [55] FERNANDES, I. J.; DOS SANTOS, E. C. A.; OLIVEIRA, R.; REIS, J. M.; CALHEIRO, D.; MORAES, C. A. M.; MODOLO, R. C. E. Caracterização do resíduo

industrial casca de arroz com vistas a sua utilização como biomassa. In: **Forum Internacional de Resíduos Sólidos - Anais**. 2015.

[56] BLEDZKI, A. K.; LETMAN-SAKIEWICZ, M.; MURR, M. Influence of static and cyclic climate condition on bending properties of wood plastic composites (WPC). **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 6, p. 364-372, 2010.

[57] SILVEIRA, M. R. S.; BERNARDES, G. P.; MOREIRA, A.; QUENTAL, A. C.; SANTANA, R. M. C. Influence of the functionalizing agent on the LDPE films properties. In: 27th World Congress of the Polymer Processing Society PPS-27, 2011, Marrakech. 27th World Congress of the Polymer Processing Society PPS-27. Marrakech, 2011.

[58] SLEIMAN, G. E. H.; PETIT, I.; ALLANIC, N.; BELHABIB, S.; MADEC, Y.; LAUNAY, J.; DETTERE, R. Study of the rheological behavior of polypropylene/polyethylene extruded mixture using an instrumented die. **AIP Conference Proceedings**, v. 1914, p. 040005, 2017.

[59] FUAD, M. Y. A.; MUSTAFAH, J.; MANSOR, M. S.; ISHAK, Z. A. M; OMAR, A. K. M. Rheology study of rice husk ash – polypropylene composite. **Journal of Industrial Technology**, v. 4, n. 1, p. 41-52, 1994.

[60] CHUN, K. S.; HUSSEINSYAH, S.; YENG, C. M. Torque rheological properties of polypropylene/cocoa pod husk composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 30, n. 9, p. 1217-1227, 2017.

[61] HUSSEINSYAH, S.; AZMIN, A. N.; & ISMAIL, H. Effect of maleic anhydride-grafted-polyethylene (MAPE) and silane on properties of recycled polyethylene/chitosan biocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 52, n. 2, p. 168-174, 2013.

[62] NING, N.; FU, S.; ZHANG, W.; CHEN, F.; WANG, K.; DENG, H.; & FU, Q. Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization. **Progress in polymer science**, v. 37, n. 10, p. 1425-1455, 2012.

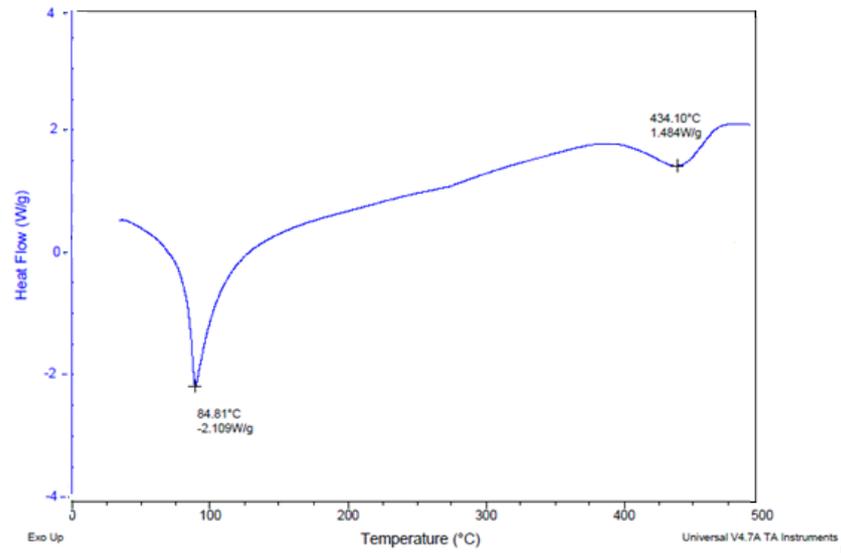
- [63] BURHENNE, L.; MESSMER, J.; AICHER, T.; & LABORIE, M. P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 177-184, 2013.
- [64] DE CARVALHO, F. P.; FELISBERTI, M. I.; OVIEDO M. A. S.; VARGAS., M. D.; FARAH, M.; FERREIRA, M. P. F. Rice husk/poly (propylene-co-ethylene) composites: Effect of different coupling agents on mechanical, thermal, and morphological properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 6, p. 3337-3344, 2012.
- [65] BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S.; SOLDI, V. Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 1, p. 7-12, 2011.
- [66] POCAI, K.; HILLIG, E.; FREIRE, E.; ZENI, M. Estudo da Influência de agente de acoplamento em compósitos de HDPE/Serragem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPOL), 8., 2005, Águas de Lindóia. **Anais eletrônicos**. Disponível em: < <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2005/PDF/314.pdf>>. Acesso em: 27 fev.2016.
- [67] YANG, H. S.; WOLCOTT, M. P.; KIM, H. S.; KIM, S.; KIM, H. J., Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. **Composite Structures**, v. 79, p. 369-375, 2007.
- [68] PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: fiber characterization and analysis of composite properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 6, p. 1445-1454, 2007.
- [69] TONG, J. Y.; ROYAN, N. R. R.; NG, Y. C.; GHANI, M. H. A. G.; AHMAD. S. Study of the mechanical and morphology properties of recycled HDPE composite using rice husk filler. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, 2014.

[70] DE LEMOS, A., L.; MARTINS DE MARTINS, R. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos à base de poli (ácido láctico) e fibras naturais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 2, 2014.

[71] CORREA, C. A.; FONSECA C. N. P.; SIMAR, N. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, 2003.

## ANEXOS

## Anexo I – Curva calorimétrica da cera de carnaúba (CC)



## Anexo II – Curva termogravimétrica da cera de carnaúba (CC)

