

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA

Sibele Cestari

UFRJ/IMA

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Papel sintético sustentável para embalagem

Sibele Cestari

Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação do Professor Luis Cláudio Mendes.

Rio de Janeiro

2010

Dissertação de Mestrado:

Papel sintético sustentável para embalagem

Autor: Sibeled Piedade Cestari

Orientador: Luis Cláudio Mendes

Data da defesa: 22 de Fevereiro de 2010

Aprovada por:

Luis Claudio Mendes, D.Sc. - Orientador
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA / UFRJ

Maria de Fátima Vieira Marques, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA / UFRJ

Lys Sirelli, D.Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA / UFRJ

Valéria D. Ramos, D.Sc.
Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – IPRJ / UERJ

FICHA CATALOGRÁFICA

Cestari, Sibebe Piedade.

Papel sintético sustentável para embalagem / Sibebe Piedade Cestari.
– Rio de Janeiro, 2010.
xiii, 59 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) –
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de
Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010.

Orientador: Luis Cláudio Mendes

1. Polietileno de alta densidade (HDPE). 2. Bagaço de cana. 3.
Compósitos de HDPE e bagaço de cana. 4. Propriedades mecânicas de
filmes plásticos. 5. Polímero. I. Mendes, Luis Claudio (Orient.). II.
Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Tese de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio financeiro da Fundação Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Dedico este trabalho a todos que sonham em se superar, e aos seres iluminados que reconhecem e apóiam este esforço.



“Quando o homem aprender a respeitar até o menor ser da criação, seja animal ou vegetal, ninguém precisará ensiná-lo a amar seu semelhante.”

Albert Schweitzer, teólogo, músico, filósofo e médico alemão

“Um rebelde é um homem que sabe dizer não.”

Albert Camus, escritor e filósofo francês



“(...) se não encontras dentro de ti aquilo que procuras... tampouco o poderás encontrar fora. (...) Conhece-te a ti mesmo e conhecerás o Universo e os Deuses.”

Inscrição no frontispício do templo de Delfos, na Grécia

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos Deuses por me darem forças e motivos para perseguir a felicidade;

Agradeço ao meu orientador professor Luis Cláudio Mendes por absolutamente tudo, desde a paciência no curso de nivelamento até a ajuda na escrita deste documento;

Agradeço a meu filho Luigi, pelo incentivo e amor incondicional, e à minha família, por acreditar em mim e me ajudar sempre, em tudo;

Agradeço a Luiz Carlos Berri pela realização das fotos digitais, e por cuidar de nosso filho Luigi para que eu pudesse estudar;

Agradeço à professora Eloísa Mano, por seu exemplo diário de disciplina, dedicação e perseverança.

Agradeço ao Conselheiro da Braskem dr. Alfredo Tellechea, sua secretária sra. Viviani Serena e à sra. Silvia R. S. Rodrigues pela doação do HDPE processo Spherilene, e pela ajuda prestada;

Agradeço à Quattor e ao sr. Marcelo Yamane pela doação dos polímeros HF-5007 e ES-60004 (HDPE);

Agradeço ao Dr. Gilson Lopes da FIRJAN pela ajuda na obtenção da doação do bagaço de cana da HC Sucroquímica;

Agradeço ao jornalista Flávio Tavares da Editora O Dia pela ajuda na obtenção da doação de parte do bagaço de cana utilizado nos estudos;

Agradeço ao economista Hugo Penteado que, por intermédio de seu *blog* Nosso Futuro Comum formou um grupo de doadores - Dimas Castilho, Eduardo Passeto, Cláudio Delbrueck, Marcos Zaidan, Hilda Clauzet, e a família Roberto, Ivone, Renata,

e Rafael Duarte - para auxiliar na aquisição de equipamentos para o laboratório J113, onde este trabalho foi realizado;

Agradeço a toda equipe da Central Bibliográfica de Polímeros do IMA-UFRJ, em especial a Maria das Graças Freitas Souza Filho, meu anjo particular;

Agradeço a Lea Lopes pela realização das análises de TGA e DSC;

Agradeço a Márcia Regina Benzi pela realização da análise de FTIR;

Agradeço a Mariana Freitas Paixão da COPPE pela realização das análises de SEM;

Agradeço a Cristiana Neves Porto pela realização das análises de WAXD;

Agradeço a Victor Jayme Roget Rodriguez Pita pela realização dos ensaios mecânicos e pelo treinamento na Instron;

Agradeço a Beatriz de Souza Chagas pela realização das análises de microscopia ótica e pelo treinamento no goniômetro;

Agradeço ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano e à Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade de realização do Mestrado;

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa;

Agradeço à ANP, FINEP e CTPETRO pelo uso do goniômetro de contato;

Agradeço aos meus “filhos adotivos” - equipe do laboratório J-113 - Patrícia, Geysy, Evelyn, Ana Luiza, Ana Paula, Flávio e Luis Alberto pela ajuda, apoio, brincadeiras, coleguismo, suporte emocional e amizade sincera, e também a todos os amigos do IMA, Marlucy, Neidemar, Rodrigo, Priscila Bertolani, Fernandinha, Renato Jonas, Beatriz, Jairo, Elvis, Dona Carminha, Cristina, Beth, Maria Rosa, Terezinha, Wilson, Walquíria e Glorinha, pela companhia e pelos momentos felizes juntos.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Papel sintético sustentável para embalagem

Sibele Piedade Cestari

Orientador: Luis Cláudio Mendes

Compósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) e bagaço de cana-de-açúcar (SCB) não tratado foram preparados em diferentes proporções - 100/0, 80/20, 50/50 e 30/70 –, visando obter um material com propriedades mecânicas e higroscopicidade similares às dos papéis para embalagem (papelão e *Kraft*). Os compósitos foram preparados em reômetro de torque (180°C, 60 rpm, 10 minutos) sendo posteriormente moldados em prensa hidráulica aquecida (200°C, 10.000 psi, 5 minutos), na forma de laminados. As propriedades térmicas, morfológicas, tênséis e higroscopicidade foram mensuradas. Fotomicrografias óticas revelaram que houve uma boa dispersão da fibra no polímero, a despeito do esperado para a interação entre elementos de polaridades opostas. Na microscopia eletrônica de varredura verificou-se que não houve afloramento de partículas de SCB na superfície da matriz, em todos os compósitos. A difratometria de raios-X mostrou que não houve alteração significativa nos picos de difração dos materiais. A calorimetria de varredura diferencial indicou que não houve alteração na temperatura de fusão do HDPE porém em geral houve um incremento no grau de cristalinidade do HDPE em função da presença do SCB. A termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG) apontou um aumento da estabilidade térmica do HDPE. Testes de escrita e impressão e medidas de ângulo de contato entre os compósitos e quatro diferentes líquidos, indicaram seu potencial para recepção e absorção de tintas à base de água, etanol e tinta para impressora jato de tinta. O conjunto das características dos compósitos mostrou-se suficiente ao uso pretendido para o material.

Rio de Janeiro

2010

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), Science and Technology of Polymers.

Sustainable synthetic paper suitable for wrapping and packaging

Sibele Piedade Cestari

Orientador: Luis Cláudio Mendes

Composites of high density polyethylene (HDPE) and untreated sugar cane bagasse were prepared in different proportions - 100:0, 80:20, 50:50, and 30:70, seeking to obtain material with hygroscopic and mechanical properties similar to current wrapping papers on the market (cardboard and *Kraft*). The composites were prepared in a torque reometer (180°C, at 60r.p.m. for 10 minutes) having been molded in laminate form in a hydraulic press heated to 200°C at 10,000 p.s.i. for 5 mins. Thermal, morphologic, hygroscopic and tensile properties were then evaluated. Optical photomicrography revealed good dispersion of the fibers within the polymer, despite the expectancy of interaction of elements of opposite polarity. Using scanning electron microscopy confirmed there was no outcropping of SCB particles on the matrix surface in all of the samples. X-ray diffractometry showed no significant shift of diffraction peaks in the materials. Differential scanning calorimetry showed no alteration in fusion temperature of HDPE, however there was an increase in the degree of crystallinity of the HDPE because of the presence of SCB. Thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG) showed an increase in thermal stability of the HDPE. Writing and printing tests plus measurement of contact angle between the composites and four different liquids, indicated their reception and absorption of water-based inks, ethanol and ink for ink-jet printers. The total characteristics of the composites showed to be adequate for their intended use as substitutes for commonly used paper and cardboard.

Rio de Janeiro

2010

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada nos seguintes Congressos, e submetida às seguintes publicações:

1. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 13 a 17 de outubro de 2009, Study of composites of cellulosic industrial waste and HDPE;
2. Colóquio Franco-Brasileiro de Polímeros e Meio Ambiente, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 19 a 20 de outubro de 2009, Study of composites of sugarcane bagasse and HDPE;
3. Macromolecular Symposia, Study of composites of cellulosic industrial waste and HDPE.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 PAPEL CELULÓSICO	4
3.1.1 Matérias-primas	5
3.1.2 Processamento	6
3.1.3 Propriedades	8
3.1.4 Mercado	8
3.2 PAPEL SINTÉTICO	10
3.2.1 Mercado	12
3.2.2 Principais polímeros-base	13
3.2.3 Principais aditivos	13
3.2.4 Processamento	15
3.2.5 Propriedades	15
3.2.6 Aplicações	18
3.2.7 Tendências	18
3.3 COMPÓSITOS PE/SCB	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 MATERIAIS	21
4.2 MÉTODOS	23
4.2.1 Beneficiamento do bagaço	23
4.2.2 Processamento dos compósitos	24
4.2.3 Preparação dos corpos de prova	25
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	25
4.3.1 Análise granulométrica da carga	25
4.3.2 Difratomia de raios-X (WAXD)	25
4.3.3 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)	25
4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)	26
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	26
4.3.6 Microscopia ótica (OM)	26
4.3.7 Propriedades tênses	27
4.3.8 Avaliação do ângulo de contato	27
4.3.9 Teste de impressão	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA CARGA	28
5.2 DIFRATOMIA DE RAIOS-X (WAXD)	29
5.3 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)	33
5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	36
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)	40
5.6 MICROSCOPIA ÓTICA (OM)	43
5.7 PROPRIEDADES TÊNSEIS	44
5.8 AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO	47
5.9 TESTE DE IMPRESSÃO	50
6. CONCLUSÕES	52
7. SUGESTÕES	53
8. REFERÊNCIAS	54

1. INTRODUÇÃO

É tema recorrente tanto na sociedade civil quanto na comunidade científica a necessidade premente do desenvolvimento de alternativas industriais sustentáveis, em consequência da constatação de que o modelo de crescimento econômico infinito não é viável num meio-ambiente de recursos finitos. Assim, a busca por polímeros biodegradáveis, por alternativas poliméricas a materiais naturais e por mudanças de padrões de consumo têm sido fortemente encorajadas.

O uso mais freqüente de materiais poliméricos é o de mimetizar materiais convencionais, seja no intuito de melhorar suas propriedades ou no de permitir o incremento escalar e a redução de custos de produção. O papel celulósico também foi objeto deste processo, sendo os primeiros inventos relacionados à produção de papel sintético datados de 1960 como o papel sintético da Union Carbide, denominado de Ucar [1]. Ele não era opaco nem branco, e era também muito caro quando comparado ao papel celulósico, à época.

Um dos diferenciais do produto sintético foi a incorporação de propriedades como a impermeabilidade e a resistência a intempéries, não contempladas pelo papel convencional. Assim, virtualmente todos os usos do papel celulósico puderam ser aplicados ao papel sintético, e dentre os novos usos pode-se citar as embalagens impressas moldáveis ao produto.

Os papéis sintéticos comerciais são majoritariamente elaborados com filmes poliolefinicos orientados. Porém ocorre o uso de outros polímeros-base, ou combinação de camadas destes com camadas de poliolefinas, e ainda a mistura polimérica de poliolefinas com poliestireno, copolímeros diversos e poliésteres, para obtenção de resultados diferenciados de propriedades e de impressão. Desde a mistura de fibrilas de poliamida à polpa celulósica convencional, até o uso de polímeros de ponta como o poli(ácido láctico), são muitas as invenções que buscam reproduzir as propriedades do papel celulósico.

A partir dos dados obtidos através do programa *Scifinder Scholar*, para uma busca

simples pela expressão exata “*synthetic paper*”, gerou-se as Figuras 1 e 2. Na Figura 1 os documentos foram analisados por sua data de publicação (abrangendo de 1957 a 2008), e observam-se dois grandes picos de publicação de documentos (princípio dos anos 1970 e 1990), provavelmente relacionados às épocas de maiores procura e investimento no setor. A Figura 2 mostra que a maioria dos documentos publicados é de patentes, denotando que o papel sintético é dotado de grande aplicação industrial, e que as diversas invenções parecem partir diretamente para o patenteamento, ao invés do desenvolvimento e debate em meio acadêmico. A discrepância entre o número de artigos e o número de patentes publicados mostra haver pouca divulgação de informações científicas sobre o assunto, e muita proteção de tecnologias desenvolvidas sobre o tema.

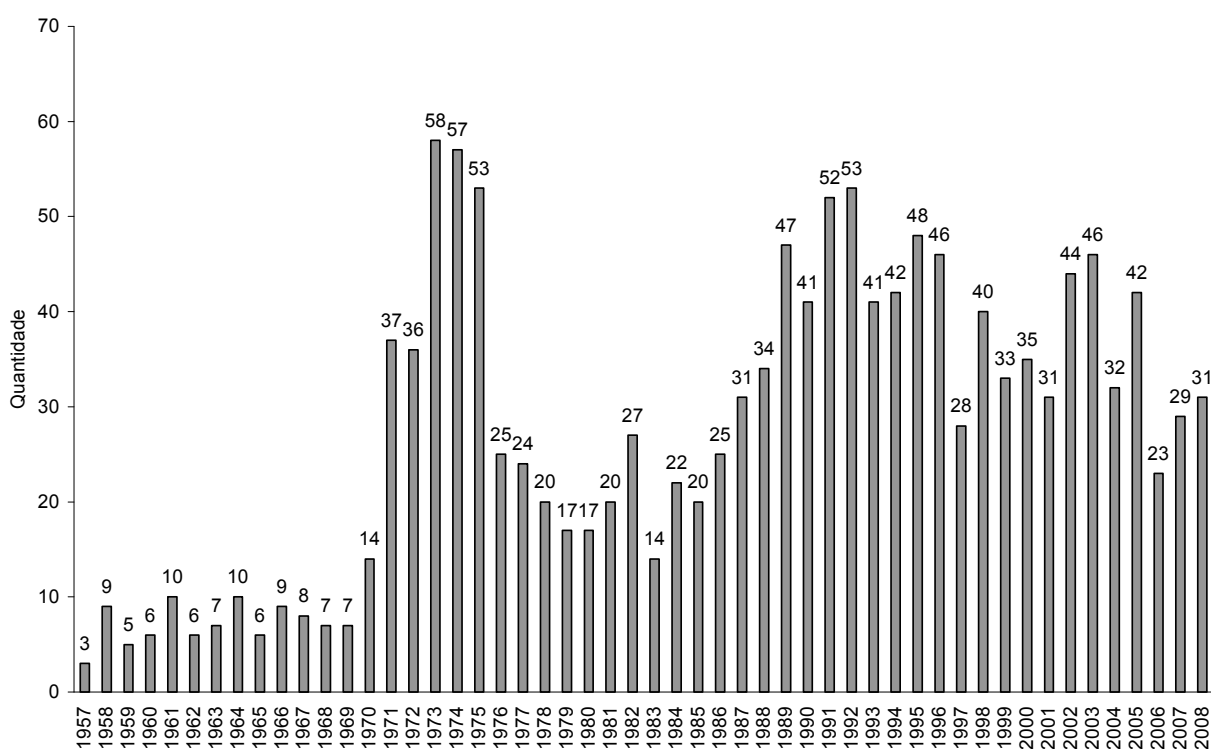


Figura 1 - Análise dos Documentos em Relação ao Ano de Publicação [2]

O alegado aspecto sustentável dos papéis sintéticos existentes é o fato de serem feitos sem derrubar árvores, e sem utilizar água em larga escala – o que é feito pela indústria de celulose. Contudo, seu processo produtivo consome grande quantidade de energia elétrica, em muitos produtos usa polpa celulósica branqueada, e visa a uma fatia de mercado cada vez mais seleta e restrita, de produtos de alto valor

comercial. A limitação que restringe o uso de tintas à base de água em sua superfície impõe um obstáculo ao seu consumo em aplicações específicas da indústria, as quais façam uso de tinta à base de solvente.

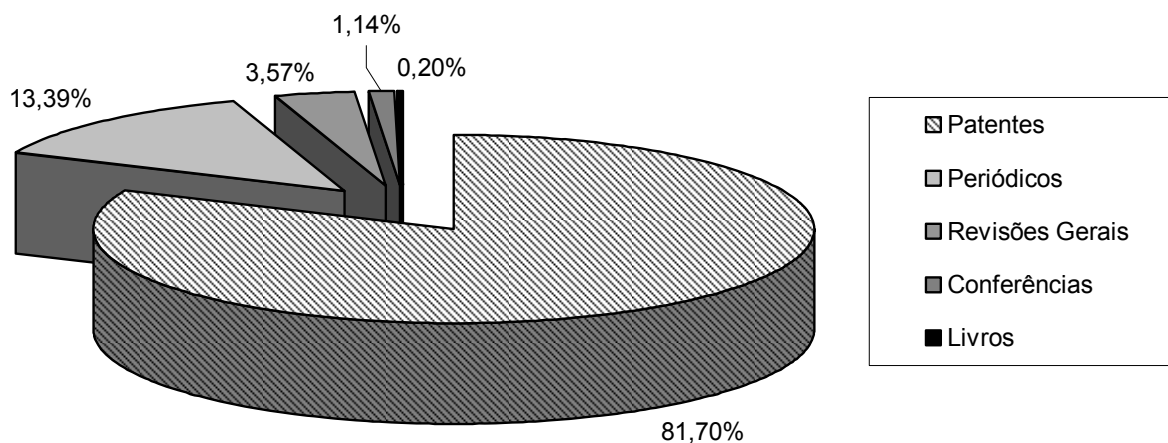


Figura 2 - Análise dos Documentos em Relação ao Tipo de Documento [2]

2. OBJETIVO

Para o desenvolvimento deste trabalho optou-se por enfatizar aspectos sustentáveis na elaboração dos compósitos, buscando-se como materiais componentes uma poliolefina - polietileno de alta densidade (HDPE) - descartada em grande volume nos lixos municipais, e uma carga orgânica - o bagaço de cana-de-açúcar (SCB) - proveniente de refugo industrial e também encontrada em grande quantidade. Como meta, a obtenção de um papel para embalagens do tipo papelão ou *Kraft* que apresente propriedades mecânicas semelhantes às do papelão convencional, e também agregue outras como a impermeabilidade, maior resistência ao impacto e à dobragem, maior reutilização antes do descarte, maior durabilidade.

Há também o potencial para que o descarte deste material gere resíduos biodegradáveis, e que sua reciclabilidade seja plena. A opção por não branquear o papel também é de caráter sustentável, visando reduzir o consumo de água no preparo do SCB e não gerar efluentes clorados para o meio-ambiente. O preparo mínimo da carga (apenas seca, triturada e peneirada) também visa à simplificação, redução do consumo de água e energia elétrica no processo de obtenção deste papel sintético sustentável para embalagem.

Assim, os objetivos deste trabalho foram:

Principal:

- ✓ Preparar compósitos de HDPE com SCB a partir de rejeitos industriais, com alto teor de fibra celulósica, visando a sua aplicação como substituinte do papel utilizado para embalagens do tipo papelão ou *Kraft*.

Específicos:

- ✓ Obter o processamento mais simples possível para a carga de SCB a ser utilizada nos compósitos, triturando-a em liquidificador, secando-a e peneirando-a;
- ✓ Preparar laminados de cerca de 1mm de espessura, moldados por compressão, das misturas de HDPE e SCB, elaboradas nas proporções de 100/0, 80/20, 50/50 e 30/70 %;
- ✓ Avaliar os materiais criados quanto às propriedades térmicas, tênses, morfológicas, higroscopicidade, e imprimibilidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são descritos aspectos gerais relativos à tecnologia dos papéis celulósicos e sintéticos existentes, e sobre compósitos de poliolefinas e cargas celulósicas.

3.1 PAPEL CELULÓSICO

O papel conforme o conhecemos e usamos hoje em dia surgiu em 105 d.C. na China, teve seu processo de fabricação disseminado na Europa no final do século XIV, e implantou-se como indústria na Inglaterra no século XVII. A produção era feita a partir de trapos, em máquinas como a batedeira holandesa (Figura 3) datada de cerca de 1750, e mais tarde, em 1799, em máquinas Fourdrinier (Figura 4), cujo processo

consistia na formação de uma folha de papel sobre uma tela metálica móvel. O seu desuso ocorreu em 1809 após a invenção da máquina a cilindro, mas por volta de 1830 retomou-se seu emprego, passando-se a utilizá-la em associação com a máquina a cilindro. O aumento da produção decorrente deste processo tornou a quantidade de trapos insuficiente para alimentar a indústria, e conduziu à invenção do processo mecânico de produção de polpa de celulose, a partir de madeira (Keller, 1844). Posteriormente surgiram os processos à base de soda (Watt e Burgess, 1851), sulfito (Tilghman, 1867) e sulfato ou *Kraft* (Dahl, 1884). No Brasil, a fabricação industrial de papel iniciou-se em 1890 [3-5].

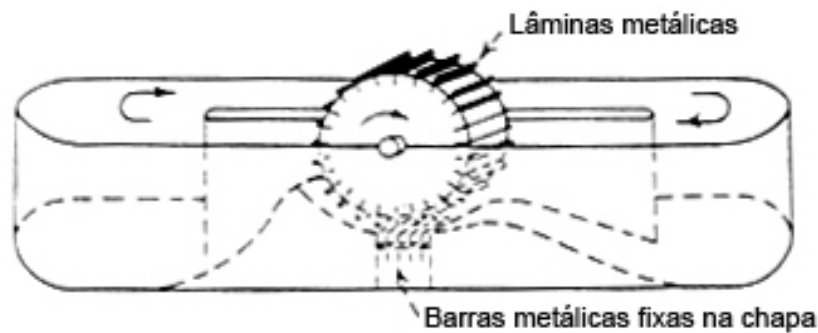


Figura 3 – Bateadeira holandesa [4]

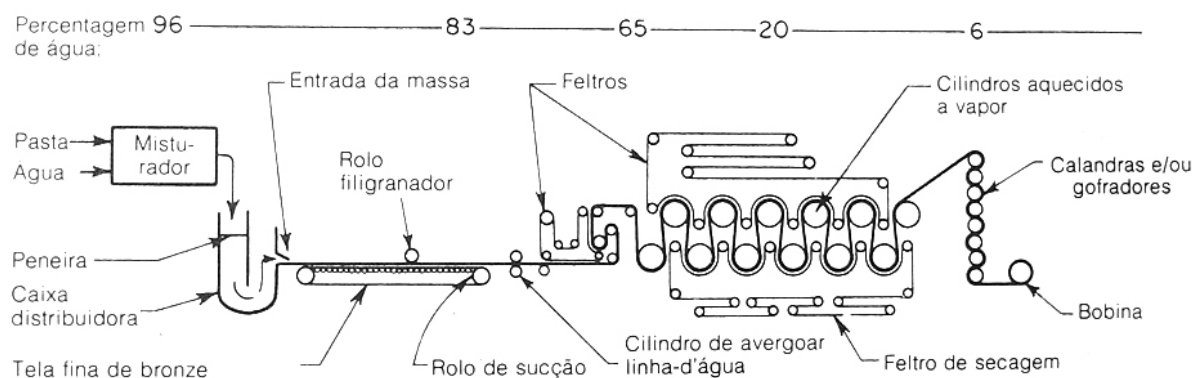


Figura 4 – Máquina Fourdrinier [4]

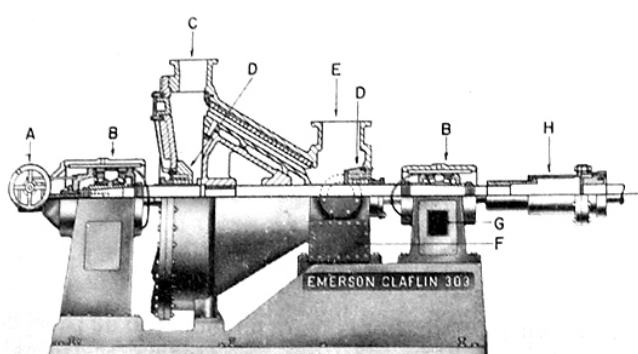
3.1.1 Matérias-primas

A madeira é a principal matéria-prima para a fabricação de papel, porém ainda é feito uso de trapos, algodão, papel reciclado, fibra de bambu, sisal, bagaço de cana e fibras

diversas, provenientes de rejeitos de indústrias têxteis e de cordoaria. Sobre esses materiais-base, fibrosos, são empregados diversos aditivos, escolhidos em função do processamento adotado e da finalidade à qual se destina o papel fabricado [6,7]. Uma das cargas mais utilizadas é o carbonato de cálcio, proveniente de refugos da construção civil e da recuperação de substâncias do licor negro do cozimento dos cavacos de madeira. Sua utilização é também como agente de acabamento, quando é aplicado superficialmente na folha na etapa de calandragem, para aumentar a lisura e maciez do papel [3,4].

3.1.2 Processamento

Em essência, são quatro os principais processamentos para obtenção de polpa celulósica, descritos como polpa mecânica, polpa química alcalina utilizando sulfato, polpa semi-química que utiliza soda a frio, sulfito neutro e soda a quente, e polpa química, que utiliza sulfitos de metais alcalinos [6]. Os papéis são fabricados a partir destas polpas, aprimoradas em bateadeiras ou refinadores contínuos - estes últimos usados com mais freqüência - que fazem o desfibramento e refinamento da polpa para que o papel resultante seja mais forte, uniforme, denso, opaco, e menos poroso. A Figura 5 mostra o desenho esquemático de um refinador contínuo Bolton-Emerson Claflin 202.



Refinador Emerson Claflin. (A) Mecanismo de ajuste do pistão; (B) rolamentos; (C) saída da massa; (D) gaxetas de vedamento; (E) entrada da pasta; (F) bocal de limpeza; (G) lubrificação a névoa de óleo; (H) acoplamento. (Emerson Mfg. Co.)

Figura 5 – Refinador contínuo [4]

Ainda durante esse aprimoramento mecânico, pode-se fazer a mistura no refinador de alguns dos aditivos que são usados na formulação de papel, tais como carga, cola, controlador de pH e corante. Há a opção de se colocar tais aditivos após o processamento no refinador.

Para mostrar um dos efeitos do refinamento da polpa, são apresentadas duas micrografias de microscopia ótica de fibra celulósica da polpa *Kraft* de madeira macia, antes e após o batimento no refinador (Figura 6). Nota-se que, além da redução do tamanho das fibras, elas se abrem, formando ramificações que facilitam o entrelaçamento.

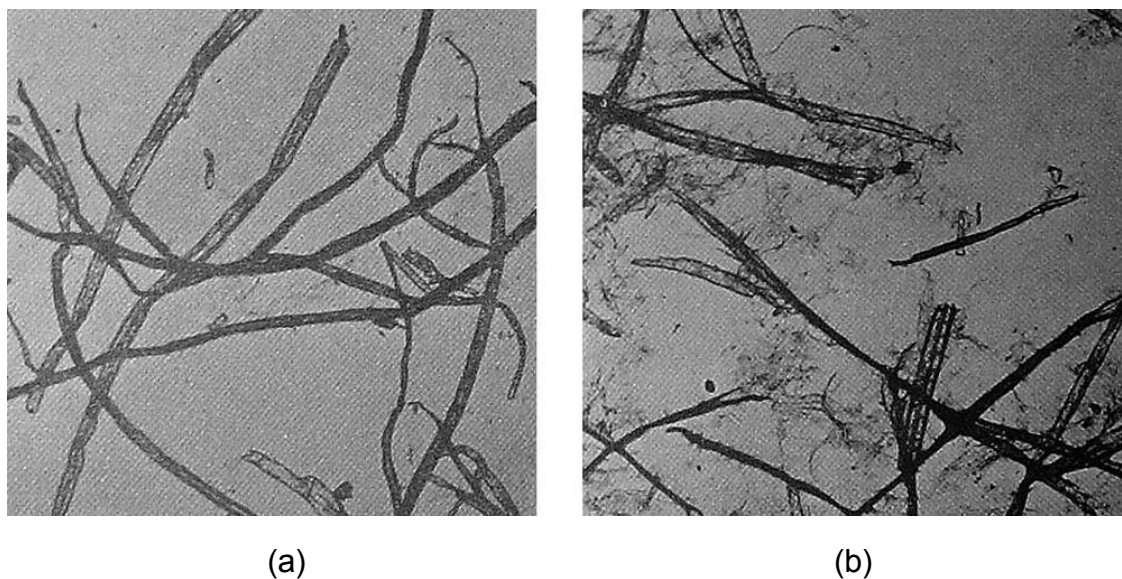


Figura 6 – Microscopia ótica de polpa celulósica (a) antes do refino e (b) após o refino [3]

De acordo com a Votorantim Celulose e Papel [7], a fabricação de papel compreende as etapas de preparação da massa, produção e acabamento do papel. Na preparação da massa, são usados tanto os fardos de celulose (re-hidratados e desagregados) quanto a polpa solubilizada. A massa é então refinada e depurada, é feita a adição de cola (exceto papéis destinados a absorção) e dos demais aditivos responsáveis pelas propriedades finais do papel. Quando adequada para o processamento, a suspensão contendo 0,5% de fibra vegetal e 99,5% de água alimenta a máquina de papel, depositando-se sobre a tela formadora e perdendo a maior parte de sua água. A tela vibra, promovendo o entrelaçamento e uma leve orientação das fibras no sentido do processamento. Ao ser removida da tela, a folha é prensada entre feltros acionados por cilindros, perdendo mais água, e vai para os cilindros aquecidos internamente, onde ocorre a secagem. Em seguida, para aumentar a resistência da folha, é aplicada uma camada superficial de cola de amido, que é submetida à secagem; seguem-se

então a calandragem, o acabamento, o bobinamento, o rebobinamento, o corte em tamanho padronizado e a embalagem do produto final.

3.1.3 Propriedades

O papel celulósico possui um grupo de características que são definidas em função da aplicação final. A obtenção de tais características começa no preparo da polpa, continua no processamento e termina nas etapas finais de acabamento e cobertura superficial. Alguns tipos de papel levam em sua polpa a adição de polímeros, muitas vezes visando reforçar a adesão entre as fibras celulósicas. Existe uma variedade de aditivos especiais para papel (specialty paper aditives) que são utilizados para conferir determinadas propriedades ao material. Atribui-se a capacidade de recepção e retenção de tintas à alta polaridade das fibras celulósicas. Na Tabela 1 estão apresentadas as principais propriedades que caracterizam os diversos papéis celulósicos [4,8].

3.1.4 Mercado

A produção mundial de papel cresceu em média 2,9% ao ano desde 1990, atingindo 367 milhões de toneladas em 2005, sendo que o Brasil respondeu por cerca de 2,3% desse total. De acordo com o BNDES, exceto pelo papel de imprensa – que importa 2/3 do material consumido –, o Brasil é auto-suficiente na produção de papel. A Figura 7 apresenta os principais produtores de papel do Brasil, referente ao ano de 2005, mostrando a segmentação da indústria, e que 51% da produção é feita por cinco empresas [9,10].

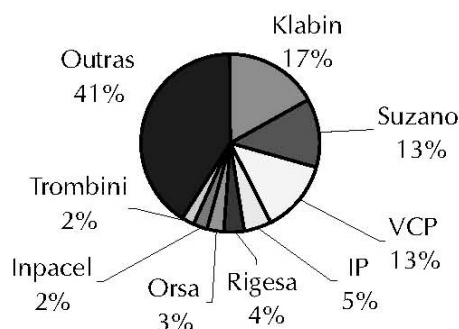


Figura 7 – Distribuição da produção de papel no Brasil em 2005 [10]

Tabela 1 - Propriedades do papel convencional [8]

Propriedade	Definição	Função
Gramatura	peso de um centímetro quadrado do material	arbitrada na produção, característica intrínseca do papel
Densidade	peso de um centímetro cúbico de papel	arbitrada na produção, característica intrínseca do papel
Colagem	teor de cola recebida pela folha na aditivação ou processamento	dificuldade de penetração de um líquido
Rigidez	coeficiente de resistência ao arqueamento ou curvatura	resultado da combinação de propriedades arbitradas, característica intrínseca do papel
Umidade	quantidade de água	arbitrada na produção, característica intrínseca do papel
Espessura	distância entre as faces do papel	arbitrada na produção, característica intrínseca do papel
Sentido das fibras	direção adquirida pelas fibras no processamento	Informa o sentido em que o papel dobra e rasga com maior facilidade, importante na determinação da impressão a várias cores, e na contração do papel em função da variação da umidade (maior no sentido transversal do que no longitudinal)
Porosidade	capacidade de permeação por certa quantidade de ar	arbitrada na produção, característica intrínseca do papel
Resistência à tração	capacidade de resistência à extensibilidade	resultado da combinação de propriedades arbitradas, característica intrínseca do papel
Opacidade	capacidade de dificultar a passagem de luz	definição de quantidade de transparência do papel
Aspereza ou lisura	caracterizam a superfície do papel	determinam a qualidade e homogeneidade de impressão
Brilho	capacidade de refletir a luz	qualifica o efeito visual do papel
pH	define a acidez ou alcalinidade do papel	conseqüência da polpação e aditivação, característica intrínseca do papel

A indústria brasileira de produção de madeira apresenta a maior produtividade do mundo (informação corroborada por dados da Votorantim Celulose e Papel constantes na Tabela 2), abastecendo-se exclusivamente de florestas plantadas com alto rendimento industrial e menores custos de produção [7,11]. Percebe-se que a produção brasileira (45-50 m³/ha/ano) equivale ao dobro da produção do 2º maior produtor (25 m³/ha/ano).

Tabela 2 – Produção de Madeira [7]

País	Colheita (anos)	Produtividade (m ³ /ha/ano)
Brasil	7	45-50
Argentina	7-12	25
Chile	10-12	20
Indonésia	7	20-25
Austrália	7	20-25
Espanha	12-15	10-12
Suíça	35-40	5,5
Finlândia	35-40	4
Estados Unidos	25	10
Canadá	45	7

3.2 PAPEL SINTÉTICO

Por definição, chama-se papel sintético ao filme plástico opaco, no qual é possível imprimir e escrever. Pode ser aplicado como embalagem, rótulo, etiqueta, cartaz (banner), painel externo (outdoor), transparência, dentre outros. Na maioria dos inventos, o papel sintético é multicamada (de duas a cinco, em média), composto por uma camada interna que responde pela resistência mecânica do conjunto. Sobre ela, em uma ou nas duas faces, são laminadas uma ou mais camadas de outros filmes, cuja função é a receptividade a tintas. Muitas vezes submete-se o produto final ao tratamento corona, para aumentar sua capacidade de absorção de tintas.

A patente US 4318950 foi precursora em agregar e disseminar tais informações tecnológicas a respeito do papel sintético, e serviu de referência para muitos

trabalhos posteriores [12-14]. Algumas das principais marcas de papel sintético são Yupo, Polyart, Elastofilm, Kimdura, Teslin, Hop-Syn, Valeron, Dura-Lite, Polyolith, Label-Lyte, Now Plastics e Synaps.

É citado na literatura que a carga inorgânica forma microcavitações (Figura 8) na matriz polimérica durante o processo de orientação do filme, e que são as responsáveis pela receptividade a tintas, opacidade e redução da densidade do papel sintético. Tanto a composição quanto a orientação do filme variam de invento para invento, dependendo do uso final. Pode-se obter papel sintético pela laminação de filmes com diferentes composição, orientação e espessura, inclusive utilizando o papel celulósico convencional nas camadas mais internas [13,15-17].

Quando se elabora um filme multicamada, faz-se uma camada central mais espessa, rica em polímero em relação à carga, orienta-se longitudinalmente visando obter boa resistência à tração e a criação de microcavitações. A composição das camadas superficiais contém mais carga (10-40% em massa) que a central; geralmente consistem em composições poliméricas que resultarão em menor resistência à tração, e são orientadas transversalmente após a laminação, visando gerar maior quantidade de microcavitações e fraturas na superfície do filme, responsáveis pela recepção e retenção da tinta de impressão [12-14,18-22].



Figura 8 - Microcavitação em um papel sintético de polipropileno reciclado, através de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) [23]

Trabalhos recentes apresentam produtos que atendem não apenas à demanda por melhor qualidade de impressão *versus* menor custo, mas também às questões de sustentabilidade. Há patentes cujos produtos afirmam não agredir ao meio ambiente - seja por sua formulação, seja pela biodegradabilidade de sua composição -, e vários estudos no Brasil buscam produzir papel sintético a partir da reciclagem de polímeros oriundos de resíduos sólidos urbanos [23,24-30].

3.2.1 Mercado

O papel sintético é um rentável nicho de mercado, restrito a pouco participantes, e vem sendo comercializado desde o princípio da década de 1980. Desde as primeiras invenções, o mercado do papel sintético dita os rumos a serem seguidos para o desenvolvimento de produtos, em consequência das necessidades da indústria. A primeira motivação para o uso de polímeros como alternativa ao papel celulósico foi a de substituir a celulose, matéria-prima difícil de lidar e com processos produtivos caros e poluentes. Após o surgimento dos primeiros produtos constatou-se que estes possuíam resistência à tração superior à do papel celulósico, o que significava que resistiriam melhor aos esforços das máquinas de impressão ofsete, gerando embalagens com maior resistência ao rasgamento [3,4, 15,23,31].

Os primeiros papéis sintéticos apresentavam densidade maior – e em consequência, muito maior peso – do que o papel celulósico, e foi um dos fatores que retardaram a adoção deste material como alternativa ao papel celulósico. Os inventos seguintes buscavam o aumento da quantidade de microcavitações para reduzir a densidade dos filmes através do aumento da proporção de carga inorgânica nas formulações. O aumento da quantidade de carga inorgânica criou o problema da liberação de resíduos finos desta carga (paper powder problem) durante a impressão dos filmes, prejudicando a qualidade das tintas e o funcionamento das impressoras. Tal problema também foi resolvido com novos inventos, porém o mercado passou a demandar produtos com menor tempo de secagem de tinta, e características como receptividade e retenção de tintas foram aprimoradas [14,15]. Por fim, os inventos mais recentes buscaram se adequar às necessidades contemporâneas de

sustentabilidade utilizando filmes isentos de cloro, com características biodegradáveis, à base de polímero reciclado, dentre outros [23,24,25].

Houve sempre muita resistência por parte da indústria de impressão em adotar o papel sintético, tanto por desconhecimento do produto quanto por causa das adaptações às linhas de produção necessárias para seu uso. O preço mais alto do papel sintético em relação ao papel celulósico ainda constitui um fator de desestímulo à sua aplicação - exceto na América Latina, onde seus preços são equivalentes [1,15].

3.2.2 Principais polímeros-base

É incontestável a prevalência das poliolefinas como base nos artigos e patentes de papel sintético, porém sempre misturadas a outros polímeros e aditivos que confirmam aos filmes as propriedades almejadas. Algumas das referências selecionadas ilustram experimentos realizados com polímeros-base mais sofisticados, porém as poliolefinas e seus copolímeros e misturas poliméricas dominam o cenário das formulações. Pode-se citar como polímeros-base mais utilizados o polipropileno, o polietileno (homopolímeros e copolímeros), o poliestireno e copolímero de estireno anidrido-maleico, o poli(tereftalato de etileno), copolímero de etileno-acetato de vinila, poliéster e, mais recentemente, o poli(ácido láctico), em alguns produtos que objetivam a biodegradabilidade do filme [21,28-36].

3.2.3 Principais aditivos

Os aditivos utilizados na fabricação de papel sintético conferem ao filme as propriedades semelhantes às do papel celulósico. Cargas inorgânicas são adicionadas como agentes formadores de microcavitações enquanto corantes conferem opacidade e brancura, e antioxidantes e estabilizantes auxiliam no processamento e na resistência às intempéries e à degradação.

As cargas inorgânicas mais comuns são carbonato de cálcio, caulim, argila, sílica,

talco e mica, usualmente na proporção em massa de 20% a 30%. O uso do carbonato de cálcio, amplamente empregado na fabricação de papel celulósico, reduz a densidade do filme, aumenta a opacidade e brancura através da formação de microcavitações, e é responsável pela absorção de tintas e pelo aspecto de papel observado no papel sintético. Para o melhor desempenho, a granulometria da carga deve encontrar-se na faixa entre 0,01 e 10 μm , pois influencia os resultados obtidos para o papel sintético. Há estudo em que o inadequado tamanho de partícula da carga impossibilitou a formação do filme [23,37].

Há um tipo de papel sintético especial, considerado ecológico, denominado Fiberstone, cuja composição compreende 80% de carbonato de cálcio e 20% de HDPE e que não utiliza outros aditivos comuns aos papéis sintéticos comerciais. Testes de impressão realizados com tintas à base de água constataram que o produto retém bem esse tipo de impressão [30].

Existem algumas invenções que utilizam como acabamento uma cobertura superficial de carbonato de cálcio, buscando o “toque” de papel no produto final. Para produtos comercializado em folhas, o carbonato de cálcio acarreta o problema de abrasão das lâminas de corte. Semelhante ao carbonato de cálcio, o dióxido de titânio também é empregado como agente para aumentar a opacidade e a brancura tanto em papel sintético quanto em papel celulósico [1,15, 23,31,38,39].

Os demais aditivos como antioxidantes, estabilizantes à luz ultravioleta e corantes são adicionados em função de propriedades específicas que se almeja obter em determinados produtos [40].

Eventualmente, alterações sofridas em produtos aplicados sobre o papel sintético podem demandar alterações em composições consagradas. Nos anos 1990, quando um novo solvente foi incorporado às tintas ofsete para diminuir o tempo de secagem das impressões, surgiu o problema do ataque do solvente, que provocou irregularidades e ondulações nos papéis sintéticos. Como solução para o problema, foi incorporado 15% de resina de petróleo à formulação das camadas superficiais do papel sintético [41].

3.2.4 Processamento

A extrusão, a calandragem e o vazamento (*casting*), nesta ordem de importância, são os tipos de processamentos mais comumente utilizados na obtenção de papel sintético. Geralmente, a extrusão de filme plano é feita para produzir filmes que serão laminados e orientados. A co-extrusão também é citada em algumas invenções similares. Para filme monocamada, é comum utilizar a extrusão-sopro de filme tubular, que permite simultaneamente uma maior orientação no sentido do processamento e uma leve orientação no sentido transversal, resultando num processo mais rápido e econômico. Alguns filmes levam uma camada de resina termoplástica em uma ou ambas as faces após seu processamento [12,14,15].

A maioria dos papéis sintéticos comerciais é voltada para impressão ofsete, uma vez que os trabalhos gráficos realizados em grande escala costumam utilizar uma linha de produção baseada neste processo. A flexografia, impressão tipográfica, litografia, serigrafia e fotogravura são outros processos de impressão. É importante destacar que as tintas usadas para impressão em filmes são mais caras e com maior teor de sólidos do que as utilizadas em papel celulósico [1,15, 38].

3.2.5 Propriedades

Desde o surgimento do papel sintético comercial, constatou-se que devido às suas características estruturais e de composição, ele era mais denso e pesado do que o papel celulósico. A impressão era mais lenta em razão do menor poder de absorção da tinta, além de requerer maior tempo de secagem. Foi também observado que, devido à orientação presente no filme e à tendência do material polimérico retornar à conformação não-orientada, o papel sintético poderia encolher na linha de impressão quando exposto ao calor ou agentes químicos [1,15].

Dependendo da aplicação, o produto apresentará alta resistência ao desgaste por dobragem, como aquele destinado para mapa e manual, ou com maior espessura e rigidez, aplicado a cartão de identificação e expositor, e resistente às intempéries, como em pôsteres e painéis externos. Com exceção do papel fotográfico, papel com

brilho tipo *glossy* para impressão brilhante, e transparência para retroprojetores para impressão a jato de tinta, um dos nichos de mercado que ainda apresenta pouca oferta de produtos de papel sintético é o de escrita e impressão para tintas à base de água, o que é compreensível dada a natureza hidrófoba dos filmes poliméricos [30,42,43].

A capacidade de absorção de tinta é melhorada quando o filme polimérico é submetido ao tratamento corona – recurso imprescindível para produtos destinados à impressão com tintas à base de água. Tendo em vista o aumento da demanda por papéis para escrita e impressão, a presença de propriedade de recepção e retenção para esse tipo de tinta tornou-se desejável, e vem sendo buscada por vários inventores desde a década de 1980.

A Tabela 3 contém algumas propriedades de dois papéis sintéticos comerciais e de um papel celulósico obtido por processamento sulfite, e foi elaborada a partir de informações dos catálogos da empresa Yupo [44,45] referentes aos papéis YUPO® HJG-070 e YUPO® FPG-095, e de catálogo da empresa International Paper sobre o papel CHAMEX® de 75 g/m² [46]. Como não há um parâmetro de amarração entre os dois materiais, arbitrou-se a densidade e a espessura – alternadamente - para fazer comparações de algumas das propriedades. Mesmo assim, considerando a diferença de natureza dos materiais (fibroso x polimérico), propriedade como gramatura só faz sentido em um deles – no caso do papel convencional, já que a propriedade equivalente para um papel sintético seria a densidade, e com uma unidade volumétrica (g/cm³).

Tomando-se como referência o valor de densidade dos papéis sulfite e HJG-070, percebe-se que o sintético tem menor espessura e gramatura, opacidade apenas 4% menor, alvura semelhante, resistência ao rasgamento menor em ambos os sentidos, e resistência à tração maior no sentido transversal e menor no sentido do processamento. A provável causa dos resultados mecânicos serem inferiores aos do papel celulósico é devido ao fato de a espessura da folha do sintético ser 29% menor que a do sulfite. Considerando a espessura como referência e comparando os resultados entre o sulfite e o FPG-095, vê-se que para o sintético a densidade está

numa faixa que compreende a do sulfite, mas é ainda superior, e a gramatura fica bem próxima. Opacidade e alvura são também semelhantes, resistência ao rasgamento é menor no sentido transversal e equivalente no longitudinal, e resistência à tração maior no sentido transversal e menor no sentido do processamento. Dada a semelhança dos resultados com os do papel sulfite, conclui-se que o parâmetro de espessura da folha é adequado para referenciar comparativos de propriedades entre um papel celulósico e um sintético. Apesar dos papéis sintéticos possuírem uma faixa de densidade muito semelhante, suas propriedades variaram de forma significativa em função do aumento da espessura da folha.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de papel celulósico x papel sintético [44-48]

PROPRIEDADE	PAPEL SULFITE 75 g	PAPEL SINTÉTICO HJG-070	PAPEL SINTÉTICO FPG-095
Densidade (g/cm ³)	0,76	0,76 a 0,82	0,74 a 0,80
Espessura (µm)	91 a 105	66 a 74	90 a 100
Gramatura (g/cm ²)	72 a 78	52 a 58	69 a 77
Resistência ao rasgamento transversal	371,4 a 470,4 mN	38,3 a 193,1 mN	88,3 a 255 mN
Resistência ao rasgamento longitudinal	312,6 a 411,6 mN	107,9 a 304 mN	245,2 a 411,9 mN
Opacidade (%)	88,9 a 91,0	85,0 (mín.)	90,0 (mín.)
Alvura (ISO-2469/99)	95,9 a 98,0	94 a 98	94 a 98
Resistência à tração transversal	2,0 a 2,7 kN/m	6,54 kN/m (mín.)	9,48 kN/m (mín.)
Resistência à tração longitudinal	4,9 a 5,6 kN/m	2,48 kN/m (mín.)	3,60 kN/m (mín.)

Uma limitação do uso de papel sintético em termos de propriedade física é a sua baixa temperatura de fusão cristalina, que impede quase todo o produto comercial existente de ser utilizado em impressões a laser. No tocante às propriedades óticas dos papéis sintéticos, alguns produtos não são opacos, como o filme destinado à transparência para retroprojeto e para embalagem translúcida. E também existe filme com efeito perolado, devido à reflexão difusa da luz na camada central [17,22,24,38].

3.2.6 Aplicações

Há inúmeras aplicações para o papel sintético, assim como as existentes para papel celulósico; além disso, há usos específicos devido à natureza polimérica do material como a impermeabilidade, moldabilidade e plasticidade. A aplicação mais freqüente é a rotulagem, que consome cada vez mais papel sintético. Contudo, o mercado de artes gráficas é um grande consumidor deste tipo de produto, pois ele apresenta brancura e qualidade de impressão superiores às do papel celulósico, associadas à vantagem da impermeabilidade e da maior durabilidade do impresso.

Produtos como etiqueta de mercadoria, de bagagem, cartão plásticos (crédito, crachás de identificação), cartaz, mapa, placa de sinalização (comunicação visual), sobrecapa de livro e capa de caderno são exemplos freqüentes e cotidianos de aplicações de papel sintético. Material de propaganda como catálogo, folhetos dobrados (*folders*), painel externo e material adesivo de grande proporção para veículos representam uma parcela significativa do consumo deste produto [49].

3.2.7 Tendências

Como em praticamente todas as áreas da ciência e tecnologia, a preocupação com a sustentabilidade vem norteando os recentes desenvolvimentos. Produtos livres de cloro, ou cujo ciclo de vida seja completo (100% reciclável) são anunciados como ecológicos, bem como os filmes biodegradáveis feitos à base de poli(ácido láctico). Há ainda propostas de fabricação de papéis sintéticos a partir de resíduos sólidos urbanos, cujo mote ambiental é utilizar matéria-prima poluente, proveniente do lixo, para fabricar um produto consumível em larga escala, que substituiria o papel celulósico convencional – cujo processo produtivo promove desmatamento e poluição do meio ambiente [9,23,24-26,30,33].

Um produto diferenciado é fabricado pela empresa americana *Now Plastics*, denominado de papel sintético degradável. Seu diferencial em relação aos produtos biodegradáveis é que sua fórmula não possui amido, mas sim TDPA® (*Totally Degradable Plastic Additives*), marca registrada da empresa *EPI Environmental*

Technologies que designa aditivos para plásticos que contém fotossensibilizantes – como di-cetonas, derivados de ferroceno (aminoalquilferroceno) e espécies que contém grupamento carbonila. A Figura 9 mostra o filme original à esquerda, e o resultado da primeira etapa de sua oxo-degradação à direita. Esses aditivos são ativados por exposição prolongada à radiação UV, calor, umidade e estresse mecânico, e promovem a degradação do filme por oxo-degradação - quebra das cadeias principais do polipropileno em cadeias menores, seguida da incorporação de oxigênio a essas moléculas como grupos funcionais (ácidos carboxílicos ou hidro-carboxílicos, ésteres, aldeídos e álcoois). O polímero altera seu comportamento de hidrofóbico para hidrófilo, e passa a absorver água, tornando-se então passível de biodegradação por fungos, bactérias e algas [50,51]. Outra tendência observada é o esforço em se obter filme que aceite bem a impressão com tinta à base de água, e que possa ser exposto a processo de impressão que envolva calor, como impressão a laser e cópia reprográfica.

No levantamento bibliográfico utilizado, pouco foi encontrado sobre o que norteia a elaboração do compósito para geração de filme para papel sintético e o porquê de suas formulações utilizarem componentes de formulação do papel convencional, tais como carga de carbonato de cálcio e dióxido de titânio. Há ainda menos informações sobre o motivo pelo qual a criação de microcavitações no filme é associada à reprodução de características do papel convencional como densidade, opacidade e capacidade de receber e reter tintas. Parece ser paradoxal criar vazios numa película e logo em seguida preenchê-la com cargas, porém o aspecto sigiloso que envolve tudo que se relaciona com a formulação de papel sintético ainda impede uma explicação mais coerente para tal prática.

Persiste o desafio de aumentar a capacidade de adesão e retenção de tintas - ainda inferior ao do papel convencional, uma vez que a natureza apolar dos polímeros tende a permitir a retirada de tinta de sua superfície. O aprimoramento do filme no tocante à resistência térmica em impressão a laser e cópia reprográfica - cuja temperatura de trabalho é superior à temperatura de fusão cristalina da maioria dos produtos existentes – constituiria uma última limitação a ser vencida no campo do uso em substituição aos papéis para escrita e impressão.

Também a capacidade de absorver e reter tintas à base de água seria um facilitador para a expansão do uso desse tipo de substrato, uma vez que todo o mercado de papéis para escrita e impressão *inkjet* se beneficiaria. Adicionalmente, tintas à base de água são mais econômicas que as tintas à base de solvente, e menos agressivas ao meio-ambiente.

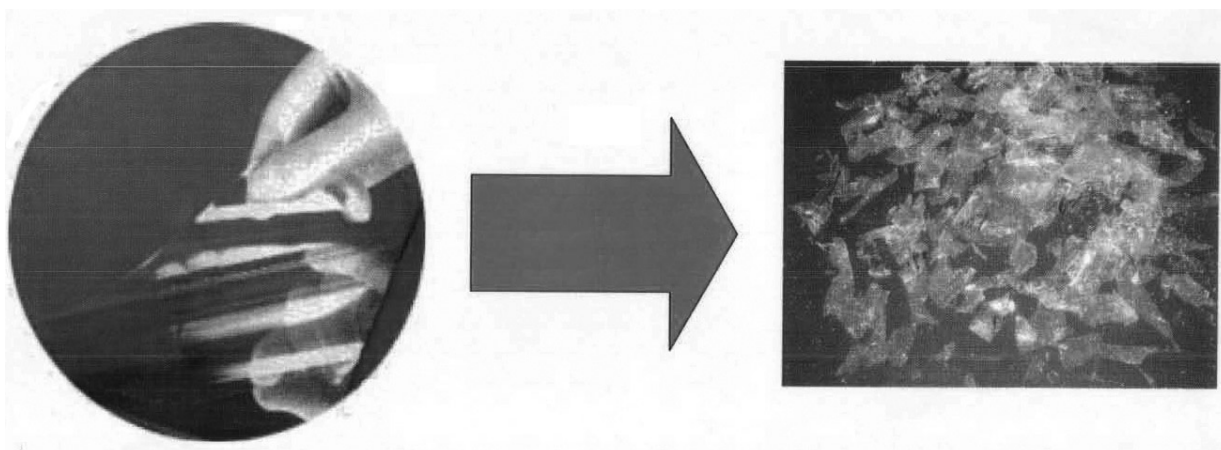


Figura 9 – Exemplo de degradação de filme de polipropileno aditivado com TDPA® [50]

A despeito dos desafios a serem vencidos, a substituição do papel celulósico pelo sintético parece inevitável. Vantagens como a fabricação mais limpa, consumindo menos energia, gerando menos efluentes – ou efluentes menos poluentes -, uso de matéria-prima que não consome recursos naturais agricultáveis (implica em desgaste do solo e consumo de água), a capacidade de reciclagem, a ausência de consumo de água em todo o processo, a superioridade das qualidades mecânicas, e a impressão de qualidade e durabilidade superiores, com o tempo suplantarão o menor preço (EUA e Europa) e a facilidade de impressão do papel celulósico.

3.3 COMPÓSITOS PE/SCB

De uma forma geral, estudos buscam aplicar cargas vegetais como reforçadoras em compósitos de polietileno virgem ou reciclado, calcados na procedência de fonte renovável, baixa abrasividade (se comparada com cargas inorgânicas) e baixo custo. Em sua maioria, objetivam a produção de materiais do tipo madeira plástica [52]. Na busca bibliográfica feita nesta Dissertação foram encontradas pesquisas de

compósitos de poliolefinas com cargas vegetais, sendo estas últimas como agente de reforço [53-58]. Não há nada similar ao objetivo deste trabalho, ou seja, a obtenção de filmes fortemente carregados com celulose visando a sua aplicação como papel para embalagem.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas da parte experimental deste trabalho estão descritas nos itens a seguir

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho encontram-se relacionados abaixo.

- HDPE com MFR de 6,409 g/10min e a densidade de 0,9497 g/cm³, gentilmente cedido em forma de granulado pela QUANTIC – BRASKEM, Triunfo-RS, Brasil;
- Bagaço de cana de açúcar *in natura*, gentilmente cedido pela HC Sucroquímica, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil;
- Água destilada (obtida no laboratório);
- Etanol, procedência Vetec;
- Tinta corante Formulabs Epson/Cannon para impressora jato de tinta, cor amarela, procedência SCT Informática;
- Filme de poliimida (desmoldante).

Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados nesta dissertação, lotados no IMA/UFRJ:

- Moinho de facas Ika-Werke mod. MF 10 basic;
- Liquidificador basculante industrial Metalúrgica Siemens Ltda., modelo LB-15P, capacidade 15 litros, potência 1 cv;
- Liquidificador Faet Astro Predileto 223, capacidade 1,5 litros, potência 300 W;

- Estufa;
- Peneira de análise granulométrica PRODUTEST em inox, com peneiras Abronzinox com telas em inox;
- Balança Bioprecisa FA2104N;
- Reômetro de torque modelo Rheocord 9000 Haake;
- Prensa hidráulica Carver aquecida, modelo C, capacidade 16 ton;
- Prensa hidráulica Carver resfriada a água, modelo C, capacidade 16 ton;
- Goniômetro para ângulo de contato Ramé-Hart N.R.L modelo 100-00, com *software* RHI 2001 Imaging Software;
- Máquina de ensaios universal Instron modelo 5569;
- Microscópio eletrônico de varredura FEI Company modelo Quanta 200, com o programa XT microscope Server versão 3.0.11;
- Metalizador JEOL modelo JFC 1500;
- Microscópio ótico estéreo Olympus, modelo SZH10 acoplado à câmera fotográfica Nikon, 5.0 megapixels, modelo COOLPIX 5400;
- Difratorômetro de raios-X Rigaku Miniflex, modelo DMAX 2200;
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC) TA, modelo Q1000a;
- Analisador termogravimétrico TA, modelo Q500;
- Impressora Cannon MP 160;
- Máquina para MFI DYNISCO polymer test modelo LMI 4000;
- Molde e espaçador de aço inoxidável.
-

Os seguintes equipamentos foram utilizados no estúdio do fotógrafo Luiz Carlos Berri:

- Máquina fotográfica digital Canon EOS XT 350D, lente 35-80mm, filtros Hoya de macro X2 e X4, velocidade de obturação 50, abertura de diafragma 5.6mm;
- Mesa de luz Still.

4.2 MÉTODOS

Antes do processamento dos compósitos, foi feito o beneficiamento do SCB. Os compósitos foram processados utilizando-se os dois materiais (HDPE e SCB) secos em estufa, a 100°C, por 2 horas.

4.2.1 Beneficiamento do bagaço

O bagaço de cana foi seco a 105°C, por 24 horas, em estufa com ventilação forçada. Inicialmente foi feita a moagem do bagaço em moinho de facas com crivo de 1mm, a 4.000 rpm, por 60 minutos. Este método mostrou-se moroso e assim optou-se por processar o material em liquidificador industrial, com água destilada, na proporção de 3:1. O bagaço foi peneirado em peneira plástica comum, gerando dois resíduos. Um ficou retido na peneira e o outro de menor dimensão atravessou a malha. O resíduo retido na malha foi seco a 105°C, em estufa, por 24 horas, e depois triturado em liquidificador convencional por 10 minutos, a fim de separar as fibras secas que se aglutinaram durante a secagem. O resíduo de menor dimensão foi filtrado em papel filtro, depois seco em estufa e observado a olho nu (Figuras 10 e 11), a fim de se verificar se o tamanho de partículas obtido era semelhante ao do obtido com o moinho de facas, e por fim foi descartado.

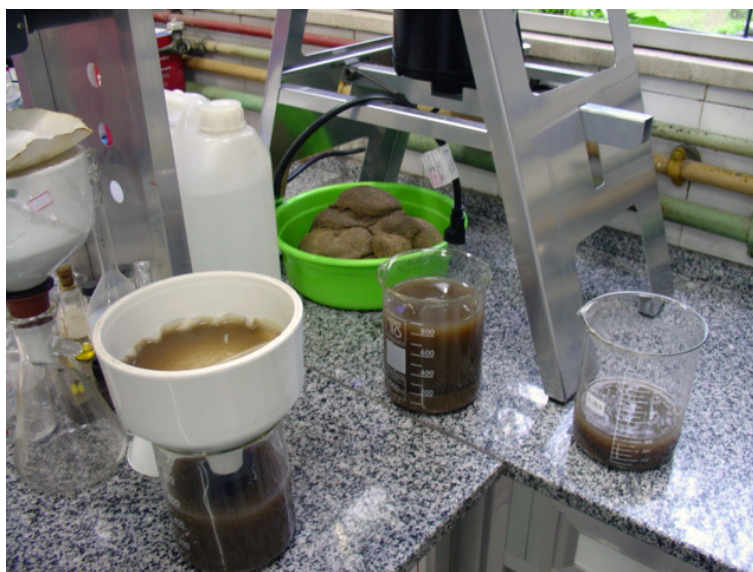


Figura 10 – Processamento do bagaço de cana

Concluiu-se que a redução foi mais eficiente tanto em termos de tamanho das fibras (obteve-se fibras ainda menores) quanto em termos de tempo, equivalente a 1/6 do tempo empregado no moinho de facas para se obter um décimo da quantidade de bagaço moído.



Figura 11 – Resíduo de bagaço de cana de menor dimensão, sendo à esquerda obtido com moinho de facas, e à direita obtido com liquidificador industrial

4.2.2 Processamento dos compósitos

Os compósitos foram preparados em reômetro de torque, a 180°C, 60 rpm, por 10 minutos, rotor *roller*, com a adição seqüencial de HDPE e SCB sem tempo de espera para fundir o polímero. Tal procedimento foi adotado como padrão e resultou em mistura mais homogênea - se comparado aos compósitos obtidos com tempo de espera de 2 minutos para fusão do HDPE. Para cálculo da massa de compósito, utilizou-se a Equação 1.

Equação 1.

$$m = \rho \times V_n \times 0,7$$

Onde:

m = massa

ρ = densidade do material

V_n = volume da câmara de mistura, função do rotor utilizado (69 cm³ para *roller*)

Para calcular o volume de bagaço a ser utilizado no compósito, utilizou-se a densidade de $1,56 \text{ g/cm}^3$, extraída da literatura sobre celulose [3].

4.2.3 Preparação dos corpos de prova

Laminados de $110 \times 110 \times 1 \text{ mm}$ foram obtidos por compressão, em prensa Carver, a 200°C , a 69 MPa , por 5 minutos. A seguir, foram resfriados em prensa Carver, a 25°C , 35 MPa , por 5 minutos, dos quais se extraiu 12 corpos de prova de $100 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ de cada compósito.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

4.3.1 Análise granulométrica da carga

Após o processo de trituração e secagem do SCB foi realizada sua análise granulométrica, cuja finalidade é verificar os tamanhos de partículas obtidos com o processamento adotado. O material triturado foi colocado na peneira de análise granulométrica, na qual foram acopladas as peneiras de malha 20, 40, 70 e 100.

4.3.2 Difractometria de raios-X (WAXD)

A estrutura cristalina dos compósitos e do SCB foi investigada por difratometria de raios-X a altos ângulos (WAXD). Os difratogramas foram obtidos utilizando-se tensão de 40 KV e corrente de 30 mA ., com ângulo de varredura entre $2-50^\circ$, utilizando a amostra de SCB sob a forma de pó e dos compósitos sob forma de filme de 1 mm de espessura. Desta análise pôde-se extrair o tamanho médio dos cristais do HDPE e SCB individuais e de cada um deles nos compósitos.

4.3.3 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi feita em equipamento TA modelo

Q1000. As amostras foram analisadas segundo os seguintes ciclos: no primeiro ciclo a amostra foi aquecida de 0°C até 200°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, deixando o material a 200°C por 2 minutos, sob atmosfera de nitrogênio; no segundo ciclo foi feito um resfriamento a uma taxa de 10°C/min, até 0°C; em seguida, foi feito um segundo ciclo de aquecimento nas mesmas condições do inicial (exceto pelo tempo em espera de 2 minutos a 200°C); por fim foi feito um segundo ciclo de resfriamento nas mesmas condições do primeiro ciclo de resfriamento. A temperatura de fusão cristalina, T_m , e o grau de cristalinidade (X_c) do HDPE foram obtidos considerando as curvas do segundo aquecimento. O X_c foi determinado com base na razão entre o ΔH do HDPE no compósito e o ΔH do HDPE 100% cristalino (290J/g), corrigido conforme o percentual da poliolefina no compósito.

4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos componentes individuais e dos compósitos foi analisada através de termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG), em equipamento TA, modelo Q500, entre 30 e 700°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio. Foram avaliadas a perda de massa, as temperaturas de início e final de degradação.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Com o objetivo de avaliar a morfologia, foi feita a microscopia eletrônica de varredura (SEM) das amostras de SCB, HDPE e dos compósitos - da superfície e da seção transversal fraturada criogenicamente – as quais foram metalizadas com uma camada de 300nm de ouro e observadas em um microscópio eletrônico de varredura Fei Company, modelo Quanta 200.

4.3.6 Microscopia ótica (OM)

A dispersão da carga nos laminados foi observada em microscópio ótico estéreo Olympus utilizando fragmentos dos materiais (HDPE, SCB e compósitos). As fotos

foram obtidas com aumento de até 3 vezes.

4.3.7 Propriedades tênséis

As propriedades tênséis dos materiais iniciais e dos compósitos foram determinadas segundo a norma ASTM D 882 [59], em máquina de ensaio universal Instron, modelo 5569, com velocidade de separação das garras de 25 mm/min. Para fins comparativos, foram feitos ensaios em amostras conhecidas de papelão e de papel *Kraft*, nas mesmas condições. Previamente, os corpos de prova permaneceram aclimatados a 25°C e 50% de umidade relativa, por 48 horas. Foram determinados o módulo de elasticidade, a tensão e o alongamento no ponto de escoamento e na ruptura. Os resultados foram apresentados como a média de cinco corpos de prova.

4.3.8 Avaliação do ângulo de contato

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser avaliada através da determinação do ângulo de contato θ que é definido como o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 12. Sendo assim, a medida do ângulo de contato fornece informações sobre a molhabilidade de um líquido sobre um sólido. Visando a aplicação dos compósitos como substituto de papel para embalagem, foi avaliado o potencial para impressão utilizando-se quatro líquidos: água destilada, mistura 50-50 de água destilada e etanol, etanol absoluto e tinta para impressora jato de tinta, cuja densidade determinada foi 1,053 g/cm³.

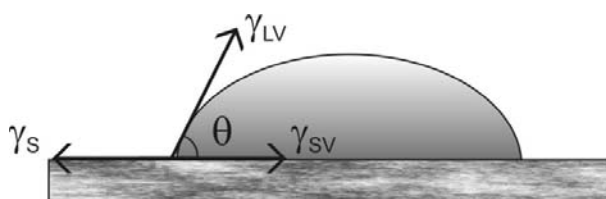


Figura 12 - Representação esquemática do ângulo de contato entre a gota de um líquido e uma superfície plana e horizontal (γ_S - energia de superfície do sólido; γ_{LV} - tensão superficial de equilíbrio líquido-vapor; γ_{SL} - energia de interface sólido-líquido) [60]

4.3.9 Teste de impressão

Foi elaborado um teste de impressão a fim de se verificar a receptividade e a capacidade de retenção de tinta pelos compósitos. Laminados com espessura de 0,5mm foram preparados por compressão, conforme descrito anteriormente. Para o ensaio de impressão, um fragmento do laminado foi fixado com o auxílio de fita dupla face em uma folha de papel sulfite A4. Texto, padrões preto e branco e colorido foram impressos, utilizando uma impressora jato de tinta. Foi verificado o tempo de secagem e em seguida os materiais foram fotografados para se avaliar a deposição da tinta em sua superfície.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA CARGA

Na Figura 13 estão representados os tamanhos e percentuais das fibras de SCB após o beneficiamento adotado. Observa-se que a maior parte do material (77%) foi reduzida a um tamanho inferior à peneira de 20 mesh. Nesta fração, o maior percentual de tamanho de fibra (36%) foi inferior à peneira de 100 mesh (Figura 14).

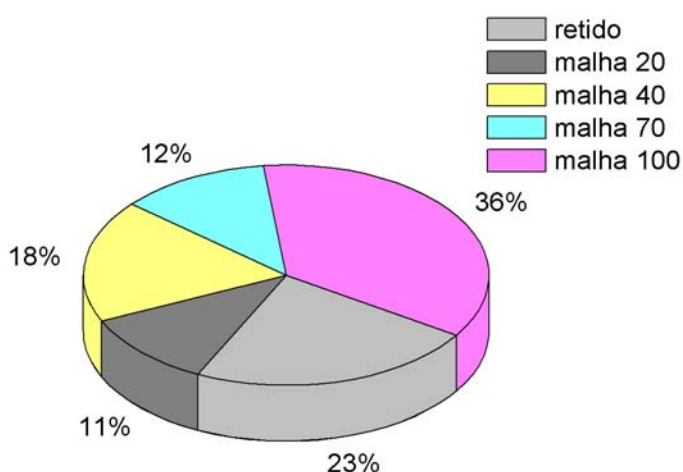


Figura 13 – Análise granulométrica do SCB

Em função da constatação de Fonseca e colaboradores [53] de que fibras menores de bagaço de cana dispersam melhor no polímero, optou-se por utilizar todo o material

que tivesse tamanho inferior a 40 mesh (cerca de 1mm), equivalente a 66% do material triturado. Quando analisado, este grupo provê as proporções granulométricas representadas na Figura 14. A fim de avaliar a influência do teor de finos nas propriedades dos compósitos, calculou-se a razão entre o percentual de finos do SCB e o percentual de HDPE nos compósitos, que são 0,14 para o 80-20, 0,55 para o 50-50 e 1,28 para o 30-70.

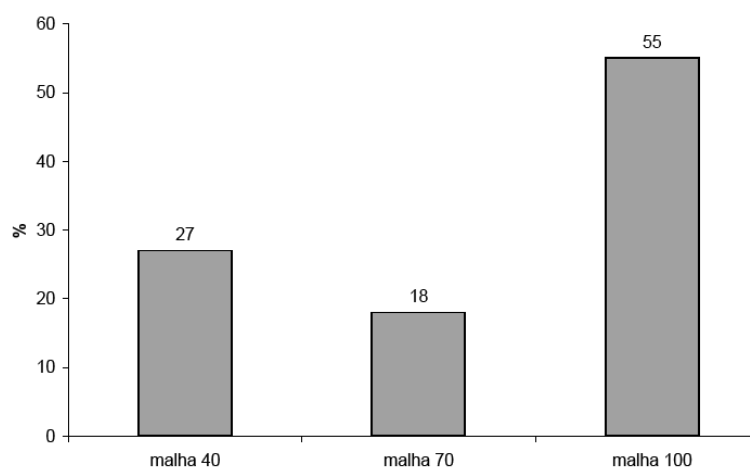


Figura 14 – Distribuição de tamanho de partículas do SCB utilizado

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (WAXD)

Nas Figuras 15 a 19 estão mostrados os difratogramas de WAXD dos materiais. Os difratogramas de SCB (Figura 15) e de HDPE (Figura 16) apresentaram os picos de difração com os ângulos 2θ localizados entre 15-30° e 20-25°, respectivamente.

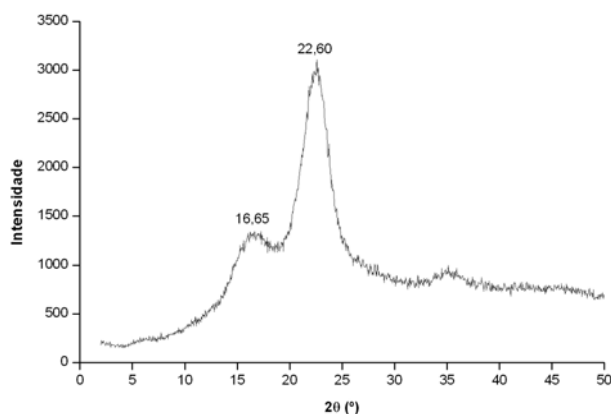


Figura 15 - Difratograma do SCB

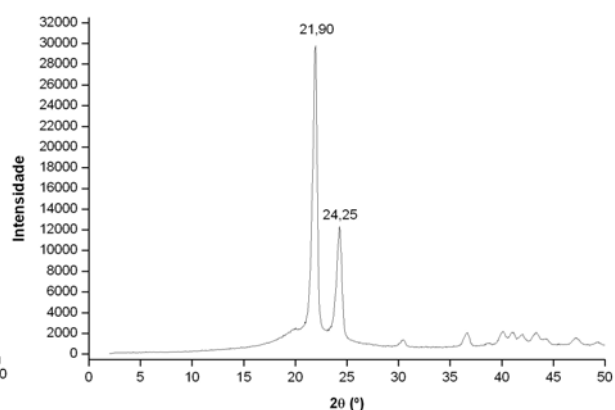


Figura 16 – Difratograma do compósito 100-0 (HDPE)

A base mais estreita dos picos de difração da poliolefina parece indicar que os arranjos cristalinos são mais homogêneos em relação ao SCB. O resultado obtido para o SCB assemelha-se a outro encontrado na literatura [57], e apresenta dois picos de base larga que parecem corresponder às porções de hemicelulose ($2\theta=16,65^\circ$) e de celulose ($2\theta=22,6^\circ$). A primeira é um material de baixo peso molecular e ramificado, que forma estruturas cristalinas menores e mais imperfeitas, resultando num pico mais imperfeito e de menor intensidade se comparado com o pico da celulose, que é um polímero linear, com cadeias maiores e cujo empacotamento resulta em cristais maiores e mais perfeitos.

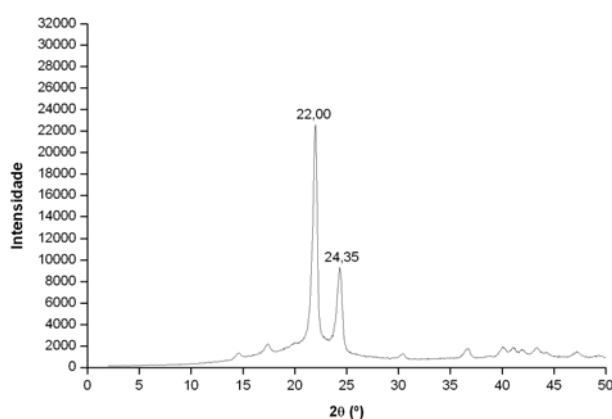


Figura 17 – Difratograma do compósito 80-20

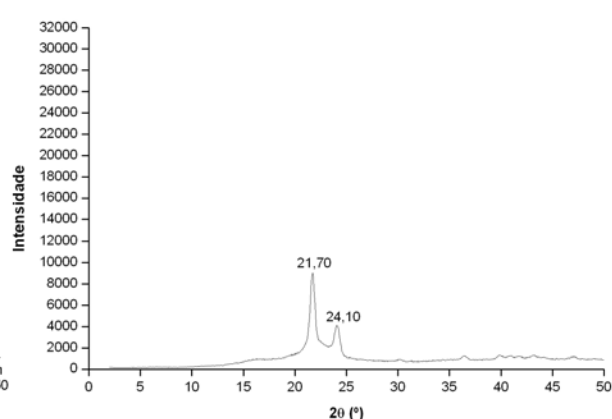


Figura 18 – Difratograma do compósito 50-50

Os difratogramas dos compósitos apresentaram os picos de difração do HDPE bem definidos, ao contrário do observado para o SCB. Isto indica que as fibras de SCB foram quase completamente recobertas pelas cadeias de HDPE, mostrando existir uma boa adesão das fibras à matriz de HDPE. Tal comportamento pode ser atribuído à ação compatibilizante da lignina (presente no SCB) já apontada anteriormente na literatura [54].

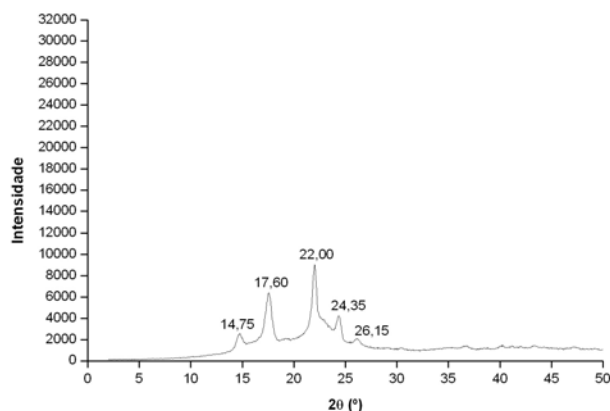


Figura 19 - Difratograma de WAXD do compósito 30-70

Como o HDPE e o SCB possuem picos de material cristalino num mesmo plano cristalográfico hkl (110) (correspondente ao ângulo $2\theta = 22^\circ$), para poder-se averiguar a influência da adição de SCB na arrumação cristalina do HDPE adotou-se os valores encontrados para o plano referente a $2\theta=24^\circ$, plano hkl (200), que não sofreu influência do SCB [61]. Foi determinado o tamanho médio dos cristais do HDPE utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 2), cujos resultados são apresentados na Tabela 4 e na Figura 20.

Equação 2

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde:

K = constante de proporcionalidade para partículas esféricas (0,9)

λ = valor médio do comprimento de onda da radiação do Cu na aparelhagem do IMA (1,5418 Å)

β = largura do pico à meia altura (em radianos)

θ = metade do valor 2θ obtido para o pico cristalino.

Tabela 4 – Tamanho médios dos cristais de HDPE em hkl (200) nos compósitos

Compósito HDPE/SCB	β (°)	2θ (°)	β (rad)	θ (°)	tamanho médio dos cristais (Å) referentes a hkl (200)
100-0	0,59	24,30	0,0103	12,15	147,34
80-20	0,58	24,35	0,0101	12,18	148,29
50-50	0,62	24,10	0,0108	12,05	147,46
30-70	0,50	24,35	0,0087	12,18	172,02

Com base nos resultados da Tabela 4 percebe-se que não houve variação significativa no tamanho médio dos cristais, no plano hkl (200) do HDPE para os compósitos com 20 e 50 partes de SCB, o que pode indicar que a sua presença não influenciou na arrumação cristalina do HDPE. Tendo em vista a forma irregular do pico referente a $2\theta=24^\circ$ no difratograma do compósito 30-70, considerou-se que o aumento de 16,75% encontrado para o tamanho médio dos cristais deste compósito pode ser resultante de um erro na medição da largura do pico à meia altura.

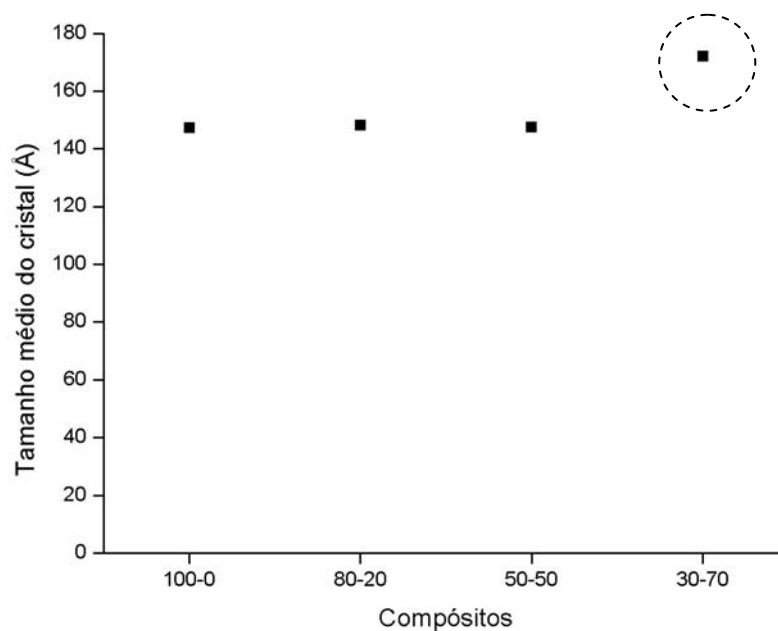


Figura 20 – Tamanho médios dos cristais de HDPE

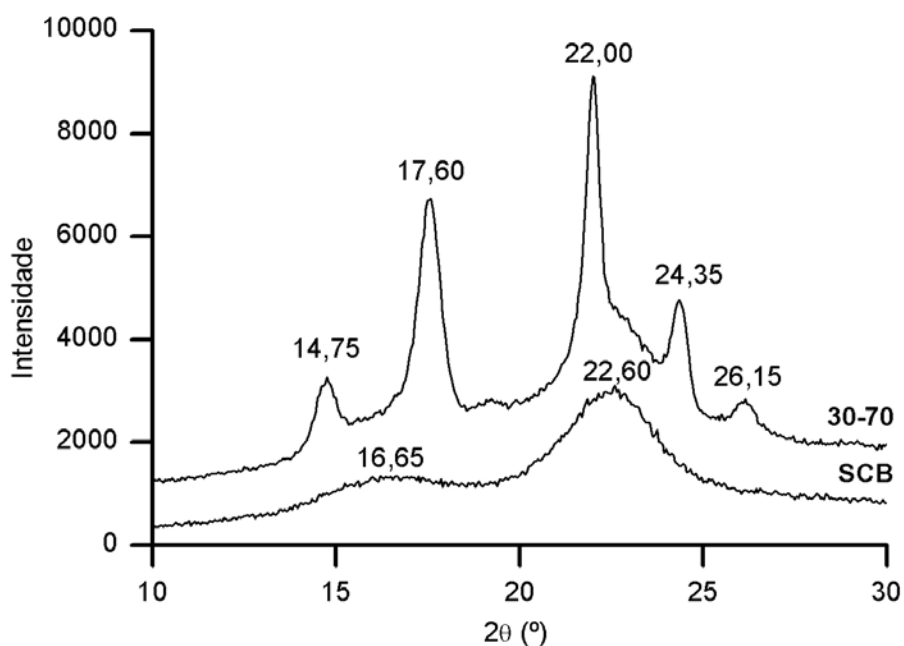


Figura 21 – Superposição parcial dos difratogramas do compósito 30-70 e do SCB entre os ângulos 2θ de 10° a 30°

Observou-se que no compósito 30-70 ocorreu o surgimento de um terceiro pico em $2\theta=26,15^\circ$, sugerindo que houve formação de cristais de HDPE neste novo plano cristalográfico (Figura 19). Também surgiram os picos $2\theta=14,75^\circ$ e $2\theta=17,6^\circ$, os quais parecem resultar da influência do HDPE na organização cristalina do SCB, na região próxima ao pico $2\theta=16,65^\circ$ (Figura 21), e podem corresponder às porções de

hemicelulose e celulose do material.

5.3 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

As Figuras 22 a 26 apresentam as curvas calorimétricas do HDPE, do SCB e dos compósitos, e seus principais resultados foram agrupados na Tabela 5. No primeiro aquecimento, a curva térmica do SCB (Figura 22), apresentou um pico intenso entre 50-170°C, alargado, cujo valor máximo encontra-se em torno de 120°C, e que foi atribuído à perda de umidade do material. No segundo aquecimento não foi observada nenhuma variação na linha de base, o que significa que o SCB não tem qualquer transição na faixa de temperatura avaliada. Considerando-se o segundo aquecimento, verificou-se que praticamente não houve variação na temperatura de fusão cristalina do HDPE (132°C) nos compósitos, mostrando que o tamanho médio de seus cristais não sofreu alteração – corroborando os resultados encontrados na análise de WAXD.

Tabela 5 – Temperatura de fusão cristalina e grau de cristalinidade dos compósitos

Compósito HDPE/SCB	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
100-0	132	120	66
80-20	132	119	84
50-50	132	121	68
30-70	132	120	83

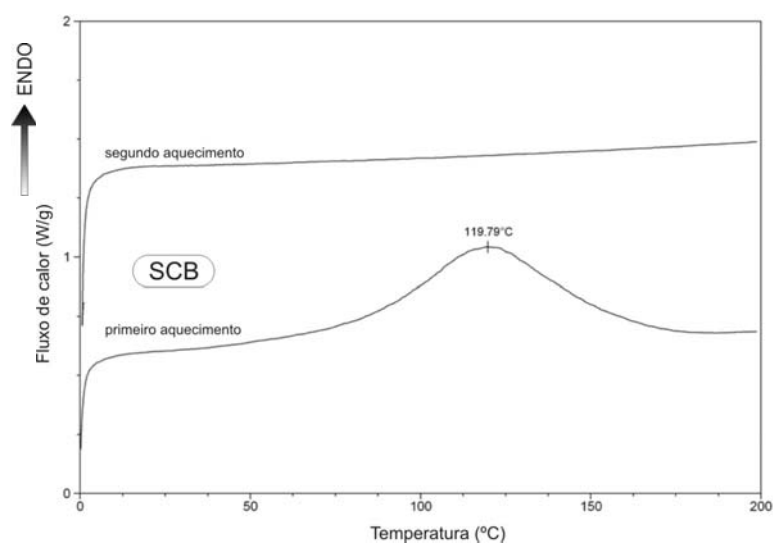


Figura 22 – Curvas calorimétricas do SCB

Foi observado um aumento no grau de cristalinidade (X_c) da poliolefina nos compósitos com 20 e 70% de SCB. O aumento foi considerável, em torno de 26%, e estima-se que o resultado discrepante encontrado para o compósito 50-50 seja decorrente de um erro de amostragem no ensaio realizado.

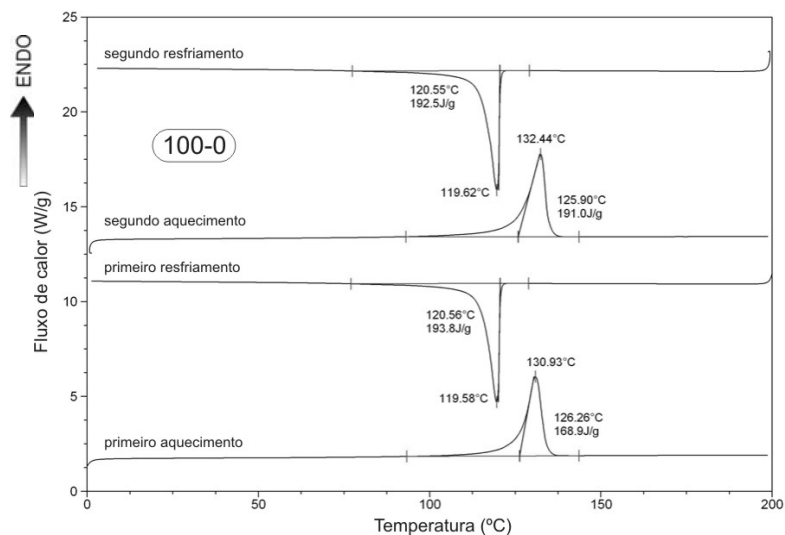


Figura 23 – Curvas calorimétricas do compósito 100-0 (HDPE)

Como não houve alteração significativa do valor da temperatura de cristalização (T_c) nos ciclos de resfriamento - que foi cerca de 120°C -, pode-se concluir que há pouca influência das partículas de SCB na cristalização do HDPE. É interessante observar que, em todos os ciclos de aquecimento, ocorreu o aumento do grau de cristalinidade em função do teor de bagaço de cana nos compósitos.

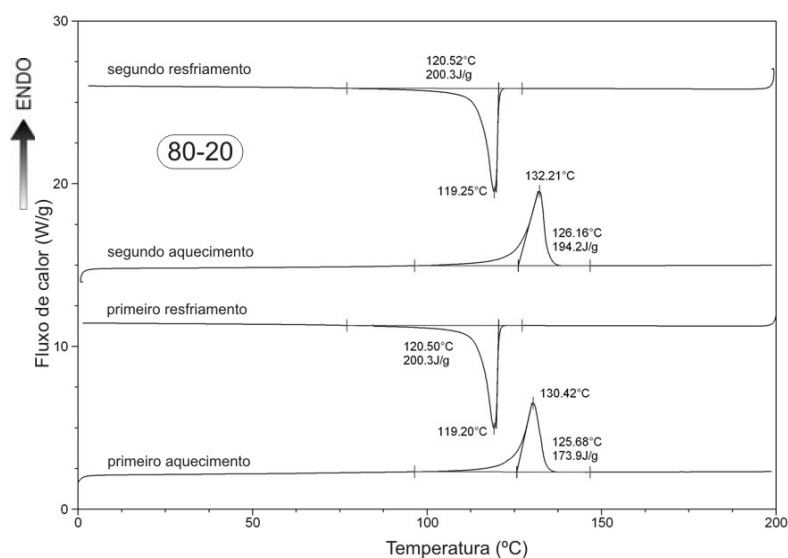


Figura 24 – Curvas calorimétricas compósito 80-20

Qiang Fu e colaboradores [62] estudaram a competição entre a nucleação interfacial e a nucleação da massa fundida de polipropileno isotático (i-PP), na presença de fibras sintéticas. Observaram que na superfície da fibra de poliamida-6 se formava um tipo de cristal de PP, denominado transcristalito, cujo arranjo cristalino dos átomos era diferente daquele obtido a partir da massa fundida. Denominaram o evento de transcristalização e inferiram que a sua ocorrência é devida à diferença de velocidade entre aqueles tipos de nucleação. Isto poderia explicar a variação do grau de cristalinidade do HDPE nos compósitos sem que tenha ocorrido alteração da T_c da poliolefina.

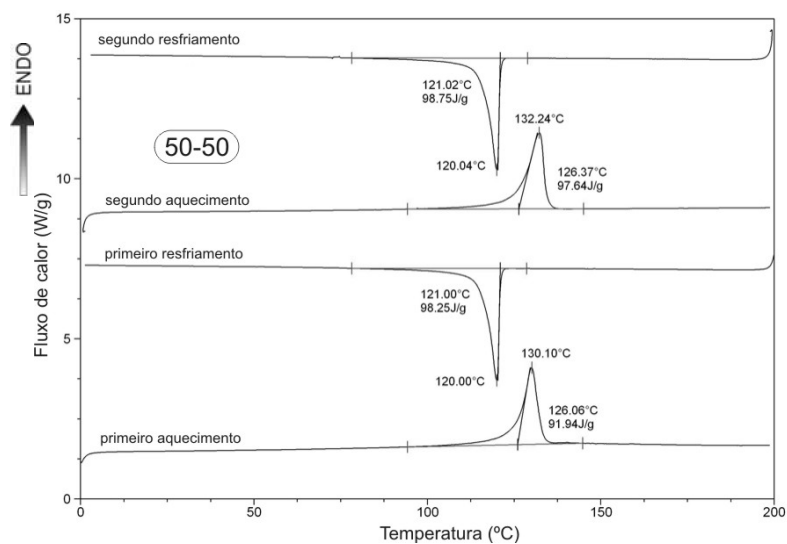


Figura 25 – Curvas calorimétricas compósito 50-50

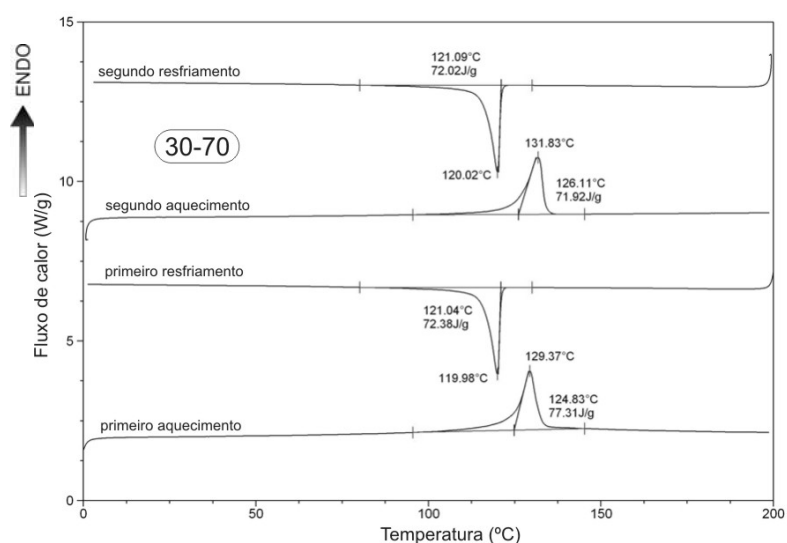


Figura 26– Curvas calorimétricas compósito 30-70

Com base nos resultados, pode-se afirmar que o grau de cristalinidade do HDPE é aumentado pela adição de SCB, e que o valor máximo deste aumento já é atingido a partir de 20 partes de SCB.

5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os termogramas dos materiais estão representados nas Figuras 27 a 31, e na Tabela 6 estão listados os valores das temperaturas inicial (T_{onset}) e final (T_{final}) de degradação do HDPE e dos compósitos, a temperatura onde ocorre o máximo da degradação ($T_{\text{máx}}$), e o teor de resíduos remanescente. Os resultados tornam visível a influência da carga nas propriedades térmicas do polímero.

Tabela 6 - Valores de T_{onset} , T_{final} e $T_{\text{máx}}$ dos materiais

Compósito HDPE/SCB	T_{onset} (°C)	T_{final} (°C)	$T_{\text{máx}}$ (°C)	Resíduo (%)
100/0	433	500	461	-
80/20	307/459	500	354/478	-
50/50	303/444	550	349/472	3
30/70	258/448	550	295/351/472	10
SCB	292	575	344/496	2

Percebe-se que o HDPE (Figura 27) degradou em uma única etapa sem deixar resíduo, e que o SCB (Figura 28) apresentou 3 etapas distintas de perda de massa. A primeira etapa provavelmente é relativa à perda de umidade; na segunda etapa, a parte ascendente do pico da DTG apresenta um ombro e um trecho de pico (destacados em vermelho), que se atribui à queima de hemicelulose e celulose, respectivamente; a terceira etapa refere-se à queima da lignina.

As curvas de degradação térmica dos compósitos apresentaram as etapas de queima similares às dos materiais iniciais. Há influência mútua verificável nos parâmetros térmicos considerados neste trabalho. As temperaturas T_{onset} , T_{final} e $T_{\text{máx}}$ do HDPE

deslocaram-se para temperaturas superiores, indicando que o SCB produz um aumento da estabilidade térmica do polietileno.

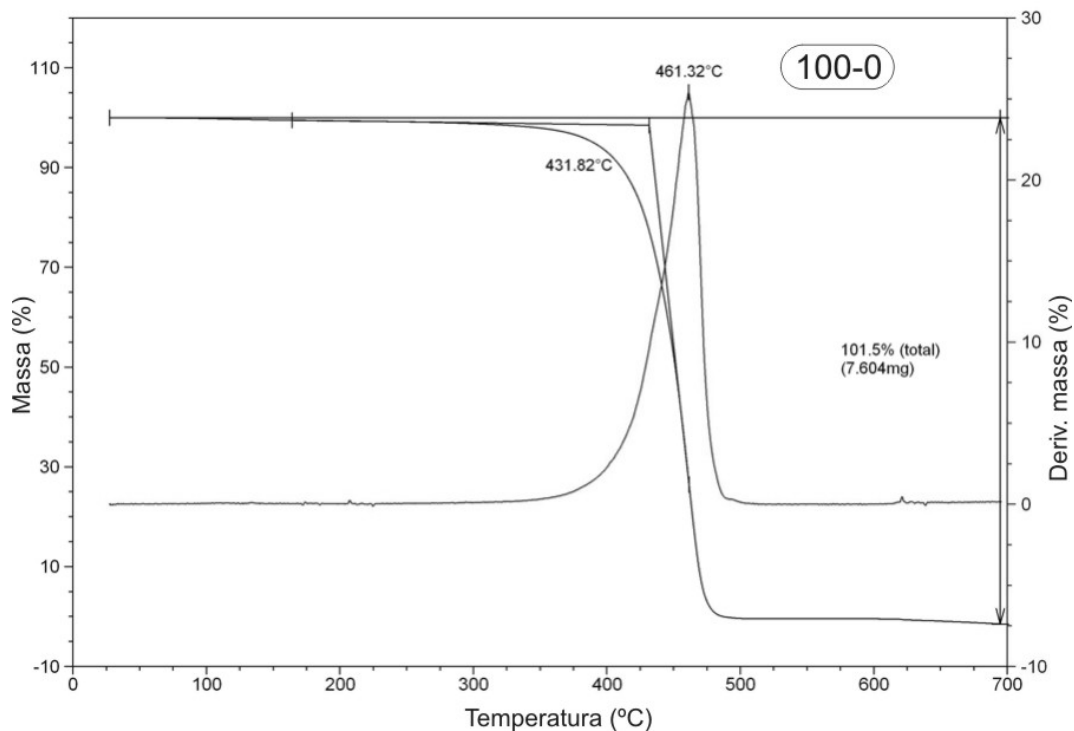


Figura 27 - Termogravimetria do composto 100-0 (HDPE)

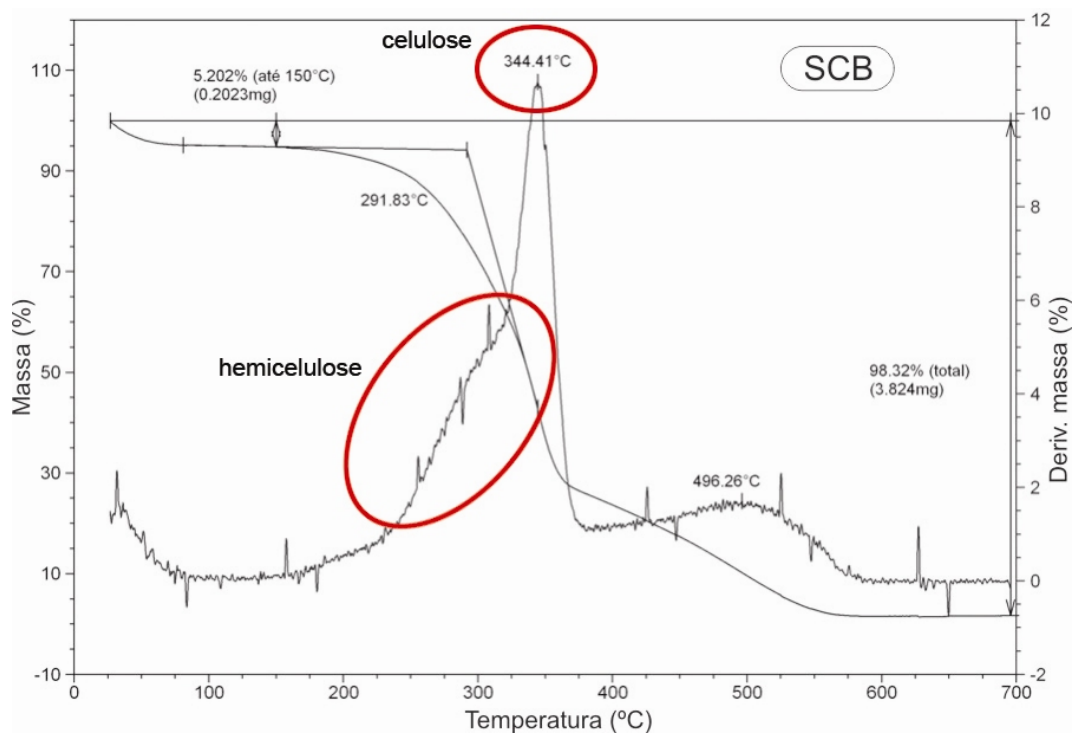


Figura 28 – Termogravimetria do SCB

Quanto ao SCB, os parâmetros térmicos variaram com a composição. Até 50 partes de HDPE, as temperaturas T_{onset} e $T_{máx}$ do SCB aumentaram ligeiramente, enquanto observou-se uma pequena queda da T_{final} .

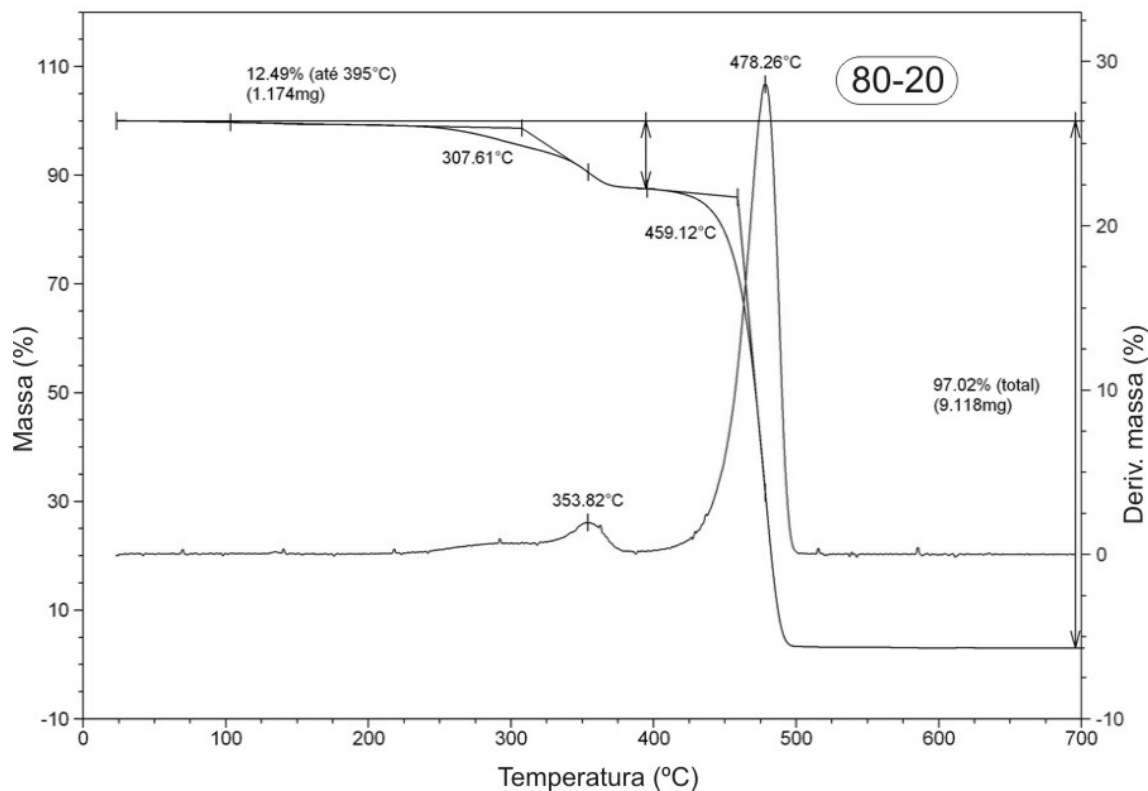


Figura 29 – Termogravimetria do compósito 80-20

No compósito 30-70, obteve-se um valor inferior da T_{onset} , e houve uma mudança de perfil de queima do SCB. O que aparecia como um ombro e um pico no termograma do SCB passou a apresentar-se como dois picos definidos, com valores de $T_{máx}$ iguais a 295°C e 351°C. Estes resultados evidenciam as etapas de queima diferenciadas da hemicelulose e da celulose [63]. A T_{final} também sofreu um deslocamento para valores mais baixos. Houve um aumento do teor de resíduo no compósito com o mais alto teor de SCB.

O recobrimento das fibras de SCB pelas cadeias de HDPE parece ser responsável pelo deslocamento da temperatura inicial de degradação da poliolefina para valores mais elevados, bem como pelo surgimento de resíduos nos compósitos mais carregados. Tais resíduos podem ser provenientes da queima do SCB encapsulado pelo HDPE, o qual pode ter formado algum tipo de coque.

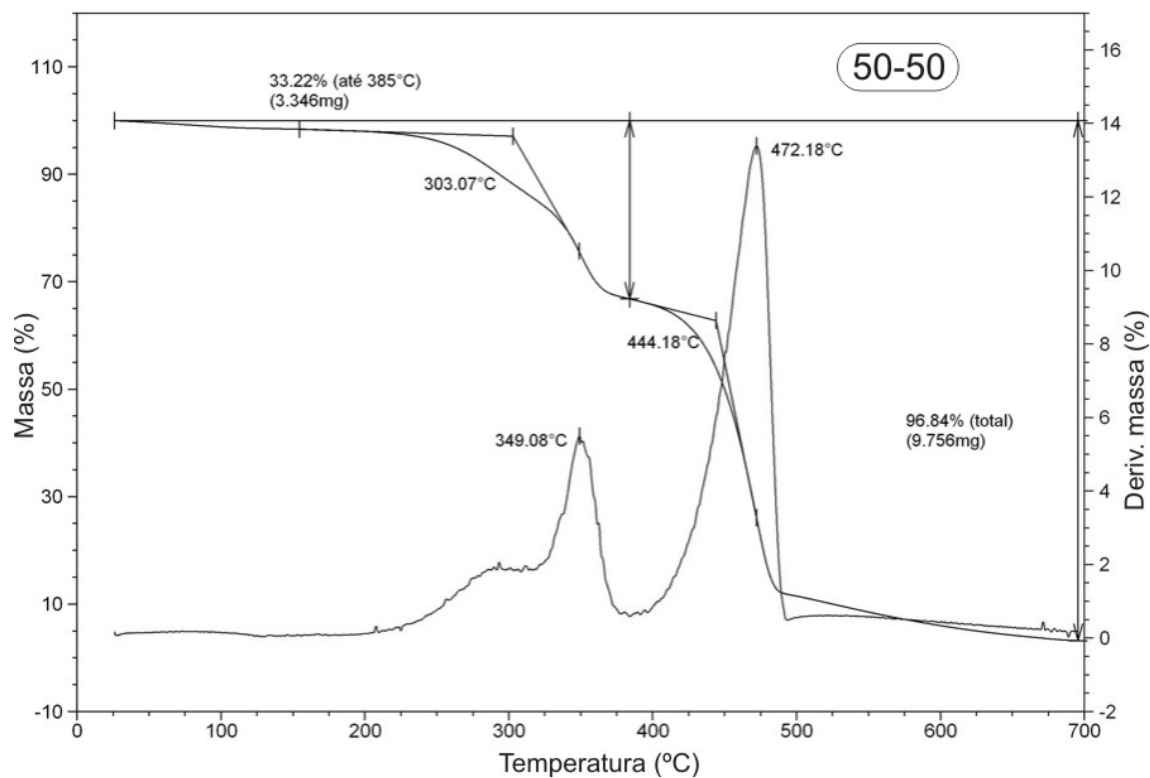


Figura 30 - Termogravimetria do compósito 50-50

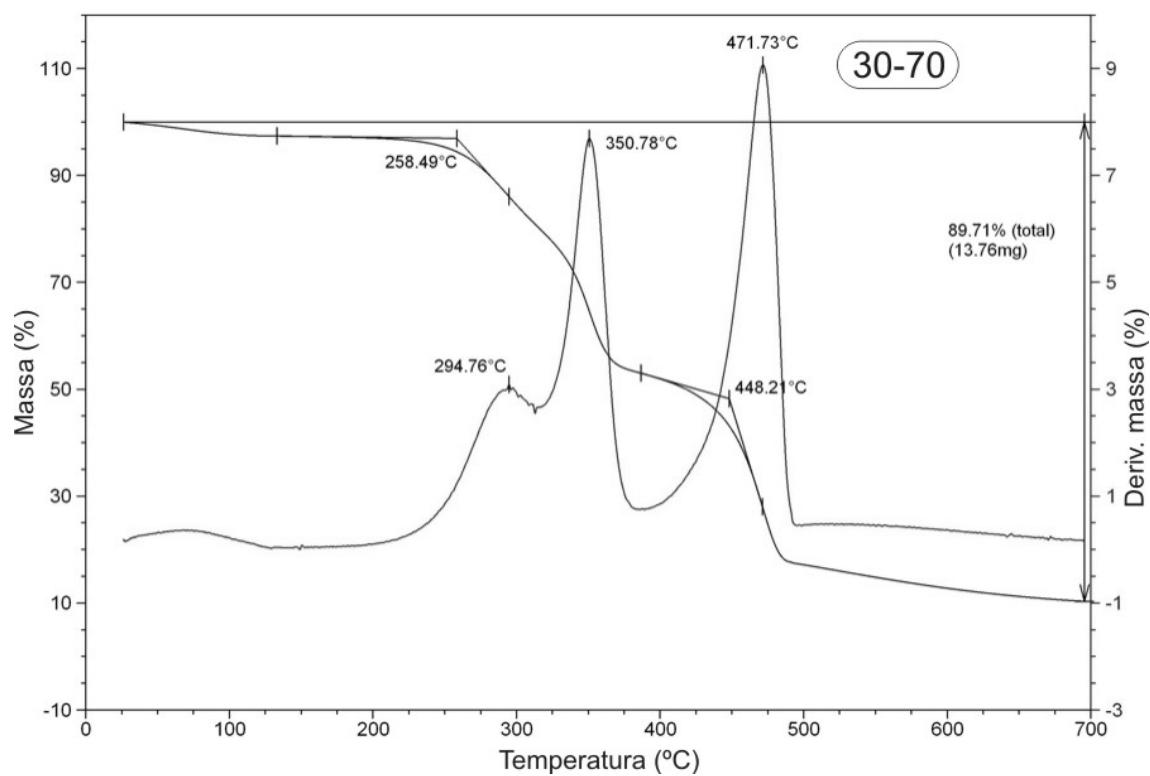


Figura 31 - Termogravimetria do compósito 30-70

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

As Figuras 32 a 41 são fotomicrografias do HDPE, SCB e seus compósitos. As Figuras 32 (x140) e 33 (x1680) de SEM do SCB mostraram que o material é formado por microfibras.

Em geral, estão organizadas na forma de cilindros, com fibras paralelinérveas na seção longitudinal e minúsculas estruturas semelhantes aos estômatos - encontrados nas folhas das plantas - na seção longitudinal. Alguns desses cilindros estão fracionados em tamanhos diversos, sendo alguns fragmentos com fibras individuais, desmembradas das estruturas originais.

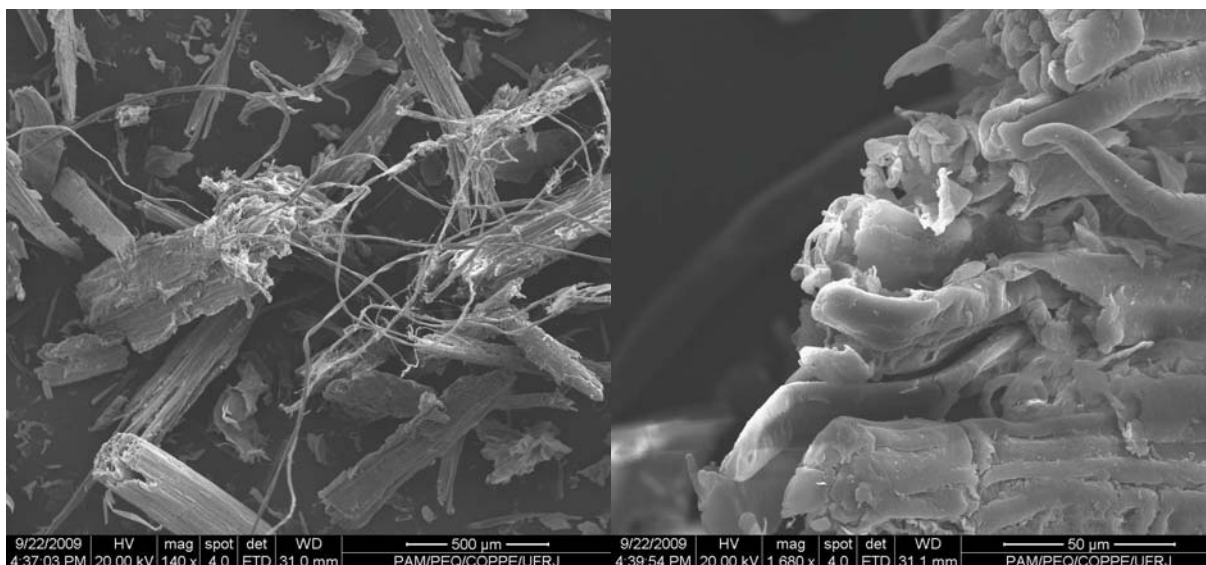


Figura 32 - Fotomicrografia do SCB

Figura 33 - Fotomicrografia do SCB

Quanto às fotomicrografias de SEM da seção longitudinal dos laminados de HDPE e dos compósitos (Figuras 34 a 37), estas revelaram que a superfície vai se tornando mais rugosa e imperfeita à medida que o compósito é enriquecido com SCB. Este resultado é interessante porque favorece a imprimibilidade de sua superfície, uma vez que tais imperfeições substituem as microcavitações dos papéis sintéticos convencionais, trabalhando como “buracos” para deposição de tinta.

As imagens da seção transversal dos laminados dos compósitos (Figuras 38 a 41) mostraram que a morfologia é dependente da composição. No compósito 80/20, o

SCB está disposto de maneira espaçada ao longo da matriz de HDPE. Com 50% de SCB, a morfologia do compósito apresentou-se como fibras organizadas em cilindros, entrelaçados, dispersos aleatoriamente e aderidos ao longo da matriz poliolefínica. A morfologia do compósito mais rico em SCB é semelhante ao da anterior porém observou-se a presença de regiões contendo uma quantidade acentuada de fragmentos dos cilindros, de pequenos e variados tamanhos, que poderiam ter sua origem no cisalhamento durante o processamento.

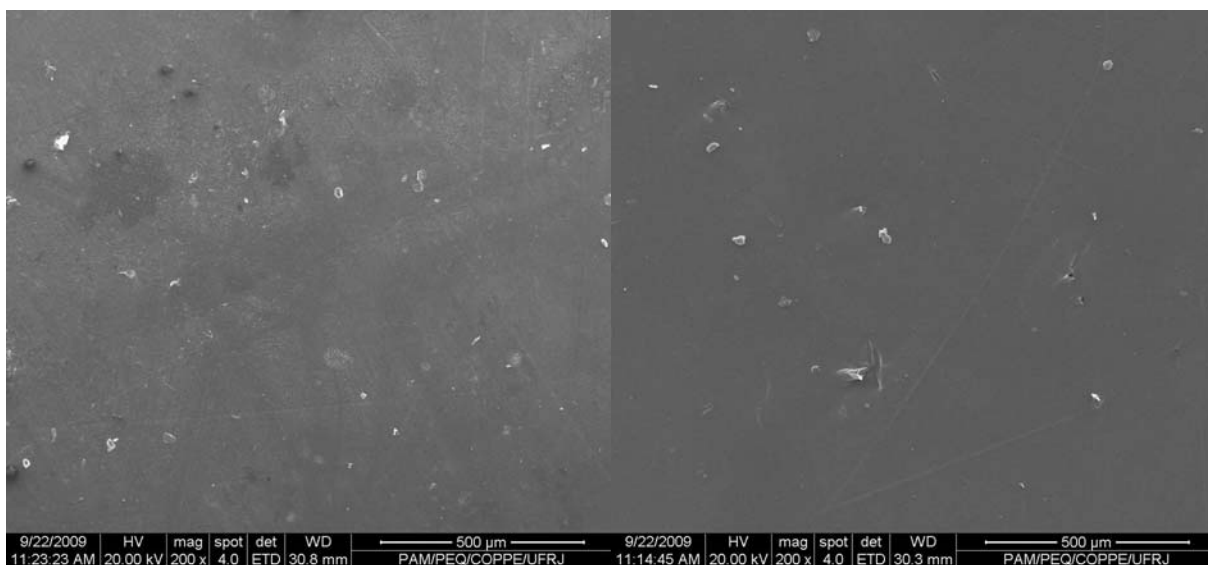


Figura 34 - Fotomicrografia da superfície do compósito 100-0 (HDPE)

Figura 35 - Fotomicrografia da superfície do compósito 80-20

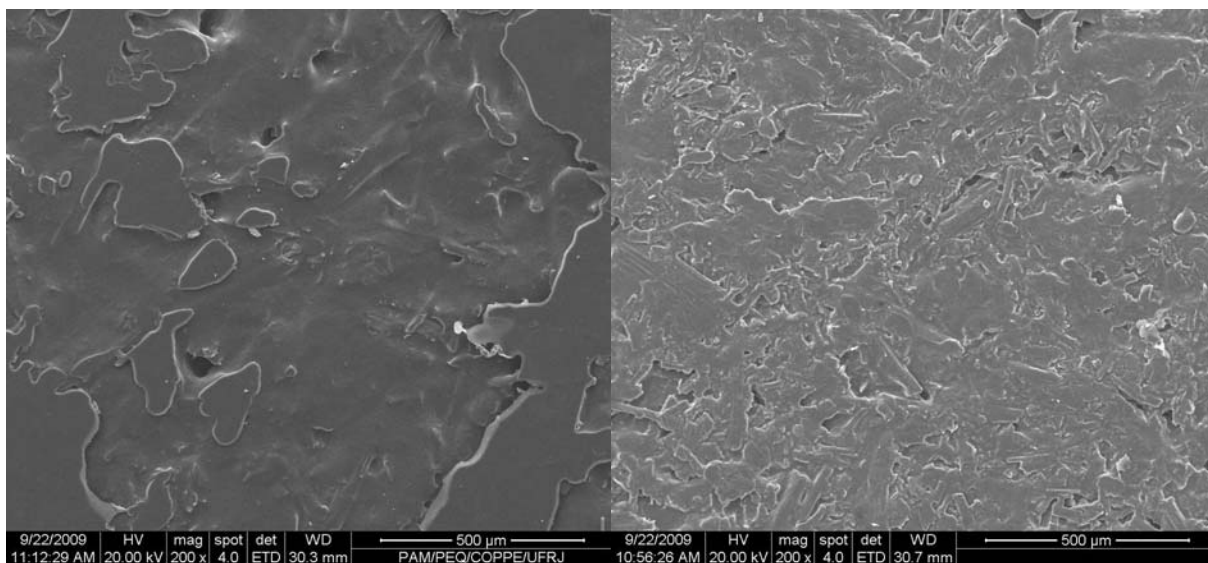


Figura 36 - Fotomicrografia da superfície do compósito 50-50

Figura 37 - Fotomicrografia da superfície do compósito 30-70

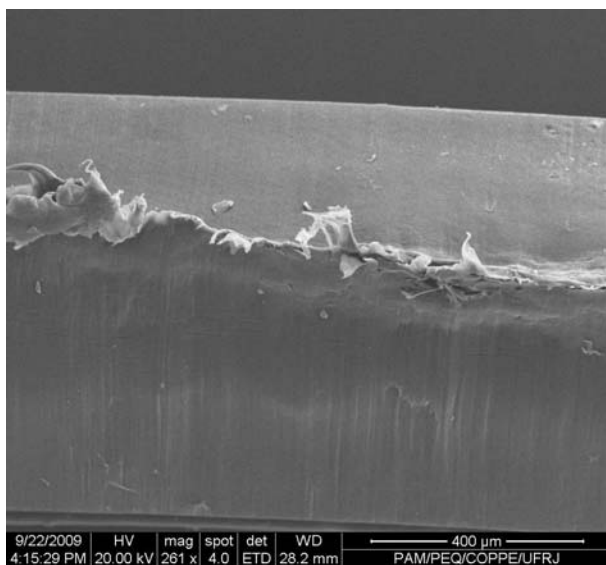


Figura 38 - Fotomicrografia da seção fraturada do compósito 100-0 (HDPE)

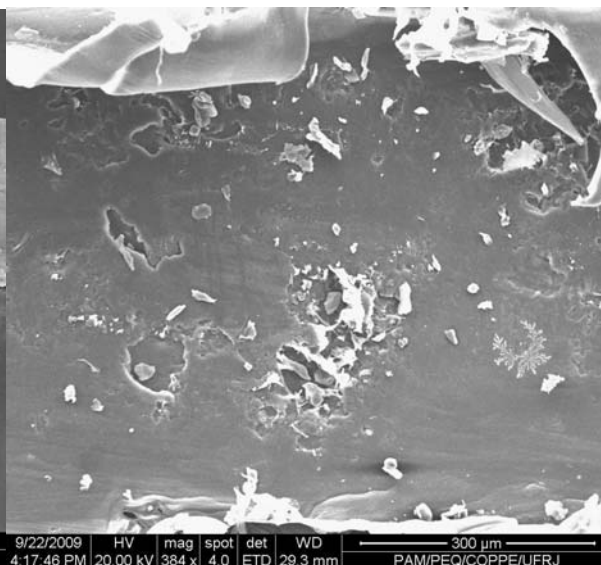


Figura 39 - Fotomicrografia da seção fraturada do compósito 80-20

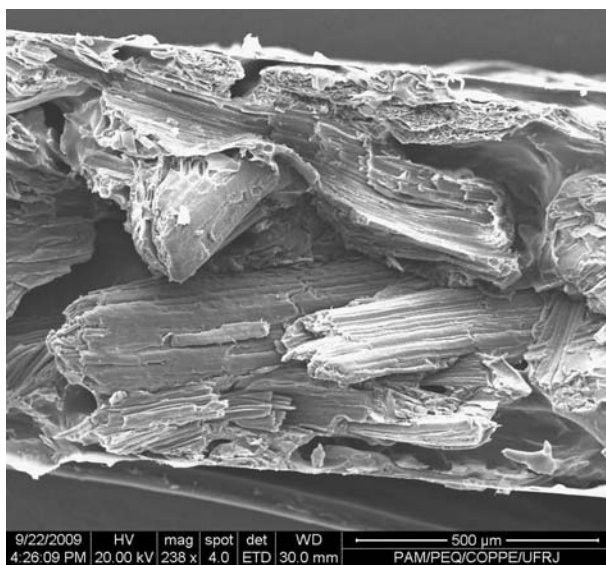


Figura 40 - Fotomicrografia da seção fraturada do compósito 50-50

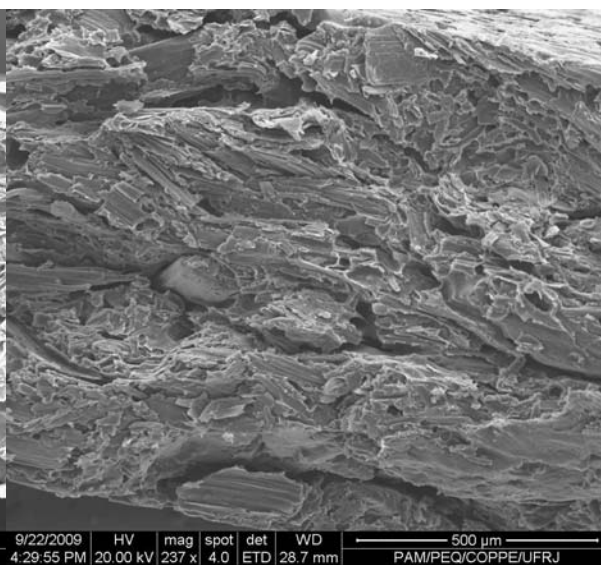


Figura 41 - Fotomicrografia da seção fraturada do compósito 30-70

Percebe-se que houve uma boa interação polímero-carga em todos os compósitos, dada sua dispersão uniforme nas seções transversais dos laminados, e o total envolvimento das partículas de SCB pela matriz polimérica. A lignina parece desempenhar um efeito de agente compatibilizante entre o HDPE e o SCB, e todas as fibras do bagaço foram visivelmente envolvidas pelo polímero, confirmando o que foi sugerido anteriormente no ensaio de WAXD.

5.6 MICROSCOPIA ÓTICA (OM)

A microscopia ótica da seção longitudinal dos laminados - materiais puros e compósitos (Figuras 42 a 46) - revelou que há pontos de concentração, maiores e menores, dos cilindros de fibras nos compósitos 80/20 e 50/50 (Figuras 44 e 45). As fibras de SCB apresentaram-se em sua grande maioria como fragmentos no compósito contendo 70% deste material (Figura 46). Isto também foi visualizado na análise de SEM da seção transversal deste compósito. De modo geral, a dispersão polímero-carga mostra-se boa nesta análise, dada a uniformidade de sua distribuição na matriz polimérica. Pode-se notar a formação de bolhas nos compósitos menos carregados, as quais devem ser conseqüência da umidade presente no SCB. O brilho observado nas imagens é decorrente da reflexão da luz visível nas partículas de SCB. Comparando-se o tamanho de partícula da Figura 43 com os das Figuras 44 a 46, constata-se a ocorrência de cisalhamento na carga após o processamento na câmara de mistura do reômetro de torque.



Figura 42 – Fotomicrografia do compósito 100-0 (HDPE)



Figura 43 – Fotomicrografia do SCB

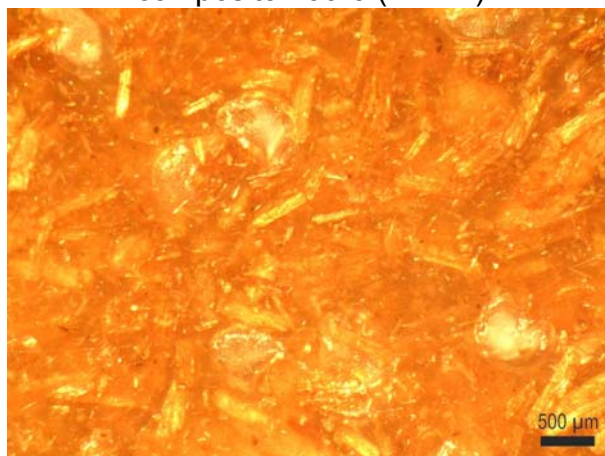


Figura 44 – Fotomicrografia do compósito 80-20

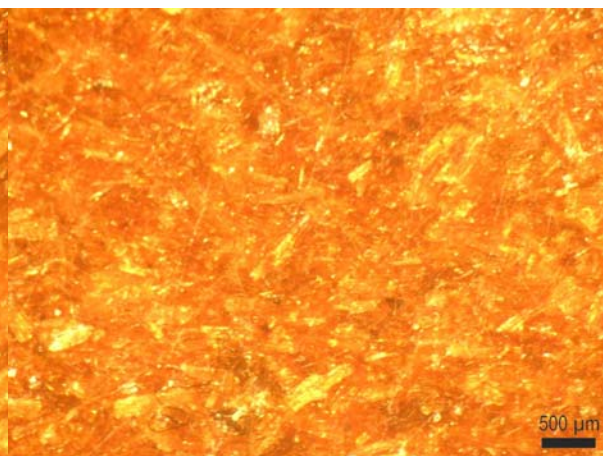


Figura 45 – Fotomicrografia do compósito 50-50

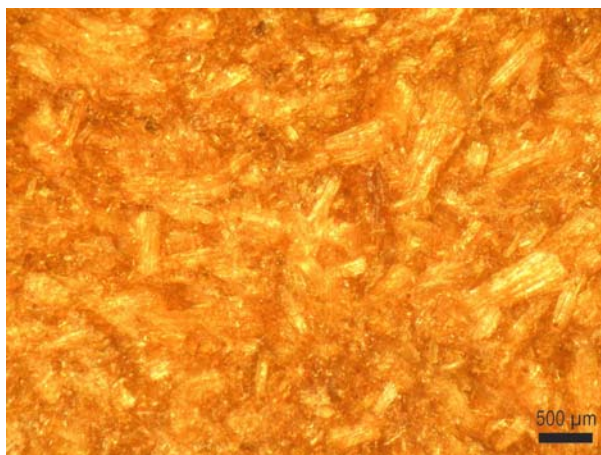


Figura 46 – Fotomicrografia do compósito 30-70

5.7 PROPRIEDADES TÊNSEIS

Os quatro compósitos e dois tipos de papel (papelão e *Kraft*) foram submetidos ao mesmo ensaio de tração, e os resultados encontram-se agrupados na Tabela 7. Em se tratando do efeito do SCB sobre as propriedades tênses do HDPE, foi verificado que o módulo de elasticidade aumentou progressivamente com o aumento do teor de SCB (Figura 47), consoante ao verificado em estudos sobre adição de cargas vegetais ao polietileno [52-58]. Isto comprova ter ocorrido uma boa adesão da carga ao polímero, provável conseqüência da presença de lignina na mistura. Observou-se um aumento significativo (2x) no módulo do compósito contendo 70 partes de SCB. Seu valor equivale a 72% do encontrado para o papelão, podendo-se afirmar que o novo compósito tem potencial como seu substituto.

Tabela 7 - Propriedades tênses dos materiais

Compósito HDPE/SCB	Módulo de Young (MPa)	Along. ruptura (%)	Along. escoamento (%)	Tensão escoamento (MPa)	Tensão ruptura (MPa)
100-0	601 ± 47	19,8 ± 1,5	15,8 ± 0,9	22,4 ± 0,9	22,1 ± 0,9
80-20	752 ± 67	3,9 ± 0,9	3,5 ± 0,5	13,1 ± 1,0	13,1 ± 1,1
50-50	869 ± 303	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	10,6 ± 4,0	10,5 ± 3,5
30-70	1.126 ± 172	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,2	7,7 ± 0,9	6,9 ± 1,3
papelão	1.567 ± 87	2,7 ± 0,2	2,6 ± 0,2	22,6 ± 1,1	22,4 ± 1,0
<i>Kraft</i>	2.218 ± 195	4,5 ± 0,2	4,5 ± 0,2	67,1 ± 4,3	66,4 ± 4,2

Ao contrário do módulo de elasticidade, as tensões no alongamento e na ruptura (Figuras 48 e 49) apresentaram uma queda progressiva com o enriquecimento do compósito com SCB, o que era esperado em função da presença de fibras vegetais

interferindo na continuidade da matriz polimérica. O papel *Kraft* apresentou módulo muito superior (97%) ao do compósito mais rico em SCB, porém deve-se considerar que este tipo de papel é submetido a tratamentos químicos e físicos durante o seu processamento a fim de melhorar a propriedade mecânica, o que não ocorreu com os compósitos preparados nesta pesquisa.

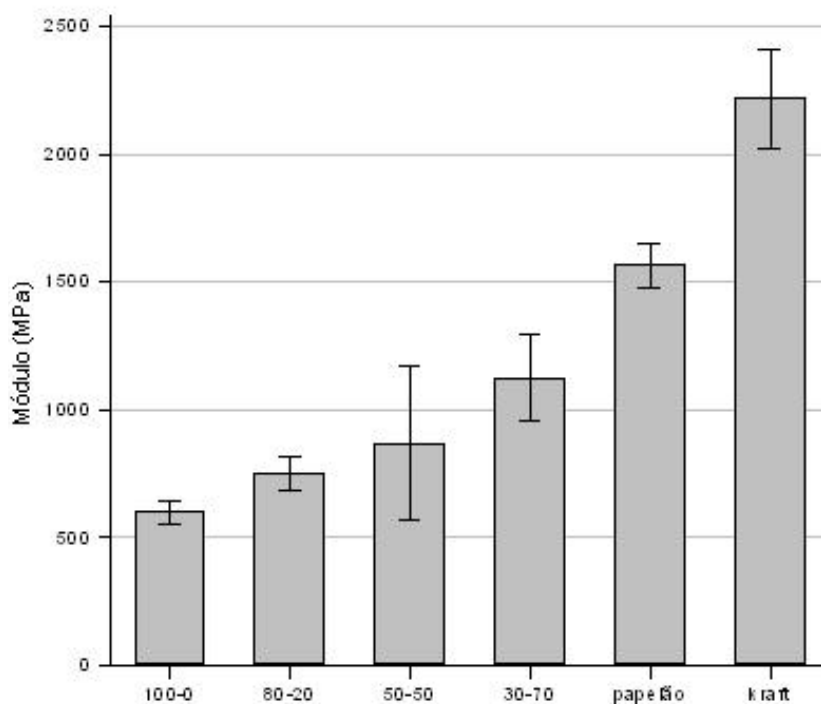


Figura 47- Módulo de Young dos compósitos e papéis

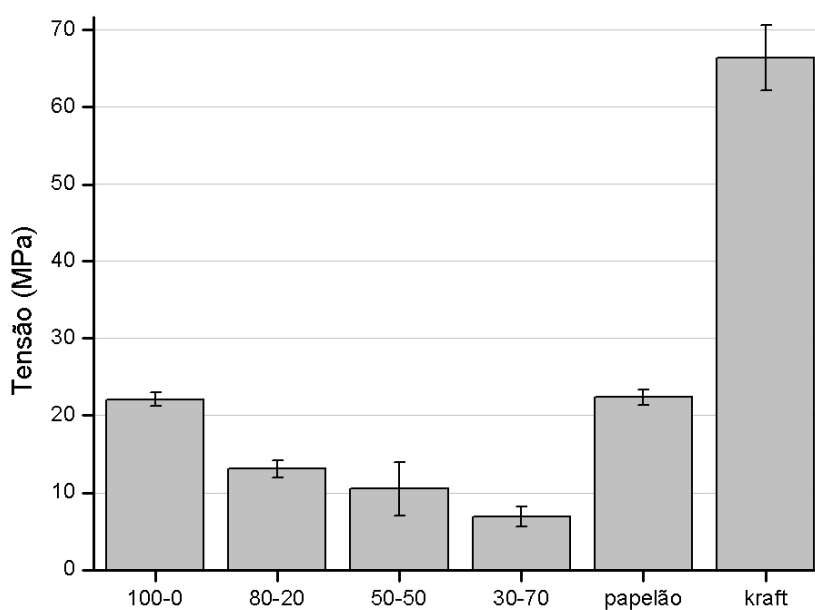


Figura 48 - Tensão na ruptura dos compósitos e papéis

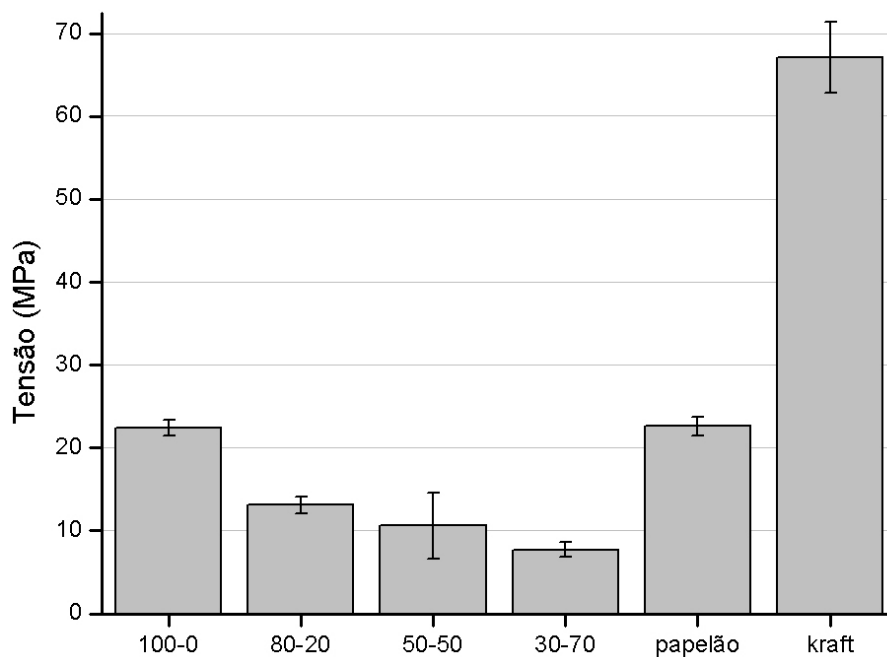


Figura 49 - Tensão no escoamento dos compósitos e papéis

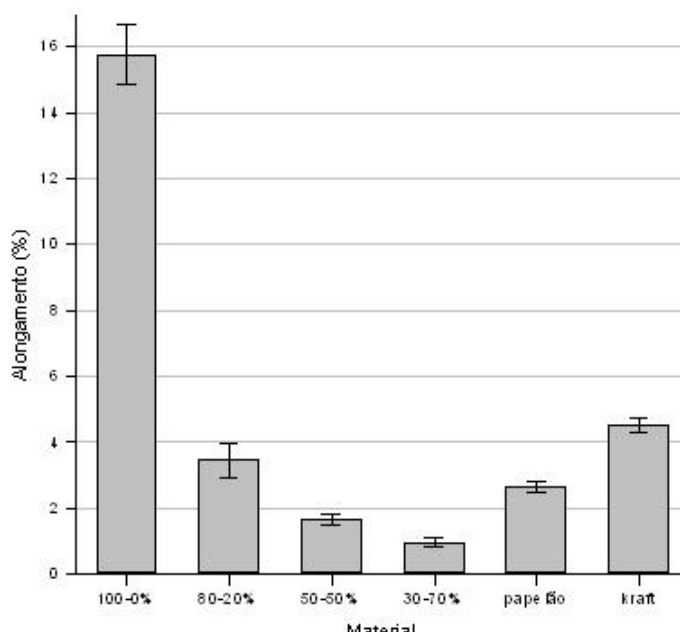


Figura 50 - Alongamento no escoamento dos compósitos e papéis

Comparando-se apenas os resultados dos compósitos carregados e dos papéis, há que se considerar que do ponto de vista estrutural estes materiais diferem muito em natureza. O papel celulósico consiste num aglomerado de fibras deslignificadas quimicamente, aditivadas com cola, arrumadas na forma de um leito de fibras

entrelaçadas que é fortemente recoberto com carga inorgânica (CaCO_3 na maioria), e sucessivamente processado por calor e compressão. Não há a formação de uma matriz, a exemplo do que ocorre nos compósitos poliméricos estudados.

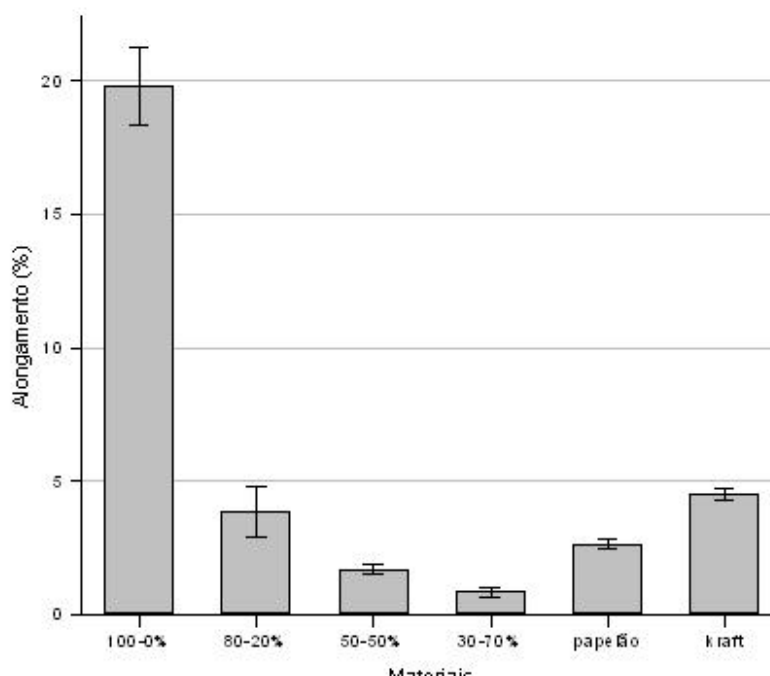


Figura 51 - Alongamento na ruptura dos compósitos e papéis

A ação mecânica desta matriz, que envolveu as fibras de celulose e não permitiu seu entrelaçamento, proverá uma estrutura mais rígida e de menor resistência à tração, porém de módulo alto em compósitos mais carregados, e com propriedades mecânicas plásticas não presentes no papel convencional (como resistência ao impacto, à fadiga por dobragem, maior resistência ao rasgamento, mencionados no item 1). Por este motivo, apesar de os resultados serem matematicamente inferiores porém próximos aos do papelão e *Kraft* (módulo $30-70 \leq$ papelão, alongamentos $80-20 \leq$ *Kraft*), percebe-se que o material mostra-se mecanicamente adequado ao uso pretendido.

5.8 AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

Foram criados gráficos dos resultados obtidos para os materiais, mostrando o ângulo de contato formado com cada líquido (Figuras 52 a 55), além de um gráfico de barras

agrupando e comparando os resultados (Figura 56). A Tabela 8 apresenta os valores medidos para cada um dos quatro líquidos utilizados (água, etanol, água/etanol e tinta) em relação aos quatro sólidos avaliados.

Tabela 8 – Ângulos de contato médios para os materiais

Compósito HDPE/SCB	Líquidos			
	água destilada	etanol	etanol / água destilada 50-50%	tinta jato de tinta
100-0	75 ± 13	23 ± 7	23 ± 7	20 ± 4
80-20	61 ± 12	20 ± 2	37 ± 4	25 ± 5
50-50	71 ± 11	12 ± 4	46 ± 4	31 ± 6
30-70	77 ± 12	8 ± 3	42 ± 8	26 ± 7

Nos casos onde a água foi o líquido utilizado encontrou-se valores elevados de ângulo de contato para os materiais avaliados, quase da mesma ordem de grandeza. Para os outros líquidos, os valores deste parâmetro variaram conforme o material.

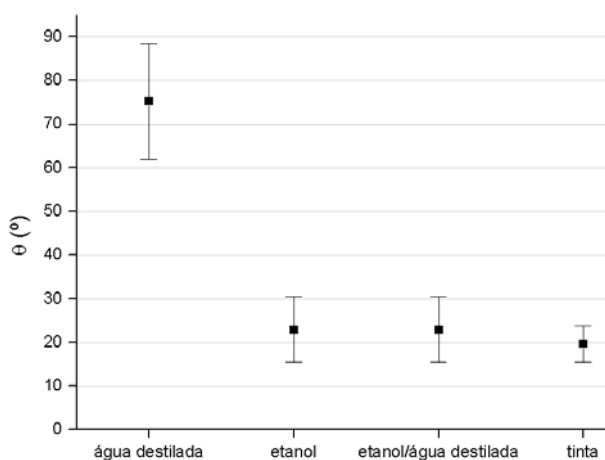


Figura 52 - Ângulos de contato para o sólido 100-0

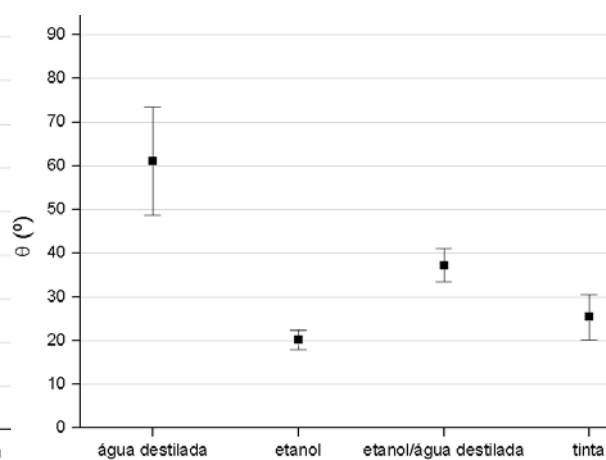


Figura 53 - Ângulos de contato para o sólido 80-20

O HDPE (Figura 52) apresentou valores do ângulo θ semelhantes para os líquidos etanol, água/etanol e tinta. Para os compósitos, o líquido que apresentou os menores valores foi o etanol. O valor do ângulo de contato foi diminuindo à medida que o compósito foi enriquecido com SCB. A mistura com água/etanol mostrou valores do ângulo θ praticamente semelhantes para os compósitos. O mesmo aconteceu com a

tinta de impressão, porém os valores para este líquido foram inferiores aos da mistura água/etanol.

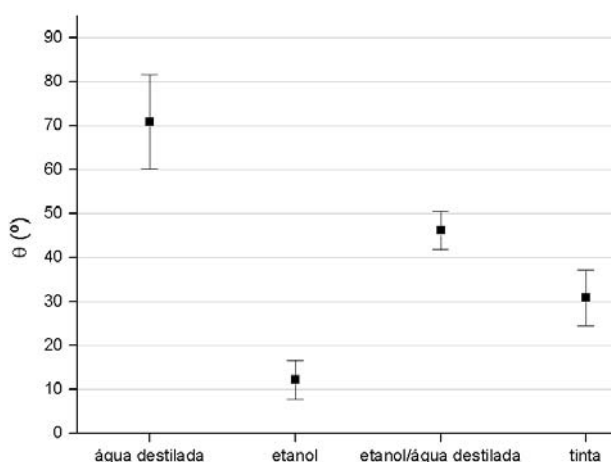


Figura 54 - Ângulos de contato para o sólido 50-50

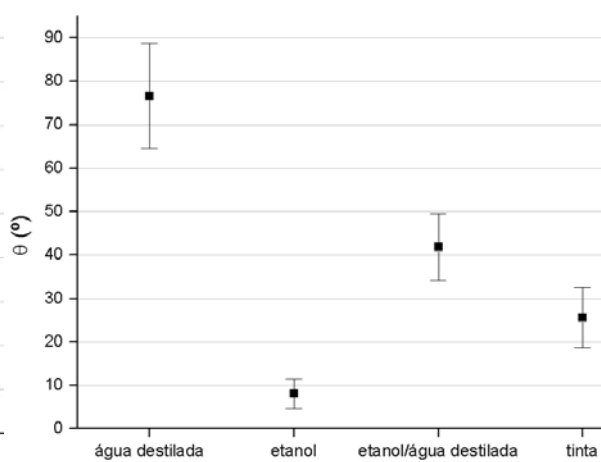


Figura 55 - Ângulos de contato para o sólido 30-70

O encapsulamento das fibras de SCB pelas cadeias de HDPE nos compósitos – visualizado nas fotomicrografias de SEM - poderia explicar os resultados hidrorrepelentes semelhantes aos do HDPE puro, do elevado ângulo de contato em líquidos com presença de água (pura e mistura água/etanol). Isto confere ao material uma interessante propriedade impermeável – já que este visa trabalhar como embalagem -, a qual o papel celulósico não possui.

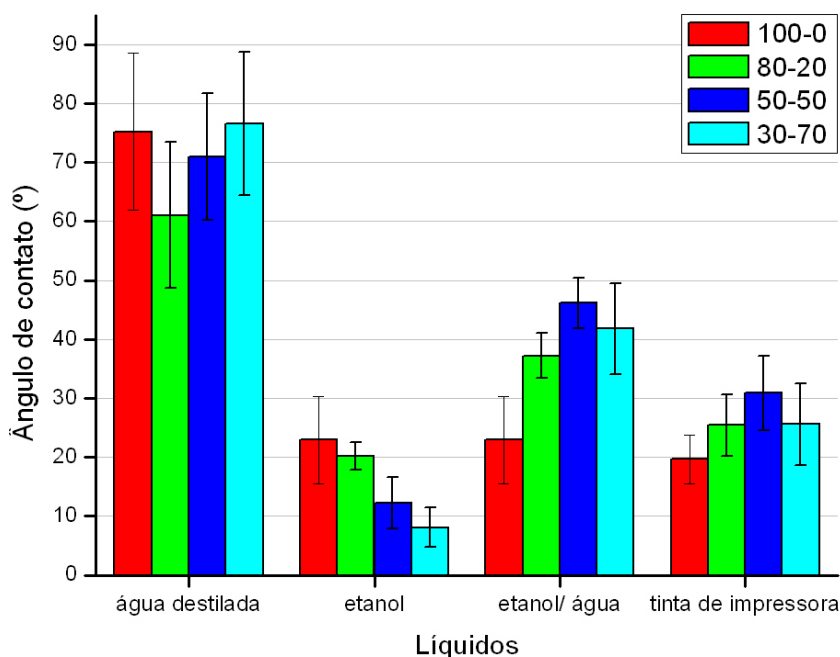


Figura 56 - Gráfico comparativo ângulos de contato x sólidos

Para que haja condições mais propícias à utilização de tintas à base de água sobre os compósitos, parece necessário que as fibras do bagaço, que são polares, aflorem na matriz.

5.9 TESTE DE IMPRESSÃO

Os testes de impressão (Figuras 57 a 68) mostraram que os compósitos são capazes de receber a tinta para impressora, mas apenas o 30-70 foi capaz de secá-la completamente e absorvê-la parcialmente em um espaço de tempo razoável (cerca de 1 hora). Os demais compósitos levaram de 6 a 24 hs para secar completamente a tinta, sendo que o compósito 80-20 não foi capaz de retê-la. Os laminados foram limpos com álcool etílico antes de impressos, sem nenhum outro tratamento prévio de superfície. Percebeu-se que a tinta da caneta para retroprojektor - utilizada para identificar os laminados - aderiu bem às superfícies dos compósitos.



Figura 57 - Detalhe da tinta depositada na superfície do laminado 80-20



Figura 58 - Laminado 80-20 impresso

Foi moldado um laminado do material reprocessado do compósito 50-50 (sobras de um laminado anterior, previamente moldadas por compressão nas condições mencionadas no item 4.2.3), a fim de verificar a ocorrência de alteração na imprimibilidade do material quando reciclado.

Observando-se os teste de impressão nos laminados 80-20 e 50-50, é possível visualizar que a tinta aplicada pela impressora formou gotas que não se espalharam

na superfície, resultando em uma impressão borrada, sem qualidade gráfica, e de fácil arrancamento.



Figura 59 - Detalhe da tinta depositada na superfície do laminado 80-20



Figura 60 - Laminado 50-50 impresso



Figura 61 - Detalhe da tinta depositada na superfície do laminado 50-50 (texto)



Figura 62 - Detalhe da tinta depositada na superfície do laminado 50-50



Figura 63 - Laminado 50-50 reciclado

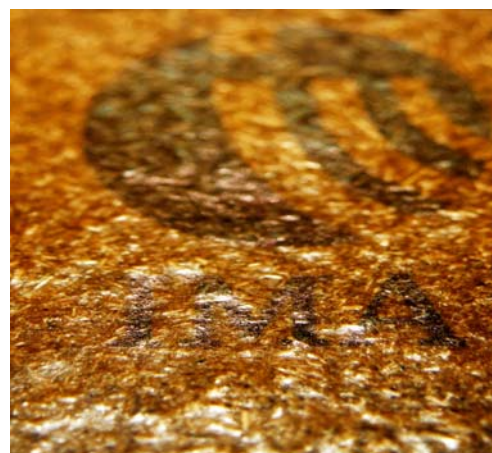


Figura 64 - Detalhe da tinta depositada na superfície do laminado 50-50 reciclado



Figura 65- Detalhe da tinta depositada na superfície do laminado 50-50 reciclado



Figura 66 - Laminado 30-70 impresso



Figura 67 - Detalhe da tinta depositada na superfície do laminado 30-70



Figura 68 - Detalhe da tinta depositada na superfície do laminado 30-70

Conclui-se que o laminado 30-70 foi o que apresentou os melhores resultados de imprimibilidade, tanto em termos de capacidade de recepção e retenção da tinta quanto em qualidade gráfica obtida.

6. CONCLUSÕES

De forma concisa, a partir dos experimentos realizados, pode-se extrair as seguintes conclusões:

- A análise granulométrica mostrou que o processamento adotado resultou em fibras de pequenas dimensões que favoreceram a boa interação entre carga e

polímero, e a presença de pós de SCB nos compósitos pareceu promover a dispersão da fibra no HDPE;

- A análise de WAXD mostrou o surgimento de novas arrumações cristalinas no SCB e no HDPE graças à influência mútua dos materiais, e denotou a ação da lignina como agente compatibilizante;
- Nos gráficos de DSC constatou-se um aumento da cristalinidade do HDPE nos compósitos (possível ocorrência de transcristalização);
- Na termogravimetria verificou-se o aumento da estabilidade térmica do HDPE e a presença de etapas de queima diferenciadas nos compósitos;
- A análise de SEM, associada à microscopia ótica, revelou a morfologia interna e de superfície dos compósitos, e confirmou a boa dispersão polímero-carga;
- As medidas dos ângulos de contato mostraram a capacidade de impressão dos materiais, indicando uma possível utilização de tintas à base de etanol e encorajando a realização dos testes de impressão;
- Os testes tênséis mostraram que os compósitos apresentam propriedades mecânicas suficientes para desempenhar a almejada função de embalagem, sendo o 80-20 aquele com melhor desempenho mecânico e o 30-70 o material com melhor capacidade de absorção de tintas e imprimibilidade;
- O HDPE gerou materiais muito rígidos e quebradiços, e a adoção de um polímero menos cristalino ou reciclado pode ter desempenho mais próximo ao almejado.

7. SUGESTÕES

- ✓ Realizar um estudo sobre o surgimento de transcristalitos de HDPE nestes compósitos;
- ✓ Estudar o envelhecimento e a biodegradabilidade deste material;
- ✓ Estudar o efeito da moagem criogênica da SCB na preparação de compósito com teor de fibra superior a 70%;
- ✓ Estudar o ângulo de contato entre compósitos contendo teor de SCB superior a 70% e água e mistura água/etanol;
- ✓ Realizar os mesmo estudo sobre compósitos feitos com LDPE, LLDPE ou HDPE reciclado para aprimorar a resistência à tração e ao impacto;

- ✓ Estudar a composição de tintas usadas comercialmente em impressão de papelão, e estudar sua imprimibilidade e possíveis modificações em sua fórmula para que sejam usadas sobre os compósitos.

8. REFERÊNCIAS

1. SESETYAN, T. **Synthetic Paper: What is it**. Label & Narrow Web. Disponível em <http://www.labelandnarrowweb.com/articles/2002/01/synthetic-paper-what-is-it>. Acesso em: 10 set. 2008.
2. **Scifinder Scholar**, version 2006, American Chemical Society. Bases de dados CAPLUS, CAS REGISTRY E CASREACT. Utilizado em 29/09/2008 na UFRJ.
3. KIRK, B. S.ed.; OTHMER, D. F. **Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology**: paper. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1963. 867 p, p. 494–532.
4. SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. Jr. **Indústria de Processos Químicos**. 4ª edição. Rio de Janeiro: ed. Guanabara Dois S.A., 1980. 717 p, p. 496-509.
5. SANTOS, C. P.; REIS, I. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. **Papel: Como se Fabrica**. Química Nova na Escola. Disponível em <http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc14/v14a01.pdf>. Acesso em: 10 set. 2008.
6. **Introdução ao processo de obtenção de celulose**. Disponível em <http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc417.pdf>. Acesso em: 10 set. 2008.
7. **Informativo Anual 2004 Votorantim Celulose e Papel: Processo de produção**. Disponível em <http://www.infoinvest.com.br/modulos/doc.asp?arquivo=01279040.WAN&doc=ian480.doc&language=ptb>. Acesso em: 10 set. 2008.
8. **Curiosidades sobre papel**. Disponível em <http://www.filiperson.com.br/dicas.asp>. Acesso em: 10 set. 2008.
9. MATTOS, R. L. G.; VALENÇA, A. C. de; Papéis de imprimir e escrever. **BNDES Relatório Setorial**: Rio de Janeiro, n. 13, p. 191-204, mar. 2001.
10. DORES, A. M. B. das; CHAGAS, F. B. das; MATTOS, R. L. G. de; GONÇALVES, R. M. **Panorama Setorial: Setor Florestal, Celulose e Papel**; Departamento de Papel e Celulose do BNDES, p. 109-134, 2007.

11. JUVENAL, T. L.; MATTOS, R. L. G. **O setor de celulose e papel**. Disponível em <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/publicacoes/catalogo/catalogo.asp#cat1>>. Acesso em: 10 set. 2008.
12. TAKASHI, M.; YOSHIYASU, M. **Synthetic papers and method of making the same**. JP n. US 4318950, 9 março 1982.
13. COSMO Films Limited; MANNAR, S. M. **Synthetic paper and a process for making it**. IN n. EP 0605938A1, 13 julho 1994.
14. OJI YUKA GOSEISHI Co. Ltd.; OHNO; AKIHIKO. **Synthetic paper with multilayer structure and excellent printing properties**. JP n. EP 0685331A1, 6 dezembro 1995.
15. SCHUT, J. H. **The New Look in Plastic - It's Paper!** Disponível em <<http://www.ptonline.com/articles/200002fa1.html>>. Acesso em: 10 set. 2008.
16. HAWLEY, J. K.; FLORES, E. A. **Synthetic paper shelf liner**. US n. US 2002-0192416A1, dez. 2002.
17. INLAND PAPER BOARD AND PACKAGING INC.; KAVASCH, A.; RIVLIN, J. **Translucent paper-plastic-paper laminate**. US n. WO 2005053952A1, 16 junho 2005.
18. NANYA PLASTICS CORPORATION; LIN, A.F. **Process of 3-layer co-extruded biaxial oriented polypropylene (BOPP) synthetic paper**. CN n. US 5552011, 3 setembro 1996.
19. OJI YUKA GOSEISHI Co. Ltd.; OHBA, Y.; AKIMOTO, A.; CHIBA, T. **Synthetic paper for writing and printing**. JP N. EP 0501441B1, 16 outubro 1996.
20. NANYA PLASTICS CORPORATION; HUANG, H.W. **Synthetic paper and method for its manufacture**. CN N. EP 0773094A1, 14 maio 1997.
21. DIAFOIL HOECHST Co. Ltd.; HIBIYA, T.; MIKI, T. **Laminated polyester film**. JP n. EP 0795399A1, 17 setembro 1997.
22. DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES Ltd.; FURUKAWA, M.; NOTSU, K. **Ink receptor sheet for ink-jet printing and method for producing the same**. JP n. EP 0956971A1, 17 novembro 1999.
23. MANRICH, S. Estudos em reciclagem de resíduos plásticos urbanos para aplicações substitutivas de papel para escrita e impressão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 170-178, set. 2000.

24. MIYAGAWA, K. Examples of product development/Chisso: New type of synthetic paper "carre" with shining colors. **Japanese Journal of Paper Technology**, v. 43, n. 8, p. 66-67, ago. 2002.
25. SANTANA, R. C.; MANRICH, S. Filmes Tubulares de Compósitos de Termoplásticos Pós-consumo: Análise Térmica e Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 163-170, jun. 2005.
26. SANTI, C. R. de; CORREA, A. C.; MANRICH, S. Films of Post-Consumer Polypropylene Composites for the Support Layer in Synthetic Paper. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 123-128, mar. 2006.
27. SANTI, C. R. de; CORREA, A. C.; MANRICH, S. Synthetic Paper from Plastic Waste The Effect of CaCO₃ on Physical, Surface Properties and Printability. **Macromolecular Symposia: World Polymer Congress, Macro 2006**, vols. 245/246
28. ZHU, J. **Synthetic paper made of environmental protection plastic and its preparation method**. CN n. CN 1786064-A, 14 junho 2006.
29. UEDA, K.; MATSUOKA, F.; MATSUMOTO, T. **Biodegradable synthetic paper for name card, is synthetic paper containing biodegradable resin having polylactic acid, and filler, and has resin layer and filler layer orientate in layers along planar direction of synthetic paper**. JP n. JP 2007284558-A, 01 nov 2007.
30. KATZ, S. **Specialty Papers**. Disponível em <http://www.labelandnarrowweb.com/articles/2008/09/specialty-papers>. Acesso em: 10 set. 2008.
31. ALMEIDA, M.C.; MANRICH, S. Estudo de Mercado em Duas Áreas Específicas de Aplicação de Papel Sintético. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 20-27, fev. 2002.
32. TEIJIN LIMITED; SHIMADA, K.; IWAKUNI-SHI, Y. **Polyamide solution composition and methods for producing fibrids and paper-like sheets using the same**. JP n. EP 0722987A1, 24 julho 1996.
33. SCHLECHTER, M. **Advanced Paper Making Materials: Specialty Additives/Chemicals and Synthetic Paper**. BCC Research. Disponível em <http://www.marketresearch.com/product/display.asp?productid=1188191&SID=67761511-424247846-490764097&curr=USD&kw=&view=abs>. Acesso em: 10 set. 2008.

34. AGFA GEVAERT; QUINTENS, D. **Non-transparent microvoided axially stretched film, production process therefore and process for obtaining a transparent pattern therewith.** BE n. WO 2008040670A1, 10 abr. 2008.
35. AGFA GEVAERT; QUINTENS, D. **Non-transparent microvoided axially stretched film, production process therefore and process for obtaining a transparent pattern therewith.** BE n. WO 2008040701A1, 10 abr. 2008.
36. AGFA GEVAERT; QUINTENS, D. **Non-transparent microvoided axially stretched film, production process therefore and process for obtaining a transparent pattern therewith.** BE n. WO 2008040699A1, 10 abr. 2008.
37. DANELLA Jr., O. J.; SANTANA, R. C.; MANRICH, S.; MANRICH, S. Surface and printing properties of synthetic film papers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 9, p. 2346-2355, mar. 2003.
38. KENNY, J. **Synthetic substrates: durable films that feel like paper are widely used in labels and tags, as well as in emerging applications.** Disponível em http://www.accessmylibrary.com/coms2/summary_0286-8261534_ITM>. Acesso em: 10 set. 2008.
39. PIRA ALFONSO, A. **Synthetic paper.** CO n. EP 1916334A1, 30 abr. 2008.
40. KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE Inc.; STOPPER, S. R.; EDMUNDSON, C. E. **UV stabilization of synthetic paper.** US n. WO 03093005A2, nov. 2003
41. OJI YUKA GOSEISHI Co. Ltd.; OHASHI; TAKASHI. **Thermoplastic resin film having excellent printability.** JP n. EP 0666183A1, 9 agosto 1995.
42. **Hop-Syn® & DuraLite™ Synthetic Papers for Printing & Packaging.** Disponível em <http://www.hopindustries.com/pdfs/Synthetic.Paper.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2008.
43. **Polyolith Synthetic Paper.** Disponível em http://www.granwell.com/polyolith_synthetic_paper/>. Acesso em: 10 set. 2008.
44. **Catálogo do papel sintético YUPO® HJG-070.** Disponível em <http://www.yupousa.com/pdf/HJG-070.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2008.
45. **Catálogo do papel sintético YUPO® FPG-095.** Disponível em <http://www.yupousa.com/pdf/FPG-095.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2008.
46. **SYNAPS The new synthetic paper standard.** Disponível em <http://www.graphicartsonline.com/article/CA6577854.html?nid=3832>>. Acesso em: 10 set. 2008.

47. **Now Plastics Synthetic paper.** Disponível em <http://www.nowplasticsuk.com/index.php?id=22>>. Acesso em: 10 set. 2008.
48. **Catálogo do papel sulfite CHAMEX 75 g.** Enviado por e-mail, pelo serviço de atendimento ao cliente da *International Paper* do Brasil Ltda, em 06 nov. 2008.
49. KEITH, H. **Is it real or synthetic? Synthetic paper is still the go-to material for printability in graphic arts uses, but it is quickly branching out into labeling applications thanks to its other desirable features.** Disponível em http://www.accessmylibrary.com/coms2/summary_0286-16155487_ITM>. Acesso em: 10 set. 2008.
50. **Oxo-Biodegradable BOPP Film - A Contribution to Nature.** Documento eletrônico fornecido por *e-mail* pela empresa inglesa Now Plastics **Catálogo do papel sintético**
51. NOLAN-ITU PTY LTD.; EXCELPLAS AUSTRÁLIA. **Biodegradable Plastics - Developments and Environmental Impacts:** Australian Government, Department of the Environment, Water, Heritage and the Arts. Disponível em <http://www.environment.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/chapter4.html>>. Acesso em: 06 nov. 2008.
52. HILLIG, É.; IWAKIRI, S.; ANDRADE, M. Z.; ZATTERA, A. J. Caracterização de Compósitos Produzidos com Polietileno de Alta Densidade (HDPE) e Serragem da Indústria Moveleira. **Sociedade de Investigações Florestais**. R. *Árvore*, Viçosa-MG, v.32, n.2, p.299-310, 2008.
53. FONSECA, F. M. C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos à base de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reciclado e fibras vegetais.** 133p. Dissertação (mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Minas, Rede Temática em Engenharia de Materiais, UFOP/CETEC/UEMG, Universidade Federal de Ouro Preto, Belo Horizonte, MG, 2005. Orientador: Dr. Lincoln Cambraia Teixeira Co-orientador: Profa.Dra. Sebastiana L. Bragança Lana.
54. REDIGHIERI, K.I.; COSTA, D.A. Propriedades Mecânicas e Absorção de Água dos Compósitos de PEBDrec e Partículas de Madeira de Reflorestamento. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ:** EDUR, V. 25, n. 1-2, p. 28-35, jan-dez., 2006.
55. GANZERLI, T. A.; NETO, A. G. V. de C.; TSUBONE, T. M.; FAVARO, S. L.; RADOVANOVIC, E. **Análise química e morfológica de compósitos de**

- polietileno pós-consumo reforçados com fibras do bagaço da cana.** In: XVI ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL (16-SBQSUL). 2008. Blumenau, SC.
56. BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR A.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. vol. 15, nº 4, p. 256-260, 2005.
57. MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; DA SILVA, M. L. C. P. Sugarcane Bagasse Cellulose/HDPE Composites Obtained by Extrusion. **Composites Science and Technology**, vol. 69, p. 214–219, 2009.
58. YOUSSEF, H. A.; ISMAIL, M. R.; ALI, M. A. M.; ZAHRAN, A. H. Studies on Sugarcane Bagasse Fiber Thermoplastics Composites. **Journal of Elastomers and Plastics**, vol. 41 p. 245, 2009.
59. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882 – 09:** Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, 2009
60. LAPTEC - LABORATÓRIO DE PLASMAS TECNOLÓGICOS, UNESP - CAMPUS EXPERIMENTAL DE SOROCABA, . Disponível em <http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>. Acesso em: 06 nov. 2009.
61. PEREIRA, R. A.; **Estudo Cristalográfico dos Polietilenos de Alta e Baixa Densidade por Difração de Raios X a Altos Ângulos.** 126 p., Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Biasotto Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1997. Orientador: Professora Eloísa Biasotto Mano.
62. NA, B.; GUO, M.; YANG, J. H.; TAN, H.; ZHANG, Q.; FU, Q. Crystal Morphology and Transcrystallization Mechanism of Isotactic Polypropylene Induced by Fibres: Interface Nucleation Versus Bulk Nucleation. **Polymer International**, vol. 55 (4), p. 441-448, 2006.
63. BARNETO, A. G.; CARMONA, J. A.; FERRER, J. A. C.; BLANCO, M. J. D. Kinetic Study on the Thermal Degradation of a Biomass and its Compost: Composting Effect on Hydrogen Production. **Fuel - The Science and Technology of Fuel and Energy**, vol. 89, p. 462-473, 2010.

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](#)