UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO LDPE/Al PROVENIENTE DA RECICLAGEM DE EMBALAGENS CARTONADAS E DESENVOLVIMENTO DE SUAS MODIFICAÇÕES COM FIBRAS DE MADEIRA

Mario Henrique de Cerqueira

São Carlos - SP
2006

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

PROCESSAMENTO DO COMPÓSITO LDPE/Al PROVENIENTE DA RECICLAGEM DE EMBALAGENS CARTONADAS E DESENVOLVIMENTO DE SUAS MODIFICAÇÕES COM FIBRAS DE MADEIRA

Mario Henrique de Cerqueira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

São Carlos - SP
2006

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária da UFSCar

C416pc

Cerqueira, Mario Henrique de.
Processamento do compósito LDPE/Al proveniente da reciclagem de embalagens cartonadas e desenvolvimento de suas modificações com fibras de madeira / Mario Henrique de Cerqueira. -- São Carlos : UFSCar, 2006.
96 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Polímeros – técnicas e procedimentos. 2. Embalagem cartonada. 3. Reciclagem de materiais poliméricos. 4. Compósito polietileno/alumínio. 5. Fibras naturais. I. Título.

CDD: 668.41 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, João Mário e Carmen Lúcia, por ser o que sou, pelo amor e apoio incondicional.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Químico pela UNICAMP (2001)

AGRADECIMENTOS

À Camila Reis, pelo amor e companheirismo de sempre;

A meus irmãos, Luis Fernando e João Paulo, e toda minha família pelo usual suporte;

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli, pela orientação e discussões neste trabalho;

À Tetra Pak Ltda., pelo incentivo fundamental e pelas discussões que contribuíram para realização deste trabalho, especialmente aos colegas do Depto. de Desenvolvimento Ambiental, Fernando von Zuben, Fernando Neves, Juliana Seidel, Valéria Michel e Edy Merendino;

A Lumar, nas pessoas de Mathias, Lucas e Vagner, pela cessão dos equipamentos e ajuda para realização do trabalho;

Às empresas Mercoplás, Du Pont e Pinhopó, pela cessão dos materiais utilizados neste estudo, nas pessoas de Tadashi, Maria Amélia e Anor;

Ao CCDM, nas pessoas de Fábio Jacomassi, Rubens Santos, Ângela Prates e Janaína Borges pelo apoio analítico.

RESUMO

A problemática dos resíduos sólidos urbanos tem sido uma das grandes questões ambientais atualmente. Para solução deste problema surge o gerenciamento integrado de resíduos, que tem como objetivo a minimização dos volumes enviados para aterros sanitários. A reciclagem é parte deste gerenciamento, onde se reprocessam materiais, para obtenção de materiais alternativos presentes da vida cotidiana.

Um dos resíduos sólidos enviados para a reciclagem é a embalagem cartonada, composta por papel, polietileno e alumínio.

Aliado a este fato, a busca por novos compostos plásticos reforçados com fibras celulósicas tem-se apresentado como uma demanda de mercado, devido ao alto número de aplicações possíveis para estes materiais, como, por exemplo, na indústria automotiva, construção civil e outras mais.

Assim, neste estudo procurou-se investigar a modificação do compósito polietileno de baixa densidade / alumínio proveniente de embalagens cartonadas através do reforçamento com fibras celulósicas, e adição de copolímero graftzado com anidrido maleico, que age como compatibilizante, de forma a agregar-se valor comercial ao material produzido, tornando-o mais atrativo do ponto de vista mercadológico.

Os compósitos elaborados foram gerados através de duas diferentes extrusões. Ao compósito PE/Al adicionou-se o copolímero graftzado, e estes foram posteriormente extrudados. As fibras celulósicas, em diferentes teores e com diferentes tamanhos de partículas, foram misturadas ao material resultante da primeira extrusão, e assim posteriormente extrudadas, em segunda etapa, na forma de lâminas, com diferentes propriedades e aspectos resultantes.

Aos compostos obtidos ao final do processamento foram realizadas caracterização térmica, mecânica, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura visando verificar a eficácia destas modificações.

Esse trabalho mostrou que o aumento dos teores de fibras celulósicas nos compostos produzidos proporcionou incremento das propriedades mecânicas e de estabilidade térmica em relação ao compósito original, além de indicar uma sutil ação do compatibilizante utilizado, nas condições experimentais empregadas.

PROCESSING OF THE COMPOSITE LDPE/Al FROM CARTON PACKAGES AND ITS MODIFICATIONS WITH WOOD FIBERS

ABSTRACT

The urban solid waste problem has been one of the biggest environmental challenges these days. The solution to this problem lies in integrated waste management, the objective is to minimize volumes sent to landfills. Recycling is a big part of this waste management process which involves the reprocessing of materials to obtain alternative uses for these materials in every day life.

One of the solid waste materials sent for recycling is the carton package, which is made of paper, polyethylene and aluminum.

In conjunction with this, the search for new plastics compounds reinforced with cellulose fibers has been appointed as a market demand, thanks to the high number of possible applications of these materials, for instance, in the car manufacturing industry, civil construction, etc.

In this study the modification of the low density polyethylene/aluminum from carton packages reinforced with cellulose fibers is investigated, and the addition of the grafted copolymer with maleic anhydride, acting as a compatibilizer, whose main target is to add value to the material produced, making them more attractive from a market point of view.

Grafted copolymer was added to the LDPE/Al composite and the posterior extruded. Cellulose fibers, in different percentages and particle sizes, were mixed with the resulting material from the first extrusion, and the posterior extruded in sheets, with different properties and aspects.

After processing, the obtained materials were applied to thermical and mechanical characterization, infrared spectroscopy and surface eletronic microscopy to verify the efficiency of the modifications.

This research showed us that by increasing the cellulose fiber percentages in the generated composites incremented mechanical properties

and thermical stability in comparison to the original composite, and indicated a subtle action of the compatibilizer in the used experimental conditions.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....i

AGRADECIMENTOS.....iii

RESUMO.....v

ABSTRACT.....vii

SUMÁRIO.....ix

ÍNDICE DE TABELAS xi

ÍNDICE DE FIGURAS.....xiii

1 INTRODUÇÃO..... 1

2.1 Compósitos.....5
2.1.1 Interface Matriz - Agente Reforçante 6
2.1.2 Compósitos com fibras naturais.....7

2.2 Polietileno.....9
2.2.1 Polietileno de Baixa Densidade.....9
2.2.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade 11

2.3 Alumínio.....11

2.4 Compósito Polietileno / Alumínio, proveniente das embalagens cartonadas.....13
2.4.1 A embalagem cartonada 13
2.4.2 Reciclagem da embalagem cartonada 14

2.5 Madeira.....19
2.5.1 α-Celulose 21
2.5.2. Hemicelulose.....21
2.5.3 Lignina.....21

2.6 Influência de Tratamento das Fibras Celulósicas nas Propriedades Finais dos Compósitos.....24

2.7 Avanços realizados a respeito do processamento e caracterização de polímeros reforçados com fibras celulósicas. 36

3 PARTE EXPERIMENTAL..... 45

3.1 Materiais 45

3.2 Métodos 46
3.2.1 Equipamentos utilizados no Processamento dos Compósitos 46
3.2.2 Preparação dos compósitos 46

3.3 Análises realizadas 48
3.3.1 Caracterização de Espectroscopia em Infravermelho (FTIR) 48
3.3.2 Caracterização Térmica por Termogravimetria 48
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 48
3.3.4 Caracterização Mecânica 49

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 51

4.1 Produção dos Compostos 51

4.2 Influência da porcentagem de fibras celulósicas 52
4.2.1 Caracterização Térmica 52
4.2.2 Caracterização Mecânica 59
4.2.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura 62

4.3 Influência do tamanho de partícula das fibras celulósicas 68
4.3.1 Caracterização Térmica 68
4.3.2 Caracterização Mecânica 70
4.3.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura 73

4.4 Influência do copolímero graftzado com anidrido maleico 77
4.4.1 Caracterização por Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR) ... 77
4.4.2 Caracterização Térmica 80
4.4.3 Caracterização Mecânica 81
4.4.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura 84

5 CONCLUSÕES 89

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 91

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades Mecânicas das Fibras Naturais comparadas à reforços fibrosos convencionais..... 9
Tabela 2.2 - Propriedades Físicas do PEBD...…….....10
Tabela 2.3 - Comparativos de propriedades mecânicas dos polietilenos.....11
Tabela 2.4 - Propriedades do compósito PEBD/Al.....17
Tabela 2.5 - Resistência à Tração, Resistência à Flexão e Absorção de Água das Placas Recicladas.....19
Tabela 2.6 - Índice de propagação de chama, conforme NBR 9442/1986.....19
Tabela 2.7 - Variação das propriedades de tensão dos compósitos orientados aleatoriamente.....28
Tabela 2.8 - Variação das propriedades mecânicas em compósitos produzidos em solução com fibras orientadas unidirecionalmente em função do tamanho da fibra.....28
Tabela 2.9 - Efeito da percentagem de fibras nas propriedades do compósito obtido em solução.....29
Tabela 2.10 - Efeito de repetidas extrusões nas propriedades de compósitos em solução.....30
Tabela 2.11 - Propriedades mecânicas obtidas para os compósitos com fibras tratadas em meio alcalino e com isocianato, e comparativo com fibras não tratadas.....31
Tabela 2.12 - Propriedades mecânicas obtidas para os compósitos com fibras tratadas com peróxido de benzoíla e dicumila, e comparativo com fibras não tratadas.....31
Tabela 2.13 - Propriedades mecânicas obtidas para os compósitos com fibras tratadas com permanganato de potássio, e comparativo com fibras não tratadas.....31
Tabela 2.14 - As propriedades mecânicas dos compósitos após exposição à água.....35
Tabela 3.1 - Características do pó de madeira.....45
Tabela 3.2 - Características do Fusabond E MB226D.....46

Tabela 3.3 - Composições dos compósitos obtidos.....47
Tabela 4.1 -Resultados dos ensaios de Termogravimetria para a amostra 5.....56
Tabela 4.2 - Resultados obtidos por ensaio de tração para as amostras 1, 2 e 5.....59
Tabela 4.3 - Resultados obtidos por ensaio de flexão para as amostras 1, 2 e 5.....61
Tabela 4.4 - Resultados obtidos por ensaio de impacto Izod para as amostras 1, 2 e 5.....62
Tabela 4.5 - Resultados obtidos por ensaio de tração para as amostras 1, 3 e 4.....70
Tabela 4.6 - Resultados obtidos por ensaio de flexão para as amostras 1, 3 e 4.....71
Tabela 4.7 - Resultados obtidos por ensaio de impacto Izod para as amostras 1, 3 e 4.....72
Tabela 4.8 - Principais bandas de absorção das amostras 2 e 6.....79
Tabela 4.9 - Resultados obtidos por ensaio de tração para as amostras 2 e 6.....81
Tabela 4.10 - Resultados obtidos por ensaio de flexão para as amostras 2 e 6.....83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Corte transversal da embalagem cartonada mostrando as diferentes espessuras das suas multicamadas.....14
Figura 2.2 - Representação Esquemática da Reciclagem de Embalagens.....15
Figura 2.3 - Estrutura química da celulose.....21
Figura 2.4 - Seção longitudinal de um modelo de fibrila elementar mostrando as regiões cristalinas (C) e amorfas (A) de celulose e outros constituintes da parede celular.....23
Figura 2.5 - Vista das moléculas de celulose na região cristalina.....23
Figura 2.6 - Curva Tensão x Deformação para: (A) fibras tratadas, 40% em peso (B) fibras não-tratadas, 40% em peso (C) fibras tratadas, 10% em peso, (D) fibras não-tratadas, 10% em peso.....25
Figura 2.7 - Influência da percentagem das fibras celulósicas tratadas e não tratadas para (A) Resistência à tração e (B) módulo de tensão.....25
Figura 2.8 - Mecanismo proposto para as reações entre a fibra celulósica e a matriz polimérica.....26
Figura 2.9 - Absorção de água para diferentes concentrações de fibras no compósito.....33
Figura 2.10 - Reação na interface entre a fibra celulósica e a matriz polietileno.....33
Figura 2.11 - MEV para compósitos com (a) fibras não-tratadas e (b) fibras tratadas com isocianato.....34
Figura 2.12 - (A) Tensão em relação ao tempo de exposição, para diferentes cargas de fibras.....34
Figura 2.13 - Termogramas obtidos para (a) fibra não tratada e (b) fibra tratada.....37
Figura 2.14 - Modificação química na fibra de sisal devido à acetilação (F = fibra).....37
Figura 2.15 - Micrografias realizadas em MEV para fibras de sisal (a) não tratadas e (b) tratadas.....38

Figura 2.16 - As curvas TG e DTG para a blenda PP/PEAD, com EPR funcionalizada, com fibras (a) não tratadas e (b) tratadas.....39
Figura 2.17 - Espectros para (a) anidrido puro, (b) fibras não tratadas e (c) fibras tratadas.....40
Figura 2.18 - Esquema da reação provável entre a fibra celulósica e o anidrido alquenil succínico.....40
Figura 2.19 - (A) Sistema de impregnação da fibra pelo copolímero graftizado e (B) Micrografia realizada em MEV p/ corte da fibra de sisal impregnada.....41
Figura 2.20 - Curva TG e DTG para fibras não tratadas sob atmosfera inerte e não inerte.....42
Figura 2.21 - Micrografias mostram a degradação (ligada à coloração escura) das fibras de sisal na matriz polimérica à (a) 210^{o}C (b) 180^{o}C.....43
Figura 4.1 - Curvas TG e DTG da fibra celulósica Pinhopó 100 mesh sob atmosfera dinâmica de O_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....52
Figura 4.2 - Curvas TG e DTG da fibra celulósica Pinhopó 40 mesh sob atmosfera dinâmica de O_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....53
Figura 4.3 - Curvas TG e DTG do quadrante 1 da amostra 5 sob atmosfera de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....54
Figura 4.4 - Curvas TG e DTG do quadrante 2 da amostra 5 sob atmosfera de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....54
Figura 4.5 - Curvas TG e DTG do quadrante 3 da amostra 5 sob atmosfera de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....55
Figura 4.6 - Curvas TG e DTG da amostra 5 do CP4 sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....55
4.7 - Curvas TG e DTG da amostra 1 (10% de fibras) sob atm
dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra d
alumina.....57
Figura 4.8 - Curvas TG e DTG da amostra 2 (20% de fibras) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....58

Figura 4.9 - Curvas TG e DTG da amostra 5 (30% fibras) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....59
Figura 4.10 - Resultados obtidos para o ensaio de tração para as amostras 1, 2 e 5.....60
Figura 4.11 - Resultados obtidos para o ensaio de flexão para as amostras 1, 2 e 5.....61
Figura 4.12 - Resultados obtidos para o ensaio de impacto Izod para as amostras 1, 2 e 5.....62
Figura 4.13 - Microscopia realizada com fratura criogênica para a amostra 5 (30% fibras), com aumento de 200x.....63
Figura 4.14 - Amostra 5 submetida à fratura comum para caracterização morfológica, com aumento de 200x.....64
Figura 4.15 - Amostra 1 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.....65
Figura 4.16 - Amostra 2 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.....65
Figura 4.17 - Amostra 5 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.....66
Figura 4.18 - Amostra 1 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.....66
Figura 4.19 - Amostra 2 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.....67
Figura 4.20 - Amostra 5 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.....67
xvi 4.21 - Curvas TG e DTG da amostra 1 (10% fibras, 100 mesh) sc
era dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostı
de alumina.....68
Figura 4.22 - Curvas TG e DTG da amostra 3 (10% fibras, 60 mesh) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....69

Figura 4.23 - Curvas TG e DTG da amostra 4 (10% fibras, 40 mesh) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....69
Figura 4.24 - Resultados obtidos para o ensaio de tração para as amostras 1, 2 e 5.....71
Figura 4.25 - Resultados obtidos para o ensaio de flexão para as amostras 1, 3 e 4.....72
Figura 4.26 - Resultados obtidos para o ensaio de impacto Izod para as amostras 1, 3 e 4.....73
Figura 4.27 - Amostra 1 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.....74
Figura 4.28 - Amostra 3 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.....74
Figura 4.29 - Amostra 4 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.....75
Figura 4.30 - Amostra 1 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.....75
Figura 4.31 - Amostra 3 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 200x.....76
Figura 4.32 - Amostra 4 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 200x.....76
Figura 4.33 - Espectros de infravermelho obtidos para as amostras 6 (acima) e 2 (abaixo).....78
Figura 4.34 - Espectros de infravermelho obtidos para as amostras 6 (acima) e 2 (abaixo), no intervalo de 1850 cm^{-1} a 1650 cm^{-1}.....79
a 4.35 - Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 2 (composto c copolímero graftzado) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....80
Figura 4.36 - Curvas TG e DTG da amostra 5 (composto sem copolímero graftzado) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.....81

Figura 4.37 - Resultados obtidos para o ensaio de tração para as amostras 2 e 6.....82
Figura 4.38 - Resultados obtidos para o ensaio de flexão para as amostras 2 e 6.....83
Figura 4.39 - Resultados obtidos para o ensaio de impacto Izod para as amostras 2 e 6.....84
Figura 4.40 - Amostra 2 (com tratamento) submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.....85
Figura 4.41 - Amostra 6 (sem tratamento) submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.....85
Figura 4.42 - Amostra 2 (com tratamento) submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.....86
Figura 4.43 - Amostra 6 (sem tratamento) submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.....87

1 INTRODUÇÃO

A partir da década de 50, os impactos ambientais causados pelo homem cresceram rapidamente, com a evidência crescente de uma crise ambiental. Um grande número de desenvolvimentos pós-guerra associados com a agricultura mecanizada transforma-se em foco de preocupação pública, incluindo a contaminação do ecossistema por pesticidas e a distribuição de habitats selvagens e decrescentes diversidades. Também o reconhecimento da ameaça para a saúde humana através da poluição do ar causada pela queima de combustíveis fósseis foi identificada [1].

Nos anos 60, outros desastres ambientais, como o derramamento de óleo do petroleiro Torrey Canyon na Inglaterra em 1967 e a contaminação por mercúrio em Minamata no Japão em 1968 levantaram essa discussão ambiental de forma global devido à massiva cobertura da imprensa. Os polímeros ganham importância fundamental nos dias atuais, como alternativa a materiais anteriormente utilizados (madeira, fibras naturais, borracha), estando cada vez mais presentes no cotidiano das pessoas, nas mais diversas formas, desde artigos domésticos a peças de engenharia. [1]

Assim, observa-se que no período pós II Guerra Mundial houve um crescimento dramático na produção de resíduos sólidos, refletindo níveis de atividade econômica nunca visto. Este crescimento pode ser atribuído a diversos fatores, tais como: níveis crescentes de riqueza, aumentando-se consumo de bens, surgimento de produtos de curto ciclo de vida, a proliferação do conceito de embalagem, mudanças nos padrões de consumo, e a demanda de produtos de conveniência. Não só o volume de resíduos aumentou neste período, mas também o custo e as dificuldades de operação do gerenciamentos dos resíduos nas municipalidades. [1]

O destino do resíduos sólidos no Brasil, dentre os quais as embalagens cartonadas e os plásticos está bem diversificado, mas não necessariamente é feito da maneira mais adequada. Dados do IBGE da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico de 2000 relatam que mais de 90% dos resíduos sólidos

são enviados a aterros, sendo que 47,1% são aterros sanitários, 22,3% são aterros controlados e 30,5% são lixões [2]. Segundo dados da Limpurb/SP (2003), as embalagens cartonadas correspondem à cerca de 1,32% do peso de todos os resíduos sólidos domiciliares da cidade de São Paulo, e os plásticos correspondem a 16,5% [3].

Para minimização dos volumes de resíduos sólidos enviados para os aterros, o gerenciamento integrado de resíduos surge como importante alternativa, de forma a reduzir áreas com passíveis ambientais. As etapas do gerenciamento integrado de resíduos são: redução na fonte, reciclagem de materiais, compostagem dos materiais orgânicos em adubos, reciclagem energética dos materiais não anteriormente reciclados (aproveitando o potencial de queima na geração de energia) e finalmente, disposição em aterros [4]. A experiência mostra que a combinação na qual estas técnicas de processamento são aplicadas dependem da realidade local, e essa conjunção tem levado iniciativas neste sentido serem bem sucedidas [2].

A reciclagem é o reprocessamento dos materiais que podem ser convertidos em novas aplicações. Esta atividade podem efetivamente remover e reduzir estes resíduos do ambiente que vivemos. Esforços de pesquisa aplicada têm provado a eficácia e viabilidade da reciclagem, que quando praticada juntamente a uma logística reversa eficiente, proporcionam materiais alternativos, geralmente de menor custo, com propriedades semelhantes aos obtidos com materiais virgens, com um forte apelo ecológico, para diferentes mercados, como automotivo, têxtil, etc., constituindo-se, desta forma, em um ramo de atividade comercial. As etapas da reciclagem basicamente são: coleta, triagem e processamento dos materiais [5].

Atualmente no Brasil a maioria dos resíduos sólidos coletados para reciclagem possuem valor de mercado, e são recolhidos por comerciantes de aparas de grande, médio e pequeno porte, especializados em diferentes tipos de materiais. Estas empresas possuem pessoas que coletam os materiais juntamente à população. Outra maneira de operação desta logística reversa ocorre através de iniciativas de Coleta Seletiva, fomentadas pelo apoio de Prefeituras e/ou ONG's. Pessoas à margem da sociedade organizam-se

através de cooperativas, legalmente constituídas, e assim coletam os resíduos sólidos, separando-os de acordo com seu tipo, posteriormente vendendo-os, e dividindo a renda obtida desta operação entre os cooperados. Portanto, além dos aspectos econômicos e ambientais, também existe o lado social, pois ocorre a reinserção destas pessoas ao mercado produtivo, proporcionando melhores condições de sobrevivência a elas. No caso dos trabalhos com Coleta Seletiva, a proporção das embalagens cartonadas em relação ao volume total de material coletado é de 2%, e para os plásticos, de 15 a 20%, segundo a pesquisa Ciclosoft, realizada em 2004 pelo CEMPRE. O mercado da reciclagem em nosso país movimenta aproximadamente 4 bilhões de reais por ano [3].

Apesar dos fatores anteriormente discutidos, apenas 5% dos resíduos sólidos são enviados para reciclagem. A maior dificuldade para o aumento dos níveis de reciclagem é a conscientização das pessoas, por falta de acesso à educação ambiental e conseqüente desconhecimento de que os materiais são recicláveis e quais são eles [5]. Além disso, muitas municipalidades não possuem a estrutura que favorecem as iniciativas de reciclagem, como, por exemplo, logística apropriada para tal.

A reciclagem dos plásticos, após coleta, ocorre através da separação dos tipos de objetos encontrados, e depois em relação ao polímero que constitui aquele material. O processamento ocorre através de fusão do polímero, reordenando novamente a cadeia polimérica e estando pronto para nova cristalização, ou através de conversão química, que pode ser a geração de monômeros e oligômeros, pirólise (reciclagem energética) e modificações químicas no sistema a fim de se obter novos materiais [6, 7].

A embalagem cartonada, objeto de nosso estudo, após sua utilização, também enfrenta os mesmos problemas expostos anteriormente. Fazem-se necessárias pesquisas no sentido de desenvolvimento de novas aplicações e mercados para este material, de forma que cada vez mais seja possível agregar a ela valor de mercado, aumentando-se a procura deste material pós-consumo, com consequentemente aumento da coleta e dos níveis de reciclagem das embalagens longa vida [8].

O uso de fibras celulósicas é potencialmente atrativo para reforçamento de polímeros, normalmente pode-se reduzir custos produtivos com o incremento de algumas propriedades. Como o pó de madeira é um resíduo da indústria madeireira, gerado em grandes quantidades, há um acúmulo que faz com esse este material tenha uma alta disponibilidade e um baixo custo, o que o leva a ser uma ótima opção de agente reforçante. Do ponto de vista ambiental, desenvolve-se mais uma aplicação para esse resíduo, evitando-se com que ele seja disposto indevidamente no meio ambiente, e diminuindo-se possíveis riscos ambientais [9].

Os compósitos obtidos através da proposta deste trabalho podem ter diversas aplicações, como alternativa a chapas de aglomerado e compensados, já que existe uma demanda cada vez maior de certificação das florestas que fornecem as madeiras para estes materiais. Assim, o compósito LDPE/Al e os resíduos de madeira podem produzir um material similar com uma excelente solução ambiental. Porém, o processamento para obtenção deste material alternativo não é tão simples. A cadeia polimérica hidrofóbica e a fibra celulósica hidrofílica não proporcionam um acoplamento ideal, o que dificulta a homogeneização dos materiais durante sua produção. Para amenização deste problema, compatibilizantes são utilizados visando melhorar as interações intermoleculares dos componentes no compósito. Neste trabalho utilizou-se copolímero graftizado devido a estudos bem sucedidos neste sentido [10, 11] e também a sua fácil disponibilidade comercial.

Espera-se com este estudo desenvolver-se mais uma aplicação comercial para o compósito LDPE/Al e para as fibras celulósicas de madeira, proporcionando ao mesmo tempo mais uma solução ambiental para os mesmos. Pode-se prever incremento das propriedades mecânicas e térmicas do compósito LDPE/Al através da adição de fibras celulósicas. Prevê-se que o compatibilizante utilizado neste estudo proporcionará também melhores propriedades se comparados a compósitos processados sem compatibilizante.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Compósitos

Estes materiais envolvem combinações de dois ou mais componentes ou fase. Um deles, o agente reforçante, é dito como o agente que melhorará o outro constituinte, a matriz. Outros critérios podem ser considerados, como a concentração maior de 5% de um ou mais constituintes, e quando a propriedade final do compósito obtido é diferente do agente reforçante e da matriz polimérica, normalmente sendo esta propriedade aproximadamente a propriedade média ponderal dos componentes [12].

Sabemos que os compósitos tem duas ou mais fases quimicamente distintas microscopicamente, separadas por uma interface distinta. A *matriz* é a fase que é contínua, em maior quantidade. Normalmente quer-se aprimorar as propriedades deste componente, através do *agente reforçante,* que na maioria dos casos é mais duro, forte e rígido que a matriz polimérica. A geometria do reforço é um dos principais parâmetros na obtenção de sua efetividade, em outras palavras, as propriedades mecânicas são função do tamanho e dimensão do agente reforçante. Normalmente descreve-se sua geometria como sendo fibrosa ou particulada [12].

Os reforços particulados tem dimensões que aproximadamente são iguais em todas as direções, a forma de suas partículas podem ser esféricas, cúbicas ou qualquer outra geometria. Seu arranjamento no compósito pode ser aleatório ou orientado, de acordo com a necessidade. Normalmente, em termos práticos, a orientação das partículas é aleatória, dispersa na matriz [12].

Os reforços fibrosos são caracterizados por possuírem um comprimento muito maior que seu diâmetro. Em compósitos de simples camada, as fibras utilizadas com a razão entre o comprimento e o diâmetro muito elevada geram compósitos chamados contínuos, enquanto que baixas razões proporcionam materiais descontínuos. A orientação das fibras contínuas podem ser ditas unidirecionais, quando existe direção preferencial, e bidirecional, quando a

orientação é mais similar à aleatória. Para os compósitos de orientação com fibras descontínuas, também se considera a classificação aleatória ou preferencial. [12]

Os compósitos multicamadas é outra categoria considerada, podendo ser laminados, fabricados pela sobreposição de matriz e agente reforçante em uma seqüência pré-determinada, e híbridos, quando temos mistura de diferente tipos de fibras no material produzido. [12]

2.1.1 Interface Matriz - Agente Reforçante

A solicitação de carga em uma matriz polimérica pode ser transferida ao agente reforçante através da interface entre eles. Desta forma, os agentes reforçantes devem estar fortemente ligados à matriz sua alta resistência e rigidez são para ser transferidos ao compósito. Uma fraca interface resulta em uma baixa rigidez e resistência, mas alta resistência à fratura, enquanto que uma forte interface produz alta dureza e resistência, com baixa resistência a fratura, isto é, material frágil. Outras propriedades, como fluência, fadiga e degradação a intempéries também são afetadas pelas características da interface. [12]

A interface é importante se o reforço está na forma de fibras contínuas ou curtas, aglomeradas ou dispersas, embora o papel exato da interface possa diferir com o tipo de reforço. Em alguns casos, uma fase distinta produzida através da reação entre a matriz e o reforço é gerada na interface entre as fases. Em outros casos, a interface é percebida com uma região descontínua da matéria em suas propriedades, sejam elas mecânicas, químicas, cristalinas, e outras mais.

2.1.1.1 Ligação Interfacial

Uma natural conseqüência do envolvimento do agente reforçante pela matriz é o aparecimento de diversos tipos de ligações na interface entre as fases. As ligações podem diferir de acordo com a situação e condições em que

o material está exposto ou foi produzido. Métodos físicos e químicos possibilitam otimização da interface.

i) *Métodos Físicos:* podem ser realizados por *Ligação Mecânica,* é gerada por um intertravamento entre as superfícies, possibilitando ancoramento. Quanto maior é este efeito, maior será a resistência a forças externas. Contrações do material favorecem esta ligação [12]. Outra forma é a *Ligação Eletrostática,* que ocorre quando o reforço e a matriz possuem cargas opostas, levando a atrações eletrostáticas entre os componentes. Esta ligação possui efetividade a curtas distâncias. [12,13]

ii) Ligação Química: Para compósitos, esta ligação é aquela formada entre grupos químicos presentes na superfície do agente reforçante e grupos compatíveis na matriz. A força da ligação química depende do número de ligações por unidade de área e o tipo da mesma. Para esta finalidade, são utilizados silanos (por ligar óxidos da superfície do reforço à matriz polimérica), copolímeros graftzados com anidrido maleico, isocianatos, triazinas e outros compostos. [12,13]

2.1.2 Compósitos com fibras naturais

Nos últimos anos têm-se observado uma forte movimentação das indústrias automobilística e de embalagens no sentido do desenvolvimento de materiais alternativos compostos com fibras naturais para serem utilizados como alternativas a materiais utilizados atualmente, de maior custo. Por exemplo, fibras têxteis são usados para reforçar plásticos utilizados em carros, fibras vegetais, como juta e madeira, reforçam forros e painéis em geral. Existem diversos compósitos produzidos com fibras naturais, tais como algodão, seda, lã, juta, madeira, sisal, maconha e outros, e estes são subdivididos de acordo com a origem das fibras – animais ou vegetais. Geralmente, as fibras vegetais são usadas para reforçar plásticos. [12,14]

O Brasil e a Tanzânia os grandes produtores mundiais de fibras de sisal, o México, de henequém, a Índia, Bangladesh e China, de juta, e as Filipinas, de maconha. A avaliação da disponibilidade deste materiais é fundamental para estudo técnico-econômico de produção destes compósitos. Obviamente, se o material é existente em grande quantidade, maior será a viabilidade produtiva deste material. Além disso, as fibras naturais têm outras vantagens em relação às tradicionais fibras de vidro: menor custo, fontes de matéria prima renováveis e maior reciclabilidade, devido a menor abrasividade / adesão à matriz polimérica, com propriedades mecânicas mais brandas em relação aos compósitos com fibras de vidro. Wambua [15] através de estudo comparativo entre as propriedades das fibras de vidro e fibras celulósicas mostrou que os compósitos gerados possuem comportamento correspondentes, em alguns casos até melhor que as fibras de vidro, o que sugere um potencial muito grande para substituí-las em diversas aplicações que não requerem grandes solicitações.

Para aplicações em compósitos, aspectos importantes referentes à preparação e tratamento das fibras devem ser observados, tais como: [13]

- homogeneização das propriedades (diâmetro, comprimento) das fibras,
- graus de polimerização e cristalização
- boa adesão entre a matriz e a fibra
- retardância à chama
- repelência à umidade.

A tabela 2.1 apresenta um comparativo das propriedades mecânicas das fibras naturais empregadas nestes compósitos.

Tabela 2.1 Propriedades mecânicas das fibras naturais comparadas à reforços fibrosos convencionais. [13]

Fibra	Densidade (g/cm^3)	Alongamento (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo Young (GPa)
Algodão	1,5 –1,6	7,0 – 8,0	287 – 597	5,5 – 12,6
Juta	1,3	1,5 – 1,8	393 – 773	26,5
Linho	1,5	2,7 – 3,2	345 – 1035	27,6
Maconha	---	1,6	690	---
Rami	---	3,6 – 3,8	400 – 938	61,4 – 128
Sisal	1,5	2,0 - 2,5	511 – 635	9,4 – 22
Coco	1,2	30	175	4 – 6
Viscose	---	11,4	593	11
Fibra Mole Kraft	1,5	---	1000	40
Fibra Vidro E	2,5	2,5	2000 - 3500	70
Fibra Vidro S	2,5	2,8	4570	86
Aramídica	1,4	3,3 - 3,7	3000 - 3150	63 – 67
Carbono	1,4	1,4 – 1,8	4000	230 – 240

2.2 Polietileno

Os polietilenos utilizados nas embalagens cartonadas é o polietileno de baixa densidade e o de baixa densidade linear. É um polímero parcialmente cristalino, flexível, com propriedades diretamente influenciada pelas contribuições das fases amorfas e cristalinas. São inertes à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura. Apesar disso, é parcialmente solúvel na maioria dos solventes, à temperatura inferiores a 60 ^{o}C. [16] A estrutura cristalina do PE pode ser ortorrômbica, monoclínica e hexagonal (a altas temperaturas). [17]

2.2.1 Polietileno de Baixa Densidade

O processo de fabricação deste polietileno é sob pressões de 1000 a 3000 atm e temperaturas entre 200 a 275 ^{o}C [17]. Temperaturas acima a

300^{o}C não são empregadas, devido à degradação do polímero. A reação de formação é altamente exotérmica, dificultando controle do processo produtivo. O calor liberado na reação propicia formação de ramificações na cadeia polimérica, o que faz com que um polietileno totalmente linear seja impossível de ser obtido. O PEBD possui temperatura de fusão entre 110 a 115^{o}C, e cristalinidade aproximada de 50 a 60%. Quando comparado ao polietileno linear, apresenta cristalitos menores, apresentando-se menos cristalino, já que as ramificações tem maior dificuldade de acomodação no retículo cristalino. [16]

O PEBD tem características singulares e característica única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidades dimensional e química. As principais propriedades são descritas na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Propriedades Físicas do PEBD. [16,17]

Propriedades	**Norma ASTM**	**PEBD**
Densidade, g/cm^3	D 792	0,912-0,925
Temperatura de fusão cristalina, ^{o}C		102-112
Índice de Refração, n_D	D 592	1,51-1,52
Tração no Escoamento, MPa	D 638	6,2-11,5
Alongamento no Escoamento, %	D 638	100-800
Resistência à Tração, MPa	D 638	6,9-10,6
Alongamento Máximo, %	D 638	100-800
Módulo Elástico, MPa	D 638	102-240
Dureza, Shore D	D 676	40-50

É altamente resistente à água, com baixa permeabilidade. É suscetível à degradação em contato com agentes oxidantes, e compostos aromáticos causam inchamento de suas cadeias. Tem larga aplicabilidade em processos de extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção, sendo perfeito para embalagens de alimentos.

2.2.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade

É produzido sobre pressão de aproximadamente 145 atm e temperaturas até 200^{o}C. Nestas condições, a polimerização ocorre por coordenação aniônica. O grau de polimerização é controlado pela temperatura. Apresenta estrutura linear com ramificações curtas, com menor peso molecular, o que proporciona melhor empacotamento cristalino, e consequentemente, melhores propriedades físicas que o PEBD, sem causar prejuízos as suas propriedades óticas.

As aplicações do PELBD são semelhantes ao do PEBD, porém quando a solicitação externa é um pouco superior, o PELBD é mais utilizado. Tem alto poder de selagem, empregado em embalagens para alimentos. Também são produzidas lonas industriais, plásticos bolha, capas de fios elétricos com PELBD. Comparado ao PEAD, possui resistência à tração e dureza inferiores, mas maiores resistência ao impacto e ao rasgamento. A tabela 2.3 compara algumas propriedades dos polietilenos em questão. [10,11]

Tabela 2.3 Comparativos de propriedades mecânicas dos polietilenos

Propriedades	**PELBD**	**PEBD**
Resistência à Tração (MPa) (ASTM D882)	37	24
Alongamento na Ruptura (%)	200-1200	100-800
Tensão na Ruptura (MPa)	14 - 21	6,9 – 17,2
Resistência ao Rasgamento (MPa) (ASTM D1938)	10,5	6

2.3 Alumínio

É um dos materiais mais versáteis, utilizado em diversos ramos da engenharia, devido à sua excepcional combinação de propriedades, como baixo peso específico, alta resistência à corrosão, boa condutividade elétrica e térmica, alta refletividade para o calor e luz, e sua fácil manipulação em qualquer forma. [12,13]

São três os tipos de alumínio primário, que variam de acordo com seu grau de pureza. O alumínio comercialmente puro é o mais comum, proveniente da redução da alumina (Al_2O_3) em células eletrolíticas, podendo conter até 1% de impurezas e raramente excedendo 99,9% de pureza. Existem ainda o alumínio refinado, com teores acima de 99,9%, obtidos pela eletrorefinação do alumínio comercial, e *o* alumínio refinado por zona, com ppm's de impurezas. [20]

A leveza é uma das principais características do alumínio. Sua massa específica é de cerca 2,7g/cm^3, aproximadamente 35% do aço e 30% do cobre.

O alumínio comercialmente puro possui resistência à tração de aproximadamente 90 MPa. Como elemento estrutural, possui aplicações limitadas. Aumentos maiores na resistência podem ser obtidos com pequenas adições de outros metais, como manganês, zinco. Através de tratamentos térmicos também se pode variar suas propriedades mecânicas. Possui alta maleabilidade e trabalhabilidade, podendo ser fundido por qualquer método conhecido, e ser laminado em qualquer espessura (desde finas folhas de alumínio até espessas chapas).

Quando exposto à atmosfera, forma-se imediatamente uma fina camada e invisível de óxido, protegendo-o a oxidação posteriores, tendo como principal conseqüência sua alta resistência à corrosão . [18,19]

O fato de o alumínio possuir características não tóxicas permite sua utilização em utensílios domésticos, equipamentos na indústria alimentícia e como componente de embalagens de alimentos. Atualmente, na indústria de embalagens, como, por exemplo, as cartonadas, é utilizado por ser um material leve, durável e versátil. Além desses pontos, o alumínio apresenta condutibilidade, impermeabilidade e opacidade, que contribuem para evitar a deterioração de um produto armazenado neste tipo de embalagem, não permitindo a passagem do oxigênio, da umidade e da luz , devido à sua refletividade ser maior de 80%. [18, 19, 21]

2.4 Compósito Polietileno / Alumínio, proveniente das embalagens cartonadas

Para se compreender a origem do compósito polietileno /alumínio, proveniente das embalagens cartonadas e objeto deste estudo, faz-se necessário discussão sobre estas embalagens .

2.4.1 A embalagem cartonada

A embalagem cartonada é uma das mais modernas atualmente, pois preserva alimentos por muitos meses, mantendo germes e bactérias sem contato com os mesmos. Para isso, não é utilizado nenhum tipo de preservativo. A embalagem é selada, com ausência de oxigênio, podendo ser armazenada sem refrigeração, o que economiza energia de câmaras e caminhões frigoríficos, além das geladeiras.

Ela é composta de três tipos de materiais combinados visando maximização das propriedades de cada um deles: o papel cartão, o polietileno de baixa densidade e o alumínio. Os materiais criam barreira contra a entrada de luz, oxigênio, água e microorganismos. Suas proporções na embalagem cartonada são, respectivamente, 75%, 20% e 5%, em peso [22].

Esse tipo de embalagem utiliza o papel cartão (camada 2 na figura 3) para fornecer estrutura e dar forma ao recipiente, o plástico é usado como impermeabilizante externo (camada 1 da figura 3), camada de adesão (item 3) do papel e do alumínio em contato com o produto envasado (camadas 5 e 6). Neste caso é o alumínio (camada 4) que realmente protege o produto evitando a entrada de luz, de ar, contaminantes e a saída de aromas. [23, 24]

Pode-se observar a estrutura de uma embalagem cartonada Tetra Brik Asseptic através do corte transversal da mesma e observada em microscopia eletrônica de varredura, como demonstra a figura 2.1.

As embalagens cartonadas acima citadas são obtidas através de laminação por extrusão. Após a formação do material completo da embalagem, estas seguem para as indústrias alimentícias, onde são

envasadas com os produtos produzidos, seguindo posteriormente para os distribuidores e pontos de venda.

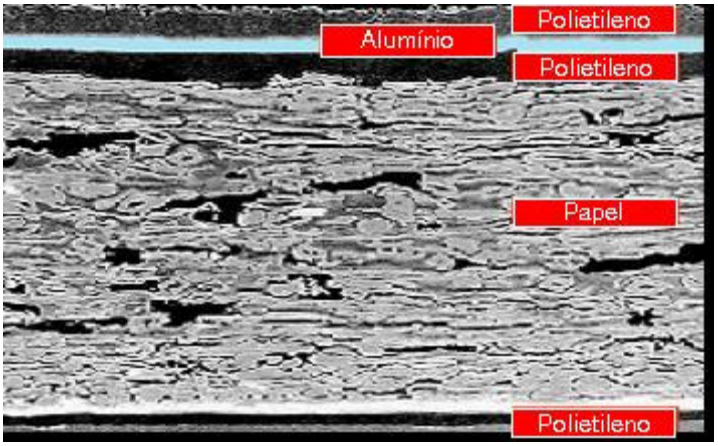


Figura 2.1 Corte transversal da embalagem cartonada mostrando as diferentes espessuras das suas multicamadas. [25]

Após cumprir a sua função de embalagem, é gerada uma grande quantidade de resíduos em locais diversificados, pelos consumidores, assim como outros tipos de embalagem. São os resíduos pós-consumo. Com o aumento do consumo das embalagens cartonadas, desenvolveu-se tecnologias para separação das fibras de papel dos outros materiais (compósito Polietileno / Alumínio). [22, 23] O processo de separação das fibras de papel e obtenção do polietileno / alumínio será discutido a seguir.

2.4.2 Reciclagem da embalagem cartonada

A reciclagem da embalagem cartonada é composta de duas etapas de processamento: a primeira é realizado nas indústrias de reciclagem de papel, onde ocorre extração as fibras celulósicas, e a segunda é realizadas através da indústria de reciclagem de plásticos.

2.4.2.1 Separação das Fibras de Papel - Desagregação

As embalagens cartonadas, coletadas nos diferentes pontos do país, nos centros de triagem de coleta seletiva e comerciantes de aparas de papéis,

são enviadas, após enfardamento, para as indústrias papeleiras, consumidoras de papel kraft, produtoras de caixas de papelão e tubetes. Elas são introduzidas em um processo de desagregação das fibras, isto é, a separação dos materiais. O equipamento responsável é o hidrapulper, um tanque de agitação, que consiste na hidratação das fibras através de força mecânica [22]. A figura 2.2 demonstra os processos de reciclagem da embalagem cartonada.

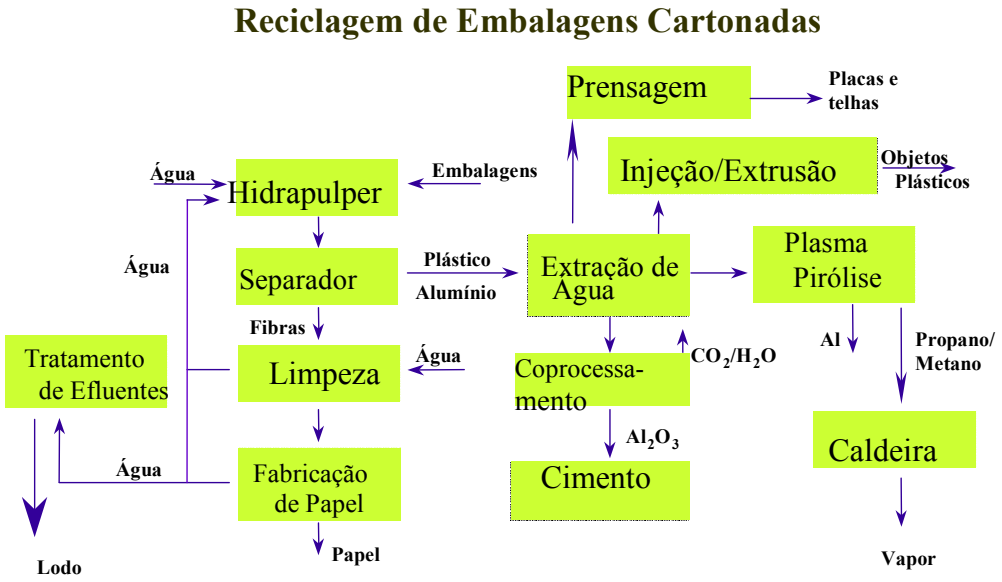


Figura 2.2 Representação Esquemática da Reciclagem de Embalagens. [8, 23]

Existem três tipos de hidrapulpers: os de alta, média e baixa consistência. Sua diferença básica é o tipo de rotor utilizado. Ele varia de acordo com a produtividade desejada e também com a qualidade da fibra a ser obtida. Hidrapulpers de alta consistência trabalham com 10 a 15% de consistência, e agridem menos a fibra de papel, enquanto que os de baixa consistência operam com consistência abaixo de 6% e cortam mais as fibras celulósicas. [26]

Após aproximadamente 25 minutos de processo, toda a massa de papel está hidratada, sendo assim drenada do hidrapulper, restando em seu interior o compósito Polietileno/alumínio, com um pequeno residual de fibras agregado a ele. O compósito também é secado, passando por lavagem complementar, e enfardado, sendo posteriormente enviado para recicladores. [26]

Para reaproveitamento deste material existem várias alternativas. Na Europa, uma técnica muito empregada é a recuperação energética do compósito, reduzindo o consumo de combustíveis na geração de energia. Outra possibilidade é a utilização do compósito em recicladores plásticos, que após os processos de aglutinação e de extrusão, são usados na confecção de diversos artefatos de papel, tais como caixas de papelão e tubetes. Há, ainda, a possibilidade de prensagem desse material para confecção de placas e telhas empregadas na construção civil.

2.4.2.2 Reciclagem do Compósito Polietileno/alumínio

O compósito polietileno/alumínio produzido nas indústrias de papel são matéria-prima alternativa para a indústria recicladora de plásticos, devido a ser fonte confiável, com qualidade constante. O processamento é possível em duas formas: através de aglutinação e extrusão, com posterior moldagem por injeção e prensagem a quente do material, formando-se placas e telhas. O compósito polietileno/alumínio é composto de 80% de PEBD e 20% de alumínio. O alumínio tem função de carga incorporada à matriz polimérica, assim como talco, serragem e outras. [8]

Para o processo de extrusão do compósito PE/Al, nota-se que este material, assim que retirado das papeleiras, possui pequeno residual de fibras. Para eliminação desta quantidade fibrosa, a fim de se evitar dificuldades no processamento do compósito, introduz-se este material em um lavador plástico adaptado para este realidade. O lavador é composto por um rotor não cortante, com rotação acima de 1000 rpm, sendo que a separação das fibras é feita através da entrada tangencial de água, com saída em peneira ao fundo do lavador. O material plástico fica retido no interior do equipamento, e já limpo, é destinado para aglutinação. Através do processo termo-mecânico do aglutinador, o compósito é aglomerado, em um processo de pré-fusão, fazendo com que aumente sua densidade e assim preparado para extrusão. O material então é extrudado, a uma temperatura média de trabalho é de 120 ^{o}C.

Os peletes são posteriormente aplicados em moldagem por injeção e atualmente é principalmente empregado na fabricação de vassouras [26].

O material extrudado foi caracterizado e pode-se observar os seguintes resultados para o compósito PEBD/Al.

Tabela 2.4 Propriedades do compósito PEBD/Al [8, 27].

Propriedades	Valores	Unidades	Método ASTM
Temp. Inicial degradação térmica	245	^{o}C	E-1641
Temp. Inicial degradação termooxidativa	229	^{o}C	E-1641
Temperatura de fusão	109	^{o}C	D-3418
Temperatura de cristalização	92	^{o}C	D-3418
Calor de Fusão	154,7	J/g	D-3418
Calor de Cristalização	154,9	J/g	D-3418
Fração Cristalina	53	%	D-3418
Tensão na Ruptura	10,97	MPa	D-638
Deformação na Ruptura	38,86	%	D-638
Módulo Elástico	177,6	MPa	D-638
Resistência ao Impacto Izod	302	J/m	D-256
Condutividade Elétrica	$1,11x10^{-8}$	S/cm	D-257
Índice de Fluidez	3,87	g/10min	D-1238
Massa Específica	0,90	g/cm^3	D-1505

É importante notar que índice de fluidez para o compósito, que está ligado às propriedades reológicas do compósito, é bem menor que o obtido para o polietileno de baixa densidade virgem (3,9 comparando-se com 6,0 e 8,0 g/10 min). Isso nos mostra que a carga de alumínio altera a reologia e assim restringe as aplicações do compósito.

A massa específica do compósito é de 0,90 g/cm^3. Devido à presença do alumínio (massa específica de 2,7 g/cm^3), esse valor teoricamente deveria ser maior que do polietileno virgem (entre 0,91 g/cm^3 – 0,95 g/cm^3); porém

este fato não foi observado devido à presença de bolhas nos pellets obtidos. [8]

Uma outra possibilidade de processamento atualmente empregado em grande escala para o destino do compósito plástico/alumíniogerados na desagregação das fibras celulósicas das embalagens longa vida é a produção de placas e telhas.

Os fardos das camadas de plástico/alumínio das indústrias papeleiras são encaminhados para os produtores de placas e telhas. O material é inicialmente seco ao ar livre, depois triturados em menores partículas, para melhorar fusão e homogeneidade do produto final. Após trituração, o compósito é prensado a quente, em equipamentos originalmente projetados para a indústria de compensados de madeiras, atingindo a temperatura de média de 180^{o}C. Após 15 a 30 minutos, dependendo-se do grau de umidade, as placas plásticas estão produzidas. As telhas são produzidas através da conformação das placas em moldes ondulados, obtendo-se aparência semelhante às de fibrocimento [28]. Ferreira [29] realizou testes de impermeabilidade nas telhas que não apresentaram a formação de manchas de umidade nem gotas nas superfícies dos corpos de prova. Vecchia [30] comparou o material com telhas de zinco e de cerâmica e a temperatura superficial alcançada foi intermediária. Os resultados obtidos são de 67^{o}C para a telha de zinco, 47^{o}C para telha de plástico/alumínio e 41^{o}C para a de cerâmica. Foram realizados testes das propriedades físicas e absorção de água, nos laboratórios do IPT [28]. Os dados obtidos são apresentados na tabela 2.5. Também foram realizados ensaios referentes ao Índice de Propagação de chama, conforme NBR a 9442/1986. O Índice de Propagação de Chamas obtido para as placas e telhas foi de 160. As classes A e E são, respectivamente, de melhor e pior desempenho. Assim, pode-se notar que o material analisado enquadra-se na classe D, quase no limite máximo na classe C, o que o classifica como medianamente auto-extinguível [28]. A tabela 2.6 demonstra as classes de classificação para o ensaio de índice de classificação de chama, segundo a NBR 9442/1986.

Tabela 2.5 Resistência à Tração, Resistência à Flexão e Absorção de Água das Placas Recicladas

ENSAIOS	RESULTADOS OBTIDOS	
Resistência à Tração	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
	7,62 ± 0,49	4,20 ± 0,84
Resistência à Flexão	Tensão na Ruptura (MPa)	
	15,1 ± 1,4	
Absorção de Água (%)	5,3 ± 1,2	

Tabela 2.6: Índice de propagação de chama, conforme NBR 9442/1986.

Classe	Índice de Propagação de Chamas (Ip) médio
A	0 a 25
B	26 a 75
C	76 a 150
D	151 a 400
E	Superior a 400

2.5 Madeira

Claramente na história da humanidade a madeira tem importância fundamental no desenvolvimento das culturas passadas. O primeiro uso foi objetivando construção de abrigos, sendo utilizado posteriormente no desenvolvimento de veículos de transporte, e mais tarde na indústria naval. Laminados de madeira e papel foram produzidos pelos Egípcios há mais de 3000 anos atrás. Esses dois produtos foram os primeiros compósitos preparados com madeira e sua respectiva fibra [14].

A madeira e seus compósitos tem apresentado enorme importância econômica no desenvolvimento até os dias atuais, na América do Norte, durante os anos 70, foi utilizada pela construção civil mais que a soma de todos os outros materiais. A atual produção mundial é aproximadamente um bilhão de toneladas. Sua produtividade pode ser fortemente relacionada ao uso de energia, produção de alimentos, produção industrial, poluição e saúde humana [14].

Os tipos de madeira comercialmente mais importantes são classificadas em dois tipos: as madeiras moles (coníferas) e as madeiras duras. Estas distinções são baseadas basicamente nas características anatômicas das mesmas.

A composição química da madeira é de aproximadamente 50% de carbono, 6% hidrogênio, 44% de oxigênio, teor de cinzas médio de 0,2-0,3% e valores menores ou iguais a 0,1% para o nitrogênio. As cinzas são compostas principalmente por carbonatos de cálcio e magnésio, oxalatos e ocasionalmente cristais de sílica.

Os constituintes orgânicos podem ser classificados como: componentes da parede celular e substâncias extrativas. Os componentes da parede celular são os membros estruturais da célula da madeira, e influenciam fortemente em suas propriedades físicas. As substâncias extrativas, como as resinas e gomas, estão presentes no interior nas células.

Os componentes da parede celular são carboidratos, que são α-celulose e hemicelulose, gerando polímeros essencialmente lineares (polissacarídeos), representando aproximadamente 75% dos constituintes orgânicos. Existe também um componente fenólico, que é a lignina. As pectinas estão presentes em menores quantidades.

As madeiras duras possuem mais celulose que as moles (45 e 41%) e menos lignina (22 e 28%). O total de hemicelulose é semelhante para ambos os tipos (30%) [14]. Maiores informações serão discutidas a respeito das substâncias acima citadas nos itens 3.5.1., 3.5.2., 3.5.3., 3.5.4. e 3.5.5.

2.5.1 α-Celulose

A α-celulose, mais comumente chamada de celulose, é o principal componente da parede celular, portanto, é o componente orgânico mais abundante na natureza. É um dos poucos compostos que possuem a mesma estrutura em relação à origem de sua fonte. Estruturalmente a celulose é o mais simples componente de parede celular: um polímero linear com monômero de glucose. O seu grau de polimerização é cerca de 15000. [13,14]

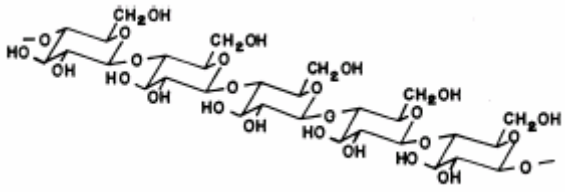


Figura 2.3 Estrutura química da celulose. [31]

2.5.2. Hemicelulose

A fração hemicelulósica representa aproximadamente 30% da massa total da parede celular, e é constituída por dois monômeros, a xilose e a manose. As substâncias hemicelulósicas constituintes das madeiras moles e duras são um pouco diferenciadas, sendo que a manose está mais presente nas madeiras moles. [14]

Elas podem ser encontradas na parede celular na forma de moléculas livres na matéria, e não em aglomerados, caso da celulose. Como conseqüência , a hemicelulose está mais presente à lignina, no estado amorfo. Isto pode ser atribuído à presença de muitos grupos laterais, o que dificulta a associação das moléculas que levam ao estado cristalino [14]. Além disso, a hemicelulose não é linear como a celulose e seu grau de polimerização é dez vezes menor. [13]

2.5.3 Lignina

A lignina, uma substância amorfa com temperatura de transição vítrea na faixa dos 165-175 ^{o}C, é um polímero fenólico, composto por três diferentes

monômeros. A proporção destes monômeros difere as madeiras moles das duras [14]. Os monômeros e estrutura cristalina da lignina não são completamente compreendidos, e as propriedades mecânicas deste compostos são consideravelmente menores que as celulósicas. [13]

2.5.4 Extratos

Os extratos em si têm pouca influência nas propriedades mecânicas da madeira, entretanto, podem indiretamente influênciá-las, devido a aumentar a gravidade específica e diminuir a umidade de equilíbrio das plantas. Isso afeta diretamente a resistência das fibras. Também são responsáveis pelas cores, cheiro, gosto e durabilidade da madeira [14]. Exemplos de extratos podem ser álcoois, terpenos, ácidos palmíticos e esteáricos (insolúveis em água), e outros [13].

2.5.5 Organização da Parede Celular

As paredes celulares são compostas por microfibrilas, que são lamelas discretas de 50 a 80 moléculas de celulose, alinhadas ao eixo fibroso, chamadas fibrilas elementares.

A figura 2.4 mostra uma seção longitudinal hipotética de uma fibrila elementar. Os elementos alongados representam as moléculas de celulose. As regiões com maior empacotamento são as regiões cristalinas (C), próximas a regiões amorfas (A), menos densas e ordenadas. As grandes moléculas tridimensionais representam a lignina, a hemicelulose e os extratos. As pequenas moléculas representam a água, presentes somente na região cristalina.

A figura 2.5 ilustra as moléculas de celulose na fase cristalina, cada um dos monômeros tem potencial para formação de três pontes de hidrogênio, que satisfazem a capacidade de ligação das moléculas. Duas delas são intermoleculares, entre celuloses adjacentes, e a terceira é intramolecular, entre duas glucoses da mesma molécula. Agentes alcalinos adicionados à

celulose atuam no sentido de quebrar as ligações intermoleculares, diminuindo a cristalinidade do ambiente.

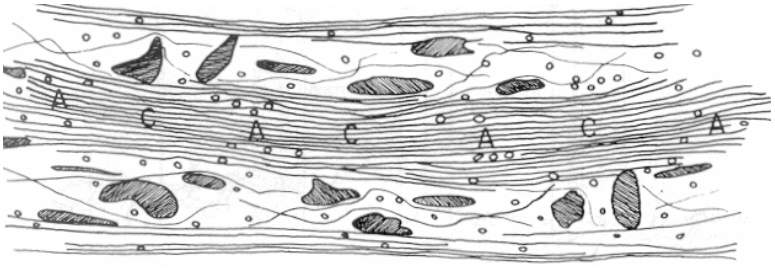


Figura 2.4 Seção longitudinal de um modelo de fibrila elementar mostrando as regiões cristalinas (C) e amorfas (A) de celulose e outros constituintes da parede celular [14].

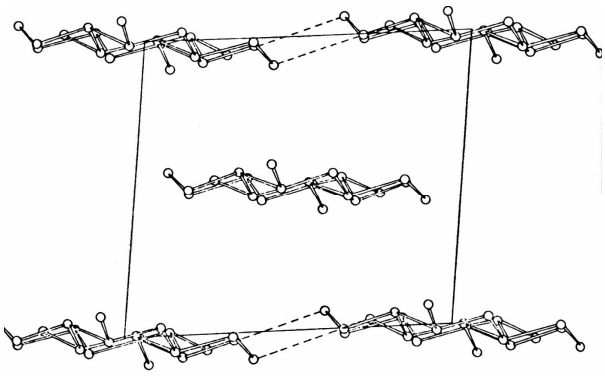


Figura 2.5 Vista das moléculas de celulose na região cristalina [14].

As microfibrilas são regularmente ordenadas, com espaços existentes entre elas. Estes espaços são aqueles disponíveis para acomodação das outras substâncias citadas anteriormente. A água é a principal responsável pela expansão e encolhimento da madeira, o que pode ser explicado pela acomodação das moléculas nos espaços disponíveis entre as fibrilas, e sua respectiva concentração na parede celular.

2.6 Influência de Tratamento das Fibras Celulósicas nas Propriedades Finais dos Compósitos

1991: Neste artigo [10], J. Felix e P. Gatenholm mostram que a adesão da matriz polimérica junto às fibras celulósicas modificadas com copolímero funcionalizado (polipropileno – anidrido maleico) causaram melhoria de suas propriedades mecânicas, se comparadas com compósitos produzidos com fibras não tratadas. Através de microscopia eletrônica de varredura constatou-se que a modificação melhorou também a dispersão e adesão das fibras. Utilizou-se FTIR para comprovação da modificação da fibra celulósica a partir da reação com o copolímero funcionalizado, com o respectivo conhecimento da natureza da adesão.

Neste trabalho, utilizou-se polipropileno como matriz, M_W (massa molar ponderal média) = 83600 g/mol, copolímero PP – anidrido maleico, M_W = 39000, com 6% em peso de MAH e fibras celulósicas provenientes de papel de filtro.

As fibras foram introduzidas em sistema de extração de impurezas com tolueno durante 24 horas e depois secas a 70 ^oC por mais um dia. Após esse processo, foram introduzidas em solução de 5% de copolímero graftzado com anidrido maleico por 5 minutos, depois do tratamento, passadas novamente pelo sistema de extração de solvente, visando eliminar o excesso do aditivo nas fibras, e posteriormente secas novamente, nas mesmas condições anteriores.

O compósito, com a adição da matriz polimérica, fibras e aditivo, foi produzido através de extrusora de mistura simples rosca, usando uma matriz de diâmetro de 15mm. O tempo de residência médio foi de 100s e a temperatura de trabalho 180 ^oC. Após granulação, as misturas foram injetadas a 180 ^oC formando-se corpos de prova em barra. Foram produzidos materiais com 10% e 40% de fibras, em peso, para as fibras modificadas com copolímero funcionalizado e sem modificação.

Observou-se que todas as propriedades mecânicas analisadas dos compósitos foram incrementadas significativamente com a adição das fibras

tratadas, o que indica melhora na adesão interfacial, gerando um material mais forte e dúctil, como se pode notar nas figuras 2.6 e 2.7.

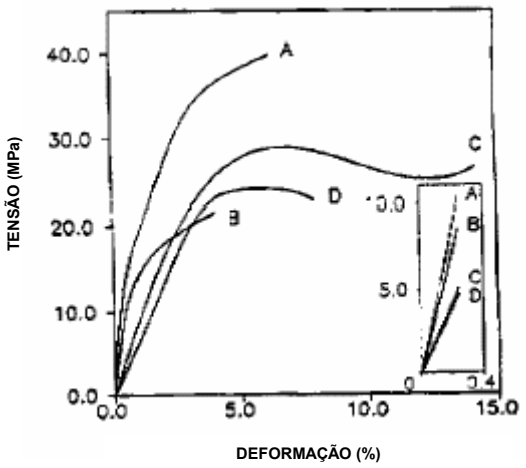
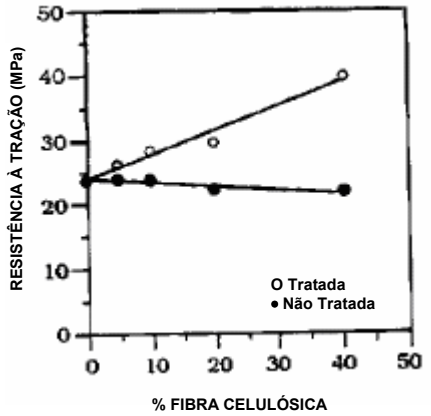
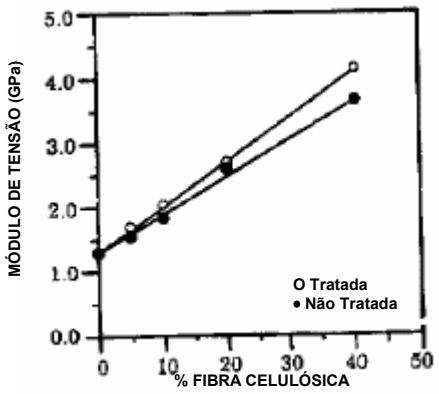


Figura 2.6 Curva Tensão x Deformação para: (A) fibras tratadas, 40% em peso (B) fibras não-tratadas, 40% em peso (C) fibras tratadas, 10% em peso, (D) fibras não-tratadas, 10% em peso.

(A)





(B)

Figura 2.7 Influência da percentagem das fibras celulósicas tratadas e não tratadas para (A) Resistência à tração e (B) módulo de tensão.

Em relação às propriedades interfaciais, que foram constatadas através de microscopia eletrônica de varredura, para compósitos com 20% de fibras celulósicas, observou-se que as fibras não tratadas tendem a aglomerar e tornando-se não igualmente distribuída na matriz polimérica, e para as fibras tratadas ocorre uma melhor dispersão.

O estudo também mostrou a baixa molhabilidade das fibra não tratadas quando as mesmas são utilizadas. Isso ocorre devido à alta diferença de

energia entre a superfície da fibra e da matriz polimérica. Quando tratadas, a energia da fibra é abaixada a níveis muito próximos da energia da matriz, melhorando sua molhabilidade.

O tratamento das fibras com MAH-PP fornecem ligações covalentes à interface, permitindo cristalização segmentada e acoplamento coesivo entre a matriz e a fibra.

A natureza da adesão foi investigada com o auxílio de FTIR, com a caracterização do copolímero funcionalizado, com os picos característicos a 1717 cm^{-1} para a forma dimérica de uma ácido dicarboxílico, e os pequenos picos a 1786 cm^{-1} e 1862 cm^{-1}, característicos de anidrido cíclico. Com a finalidade de observar a diferença de reatividade, analisaram-se fibras tratadas com copolímeros incorporados como recebido e fibras tratadas com copolímeros ativados. Assim, notou-se que as fibras tratadas com copolímeros não aditivados apresentou pico em 1739 cm^{-1} e com copolímeros aditivados em 1746 cm^{-1}. Isto sugere o aparecimento de algumas espécies nos dois tipos de fibras tratadas, que são mais abundantes nas fibras com copolímero ativado, resultando em melhor adesão interfacial. Os autores também sugeriram um mecanismo para a reação entre a matriz e as fibras, resultando nesta melhor adesão interfacial, conforme figura 2.8.

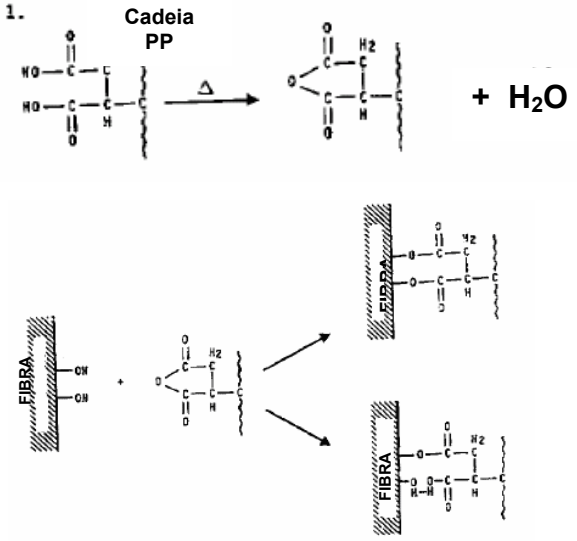


Figura 2.8 Mecanismo proposto para as reações entre a fibra celulósica e a matriz polimérica.

Desta forma, provou-se que a adição do copolímero graftzado melhorou radicalmente a compatibilidade entre a matriz e as fibras, devido à formação de ligações covalentes e pontes de hidrogênio na região interfacial, favorecendo o aparecimento de melhor adesão entre as fases.

1995: J. George, S. S. Bhagawan, N. Prabhakaran e S. Thomas [32] estudam, através deste trabalho, a incorporação de fibras de folhas de abacaxi em PEBD. Foram realizadas mistura em solução e através de material fundido. Durante estes procedimentos, compararam-se às velocidades, tempo e temperatura de processamento, determinando-se condições ótimas para tal. Também foram estudadas as influências da carga de fibras, de seu comprimento e da orientação das mesmas em relação às propriedades mecânicas do compósito, e verificadas através de microscopia eletrônica de varredura.

Neste trabalho, utilizou-se PEBD (MFI = 40g/10min) e fibras de folhas de abacaxi, isentas de impurezas, cortadas em 2, 6 e 10 mm. Os compósitos gerados em solução foram obtidos adicionando-se a fibra (30% em peso) a uma massa viscosa de PEBD em tolueno. A obtenção dessa massa viscosa é realizada através da geração de PEBD fundido, com posterior adição do solvente. Após agitação, o tolueno é evaporado. Já os compósitos fundidos foram obtidos através da simples adição da fibra à massa fundida. Ambos os compósitos foram extrudados a 120 ^{o}C em injetora manual simples rosca. Os fios extrudados foram alinhados lado a lado a fim de obter-se placas com orientação definida, e posteriormente prensadas também a 120 ^{o}C. Para obtenção das placas com orientação aleatória, injetou-se o material obtido na preparação diretamente em moldes.

Para determinação das características ótimas de mistura, uma série de compósitos foram feitos variando-se a velocidade do rotor, tempo de mistura e temperatura, que foram definidas a 60rpm, 6 min e 130 ^{o}C.

Após preparação dos compósitos em solução e em meio fundido, os mesmos foram analisados em relação as seguintes propriedades mecânicas, conforme dados apresentados na tabela 2.7.

Tabela 2.7 Variação das propriedades de tensão dos compósitos orientados aleatoriamente.

Compósito em meio fundido				**Compósito em solução**			
% Fibra (%peso)	Tensão (MPa)	Módulo Young (MPa)	Alonga-mento (%)	% Fibra (%peso)	Tensão (MPa)	Módulo Young (MPa)	Alonga-mento (%)
0	9,2	115	130	*0*	8,5	130	110
10	8,6	138	34	*10*	10,2	218	24
20	10,6	310	10	*20*	11,4	366	12
30	13,7	503	7	*30*	13,0	570	6

Observou-se que fibras dos compósitos em solução são de maior tamanho que as obtidas em meio fundido (70% das fibras estão entre 2 e 4mm, mas em solução encontra-se 5% com tamanhos acima de 6mm), o que influenciou diretamente nos valores do Módulo de Young dos materiais. Isto porque aquelas obtidas em meio fundido necessitaram de mais torque no processo de mistura, o que levou a maior dano e quebra das fibras.

Analisou-se também a influência do tamanho das fibras nos compósitos com 30% de carga, segundo tabela 2.8.

Tabela 2.8 Variação das propriedades mecânicas em compósitos produzidos em solução com fibras orientadas unidirecionalmente em função do tamanho da fibra.

Tamanho da Fibra (mm)	Tensão (MPa)	Módulo Young (MPa)	Alongamento (%)
0	8,5	130	100
2	19,7	932	4
6	22,5	1095	7
10	23,4	1100	7

Observou-se que, nas condições do experimento, o tamanho ótimo de fibra ótimo foi de 6mm, visto que as propriedades mecânicas não variaram

muito em 10mm. A extrusão do compósito com fibras de 10mm foi difícil, o que reforça valor obtido para o tamanho ótimo da fibra. Os compósitos unidirecionalmente orientados mostraram melhores propriedades mecânicas que os aleatoriamente orientados.

O efeito da carga de fibras foi analisado através da determinação das propriedades mecânicas do compósito, com tamanho de fibras igual a 6mm e orientação longitudinal, conforme apresentado na tabela 2.9.

Tabela 2.9 Efeito da percentagem de fibras nas propriedades do compósito obtido em solução.

% Fibra (% peso)	Tensão (MPa)	Módulo Young (MPa)	Alonga-mento (%)	Rasgo (kN/m)	Dureza (Shore -D)	Deformação Permanente em Tração (%)	Densi-dade (g/cm^3)
0	8,5	130	110	63	45	166	0,90
10	16,3	610	11	72	55	2	0,95
20	19,8	720-900	9	81	60	2	0,99
30	22,5	1092-1100	4	91	65	1	1,03

Tendo em vista os dados acima, verificou-se incremento significativo em todas as propriedades mecânicas avaliadas, com exceção da tensão, onde haveria decréscimo, pelo enrijecimento do material em função do aumento da carga de fibras.

Os compósitos também mostraram boa reciclabilidade, pois não sofreram alterações significativas em suas propriedades até a terceira extrusão repetida, a 120 ^{o}C, tamanho de fibras 6mm e 20% de carga, conforme tabela 2.10.

Tabela 2.10 Efeito de repetidas extrusões nas propriedades de compósitos em solução.

Extrusão	Tensão (MPa)	Módulo Young (MPa)	Alongamento (%)
1	19,8	720	9
2	19,9	775	10
3	19,1	710	11
4	17,9	625	12
5	16,7	530	14

1996: Através deste trabalho [33], K. Joseph, S. Thomas e C. Pavithran mostraram a influência de tratamento de fibras celulósicas para melhoria das propriedades mecânicas, além de discutir diferentes formas para este tratamento químico, realizados com hidróxido de sódio, peróxido de benzoíla e dicumila, isocianatos, cardanol e permanganato, e suas conseqüências na adesão interfacial do compósito.

Os materiais utilizados neste estudo foram fibras de sisal (85 – 88% celulose, com 2 a 10mm) , PEBD (d = 0,916 g/cm^3 e MFI = 40g/10min) e reagente cardanol, peróxido de benzoíla e dicumila, isocianatos, cardanol e permanganato, além de hidróxido de sódio, todos eles com graus de pureza para análise.

Basicamente, as fibras de sisal foram imersas em soluções com os reagentes, com tempos variando de acordo com sua característica química. Após reação, as mesmas foram secas no ambiente, por convexão.

Os compósitos foram obtidos por mistura em solução, conforme descrito em [17]. Os componentes foram misturados manualmente, durante 10 min, a 110 ^{o}C, obtendo-se compósitos com 10%, 20% e 30% em peso em relação às fibras. Após este procedimento, a mistura foi seca em estufa a 70 ^{o}C , durante duas horas, visando eliminação de solvente.

Após esta compostagem em solução, foram obtidas chapas com orientação de fibras aleatórias com a injeção do compósito. Para obtenção de

chapas com fibras orientadas, foram obtidas as chapas, alinhando-se os extrudados, e prensando-se novamente com ação de temperatura.

Através dos tratamentos realizados, observou-se incremento nas propriedades mecânicas dos compósitos, de acordo com as tabelas 2.11, 2.12 e 2.13:

Tabela 2.11 Propriedades mecânicas obtidas para os compósitos com fibras tratadas em meio alcalino e com isocianato, e comparativo com fibras não tratadas.

Compósitos	Resistência à Tensão (MPa)	Módulo de Tensão (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Não tratado	31,12 ± 0,15	3086 ± 0,19	2 ± 0,12
Alcalino	34,27 ± 0,19	3328 ± 0,18	1 ± 0,11
Isocianato	41,50 ± 0,20	4066 ± 0,18	4 ± 0,12

Tabela 2.12 Propriedades mecânicas obtidas para os compósitos com fibras tratadas com peróxido de benzoíla e dicumila, e comparativo com fibras não tratadas.

Compósito	Resistência à Tensão (MPa)		Módulo de Tensão (MPa)		Alongamento na ruptura (%)	
	Unidirec.	Aleatório	Unidirec.	Aleatório	Unidirec.	Aleatório
Não tratado	31,12 ± 0,15	14,70 ± 0,46	3086 ± 0,19	781 ± 0,27	1 ± 0,12	7 ± 0,15
Perox. Benzoíla	40,90 ± 0,14	20,60 ± 0,18	4018 ± 0,17	1326 ± 0,34	3 ± 0,33	9 ± 0,10
Dicumila	41,80 ± 0,16	21,80 ± 0,70	4156 ± 0,17	1448 ± 0,18	4 ± 0,20	10 ± 0,12

Tabela 2.13 Propriedades mecânicas obtidas para os compósitos com fibras tratadas com permanganato de potássio, e comparativo com fibras não tratadas.

Compósito	Resistência à Tensão (MPa)		Módulo de Tensão (MPa)		Alongamento na ruptura (%)	
	Unidirec.	Aleatório	Unidirec.	Aleatório	Unidirec.	Aleatório
Não tratado	31,20 ± 0,16	14,70 ± 0,46	3086 ± 0,19	781 ± 0,27	2 ± 0,12	7 ± 0,15
Permanganato	38,80 ± 0,18	19,80 ± 0,34	3816 ± 0,15	1264 ± 0,29	3 ± 0,14	8 ± 0,21

Conclui-se então, que todos os tratamentos realizados nas fibras celulósicas melhoram suas propriedades mecânicas, e de acordo com a necessidade da aplicação podem-se utilizar tipos de tratamento específicos para a realidade

requerida. O isocianato mostrou os melhores resultados, em aspectos gerais, para as propriedades mecânicas.

1998: J. George, S. S. Bhagawan e S. Thomas [34] mostraram através de estudo o efeito do ambiente sobre as propriedades de compósito de PEBD reforçados com fibras de folhas de abacaxi, modificadas com agentes de acoplamento (silanos, álcalis, isocianato e peróxidos).

Os materiais utilizados foram os mesmos citados por Joseph [32]. Os tratamentos para modificação das fibras foram:

- Álcalis: imersão em NaOH 0,5%, lavados e secos em estufa a 60 ^{o}C, durante 24 h,
- Silanos: fibra seca foi adicionada a silano 4% em CCl_4, durante refluxo 2 horas, a 78 ^{o}C,
- Isocianato (PMPPIC): imersão em solução de tolueno a 5% de isocianato durante 30 min, 50 ^{o}C,
- Peróxidos: Peróxido de dicumila (1%) e de benzoíla (0,5%) foram adicionados ao polímero fundido antes da mistura com as fibras.

Os compósitos foram preparados por técnicas de solução descritas em [17, 18]. Antes da mistura completa, o compósito foi colocado em uma bandeja e seco, para eliminação de solvente. O material isento da presença do solvente foi injetado em moldes na forma de discos de 20mm de diâmetro e 2,5mm de espessura, à temperatura de 125 ^{o}C.

Os corpos de prova foram imersos em água destilada, determinando-se a absorção de água. As amostras foram retiradas em tempos diferentes, e variou-se também a temperatura ambiente, em 28, 50 e 70 ^{o}C . Estes corpos foram então, caracterizados, objetivando-se determinar suas propriedades mecânicas a essas condições.

Analisando-se o efeito da quantidade de carga no compósito, observou-se que para os materiais analisados a quantidade de água absorvida aumentou de acordo com o aumento do percentual de fibra no compósito. Como a matriz polimérica é hidrofóbica, pode-se atribuir este fenômeno

exclusivamente a fibra hidrofílica, no qual as fibrilas absorvem a umidade presente. A figura 2.9 mostra esse comportamento.

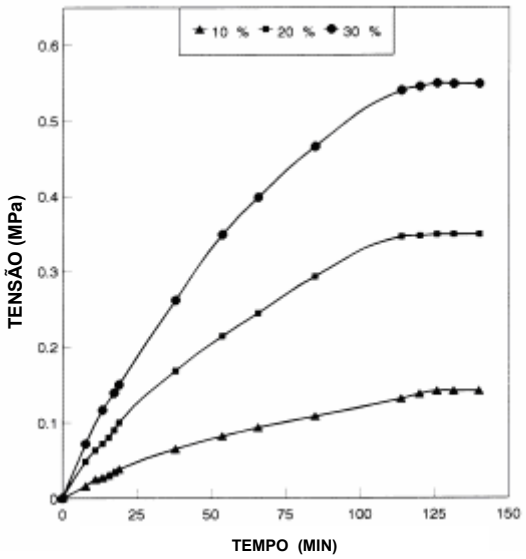


Figura 2.9 Absorção de água para diferentes concentrações de fibras no compósito.

Constatou-se que os tratamentos realizados nas fibras celulósicas melhoram a interface de compósitos com fibras celulósicas, tornando as fibras mais hidrofóbicas. Percebeu-se que os tratamentos foram efetivos, mas o decréscimo na absorção depende exclusivamente da natureza química do tratamento, das ligações geradas entre as interfaces. Notou-se que o tratamento com isocianato é o mais efetivo, devido ao grande número de interações tipo forças de Van der Waals geradas entre a fibra e a matriz, de acordo com figura 2.10.

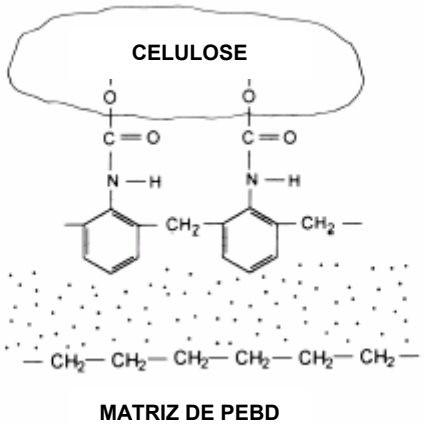


Figura 2.10 Reação na interface entre a fibra celulósica e a matriz polietileno.

Este fenômeno pode ser comprovado através de microscopia eletrônica de varredura, onde se percebe que a fibra tratada (b na figura 2.11) está mais dispersa na matriz polimérica, indicando forte adesão, fato que não ocorre para as fibras não tratadas (a na figura 2.11).

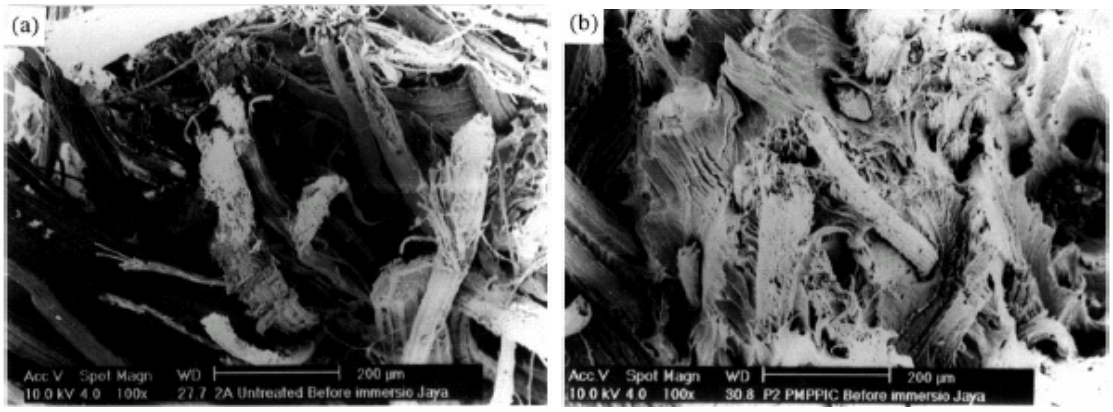


Figura 2.11 MEV para compósitos com (a) fibras não-tratadas e (b) fibras tratadas com isocianato.

Também foi determinada a influência do ambiente nas propriedades mecânicas. Corpos de prova expostos durante mais tempo à umidade sofreram rápida degradação, através da quebras das cadeias poliméricas. A figura 2.12 mostra que conforme se aumenta o tempo de ensaio, a tensão dos compósitos diminui, para todas as percentagens de fibra, o que comprova esse processo de degradação.

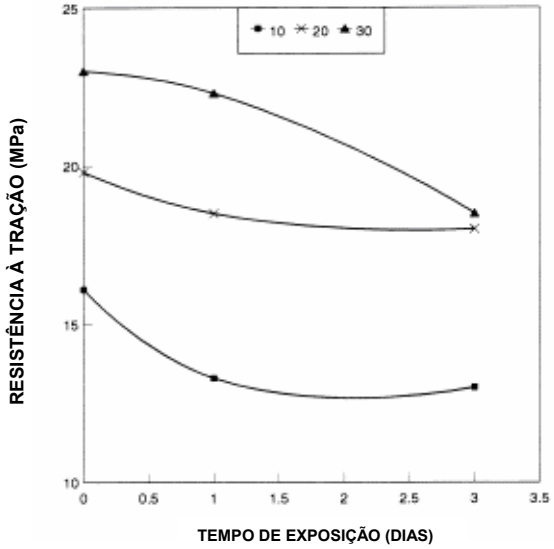


Figura 2.12 (A) Tensão em relação ao tempo de exposição, para diferentes cargas de fibras.

As outras propriedades mecânicas observadas também sofreram decréscimo em seus valores, conforme se aumentou o tempo de exposição. Isso ocorre porque a água interfere na ligação entre a matriz polimérica e a fibra, deixando-a fraca. Além disso, a absorção de água por ligações intermoleculares na fibra leva a deterioração das propriedades do compósito. Logo, esta degradação das propriedades está diretamente relacionada a problemas na interface matriz polimérica – fibra, pelos motivos acima citados.

Os dados obtidos neste trabalho para as propriedades mecânicas após exposição à água estão descritos na tabela 2.14.

Tabela 2.14 As propriedades mecânicas dos compósitos após exposição à água.

Compósitos	% Fibra	Antes da Imersão		Depois da Imersão por			
				1 dia		3 dias	
		Mód. Young (MPa)	Alongamen-to (%)	Mód. Young (MPa)	Alongamen-to (%)	Mód. Young (MPa)	Alongamen-to (%)
Não tratado	10	610	10,8	540	7,8	310	5,3
	20	800	9,2	700	5,1	520	4,3
	30	1100	4,0	980	4,2	700	3,2
NaOH	10	800	9,7	650	10,2	430	8,4
	20	1100	7,2	810	6,3	695	6,1
	30	1400	5,6	1250	4,8	900	3,8
PMPPIC	10	1200	7,5	1100	8,4	900	7,0
	20	1800	5,2	1600	6,3	1400	5,3
	30	2500	4,0	2300	4,6	1900	5,5
Silanos	10	860	7,3	680	8,1	560	8,4
	20	1500	6,0	900	6,6	600	5,9
	30	1900	5,2	1200	4,4	900	4,2
BPO	10	900	6,3	870	6,8	750	7,3
	20	1400	6,0	1280	5,8	1100	6,0
	30	1600	5,1	1560	5,3	1300	4,0
Dicumila	10	700	6,8	700	7,2	500	6,2
	20	1300	5,8	850	6,1	650	6,0
	30	1500	5,0	950	4,1	790	4,3

2.7 Avanços realizados a respeito do processamento e caracterização de polímeros reforçados com fibras celulósicas.

1999: C. Albano, J. Gonzalez, M. Ichazo e D. Kaiser [31] discutem o efeito de tratamento das fibras através de acetilação na degradação térmica de blendas de PP e poliolefinas.

Os materiais usados neste trabalho foram PP (MFI = 7g/10min), PEAD (MFI = 7,3g/10min) e EPR (MFI = 8g/min), copolímero funcionalizado com maleato de dietiela (6%) e peróxido de dicumila (0,05%), além das fibras de sisal tratadas e não-tratadas.

As fibras foram preparadas da seguinte maneira: cortadas em 10mm. Para as fibras não tratadas, foi feito lavagem e o material foi seco até peso constante a 70 ^{o}C. As fibras tratadas foram lavadas em imersão de solução alcalina de 18% de NaOH durante 1 horas, a temperatura ambiente. Após esta etapa, a fibra foi lavada, seca e acetilada, com imersão em ácido acético glacial, durante 1 hora e temperatura ambiente, com posterior imersão em anidrido acético, por 5 minutos. As fibras foram lavadas, filtradas e secas em estufa a 70 ^{o}C, durante 1 dia.

Os compósitos foram obtidos em extrusora dupla rosca co-rotativa, com entrada de fibra lateral, após completa fusão da matriz polimérica. A percentagem de fibra utilizada foi de 20%.

Termogramas foram obtidos para os diferentes compósitos, aquecidas à temperatura máxima de 773K, taxa de aquecimento de 10 ^{o}C/min, em atmosfera de nitrogênio. A figura 19 mostra as curvas de TG e DTG às fibras celulósicas não tratadas (a) e tratadas (b).

A curva DTG para a fibra não tratada mostra pico entre 60 ^{o}C e 100 ^{o}C, que é atribuído à umidade presente no material. Após este pico, a curva mostra dois passos de decomposição: o primeiro, a 310 ^{o}C, devido à despolimerização da hemicelulose, o segundo, a 365 ^{o}C, para a decomposição da celulose (perda de 65% em peso). No termograma obtido para as fibras acetiladas, não existe pico em 310 ^{o}C, referente à decomposição da

hemicelulose. Isso pode ser explicado devido à estabilização deste componente quando a fibra celulósica é exposta a acetilação. Assim, o maior passo de degradação ocorre a 385 ^{o}C, com 76% de perda de massa. Outro ponto importante é que a temperatura do segundo passo também aumenta, reforçando a idéia desta estabilização.

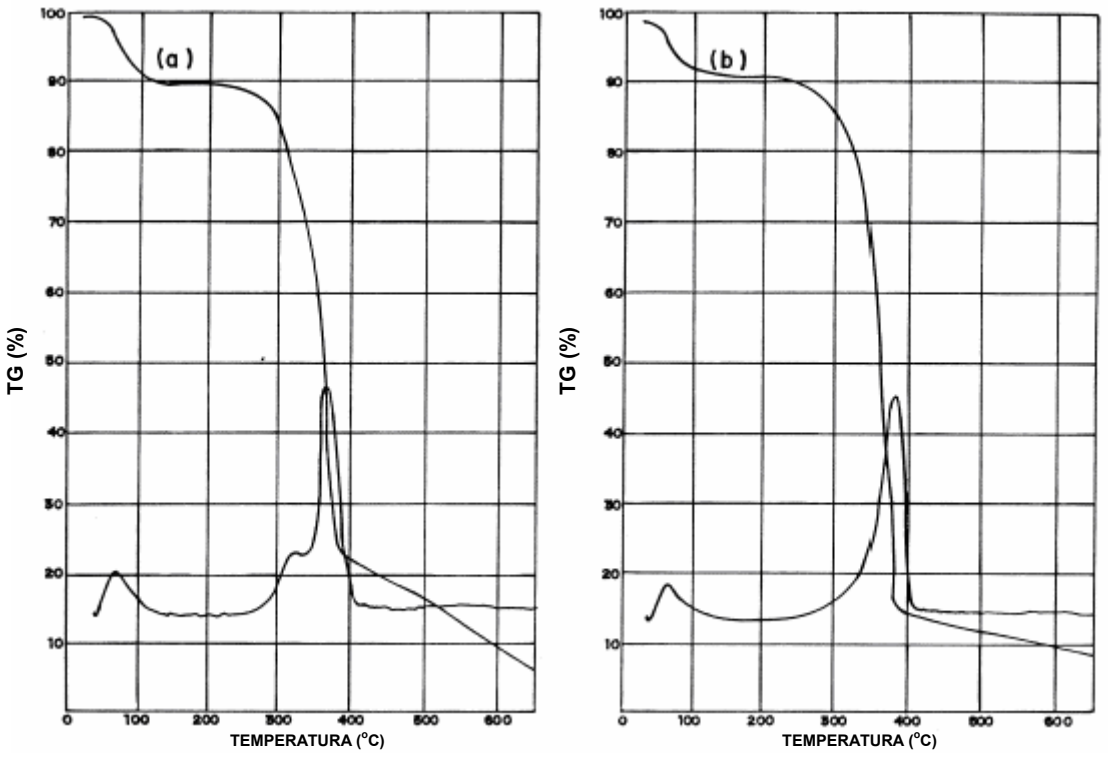


Figura 2.13 Termogramas obtidos para (a) fibra não tratada e (b) fibra tratada.

O mecanismo da acetilação está representada na figura 2.14. O hidróxido de sódio abandona os centros ocupados pelos grupos orgânicos (-R). Além disso, a reação com o ácido acético glacial transforma os centros oxigenados em hidroxilas.

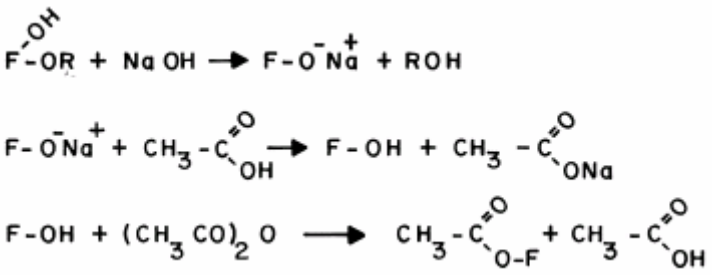
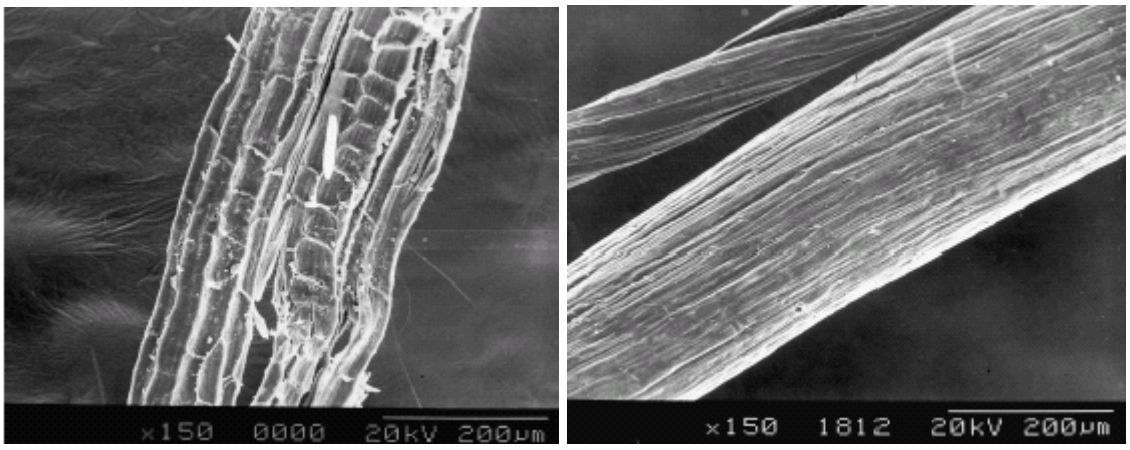


Figura 2.14 Modificação química na fibra de sisal devido a acetilação (F = fibra).

Para as diferentes fibras (tratadas e não tratadas) foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura. Constatou-se que ocorreu diminuição da espessura da fibra não acetilada para a acetilada, devido ao tratamento alcalino da acetilação, eliminando a lignina e extratos, além da maior presença de cavidades e reentrâncias regulares na fibra tratada, o que melhora intertratavamento físico da fibra com a matriz polimérica. A figura 2.15 ilustra as citadas microscopias.

(A) 

(B)

Figura 2.15 Micrografias realizadas em MEV para fibras de sisal (a) não tratadas e (b) tratadas.

Realizaram-se também termogramas para as blendas consideradas no estudo, na presença de fibras tratadas e não tratadas. Para a blenda PP/PEAD (80/20%) com EPR funcionalizado, os termogramas foram os seguintes, conforme figura 2.16.

Pode-se observar, através dos termogramas para as blendas com fibras, que para o termograma (a) para as fibras não tratadas ocorre em três fases, da mesma maneira do que ocorre com a fibra pura não tratada. Podemos dizer, então, que as fibras de sisal influenciam diretamente no mecanismo de decomposição da blenda polimérica. Este fato é constatado através do termograma para a blenda com a fibra tratada (b), com duas fases de decomposição, da mesma maneira para a fibra pura tratada.

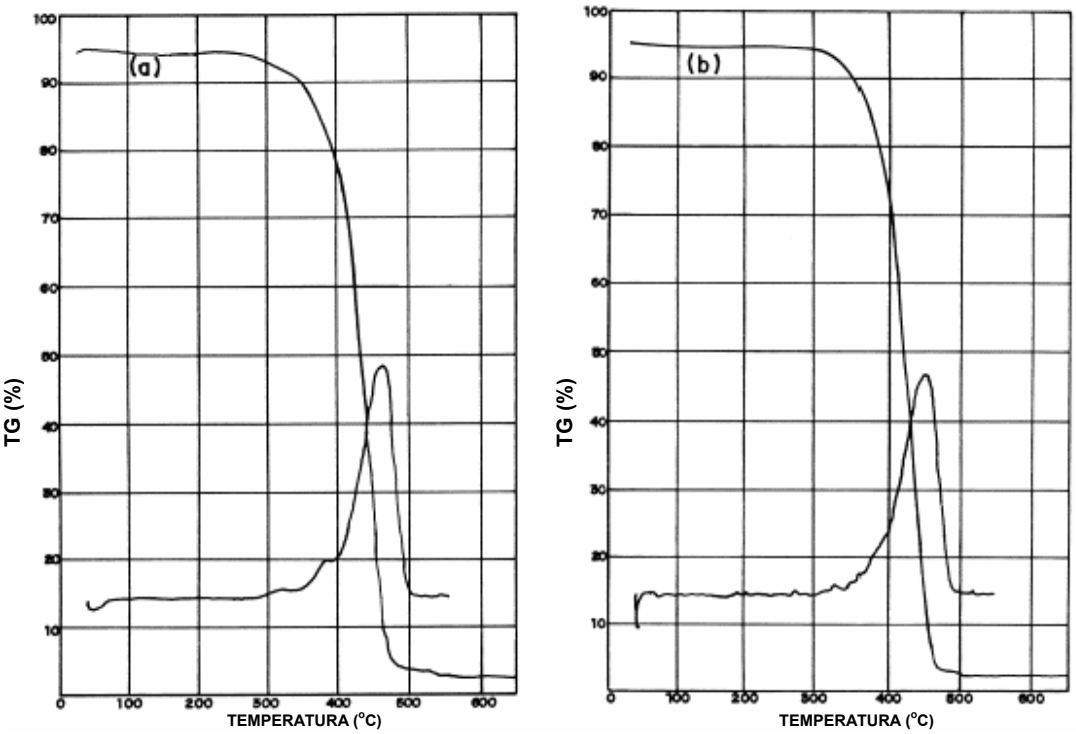


Figura 2.16 As curvas TG e DTG para a blenda PP/PEAD, com EPR funcionalizada, com fibras (a) não tratadas e (b) tratadas.

2003: B. Acha, M. Aranguren, N. Marcovich e M. Reboredo [9] mostraram as modificações realizadas em matriz poliéster através de aditivo base PMMA e fibras tratadas com anidrido alquenil succínico.

Os materiais utilizados foram poliéster, com ligações cruzadas com estireno, na proporção 60-40, acrílico, nas proporções de 3, 5, 8%, na função de agente modificante termoplástico.

A fibra celulósica utilizada era proveniente de eucalipto. Para conhecer os efeitos da esterificação, a mesma foi seca em estufa a vácuo até peso constante. Após este procedimento, foi imersa em solução de acetona (96 g/L) por 4 horas, sob refluxo, a temperatura de 56,5 ^{o}C. A fibra modificada foi então lavada com água destilada em abundância e seca novamente na estufa a vácuo até peso constante.

O compósito foi obtido no material fundido, misturando-se os elementos em um misturador tipo Brabender durante 1 hora. A massa viscosa foi utilizada para preencher moldes metálicos, com corpos de prova de diâmetro de

145mm e espessura de 3mm. A percentagem de fibra dos materiais foi de 40%, para as tratadas e não tratadas.

A modificação das fibras foi constatada através de espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier. O pico em torno de 2900 cm^{-1} mostra a ligação C-H, enquanto que a vibração correspondente ao grupo carbonila está em 1867 e 1784 cm^{-1}. Observa-se que o pico na região C-H aumenta, devido ao aparecimento das fibras, e da carbonila desaparece, devido à total esterificação. A figura 2.17 mostra este comportamento.

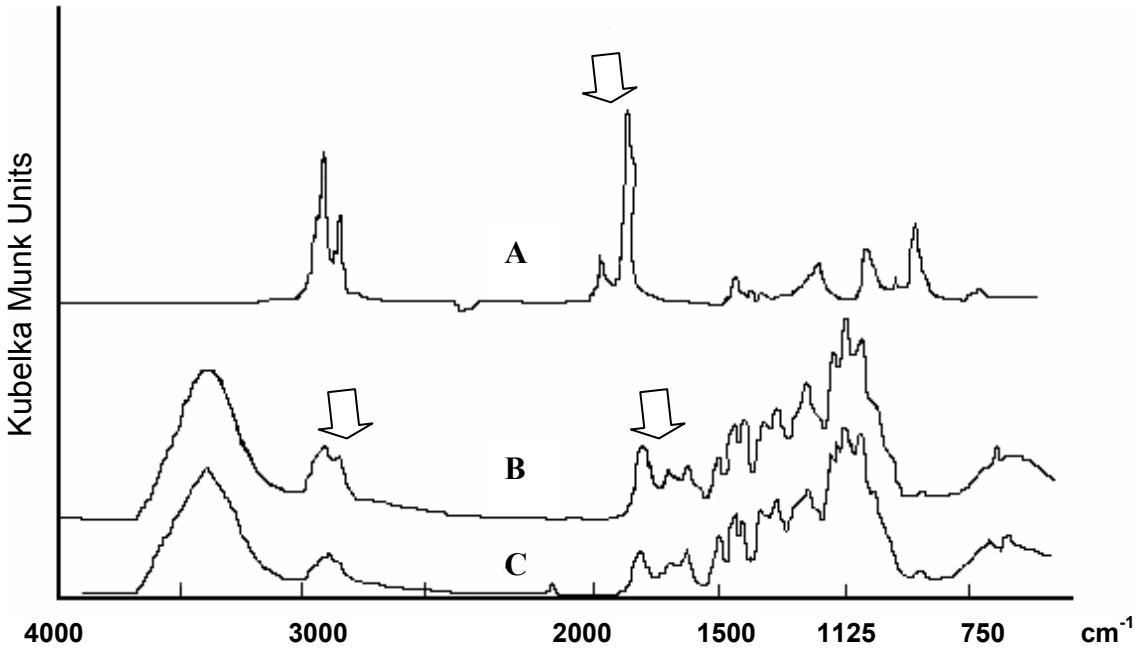


Figura 2.17 Espectros para (a) anidrido puro, (b) fibras não tratadas e (c) fibras tratadas.

A reação provável que ocorre na modificação das fibras durante a esterificação é a mostrada na figura 2.18.

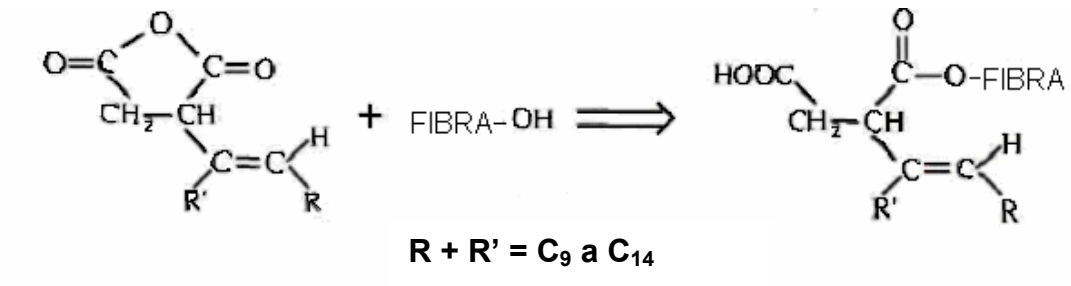


Figura 2.18 Esquema da reação provável entre a fibra celulósica e o anidrido alquenil succínico.

As propriedades mecânicas variaram de acordo com o tratamento utilizado, isso devido à complexidade dos sistemas (características de blendas e compósitos).

2003: FUNG, K. L., XING, X. S., LI, R. K. Y., TJONG, S. C., MAI, Y. W., [35] a fim de otimizar o processamento de resinas poliolefínicas com fibras de sisal desenvolveram método que diminui a degradação do sisal e aumenta produtividade do processo, aplicando o copolímero graftzado MAH-g-PP de maneira inovadora.

As fibras de sisal, já secas, foram impregnadas com o copolímero, através de sistema onde o material fundido, na saída da uma extrusora, era rebobinado através da entrada e saída da extrusora. Neste processo, o copolímero teve íntimo contato com a fibra de sisal. As temperaturas da extrusora utilizadas neste processo foram T_1 = 175 ^oC, T_2 = 170 ^oC, T_3 = 120 ^oC e T_1 = 100 ^oC, sendo que T_1 está mais próxima da matriz e T_4 mais próxima da entrada da alimentação. A figura 2.19 mostra uma micrografia do corte da impregnação da fibra de sisal pelo copolímero.

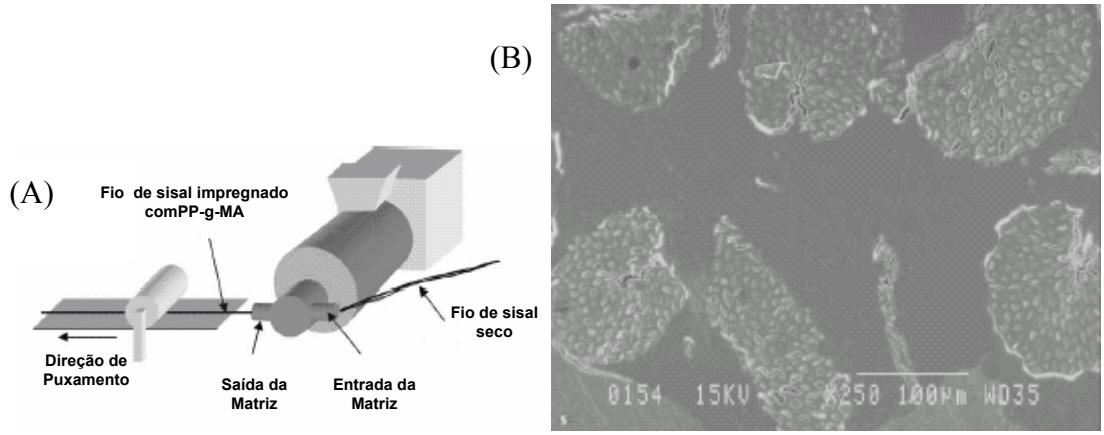


Figura 2.19 (A) Sistema de impregnação da fibra pelo copolímero graftzado e (B) Micrografia realizada em MEV para o corte da fibra de sisal impregnada.

O extrudado impregnado com copolímero graftzado foi cortado em pellets de 5mm de comprimento, e adicionado a matriz polimérica de polipropileno, a 10% em peso, com conseqüente homogeneização. Após

mistura, o material foi extrudado às mesmas temperaturas, e os peletes resultantes desta operação foram injetados em corpos de prova de barra de tensão, segundo ASTM. Nesta segunda extrusão, utilizou-se dois conjuntos de temperaturas, uma situação à baixa temperatura (aproximadamente 180 ^{o}C) e outra à alta temperatura (aproximadamente 210 ^{o}C).

A estabilidade das fibras de sisal durante processamento é a maior preocupação. Assim, realizou-se caracterização termogravimétrica para checar degradação durante o processo produtivo, em dois tipos de atmosfera: (a) inerte e (b) inerte + presença de oxigênio. Observou-se presença de dois picos de degradação, conforme previsto por Albano [31], um referente a hemicelulose e outro a celulose. Na atmosfera não inerte, a degradação ocorreu de forma mais acelerada, as temperaturas (A* e B*) são mais baixas em relação às obtidas em atmosfera inerte, o que confirma esta observação, conforme figura 2.20.

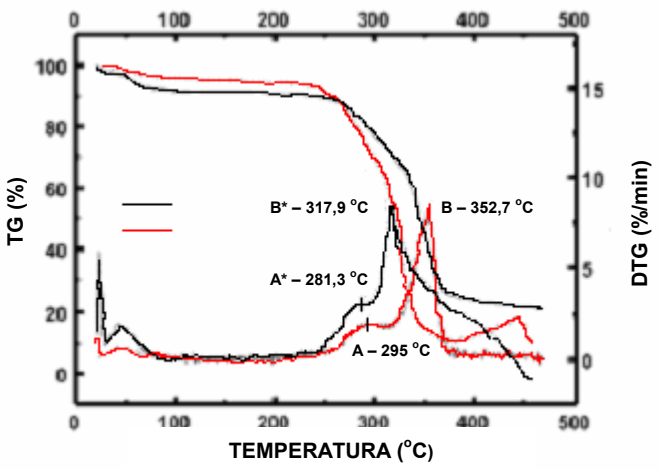


Figura 2.20 Curva TG e DTG para fibras não tratadas sob atmosfera inerte e não inerte.

As propriedades mecânicas foram medidas para os compósitos processados nas temperaturas de 180 e 210 ^{o}C. Observou-se que para a temperatura mais baixa esta propriedade foi ligeiramente maior do que para a mais alta, além de produzir compósitos com melhor aspecto visual e sem odor. Comparando-se com compósitos sem impregnação, os compósitos impregnados com copolímero graftzado apresentaram valores 150% maior em relação ao módulo

de Young do material, isto devido ao aumento da adesão interfacial entre a matriz polimérica e a fibra. A figura 2.21 mostra este fenômeno.

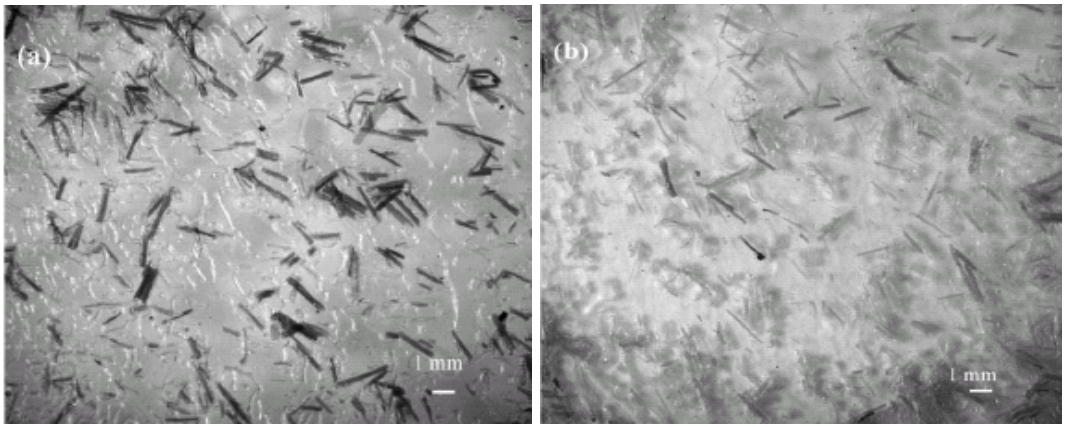


Figura 2.21 Micrografias mostram a degradação (ligada à coloração escura) das fibras de sisal na matriz polimérica à (a) 210^{o}C (b) 180^{o}C.

2004: A. Bledzki e O. Faruk [36] observaram a fluência e propriedades de impacto para compósitos fibra celulósica – polipropileno, em função da temperatura e umidade do ambiente.

Os materiais utilizados foram PP, copolímero graftzado com anidrido maleico e fibras celulósicas de madeiras duras.

Os compostos foram preparados através da mistura da matriz polimérica, do agente compatibilizante e das fibras, previamente secas em estufa, em misturador tipo Henschel, em diferentes percentagens de fibra (40, 50% e 60%). A concentração do agente compatibilizante utilizada foi de 5%. Os grânulos produzidos foram secos antes de serem injetados em corpos de prova, à temperatura de 150-180 ^{o}C e temperatura do molde de 80-90 ^{o}C.

As propriedades mecânicas foram avaliadas em sala com controle de umidade de ambiente, normalmente a 50% de umidade, sob temperatura ambiente.

Observou-se então, neste estudo, que o módulo de fluência cresceu com o tratamento aplicado às fibras, devido à maximização das interações na interface matriz polimérica – fibras, e que o módulo de fluência e sua respectiva força diminuem com o aumento da temperatura.

2004: B. Li e J. He [37] estudaram propriedades mecânicas, retardância à chama e degradação térmica de compósitos de PELBD – fibras celulósicas. Foram utilizados PELBD, fibra de madeira, copolímero graftzado com anidrido maleico em PE, e retardantes de chama polifostato de amônio, pentaeritrol e fosfato de melamina.

As amostras foram homogeneizadas em moinho de dois rolos, em uma temperatura de 145-150 ^{o}C por 15 minutos, e depois prensados em chapas e uma máquina de cura (prensa) a 150 ^{o}C por 2 minutos. Foram medidas propriedades mecânicas, como tensão e impacto Izod, índice de oxigênio (LOI) e feito análise termogravimétrica.

As observações finais deste trabalho foram:

- O copolímero graftzado melhora as propriedades mecânicas dos compósitos formados,
- Os retardantes de chama afetaram significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos,
- Por outro lado, foi comprovado por análise termogravimétrica que os retardantes de chama retardaram os processos degradativos a altas temperaturas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Para este trabalho foram utilizados o compósito PE/Al (fornecedor: Mercoplás Ind. de Materiais Plásticos), pó de madeira (Pinhopó) e polímero graftzado Fuzabond MB226D (DuPont).

As propriedades do compósito PE/Al (80% PEBD, 20% alumínio) estão demonstradas na tabela 2.4.

As características do pó de madeira utilizado neste trabalho estão descritas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 Características do pó de madeira. [38]

Propriedade	Valor
Teor máximo de umidade (%)	7
Densidade Aparente (g/cm^3)	0,2504
Teor de Cinzas (%)	0,34
Teor de Silício – SiO_2 (%)	< 0,03
pH do extrato (água 6,2)	5,0

Neste trabalho empregou-se pó de madeira com diferentes tamanhos de partícula, sendo 40, 60 e 100 mesh.

As propriedades do DuPont Fusabond E MB226D seguem descritos na tabela 3.2. Este produto é um polietileno linear de baixa densidade quimicamente modificado, agindo como compatibilizante e agente de acoplamento para compostos com aditivos retardantes de chama não halogenados como alumina trihidratada ou o hidróxido de magnésio.

Tabela 3.2 Características do Fusabond E MB226D [39].

Propriedade	**Valor**	**Teste ASTM**
Resina Base LLDPE		
Densidade (g/cm^3)	0,93	D792
Teor de Anidrido Maleico	alto	FTIR
Índice de fluidez (g/10min)	1,5	D1238
Ponto de Fusão(^oC)	122	D3418

3.2 Métodos

3.2.1 Equipamentos utilizados no Processamento dos Compósitos

Neste trabalho, foram utilizadas duas extrusoras para obtenção dos compósitos. A primeira é uma extrusora simples rosca, com rotação média de 70 rpm, de L/D = 26, com três regiões de aquecimento, sendo T_1 = 170^{o}C, T_2 = 150^{o}C e T3 = 170^{o}C, e temperatura média de 160 ^{o}C. Esta foi utilizada para homogeneização do aditivo Fusabond com a matriz polimérica.

Após mistura com as fibras celulósicas, utilizou-se uma laminadora com simples rosca de médio cisalhamento, com rotação média de 350 rpm, L/D = 13, com três regiões de aquecimento, sendo T_1 = 170^{o}C, T_2 = 150^{o}C e T3 = 170^{o}C, e temperatura média de 160 ^{o}C, matriz “flat die” com 4mm de espaçamento. O material laminado foi posteriormente colocado em prensa de placas e deixado resfriar até temperatura ambiente.

3.2.2 Preparação dos compósitos

A produção dos compósitos reforçados com fibras celulósicas foi realizada com as seguintes etapas:

3.2.2.1 Secagem das fibras celulósicas

As fibras de madeira de 40, 60 e 100 mesh foram deixadas 24 horas em estufa, a 110 ^{o}C. Esta secagem fez-se necessária para isentar as fibras celulósicas de umidade e garantir uma boa mistura e processabilidade destas fibras na matriz polimérica.

3.2.2.2 Obtenção dos compósitos

Os compósitos obtidos apresentavam 10, 20 e 30% de fibras celulósicas, variando-se o tamanho de fibras para as formulações. Foram obtidos seis compostos diferentes.

O aditivo Fusabond foi anteriormente misturado com a matriz polimérica de forma a melhorar sua homogeneização. As quantidades extrudadas foram de acordo com a necessidade para a formulação, tomando-se sempre como base para obtenção dos compósitos a quantidade de 30 kg.

Após primeira extrusão, de forma a gerar um aglutinado, a fibra seca foi colocada em container de 500L, misturando-se manualmente a matriz e a fibra.

As amostras obtidas estão discriminadas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 Composições dos compósitos obtidos.

		Composição (%) da Amostra					
Material		*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
PEBD/Al		87	77	87	87	67	80
Fusabond		3	3	3	3	3	-
Fibra celulósica	40 mesh	-	-	-	10	-	-
	60 mesh	-	-	10	-	-	-
	100 mesh	10	20	-	-	30	20

A partir dos materiais obtidos foram realizados ensaios para análise dos resultados em relação ao tamanho de partícula das fibras, em relação à porcentagem de fibras empregadas e em relação à adição de aditivo.

3.3 Análises realizadas

As análises realizadas neste estudo foram as seguintes:

3.3.1 Caracterização de Espectroscopia em Infravermelho (FTIR)

Os compósitos foram submetidos à espectroscopia no infravermelho de forma a observar a mudança química das fibras celulósicas a partir do aditivo empregado. Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro Nexus 4700 da Thermo Nicolet. O espectro foi obtido com 32 repetições, leitura de 4000 a 400 cm-1, e resolução igual a 1 cm^{-1}. As amostras foram solubilizadas em decalina e depositadas em uma placa para evaporação do solvente, com a conseqüente formação de um filme. Esta placa foi, então, submetida à análise.

3.3.2 Caracterização Térmica por Termogravimetria

O comportamento térmico de todos os compósitos foram investigados por termogravimetria utilizando-se um Hi-Res 2950 (TA Instruments) acoplado a um analisador térmico TA2000 (TA instruments). Os ensaios foram realizados com amostras entre 10,5 e 12,5 mg, em um suporte de alumina, utilizando-se atmosfera inerte de nitrogênio (N_2), a uma razão de 50 mL/min. A faixa de temperatura a partir da temperatura ambiente até 950 ^oC e a razão de aquecimento de 10 ^oC/min.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização por MEV foi realizada num Digital Scanning Microscope LEO STEROSCAN 440. As amostras foram metalizadas com ouro em um “sputter

coater” (plasma de argônio) da Balzers modelo SCD 50, e para o efeito “terra” das amostras utilizou-se recobrimento com tinta de prata.

3.3.4 Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica foi realizada através dos seguintes ensaios:

3.3.4.1 Ensaio de Tração

Os corpos de prova de tração foram confeccionados segundo a norma ASTM D 638-01 [40]. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios Instron Modelo 5569 nas seguintes condições:

Velocidade de teste: 5 mm / min

Célula de carga: 50 kN

Temperatura: 25 ± 2 ^{o}C

Foram testadas, em média, 10 amostras para cada ensaio.

3.3.4.2 Ensaio de Flexão

Os corpos de prova para flexão em três pontos foram confeccionados segundo a norma ASTM 790-00 [41]. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios Instron Modelo 5569 nas seguintes condições:

Velocidade de teste: 1,3 mm / min

Célula de carga: 50 kN

Temperatura: 25 ± 2 ^{o}C

Foram testadas, em média, 10 amostras para cada ensaio.

3.3.4.3 Ensaio de Impacto

Os corpos de provas para ensaio de impacto Izod entalhados foram confeccionados conforme norma ASTM D 256-00 [42]. Os ensaios foram

realizados em uma máquina de impacto Ceast Resil 25, com martelo de 2,75 J, instrumentado para ensaio tipo Izod, à temperatura de 25 ± 2 ^{o}C.

Foram testadas, em média, 10 amostras para cada ensaio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos através do processamento dos compósitos de PE/Al e fibras celulósicas serão apresentados no decorrer deste capítulo. A influência da porcentagem de fibras celulósicas, do tamanho de partícula da fibra empregada e da utilização de copolímero graftzado para modificação das fibras celulósicas foram estudadas de forma a correlacionar a estrutura dos compósitos e suas propriedades.

4.1 Produção dos Compostos

Observou-se que conforme se aumentava o teor de fibras celulósicas nos compostos a processabilidade dos mesmos diminuía, obtendo-se massas muito viscosas, de baixa fluidez, no interior das extrusoras. A presença do alumínio, carga na matriz polimérica, impediu que maiores concentrações de fibras celulósicas fossem misturadas aos compostos.

Quando esses altos teores foram adicionados notou-se que parte das fibras sofriam degradação térmica, devido ao contato direto com partes do canhão, o que gerou um cheiro característico de material levemente queimado. Após ajuste de temperaturas nas extrusoras, essa dificuldade foi contornada.

Apesar dos cuidados em utilizar-se matéria-prima seca, constatou-se que isso não foi possível, devido à porosidade encontrada nos materiais, principalmente para o lote obtido para o composto 1. Os dias que os materiais foram processados eram dias chuvosos, esse fato pode ter agregado um residual de umidade nas matérias primas utilizadas, apesar de todo o cuidado empregado, e um outro fator é que extrusora poderia estar levemente úmida no início do processo.

4.2 Influência da porcentagem de fibras celulósicas

Compostos com 10, 20 e 30% de fibras celulósicas, com tamanho de partícula de 100 mesh, foram obtidos e posteriormente submetidos às caracterizações mecânica e térmica, e também a eles foram realizados microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para cada um dos casos.

4.2.1 Caracterização Térmica

Os compostos foram submetidos à caracterização térmica para confirmação das concentrações de fibra celulósica, PEBD e alumínio nas amostras.
Para que esta análise seja completa, vale considerar a caracterização térmica realizada somente para as fibras celulósicas, para conclusão final das quantidades presentes nos compostos produzidos. As figuras 4.1 e 4.2 mostram o comportamento térmico para dois dos três tipos de fibras com diferentes tamanhos de partícula empregados neste estudo.

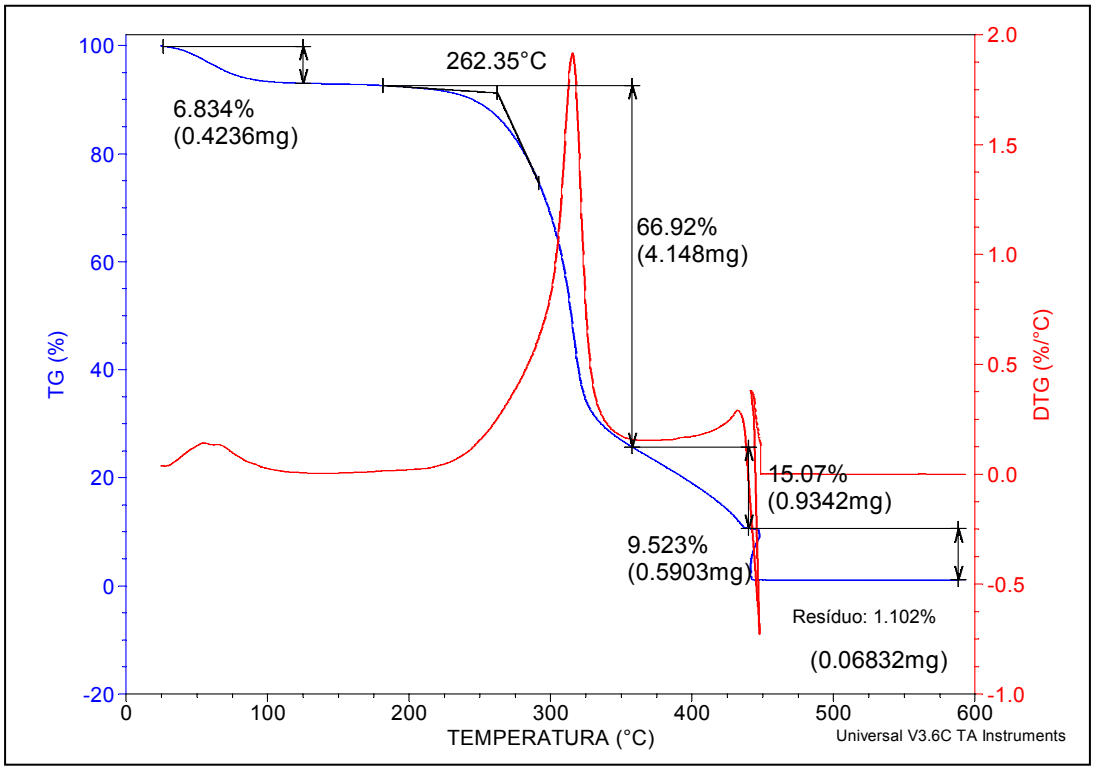


Figura 4.1 Curvas TG (—) e DTG (—) da fibra celulósica Pinhopó 100 mesh sob atmosfera dinâmica de O_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

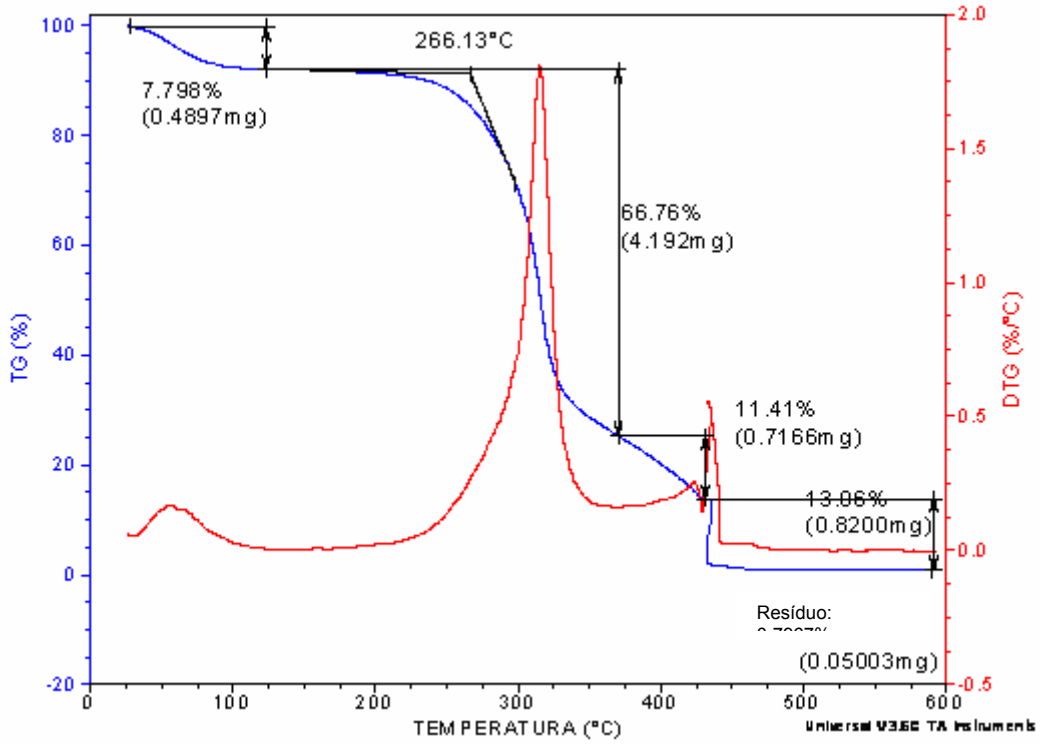


Figura 4.2. Curvas TG (——) e DTG (——) da fibra celulósica Pinhopó 40 mesh sob atmosfera dinâmica de O_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

Desta maneira, podemos constatar que as fibras celulósicas perdem em média 66,84% de seu peso durante o primeiro pico de sua degradação térmica, referente à decomposição da celulose. Assim, os resultados obtidos para os todos termogramas seguintes deverão ser corrigidos nesta ordem, de maneira a obter-se a quantidade de fibras celulósicas real para cada composto produzido, em todo o termograma. Em suma, o valor obtido no termograma para o primeiro pico da degradação representa apenas 66,84% dos teores de fibras nas amostras.

Também foi realizada caracterização térmica para a amostra 5, em quatro pontos do material, visando constatar a homogeneidade das placas obtidas. A amostra 5 foi escolhida pois é a que contém maior teor de fibras celulósicas em sua composição. Assim, uma placa obtida no processamento foi dividida em quatro quadrantes, e a cada um deles uma pequena amostra foi coletada, e posteriormente submetida a termogravimetria. As figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 demonstram as curvas térmicas obtidas para as amostras.

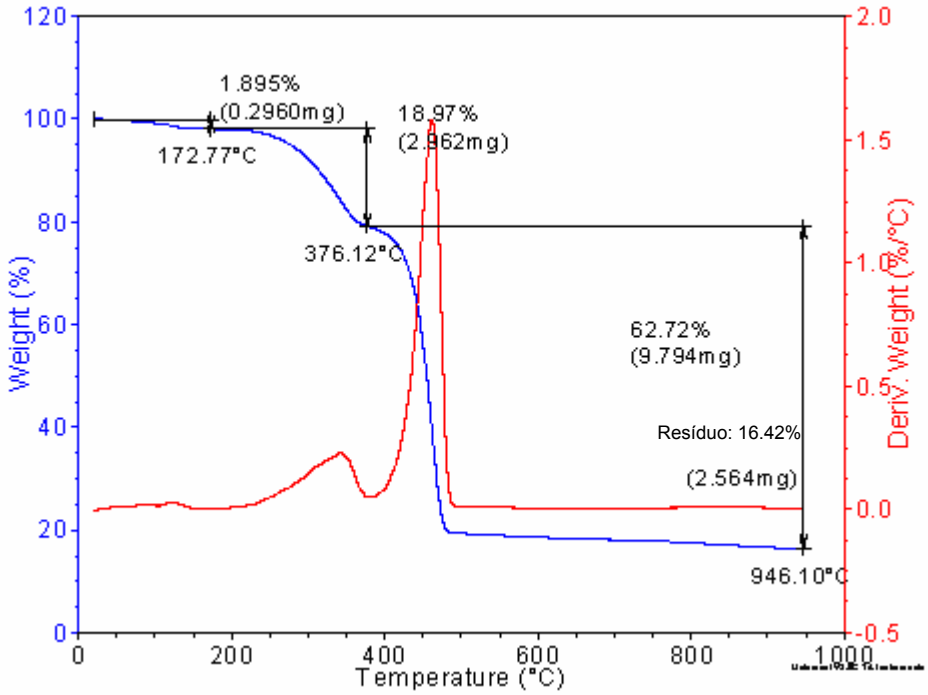


Figura 4.3 Curvas TG (—) e DTG (—) do quadrante 1 da amostra 5 sob atmosfera de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

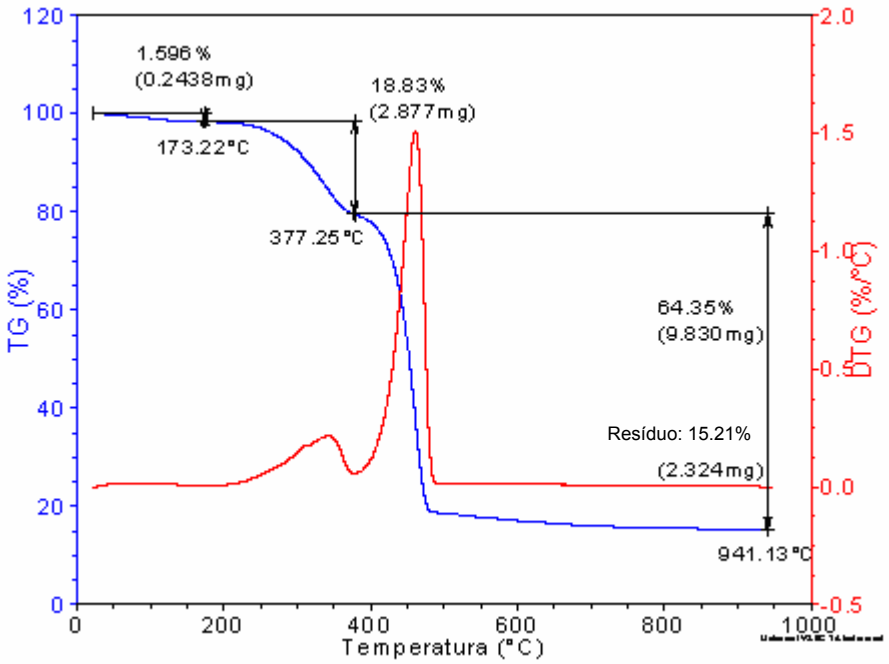


Figura 4.4 Curvas TG (—) e DTG (—) do quadrante 2 da amostra 5 sob atmosfera de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

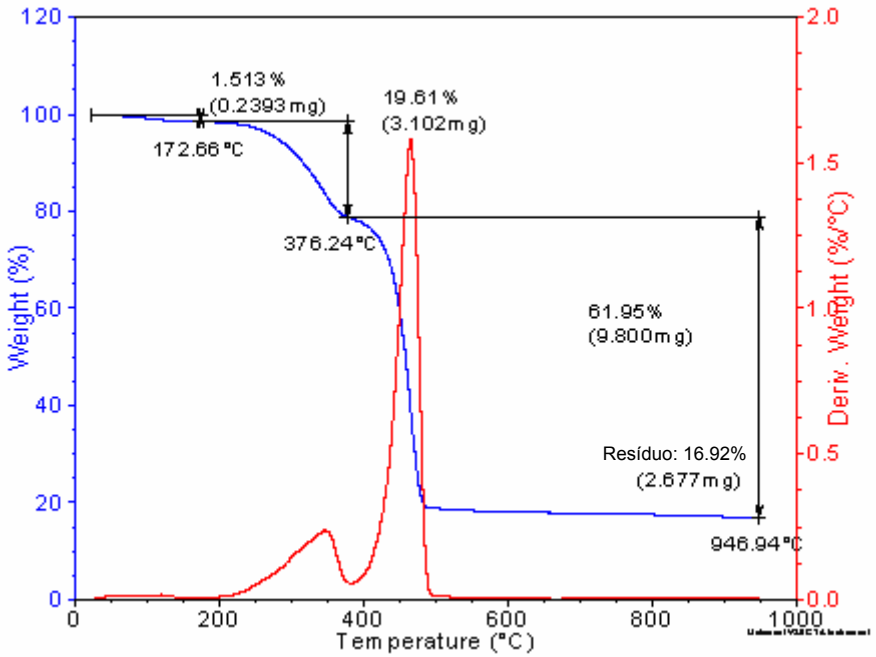


Figura 4.5 Curvas TG (—) e DTG (—) do quadrante 3 da amostra 5 sob atmosfera de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

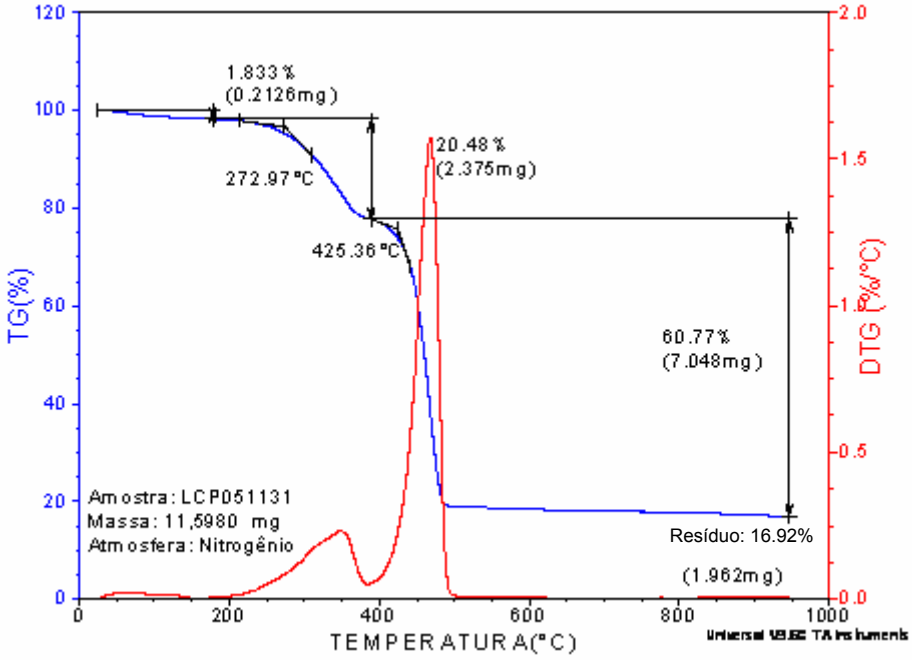


Figura 4.6 - Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 5 do CP4 sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

A tabela 4.1 resume os principais dados extraídos através da caracterização térmica realizada em diferentes quadrantes para a amostra 5.

Tabela 4.1 Resultados dos ensaios de Termogravimetria para a amostra 5.

Quadrante		Δm (%)	Δm (%)	Δm (%)	Resíduo (%)
Amostra 5	1	1,90	18,97	62,72	16,42
		25 – 172,8ºC	172,8 - 376,1ºC	376,1 – 946,1ºC	946,1ºC
	2	1,60	18,83	64,35	15,21
		25 – 173,2ºC	173,2 - 377,2ºC	377,2 – 941,1ºC	941,1ºC
	3	1,51	19,61	61,95	16,92
		25 – 172,7ºC	172,7 - 376,2ºC	376,2 – 946,9ºC	946,9ºC
	4	1,80	20,50	60,80	18,4
		25 – 173,0 ºC	173,0 - 376,4ºC	376,4 – 946,0ºC	946,0ºC

Pode-se observar que os teores encontrados para as amostras do material 5 foram muito semelhantes, o que indica uma boa homogeneidade presente no material. Também se conclui que a processabilidade foi eficiente e confiável, garantindo que o material obtido seja homogêneo, com propriedades constantes.

Assim, nas discussões a seguir, para outras caracterizações térmicas, somente uma amostra de cada material foi submetida a termogravimetria, a fim de comparação dos materiais obtidos

Realizou-se as curvas termogravimétricas para as amostras 1, 2 e 5 (com 10, 20 e 30% de fibras, respectivamente). A figura 4.7 mostra a curva termogravimétrica para a amostra 1.

De acordo com Albano [31], as fibras puras influem diretamente no comportamento térmico do composto obtido. Fibras não tratadas com copolímeros funcionalizados apresentam três fases de degradação, enquanto fibras tratadas apresentam duas. Assim, podemos perceber que a amostra 1 (com teóricos 10% de fibras celulósicas) possui três fases de decomposição, sendo que a curva de DTG mostra um pequeno pico da primeira fase, referente à despolimerização da hemicelulose (8,5%). O segundo pico, majoritário (73,1%), com temperatura de degradação térmica em 423^{o}C, é referente à decomposição da celulose e também das poliolefinas presentes no

material. O resíduo (18,4%) presente no final da análise é referente às quantidades de alumínio e de fibras celulósicas residuais.

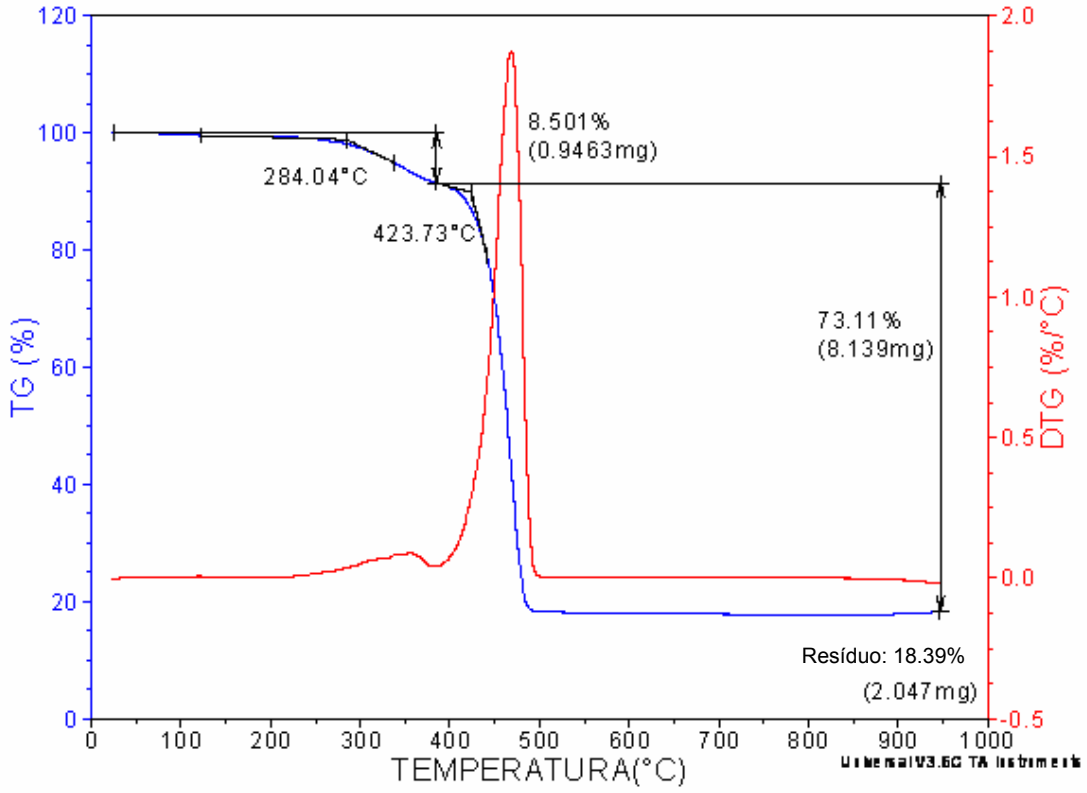


Figura 4.7 Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 1 (10% de fibras) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

Levando-se em consideração à correção discutida anteriormente, podemos concluir que a amostra analisada continha aproximadamente 12,7% de fibras celulósicas presentes no composto, o que é bastante razoável comparando-se com o teórico (10%).

Realizou-se também caracterização térmica para a amostras 2 (com 20% de fibras). A curva termogravimétrica é mostrada na figura 4.8.

Novamente observa-se comportamento semelhante à amostra anterior, porém o primeiro pico, referente à despolimerização da hemicelulose, é maior (16%). Isso ocorre devido à maior presença de fibras celulósicas na amostra. Aplicando-se a correção anteriormente discutida em relação à quantidade de fibras real do composto, chega-se a valores de 23,9%.

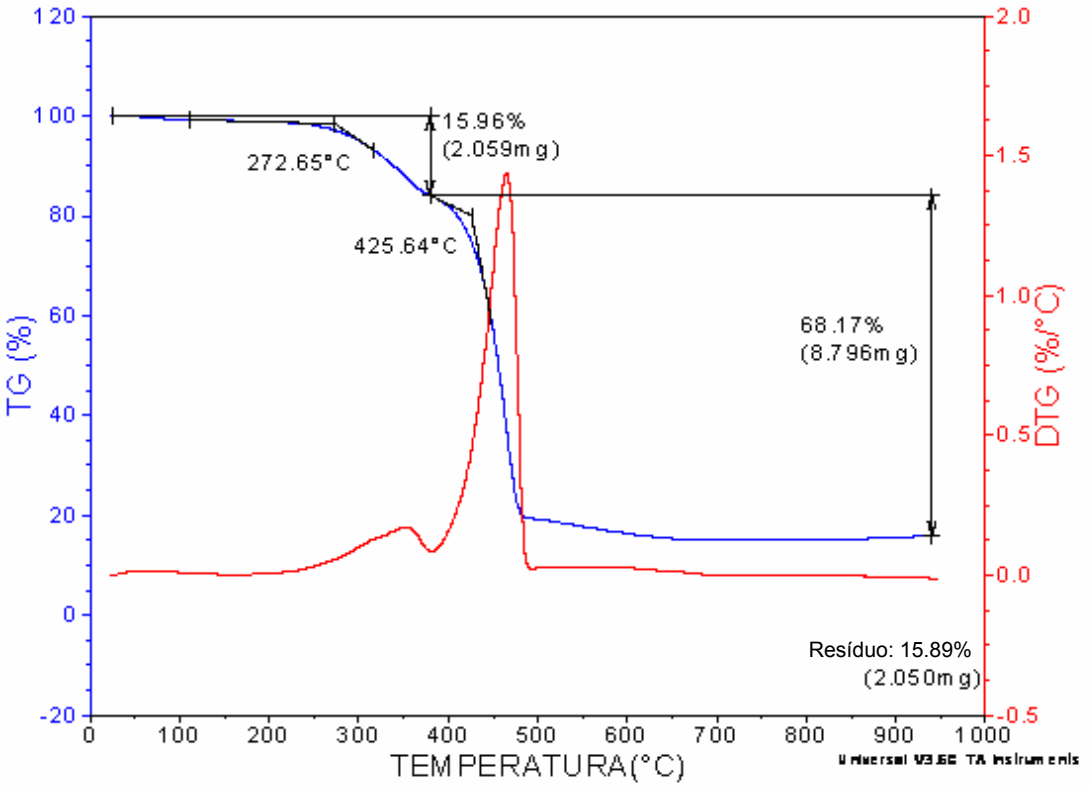


Figura 4.8 Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 2 (20% de fibras) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

A figura 4.9 mostra a caracterização térmica para a amostra 5, com 30% de fibras celulósicas.

Confirma-se o que foi discutido anteriormente: o primeiro pico, referente à despolimerização de celulose, é maior que nos termogramas anteriores, devido à maior presença de fibra celulósica (20,5%). Aplicando-se a correção discutida anteriormente, obtemos valores de 30,7% de fibras celulósicas nestes compostos produzidos.

Notou-se também que os valores obtidos nos termogramas para o segundo pico, referente à degradação das fibras e matriz polimérica, diminuem de acordo com o aumento da presença de fibras celulósicas, devido à degradação da matriz polimérica, que diminui de acordo com aumento da concentração das fibras celulósicas, de acordo com o esperado.

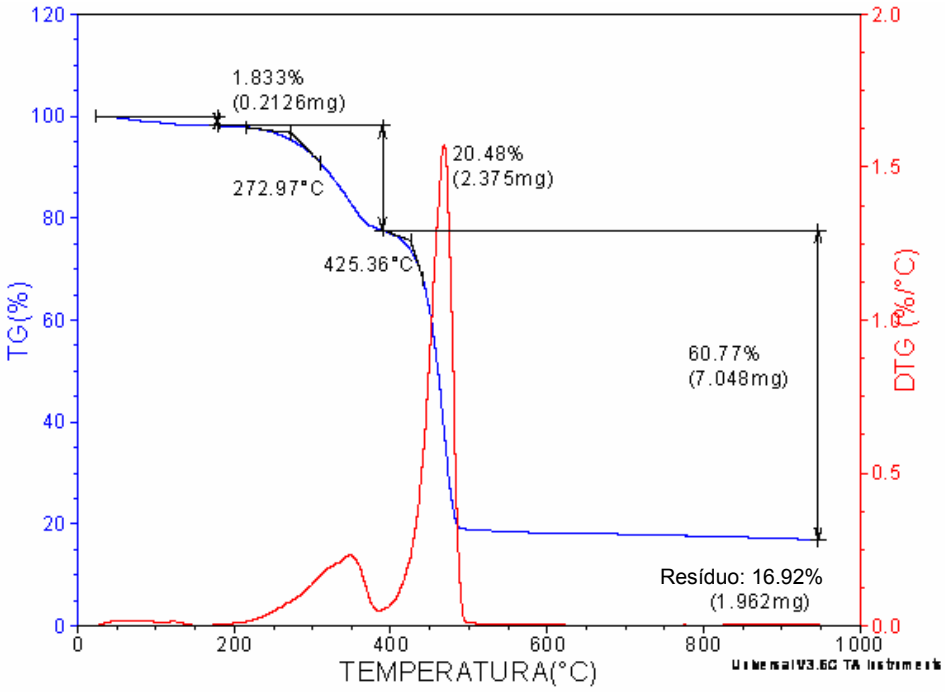


Figura 4.9 - Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 5 (30% fibras) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

4.2.2 Caracterização Mecânica

Foram realizados ensaios de tração, tensão e impacto Izod para as amostras citadas. Os resultados obtidos serão demonstrados e discutidos nos itens 4.2.2.1, 4.2.2.2 e 4.2.2.3.

4.2.2.1 Ensaio de Tração

A tabela 4.2 mostra os resultados obtidos para o ensaio de tração.

Tabela 4.2 Resultados obtidos por ensaio de tração para as amostras 1, 2 e 5.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Amostra 1 (10% fibras)	22,1 ± 0,4	4,32 ± 0,24
Amostra 2 (20% fibras)	28,0 ± 0,6	3,55 ± 0,21
Amostra 5 (30% fibras)	35,4 ± 0,5	2,42 ± 0,17

A figura 4.10 mostra os resultados da tabela 4.2.

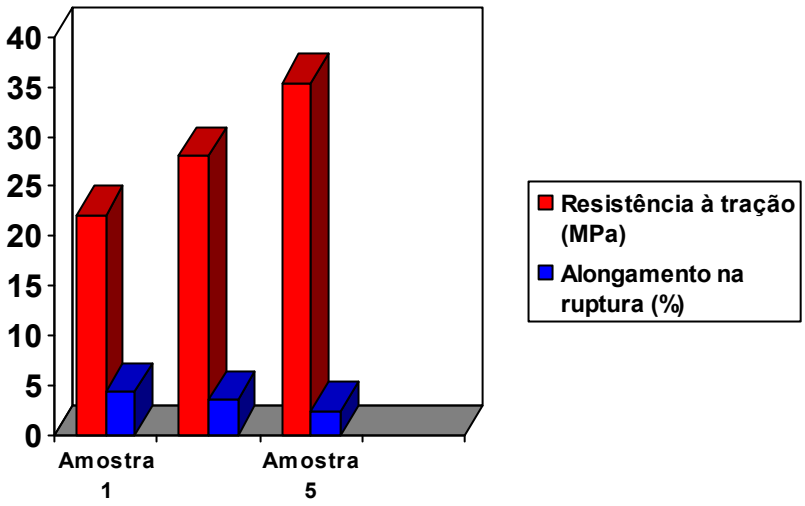


Figura 4.10 Resultados obtidos para o ensaio de tração para as amostras 1, 2 e 5.

Quando comparado com o compósito PE/Al, que tem como valor de tração 10,9 MPa [21], os compostos obtidos apresentam incremento desta propriedade na ordem de 102%, 156% e 224%, para as amostras de 10%, 20% e 30% de fibras celulósicas, respectivamente. Comprova-se, desta maneira que as fibras celulósicas adicionadas aumentam a rigidez do material. Por outro lado, a adição das fibras diminui o alongamento na ruptura, o que mostra que o material torna-se mais frágil, conseqüência do aumento da rigidez do composto. Isso pode ser comprovado através da análise realizada no item 4.2.2.3 (Ensaio de Impacto Izod).

4.2.2.2 Ensaio de Flexão

A tabela 4.3 mostra os resultados obtidos para o ensaio de flexão.

Tabela 4.3 Resultados obtidos por ensaio de flexão para as amostras 1, 2 e 5.

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade em flexão (GPa)
Amostra 1 (10% fibras)	25,1 ± 0,4	1,41 ± 0,02
Amostra 2 (20% fibras)	31,1 ± 0,3	1,70 ± 0,02
Amostra 5 (30% fibras)	38,1 ± 0,2	2,19 ± 0,02

A figura 4.11 mostra os resultados da tabela 4.3.

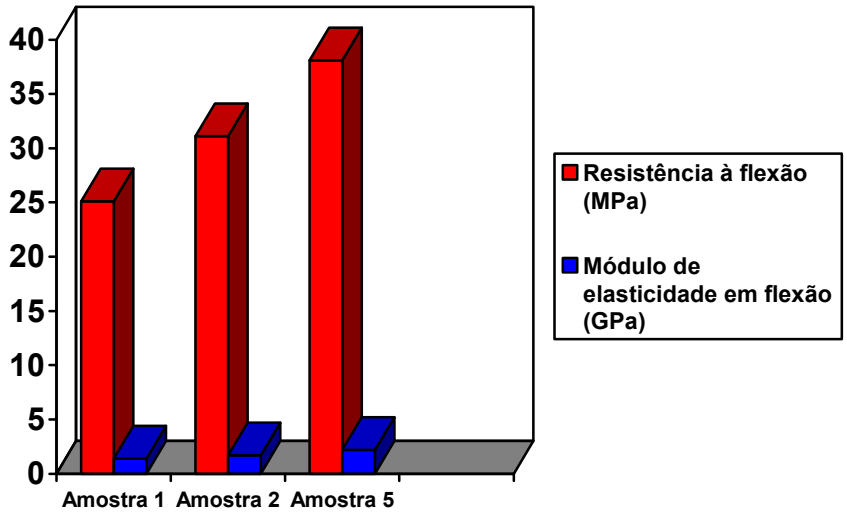


Figura 4.11 Resultados obtidos para o ensaio de flexão para as amostras 1, 2 e 5.

Observou-se que conforme se aumenta à concentração de fibras celulósicas as propriedades de flexão e respectivo módulo aumentam proporcionalmente. Confirma-se, desta maneira, o que foi observado para o ensaio de tração, de que a quantidade de fibras celulósicas adicionadas aumenta a rigidez do material. [32, 33, 34]

4.2.2.3 Ensaio de Impacto

A tabela 4.4 mostra os resultados obtidos para o ensaio de impacto Izod, com entalhe.

Tabela 4.4 Resultados obtidos por ensaio de impacto Izod para as amostras 1, 2 e 5.

Amostra	Resistência ao impacto Izod, com entalhe (J/m)
Amostra 1 (10% fibras)	46,4 ± 1,3
Amostra 2 (20% fibras)	46,8 ± 2,1
Amostra 5 (30% fibras)	50,0 ± 2,5

A figura 4.12 mostra os resultados da tabela 4.4.

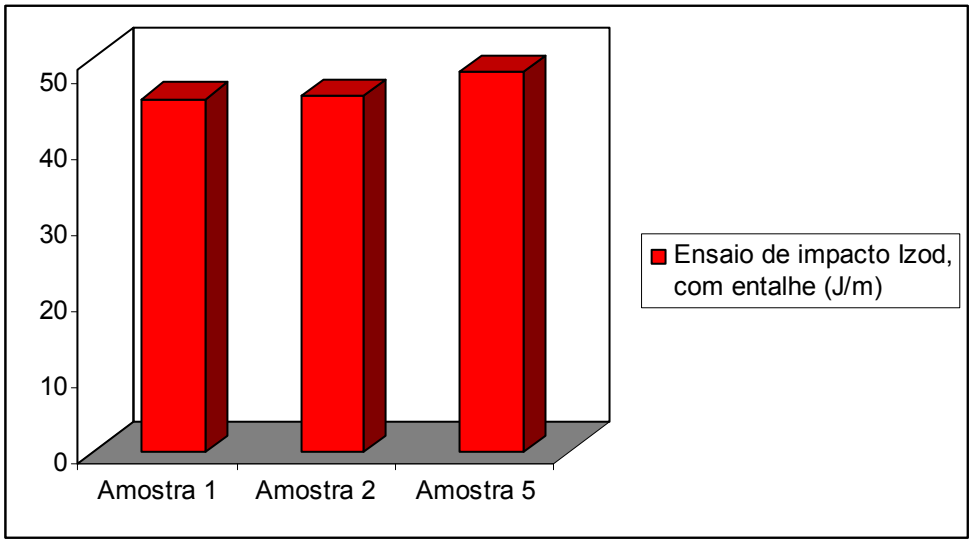


Figura 4.12 Resultados obtidos para o ensaio de impacto Izod para as amostras 1, 2 e 5.

Observou-se que conforme se aumenta à concentração de fibras celulósicas as propriedades referentes às análises de impacto Izod permanecem praticamente constantes. Assim, percebe-se que os materiais obtidos, apesar de bastante resistentes, são quebradiços, devido aos baixos valores obtidos. Sabe-se que os valores de impacto Izod para o compósito puro é de 302 J/m [27], o que demonstra que o material original possui boa resistência ao impacto. Já após a adição das fibras verifica-se diminuição dos valores desta propriedade. Portanto, confirma-se que a adição de fibras aumenta a rigidez dos materiais obtidos, porém torna-os mais frágeis.

4.2.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizados MEV's para as três amostras, objetivando realização da caracterização morfológica. Utilizaram-se para as amostras preparação com fratura criogênica (nitrogênio) e sem fratura criogênica. Pode-se observar uma melhor imagem para as amostras em que foram aplicadas fraturas criogênicas, nas quais o corte transversal foi perfeito, permitindo a análise do composto. A figura 4.13 é exemplo deste tipo de tratamento.

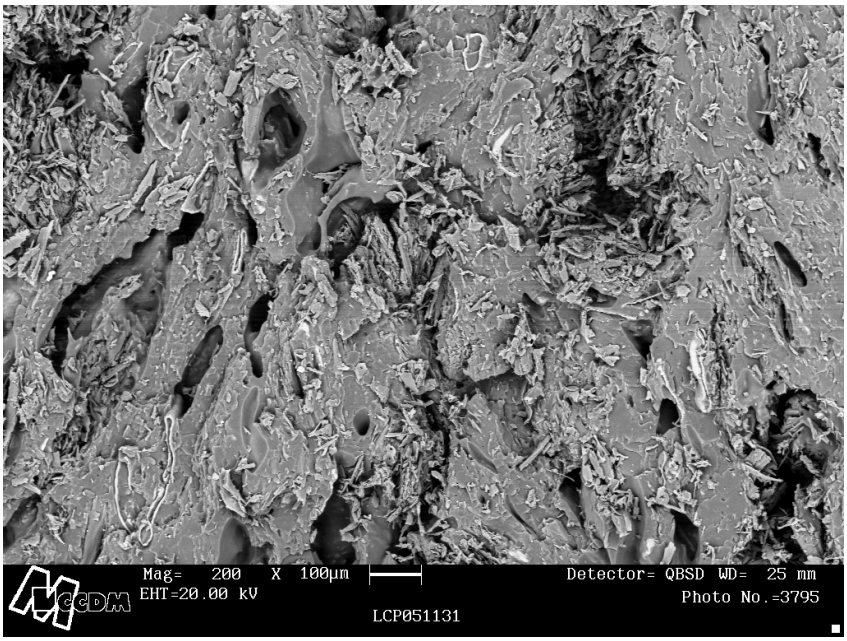


Figura 4.13 Microscopia realizada com fratura criogênica para a amostra 5 (30% fibras), com aumento de 200x.

Para as amostras não criogênicas, observou-se um arrebentamento das fibras celulósicas e também uma leve destruição da matriz polimérica, devido ao estiramento e desgaste do material ocorrido durante ao processo de corte, fazendo com que a identificação dos componentes do composto fique impossibilitada, e assim a caracterização morfológica seja prejudicada. A figura 4.10 mostra este comportamento observado para todas as amostras em que a fratura comum foi aplicada.

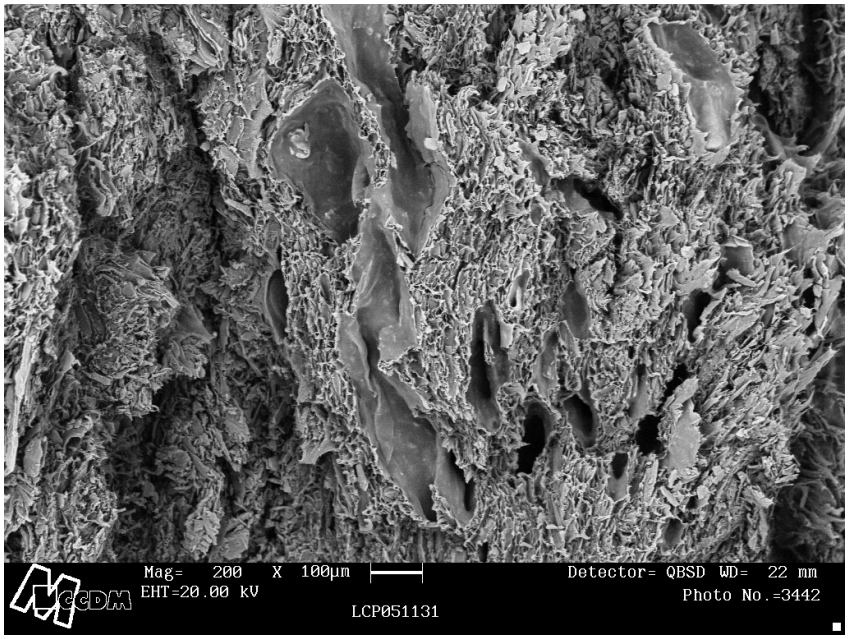


Figura 4.14 Amostra 5 submetida à fratura comum para caracterização morfológica, com aumento de 200x.

Comparando-se os MEV's para as amostras 1, 2 e 5 (10%, 20% e 30% de fibras, respectivamente) notamos que as fibras estão bem distribuídas para estas três amostras. Porém observa-se que a dispersão para as amostras 2 e 5 não é eficiente, existem pontos onde ocorre aglomeração de fibras, conseqüência do aumento da concentração das mesmas nos compostos. Isso pode ter ocorrido devido ao processo de mistura de fibras à matriz polimérica ser realizada de forma manual. Também é importante ressaltar que o compósito que forma a matriz polimérica possui 20% de alumínio, o que dificulta homogeinização das fibras, devido à ocupação de espaços intermoleculares. O alumínio pode ser notado em todas as micrografias na forma de pontos brancos distribuídos no composto. As figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram este comportamento para o aumento da concentração de fibras.

Todos os materiais apresentaram certa porosidade, que pode ter sido conseqüência de matérias-primas úmidas utilizadas no processamento, o que gerou pequenos bolsões de vapor, aerando o material final obtido.

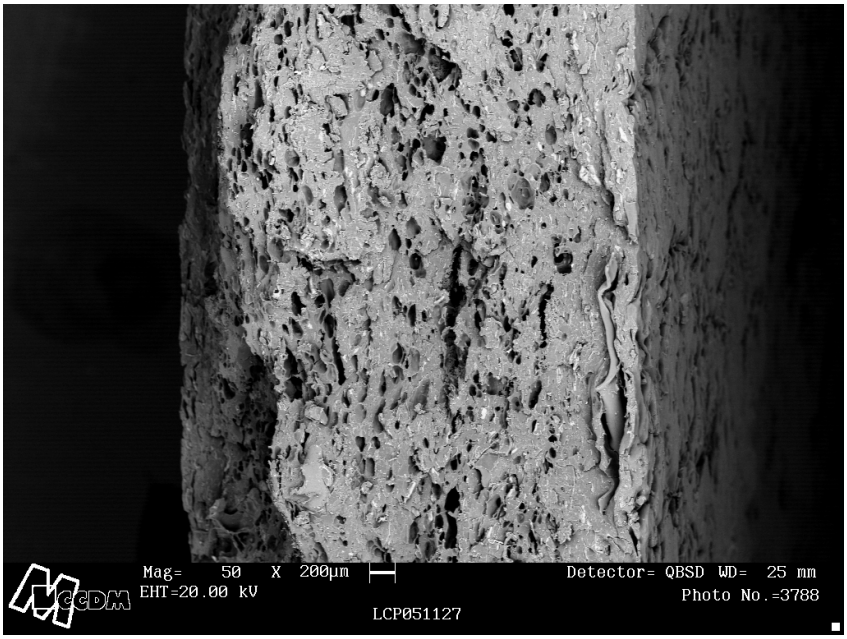


Figura 4.15 Amostra 1 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.

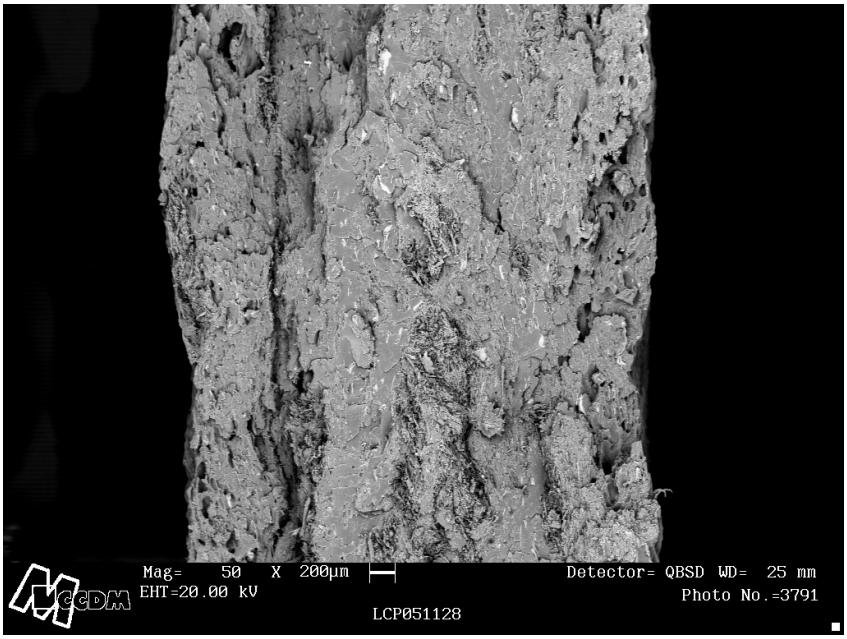


Figura 4.16 Amostra 2 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x**.**

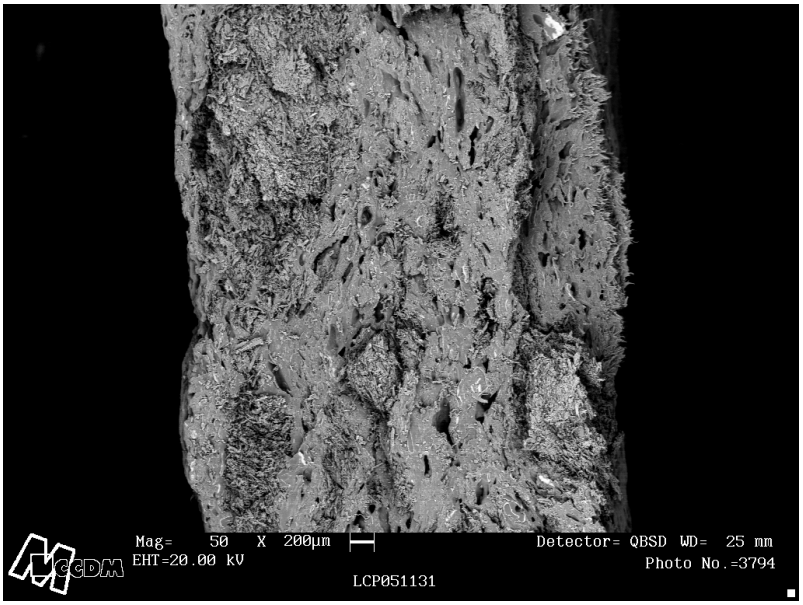


Figura 4.17 Amostra 5 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.

Obtiveram-se também micrografias para 2000x. Pode-se observar que o ancoramento das fibras celulósicas com a matriz polimérica foi satisfatório. Novamente, pode-se notar a presença do alumínio, através dos pontos brancos, e também presença de poros nos materiais obtidos. As figuras 4.18, 4.19, e 4.20 demonstram este comportamento.

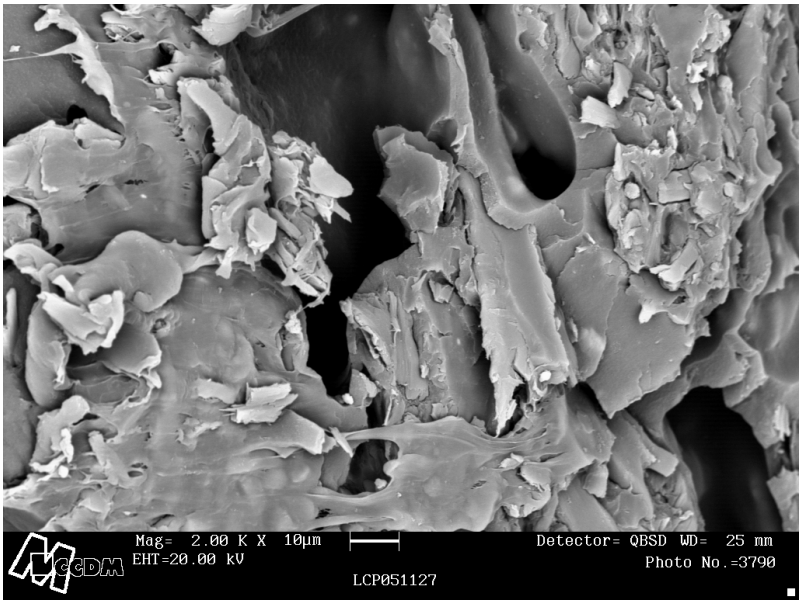


Figura 4.18 Amostra 1 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.

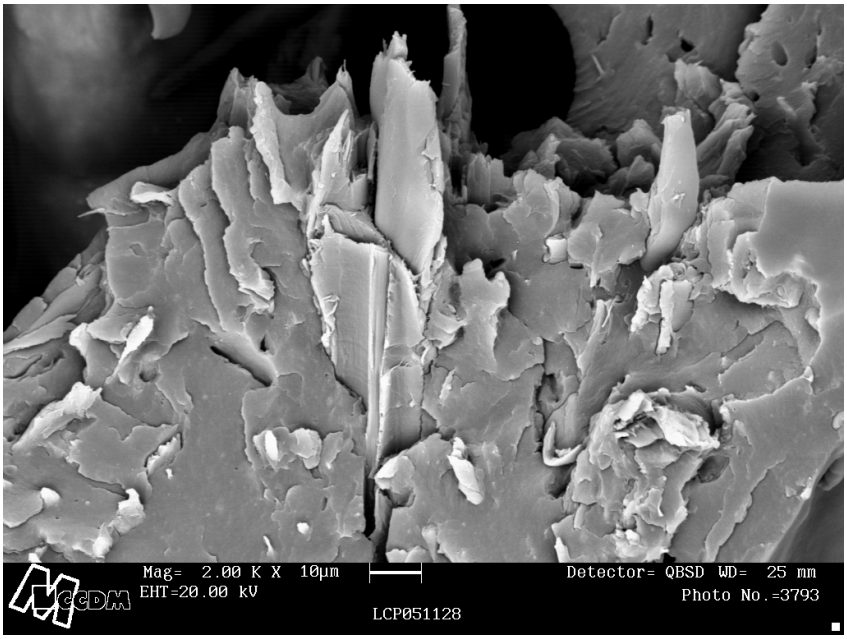


Figura 4.19 Amostra 2 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x**.**

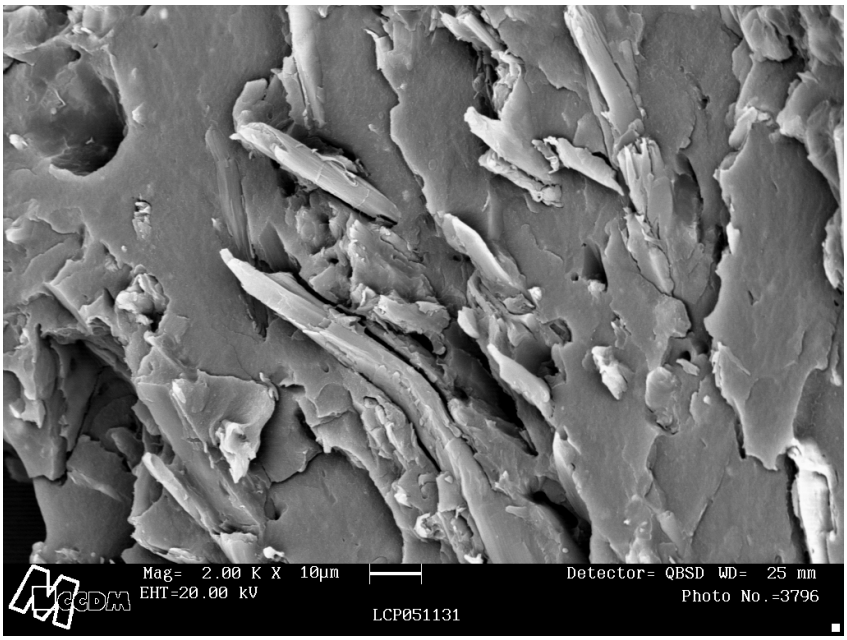


Figura 4.20 Amostra 5 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x

4.3 Influência do tamanho de partícula das fibras celulósicas

Compostos com 10% de fibras celulósicas, com tamanho de partícula variando entre 100, 60 e 40 mesh, foram obtidos. A eles submeteram-se análises para obtenção das caracterizações térmica e mecânica, confirmando-se os comportamentos observados através de Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) para cada um dos casos.

4.3.1 Caracterização Térmica

Para os compostos obtidos observaram-se comportamentos semelhantes. O processo de degradação térmica inicia-se em aproximadamente 280 ^{o}C, com o processo de despolimerização da hemicelulose, o que é constatado através do primeiro pico da curva de DTG, e se completa com a degradação completa da celulose, que se inicia em aproximadamente 380 ^{o}C e para o composto, em 420 ^{o}C. Conclui-se, então, que o tamanho de partícula não afeta significativamente o processo termooxidativo. A figura 4.21 demonstra o comportamento térmico para o composto 1.

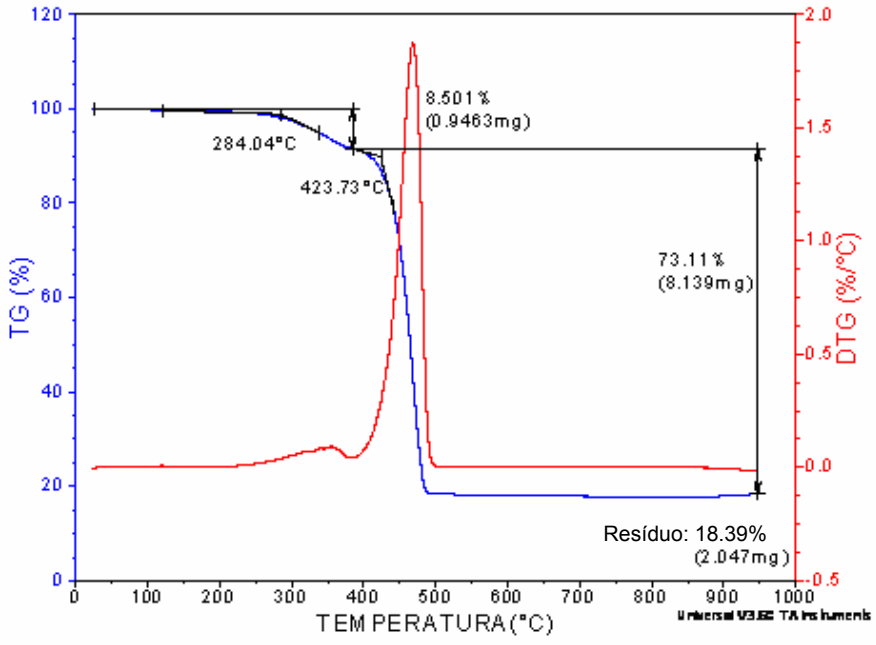


Figura 4.21 Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 1 (10% fibras, 100 mesh) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

A figura 4.22 demonstra o comportamento térmico para o composto 3.

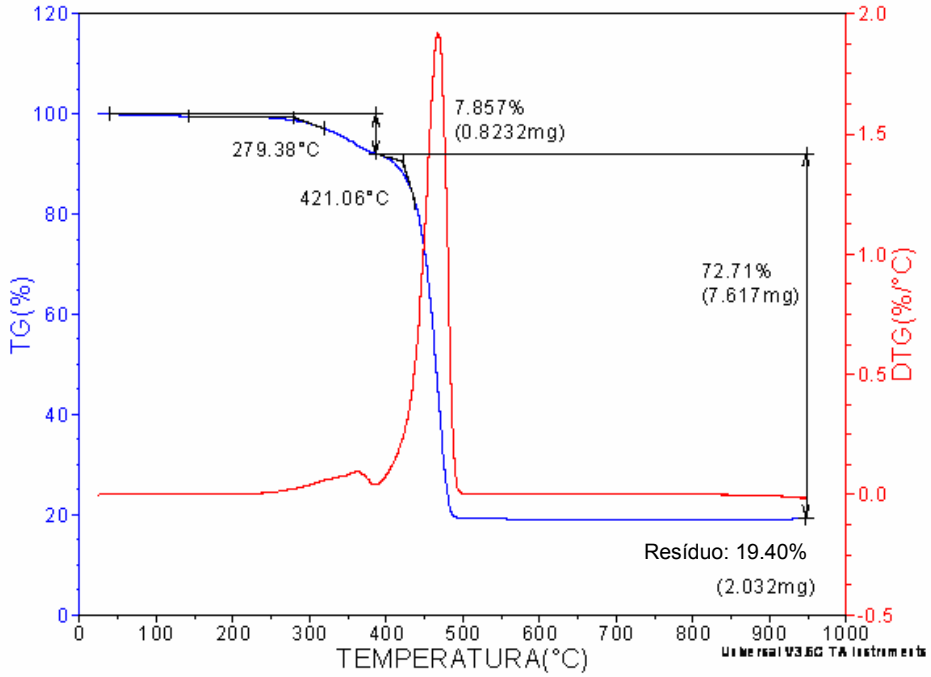


Figura 4.22 Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 3 (10% fibras, 60 mesh) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

A figura 4.23 demonstra o comportamento térmico para o composto 4.

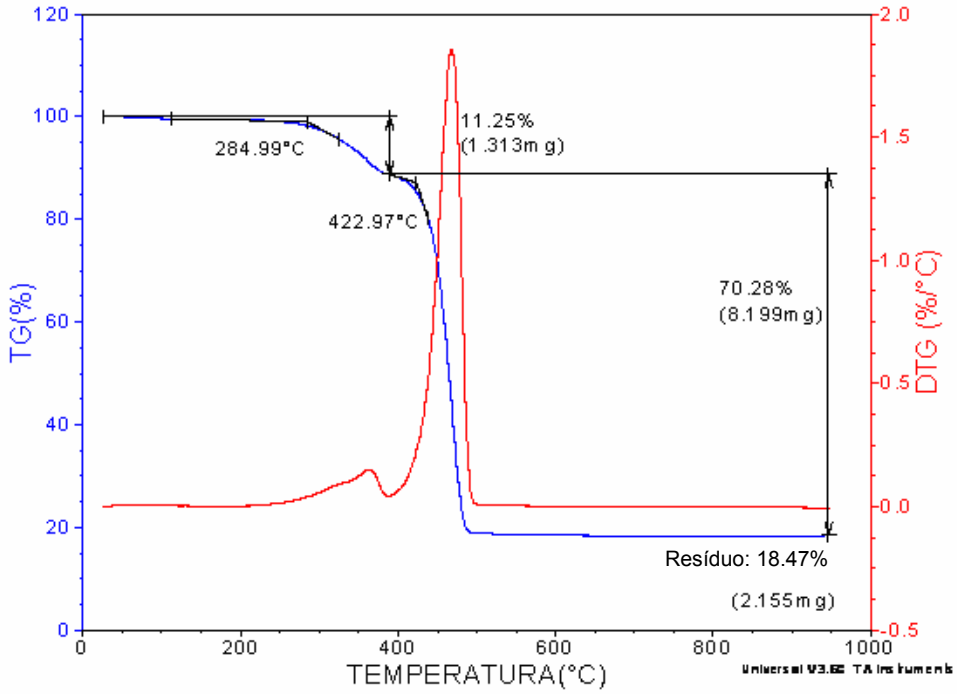


Figura 4.23 Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 4 (10% fibras, 40 mesh) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

Aplicando-se as correções discutidas no capítulo 4.2.1, pode-se observar que a amostra 1 possui 12,3% de fibras celulósicas, a amostra 3, 11,4% de fibras, e a amostra 4, 16,8% de fibras. A amostra 4 apresentou um teor um pouco elevado em comparação ao teórico, fato que pode ter ocorrido devido a uma falha de homogeneização ou erro de pesagem de fibras durante a preparação do composto.

4.3.2 Caracterização Mecânica

Foram realizados ensaios de tração, tensão e impacto Izod para as amostras citadas. Os resultados obtidos serão demonstrados e discutidos nos itens 4.3.2.1, 4.3.2.2 e 4.3.2.3.

4.3.2.1 Ensaio de Tração

A tabela 4.5 mostra os resultados obtidos para o ensaio de tração.

Tabela 4.5 Resultados obtidos por ensaio de tração para as amostras 1, 3 e 4.

Amostra	**Resistência à tração (MPa)**	**Alongamento na ruptura (%)**
Amostra 1 (100 mesh)	22,1 ± 0,4	4,32 ± 0,24
Amostra 3 (60 mesh)	20,3 ± 0,3	3,54 ± 0,16
Amostra 4 (40 mesh)	16,2 ± 0,4	2,84 ± 0,14

A figura 4.24 mostra os resultados da tabela 4.5. Comparando-se com o compósito PE/Al, que tem como valor de tração 10,9 MPa [27], os compostos obtidos apresentam incremento desta propriedade na ordem de 49%, 86% e 103%, para as amostras de 40, 60 e 100 mesh, respectivamente. Novamente é possível verificar que a adição de fibras aumenta a resistência à tração dos materiais obtidos.

O tamanho de partícula influi diretamente no incremento das propriedades, observa-se que tamanhos maiores de partícula (40 mesh)

resultam em um menor incremento. Isso ocorre devido à fraca interação entre a superfície da partícula (muito grande) com a matriz polimérica. Além disso, partículas grandes resultam em má dispersão e distribuição, o que afetam negativamente as propriedades do material obtido.

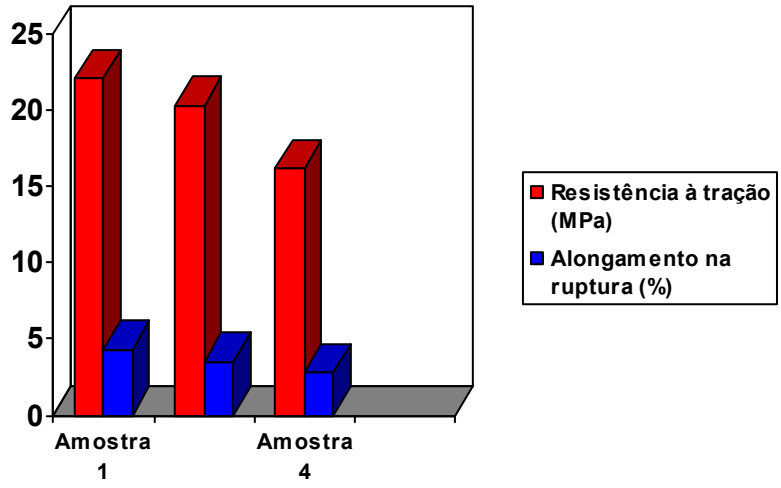


Figura 4.24 Resultados obtidos para o ensaio de tração para as amostras 1, 2 e 5.

O composto obtido com o menor tamanho de partícula (100 mesh) possui melhores valores de tração devido à melhor dispersão e distribuição possibilitada. Assim, o ancoramento das fibras celulósicas junto à matriz polimérica é mais eficaz, devido ao maior nível de interações intermoleculares entre estas espécies, obtendo-se materiais mais resistentes mecanicamente.

4.3.2.2 Ensaio de Flexão

A tabela 4.6 mostra os resultados obtidos para o ensaio de flexão.

Tabela 4.6 Resultados obtidos por ensaio de flexão para as amostras 1, 3 e 4.

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade em flexão (GPa)
Amostra 1 (100 mesh)	25,1 ± 0,4	1,41 ± 0,02
Amostra 3 (60 mesh)	22,1 ± 0,2	1,30 ± 0,02
Amostra 4 (40 mesh)	18,2 ± 0,2	1,15 ± 0,01

A figura 4.25 mostra os resultados da tabela 4.6:

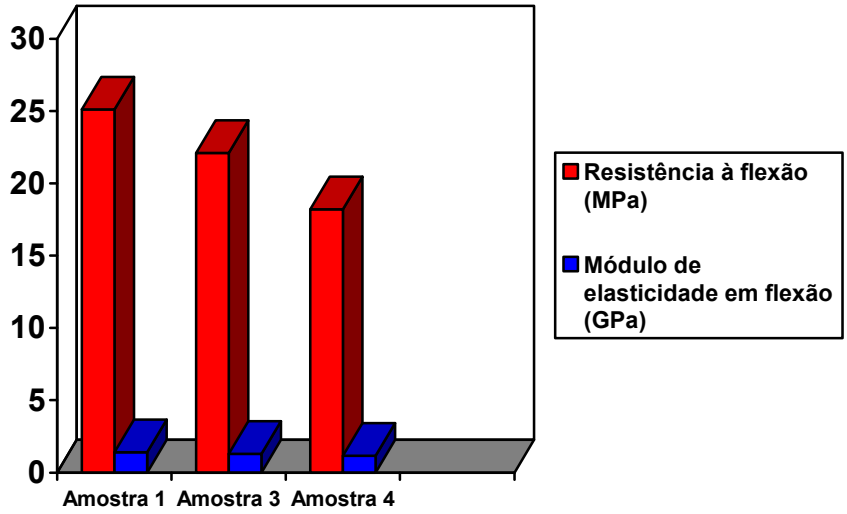


Figura 4.25 Resultados obtidos para o ensaio de flexão para as amostras 1, 3 e 4.

Observou-se que conforme se aumenta o tamanho de partícula das fibras celulósicas as propriedades de flexão e respectivo módulo diminui proporcionalmente. Assim, é possível confirmar o que foi observado para o ensaio de tração, em que as partículas menores de fibras celulósicas aumentam a rigidez do material.

4.3.2.3 Ensaio de Impacto

A tabela 4.7 mostra os resultados obtidos para o ensaio de impacto Izod, com entalhe.

Tabela 4.7 Resultados obtidos por ensaio de impacto Izod para as amostras 1, 3 e 4.

Amostra	Resistência ao impacto Izod, com entalhe (J/m)
Amostra 1 (100 mesh)	46,4 ± 1,3
Amostra 3 (60 mesh)	42,3 ± 1,2
Amostra 4 (40 mesh)	41,2 ± 3,1

O gráfico 4.26 mostra os resultados da tabela 4.7:

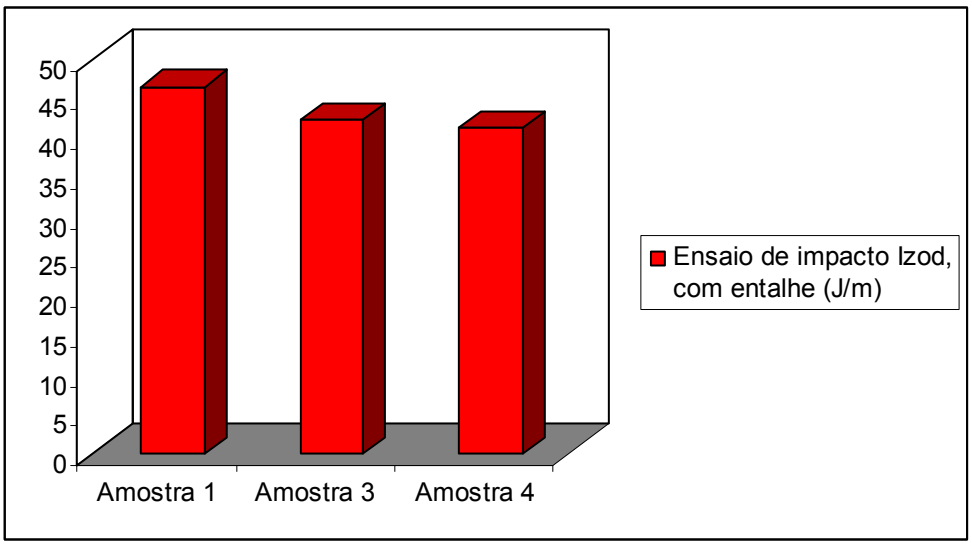


Figura 4.26 Resultados obtidos para o ensaio de impacto Izod para as amostras 1, 3 e 4.

Observou-se que a variação dos tamanhos das partículas das fibras celulósicas pouco altera os valores das análises de impacto Izod, cujos valores permanecem praticamente constantes, embora haja um ligeiro aumento para a amostra produzida com fibras de 100 mesh, o que era esperada, devido ao melhor ancoramento.

Novamente, conclui-se que os materiais obtidos, apesar de bastante resistentes, são quebradiços. Comparando-se com os valores de impacto Izod para o compósito puro, que é de 302 J/m [27], prova-se que a adição de fibras celulósicas torna os materiais mais frágeis.

4.3.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizados MEV's para as três amostras, objetivando realização da caracterização morfológica. Para as amostras foi utilizada fratura criogênica, devido à melhor visualização da estrutura do material.

Comparando-se os MEV's para as amostras 1, 3 e 4 (100, 60 e 40 mesh, respectivamente) notamos que as fibras estão bem distribuídas para estas três amostras. Percebe-se que a amostra 1 possui fibras de pequenos tamanho de

partícula que se apresentam com maior ancoramento à matriz polimérica, com aspecto mais homogêneo.

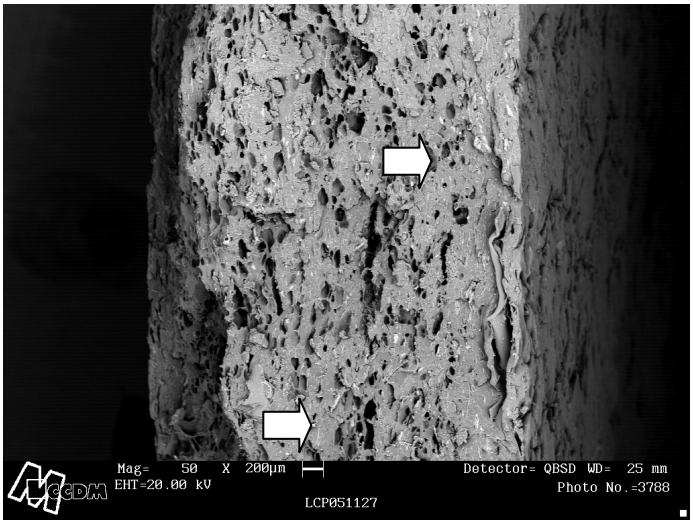


Figura 4.27 Amostra 1 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.

Já para as amostras 3 e 4, pode-se perceber fibras celulósicas de grande tamanho de partícula, e para algumas delas notamos que as mesmas estão na superfície, sem interação com a matriz polimérica, o que indica que a adesão interfacial nestes casos é menor quando comparada a fibras celulósicas de menor tamanho de partícula. As figuras 4.28 e 4.29 mostram este comportamento.

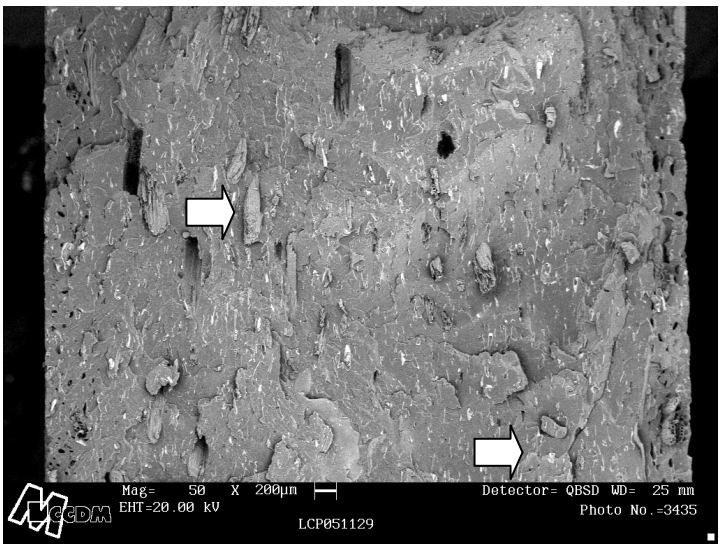


Figura 4.28 Amostra 3 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.

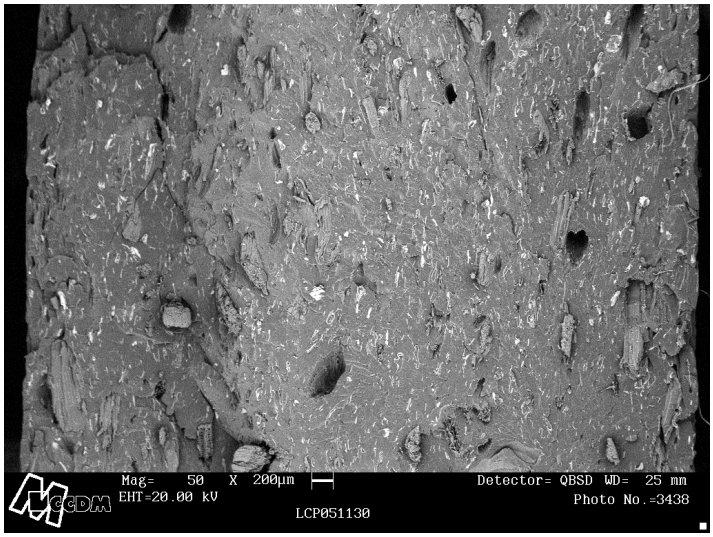


Figura 4.29 Amostra 4 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.

De maneira geral, as fibras apresentam-se bem dispersas e distribuídas. Nestas micrografias nota-se também o aparecimento de pontos brancos, o que pode ser atribuído à presença do alumínio.

Obteram-se também micrografias para 2000x. Observa-se que o ancoramento das fibras celulósicas com a matriz polimérica foi satisfatório para as partículas menores, obtendo-se materiais mais homogêneos. Confirma-se presença do alumínio. A figura 4.30 demonstra este comportamento.

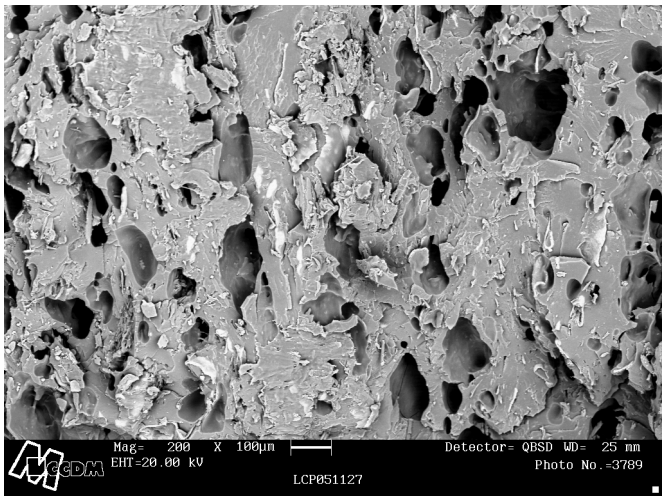


Figura 4.30: Amostra 1 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.

Para a amostra 3 e 4, nota-se que existe um ancoramento significativo de partes das fibras, mas parte delas não demonstram adesão interfacial eficiente com a matriz polimérica. Através da caracterização microscópica é possível verificar que existem fibras que estão na superfície, o que confirma que neste caso não há interação da fibra celulósica com a matriz polimérica. As figuras 4.25 e 4.26 mostram estes aspectos levantados.

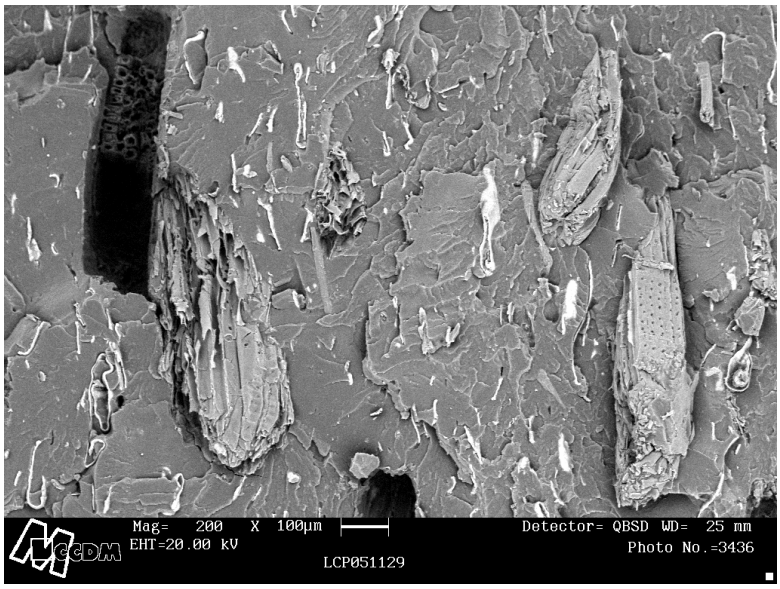


Figura 4.31: Amostra 3 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 200x.

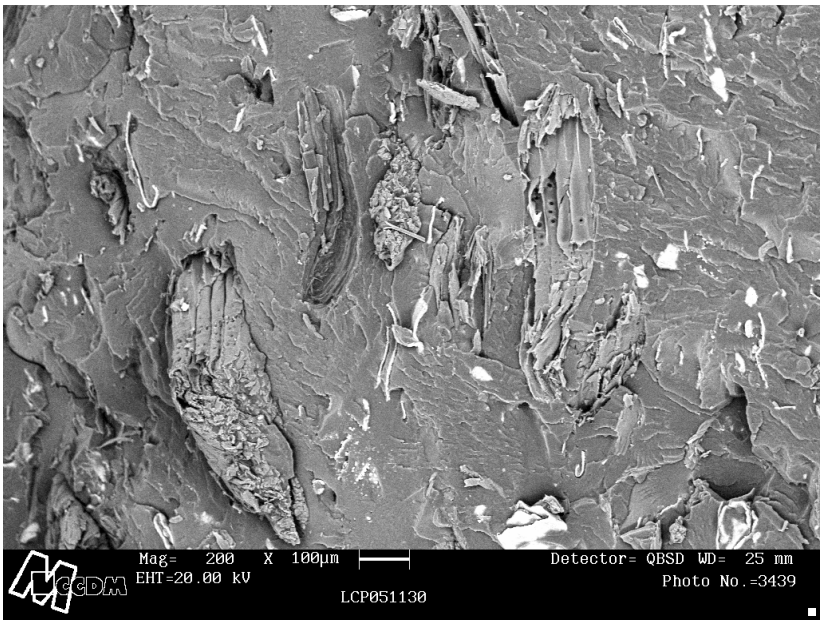


Figura 4.32: Amostra 4 submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 200x.

4.4 Influência do copolímero graftzado com anidrido maleico

Compostos com 20 % de fibras celulósicas, com tamanho de partícula de 100 mesh, foram obtidos, com mesmos materiais e condições de processo. A uma delas foi adicionada copolímero graftzado com anidrido maleico Fuzabond (denominada amostra 2) e outra foi processada sem a presença deste copolímero (denominada amostra 6). Posteriormente as amostras 2 e 6 foram submetidas à caracterização por Espectro por Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR), às caracterizações térmica e mecânica, e a microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para cada uma das casos. Com isso objetiva-se verificar eficiência de modificação de fibras celulósicas através da adição de copolímero funcionalizado durante o processamento.

4.4.1 Caracterização por Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR)

As amostras 2 e 6 foram caracterizadas por espectrofotometria de infravermelho. A figura 4.33 mostra os espectros obtidos.

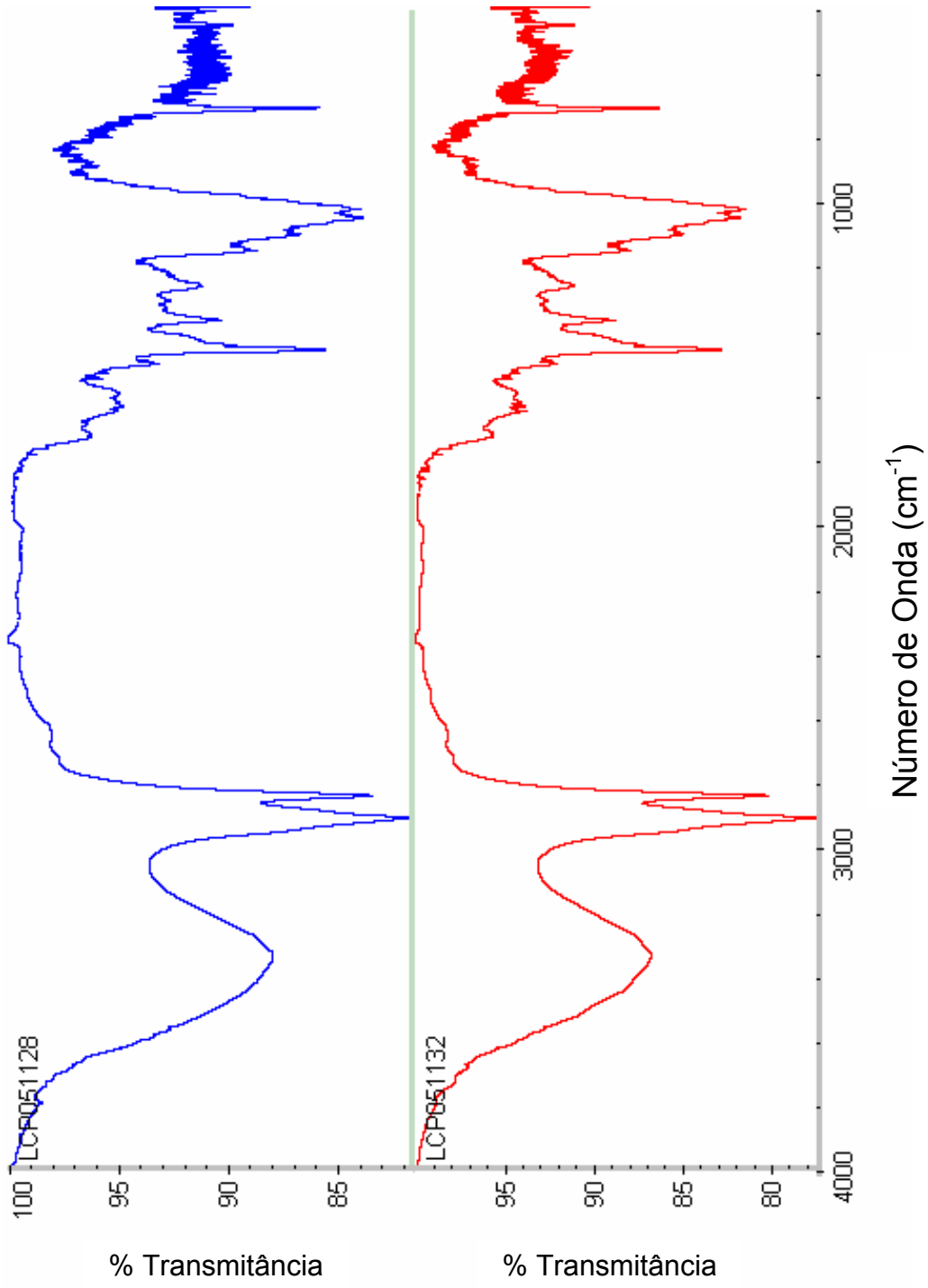


Figura 4.33 Espectros de infravermelho obtidos para as amostras 6 (acima) e 2 (abaixo**).**

As principais bandas de absorção verificadas nas amostras 2 e 6 podem ser demonstradas na tabela 4.8.

Tabela 4.8 Principais bandas de absorção das amostras 2 e 6.

Número de onda (cm^{-1})	Deformação
2920 - 2848	Deformação axiais de C – H alifático 2919 cm^{-1} - assimétrica de CH_2 2849 cm^{-1} – simétrica de CH_2
1462	Deformação angular simétrica de CH_2 e/ou deformação angular assimétrica de CH_3 (alifática)
1377	Deformação angular simétrica de CH_3
720	Deformação angular assimétrica de CH_2

Destacando-se a região de 1850 cm^{-1} a 1650 cm^{-1}, o seguinte espectro foi obtido, mostrado na figura 4.34.

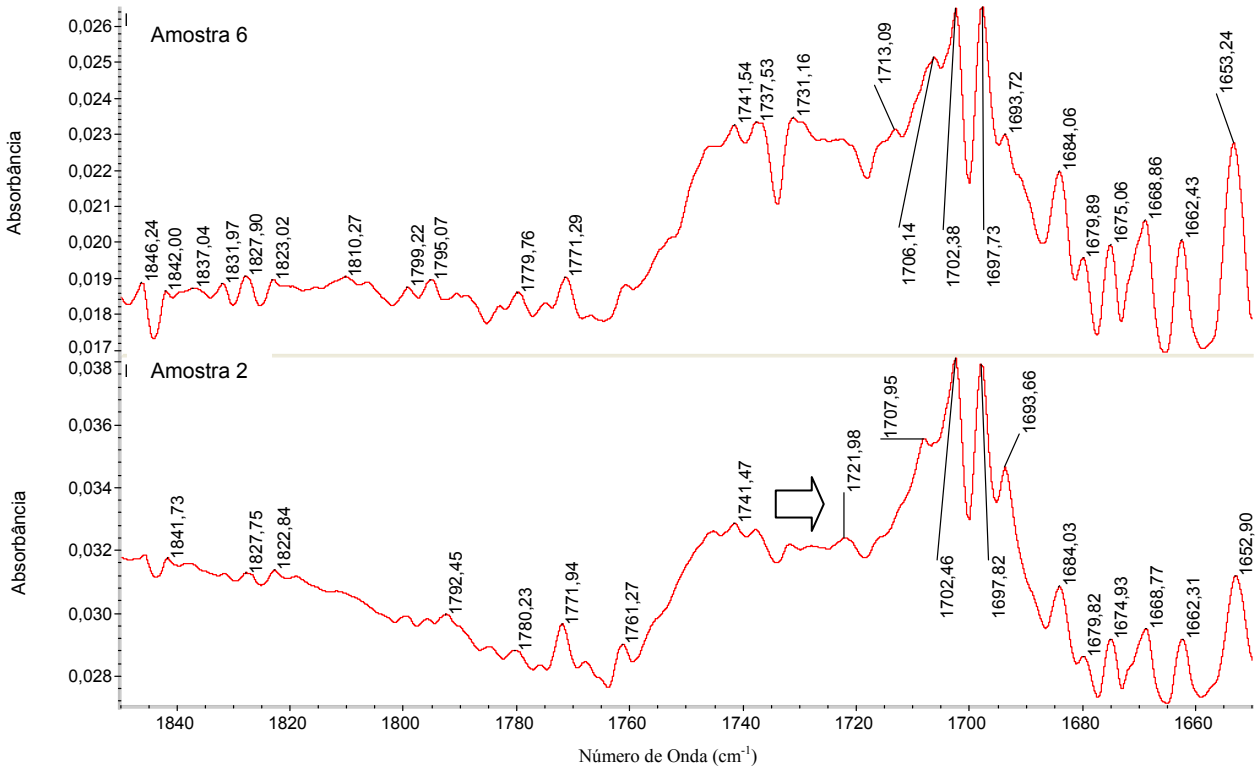


Figura 4.34 Espectros de infravermelho obtidos para as amostras 6 (acima) e 2 (abaixo), no intervalo de 1850 cm^{-1} a 1650 cm^{-1}.

Pode-se observar que as amostras apresentam muitas bandas de absorção comuns. Segundo Felix e Gatenholm [10], a presença da forma dimérica de um ácido carboxílico pode ser indicada por pico próximo a 1717 cm^{-1}, o que pode ser constatado através do aparecimento de pico em 1722 cm^{-1} na amostra 2. Assim, comprova-se que houve sutil modificação das fibras nesta amostra, o que também é verificado com o incremento observado nas propriedades mecânicas do material.

4.4.2 Caracterização Térmica

As amostras 2 (com copolímero graftzado) e 6 (sem copolímero graftzado) foram submetidas à caracterização térmica. O composto 2 e 6 não apresentaram diferenças significativas. Esperaria-se que a temperatura inicial de degradação térmica para a amostra tratada fossa maior para a não tratada, fato que não foi constatado. Levando-se a consideração a correção discutida no capítulo 4.2.1, os teores de fibras celulósica para a amostra 2 e 6, foram respectivamente, de 23,9% e 20,3%, de acordo com as concentrações teóricas dos materiais. As figuras 4.35 e 4.36 mostram este comportamento.

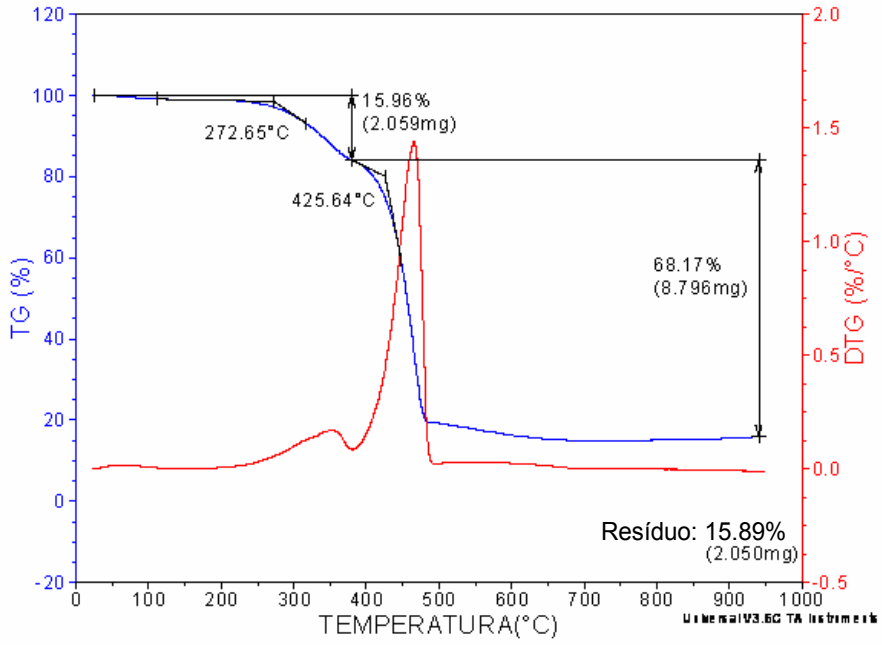


Figura 4.35 Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 2 (composto com copolímero graftzado) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

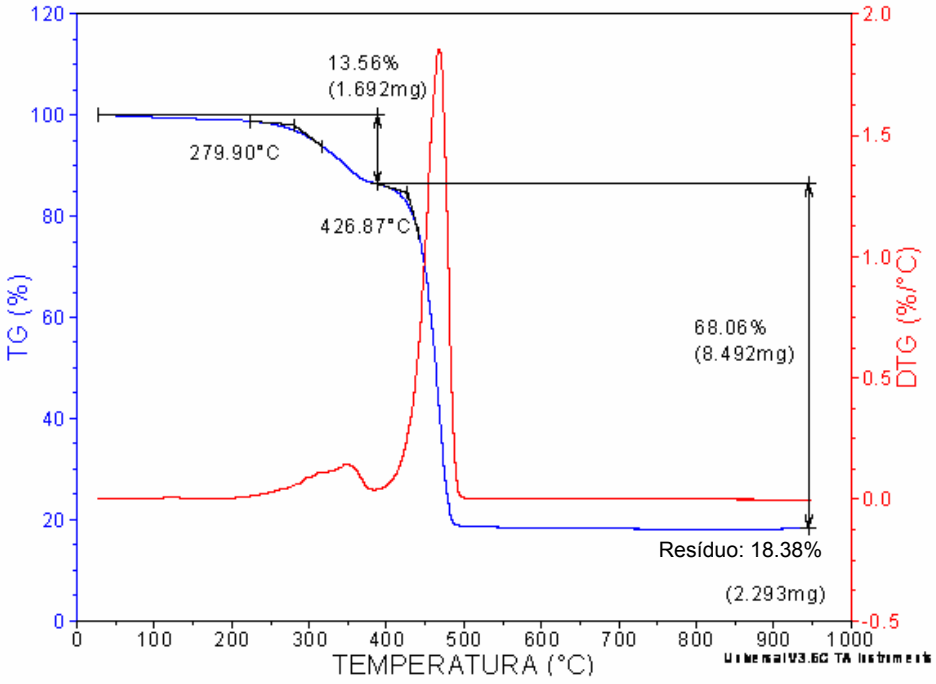


Figura 4.36 Curvas TG (—) e DTG (—) da amostra 5 (composto sem copolímero graftzado) sob atmosfera dinâmica de N_2, vazão de gás de 50 mL min^{-1}, suporte da amostra de alumina.

4.4.3 Caracterização Mecânica

Foram realizados ensaios de tração, tensão e impacto Izod para as amostras citadas. Os resultados obtidos serão demonstrados e discutidos nos itens 4.4.3.1, 4.4.3.2 e 4.4.3.3.

4.4.3.1 Ensaio de Tração

A tabela 4.9 mostra os resultados obtidos para o ensaio de tração.

Tabela 4.9 Resultados obtidos por ensaio de tração para as amostras 2 e 6.

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Amostra 2 (com CG)	28,0 ± 0,6	3,55 ± 0,21
Amostra 6 (sem CG)	25,1 ± 0,4	3,02 ± 0,21

CG = copolímero graftizado

A figura 4.37 mostra os resultados da tabela 4.9:

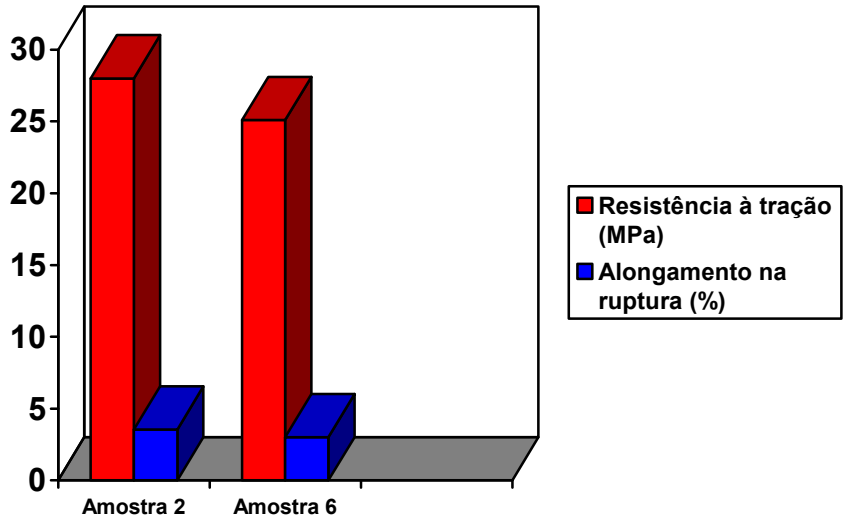


Figura 4.37 Resultados obtidos para o ensaio de tração para as amostras 2 e 6.

Os compostos obtidos apresentam incremento desta propriedade na ordem de 156% e 130%, para a amostra 2 (tratada) e amostra 6 (não-tratada), respectivamente. Observa-se que a amostra tratada apresenta melhores valores para o ensaio de tração, da ordem de 10,4% maior que a não tratada. Isso demonstra que a adição do copolímero graftzado foi relevante, melhorando as propriedades obtidas, se comparadas com a não tratada. Porém, esta modificação poderia ter sido mais eficiente, visto que referências na literatura mostram incremento de até 100% nos valores obtidos. Em próximos processamentos seria interessante utilizar-se concentração maior de aditivo para que a modificação seja mais significativa, ou modificar a forma de tratamento das fibras, com contato direto ao copolímero em uma primeira etapa e depois elas serem incorporados à matriz polimérica.

4.4.3.2 Ensaio de Flexão

A tabela 4.10 mostra os resultados obtidos para o ensaio de flexão.

Tabela 4.10 Resultados obtidos por ensaio de flexão para as amostras 2 e 6.

Amostra	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade em flexão (GPa)
Amostra 2 (com CG)	31,1 ± 0,3	1,70 ± 0,02
Amostra 6 (sem CG)	28,2 ± 0,4	1,51 ± 0,01

A figura 4.38 mostra os resultados da tabela 4.10.

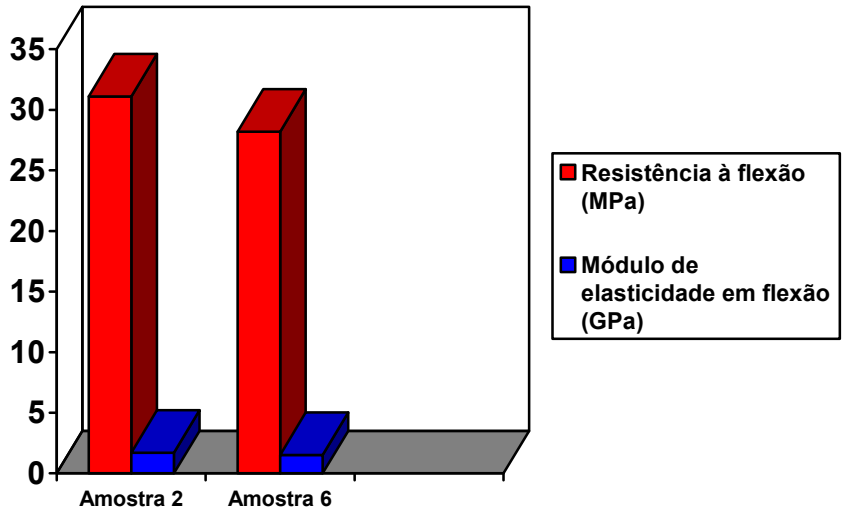


Figura 4.38 Resultados obtidos para o ensaio de flexão para as amostras 2 e 6.

Os resultados obtidos confirmam o que foi constatado para o ensaio de tração, de que houve modificação das fibras celulósicas, com incremento da propriedade analisada, porém de maneira sensível, devido às limitações do processo utilizado.

4.4.3.3 Ensaio de Impacto

A tabela 4.11 mostra os resultados obtidos para o ensaio de impacto Izod, com entalhe.

Tabela 4.11 Resultados obtidos por ensaio de impacto Izod para as amostras 2 e 6.

Amostra	**Resistência ao impacto Izod, com entalhe (J/m)**
Amostra 2 (com CG)	46,8 ± 2,1
Amostra 6 (sem CG)	43,9 ± 3,3

A figura 4.39 mostra os resultados da tabela 4.11.

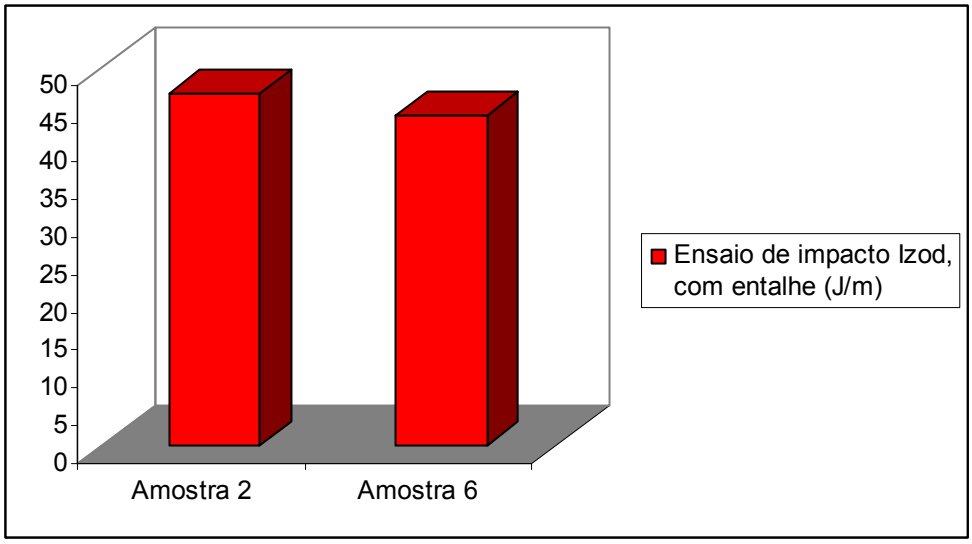


Figura 4.39: Resultados obtidos para o ensaio de impacto Izod para as amostras 2 e 6.

Observou-se que independente da adição de fibras tratadas ou não tratadas os materiais apresentaram valores para o impacto Izod praticamente constantes.

Constata-se assim que os materiais após a adição de fibras celulósicas tornam-se frágeis, apesar do seu aumento de rigidez. Se comparado com o compósito original (compósito PE/Al), os materiais obtidos apresentam perda significativa em relação à resistência ao impacto.

4.4.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizados MEV's para as duas amostras, objetivando realização da caracterização morfológica.

Comparando-se as microscopias para as amostras 2 e 6 (tratadas e não tratadas, respectivamente), pode-se notar que as fibras celulósicas também estão bem distribuídas para estas amostras. As figuras 4.40 e 4.41 mostram este comportamento.

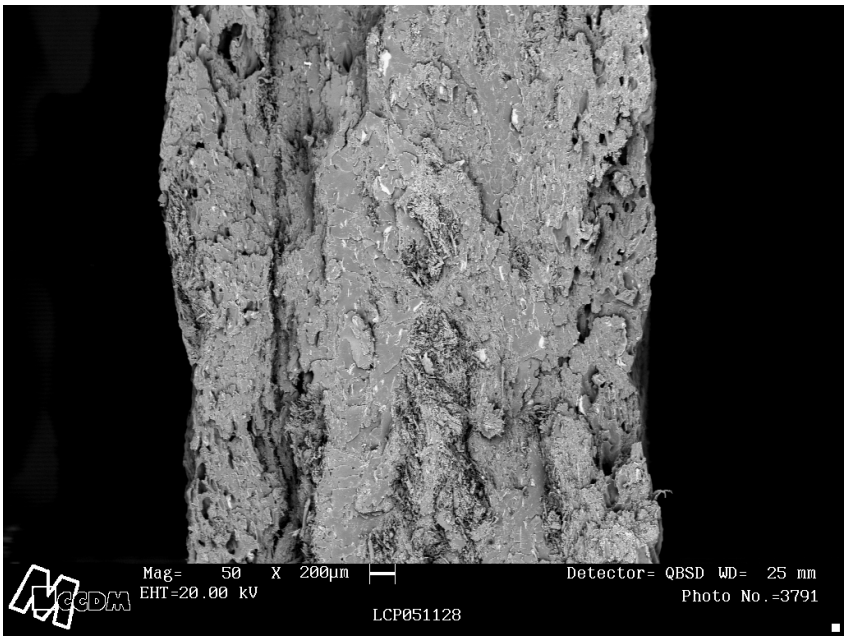


Figura 4.40 Amostra 2 (com tratamento) submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.

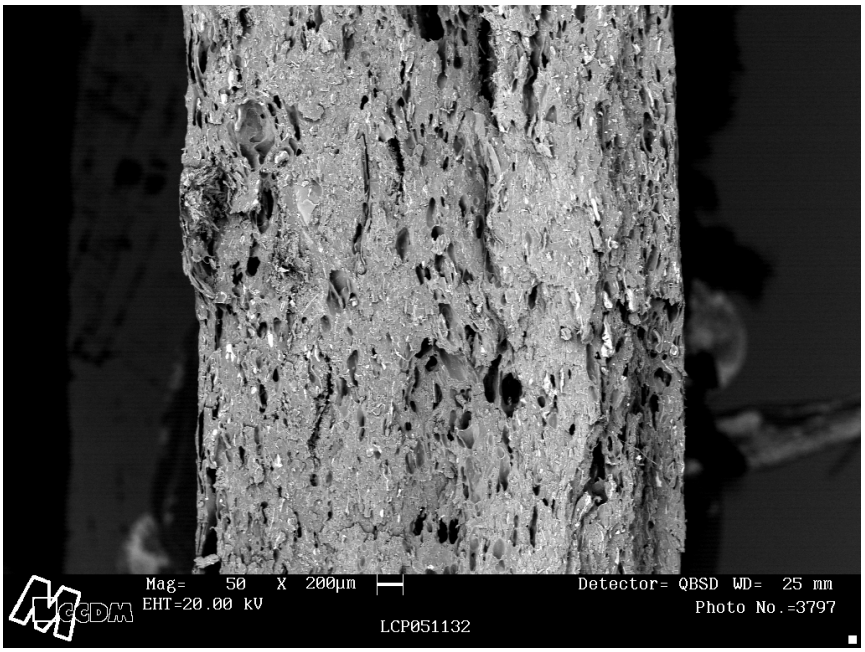


Figura 4.41 Amostra 6 (sem tratamento) submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 50x.

Obtiveram-se também micrografias para 2000x. Pode-se observar que o ancoramento das fibras celulósicas com a matriz polimérica foi satisfatório. Novamente, pode-se notar a presença do alumínio, através dos pontos brancos, e também presença de poros nos materiais obtidos. As figuras 4.42 e 4.43 demonstram este comportamento.

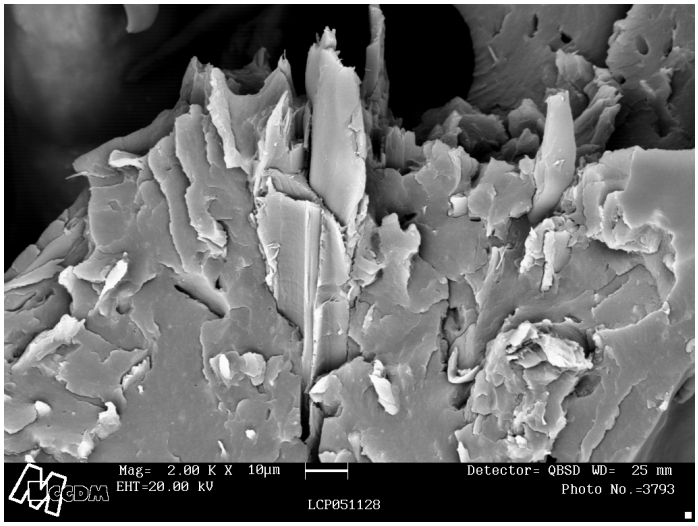


Figura 4.42 Amostra 2 (com tratamento) submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.

Na amostra 2, pode-se perceber que as fibras tiveram boa ancoragem na matriz polimérica (compósito PE/Al). As micrografias mostram que as extremidades das fibras apresentam regiões brancas, o que indica que a fibra pode ter sido modificada, pois apresenta caráter hidrofóbico, onde os níveis de energia da superfície da fibra celulósica são abaixados aos níveis de energia da matriz polimérica [10].

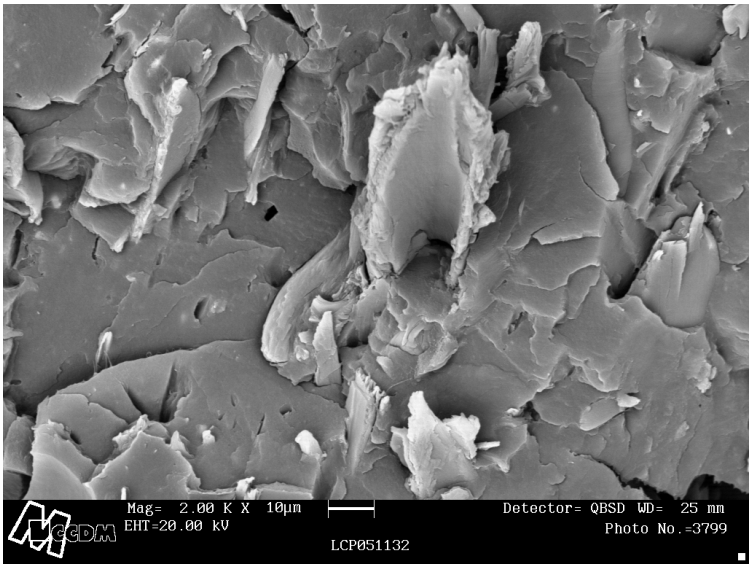


Figura 4.43 Amostra 6 (sem tratamento) submetida à caracterização morfológica, com fratura criogênica, com aumento de 2000x.

A figura 4.43 mostra um comportamento semelhante à figura 4.42, em que a região branca apresenta um desfibrilamento da fibra celulósica. Isso indica que estas fibras podem ter sido sutilmente modificadas, como na amostra 2, devido às pequenas diferenças micrográficas.

5 CONCLUSÕES

O estudo desenvolvido nesta dissertação de mestrado possibilitou se chegar às seguintes conclusões:

O compósito PE/Al (matriz polimérica) possui estabilidade térmica superior às das fibras celulósicas, porém os compostos produzidos seguem o comportamento térmico das fibras celulósicas, independente do teor e tamanho de partículas das fibras nos compostos.

Obtiveram-se materiais com teores de fibras celulósicas constantes em toda a superfície do material, o que demonstra que o processamento foi satisfatório, em termos de homogeneidade do material, de maneira a gerar produtos com propriedades e qualidade semelhantes. Isso pode ser comprovado através da caracterização térmica realizada em um dos materiais. As propriedades mecânicas foram coerentes de acordo com os teores de fibra celulósica adicionada a cada composto.

Através da adição de fibras celulósicas foi possível modificar as propriedades mecânicas do compósito PE/Al. Em termos de tração e flexão, comparando-os com os valores do compósito original, houve incremento destas propriedades, tornando os materiais mais rígidos. Em termos de impacto, houve decréscimo destas propriedades, tornando-os frágeis. Este comportamento ocorre independente do teor de fibras aplicado ao material.

O tamanho de partícula utilizado para as fibras celulósicas afetou diretamente a adesão das mesmas na matriz polimérica, acarretando modificações das propriedades mecânicas analisadas. Fibras maiores causaram menor ancoramento na matriz polimérica, devido ao seu aspecto mais grosseiro e, portanto, menor incremento de propriedades mecânicas, se comparadas com fibras de menor tamanho de partícula, onde o ancoramento observado foi melhor, obtendo-se melhores valores para as propriedades consideradas.

Para o tipo de processamento empregado neste estudo, em termos da modificação das fibras celulósicas através da agregação de copolímero funcionalizado, pode-se notar melhoria sutil das propriedades mecânicas analisadas, de forma não totalmente eficiente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar caracterização térmica dinâmico-mecânica (DMTA) para os compostos formados;

- Estudar influência de diferentes estabilizantes a compostos com diferentes teores de fibra celulósica formado, como antioxidantes primários e bloqueadores de UV, realizando-se caracterização mecânica e envelhecimento acelerado, para avaliação da resistência a intempéries;

- Estudar influência de vários tipos de retardantes de chama a compostos com diferentes teores de fibra celulósica, realizando-se caracterização mecânica e índice de oxigênio, para avaliação da inflamabilidade;

- Otimizar teores de fibras celulósicas utilizados nos materiais e realizar estudo para melhorar a modificação de fibras com compatibilizantes através de processamentos alternativos para produção de compostos como os de objeto deste estudo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GANDY, M. *Recycling and Waste: Exploration of Contemporary Environmental Policy*. Avebury Ltd., 1993, London, UK.

2. LIXO MUNICIPAL: MANUAL DE GERENCIAMENTO INTEGRADO, Coordenação: Maria Luiza Otero D'Almeida, André Vilhena - 2ª. Edição. São Paulo, IPT/CEMPRE, 2000.

3. CEMPRE. www.cempre.org.br. Acesso em 27/07/2005.

4. LEVY, G. *Packaging in the Environment*, Chapman & Hall, 1993, p. 147-186

5. HAGERTY, D. J., PAVONI, J.L., HEER JR., J.E., *Solid Waste Management*. Van Nostrand Reinhold Company, 1973, New York, USA.

6. BISIO, A., XANTHOS, M., *How to Manage Plastic Waste*, Carl Hanser, Munique, 1995.

7. BRANDRUP, J., BITTNER, M., MICHAELI, W., MENGES, G., *Recycling and Recovery of Plastic*s, Carl Hanser, Munique, 1996.

8. ZUBEN, F.v.; NEVES, F.L. *Reciclagem do alumínio e do polietileno presentes nas embalagens cartonadas Tetra Pak.* In: Seminário Internacional de Reciclagem do Alumínio, 5., São Paulo, 1999. Anais. São Paulo: ABAL, 1999.

9. ACHA, B. A., ARANGUREN, M. I., MARCOVICH, N. E., REBOREDO, M. E., Composites from PMMA Modified Thermosets and Chemically Treated Woodflour. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 43, n. 5, p. 999-1010 (2003).

10. FELIX, J. M., GATENHOLM, P., The nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 42, p. 609-620 (1991).

11. FUNG, K. L., XING, X. S., LI, R. K. Y., TJONG, S. C., MAI, Y. W., An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 63, 1255-1258 (2003).

12. MATTHEWS, F. L., RAWLINGS, R. D. *Composite Materials: Engineering and Science.* Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited, 1999, p. 1-32, 55-72 e 168-200.

13. BLEDZKI, A.K., GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress in Polymer Science*, Oxford, UK, Vol. 24 (1999), p.221-274.

14. BODIG, J., JAYNE, B.A. *Mechanics of Wood and Wood Composites*. Malabar, FL: Krieger Publishing Company, 1993, p. 6-47.

15. WAMBUA, P., IVENS, J., VERPOEST, I., Natural Fibers: can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology,* Vol. 63, 1259-1264 (2003).

16. COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L., SANTA MARIA, L.C., Polietilenos: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, Brasil, Vol. 13 (2003), no. 1, p. 1-13.

17. VASILE, C. *Handbook of polyolefins*. New York, Marcel Dekker, 2000, p. 13, 176, 272.

18. *Guia Técnico do Alumínio*, ABAL, São Paulo, 1994.

19. *Aluminum: Standards and Data*, the Aluminum Association, USA, 1979.

20. MONDOLFO, L.F., *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, London; Boston, Butterworths, 1979, p. 3.

21. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). *Conheça o Alumínio e suas Aplicações.* Disponível em http://www.abal.org.br. Acesso em 18/09/2004.

22. ZUBEN, F.v. *Reciclagem de Embalagens Longa Vida – Tetra Pak*. III Seminário Internacional de Reciclagem do Alumínio. Coletânea de Trabalhos. São Paulo, 1996.

23. SEIDEL, J.M. *Análise da Viabilidade Econômica e Ambiental das várias formas de reciclagem da embalagem cartonadas revestidas com plástico e alumínio.* Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 2004.

24. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE LEITE LONGA VIDA (ABLV). *Embalagem.* Disponível em http://www.ablv.org.br.

25. ABREU, M. *Reciclagem de Cartão para Bebidas.* Lund, Suécia: Tetra Pak, 2003.

26. NEVES, F.L. Reciclagem de embalagens cartonadas Tetra Pak. *O Papel*, n. 2, 1999.

27. FELISBERTI, M.I; LOPES, C.M.A. *Relatório Técnico. Caracterização do compósito polietileno de baixa densidade (PEBD) – alumínio proveniente da reciclagem de embalagens multicamadas da Tetra Pak.* Campinas: Unicamp, 1999.

28. CERQUEIRA, M.H. *Placas y tejas producidas del reciclado del polietileno/aluminio presentes en los embalajes Tetra Pak.* Magazine Tecnología y Construcción, Facultad de Arquitetura y Urbanismo, Universidad Central de Venezuela, Venezuela, 2004.

29. FERREIRA, O. P.; Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Arquitetura e Urbanismo, laudo datado de 13/12/2001.

30. FERREIRA, O. P.; Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Arquitetura e Urbanismo, laudo datado de 13/12/2001.

31. ALBANO, C., GONZALEZ, J., ICHAZO, M., KAIZER, D., Thermal stability of blends of polyolefins and sisal fiber. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 66, p. 179-190 (1999).

32. JOSEPH, K., THOMAS, S., PAVITHRAN, C., Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. Polymer, Vol. 37, n. 23, p. 5139-5149 (1996).

33. GEORGE, J., BHAGAWAN, S.S., PRABHAKARAN, N., THOMAS, S., Short Pineapple-Leaf-Fiber-Reinforced Low Density Polyethylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 57, p. 843-854 (1995).

34. GEORGE, J., BHAGAWAN, S.S., THOMAS, S., Effects of Environmental on the Properties of Low-Density Polyethylene composites reinforced with pineapple-leaf fibre. *Composites Science and Technology*, Vol. 58, p. 1471-1485 (1998).

35. FUNG, K. L., XING, X. S., LI, R. K. Y., TJONG, S. C., MAI, Y. W., An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 63, 1255-1258 (2003).

36. BLEDZKI, A. K., FARUK, O., Creep and impact properties of wood fibre-polypropylene composites: influence of temperature and moisture content. *Composites Science and Technology*, Vol. 64, p. 693-700 (2004).

37. LI, B., HE, J. Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE – wood fibre composites. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 83, p. 241-246 (2004).

38. PINHOPÓ MOAGEM DE MADEIRAS LTDA. *Product Information (WF).*

39. DU PONT FUSABOND MB 226D – *Product Properties Data Sheet*. Disponível em http://www.dupont.com/industrial-polymers. Acesso em 20/09/2004.

40. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 638-01**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. Philadelphia, 2001.

41. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 790-00**: Standard Test Methods for Flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and Electrical Insulating Materials. Philadelphia, 2000.

42. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 256-00**: Standard Test Methods for determining the pendulum impact of notched specimens of plastics. Philadelphia, 2000.

43. Relatório de Ensaio CCDM / UFSCar LCP 05-000493, 2005.

44. Relatório de Ensaio CCDM / UFSCar LCP06-000018, 2006.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo