

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

Camila Berger

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS (WPC) PRODUZIDOS COM  
TERMOPLÁSTICOS, MADEIRA E BAGAÇO DE UVA**

Santa Maria, RS  
2017

**Camila Berger**

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS (WPC) PRODUZIDOS COM  
TERMOPLÁSTICOS, MADEIRA E BAGAÇO DE UVA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Área de Concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Florestal**.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Roberto Haselein

Santa Maria, RS  
2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Berger, Camila  
CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS (WPC) PRODUZIDOS COM  
TERMOPLÁSTICOS, MADEIRA E BAGAÇO DE UVA / Camila Berger.-  
2017.  
75 p.; 30 cm

Orientador: Clovis Roberto Haselein  
Coorientadora: Cristiane Pedrazzi  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Florestal, RS, 2017

1. Compósitos madeira-plástico 2. Compósitos  
poliméricos com resíduos lignocelulósicos 3. Bagaço de uva  
I. Haselein, Clovis Roberto II. Pedrazzi, Cristiane  
III. Título.

Camila Berger

**CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS (WPC) PRODUZIDOS COM  
TERMOPLÁSTICOS, MADEIRA E BAGAÇO DE UVA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Área de Concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Florestal**.

Aprovado em 22 de fevereiro de 2017:

*CHH*

\_\_\_\_\_  
Clovis Roberto Haselein, Dr. (UFSM)  
(Presidente/Orientador)

*Darci Alberto Gatto*

\_\_\_\_\_  
Darci Alberto Gatto, Dr. (UFSM)

*Everton Hillig*

\_\_\_\_\_  
Everton Hillig, Dr. (UNICENTRO) por videoconferência

Santa Maria, RS  
2017

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais Rosane Berger e Mauri Berger, a minha irmã Caroline Berger pela paciência e compreensão das minhas ausências e pelo amor incondicional;

Ao meu orientador, prof. Dr. Clovis Roberto Haselein, pela oportunidade, confiança, ensinamentos e apoio na elaboração deste trabalho;

Ao meu amigo e colega André Luiz Missio por todo o apoio, ajuda e compreensão, fundamentais para a realização desta pesquisa.

Ao pesquisador Bruno Dufau Mattos pelas colaborações essenciais para a finalização deste trabalho.

Ao pesquisador Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães pela oportunidade e colaboração para dar início a este trabalho;

À Kelly, Renata, Aline e Letícia pela amizade, compreensão e ajuda em todos os momentos.

À Paula Kettenhuber, pela amizade, paciência e pela ajuda nos dias mais difíceis e pelos momentos de alegria compartilhados.

A meus colegas de laboratório, Rodrigo, Fernanda, Bruna, Henrique e Paulo, pela amizade.

Aos meus familiares e amigos, pela compreensão, apoio e amor em todos os momentos;

À Universidade Federal de Santa Maria, por todas as oportunidades oferecidas e ao CNPq, pela bolsa de estudos imprescindível para a realização desta pesquisa.

Muito Obrigada

## RESUMO

### CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS (WPC) PRODUZIDOS COM TERMOPLÁSTICOS, MADEIRA E BAGAÇO DE UVA

AUTORA: Camila Berger

ORIENTADOR: Clovis Roberto Haselein

A utilização de resíduos lignocelulósicos na fabricação de compósitos poliméricos apresenta como principais vantagens o baixo custo de aquisição desses materiais, interessante relação resistência/peso e redução do impacto ambiental. Dessa forma, objetivo desse estudo foi incorporar o resíduo bagaço de uva, bem como, de partículas de pinus provenientes de resíduo de serraria, para fabricação de compósitos, tanto de madeira-plástico (WPC) quanto com apenas bagaço de uva como material de enchimento, utilizando o polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD) como matriz. Com o intuito de agregar valor e promover a sustentabilidade da cadeia produtiva de vinho e suco de uva. Assim, foram fabricadas seis diferentes composições, três caracterizando os compósitos PP e as outras três os compósitos PEAD. A proporção de cada polímero foi fixada em 50% no compósito para ambas as matrizes, variando-se as partículas de pinus e de bagaço de uva. Os compósitos foram então caracterizados fisicamente via MEV (microscopia eletrônica de varredura), TG (análise termogravimétrica), DSC (calorimetria diferencial de varredura), DMA (análise dinâmico-mecânica) além da densidade, teor de umidade, absorção de água e inchamento em espessura e propriedades mecânicas de flexão, tração e dureza. Os resultados mostram que os compósitos WPC (tanto com apenas partículas de pinus quanto com mistura dessas e bagaço de uva) de ambas as matrizes apresentaram melhor desempenho mecânico que os compósitos com apenas bagaço de uva. Esses, por outro lado, apresentaram maior estabilidade dimensional e absorveram menos umidade do que os compósitos com partículas de pinus. O que torna a utilização do bagaço de uva uma alternativa interessante e sustentável na produção de compósitos poliméricos como material de enchimento. Ambos os materiais lignocelulósicos não apresentaram-se como agentes de nucleação.

**Palavras chaves:** Bio-resíduos. *Wood Plastic Composites*. Polipropileno. Polietileno de alta densidade

## ABSTRACT

### CHARACTERIZATION OF COMPOSITES (WPC) MADE OF THERMOPLASTICS, WOOD AND GRAPE POMACE

AUTHOR: Camila Berger  
ADVISER: Clovis Roberto Haselein

The use of lignocellulosic wastes in the manufacture of polymer composites has as main advantages the low acquisition cost, interesting resistance / weight ratio and low environmental impact, wich generating more ecological composites. Thus the aim of this study was to incorporate the grape pomace residue and pinus particles from the sawmill waste, to make as well as wood-plastic composites (WPC) with and without the incorporation of grape pomace, and composites with just grape pomace using polypropylene (PP) and high density polyethylene (HDPE) as matrix. With the purpose of adding value and promoting the sustainability of the productive chain of wine and grape juice. Six different compositions were manufactured, three characterizing the PP composites and the other three being the HDPE composites. The proportion of each polymer was set at 50% in the composite for both matrices, varying the particles of pinus and grape pomace. They were physically characterized by MEV (scanning electron microscopy), TG (thermogravimetric analysis), DSC (differential scanning calorimetry), DMA (dynamic-mechanical analysis) besides density, moisture content, water absorption and swelling thickness and mechanical properties as flexural modulus and flexural strength, tensile strength and Shore D hardness. The results showed that WPCs made with just pinus particle and with mixture of both lignocellulosic materials of both matrices presented better mechanical performance than the composites with only grape pomace. These, on the other hand, presented better dimensional stability and less water absorbed than composites with only pinus particles. This makes the use of this residue an interesting and sustainable alternative in the production of polymeric composites. Both lignocellulosic materials did not present as nucleating agents.

**Keywords:** Bio-waste. Wood Plastic Composites. Polypropylene. High density polyethylene

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Estrutura química do polipropileno (unidade repetida)..	19
Figura 2- Estrutura química do polietileno (unidade repetida).	20
Figura 3 - Curva tensão-deformação de polímero termoplástico	25
Figura 4-Matérias – primas, parâmetros do processo e compósitos finais	32
Figura 5 - Compósitos obtidos após o processamento	32
Figura 6 - Amostra sendo ensaiada em flexão estática	35
Figura 7 - Detalhe do posicionamento da amostra durante o ensaio de flexão.	35
Figura 8 -Amostras dos compósitos PP à esquerda e PEAD à direita após os ensaios de flexão.	36
Figura 9 - Posicionamento da amostra para o ensaio de tração (a) e após a finalização do ensaio, até a ruptura da amostra (b).	37
Figura 10 - Amostras dos compósitos PEAD à esquerda e PP à direita após os ensaios de tração.	37
Figura 11 - Ensaio de dureza Shore D	38
Figura 12- Curvas termogravimétricas (a) e as suas derivativas (b) das matérias primas utilizadas: bagaço de uva, partículas de pinus, PP e PEAD virgem.	40
Figura 13- Curvas termogravimétricas (a) e as curvas de DTG (b) dos compósitos PEAD.	43
Figura 14- Curvas termogravimétricas (a) e as curvas de DTG (b) dos compósitos PP.	45
Figura 15 - Valores médios de densidade dos compósitos PP e PEAD.	49
Figura 16 - Valores médios de teor de umidade dos compósitos PP e PEAD.	50
Figura 17 - Ensaio de absorção de água dos compósitos em 2 horas de imersão.	51
Figura 18 - Ensaio de absorção de água dos compósitos em 24 horas de imersão.	52
Figura 19 - Valores médios de inchamento em espessura dos compósitos em 2 horas de imersão.	54
Figura 20 - Valores médios de inchamento em espessura dos compósitos em 24 horas de imersão.	54
Figura 21- Imagens de MEV da fratura dos compósitos de polipropileno	57
Figura 22- Módulo de armazenamento (a) e $Tan\delta$ (b) em dependência da temperatura para os compósitos PP.	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constituição dos compósitos fabricados. ....	31
Tabela 2 - Propriedades térmicas dos polímeros PP e PEAD puros e respectivos compósitos.....	47
Tabela 3- Resultados do ensaio de Flexão dos compósitos PP e PEAD ( $\sigma$ = resistência a flexão e E = módulo de elasticidade).....	58
Tabela 4 - Resultados do ensaio de Tração e Dureza dos compósitos PP e PEAD ( $\sigma$ = resistência à flexão). ....	60

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>11</b>
2.1 COMPÓSITOS.....	12
2.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS.....	13
<b>2.2.1 A madeira como componente</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2.2 Bagaço de uva</b> .....	<b>14</b>
2.3 MATRIZES POLIMÉRICAS EM COMPÓSITOS.....	16
2.4 TERMOFIXOS.....	17
2.5 TERMOPLÁSTICOS.....	17
<b>2.4.1 Polipropileno</b> .....	<b>18</b>
<b>2.4.2 Polietileno</b> .....	<b>20</b>
2.5 COMPÓSITOS MADEIRA-PLÁSTICO.....	21
<b>2.5.1 Mercado de WPC</b> .....	<b>22</b>
<b>2.5.2 Métodos de manufatura de WPC</b> .....	<b>23</b>
<b>2.5.2.1 Extrusão</b> .....	<b>23</b>
<b>2.5.2.2 Moldagem por injeção</b> .....	<b>23</b>
2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	24
2.7 PROPRIEDADES FÍSICAS.....	26
<b>2.7.1 Calorimetria Diferencial de Varredura</b> .....	<b>26</b>
<b>2.7.2 Análise termogravimétrica</b> .....	<b>27</b>
<b>2.7.3 Análise dinâmico-mecânica</b> .....	<b>28</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
3.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	30
3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	30
3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	32
3.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.....	33
3.5 PROPRIEDADES FÍSICAS.....	33
3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	34
<b>3.6.1 Ensaio de flexão dos compósitos</b> .....	<b>34</b>
<b>3.6.2 Ensaio de tração dos compósitos</b> .....	<b>36</b>
<b>3.6.2 Dureza</b> .....	<b>38</b>
3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	38
3.8 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	39
3.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	39
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>40</b>
4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	40
4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.....	45
4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS.....	48
4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	56
4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	58
4.6 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	62
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>68</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de materiais renováveis e de baixo custo em compósitos madeira-plástico, também conhecidos pelo termo *WPC* (*wood-plastic composites*), é atrativo não somente para a indústria como também para o consumidor. Uma vez que, a madeira utilizada na produção de *WPC* é advinda de fontes renováveis, diminuindo assim o impacto ambiental do produto.

A inserção da madeira em plásticos reduz os custos, melhora as propriedades mecânicas como a resistência, ao passo que o material permanece leve (FARSI, 2012). Na Europa o *WPC* é produzido principalmente para decks, tapumes e outras finalidades de uso na construção. No entanto, vem crescendo o uso de *WPC* em aplicações como móveis, partes técnicas, bens de consumo e produtos eletrônicos para a casa (CARUS et al, 2015).

Juntamente com a madeira podem ser empregados outros componentes como materiais de enchimento ou compatilizadores (YOUNGQUIST, 1999). Assim, a utilização de sub-produtos que agregam de maneira positiva a qualidade de compósitos *WPC* podem ser interessantes visando também uma redução de custos e diminuição do impacto ambiental com a utilização desses componentes. Nesse sentido, como alternativa mais ecológica surge a possibilidade de utilização de resíduos de vinícolas e de produção de suco de uva para serem empregados tanto como agentes em *WPC* quanto em compósitos poliméricos.

Dwyer et al. (2014) comentam que a geração de bagaço de uva, que é composto de cascas, sementes e hastes, corresponde a cerca de 25% do peso da uva produzida, e apresenta quantidade notável de fibra dietética, compostos fenólicos e açúcar. Para a produção de sucos esse resíduo pode chegar a 20% desse peso. Sua principal destinação é para empresas de compostagem ou para ração animal (MELLO; SILVA, 2014). No entanto, segundo Bustamente et al. (2008), caso não haja a destinação correta ou o tratamento desse resíduo para ser utilizado na fertilização de solos, seu descarte inadequado em aterros tornam-no um problema ambiental devido a presença de polifenóis, compostos com ação fitotóxica e antimicrobiana. Os quais diminuem a degradabilidade, a mineralização, além de possuir capacidade de deter os nutrientes do solo, criando

um ambiente desfavorável à germinação de sementes (NORTHUP et al., 1998).

O Rio Grande do Sul é responsável por cerca de 90% da produção brasileira de vinho e 55% da produção de uva (IBRAVIN, 2011). O bagaço de uva utilizado nessa pesquisa foi advindo de empresas da serra gaúcha, das cultivares Isabel (uva tinta) e Chardonnay (uva branca). Mello e Silva (2014) comentam que em 2011 cerca de 130 mil toneladas de bagaço de uva foram gerados para a produção de vinho no estado.

Dessa forma, aproveitando um resíduo gerado pelos processos industriais, além de agregar valor, pode colaborar para a sustentabilidade das cadeias produtivas desse mercado. A utilização de agro-resíduos torna-se uma opção interessante, uma vez que pode diminuir o impacto ambiental da produção de *WPC*, gerando compósitos mais ecológicos.

Nesse contexto, o bagaço de uva por apresentar baixa degradabilidade, capacidade antioxidante e baixo custo de aquisição pode ser interessante como material de preenchimento. Com isso, o objetivo dessa pesquisa foi caracterizar compósitos *WPC* de polipropileno e polietileno de alta densidade produzidos com a incorporação de madeira e bagaço de uva em diferentes proporções. Quanto às propriedades físicas, mecânicas, termoquímicas e em relação à morfologia desses compósitos. Via MEV (microscopia eletrônica de varredura), TG (análise termogravimétrica), DSC (calorimetria diferencial de varredura), DMA (análise dinâmico-mecânica) além da densidade, teor de umidade de equilíbrio, absorção de água e inchamento em espessura e propriedades mecânicas de flexão, tração e dureza.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPÓSITOS

São materiais caracterizados por unirem propriedades intrínsecas de seus constituintes formando um material novo. Apresentam duas fases, a primeira é chamada de fase contínua, a qual é caracterizada por uma matriz podendo esta ser polimérica, metálica ou de cerâmica. Já a outra fase conhecida como fase dispersa, pode ser caracterizada pelo emprego de partículas ou fibras. Sendo que o tamanho, a forma, a distribuição e orientação da fase dispersa, além do tipo de material utilizado na fase contínua, bem como a quantidade desses materiais constituintes ditam as propriedades que o compósito possuirá (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2015).

Nos últimos anos tem se empregado vários tipos de materiais lignocelulósicos naturais e renováveis como reforço com o objetivo de produzir compósitos com menor impacto ambiental, conhecidos como biocompósitos ou compósitos biodegradáveis. Utilizando fibras naturais ao invés de fibras sintéticas como reforço em uma matriz biopolimérica, essas fibras podem ser de banana, da bainha de bananeira, sisal, kenaf, bagaço de cana de açúcar, juta, algodão, rami, abacaxi, coco, linho, curauá, bucha vegetal, malva e casca de arroz (SATYANARAYANA, 2010; SATYANARAYANA et al, 2009; SILVA, et al., 2009).

Os materiais lignocelulósicos utilizados em compósitos como reforço ou enchimento, apresentam características atrativas, são renováveis, menos abrasivos e mais leves que os materiais inorgânicos. No que se refere ao reforço do compósito em relação àqueles que não o possuem, os materiais lignocelulósicos tem a vantagem de poder enrijecer e fortalecer, além de melhorar a estabilidade térmica do material (YOUNGQUIST, 1999).

Os compósitos de matriz polimérica são aqueles que possuem a fase matriz formada por um polímero e fase dispersa formada por fibras como material de reforço. A matriz polimérica pode ser de polietileno, polipropileno de alta ou baixa densidade, cloreto de polivinila (PVC), poliestireno, entre outros. Sendo que os reforços mais conhecidos são os de fibras de vidro, carbono e aramida (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2015).

Farsi (2012) e Ashori e Sheshmani (2010) apontam a importância da qualidade da adesão interfacial entre a matriz e fibras naturais, a qual afeta diretamente as propriedades mecânicas. Assim, quando se deseja impulsionar o desempenho mecânico de compósitos, incluindo as propriedades físicas, tornando o material mais hidrofóbico, aconselha-se a utilização de tratamentos químicos nas fibras naturais e a utilização de agentes de acoplamento. Ou até mesmo utilizando os tratamentos simultaneamente pode-se adquirir um efeito sinérgico no compósito.

A diferença entre a função de agentes de enchimento ou reforço em um material está ligada, principalmente, no aumento do módulo de elasticidade e da rigidez em relação ao material que deu origem. No entanto, a resistência à tração apenas é melhorada se há o emprego de um reforço de fibras (CHANDA; ROY, 2006).

## 2.2 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A busca por materiais advindos de recursos renováveis e sustentáveis vêm aumentando, tornando produtos com a presença desses materiais mais ecológicos e atrativos. Assim, as indústrias procuram aliar-se a esses padrões gerando produtos de menor impacto e custo mantendo ou aprimorando o desempenho de seus produtos.

Nessa linha, o *WPC* vem ganhando destaque por utilizar resíduos de madeira ou de qualquer outra fonte vegetal como polpa celulósica, bambu, cascas, amendoim, palha de milho, entre outros usados como material de enchimento. Além disso, a matriz utilizada no *WPC* pode ser de plástico reciclado ou virgem e os materiais de enchimento podem estar na forma de fibras ou em pó (KIM & PAL, 2010).

### 2.2.1 A madeira como componente

No mercado internacional a madeira é vendida a preços que podem variar de 0.2 a 0.4 €/kg (R\$ 0,68 a 1,36/kg), pois depende da qualidade e região onde é produzida. Mundialmente madeiras macias são as mais consumidas como fontes de fibras para a fabricação de *WPC*, no entanto na

China a utilização de cascas de arroz também desempenha um papel importante (EDER; CARUS, 2013). Espécies como *Pinus ponderosa*, *maple*, *oak*, entre outras espécies podem ser utilizadas como fonte de matéria prima para a fabricação de WPC. Sabe-se que madeiras duras (*hardwoods*) proporcionam compósitos WPC mais rígidos que as madeiras macias (*softwoods*) (CHANDA; ROY, 2007). Assim, a escolha dependerá das características requeridas para o produto final ou disponibilidade de matéria-prima.

A madeira possui características como baixo custo, baixa densidade, apresenta alta resistência/peso, é de fácil trabalhabilidade e pode ser empregada facilmente em linhas de produção de plásticos, além de poder compensar a quantidade de polímero a ser utilizada e provém de fontes renováveis (FARSI, 2012). Na manufatura do WPC a madeira a ser utilizada pode advir tanto de florestas, ou a partir de subprodutos do seu processamento, como a serragem, ou madeira de demolição (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016).

No Sul do Brasil, as madeiras mais consumidas pela indústria madeireira são o *Pinus* spp. e *Eucalyptus* spp., que geram um resíduo (serragem, costaneira, maravalhas entre outros), a partir do desdobro e beneficiamento, entre 20 e 40% do volume de madeira processada. Os quais são utilizados principalmente para a energia e criação de animais (HILLIG et al., 2006). O que torna esse resíduo possível fonte para a fabricação de compósitos madeira plástico.

### **2.2.2 Bagaço de uva**

O Brasil está na 14<sup>o</sup> posição no consumo mundial de vinho, segundo dados do Institute Wine (2014), representando 1,42% do consumo mundial. Em relação à produção mundial de vinho está na 17<sup>o</sup> posição, com uma produção de 0,97%. França, Itália, Espanha e USA são os maiores produtores mundiais de vinho representando cerca de 16,5%, 15,8%, 13,53% e 10,7%, respectivamente, bem como, estão entre os maiores consumidores, segundo dados do mesmo instituto.

O resíduo da vinificação são compostos por raquis da uva, do bagaço da uva (sementes, cascas e hastes) e da borra (BUSTAMANTE et al., 2008). Os mesmos autores comentam que pequenas indústrias produtoras de vinho não fazem a destinação correta de seus resíduos conforme a lei determina, em que o bagaço de uva e a borra deveriam ser enviados as destilarias de álcool. Dwyer e autores (2014) comentam que a geração de bagaço de uva corresponde a cerca de 25% do peso da uva produzida, e apresenta quantidade notável de fibra dietética, compostos fenólicos e açúcar.

O descarte inadequado em aterros dos resíduos da produção de vinho tornam-no um problema ambiental devido à presença de polifenóis, compostos com efeito fitotóxico e antimicrobiano, e pH ácido. Assim, apesar de conter também significativa presença de macronutrientes e matéria orgânica, devido aos fatores mencionados anteriormente faz-se necessário seu tratamento para que seja possível sua utilização como, por exemplo, na fertilidade do solo (BUSTAMANTE et al., 2008). Apenas em solos já ácidos e inertes há alguns ganhos positivos, do contrário a presença de polifenóis cria um ambiente desfavorável a germinação de sementes, uma vez que esses compostos diminuem a degradação da matéria orgânica, mineralização do nitrogênio e detêm os nutrientes do solo (NORTHUP et al., 1998).

As cascas e sementes da uva apresentam alta quantidade de compostos fenólicos e atividade antioxidante, o que pode variar entre as diferentes variedades (ROCKENBACH, 2011). Essa atividade antioxidante é mais expressiva nas sementes da uva, que possuem grande presença de taninos de possuem conhecido efeito antimicrobiano (SIDHU; AL-ZENKI, 2006). Além disso, as sementes possuem grande quantidade de óleos, com alto teor de ácidos graxos poli-insaturados, como o linoleico (ROCKENBACH, 2010).

Os resíduos da uva usada para a produção de sucos podem chegar a 20% do seu peso. São destinados para empresas de compostagem ou para ração animal. As empresas menores utilizam principalmente para a alimentação animal e/ou compostagem para a adubação do solo de seu próprio vinhedo (MELLO; SILVA, 2014). No entanto, como mencionado anteriormente, sem o tratamento adequado, esse resíduo se torna um passivo ambiental. Além disso, a baixa digestibilidade e alto teor de fibras tornam-se um

empecilho para a eficácia na alimentação animal, sendo necessária a realização de pré-tratamentos do material (FAMUYIWA; OUGH, 1990).

O Rio Grande do Sul é responsável por cerca de 90% da produção brasileira de vinho e 55% da produção de uva. Boa parte da uva é destinada a produção de vinho comum, vinho de viníferas, sucos, espumantes e vinhos finos. Com destaque para as castas de uva Isabel e Bordô (variedades americanas ou híbridas). Sendo notável o aumento da produção de sucos de uva nos últimos anos, segundo dados do Instituto Brasileiro de Vinho (IBRAVIN, 2011). Conforme dados do mesmo instituto, em 2015 o estado foi responsável por uma produção de vinho comum de aproximadamente 210 milhões de litros, seguido de 193 milhões para outros derivados da uva e do vinho e 39,2 milhões de litros para vinhos de viníferas.

O bagaço de uva utilizado nessa pesquisa foi advindo de empresas da serra gaúcha, Brasil, das cultivares Isabel (uva tinta) e Chardonnay (uva branca). Mello e Silva (2014) realizaram uma pesquisa utilizando o bagaço de uva de diferentes cultivares produzidas no Rio Grande do Sul, em que 200 gramas de resíduo gerado, aproximadamente 71% e 64% corresponde às cascas e 17% e 13 % às sementes, para as cultivares Isabel e Chardonnay, respectivamente. Sendo os demais compostos por outras partes do bagaço. Ainda, comentam que no ano de 2011, as 50 maiores vinícolas do estado, geraram cerca de 130 mil toneladas de bagaço de uva. E a maioria das empresas processadoras de uva tem um custo a mais para a destinação do bagaço que não é separado por processo ou cultivar.

### 2.3 MATRIZES POLIMÉRICAS EM COMPÓSITOS

Muitos polímeros termoplásticos são preferidos como matriz em compósitos, principalmente porque podem ser derretidos e moldados pela aplicação de calor, além do mais podem ser reciclados. Entretanto, apresentam menor resistência comparados a resinas termorrígidas (KUMAR; GUPTA, 2003).

A matriz tem função de unir as fibras umas às outras, atua como meio de transmissão de tensão e distribuição para as fibras. Apenas uma pequena proporção da carga aplicada é suportada pela matriz. O módulo de elasticidade

da fibra deve ser muito maior que o da matriz, que determina a temperatura de trabalho. Além disso, tem função de proteger as fibras, prevenindo o aparecimento de trincas em virtude de sua baixa dureza e plasticidade relativa. Por fim, se a adesão entre fibra e matriz for eficiente ha uma maximização da transmissão da tensão de uma matriz de baixa resistência para as fibras de alta resistência (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2015).

## 2.4 TERMORRÍGIDOS

Também conhecidos como termofixos, os mais comuns são a uréia-formaldeído, fenol-formaldeído, epoxis e poliamidas. Uma vez aquecidos, reagem para formar redes tridimensionais, depois disso, não podem mais ser remoldados. O termo “fixo” (no inglês “setting”) refere-se ao fato de que ocorreu uma reação irreversível em escala macro (DODIUK; GOODMAN, 2014). Os epóxis são empregados extensivamente em aplicações aeroespaciais, além de aplicações comerciais. As resinas poliamidas são empregadas em aplicações em temperaturas elevadas (até 230°C) (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2015). Epóxis, poliamidas, poliuretanos, entre outros termofixos de altas propriedades mecânicas, resistência a temperatura e durabilidade são mais caros que fenólicos, poliésteres, entre outros de propósitos gerais (DODIUK; GOODMAN, 2014).

## 2.5 TERMOPLÁSTICOS

Podem ser fabricados para várias finalidades de uso, possuem baixo custo, apresentam ampla gama de propriedades, além de poderem ser reciclados (NWABUNMA; KYU, 2007).

O polipropileno (PP), polietileno (PE) epolicloreto de polivinila (PVC), para citar alguns são exemplos conhecidos de termoplásticos (SHENOY; SAINI, 1996). O PE pode variar conforme a estrutura da cadeia, cristalinidade e em densidade. Como por exemplo, polietileno de baixa densidade e alta densidade (PEBD e PEAD, respectivamente). O PP e outras poliolefinas (*higherpolyolefins*) apresentam-se em três diferentes formas estéreas

específicas de variar a densidade, em: isotáticos, sindiotáticos e formas atáticas (NWABUNMA; KYU, 2007).

Os termoplásticos amolecem quando aquecidos e endurecem quando são resfriados. Esses processos são reversíveis e podem ser repetidos (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2015). Nas suas formas originais estão disponíveis em estado sólido como lascas, grânulos ou pó que podem ser reaquecidos e moldados formando vários produtos. Todos os polímeros que derretem são viscoelásticos, ou seja, apresentam resposta entre um líquido e um sólido frente a uma carga externa aplicada (SHENOY; SAINI, 1996).

São obtidos através de reações químicas de compostos de baixo peso molecular através da polimerização, originando compostos de alto peso molecular (SHENOY; SAINI, 1996). Como por exemplo, o polietileno que é obtido a partir do monômero etileno (KUMAR; GUPTA, 2003).

No geral, há duas classes de termoplásticos, os amorfos (o poliestireno, policarbonato, por exemplo) e os semicristalinos (polietileno, polipropileno, nylon e o polietileno tereftalato (usualmente produzido na forma amorfa). Ambas as classes apresentam transição vítrea, abaixo da temperatura de transição vítrea o polímero é vítreo, acima ele se torna borrachoso e flexível (WAGNER JR, 2012).

Termoplásticos são usados para a manufatura de *WPC* devido a sua temperatura de trabalho ser baixa em relação à temperatura de degradação da madeira (180-200°C). Além disso, esses polímeros podem ser cortados, parafusados e pregados com as mesmas ferramentas usadas em madeira (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016).

#### **2.4.1 Polipropileno**

O polipropileno é produzido a partir da polimerização de unidades monoméricas de moléculas de propileno, originando longas moléculas poliméricas ou cadeias. Contudo, sua forma mais utilizada comercialmente é fabricada por catalisadores (Ziegler-Natta) (CHANDA; ROY, 2006), produzindo cadeias poliméricas cristalizáveis. Originando um sólido semicristalino, contendo uma fase amorfa e outra cristalina. A quantidade de cada fase dependerá de características estruturais e estereoquímicas da

cadeia polimérica e das condições durante o processamento da resina por extrusão, termoformação ou moldagem. Ou como um material de PP sólido, após aquecimento e posterior amolecimento, é esticado durante um processo de fabricação adicional (KISSEL et al., 1999). Tanto a fase cristalina quanto amorfa de um polipropileno apresenta a mesma composição química, a diferença está na organização estrutural das cadeias (SEYMOUR, 1987).

Um PP contendo apenas o monômero propileno na forma de um sólido cristalino é referido como homopolímero PP. Mais de um monômero, como por exemplo, de etileno na cadeia principal de PP, numa fração de 1 a 8%, denomina-se de copolímero aleatório (KISSEL et al., 1999). Como também, se o arranjo dessas unidades repetidas alterna posições ao longo da cadeia é denominado de copolímero alternado (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2015).

De modo geral, o polipropileno possui menor densidade, é mais rígido e mais resistente a temperatura do que o polietileno (NWABUNMA, 2007). Utilizado em filmes orientados e não orientados em embalagens de alimento, usado em tiras de cadeiras para ambientes externos e tapetes (BRANDRUP et al., 1989). Além disso, é utilizado em partes automotivas e devido a seu alto ponto de fusão é utilizado em líquidos *hot fill*. Bem como outros plásticos, é resistente a água, sal e soluções ácidas (KIM; PAL, 2010).

Na Figura 1, é possível observar a estrutura química do polipropileno, a qual se difere do polietileno por apresentar o grupo metil.

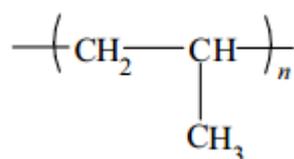


Figura 1-Estrutura química do polipropileno (unidade repetida). Fonte: Nwabunma, 2007.

Devido ao monômero propileno possuir assimetria na sua forma, resulta em muitas possibilidades de ligação entre eles. Diferentemente do simétrico monômero de etileno, em cadeias de polímeros, originando o que é usualmente conhecido como isômeros estruturais e isômeros estereoquímicos na cadeia do polipropileno ou taticidade. (KISSEL et al., 1999). Se nas cadeias do PP o grupo

metil estiver do mesmo lado do plano, ou alternado, ou em disposição aleatória ele é chamado de isotático, sindiotático ou atático, respectivamente. Esse último é mais comumente utilizado em *WPCs* (KLYOSOV, 2007).

#### 2.4.2 Polietileno

Os polietilenos são divididos em: polietileno de alta densidade (PEAD), baixa densidade (PEBD), linear de baixa densidade (PELBD), entre outros. É menos flexível que os outros polietilenos e é altamente cristalino (BRANDRUP et al., 1989). Primariamente consiste de moléculas não ramificadas; apesar de apresentar baixíssimo nível de ramificação não há alteração de sua linearidade. No entanto, se a estrutura da cadeia apresentar ramificações e/ou defeitos, esses limitam o nível de cristalinidade em estado sólido. Quanto menos defeitos, maior é o grau de cristalinidade, e quanto maior esse grau maior é a densidade da resina. Podendo variar de 0,940 a 0,970 g.cm<sup>-3</sup> (PEACOCK, 2000). Assim, cristaliza facilmente, com graus de polimerização acima de 90%. Devido a sua estrutura molecular ser simples e perfeitamente regular e os pequenos grupos metileno se encaixam facilmente na rede cristalina (KISSEL et al., 1999). A densidade do PEAD varia de 0,940 a 0,970 g.cm<sup>-3</sup> (PEACOCK, 2000). Abaixo, a estrutura química do polietileno (Figura 2). Pode-se observar que não apresenta ramificação como no polipropileno.

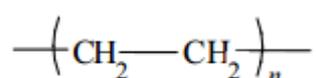


Figura 2 - Estrutura química do polietileno (unidade repetida).Fonte: Nwabunma, 2007.

Peacock (2000) comenta que devido à natureza linear do PEAD, é possível de desenvolver altos graus de cristalinidade, o que faz com que apresente maior rigidez e menor permeabilidade em relação aos outros tipos de polietilenos. Assim, pode ser utilizado em frascos de leite e detergente, baldes, tambores e tanques de armazenamento de químicos; por possuir resistência a corrosão, além de baixa permeabilidade e rigidez, se torna ideal

para ser utilizada como tubulações de água, esgoto e gás natural. Além disso, sua boa resistência à tração faz com que possa ser utilizado em sacos de supermercado e de lixo; além de outras aplicações comerciais e domésticas.

Em relação ao PP é menos sensível a oxidação, dessa forma, quando desejável a utilização de antioxidantes, concentrações menores serão necessárias. É produzido a partir da polimerização do monômero etileno, utilizando catalisador Ziegler-Natta ou metal-óxido (CHANDA; ROY, 2006; PEACOCK, 2000).

O peso molecular tem um papel importante visto que afeta a densidade, resistência à tração, alongação, tenacidade, rigidez e características de permeação (KIM et al., 2016). O mesmo autor comenta que um aumento no peso molecular do PEAD causa um aumento nas propriedades de tensão e alongação.

## 2.5 COMPÓSITOS MADEIRA-PLÁSTICO

A partir da década de 90, as indústrias de plástico mudaram a perspectiva em relação à produção de *WPC* devido ao sucesso de vários produtos com esse material, maior conhecimento em relação à madeira, disponibilidade de equipamentos de manufaturamento e fornecedores de aditivos, além das oportunidades de inserção em novos mercados, como no setor de construção. Ao passo que as indústrias de produtos florestais enxergavam os *WPCs* como um meio de aumentar a durabilidade da madeira com pouca manutenção para o consumidor. Assim, algumas indústrias de produtos florestais passaram a manufaturar o *WPC* e outras a vender o produto pronto. Assim como, as indústrias de plástico passaram a integrar o produto nas suas linhas existentes (CLEMONS, 2002).

Aos poucos o consumo de madeiras tropicais de alta durabilidade e resistência, como o ipê, vão sendo substituídas por materiais de construção de concreto e plástico devido à escassez de madeiras como essas no mercado e a falta de madeiras que apresentem características semelhantes, como as do ipê. A “madeira plástica” (compósito formado por madeira e plástico) surge como alternativa de substituição de madeiras tropicais. Popularmente é vendida como eco- amigável e de baixa manutenção (TOLLEFSON, 2013).

Mais comumente conhecidos como *wood-plastic composites* (*WPC*) são formados por duas fases distintas, uma delas, a matriz, envolve os componentes mantendo-os unidos. Podem ser utilizados como matriz os termorrígidos ou mais utilizados os termoplásticos. Já a segunda apresenta a madeira como componente principal, este pode apresentar-se em tamanhos e formatos diferentes e agir como reforço e/ou agente de preenchimento no compósito (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016). A inserção da madeira em plásticos reduz os custos, melhora as propriedades mecânicas como a resistência, ao passo que o material permanece leve. Além disso, há uma redução do impacto ambiental por a madeira ser advinda de fontes renováveis (FARSI, 2012).

O pó de madeira (*woodflour*) pode ser empregado como material de enchimento, além disso, podem ser empregados aditivos que melhoram a relação entre a matriz e reforço e/ou material de enchimento, como agentes de acoplamento. Ou até mesmo agentes que melhoram o desempenho do compósito, como modificadores de impacto, estabilizadores de radiação ultravioleta, retardantes de chama, entre outros, e ainda lubrificantes para auxiliar no processamento (YOUNGQUIST, 1999). Os agentes de enchimento podem melhorar as propriedades mecânicas, agindo como reforço, ou melhorar outras propriedades que não as mecânicas. Pode facilitar a moldagem do polímero, o que reduz os custos de produção (CHAND; ROY, 2006).

### **2.5.1 Mercado de *WPC***

A indústria Chinesa é a segunda maior indústria de *WPC*, depois dos Estados Unidos da América. A China detém do maior crescimento na produção de *WPC* (por extrusão) do mundo (25% p.a), ao passo que sua demanda doméstica vem crescendo também. Depois desse mercado, o Sudeste Asiático, Rússia, América do Sul e Índia vêm apresentando rápido desenvolvimento (EDER & CARUS, 2013).

A produção de *decks* se constitui o modo mais comum de aplicação do *WPC*, bem como em corrimãos no mercado estadunidense (KLYOSOV, 2007). Na Europa esse mercado encontra-se em estágio maduro, assim, os produtores desse material estão procurando por novas aplicações (EDER

&CARUS, 2013). Dessa forma, vem crescendo o uso de *WPC* em aplicações como móveis, partes técnicas, bens de consumo e produtos eletrônicos para a casa, usando o processo de moldagem por injeção e outros processos que não por extrusão (CARUS et al., 2015).

O *WPC* é vendido em granulados de 1.0 €/kg a 4.0 €/kg, dependendo o fornecedor. A empresa *Beologic*, a maior fabricante de granulados de *WPC* na Europa, vende a preços de 1.0/kg a 1.60 €/kg(EDER & CARUS, 2013).

## **2.5.2 Métodos de manufatura de *WPC***

*WPCs*, quando amolecido, pode ser transformado em perfis lineares altamente detalhados com a utilização do processo por extrusão ou em formas complexas pelo processo de moldagem por injeção (SCHWARZKOPF e BURNARD, 2016).

### **2.5.2.1 Extrusão**

A extrusão é utilizada especialmente para produzir segmentos contínuos com seção transversal de geometria constante. Uma rosca ou parafuso sem fim transporta o material peletizado através de uma câmara onde é sucessivamente compactado, fundido e conformado como uma carga contínua de um fluido viscoso(CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2015).Podendo as extrusoras apresentar-se com duas roscas também. Dessa forma, a madeira e a matriz são misturadas pelo parafuso e simultaneamente movidas para frente. Ao passo que a mistura é aquecida por fricção entre as paredes da câmara, parafuso e matriz-madeira, assim como por zonas de aquecimento ao longo do comprimento (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016). No final do processo, a solidificação do segmento extrudado é acelerada por sopradores de ar, por borrifo de água ou por um banho(CALLISTER JR. & RETHWISCH, 2015).

### **2.5.2.2 Moldagem por injeção**

Pode ser utilizada tanto para termoplásticos quanto termorrígidos (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2015). É uma técnica menos usada na

manufatura de WPCs, mas pode ser utilizada para fazer formas mais complicadas. O processo inicial é semelhante ao da extrusão, contudo o material misturado é injetado em um molde. Logo após é resfriado e a peça é ejetada do molde (SCHWARZKOPF; BURNARD, 2016).

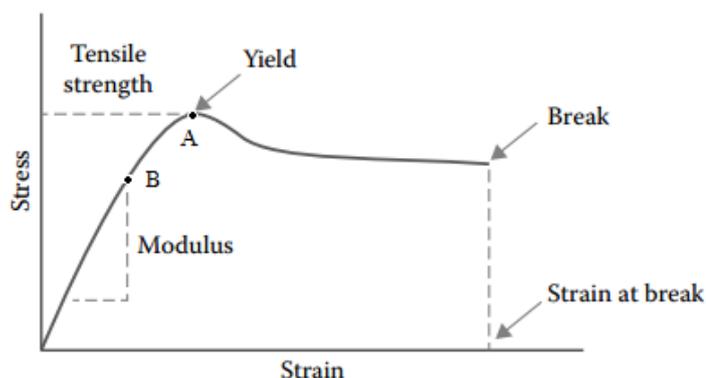
## 2.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os termoplásticos, por serem viscoelásticos, quando estão sob estresse exibem um fluxo viscoso como resposta, que dissipa energia, e um deslocamento elástico, que armazena energia. São dependentes do tempo, temperatura e taxa de deformação (CRAWFORD, 1987).

A região elástica do material polimérico é até o limite proporcional Figura 3 ponto B(ensaio de tração), onde há uma relação linear entre tensão-deformação (*stress-strain*). Após isso, a deformação do material sujeito ao estresse é permanente (CRAWFORD, 1987). A resistência à tração (*tensile strength*) é a tensão máxima suportada pelo material. O ponto A demonstra a resistência a tração no ponto *yield*. Assim, segundo a ASTM D 638 (2002), se a tensão máxima que o material suportar é no ponto *yield*, será designado como resistência à tração no ponto *yield*. A mesma norma comenta que esse ponto representa na curva tensão-deformação o primeiro ponto em que ocorre um aumento na deformação sem que haja um aumento na tensão. O modo de elasticidade ou módulo de Young é uma medida da rigidez do material (KIM et al., 2016). Segundo a ASTM D 638 (2002), o módulo de elasticidade é definido pela razão entre a tensão e deformação correspondente abaixo do limite proporcional.

Fatores como a temperatura e a taxa de deformação afetam diretamente as propriedades mecânicas do material plástico. Por exemplo, quanto maior a temperatura a determinada tensão maior a deformação resultante. No caso da taxa de deformação, ha uma deformação máxima a taxas mais rápidas (50 mm/min) o material apresenta-se mais rígido do que a taxas mais lentas (0,5 mm/min) (CRAWFORD, 1987).

Figura 3 - Curva tensão-deformação (*stress-strain*) de polímero termoplástico (adaptado).



Fonte: Kim et al., 2016. In Handbook of Thermoplastics 2<sup>nd</sup>ed.

Schwarzkopf e Muszynski (2015) comentam que uma larga relação de aspecto (*aspectratio*—comprimento dividido pela maior largura do eixo menor) das partículas promove melhor transferência de carga entre elas e a matriz polimérica, o que proporciona melhores resultados nas propriedades mecânicas.

A rigidez geralmente aumenta ao passo que aumenta o nível de cristalinidade no material polimérico (resina transformada em amostras sólidas). No entanto, depende também do tipo da morfologia do cristal presente (KISSEL et al., 1999).

Para avaliação da dureza em um material existem vários métodos e aparelhos. Como por exemplo, através do durômetro adquirindo a dureza do material ou dureza de indentação, pelas escalas mais conhecidas A ou D, conhecido como Shore A ou Shore D. Diferem-se pela força da mola e geometria do indentador. Geralmente utiliza-se um tempo fixo de intervalo para realizar a leitura no aparelho (CHANDA & ROY, 2007). Segundo Peacock (2000), a deformação causada pela agulha ou indentador que penetra na profundidade da amostra é forçada por uma mola, sendo o resultado expresso em unidades adimensionais. As quais são obtidas através de um mostrador calibrado em escala que varia de 0-100 (CHANDA; ROY, 2007).

Salih et al. (2013) encontrou que polipropileno apresenta maior dureza shore D do que o polietileno de alta densidade, devido a maior resistência e rigidez do PP em relação ao PEAD.

Segundo a norma ASTM D 2240 (2000) a dureza é dependente do módulo de elasticidade e do desempenho do material quanto à viscoelasticidade do mesmo. Conforme a mesma norma, a dureza de indentação é inversamente relacionada à penetração no material. Assim, quanto maior a penetração no material menor será o valor da dureza.

## 2.7 PROPRIEDADES FÍSICAS

A maioria das fibras naturais são polares e hidrofílicas enquanto que a maioria dos polímeros são apolares e hidrofóbicos (KIM & PAL, 2010). Assim, em um compósito polimérico com a presença desses componentes celulósicos absorverá mais umidade. Visto que os grupos OH livres da celulose ligam-se com o hidrogênio das moléculas de água (ASHORI & NOURBAKHS, 2010).

A presença de fibras vegetais em compósitos ocasiona baixo desempenho em relação às propriedades mecânicas e estabilidade dimensional. Uma vez que essas fibras apresentam afinidade à umidade e assim acabam inchando na presença dela, além disso, a presença de vazios na interface fibra/matriz contribui para esse comportamento. No entanto, pode-se empregar agentes de acoplamento e aplicar tratamentos químicos nas fibras para diminuir esse problema (KIM; PAL, 2010).

Várias técnicas avaliam as mudanças na entalpia, calor específico, condutividade térmica e difusividade, expansão linear e volumétrica e propriedades mecânicas e viscoelásticas em relação à temperatura (LOBO; BONILA, 2003).

Algumas técnicas que avaliam as mudanças na capacidade térmica de uma amostra de polietileno são determinadas usando calorimetria diferencial de varredura, no caso de mudanças de massa usa-se a análise termogravimétrica e mudanças no volume por dilatométrica (PEACOCK, 2000). Bem como, a análise dinâmico-mecânica, em que vários módulos são determinados em função da temperatura, além de ser possível obter informações como temperaturas de transições (MEYER; HAN, 2003).

### 2.7.1 Calorimetria Diferencial de Varredura

Conhecida como *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) é uma análise térmica bastante difundida, que mede os fluxos de calor e as temperaturas em relação às transições endotérmicas e exotérmicas em uma amostra (LOBO; BONILLA, 2003).

A temperatura de fusão, através do termograma, geralmente é determinada sob uma faixa de temperatura, na qual já é conhecida a temperatura de fusão e observando-se onde ocorre o pico endotérmico; ou a temperatura onde o pico endotérmico termina. No entanto, por exemplo, para o polietileno, a presença de inúmeros cristalitos com diferentes temperaturas de fusão (que é muito influenciada pela espessura desses cristalitos) faz com que a amostra não possua um ponto absoluto de fusão. Além disso, é importante conhecer o histórico da amostra a ser analisada, seu tamanho e configuração, a taxa de aquecimento ou resfriamento e a temperatura indicada (se era a do pico máximo, no início ou no final da fusão) (PEACOCK, 2000).

A temperatura de cristalização segue as mesmas influências que para a temperatura de fusão. Geralmente é caracterizada pelo pico máximo exotérmico ou a temperatura do início da cristalização. A temperatura de cristalização é menor que a temperatura de fusão, e essa diferença pode ser maior conforme o aumento da taxa de rampa (PEACOCK, 2000).

Hillig et al. (2008) encontraram índices de cristalinidade superior nos compósitos com partículas de madeira e PEAD em relação ao PEAD puro (com exceção dos compósitos com eucalipto) em amostras com um segundo aquecimento. Ainda, com isso, observaram que as mesmas reorganizaram suas estruturas, e assim apresentaram variação de entalpia maior. Concluíram que as serragens utilizadas tendenciam a agir como carga de reforço e agente nucleante.

### **2.7.2 Análise termogravimétrica**

Sob uma atmosfera controlada mede mudanças de massa num dado material como função da temperatura ou do tempo. É uma técnica bastante comum e utilizada principalmente para medições da estabilidade térmica e composição de um material (LOBO; BONILLA, 2003).

A estabilidade térmica de compósitos de polipropileno preenchidos com partículas de madeira diminui em relação aos compósitos puros PP, devido às degradações do material lignocelulósico (MATTOS et al., 2014).

## 2.8 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

É uma análise utilizada para medir as propriedades viscoelásticas principalmente de polímeros. No DMA ocorre a aplicação de uma força oscilatória ao material e é medido seu comportamento a essa força. A viscosidade e a rigidez da amostra podem ser calculadas em relação à temperatura, tempo ou frequência. Além disso, é possível obter informações a cerca das transições do material e caracterizar as propriedades da massa (*bulk*) (ZHAO; BARRON, 2014). Assim, apresenta as características e comportamento do material a temperaturas nas quais ele permanece estável ou sofre mudanças bruscas. O que é importante para definir a finalidade de uso do produto (SEPE, 1998).

A partir do gráfico do módulo de armazenamento ( $E'$ ) em relação à temperatura é possível extrair informações como a temperatura de transição vítrea e, conseqüentemente, o comportamento do módulo antes e depois dessa transição (SEPE, 1998). O módulo de armazenamento está relacionado ao armazenamento e liberação de energia enquanto o material deforma periodicamente (CHANDA; ROY, 2006). De modo geral, é relacionado à “rigidez” do material (ZHAO; BARRON, 2014).

O módulo de perda ( $E''$ ) está relacionado à energia de dissipação viscosa do material, é uma medida da energia perdida por ciclo por unidade de volume. O módulo de armazenamento e de perda em caso de ensaios de DMA por cisalhamento é expresso por  $G'$  e  $G''$ , respectivamente (CHANDA; ROY, 2006). Já a  $\tan \delta$  é a relação entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda, podendo ser designada como um indicador da viscoelasticidade do material. Em materiais sólidos plásticos abaixo da transição vítrea seus valores geralmente estão abaixo de 0,1 e mais frequentemente abaixo de 0,03. Apesar disso, durante a transição, tanto o módulo de perda quanto a  $\tan \delta$  apresentam um pico ao passo que o

módulo de armazenamento declina acentuadamente. Esse pico do  $E''$  é devido a um aumento na mobilidade estrutural do polímero (SEPE, 1998).

Sepe (1998) comenta que os valores de perda em módulo de armazenamento durante a transição vítrea para polímeros amorfos são superiores (99%+) em relação a termoplásticos semicristalinos não preenchidos (a 60%). Ao passo que os valores da  $\tan \delta$ , para estes últimos, apresentam uma ordem de magnitude menor em relação aos materiais totalmente amorfos. Dessa forma, enquanto ocorre à transição vítrea ao passo que a mobilidade molecular apresenta crescimento, a parte cristalina mantém uma porção de elasticidade para aplicações estruturais.

A escolha da frequência para a realização do ensaio deve ser criteriosa, uma vez que pode induzir diferentes comportamentos conforme a frequência utilizada. Comumente usa-se 1 HZ, pois frequências mais baixas que essa exigem taxas de rampa mais lentas para obter dados mais acurados. Bem como, o dispositivo de fixação da amostra, o qual varia conforme o ensaio, como: flexão 1,2 e 3 pontos (single cantilever, double cantilever e three-point bending, respectivamente), tração, compressão, torsão, cisalhamento sanduíche, entre outros. Assim, a geometria da amostra deve estar adequadamente mensurada, pois, cada geometria tem a equação indicada para se obterem os módulos, e geralmente estão em termos quadrados e cúbicos(MENARD, 2008).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O bagaço de uva (casca da uva, suas sementes e hastes) utilizado nessa pesquisa foi cedido pelo Grupo HT Nutri, localizado no município de Camaquã - RS, sendo pertencentes das variedades de uva Isabel e Chardonnay. As partículas do bagaço de uva já vieram reduzidas na forma de pó. Apresentaram teor de umidade de ~11% com base no peso seco das mesmas e densidade de  $0,46 \text{ g.cm}^{-3}$ . Já as partículas de *Pinus elliottii* utilizadas foram provenientes do resíduo produzido pela serraria da Embrapa Florestas, localizada no município de Colombo – PR. Apresentaram um teor de umidade de ~10% e densidade de  $0,55 \text{ g.cm}^{-3}$ .

O polipropileno (PP H103) foi concedido pela Braskem, Brasil, com densidade de  $0,905 \text{ g.cm}^{-3}$ , MFI de  $40 \text{ g.10 min}^{-1}$ , peso molecular médio aritmético (Mn) de 49,44 e peso molecular médio ponderal (Mp) de 235,597. O polietileno de alta densidade (PEAD) utilizado apresenta densidade de  $0,960 \text{ g.cm}^{-3}$  e foi concedido da OPP Química S/A Organização Odebrecht.

#### 3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram confeccionados com peso total de 90 gramas, misturando-se partículas de pinus, medindo 40 – 60 mesh, bagaço de uva na forma de pó e polipropileno. Posteriormente, foram confeccionados compósitos utilizando como matriz o polietileno de alta densidade e mesmas composições que o polipropileno. A concentração de cada polímero foi fixada em 50%, para os materiais de enchimento as concentrações variaram dentro da matriz. Os compósitos foram caracterizados no total de seis diferentes composições, Tabela 1. Salienta-se que não foram utilizados nenhum tipo de compatibilizante ou aditivo na confecção desses compósitos.

Tabela 1 – Materiais constituintes dos compósitos fabricados.

Materiais(m/m%)	PP50/50P	PP50/MIX	PP50/50U
Pinus	50	25	0
Bagaço de uva	0	25	50
PP	50	50	50
	PEAD50/50P	PEAD50/MIX	PEAD50/50U
Pinus	50	25	0
Bagaço de uva	0	25	50
PEAD	50	50	50

Fonte: Autor

Sigla: PP50/50P: 50% de polipropileno e 50% de partículas de pinus; MIX/PP50: 50% de polipropileno, 25% de partículas de pinus e 25% de bagaço de uva; 50U/PP50: 50% polipropileno e 50% de bagaço de uva; PEAD50/50P: 50% de polietileno de alta densidade e 50% de partículas de pinus; PEAD50/MIX: 50% de polietileno de alta densidade, 25% de partículas de pinus e 25% de bagaço de uva; PEAD50/50U: 50% polietileno de alta densidade e 50% de bagaço de uva.

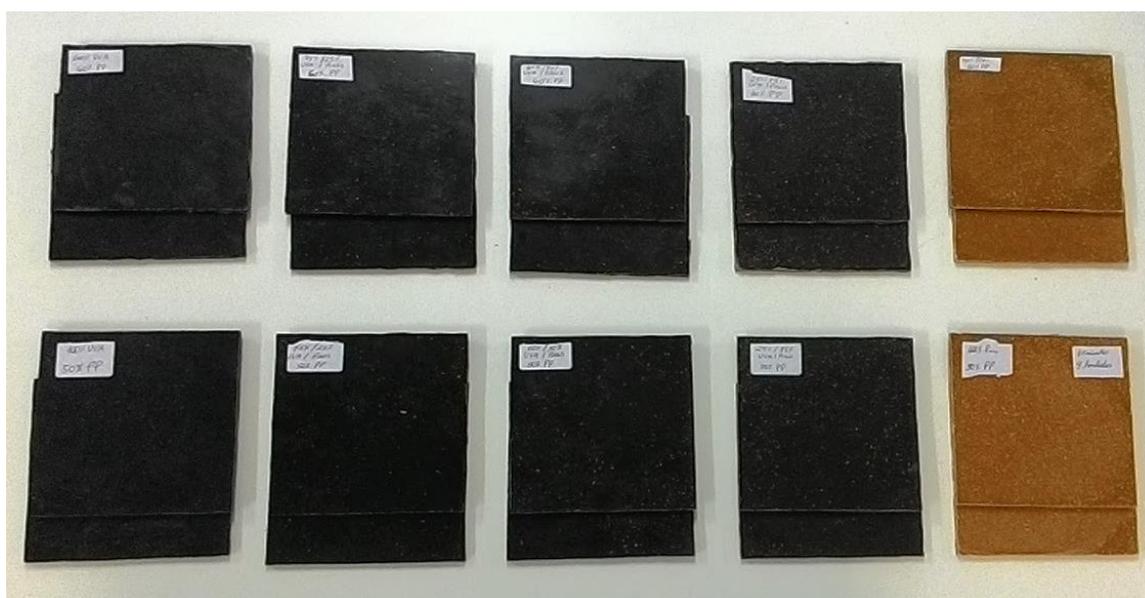
Os materiais, de acordo com o tratamento, foram pesados e misturados em um homogeneizador termocinético, modelo MH-100 (Figura4). Após isso, a massa de cada compósito era espalhada sob um molde de aço com dimensões nominais de 140 mm x 140 mm x 4 mm. Em seguida, o compósito era moldado em uma prensa hidráulica Marconi MA098/A, eletricamente aquecida e com uma distribuição homogênea de pressão. Utilizou-se a temperatura de  $175 \pm 2^\circ\text{C}$  e pressão de 4 MPa durante 15 minutos. Após esse período, os compósitos foram resfriados até uma temperatura de  $35^\circ\text{C}$ , a pressão foi retirada e por fim foram desmoldados da forma (Figura 5). As amostras para os ensaios físicos e mecânicos dos compósitos foram modeladas conforme as normas ASTM.

Figura 4-Matérias – primas, parâmetros do processo e compósitos finais.



Fonte: Autor.

Figura 5 - Compósitos obtidos após o processamento.



Fonte: Autor.

### 3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu DTG-60H, utilizando 8 mg por amostra que foram expostas à faixas temperaturas entre 30 e 600°C com taxa de aquecimento constante de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. Foram determinadas a perda de massa (TG) e a taxa de perda de massa (DTG).

#### 3.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento DSC-60 Shimadzu. Para cada compósito utilizaram-se amostras na quantidade de 3,5 mg. As amostras foram aquecidas de 30 a 200°C a 10°C/min e mantidas em condições isotérmicas de 3 minutos. Após isso, as amostras foram resfriadas sob mesma taxa e por fim aquecidas de 30 a 200°. O primeiro aquecimento serve para apagar a história térmica dos compósitos, trazendo-os para as mesmas condições. O resfriamento é utilizado para calcular os parâmetros relacionados a cristalização do polímero e o segundo aquecimento à fusão do polímero. O ensaio foi realizado sob fluxo de nitrogênio de 50 ml/min.

#### 3.5 PROPRIEDADES FÍSICAS

A densidade dos compósitos foi determinada conforme a norma ASTM D 792 – 08 (método A), e o teor de umidade foi determinado após a estabilização das amostras em câmara climática (temperatura de 20±1°C e umidade relativa de 65±5%). Foram utilizadas 5 amostras para cada tratamento, com dimensões de 1,5 cm x 1,5 cm x 0,35 cm.

Para a absorção de água (AA) e inchamento em espessura (IE) seguiram-se as recomendações da norma ASTM 570-98. Assim, as amostras, após medição de seus pesos e dimensões (balança analítica e micrômetro eletrônico, respectivamente) em câmara climática, foram secas em estufa (103±2°C) até peso constante. Após foram imersas em água destilada em temperatura ambiente no período de 2 horas e 24 horas de imersão. Em cada um desses períodos, a umidade excessiva da superfície das amostras foi retirada com papel toalha e imediatamente foram tomados os pesos e suas respectivas dimensões.

A absorção de água e o inchamento em espessura foram calculados conforme as equações abaixo (1 e 2, respectivamente):

$$AA (\%) = [(AA_t - AA_0)/AA_0] * 100 \text{ (Equação 1)}$$

$$IE (\%) = [(IE_t - IE_0)/IE_0] * 100 \text{ (Equação 2)}$$

Sendo  $AA_0$ ,  $IE_0$ ,  $AA_t$  e  $IE_t$  denotam o peso seco em estufa e espessura, e o peso e espessura depois do  $t$  tempo de imersão, respectivamente.

### 3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foram avaliadas as propriedades mecânicas deflexão, tração e dureza dos compósitos de PP e PEAD, conforme as normas ASTM D 790-03, ASTM D 3039-00 e ASTM D 2240-00, respectivamente.

#### 3.6.1 Ensaio de flexão dos compósitos

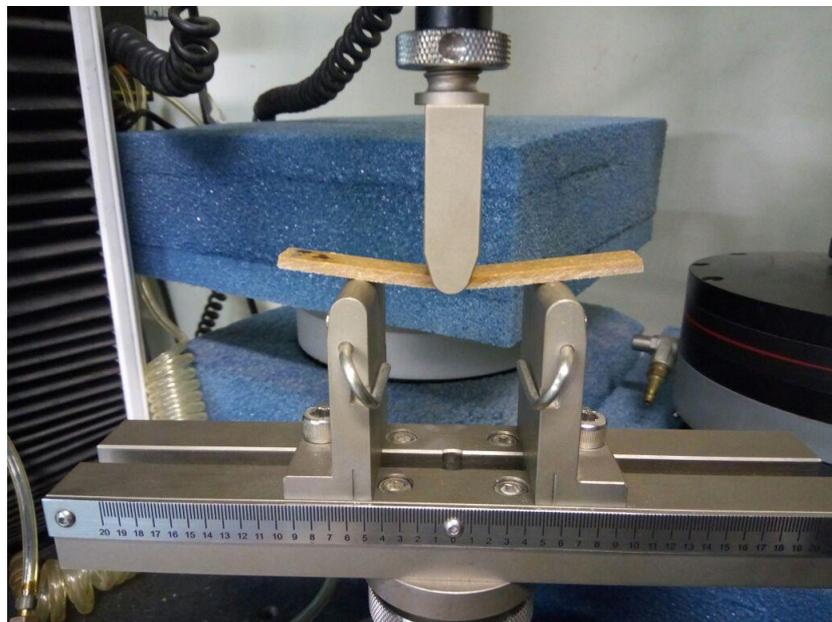
Para a realização dos ensaios de flexão, seguiram-se as recomendações da norma ASTM D790-03. Foram utilizados quatro amostras por tratamento, nas dimensões de 6,7 cm x 1,3 cm x 0,35 cm. Os ensaios foram realizados em Máquina Universal de Ensaio Instron, modelo 3382 (Figura 6). A velocidade de ensaio foi de 1,5 mm/minuto e o vão de apoio foi de 16 vezes a espessura da amostra, resultando em um vão de 56 mm (Figura 7). Na Figura 8 estão as amostras de todos os compósitos após o ensaio de flexão estática.

Figura 6 - Amostra sendo ensaiada em flexão estática.



Fonte: Autor.

Figura 7 - Detalhe do posicionamento da amostra durante o ensaio de flexão.



Fonte: Autor.

Figura 8 - Amostras dos compósitos PP à esquerda e PEAD à direita após os ensaios de flexão.

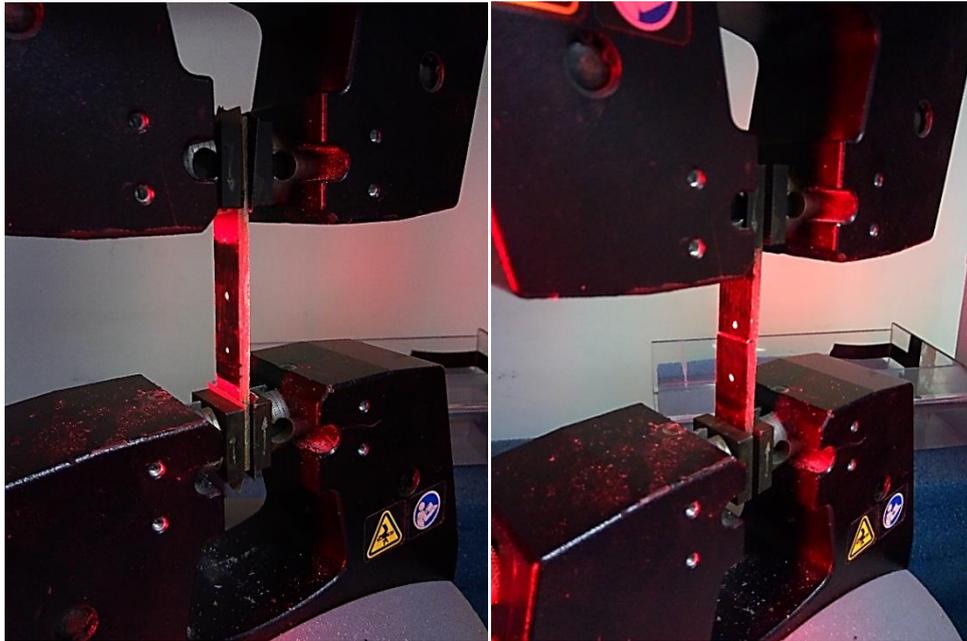


Fonte: Autor.

### 3.6.2 Ensaio de tração dos compósitos

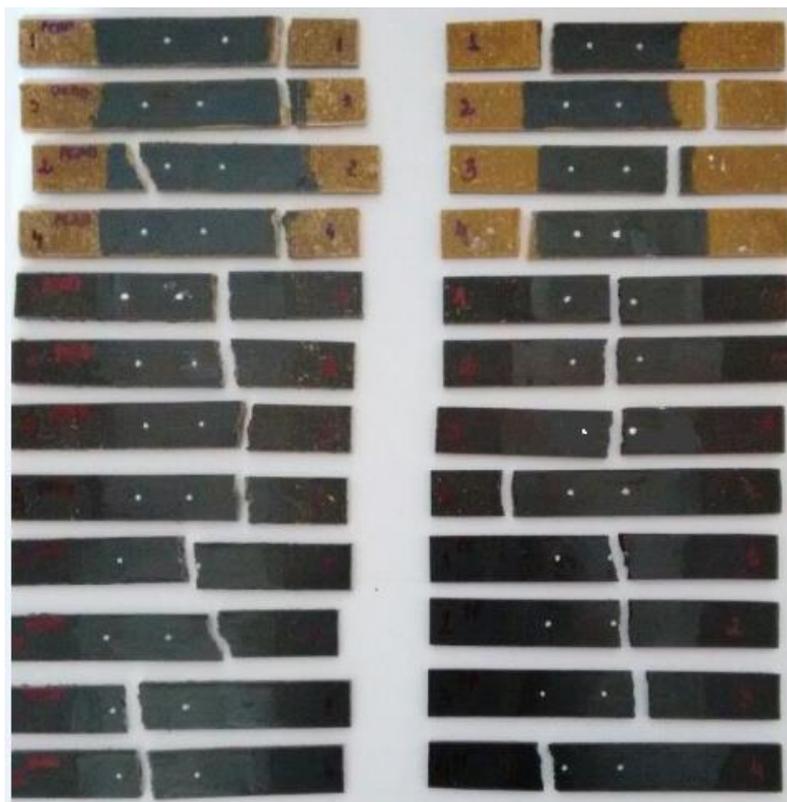
Para a realização dos ensaios de tração, utilizaram-se quatro amostras para cada tratamento, com dimensões de 9 cm x 1,7 cm x 0,35 cm. As amostras foram adaptadas da norma ASTM D 638 - 02a, seguindo um formato retangular ao invés do formato tradicional (Figura 9 a, b). A velocidade de ensaio foi de 5mm/minuto, conforme as recomendações da norma. Os ensaios foram realizados também em Máquina Universal de Ensaio Instron, modelo 3382. Na Figura 10 estão apresentadas as amostras de todos os compósitos após os ensaios de tração.

Figura 9 - Posicionamento da amostra para o ensaio de tração (a) e após a finalização do ensaio, até a ruptura da amostra (b).



Fonte: Autor.

Figura 10 - Amostras dos compósitos PEAD à esquerda e PP à direita após os ensaios de tração



Fonte: Autor.

### 3.6.2 Dureza

Para medir a dureza utilizou-se um durômetro Shore D da Bareiss série HP com suporte BS-61 (Figura 11). O ensaio procedeu-se conforme norma ASTM D 2240 (2000). Utilizou-se um intervalo de tempo de 2 segundos para realizar a leitura no aparelho. Devido à espessura fina das amostras (~3,5 mm) foram sobrepostas duas peças do compósito (3,5 cm x 1,5 cm) para obter a espessura mínima exigida pela norma (6 mm). Além disso, foram realizadas 10 repetições em cada amostra para caracterizar os compósitos.

Figura 11 - Ensaio de dureza Shore D



Fonte: Autor.

### 3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram analisadas através de MEV imagens da superfície fraturada dos compósitos após os ensaios de resistência à flexão. Para isso, foi retirada uma lasca fina (aproximadamente de dois mm de espessura) da seção onde ocorreu

o rompimento do compósito, as quais foram revestidas com uma camada fina de ouro e analisadas em equipamento VEGA3 da Tescan.

### 3.8 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A análise dinâmico-mecânica dos compósitos foi realizada em equipamento TA Q800, utilizando o clamp single cantilever. Foram utilizadas amostras retangulares de 18 x 15 x 3,9 mm, obtidas dos compósitos de polipropileno e polietileno de alta densidade. As condições do ensaio foram: frequência de 1Hz, amplitude de tensão de 15  $\mu\text{m}$ , taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob fluxo de nitrogênio e temperatura de  $-130^{\circ}\text{C}$  a  $140^{\circ}\text{C}$  para os compósitos PP e para os compósitos PEAD as temperaturas variam de  $-135^{\circ}\text{C}$  a  $110^{\circ}\text{C}$ . Através disso, foram obtidas curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e fator de perda ( $\tan\delta$ ).

### 3.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

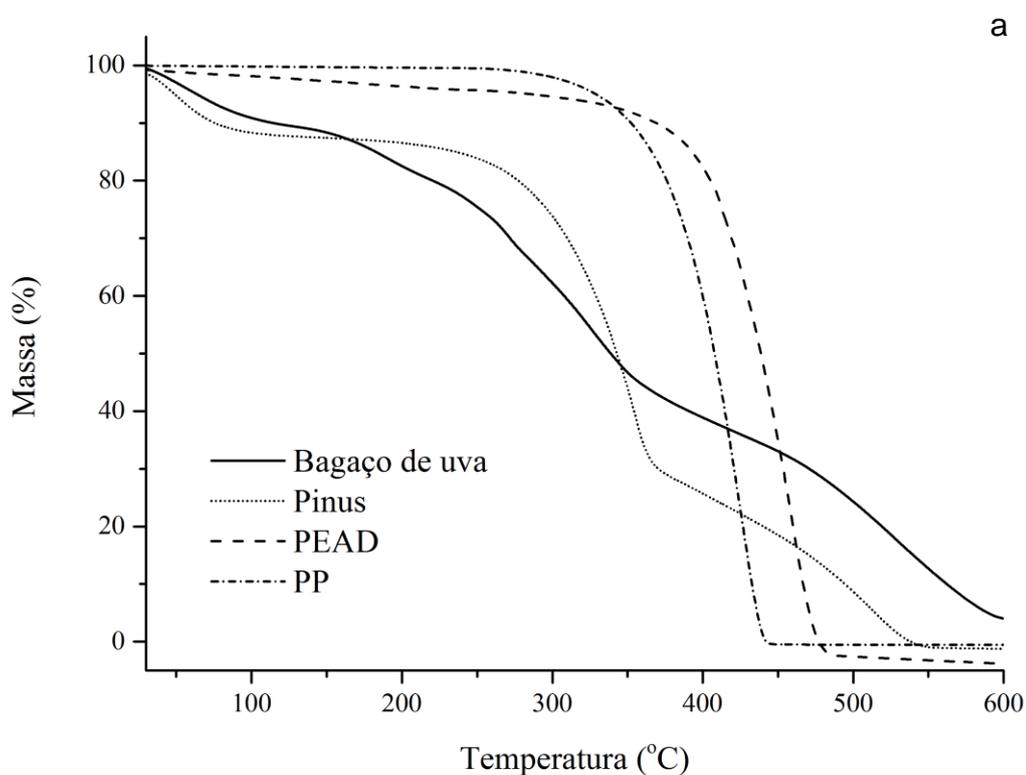
Verificou-se a existência de homogeneidade das variâncias e normalidade dos dados. Após a avaliação dos pressupostos estatísticos foi realizada a análise de variância dos dados. Quando rejeitada a hipótese nula ( $p < 0.05$ ) a média dos valores foi comparada usando o teste LSD de Fisher a 5% de probabilidade de erro. O modelo experimental utilizado foi o delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições para cada tratamento.

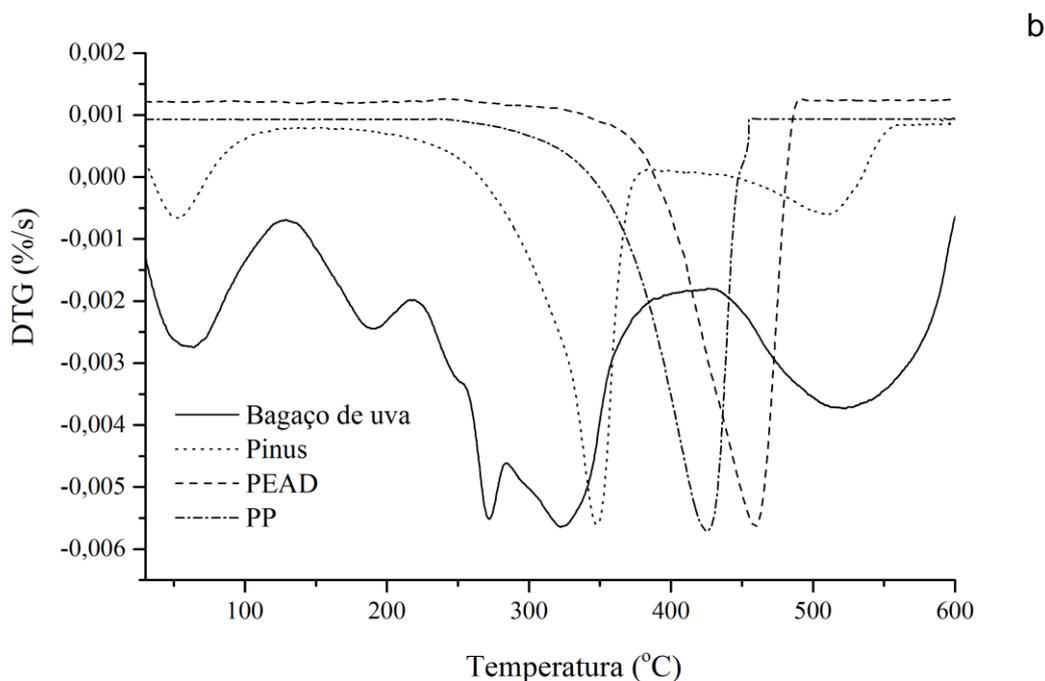
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Nas Figuras 12 a e b estão representadas os termogramas(TG) e suas derivativas (DTG) do PP, PEAD, bagaço de uva e pinus. Bem como, dos compósitos PP e PEAD nas Figuras 13 e 14, respectivamente. Todos os constituintes presentes nos compósitos, assim como os mesmos foram analisados por degradação térmica de 30 a 600°C.

Figura 12- Curvas termogravimétricas (a) e as suas derivativas (b) das matérias primas utilizadas: bagaço de uva, partículas de pinus, PP e PEAD virgem.





É possível notar que o PP e PEAD puros apresentaram maior estabilidade térmica que os materiais de enchimento (~320°C e ~350°C, respectivamente) (Figura 12 a), o que proporcionou menor perda de massa para os compósitos até temperaturas próximas a 250°C (Figura 13 a e 14 a). Dos materiais de enchimento, a degradação térmica foi menor para o bagaço de uva, principalmente em temperaturas acima de 350°C. Além disso, não houve degradação significativa dos componentes de enchimento até 175°C, em que ocorreu a moldagem dos compósitos.

Em relação às partículas de pinus, observa-se que o primeiro pico a partir dos 50°C (Figura 12 b) refere-se a uma perda de massa inicial, a isso Hillig et al. (2008) comentaram que é devido à perda de água e voláteis presentes na madeira. Os mesmos autores encontraram um segundo pico entre 250-300°C referente à degradação das hemiceluloses e celulose nas partículas de madeira. Na segunda degradação, o pico entre 270-370°C refere-se à degradação das hemiceluloses e celulose, com maior taxa de perda de massa a 345°C. Restando ainda 35% da massa das partículas de pinus. Alguns autores também encontraram picos acentuados próximos a essas

temperaturas referentes à degradação da celulose (MISSIO et al., 2015; HILLIG et al., 2008). Já a lignina presente degradou-se acentuadamente na região entre 475-550°C. De acordo com Giudicianni et al. (2013), a degradação da lignina acontece em uma faixa de temperatura mais ampla do que a celulose, ocorrendo ao longo de temperaturas entre 100 e 900°C, devido a presença de ligações químicas com uma atividade ampla a diferentes temperaturas de degradação (YANG et al., 2007).

A degradação do PP e PEAD puros ocorreram em um único evento, nas temperaturas entre 300-460°C e 350°C-500°C, com taxa máxima a 427°C e 465°C, respectivamente, (Figura 12 a). Resultados próximos de degradação térmica do PP e PEAD foram encontrados por Mattos et al. (2014) e Brebu et al. (2014). É possível notar que após a degradação de ambos, ainda existia uma massa de 30% e 35%, de partículas de pinus e bagaço de uva, respectivamente.

No bagaço de uva, o primeiro pico refere-se à perda de umidade e moléculas orgânicas voláteis, com uma perda de massa de 10% (<120°C) (Figura 12 b). Já o intervalo entre 140-200°C, com um pico máximo a 190°C indica a degradação térmica das hemiceluloses presentes no material (CASAZZA, 2016); que apresentou uma perda de massa de ~16% em seu pico máximo (190°C). Logo em seguida, após um pico menor a 255°C, a celulose começa a se decompor entre 260-350°C, com dois picos máximos a ~275°C e 325°C, em que o material apresentou uma perda de massa de ~30% e 46%, respectivamente. Já a lignina, inicia sua degradação a partir dos 440°C, atingindo uma degradação máxima a 520°C, com o bagaço de uva apresentando uma perda de massa de ~80%. O que corrobora com os resultados encontrados por Pala et al. (2014), no entanto, a celulose apresentou um único pico significativo de degradação térmica. Valente et al. (2014) comentam que a degradação térmica da lignina ocorre em uma ampla faixa de temperatura e dependendo de sua composição e sua proporção nas sementes da uva pode apresentar um pico isolado. Além disso, os mesmos autores comentam que a presença de óleo nas sementes pode ocasionar mudanças no perfil de decomposição de sementes de uva. Isso pode ter influenciado, uma vez que o bagaço de uva possui grande quantidade de sementes.

Devido à composição complexa do bagaço de uva, há uma grande atividade de processos ocorrendo entre 150 a 550°C. Sousa et al. (2014) reportam que o bagaço de uva contém minerais, principalmente Fe, K, Zn e Ca. O que justifica o bagaço de uva ter apresentado uma massa residual de ~ 4% a 600°C, enquanto que a madeira de pinus não apresentou massa residual.

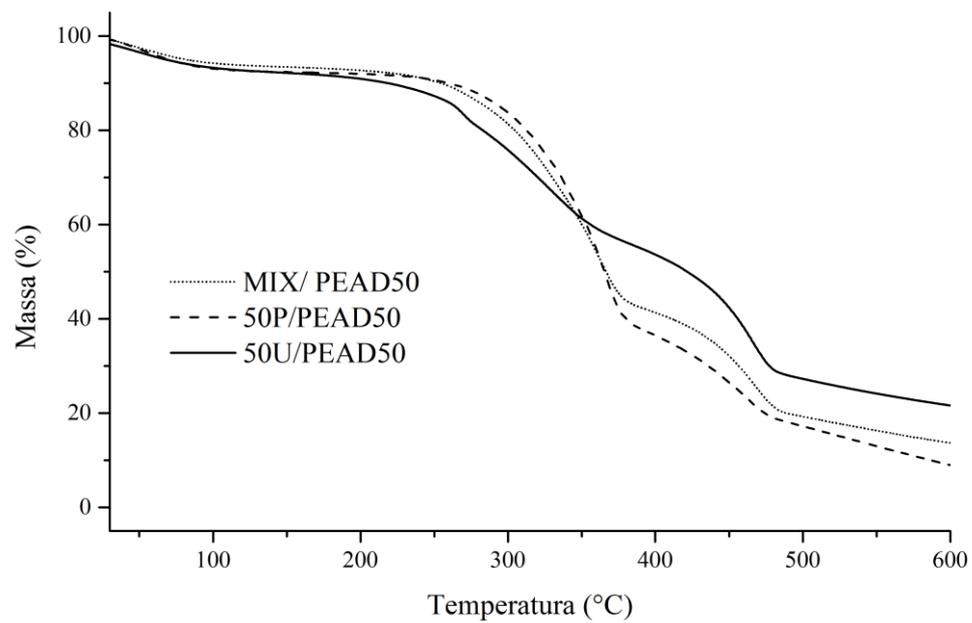
Arrakhiz et al. (2013) relatam que as partículas lignocelulósicas em compósitos de matriz polimérica acabam reduzindo a estabilidade térmica do compósito. Principalmente devido à baixa temperatura de degradação desses bio-materiais, somado as altas forças de cisalhamento e fricção durante a extrusão dos compósitos, o que leva às cadeias poliméricas a se dividirem, resultando então em menor estabilidade térmica.

Na Figura 13 a e b apresentam-se os perfis de decomposição térmica dos compósitos PEAD. De modo geral, os compósitos PEAD apresentaram decomposição térmica baixa e similar entre si até a temperatura de ~250°C. Após isso, o compósito 50U/PEAD50 apresentou uma maior perda de massa, caracterizada por um pico entre 200°C e 350°C (Figura 13 a), o que está relacionado à degradação das hemiceluloses, celulose e outros constituintes de degradação nessa faixa de temperatura. Após isso, apresentou menor perda de massa até a temperatura final de degradação, porém a uma taxa de decomposição maior após 400°C em relação aos compósitos MIX/PEAD50 e 50P/PEAD (Figura 13d).

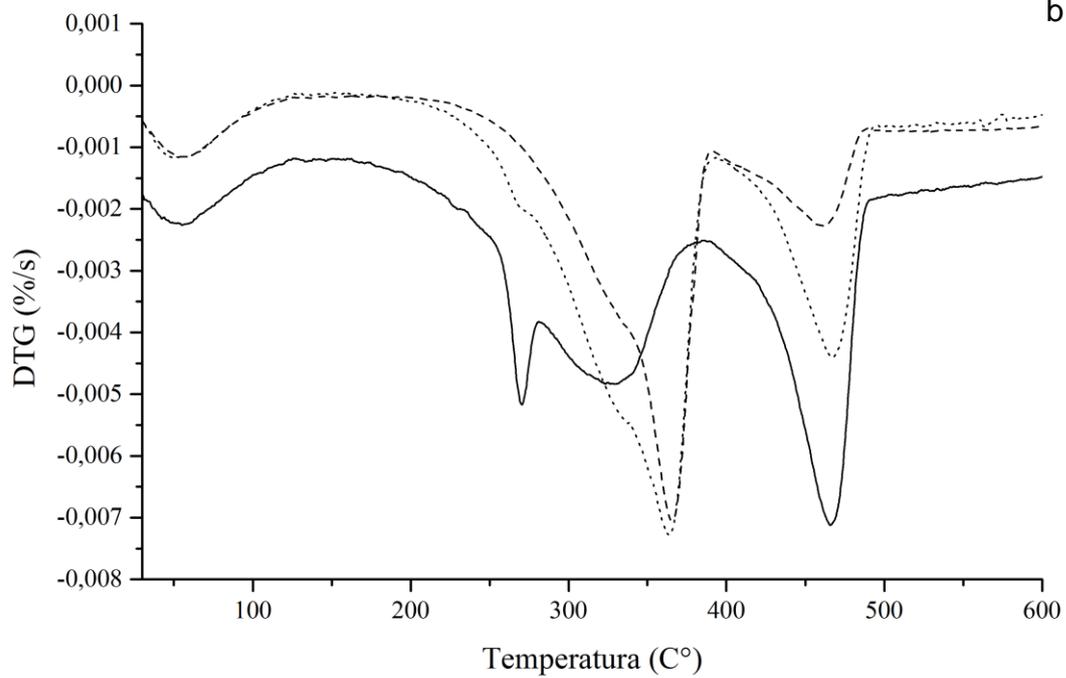
Pode-se observar que os materiais vegetais proporcionaram menor degradação térmica dos compósitos PEAD a temperaturas altas após a decomposição do polímero puro (>465°C). No final do período de aquecimento a 600°C os compósitos apresentaram uma massa residual de ~23%, 12% e 9%, para 50U/PEAD50, MIX/PEAD50 e 50P/PEAD50, respectivamente. Isso se deve principalmente a maior parte da lignina ainda não ter se degradado totalmente, ao passo que no PEAD puro não havia massa residual. Brebu et al. (2014) comentam que a biomassa apresenta decomposição a temperaturas menores do que os plásticos e que apresentam interações entre eles durante a decomposição térmica, apesar de apresentarem natureza diferente.

Figura 13- Curvas termogravimétricas (a) e as curvas de DTG (b) dos compósitos PEAD.

a

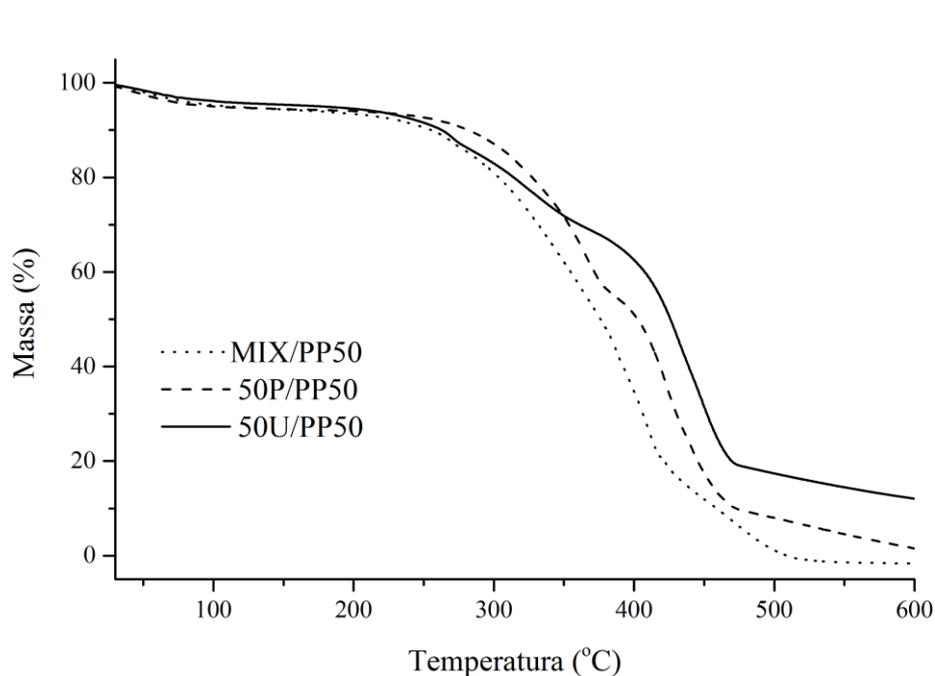


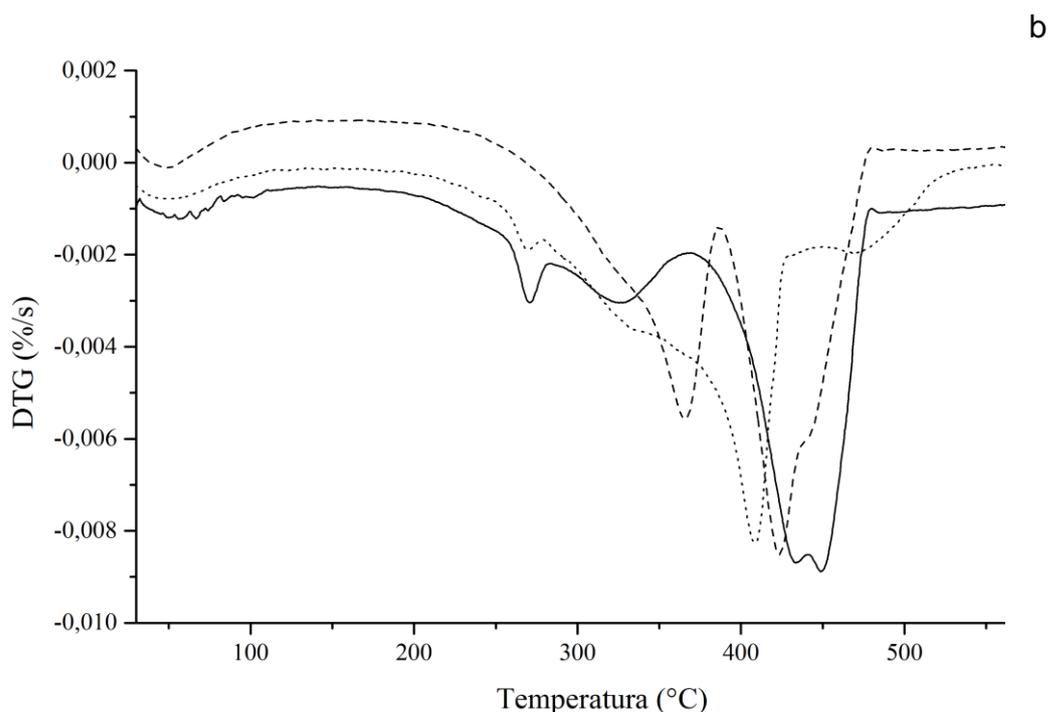
b



Na Figura 14 apode-se observar que entre 200 até 350°C houve um comportamento diferente dos compósitos PP em relação aos compósitos PEAD. Em que, o compósito 50U/PP50 apresentou menor perda de massa e menor taxa de perda de massa (Figura 14 b). Diferentemente dos compósitos PEAD, o bagaço de uva em compósito MIX/PP50 não apresentou um resultado positivo, uma vez que apresentou maior perda de massa com o aumento da temperatura do que os demais compósitos. Além disso, a celulose presente nas partículas de pinus nos compósitos MIX e 50P/PP50 degradou-se em taxas e temperaturas menores dos que nos compósitos correspondentes em matriz PEAD.

Figura 14- Curvas termogravimétricas (a) e as curvas de DTG (b) dos compósitos PP.





Os picos entre 250-290°C representados na Figura 14 b para o compósito 50U e MIX/PP, correspondendo principalmente à degradação da celulose presente no bagaço de uva. Para o compósito com 50U/PP50 o segundo pico de perda de massa entre 300 e 350°C está relacionado à degradação de parte da celulose presente. Já para o compósito MIX/PP50 após essas temperaturas apresentou um pico contínuo e acentuado até temperaturas próximas a 430°C correspondente a degradação térmica principalmente do polímero.

No que refere-se ao compósito 50P/PP50, diferentemente dos demais, entre 330-380°C há um pico mais acentuado relativo a degradação da celulose presente nas partículas de pinus. Entre 400-500°C ocorrem perdas significativas de massa para todos os compósitos PP, essa faixa de temperatura corresponde a uma mudança de fase do polímero, bem como para a degradação da lignina.

Além disso, os compósitos PP apresentaram a 600°C massas residuais menores do que para os compósitos PEAD. O compósito 50U/PP50 apresentou maior massa residual final, seguido do compósito 50P/PP50 e MIX/PP50 ~11%, 1,6% e 0,02%, respectivamente.

De modo geral, a altas temperaturas (> 250°C) o comportamento térmico dos compósitos é afetado significativamente devido à presença dos materiais lignocelulósicos. Os compósitos PEAD com bagaço de uva apresentaram maior taxa de perda de massa do que os compósitos correspondentes PP em temperaturas <350°C, porém menor porcentagem de perda de massa após essa temperatura.

#### 4.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Os padrões de comportamento dos compósitos PP e PEAD quanto à cristalização e fusão obtidos pela análise DSC estão representados na Tabela 2. Salienta-se que os valores obtidos no primeiro aquecimento não foram analisados em virtude dos possíveis desvios ocorridos no processamento térmico dos compósitos. Para os cálculos de cristalinidade relativa foi utilizado o valor de entalpia do polietileno 100% cristalino, de 293.6 J/g utilizado por Brandrup et al. (1989) e para o polipropileno de 190 J/g também utilizado por Amash e Zugenmaier (1996).

Tabela 2 - Propriedades térmicas dos polímeros PP e PEAD puros e respectivos compósitos.

	$T_c$ (°C)	$X_c$	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)
<b>PP puro</b>	116	51,4	166	-66,5	97,6
50P/PP50	117	35,6	161	-24,5	33,8
MIX/PP50	116	39,9	161	-27,2	37,7
50U/PP50	117	49,2	161	-33,9	46,7
<b>PEAD puro</b>	117	43,0	131	-128,8	126,3
50P/PEAD50	116	17,6	129	-23,7	25,9
MIX/PEAD50	116	13,3	129	-19,7	19,5
50U/PEAD50	116	9,7	129	-15,4	14,3

$T_c$  = temperatura de cristalinização;  $\Delta H_c$  = entalpia de cristalinização do segundociclo de aquecimento;  $X_c$  = índice de cristalinidade do segundo aquecimento;  $T_f$  = temperatura de fusão do segundo aquecimento;  $\Delta H_f$  = entalpia de fusão do segundociclo de aquecimento;

A temperatura de cristalização apresentou um aumento sutil (1°C) com a adição dos materiais lignocelulósicos na matriz PP. Para o compósito com mistura desses materiais esse aumento não ocorreu, possivelmente devido a interação entre eles na mesma matriz, como comentado por Mattos et al.

(2014). No caso dos compósitos PEAD, observa-se que a temperatura de cristalização diminuiu. Como visto por Mattos et al. (2014) a adição de partículas lignocelulósicas apresentou-se como agente de nucleação e como comentado por Ares et al. (2010), favorecem em aumento da cristalização do polipropileno. O que não é observado nos compósitos PP e PEAD, ambos apresentaram baixo índice de cristalinidade em relação aos polímeros puros.

A temperatura de fusão dos compósitos PP diminuiu em 5°C em relação ao polímero puro, de forma constante para todos os compósitos, o mesmo ocorreu para os compósitos PEAD, no entanto a diminuição foi de 2°C. Nota-se que não houve influência da adição de partículas de pinus e/ou bagaço de uva. Somnuk et al. (2007) comentam que essa diminuição é devido a presença de fibras no compósito, que induzem a formação de esferólitos instáveis e menos perfeitos. Segundo Callister Jr. e Rethwisch (2015), a diminuição da  $T_f$  pode estar relacionada a impurezas no polímero e imperfeições nos cristais. Os mesmos autores comentam que a  $T_f$  do PP é superior a do PEAD devido ao grupo lateral metila ser maior que o átomo de hidrogênio no PEAD.

Como observado na Tabela 2 a entalpia de fusão de todos os compósitos diminuiu com a adição dos materiais vegetais, assim como o índice de cristalinidade. A presença do bagaço de uva nos compósitos PP resultou em diferente comportamento da cristalinidade em relação aos compósitos PEAD. Houve um menor decréscimo do índice de cristalinidade para os compósitos PP com bagaço de uva, já nos compósitos PEAD ocorreu o contrário. Em que, o maior decréscimo é apresentado pelo compósito 50U/PEAD50, seguido do compósito MIX/PEAD50 e 50P/PEAD50. Correa et al. (2003) encontraram também diminuição da cristalinidade de compósitos de polipropileno com farinha de madeira, que possivelmente foi afetada pela heterogeneidade das partículas utilizadas.

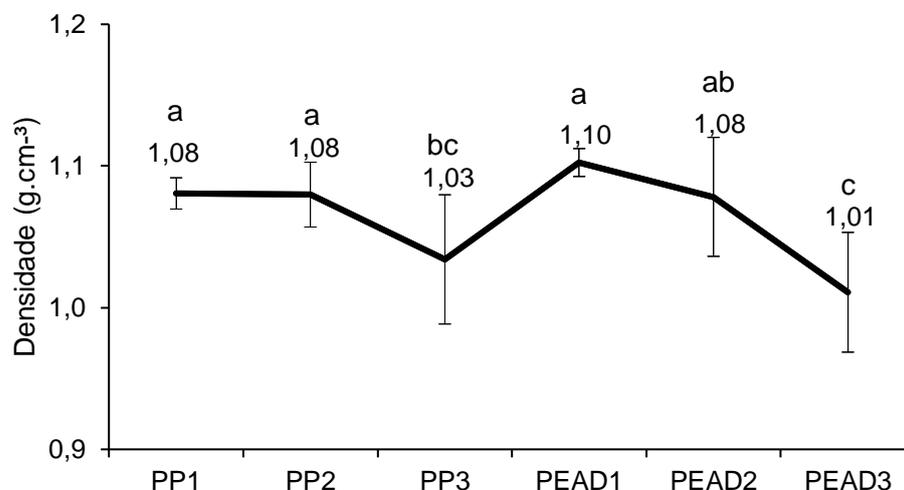
#### 4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

A Figura 15 mostra que, a densidade dos compósitos tende a diminuir com o aumento da proporção de partículas de bagaço de uva, tanto para os compósitos de polipropileno quanto de polietileno de alta densidade. Os compósitos PP3 e PEAD3 apresentaram os menores valores médios de

densidade, de  $1,03 \text{ g.cm}^{-3}$  e  $1,01 \text{ g.cm}^{-3}$ , respectivamente. Enquanto que os compósitos PP1, PP2, PEAD2 e PEAD 3 apresentaram os maiores valores médios de densidade entre  $1,08 \text{ g.cm}^{-3}$  e  $1,10 \text{ g.cm}^{-3}$ . Possivelmente a pequena diferença entre PP3 e PEAD 3 pode ser devido à densidade das partículas de pinus ( $0,55 \text{ g.cm}^{-3}$ ) ser superior a densidade das partículas de bagaço de uva ( $0,46 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Todos os valores médios de densidade se enquadram no mínimo requerido para fabricação de piso exterior (*deck boards*) e corrimões em componentes não estruturais de compósitos WPC requeridos pela ASTM D 7032.

Figura 15 - Valores médios de densidade dos compósitos PP e PEAD.

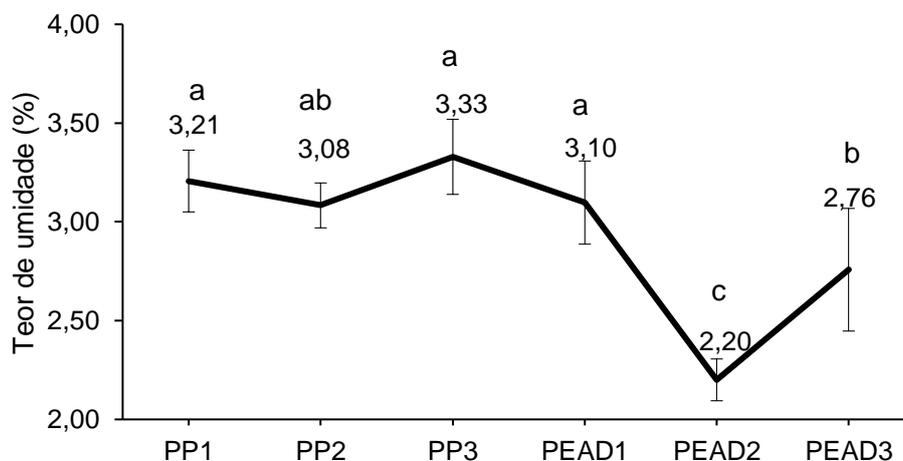


Sigla: polipropileno PP1 (50%PP e 50%de partículas de pinus), PP2 (50% PP, 25% de partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PP3 (50% PP e 50% de bagaço de uva) e de polietileno de alta densidade PEAD1 (50%PEAD e 50% partículas de pinus), PEAD2 (50% PEAD, 25% partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PEAD3 (50% PEAD e 50% de bagaço de uva). Letras minúsculas iguais, acima dos valores médios de densidade, não diferem estatisticamente ao nível de 5% de significância. O desvio padrão é representado pelas barras verticais no gráfico.

Na Figura 16, de modo geral, os resultados do teor de umidade de equilíbrio dos compósitos PEAD apresentaram-se mais baixos em relação aos compósitos PP. Percebe-se que os teores de umidade dos compósitos PP foram semelhantes, no entanto ocorre o oposto para os compósitos PEAD, em que houve diferença significativa entre eles. Nota-se que o compósito PEAD1 apresentou resultados semelhantes em relação aos compósitos PP. Nas imagens de MEV (Figura 21) foi detectado maior concentração de porosidade

nos compósitos PP, o que pode ter contribuído para uma maior adsorção da umidade à temperatura ambiente (20°C e 65% UR) em relação aos compósitos PEAD, em que isso foi observado em menor grau. Ainda, é possível que o bagaço de uva tenha agido como um compatibilizador entre as partículas de pinus e a matriz, assim, diminuiu as barreiras para entrada de umidade ao longo da espessura do compósito. O que pode justificar os menores valores de teor de umidade principalmente dos compósitos PEAD2, seguido do PEAD3. Embora, este último por ser composto apenas com bagaço de uva, apresentou 25% a mais no teor de umidade de equilíbrio.

Figura 16 - Valores médios de teor de umidade dos compósitos de PP e PEAD.



Sigla: polipropileno PP1 (50%PP e 50%de partículas de pinus), PP2 (50% PP, 25% de partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PP3 (50% PP e 50% de bagaço de uva) e de polietileno de alta densidade PEAD1 (50%PEAD e 50% partículas de pinus), PEAD2 (50% PEAD, 25% partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PEAD3 (50% PEAD e 50% de bagaço de uva). Letras minúsculas iguais, acima dos valores médios de densidade, não diferem estatisticamente ao nível de 5% de significância. O desvio padrão é representado pelas barras verticais no gráfico.

A absorção de água nos períodos de imersão de 2 e 24 horas, apresentou resultados significativamente distintos entre os compósitos (Figura 17 e Figura 18, respectivamente). A maior taxa de absorção de água (24h) foi verificada para o compósito PEAD1 (2,28%), seguido dos compósitos PP1 (1,51%) e PP2 (1,67%). Percebe-se que as partículas de pinus apresentaram maior afinidade com a água em relação ao bagaço de uva, ocasionando uma tendência de acréscimo nos valores de absorção de água nos compósitos em

que estão presentes. Apesar dos compósitos PP apresentarem os menores valores médios no período de 2h de imersão, possuem as maiores taxas de absorção de água entre 2 horas e 24 de imersão. Os maiores valores de absorção de água dos compósitos PEAD com partículas de pinus é devido à baixa homogeneização entre os materiais de enchimento e a matriz PEAD durante esse processo. Em que, superficialmente as partículas de pinus ficaram mais expostas à água do que as do bagaço de uva. Ainda, a diferença significativa entre os compósitos com as mesmas composições mistas de materiais de enchimento, porém matrizes diferentes, (PEAD2 e PP2), como pode-se notar pelas imagens MEV (Figura 19) é devido a presença de maiores quantidades de vazios nos compósitos PP. Os quais contribuiram para que a água alcance maior profundidade nas microcavidades do compósito. O que também justifica as maiores taxas de absorção de água desses compósitos.

Figura 17 - Ensaio de absorção de água dos compósitos em 2 horas de imersão.

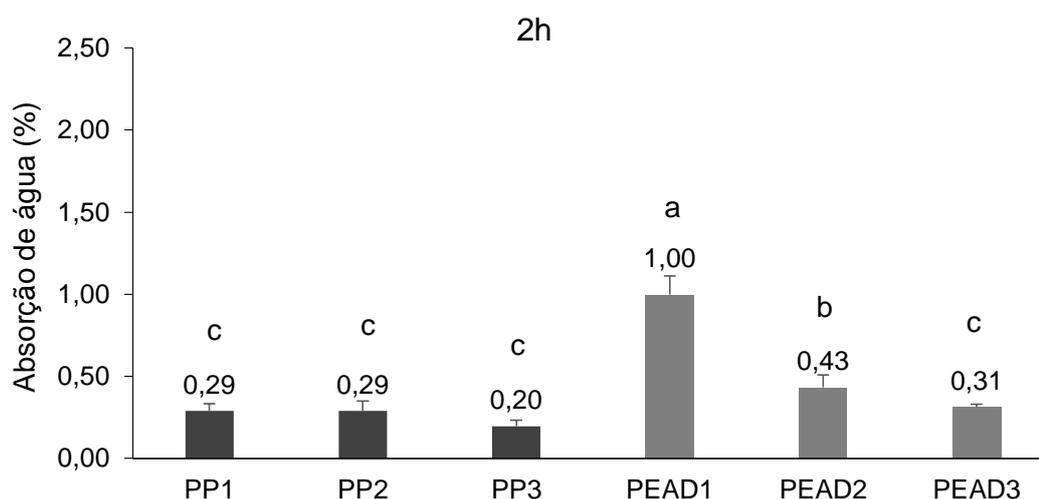
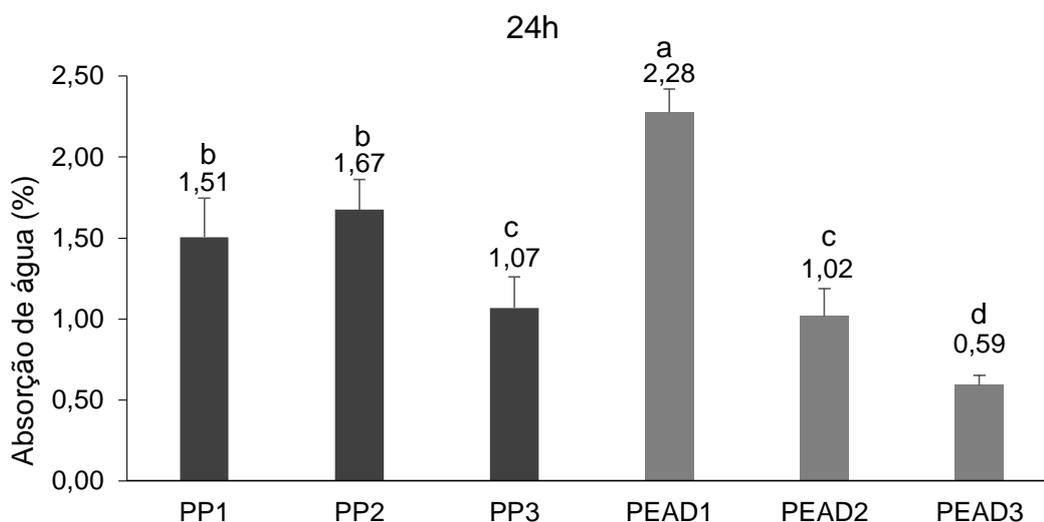


Figura 18 - Ensaio de absorção de água dos compósitos em 24 horas de imersão.



Siglas: polipropileno PP1 (50%PP e 50%de partículas de pinus), PP2 (50% PP, 25% de partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PP3 (50% PP e 50% de bagaço de uva) e de polietileno de alta densidade PEAD1 (50%PEAD e 50% partículas de pinus), PEAD2 (50% PEAD, 25% partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PEAD3 (50% PEAD e 50% de bagaço de uva).

Ainda, percebe-se que a presença de metade das partículas de pinus nos compósitos PP2 não influenciou em aumento significativo nos resultados de absorção de água no final do período. Uma vez que, o compósito PP2 apresentou resultados semelhantes aos compósitos PP1.

Salienta-se que as matrizes poliméricas, tanto do PP quanto do PEAD, possuem natureza hidrofóbica, portanto não absorvem umidade (BLEDZKI, 2005). Assim, a água absorvida é devido à presença dos materiais lignocelulósicos presentes (ASHORI; NOURBAKHS, 2010). No entanto, quando submetido aos ensaios de imersão em água, algumas imperfeições, como vazios, também podem contribuir em aumento das taxas de absorção de água de compósitos poliméricos. Uma vez que, a água pode se alocar nesses espaços pela superfície do material, além disso, as moléculas de água interagem com os grupos OH livres da celulose, acelerando a absorção de água. Ashori e Sheshmani (2010) relatam que, por difusão a água interage na interface enchimento/matriz também contribuindo para a absorção de água. Há

assim, uma maior quantidade de água por área disponível para que as partículas absorvam água, como também se alocar nesses vazios e, portanto, aumentando a absorção de água.

Os compósitos PP3 e PEAD3 apresentaram em ambas matrizes os menores valores de absorção de água (24h). No entanto, a presença desse resíduo gerou resultados significativamente distintos em ambas matrizes. Além disso, em ambos os períodos de submersão em água, todos os compósitos PEAD diferiram significativamente entre si. Observou-se que os compósitos apresentaram micro e macro vazios ao longo da espessura. Possivelmente devido à umidade inicial das partículas e a baixa afinidade entre polímero e os materiais lignocelulósicos utilizados como enchimento. O que pode explicar a diferença estatística significativa dos compósitos. Os compósitos deste estudo apresentaram menores taxas de absorção de água em relação a outros autores (AYRILMIS et al., 2015; ASHORI; SHESHMANI, 2010).

Em materiais preenchidos com agentes naturais, a baixa absorção de água seria mais indicada. Do contrário, a água adsorvida causa um inchamento das fibras, logo há baixa estabilidade dimensional, a decomposição torna-se mais rápida e, portanto, o material apresentará baixo desempenho a longo prazo (BAJWA et al., 2011).

No caso do inchamento em espessura, Figuras 19 e 20, nota-se que, os maiores acréscimos de inchamento em espessura, do período de 2 horas até o final período de imersão (24h), foram dos compósitos com a presença de partículas de pinus (PEAD1, PP2 e PP1). Nos resultados de absorção de água o compósito PEAD1 apresentou a maior taxa de absorção de água, seguido dos compósitos PP1 e PP2 com semelhantes resultados entre si, contudo significativamente distintos do compósito PEAD1. Entretanto, nos resultados de inchamento em espessura (24h) esses compósitos apresentaram resultados semelhantes. Mattos et al. (2014) encontrou semelhante tendência em compósitos PP com material lignocelulósico, porém com maiores valores de absorção de água e inchamento em espessura do que o apresentado neste trabalho. Possivelmente devido à natureza hidrofílica mais expressiva das partículas de pinus resultou em menor estabilidade dimensional que as partículas de bagaço de uva.

Figura 19 - Valores médios de inchamento em espessura dos compósitos em 2 horas de imersão.

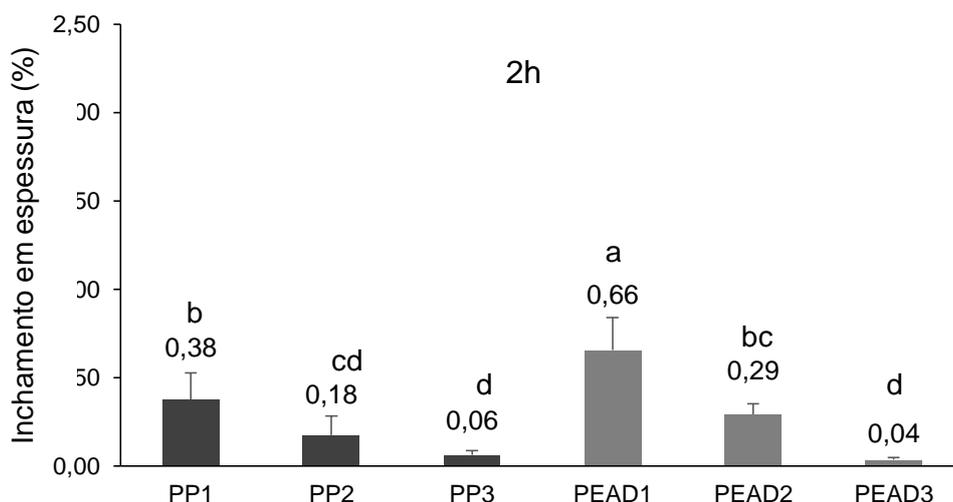
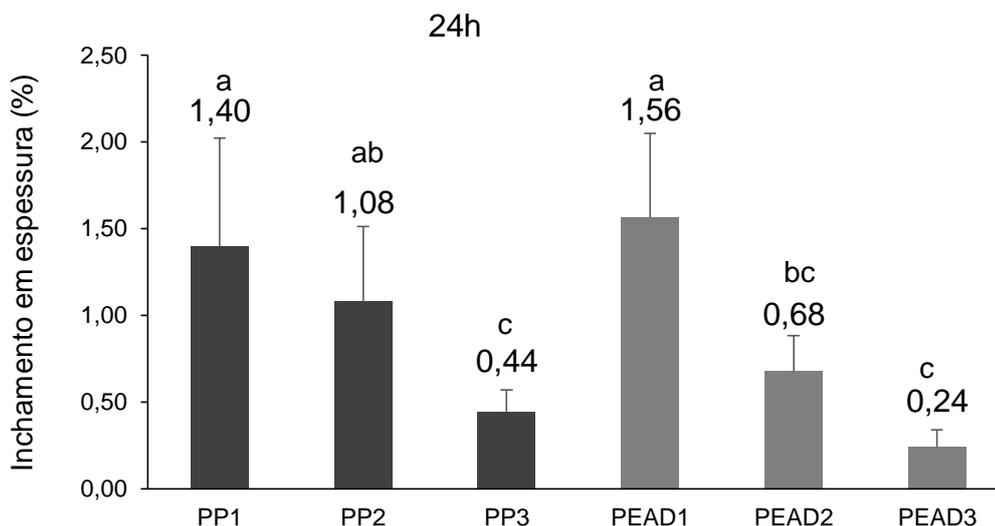


Figura 20 - Valores médios de inchamento em espessura dos compósitos em 24 horas de imersão.



Siglas: polipropileno PP1 (50%PP e 50%de partículas de pinus), PP2 (50% PP, 25% de partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PP3 (50% PP e 50% de bagaço de uva) e de polietileno de alta densidade PEAD1 (50%PEAD e 50% partículas de pinus), PEAD2 (50% PEAD, 25% partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PEAD3 (50% PEAD e 50% de bagaço de uva). Letras minúsculas iguais, acima dos valores médios de densidade, não diferem estatisticamente ao nível de 5% de significância

Mattos et al. (2014) comentam que em seu trabalho que não foram utilizados nenhum tratamento químico nos materiais de enchimento e/ou

empregado compatibilizadores, tal qual procedido neste estudo. Assim, é possível que a água possa ter sido absorvida com facilidade na matriz polimérica entre espaços partícula/matriz, o que causou maior inchamento em espessura, principalmente nos compósitos com partículas de pinus. Muñoz e García (2015) também comenta que o inchamento da fibra pode resultar em microfissuras na matriz, proporcionando maior transporte de água através da interface fibra/matriz.

Ainda, percebe-se que o compósito PP2 apresentou semelhantes resultados em inchamento em espessura que o PEAD2, no final do período. Porém, foi significativa a diferença nos resultados de absorção de água desses compósitos, com maior taxa para o compósito PP2. Semelhante tendência seguiu-se nos compósitos PP3 e PEAD3, ambos com apenas bagaço de uva. A presença de vazios principalmente nos compósitos PP com apenas bagaço de uva e os mistos, como pode ser visto nas imagens de MEV (Figura 21), pode ter contribuído para esses resultados. Uma vez que, a água pode ter se alocado nesses espaços sem necessariamente ter ocorrido o inchamento do compósito. Em maior intensidade na diferença dos compósitos PP3 e PEAD3 do que PP2 e PEAD2. Nesses últimos, a influência do teor de umidade inicial do PEAD2, que foi o mais baixo entre todos os compósitos, somado a conhecida natureza hidrofílica da madeira de pinus contribuiu em maior grau para a diferença significativa em absorção de água e semelhança de resultados em inchamento em espessura entre esses compósitos.

Assim, os compósitos com bagaço de uva apresentaram melhor estabilidade dimensional em relação aos com partículas de pinus e tendência de absorver menos umidade. Portanto, o resíduo bagaço de uva, por apresentar caráter menos hidrofílico, pode ser um material de enchimento interessante a ser utilizado em matrizes poliméricas PP e PEAD. Bem como, em conjunto com partículas de pinus na matriz PEAD.

Todos os compósitos apresentaram excelentes desempenhos de absorção de água e inchamento em espessura em relação aos resultados encontrados na literatura (MATTOS et al, 2014); (MUÑOZ & GARCÍA, 2015). No entanto, devido a baixa interação entre matriz e os materiais de enchimento aplicações como para uso exterior pode ser comprometida. Pois, segundo Ashori e Sheshmani, (2010) a água pode facilmente penetrar no compósito

devido à baixa interação entre fibra/matriz, causando assim maior absorção de umidade e inchamento de espessura já em curtos períodos de tempo de exposição à umidade.

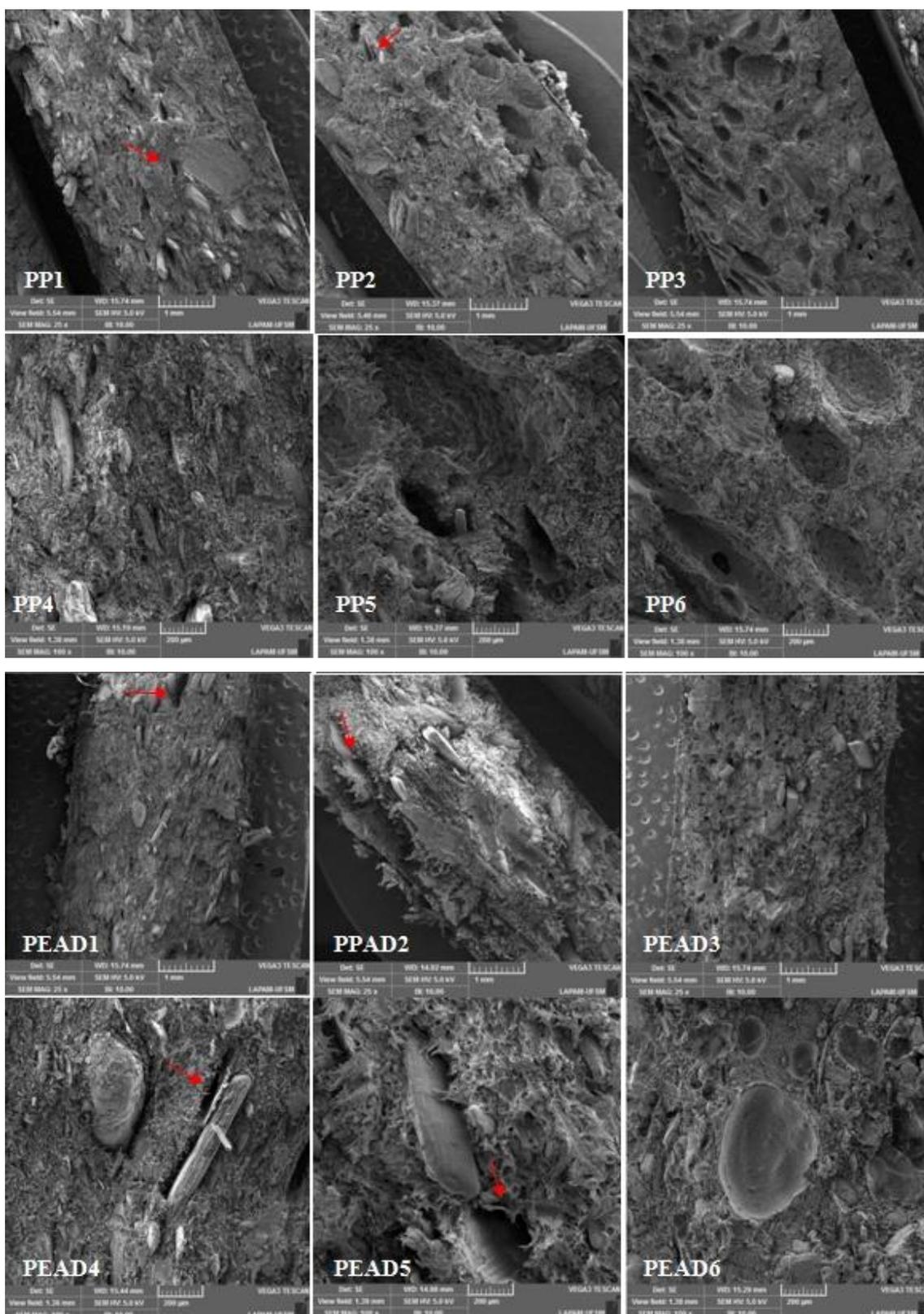
Ainda, de acordo com Tamrakar and Lopez-Anido (2011), é conhecida a relação inversa entre o comportamento mecânico e o conteúdo de umidade em WPCs. Absorvendo um baixo conteúdo de água a célula da madeira não expande significativamente, o que resulta em alta estabilidade dimensional dos compósitos – especialmente em espessura (ASHORI & SHESHMANI, 2010; KAHLIL et al., 2007).

#### 4.4ANÁLISE MORFOLÓGICA

Na Figura 21 estão apresentadas as imagens de MEV correspondentes à secção da fratura dos compósitos PP e PEAD após os ensaios de flexão estática. De modo geral, os compósitos PEAD apresentaram menor quantidade de espaços vazios em relação aos compósitos PP. Os vazios estão mais presentes nos compósitos com apenas bagaço de uva em ambas as matrizes (PP3 e PEAD3), porém com maior frequência nos compósitos PP. Nesse caso, a umidade do bagaço pode ter contribuído para a formação desses defeitos. Durante a homogeneização e fusão do plástico, a água evaporada pode ter propiciado o aparecimento de bolsas de ar na massa sendo homogeneizada.

Nota-se que alguns vazios foram deixados por partículas (flechas em vermelho), que se soltaram do compósito após o rompimento do mesmo nos ensaios de flexão estática. Há também a presença de espaços vazios entre partícula e matriz, mais evidenciados nos compósitos com sua presença em ambas as matrizes, bem como entre partículas maiores. O que demonstra uma fraca adesão interfacial entre partícula/matriz devido à incompatibilidade entre elas e por não haver a presença de um agente de acoplamento.

Figura 21- Imagens de MEV da fratura dos compósitos de polipropileno



Siglas: polipropileno - PP1 (50%PP e 50%de partículas de pinus), PP2 (50% PP, 25% de partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PP3 (50% PP e 50% de bagaço de uva) e de polietileno de alta densidade PEAD1 (50%PEAD e 50% partículas de pinus), PEAD2 (50% PEAD, 25% partículas de pinus e 25% de bagaço de uva) e PEAD3 (50% PEAD e 50% de bagaço de uva). Imagens PP4, PP5, PP6, PEAD4, PEAD5, PEAD6 correspondem aos

respectivos compósitos das imagens acima, porém com ampliação de 100 vezes e escala de 200  $\mu\text{m}$ .

Mattos (2014) comenta que a adição de partículas de madeira em compósitos de polipropileno contribuiu para maior adesão interfacial e menor quantidade de espaços vazios, similar ao notado nesse trabalho, principalmente nos compósitos PEAD. No entanto, nota-se presença de agregados, possivelmente é devido à heterogeneidade do tamanho das partículas de pinus, visíveis através das imagens de MEV. Hillig (2008) atribui esses resultados devido à presença de partículas grandes, com maior frequência de classe de tamanhos acima de 0,500mm. Felix e Gatenholm (1991) comentam que a formação de aglomerados e com distribuição desigual ao longo da matriz é devido à formação de ligações de hidrogênio entre as fibras, somado a grande diferença de caráter entre matriz/fibra.

#### 4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os compósitos com partículas de pinus apresentaram alto módulo de elasticidade e resistência quanto maior a proporção de partículas de pinus. Resultados semelhantes foram encontrados por Mattos et al (2014) em compósitos de polipropileno e Hillig (2008) em compósitos de polietileno de alta densidade, demonstrando que partículas lignocelulósicas aumentam a rigidez dos compósitos (Tabela 3).

Tabela 3- Resultados do ensaio de Flexão dos compósitos PP e PEAD (E = módulo de elasticidade e  $\sigma_f$  = resistência a flexão).

Compósito	Flexão	
	E (MPa)	$\sigma_f$ (MPa)
50P/PP50	3524 $\pm$ 213,8 a	38,3 $\pm$ 1,5 a
MIX/PP50	2318 $\pm$ 167,5 b	25,6 $\pm$ 1,2 b
50U/PP50	1742 $\pm$ 50,7 c	20,4 $\pm$ 1,2 c
50P/PEAD50	1876 $\pm$ 229,3 c	23,6 $\pm$ 4,6 bc
MIX/PEAD50	1774 $\pm$ 29,9 c	22,4 $\pm$ 1,4 bc
50U/PEAD50	868 $\pm$ 91,0d	16,1 $\pm$ 1,7d

Os valores médios seguidos das mesmas letras na mesma coluna são estatisticamente diferentes a 5% de probabilidade de erro, conforme o teste LSD de Fisher;

O compósito 50P/PP50 apresentou os maiores valores médios de módulo de elasticidade e resistência à flexão, seguido do compósito MIX/PP50, porém com uma redução de 34% e 33%, respectivamente. Já o compósito 50U/PP50 obteve o menor valor médio em ambas as propriedades de flexão em matriz PP. Observa-se que não há influência significativa na proporção de 50% e 25% de partículas de pinus nos compósitos 50P/PEAD50 e MIX/PEAD50, respectivamente.

Segundo Peacock (2000), os compósitos PEAD apresentam módulo de elasticidade que varia de 999,7 a 1551,3 MPa, inferiores aos encontrados nesse estudo para os compósitos 50P/PEAD50 e MIX/PEAD50. O compósito 50U/PEAD50 apresentou desempenho inferior aos demais compósitos deste estudo. No bagaço de uva, além de baixa concentração, as fibras estão dispersas neste material vegetal e, portanto, não conferem resistência ao compósito. Além disso, a rigidez e a resistência do polipropileno em temperatura ambiente, conforme literatura são superiores à do polietileno de alta densidade, o que também corrobora com esses resultados.

Os baixos valores de resistência à flexão, bem como à tração (Tabela 4) dos compósitos é devido à heterogeneidade das partículas presentes, que não suportam a transferência do estresse das cadeias poliméricas da matriz, somado à falta de adesão interfacial ideal entre esses componentes (MAGALHÃES et al., 2012). Assim, conforme os mesmos autores, esse tipo de partícula desempenha uma função mais como agente de enchimento do que reforço. Neste presente estudo, verificou-se que as partículas de pinus apresentaram formatos irregulares e de modo geral, diferenciaram-se umas das outras, o que justifica os resultados encontrados. Além disso, características inerentes às espécies de uso em compósitos plásticos podem também influenciar nas propriedades mecânicas (HILLIG et al, 2008). Neste caso, devido à conformação anatômica das partículas de pinus, era esperado melhor desempenho mecânico dos compósitos com sua presença do que aqueles com partículas de bagaço de uva.

Tabela 4 - Resultados do ensaio de Tração e Dureza dos compósitos PP e PEAD ( $\sigma_t$  = resistência à tração).

Compósito	Tração	Dureza
	$\sigma_t$ (MPa)	Shore D
50P/PP50	19,0 ± 1,0 a	75±0,9 a
MIX/PP50	13,5 ± 1,0 b	73± 0,8 b
50U/PP50	7,7 ± 0,4 d	71± 0,6 c
50P/PEAD50	12,4 ± 0,3 c	66± 1,4 d
MIX/PEAD50	12,0 ± 0,2 c	65± 1,0 d
50U/PEAD50	8,6 ± 0,8 d	60±1,1 e

Os valores médios seguidos das mesmas letras na mesma coluna são estatisticamente diferentes a 5% de probabilidade de erro, conforme o teste LSD de Fisher;

Para que a resistência do compósito seja maior que o da própria matriz, os materiais nela empregados devem apresentar melhor desempenho nessa propriedade. Somado a isso, é importante que haja uma eficiente ligação adesiva entre eles, para dificultar o deslocamento desses materiais empregados como preenchimento/reforço imersos na matriz (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2015). Neste trabalho não foram usados nenhum tipo de agente de acoplamento para melhorar a relação entre matriz e carga (materiais de enchimento), o que justifica os baixos valores de resistência em relação aos compósitos puros encontrados na literatura.

Segundo Peacock (2000) a resistência à tração de compósitos PEAD pode variar de 3200 a 4500 psi (22,06 a 31,02 MPa). Assim, nota-se que todos os compósitos apresentaram baixo desempenho em resistência à tração, os materiais usados como preenchimento, não trouxeram ganhos significativos para essa propriedade (Tabela 4). Da mesma forma que para a resistência à flexão, comentada anteriormente, há uma ineficiente transferência do estresse através das cadeias poliméricas devido à heterogeneidade das partículas do compósito. Somado a isso, esse baixo desempenho também é devido à fraca compatibilidade entre os materiais de enchimento e os polímeros, verificado também em alguns trabalhos (DARAMOLA et al. 2016); (MATTOS, 2014). Ainda, a resistência à tração diminuiu significativamente para o compósito MIX/PP. No entanto, nos compósitos PEAD o comportamento foi semelhante entre os compósitos 50P/PEAD50 e MIX/PEAD.

Para que seja possível a utilização do material compósito em pisos exteriores e corrimões, a norma ASTM D 7032 exige que o material deva apresentar um módulo de elasticidade em flexão estática superior a 689,5 MPa, desse modo, os compósitos produzidos nesse estudo satisfazem esse requisito. Além disso, a mesma norma, para resistência à flexão sugere um valor mínimo de 17,2 MPa, e resistência a tração valores variando de 24 à 27MPa. Em relação à resistência a flexão, exceto o compósito 50U/PEAD50 que não apresentou o valor mínimo exigido pela norma, os demais se enquadram no requisito. Por outro lado, nenhum compósito apresentou os valores exigidos pela norma quanto à resistência a tração.

A dureza de indentação é dependente do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material em estudo (ASTM D 2240, 2000). Assim, os compósitos PP apresentaram maiores valores de dureza em relação aos compósitos PEAD (Tabela 4). Pois, estudos anteriores mostram que o PP apresenta desempenho superior em resistência e rigidez do que o PEAD (CALLISTER JR e RETHWISCH, 2015; SALIH et al., 2013; SHAN et al., 2007). O que reflete nas características dos compósitos advindos dos polímeros puros.

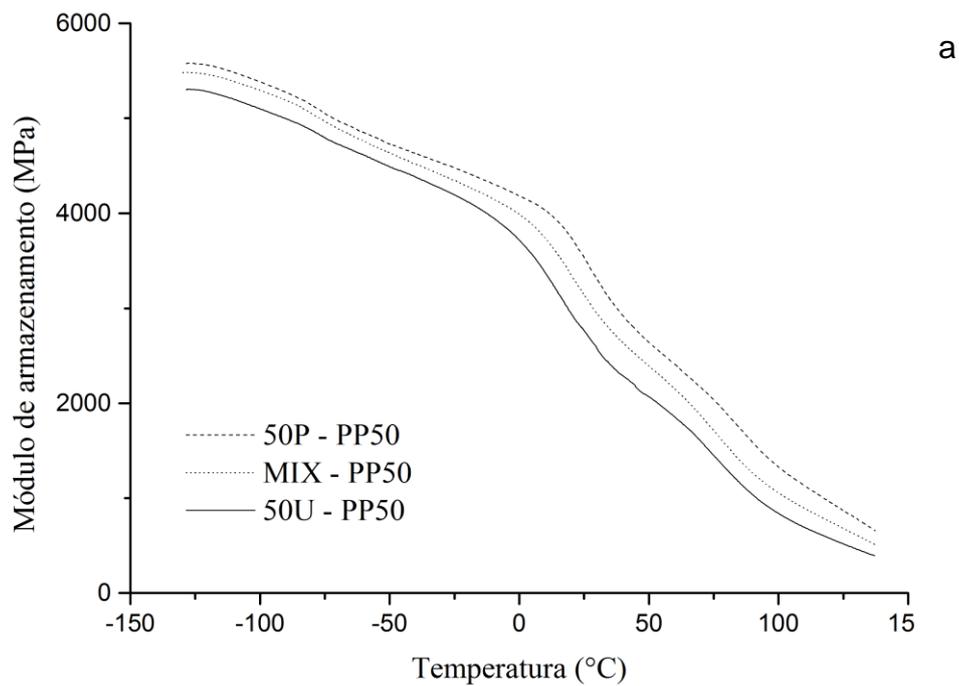
Nota-se que a dureza é maior no compósito 50P/PP50 seguido do compósito MIX/PP. Já nos compósitos PEAD os resultados para essas proporções foram semelhantes, ou seja, 25% de partículas de pinus a menos na matriz não influenciam em diminuição da dureza em compósitos PEAD. O compósito 50U/PEAD50 apresentou o menor valor de dureza, seguido do compósito 50U/PP50, ambos com apenas bagaço de uva nas matrizes PEAD e PP, respectivamente. O pode estar relacionado à rigidez das partículas de pinus oferecida à matriz ser superior às do bagaço de uva, como também, a porosidade e baixa adesão entre partículas e matriz podem ter influenciado.

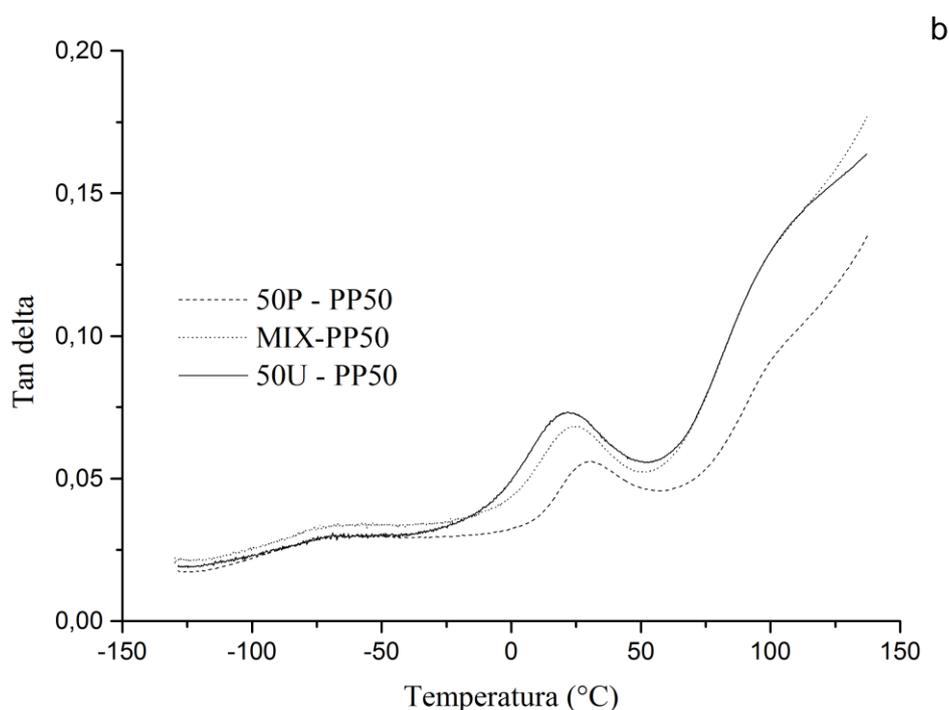
Caraschi et al. (2015) observou um aumento de 71 para 76 da dureza Shore D em compósitos PP com 25% de material lignocelulósico. No entanto, como não foram ensaiados os polímeros puros em relação à dureza, conclui-se apenas que os compósitos com partículas de pinus apresentaram maior dureza do que os compósitos com bagaço de uva.

#### 4.6 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A análise dinâmico-mecânica dos compósitos PP procedeu-se nas temperaturas entre -140 a 130°C, já para os compósitos PEAD entre -135 a 108°C. A Figura 22 a e b mostra o módulo de armazenamento ( $E'$ ) e o tan delta ( $\tan \delta$ ), respectivamente, em dependência da temperatura para os compósitos PP.

Figura 22- Módulo de armazenamento (a) e  $\tan \delta$  (b) em dependência da temperatura para os compósitos PP.





Segundo Menard (1999) o módulo de armazenamento é análogo ao módulo de flexão medido. Além disso, está intimamente ligado a capacidade de suporte de carga de um material (SAHA et al., 1999). Já o  $\tan\delta$ , também chamado de fator de perda, segundo Essabir et al. (2013) é a relação entre a energia dissipada e armazenada num sistema sob um ciclo de deformação dinâmica.

O compósito 50P/PP50 apresentou melhor desempenho no módulo de armazenamento ( $E'$ ) ao longo da faixa de temperatura em relação aos demais. Assim, percebe-se que as partículas de pinus foram responsáveis por esse desempenho, funcionando de forma mais eficiente como meio de absorção de energia na matriz. Alguns autores verificaram o mesmo utilizando fibras naturais (ESSABIR et al., 2015; MOHANTY et al., 2006; SAHA et al., 1999). Ressalta-se que melhores resultados poderiam ter sido obtidos caso houvesse o emprego de tratamentos químicos no material lignocelulósico ou a utilização de agentes compatibilizantes.

A transição vítrea ocorre quando o módulo de armazenamento apresenta um declínio mais acentuado ao passo que a curva do  $\tan\delta$  atinge valores máximos (SEPE, 1998). Isso é observado para o compósito 50P/PP50 no pico a 33°C na Figura 22 b, seguido do compósito misto com um máximo de

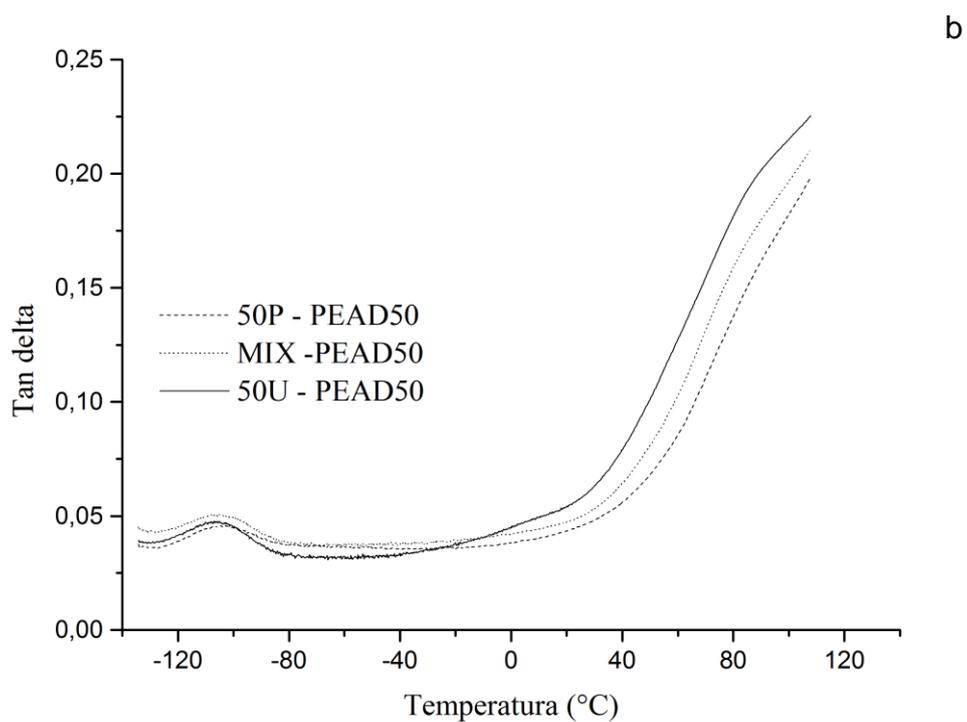
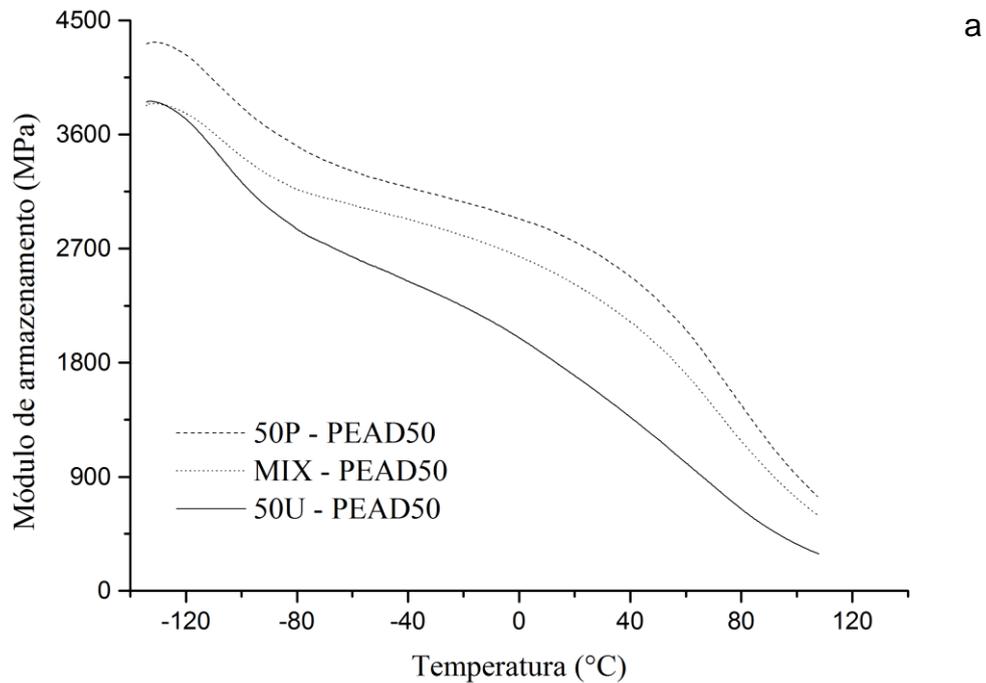
24°C e do compósito com apenas bagaço de uva a 22°C. Conforme Lorandi et al. (2016), quanto maior a intensidade de pico, maior é a diferença entre as componentes elástica e viscosa do material. Ou seja, o material apresenta uma resposta mais viscosa frente à elástica. O que é verificado nos compósitos com bagaço de uva em relação ao compósito com partículas de pinus.

Ainda, os compósitos com bagaço de uva obtiveram menor temperatura de transição vítrea que os compósitos com partículas de pinus, o que pode estar relacionado à fraca ligação entre matriz e essas partículas que tendem a dissipar mais energia (POTHAN, et al, 2003).

Segundo Ray et al. (2002) a incorporação de fibras diminui a mobilidade das cadeias poliméricas, o que aumenta o módulo de armazenamento e diminui a viscoelasticidade do compósito. O que pode justificar os maiores valores do  $E'$  nos compósitos com partículas de pinus, ou seja, essas partículas na matriz polimérica podem ter restringido o movimento das cadeias moleculares, assim, os compósitos com essas partículas apresentaram menores valores de  $\tan\delta$  e maiores temperaturas de transição vítrea.

Para os compósitos PEAD, na Figura 23 a é notável que o módulo de armazenamento é superior nos compósitos com de partículas de pinus. Segundo George et al. (1996), as fibras proporcionam maior rigidez e na interface matriz/fibra melhor transferência de estresse. Observa-se que com o aumento da temperatura o módulo de armazenamento diminui e de maneira mais tênue para os compósitos com partículas de pinus. Resultados semelhantes foram encontrados por Mohanty et al. (2006) em compósitos PEAD com fibras de juta.

Figura 23- Módulo de armazenamento (a) e  $\text{Tan}\delta$ (b) em dependência da temperatura para os compósitos PEAD.



George et al. (1996) comenta que na transição vítrea os picos a baixas são devido principalmente as relaxações das cadeias poliméricas, já a altas

temperaturas representam as relaxações das fibras (Figura 23 b). Os picos nas temperaturas mais baixas em -104, -105 e -106°C correspondem a transição vítrea dos compósitos, respectivamente, do compósito 50P/PEAD50, MIX/PEAD50 e 50U/PEAD50. Nota-se que o compósito 50P/PEAD50 apresentou maior amplitude de faixa na  $\tan \delta$  do que os outros compósitos. Mohanty et al. (2006) comenta que isso é porque as partículas/fibras suportam maior grau de deformação e possibilitam apenas uma pequena parte dessa deformação tensionar a interface fibra/matriz, a energia é então dissipada na matriz polimérica e na interface. Se a relação matriz/fibra possuir uma interface resistente, menor ainda é a dissipação de energia. Assim, as partículas de pinus na matriz polimérica auxiliaram a dissipar menos energia do que as de bagaço de uva.

Semelhantemente aos compósitos de PP as partículas de pinus compensaram a diminuição do módulo de armazenamento da matriz com o aumento da temperatura por apresentarem maior rigidez do que as partículas de bagaço de uva. Assim, os compósitos com essas partículas apresentaram melhor desempenho mecânico. No entanto, resultados melhores poderiam ter sido encontrados, uma vez que é possível verificar fraca ligação entre fibra/matriz (Seção 4.4).

## 5 CONCLUSÃO

Os materiais lignocelulósicos apresentaram-se como baixos agentes de nucleação nos compósitos, uma vez que o índice de cristalinidade diminuiu em relação aos polímeros puros PP e PEAD.

A incorporação do bagaço de uva em *WPC* de matriz PEAD resultou em menor absorção de água e inchamento em espessura, do que os compósitos *WPC* com apenas partículas de pinus, nos compósitos PP isso não foi verificado. Já os compósitos com apenas bagaço de uva apresentaram maior hidrofobicidade e com maior estabilidade dimensional em relação aos compósitos com partículas de pinus. O que torna esse resíduo um interessante material de enchimento em compósitos poliméricos e compósitos madeira-plástico.

Os *WPCs* produzidos com matriz PP apresentaram melhores propriedades de flexão, tração e dureza, do que os compósitos *WPC* com matriz PEAD, no entanto todos os compósitos apresentaram baixo desempenho em resistência à tração.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL KHALIL, H.P.S. et al. Conventional agro-composites from chemically modified fibres. **Industrial Crops and Products**, v.26, n.3, p.315-323, 2007.

AMASH A.; ZUGENMAIER, P. Thermal and Dynamic Mechanical Investigations on Fiber Reinforced Polypropylene Composites. **Journal Applied Polymer Science**, v.63, n. 9, p.1143 - 1154, 1997.

ARES, A. et al. Rheological, Mechanical and Thermal Behaviour of Wood Polymer Composites Based on Recycled Polypropylene. **J Polym Environ**, v.18, n.3 p.318 – 325, 2010.

ARRAKHIZ, F. Z. et al. Pine cone fiber/clay hybrid composite: Mechanical and thermal properties. **Materials and Design**, v.50, p.376 - 381, 2013.

ASHORI, A.; SHESHMANI, S. Hybrid composites made from recycled materials: Moisture absorption and thickness swelling behavior. **Bioresource Technology**, v.101, n.12, p.4717-4720, 2010.

**ASTM Standard D7032-08.** Standard Specification for Establishing Performance Ratings for Wood-Plastic Composite Deck Boards and Guardrail Systems (Guards or Handrails), West Conshohocken: ASTM International, 2008.

**ASTM Standard D 2240-00.** Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. Annual book of ASTM standards. v.08.01. West Conshohocken: ASTM International, 2000.

**ASTM Standard D 638-99.** Standard test method for Tensile properties of plastics. Annual book of ASTM standards. v.08.01. West Conshohocken: ASTM International, 2000b.

**ASTM Standard D 790-99.** Standard test method for Flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. Annual book of ASTM standards. v.08.01. West Conshohocken: ASTM International, 2000c.

**ASTM Standard D 792-08.** Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, Annual Book of ASTM Standard. West Conshohocken : ASTM International, 2008.

**ASTM, Standard D 570-98.** Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, ASTM. West Conshohocken: ASTM International, 1998.

AYRILMIS, N. et al. Effect of Wood-derived Charcoal Content on Properties of Wood Plastic Composites. **Materials Research**. v. 18, n. 3, p. 654 – 659.

BAJWA, S. G. et al. Properties of thermoplastic composites with cotton and guayule biomass residues as fiber fillers. **Industrial Crops Products**, v.33, n.3 p.747 - 755, 2011.

BLEDZKI, A. K. et al. A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre-PP composites. *Compos Part A: Appl Sci Manuf*, v.36, n.6, p.789 - 797, 2005.

BREBU, M. et al. Thermal and catalytic degradation of grape seeds/polyethylene waste mixture. **Cellulose Chem. Technol.**, v.48, n.7-8, p.665-674, 2014.

BUSTAMANTE, M. A. et al. Agrochemical characterization of the solid by-products and residues from winery and distillery industry. **Waste Management**. v. 28, n. 2, p. 372- 380, 2008.

CALLISTER JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 817 p.

CARASCHI, J. C. ET AL. Compósitos de polipropileno reforçados com capim-elefante. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**. v. 9, n. 3, p. 236-246, 2015.

CARUS, M.; et al. *WPC and NFC: European and Global Markets 2012 and Future Trends in Automotive and Construction*. **Nova Institute for Ecology and Innovation**. Alemanha, mai., 2015.

CASAZZA A. et al. Pyrolysis of grape marc before and after the recovery of polyphenol fraction, **Fuel Processing Technology**, v. 153, n.1, p.121 – 128, 2016.

CHANDAS, M.; ROY, S. K. **Plastics Technology Handbook**. 4 ed. New York: Taylor & Francis Group, 2007. 868 p.

CLEMONS, C. Wood-Plastic Composites in United States – The interfacing of Two Industries. **Journal Forest Products**. v. 52, n. 6, 2002.

CRAWFORD, R. J. *Plastics Engineering*. Oxford: **Elsevier**, 1987, p.506.

DARAMOLA, O. O. et al. Thermal, Structural and Morphological Properties of High Density Polyethylene Matrix Composites Reinforced with Submicron Agro Silica Particles and Titania Particles. **Journal for Science of Taibah University**, 2016.

DODIUK, H.; GOODMAN, S. H. **Handbook of thermoset plastics**. 3 ed. Elsevier 768 p. San Diego, 2014.

DWYER, k.; HOSSEINIAN, F. ; ROD, M. The Market Potential of Grape Waste Alternatives. **Journal of Food Research**. v. 3, n. 2, 2014.

EDER, A.; CARUS, M. Global Trends in Wood-Plastic Composites (WPC). **Bioplastics Magazine**. vol. 8. abr., 2013.

ESSABIR H. et al. Dynamic mechanical thermal behavior analysis of doum fibers reinforced polypropylene composites. **Materials and Design**, v.51, p.780 - 788, 2013.

ESSABIR, H. et al. Morphological, Structural, Thermal and Tensile Properties of High Density Polyethylene Composites Reinforced with Treated Argan Nut Shell Particles. **Journal of Bionic Engineering**, v.12, n.1, p. 129 -141, 2015.

FAMUYIWA, O. O.; OUGH, C. S. Effect of Structural Constituents of Cell Wall on the Digestibility of Grape Pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 38, n. 4, 1990.

FARSI, M. Some of the Mechanical and Thermal Properties of Wheat Straw Filled-PP Composites. **Fibers and Polymers**.v.13, n.4, p.515-521, 2012.

FELIX, J. M.; GATENHOLM, P. The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.42, n.3 p.609 - 620, 1991.

GEORGE, J.; BHAGAWAN, S. S; THOMAS, S. Thermogravimetric and dynamic mechanical thermal analysis of pineapple fibre reinforced polyethylene composites. **Journal of Thermal Analysis**, v. 47, n.4, p.1121-1140, 1996.

GIUDICIANNI, P.; CARDONE, G.; RAGUCCI, R. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.100, p.2013-222, 2013.

HILLIG, É. et al. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (HDPE) e serragem da indústria moveleira. **RevistaÁrvore**, v. 32, n.2, p.299 - 310, 2008.

HILLIG, E. et al. **Resíduos de madeira da indústria madeireira – Caracterização e aproveitamento**. XXVI ENEGEP - Fortaleza, CE, Brasil, 9 a 11 de Outubro de 2006. ENEGEP 2006 ABEPRO. Disponível em: <[http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2006\\_TR520346\\_8192.pdf](http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENEGEP2006_TR520346_8192.pdf)> Acesso em: 10/10/16.

INSTITUTO BRASILEIRO DO VINHO – IBRAVIN. A força do vinho brasileiro. **InformativoSacaRolhas**. Ano 2, n. 4, set., 2011.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer handbook**, 4 ed. New York:Wiley, 1999, 2317 p.

KAYMAKCI, A.; AYRILMIS, N.; GULEC T. Surface properties and hardness of polypropylene composites filled with sunflower stalk flour. **Bio. Res.**, v.8, n.1, p.592 - 602, 2013.

KIM, E. et al. Material Section, Design, and Application. In: OLABISI, O.; ADEWALE, K (Ed). **Handbook of Thermoplastics**. New York: Taylor & Francis Group, 2016. Cap. 23p. 753-804.

KISSEL, W. J.; HAN, J. H.; MEYER, J. Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications. In: KARIAN, H. G (Ed). **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1999. Cap 2. p.15-37.

KLYOSOV, A. **Wood-Plastic Composites**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2007. 726p

KUMAR, A.; GUPTA, R. K. **Fundamentals of Polymer Engineering**. 2 ed. Marcel Dekker, Inc. New York. 2003.

LOBO, H.; BONILLA, H. General Introduction to Plastics Analysis. In: LOBO, H.; BONILLA, H. (Eds). **Handbook of Plastics Analysis**. New York: Marcel Dekker, Inc, 1999. cap. 1, 2003.

LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI Jr, H. Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos. **Scientia Cum Industria**, v.4, n.13, p. 48 - 60, 2016.

MATTOS, B.D.et al. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles.**Construction and Building Materials**, v. 61, n.30,p. 60-68, 2014.

MELLO, L. M. R.; SILVA, G. A. Disponibilidade e Características de Resíduos Provenientes da Agroindústria de Processamento de uva do Rio Grande do Sul. **Comunicado Técnico**: Embrapa, Bento Gonçalves, 2014.

MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis a Pratical Introduction**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2008. p. 240.

MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis- A praticallntrodution**. 2 ed. New York: CRC Press, 2008. 218p.

MISSIO, A. L. et al. Thermochemical and physical properties of two fast-growing eucalypt woods subjected to two-step freeze–heat treatments. **ThermochimiaActa**. v. 615, p 15-22, 2015.

MOHANTY, S.; VERMA, S. K.; NAYAK, S. K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. **Composites Science and Technology**, v.66, n.3-4, p.538 - 547, 2006.

MUÑOZ, E.; GARCÍA-MANRIQUE, A.; Water Absorption Behaviour and Its Effect on the Mechanical Properties of Flax Fibre Reinforced Bioepoxy Composites. Hindawi Publishing Corporation. **International Journal of Polymer Science**, v.2015, n. 390275, p.1 - 10, 2015.

NOURBAKHS, A., ASHORI, A., Particleboards made from waste paper treated with maleic anhydride. **Waste Management and Research**, v.28, n.1, p.51 - 55, 2010.

NWABUNMA, D.; Overview of Polyolefin Composites. In: NWABUNMA, D.; KYU, T. (Eds.). **Polyolefin Composites**. New Jersey:Wiley, 2007. Cap. 01, p. 3 - 17.

PALA, M. et al. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. **Bioresource Technology**, v.161, p.255 – 262, 2014.

PEACOCK, A. J. **Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications**. New York: Marcel Dekker, 2000. 524 p.

POTHAN, L. A.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, v.63, n.2, p.283 - 293, 2003.

RAY, D. et al. Dynamic mechanical and thermal analysis of vinyl ester-resin-matrix composites reinforced with untreated and alkali-treated jute fibres. **Composites Science and Technology**, v.62, n.7-8, p. 911 - 917, 2002.

ROCKENBACH, I. I. et al. Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (*Vitis vinifera* and *Vitis labrusca*) pomace from Brazilian winemaking. **Food Research International**. v. 44, n. 4, p. 897- 901, 2011.

SAHA, A. K. et al. Study of Jute Fiber Reinforced Polyester Composites by Dynamic Mechanical Analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v.71, n.9, p.1505 – 1513, 1999.

SALIH, S. E.; HAMOOD, A. F.; ABD ALSALAM, A. H. Comparison of the Characteristics of LDPE: PP and HDPE: PP Polymer Blends. **Modern Applied Science**; v.7, n.3; 2013.

SATYANARAYANA K. G. Biodegradable polymer composites based on Brazilian lignocellulosic. **Revista Matéria**, v. 15, n. 2, p. 088 - 095, 2010.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview. **Progress in Polymer Science**, v.34, n.9, p.982 - 1021, 2009.

SCHWARZKOPF, M. J.; BURNARD, M. D. Wood-Plastic Composites – Performance and Environmental Impacts. In: KUTNAR, A.; MUTHU, S. S. (Eds)

**Environmental Impacts of Traditional and Innovative Forest-based Bioproducts.** Singapore: Springer, 2016. Cap.19-43.

SEPE, M. P. *Dynamic mechanical Analysis for Plastic Engineering.* New York: Plastics Design Library. 1998. 189p.

SEPE, M. P. **Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering.** Plastics Design Library, 1998, p. 189.

SEYMOUR, R. B. History of Polyolefins. In: SEYMOUR, R. B.; CHEN, T. (Eds). **Advances in Polyolefins – The World’s Most Widely Used Polymers.** New York: Springer, 1987. cap 1, p. 3-14.

SIDHU, J. S.; AL-ZENKI, S. F. Fruits: Horticultural and Functional Properties. In HUY, Y. H. (Ed). **Handbook of Food Science, Technology, and Engineering.** Boca Raton: Taylor & Francis Group v. 1. cap. 24.

SHAN, G. F. et al. Mechanical Properties and Morphology of LDPE/PP Blends. **Journal of Macromolecular Science Part B: Physics**, v.46, n.5, p.963-974, 2007.

SHAN, G. F. et al. Mechanical Properties and Morphology of LDPE/PP Blends. **Journal of Macromolecular Science Part B: Physics**, v.46, n.5, p.963 - 974, 2007.

SHENOY, A.V.; SAINI, D. R. **Thermoplastic Melt Rheology And Processing.** New York: Marcel Dekker, Inc. 1996. p.459.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, vol. 32, n. 3, p. 661-671, jan./abr., 2009.

SOMNUK U. et al. Quiescent crystallization of natural fibers–polypropylene composites. **JApplPolymSci**, v.106, n.5, p.2997 - 3006, 2007

SOUSA, E. C. et al. Chemical composition and bioactive compounds of grape pomace (*Vitisvinifera* L.), Benitaka variety, grown in the semiarid region of Northeast Brazil. **Food Science and Technology**, v.34, n.1, p. 135 -142, 2014.

SUBRAMANIAN, M. N. Compression Molding. In: WAGNER JR (Ed). **Handbook of Troubleshooting Plastics Processes.** New Jersey: Wiley, 2012. Cap .18, p. 383- 395.

TAMRAKAR, S.; LOPEZ-ANIDO, R. A. Water absorption of wood polypropylene composite sheet piles and its influence on mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v.25, n.10, p.3977-3988, 2011.

TOLLEFSON, J. Plastic wood is no green guarantee. **Nature**. v. 498. 2013.

VALENTE, M. et al. Investigation of grape marc combustion using thermogravimetric analysis. Kinetic modeling using an extended independent parallel reaction (EIPR). **Fuel Processing Technology**, v.131, p.297 – 303, 2015.

World Wine Production and Consumption. Disponível em: <<http://www.wineinstitute.org/resources/statistics>>. Acesso em: 23/01/2016.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, n. 12-13, p. 1781 - 1788, 2007.

YOUNGQUIST, J. A. **Wood-based composites and panel products**. Wood Handbook- Wood as an engineering material. Gen. Tech. Rep. FPL – GTR – 113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture. Forest Service. Forest Products Laboratory. 1999. 463 p.

ZHAO, J.; BARRON, A. R. Dynamic Mechanical Analysis. OpenStax-CNX. Disponível em: <<http://cnx.org/content/m50234/1.3/>>. Acesso em: 12/10/2016.