

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**Produção, caracterização e aplicação de polietileno reforçado
com farinha de madeira através de moldagem rotacional.**

Aluno: Rodrigo Ebert Harsteln
Cartão: 105482

Professor Orientador: Sandro Campos Amico

Novembro de 2008

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo analisar a viabilidade da fabricação de peças moldadas rotacionalmente em polietileno, reforçando-o com farinha de madeira de Pinus originária de processos de marcenaria e comumente descartada. A escolha do processo de moldagem rotacional para a fabricação das peças está na vantagem que o processo oferece por ter sua matéria-prima abastecida na forma de pó, facilitando a mistura da carga e evitando etapas prévias de extrusão. Foram testadas três granulometrias de pó e três concentrações de carga de reforço testando a necessidade de secagem previa do pó da farinha de madeira. Das peças produzidas foram retiradas amostras que foram avaliadas quanto à resistência mecânica, densidade final, absorção de água, aspecto visual e comportamento térmico. Foi então definida como composição ótima para a possível produção de peças para a comercialização a produzida com farinha de madeira de pinus seca, a uma granulometria de mesh 80 e com carga de 10% em massa, tendo esta configuração apresentado os melhores resultados nos ensaios de tração e apresentando aspecto visual bom e baixa absorção de água.

Palavras-chave: Moldagem Rotacional, Termoplástico Reforçado, Farinha de Madeira

ABSTRACT

This study aims to examine the feasibility of manufacturing of parts in rotationally molded polyethylene, reinforcing it with wood flour of Pinus originating in carpentry and processes commonly discarded. The choice of rotational molding process for the manufacture of parts is the advantage that the process provides for its raw materials supplied in the form of powder, facilitating the mixture of cargo and avoiding prior steps like extrusion. Three sizes of particles and three concentrations of powder load were tested as well as the need for pre-drying of wood flour powder. From the parts were produced samples that were taken and evaluated for mechanical strength, final density, water absorption, visual appearance and thermal behavior. Finally was set an optimum composition for the possible production of parts for marketing the one produced with pine wood flour from drought, an mesh size of 80 and with loading of 10% by mass, and this configuration shown the best results in strength test and showing good visual appearance and low absorption of water.

Keywords: Rotational molding, Reinforced Thermoplastic, Wood Flour

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVOS.....	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1	O PROCESSO DE MOLDAGEM ROTACIONAL	12
3.1.1	<i>Histórico do Processo de moldagem Rotacional.....</i>	<i>15</i>
3.1.2	<i>Máquinas de Moldagem Rotacional.....</i>	<i>16</i>
3.1.3	<i>Moldes</i>	<i>22</i>
3.1.4	<i>Materiais.....</i>	<i>25</i>
3.2	MATERIAIS COMPÓSITOS E MATERIAIS REFORÇADOS.....	28
3.2.1	<i>Termoplásticos Reforçados</i>	<i>29</i>
3.2.2	<i>Fabricação de termoplásticos reforçados.....</i>	<i>33</i>
3.2.3	<i>Termoplásticos reforçados com fibras naturais</i>	<i>40</i>
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	53
4.1	ANÁLISE GRANULOMETRICA	56
4.2	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	57
4.3	ABSORÇÃO DE ÁGUA	57
4.4	ANÁLISE DSC	58
4.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	58
4.6	TRAÇÃO	59
4.7	ASPECTO VISUAL	60
5	RESULTADO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	61
5.1	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	61
5.2	DENSIDADE	63
5.3	ABSORÇÃO DE ÁGUA	64
5.4	ANÁLISE DSC	66
5.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	71
5.6	TRAÇÃO	75
5.7	ASPECTO VISUAL	82
6	CONCLUSÕES.....	84
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	86
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
	ANEXO 1.....	91

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: PROCESSO DE MOLDAGEM ROTACIONAL, ADAPTADO DE BEALL, 1997	13
FIGURA 2: CRESCIMENTO DO MERCADO DE ROTOMOLDADOS NOS ESTADOS UNIDOS, TOMANDO COMO REFERÊNCIA O ANO DE 1980 (1980=100), ADAPTADO DE CROWFORD 1996	14
FIGURA 3: CONTRAÇÃO DIFERENCIAL EM PEÇAS MOLDADAS ROTACIONALMENTE (LIU E HO, 2000)	18
FIGURA 4: MÁQUINA ROCK & ROLL (ADAPTADO DE CROWFORD, 2002)	19
FIGURA 5: MÁQUINA IDA E VOLTA, (ADAPTADO DE CROWFORD, 2002)	19
FIGURA 6: MÁQUINA DO TIPO PISTA, (ADAPTADO DE BELL, 1997).....	20
FIGURA 7: MÁQUINA DO VAI-EVÊM, (ADAPTADO DE BELL, 1997).....	20
FIGURA 8: MÁQUINA TIPO CARROSSEL, (ADAPTADO DE CROWFORD, 2002).....	21
FIGURA 9: MÁQUINA DO TIPO VERTICAL ADAPTADO DE (BELL, 1997).....	22
FIGURA 10: ESQUEMA DE UM MOLDE DE MOLDAGEM ROTACIONAL, (ADAPTADO DE BELL, 1997)	23
FIGURA 11: COMPROMISSO DE PROPRIEDADES NA FABRICAÇÃO DE MOLDES (ADAPTADO DE CROWFORD, 1996).....	23
FIGURA 12: MATERIAIS USADOS (ADAPTADO DE CROWFORD, 2002).....	26
FIGURA 13: ESQUEMA DE ESCOLHA DE PROCESSO E POLÍMERO, ADAPTADO DE PETERS, 1998	34
FIGURA 14: PROVÁVEL REAÇÃO DO PP COM ANIDRIDO MALÉICO E A SUPERFÍCIE DA CELULOSE (CORREA, 2003).....	44
FIGURA 15: CADEIA DO EVAL.....	45
FIGURA 16: CADEIA DA CELULOSE (KUAN ET AL.,2003)	47
FIGURA 17: MERCADO PARA COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS DE MADEIRA, ADAPTADO DE CORREA, 2003	48
FIGURA 18: FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS	54
FIGURA 19: PEÇA PROCESSADA EM TERMOPLÁSTICO REFORÇADO COM FARINHA DE MADEIRA USADA - EM DESTAQUE SEÇÃO USADA PARA REALIZAÇÃO DE ENSAIOS.	55
FIGURA 20: PÓ DE FARINHA DE MADEIRA OBTIDO NA EMPRESA	56
FIGURA 21: CORPO DE PROVA PARA ENSAIO DE TRAÇÃO ASTM TIPO I COM MEDIDAS PADRÃO.....	59
FIGURA 22: CORPO DE PROVA APÓS ENSAIO DE TRAÇÃO (ACIMA PE CARREGADO COM FARINHA DE MADEIRA E ABAIXO PE PURO USADO COMO REFERÊNCIA)	60
FIGURA 23: SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA POR PENEIRAMENTO DO PÓ OBTIDO NA EMPRESA (EM MASSA)	61
FIGURA 24: GRANULOMETRIA DO PÓ OBTIDO NA EMPRESA (ANÁLISE RÁPIDA)	62
FIGURA 25: GRANULOMETRIA DO PÓ OBTIDO NA EMPRESA (ANÁLISE APÓS 10 MINUTOS).....	63
FIGURA 26: DSC DO PE PURO. 1ª CORRIDA, AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO	66
FIGURA 27: DSC DO PE PURO. 2ª CORRIDA, AQUECIMENTO	67
FIGURA 28: DSC DA COMPOSIÇÃO COM FARINHA DE MADEIRA DA PINHOPÓ COM 10% DE CARGA DE GRANULOMETRIA MESH 80 PREVIAMENTE SECA. 1ª CORRIDA, AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO	67
FIGURA 29: DSC DA COMPOSIÇÃO COM FARINHA DE MADEIRA DA PINHOPÓ COM 10% DE CARGA DE GRANULOMETRIA MESH 80 PREVIAMENTE SECA. 2ª CORRIDA, AQUECIMENTO.....	68
FIGURA 30: DSC DA COMPOSIÇÃO COM FARINHA DE MADEIRA DA PINHOPÓ COM 10% DE CARGA DE GRANULOMETRIA MESH 100 PREVIAMENTE SECA. 1ª CORRIDA, AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO	68
FIGURA 31: DSC DA COMPOSIÇÃO COM FARINHA DE MADEIRA DA PINHOPÓ COM 10% DE CARGA DE GRANULOMETRIA MESH 100 PREVIAMENTE SECA. 2ª CORRIDA, AQUECIMENTO.....	69
FIGURA 32: DSC DA COMPOSIÇÃO COM FARINHA DE MADEIRA DA PINHOPÓ COM 10% DE CARGA DE GRANULOMETRIA MESH 150 PREVIAMENTE SECA. 1ª CORRIDA, AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO	69
FIGURA 33: DSC DA COMPOSIÇÃO COM FARINHA DE MADEIRA DA PINHOPÓ COM 10% DE CARGA DE GRANULOMETRIA MESH 150 PREVIAMENTE SECA. 2ª CORRIDA, AQUECIMENTO.....	70
FIGURA 34: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PE SEM CARGA	72
FIGURA 35: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA FARINHA DE MADEIRA COLETADA NA EMPRESA	72
FIGURA 36: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PE CARREGADO COM 10% DE FARINHA DE MADEIRA DE GRANULOMETRIA MESH 100 COLETADO NA EMPRESA.	73
FIGURA 37: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO PE CARREGADO COM 10% DE FARINHA DE MADEIRA DE GRANULOMETRIA MESH 100 DA PINHOPÓ (AMOSTRA SECA).	74
FIGURA 38: SOMA DAS CURVAS OBTIDAS PARA A FARINHA DE MADEIRA PURA E O PE PURO.....	74
FIGURA 39: ENSAIO DE TRAÇÃO PARA A AMOSTRA COM CARGA EM 7% EM MASSA E ÚMIDA	76
FIGURA 40: ENSAIO DE TRAÇÃO PARA A AMOSTRA COM CARGA EM 10% EM MASSA E ÚMIDA	76
FIGURA 41: ENSAIO DE TRAÇÃO PARA A AMOSTRA COM CARGA EM 13% EM MASSA E ÚMIDA	77
FIGURA 42: ENSAIO DE TRAÇÃO PARA A AMOSTRA COM CARGA EM 7% EM MASSA E SECA.....	78
FIGURA 43: ENSAIO DE TRAÇÃO PARA A AMOSTRA COM CARGA EM 10% EM MASSA E SECA.....	78
FIGURA 44: ENSAIO DE TRAÇÃO PARA A AMOSTRA COM CARGA EM 13% EM MASSA E SECA.....	79

FIGURA 45: ENSAIO DE TRAÇÃO PARA AS AMOSTRA COM CARGA EM 10% EM MASSA DA FARINHA DE MADEIRA COLETADA NA EMPRESA.....	81
FIGURA 46: AMOSTRAS FEITAS COM FARINHA DE MADEIRA ÚMIDA E AVALIADAS QUANTO AO ASPECTO VISUAL.....	82
FIGURA 47: AMOSTRAS FEITAS COM FARINHA DE MADEIRA SECA E AVALIADAS QUANTO AO ASPECTO VISUAL.....	82
FIGURA 48: DISPERSÃO DA CARGA VISTA PELA SUPERFÍCIE INTERNA DA PEÇA, PEÇA PROCESSADA COM 10% DE CARGA DE FARINHA DE MADEIRA DA PINHOPÓ PREVIAMENTE SECA. COM GRANULOMETRIA DE: (A)MESH 80; (B) MESH 100; (C)MESH 150	83
FIGURA 49: BALANÇOS FEITOS COM PE CARREGADO COM FARINHA DE MADEIRA (CARGA DE PINUS A ESQUERDA E MDF A DIREITA)	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PRINCIPAIS TAXAS DE ROTAÇÃO PARA MOLDAGEM ROTACIONAL E SUAS APLICAÇÕES	17
TABELA 2 – TIPOS DE FABRICAÇÃO DE MOLDE DE MOLDAGEM ROTACIONAL	24
TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS DO PE A MEDIDA QUE SE AUMENTA SUA DENSIDADE	26
TABELA 4 – TEMPO DE FORNO, TEMPERATURA DE PROCESSAMENTO E MATÉRIAS	27
TABELA 5 – VANTAGENS E DESVANTAGENS NO USO DE TERMOPLÁSTICO E TERMOFIXOS	30
TABELA 6 – PROPRIEDADE E EFEITO DO REFORÇO	31
TABELA 7 – TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS TERMOPLÁSTICOS	33
TABELA 8 – COMPOSIÇÃO DA MADEIRA	47
TABELA 9 – COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS FEITAS COM FARINHA DE MADEIRA DA EMPRESA PINHOPÓ	56
TABELA 10: TABELA DE INSPEÇÃO VISUAL DE PEÇAS MOLDADAS ROTACIONALMENTE	60
TABELA 11: DENSIDADE MÉDIA (COMPOSIÇÕES USANDO CARGA DA PINHOPÓ)	64
TABELA 12: DENSIDADE MÉDIA (COMPOSIÇÕES USANDO CARGA COLETADA NA EMPRESA E DO PE PURO)	64
TABELA 13: ABSORÇÃO DE ÁGUA MÉDIA PARA CADA COMPOSIÇÃO USANDO CARGA DA PINHOPÓ	64
TABELA 14: ABSORÇÃO DE ÁGUA MÉDIA PARA CADA COMPOSIÇÃO USANDO CARGA COLETADA NA EMPRESA E DO PE PURO	65
TABELA 15: RESULTADO DA ANÁLISE POR DSC	70
TABELA 16: DADOS MÉDIOS OBTIDOS NO ENSAIO DE TRAÇÃO PARA AS COMPOSIÇÕES COM FARINHA DE MADEIRA DA PINHOPÓ	80
TABELA 17: DADOS MÉDIOS OBTIDOS NO ENSAIO DE TRAÇÃO PARA AS COMPOSIÇÕES COM FARINHA DE MADEIRA COLETADA NA EMPRESA	81

LISTA DE SIGLAS

ABS – Acrilonitrila, Butadieno e Estireno (Acrylonitrile Butadiene Styrene)
CAD-CAM – Design Auxiliado por Computador/Manufatura Auxiliada Por Computador (Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing)
CNC – Controle numérico computadorizado (computer numerical control)
EVAL - Etil-Vinil-Álcool
HIPS - Poliestireno Alto Impacto (High Impact polistyrene)
MDF - Fibra de Média Densidade (Medium Density Fiberboard)
PA – Poliamida
PBT – Polibutileno Terftalato
PC - Policarbonato
PE - Polietileno
PEAD – Polietilneo de Alta densidade
PEBD – Polietilno de Baixa denside
PEEK –Poli-Éter-Éter-Cetona (Polyetheretherketone)
PEI – Polieterimida
PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade
PELMD – Polietileno Linear de Média Desnidade
PET - Politereftalato de etila
PMMA - Polimetilmetacrilato
PP - Polipropileno
PPO – Oxido de Polifenila
PPS - Polissulfeto De Fenileno (Polyphenylene Sulfide)
PS - Poliestreno
PSU - Polissulfona
PU - Poliuretano
PVC - Poli cloreto de vinila
WPCs - Compósitos de madeira-plástica (Wood-plastic composites)
WRPCs - Compósitos de madeira-plástica reciclado (wood/recycled plastic composite)
XLPE - Polietileno Reticulado (cross-linked polyethylene)

1 INTRODUÇÃO

As indústrias do setor secundário vêm crescendo cada vez mais no Brasil neste início de século, carregadas pelo crescimento do desenvolvimento tecnológico do país e pela mudança de perfil de nação outrora baseada no fornecimento de matéria-prima. Este fortalecimento gera um aumento do número de processos e produtos manufaturados pelas empresas deste setor, e na busca de novas alternativas tanto com a ampliação dos processos utilizados quanto dos insumos necessários.

Neste cenário, a indústria de termoplásticos não mostra muita dinamicidade, sendo baseada em processos consagrados e antigos que evoluem somente em redução de custos e garantia de qualidade. Também por depender de fornecimento de matéria-prima restrito a alguns fornecedores (segundo a revista Plástico Moderno edição 314, 95% do mercado está na mão do líder do segmento) que oferecem “*grades*” específicos para cada aplicação sem que o comprador saiba a real composição do produto adquirido, por se tratar de segredo industrial do fornecedor, as indústrias transformadoras ficam dependentes das políticas de preços de seus fornecedores.

O processo de moldagem rotacional (ou rotomoldagem), que vem em ascensão nos últimos anos, apresenta algumas peculiaridades sobre os demais processos para termoplásticos. A matéria-prima é alimentada de forma manual e em pó, facilitando a adição de cargas ou outros componentes ao polímero a ser moldado e garantindo uma melhor homogeneização destas adições. Entre os polímeros mais comumente processados por meio da rotomoldagem estão as poliamidas, policarbonatos, polícloreto de vinila, sendo mais amplamente usados as diferentes variantes de polietileno (BEALL, 1997 e CROWFORD 2002).

A preocupação ambiental tem feito com que cada vez mais indústrias preocupem-se com suas matérias-primas e processos buscando um maior aproveitamento de recursos e gerando uma menor impacto ambiental ao produzir. Neste tema tem crescido o uso fibras e partículas naturais, tais como sisal e fibra de coco, que deixam de ser um resíduo gerado em nosso país rico na produção de biomassa e se torna matéria-prima, agregando valor a estes materiais (MATOSSO et al., 1996).

Entre as justificativas acadêmicas deste tema está o interesse pelas propriedades dos materiais compósitos que são literalmente desenvolvidos e produzidos para um determinado fim e a não existência de trabalhos sobre produção de compósitos associado ao processo de produção escolhido na área de termoplásticos.

Como justificativa prática do tema escolhido encontram-se também os aspectos econômicos e ecológicos que estão ligados ao reaproveitamento de materiais naturais, bem como o interesse da empresa na aplicação do material estudado em uma linha de produtos a ser desenvolvida.

As etapas de análise foram realizadas nos laboratórios da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) e da UNISC (Universidade de Santa Cruz do Sul) e as etapas de produção em uma empresa de médio porte que trabalha com o processo de moldagem rotacional.

O trabalho está organizado em oito capítulos. No primeiro capítulo é feita uma introdução ao tema, justificando sua importância no contexto atual. O segundo capítulo apresenta os objetivos, o método de trabalho, a estrutura e as limitações do estudo.

O terceiro capítulo trata do processo de moldagem rotacional, de materiais compósitos com ênfase em compósitos de fibra vegetal e de técnicas de análise. É feita uma revisão bibliográfica contemplando: (i) o processo de moldagem rotacional e os materiais empregados; (ii) compósitos termoplásticos, sua definição, preparação e composição (iii) ensaios mecânicos em polímeros e (iv) ensaios físico-químicos em polímeros.

O quarto capítulo descreve o experimento fatorial feito, a coleta de dados e a metodologia das análises empregadas. O quinto capítulo apresenta os resultados e discussões obtidos pelos métodos definidos no capítulo anterior. Neste capítulo serão comparados os resultados e estabelecidas algumas propriedades do material ensaiado.

O sexto capítulo apresenta as conclusões obtidas a partir do trabalho desenvolvido, esclarecendo as limitações da pesquisa. No sétimo capítulo são propostas sugestões para trabalhos futuros, que possam dar continuidade ao trabalho desenvolvido. E o oitavo capítulo é a lista de referências usadas.

2 OBJETIVOS

Tendo este cenário crescente de expansão do uso de fibras vegetais com outros materiais, especialmente com polímeros, este trabalho aplicado, quantitativo e experimental, tem como objetivo principal analisar a viabilidade da produção de um compósito de fibras vegetais (farinha de madeira) em matriz de polietileno linear de média densidade pelo processo de moldagem rotacional. Para isso, serão realizadas análises de determinação de algumas propriedades físico-químicas e mecânicas do compósito produzido e de seu aspecto visual, uma vez que se tem como objetivo secundário a utilização da melhor formulação obtida na produção de uma série de produtos de interesse da empresa em que foi realizado o trabalho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O PROCESSO DE MOLDAGEM ROTACIONAL

O Processo de moldagem rotacional (ou rotomoldagem) é um processo que toma importância na indústria do plástico, apesar de relativamente novo em sua forma. O processo existe desde 1940, porém na época não se tinha controle tão grande sobre o equipamento, nem sobre a produção de matérias-primas em pó de boa qualidade o que tornaria sua popularização, mas tardia, a partir da década de 90. A primeira vista a técnica pode ser simples, apesar de dispor de algumas peculiaridades (CRAWFORD, 1996, BEALL, 1997, IANAKIEV E LIM, 2007).

O processo de moldagem rotacional pode ser definido como um processo de alta temperatura, baixa pressão e de molde aberto. Beal (1997), Corrigan et al. (2004) e Liu e Fu (2008) explicam que a moldagem rotacional consiste basicamente de 6 etapas. A primeira é o carregamento, que consistem em carregar um molde oco e bipartido com resina plástica na forma de líquido ou pó, após o molde é fechado e começa a girar ao horizontal e verticalmente na proporção em que foi programada a máquina. Então vem a etapa de aquecimento, onde o molde é colocado num forno programado para atingir a temperatura de processamento (ou cura, se for resina termofixa), ele permanece por um determinado tempo no forno sempre girando conforme o programa feito no equipamento. Nesta etapa cabe ressaltar, a formação da peça ocorre por colamento da resina líquida nas paredes do molde e depois nela mesma. Como a rotação é de no máximo 36RPM, por padrão, não se gera força centrífuga suficiente para que ela participe do processo. A etapa 4, de resfriamento, pode ser feita em uma ou duas etapas e consiste em submeter o molde ao ar ou a água refrigerando ele de modo a esfriar a resina em seu interior até sua solidificação. Por fim o desmolde consiste na etapa final, onde o molde é conduzido a uma estação onde é aberto e a peça já em sua forma sólida é retirada. As etapas do processo estão ilustradas de forma simplificada na Figura 1.

“Atualmente, a moldagem rotacional está em um estágio excitante de desenvolvimento. As décadas passadas viram importantes avanços técnicos e novos tipos de maquinas moldes e materiais se tornaram disponíveis. A indústria atraiu a atenção da maioria dos seus fornecedores e isso gerou um investimento significativo. Novos setores e mercados importantes estão se abrindo aos modeladores rotacionais que são capazes de entregar peças de alta qualidade e a preços competitivos. Mais universidades do que nunca tem demonstrado interesse no processo, e fóruns técnicos por todo o mundo gerou oportunidade para a moldagem rotacional tomar seu lugar ao lado dos outros métodos de manufatura de plásticos.” (CRAWFORD, 2002)

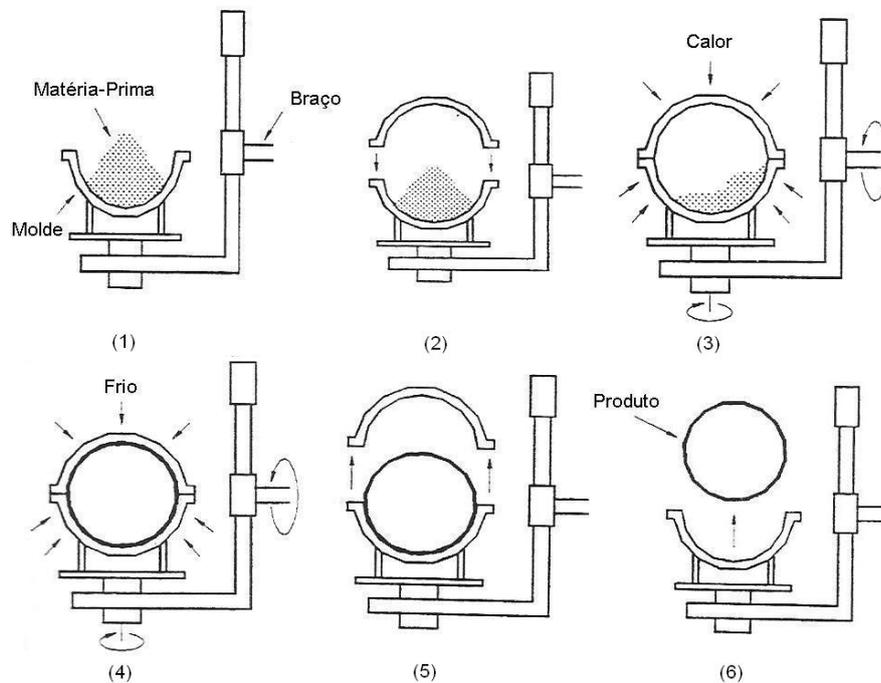


Figura 1: Processo de moldagem rotacional, adaptado de Beall, 1997

Os primeiros materiais disponíveis para moldagem rotacional foram os plastisóis e a produção de produtos se limitava a brinquedos, bonecas, bolas de praia e flores artificiais, no entanto a partir da década de 50 surgem às primeiras resinas de polietileno em pó e a partir dos anos 60 se começa a ter a disposição matérias-primas como ABS, HIPS e PC, aumentando mais as possibilidades deste processo. Como se pode ver na Figura 2, o crescimento continuou em ascensão até o fim do século tendo crescimentos na ordem de 10 a 20% nos últimos anos (CRAWFORD, 1996 E YAN ET AL. 2006).

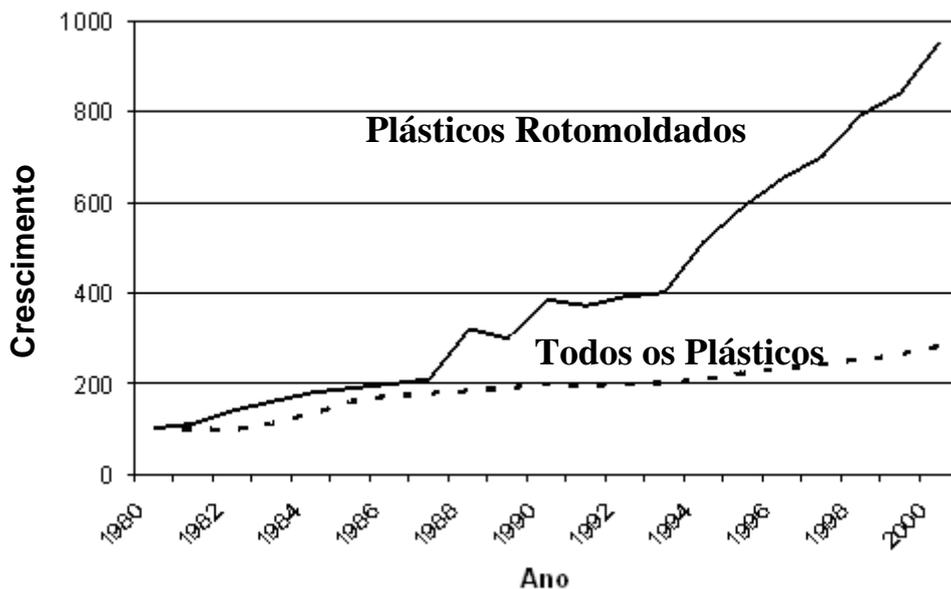


Figura 2: Crescimento do mercado de rotomoldados nos Estados Unidos, tomando como referência o ano de 1980 (1980=100), adaptado de Crawford 1996

As principais vantagens do processo de moldagem rotacional são as seguintes (BEALL, 1997 ; CROWFORD, 1996 ; WAIGAONKAR et al., 2008 e LIU e FU, 2008):

- Produção de peças ocas inteiriças e grandes, de uma só vez;
- Baixos custos de moldes;
- Não necessita de pressões elevadas;
- Permite a fabricação de peças grandes, porém com paredes finas.
- Não acumula tensão residual no processo de fabricação aumentando a resistência ao impacto e a agentes químicos.
- Podem-se rodar moldes de diferentes tamanhos e formas simultaneamente;
- Formas complexas com cortes e contornos intrincados são possíveis;
- Paredes mais uniformes em espessura que em processos como termoformagem e sopro

O processo de moldagem rotacional pode ser usado para a produção das mais variadas formas e tamanhos, que vão desde pequenas seringas até tanques de 100 mil litros. Os principais fabricados são tanques químicos, automotivo, peças de aviões comerciais, equipamentos e brinquedos de *playground* e brinquedos diversos.

As principais desvantagens do processo de rotomoldagem são as seguintes:

- A matéria-prima é mais cara, pois precisa ser na forma de pó fino e não pellets. Algumas vezes o processo de moagem do pó é tão crítico que o fabricante o faz dentro da empresa;
- O processo não é muito produtivo pelos longos ciclos de moldagem;
- Peças pequenas podem sofrer degradação, merecendo um cuidado especial;
- Não é aplicável a tantos termoplásticos quanto os processos convencionais, PE é usado em aproximadamente 90% das peças produzidas;
- Carregamento e retirada da peça é muito trabalhosa (manual) e complicada para algumas geometrias;
- Colunas rígidas não são facilmente modeláveis, os projetistas devem ser hábeis para obter algumas geometrias.

3.1.1 Histórico do Processo de moldagem Rotacional

O processo de moldagem rotacional de plásticos surge juntamente com o surge no início do século XX. O processo de moldagem rotacional, porém, é mais antigo, o primeiro registro que se tem de peças formadas por rotação bi-axial e aquecimento, são peças para cartuchos de arma em 1865, nos Estados Unidos, sendo registrado pela companhia *Lovegrove*. A partir daí se tem registro da adaptação do processo para peças plásticas em 1920 pela a empresa *Nitzgen*, em 1931 o processo começou a ser usado na fabricação de chocolates em forma de ovos para a páscoa e posteriormente em 1935 para balas de goma (BEALL, 1997).

O uso definitivo começou a partir da invenção do PVC (na forma inicial de plastisol) nos anos 30. Ele tinha vantagens que nenhum dos polímeros que existiam até então tinha. Os plastisóis eram facilmente modeláveis, com viscosidade facilmente alterável, podendo ficar rígidos ou flexíveis. Podiam ser coloridos ou transparentes e se aderiam a superfície dos moldes com facilidade, tolerando os ciclos prolongados de calor sem se degradar (BEALL, 1997).

Com a segunda guerra mundial houve a escassez de materiais e aproveitando o descobrimento do PE pelos britânicos começou uma migração no uso de materiais alternativos. O PE então se mostrou bastante interessante para o processo de moldagem rotacional. Inicialmente o processo usava grão e não pó do polímero para alimentar as máquinas, porém como as partículas eram grandes, precisou usar maiores velocidades de rotação a fim de gerar força centrífuga e deformar os grãos amolecidos. O processo

nesta época era mais limitado, pois precisava usar PE de baixo peso molecular para melhor fluência e amolecimento e com isso a resistência das peças era menor. O primeiro PE micronizado para moldagem rotacional surgiu em 1961, fabricado pela USI, como este processo de micronização começou a ser possível o uso de PE de maior peso molecular (até os PEAD), pois apresentavam maior fluidez mesmo quando não fundidos. Eles tinham propriedades ideais para a indústria, baixo custo, estabilidade térmica (em maiores temperaturas e a maiores ciclos) e maior resistência química (BEALL, 1997 e CROWFORD, 1996).

Desde então surgiram novos *grades* dos polímeros que vem sendo usados, para o processo de moldagem rotacional. Em 1954 surge o primeiro material elastomérico, o poliuretano para moldagem rotacional. Em 1957 o policarbonato foi testado no processo, se tornando o primeiro material com alta transparência para o processo. Nos anos 70 surgem os polietilenos reticulados, o Nylon 6 e as blendas reforçadas com fibra de vidro, todos eles buscando maior resistência mecânica e química. Em 1980 a *DuPont* apresenta o PE linear de baixa densidade (material mais usado no processo nos dias atuais) e a *Rototron* introduziu o PP para moldagem rotacional que se apresenta mais rígido e resistente a temperatura que o PE (BEALL, 1997). Atualmente a pesquisa tem se voltado à automatização do processo o que inclui algumas mudanças nas matérias primas. Corrigan et al. (2004) trabalhou a alimentação de polímeros líquidos na moldagem rotacional. Este tipo de matéria prima teria uma vantagem por poder ser alimentado por tubos diretamente dentro do molde, o que, inclusive, permitiria a fabricação de peças de múltiplas camadas de polímeros diferentes de forma mais fácil.

3.1.2 Máquinas de Moldagem Rotacional

Desde 1950, quando começaram a ser produzidas, as máquinas moldagem rotacional evoluíram sensivelmente. No princípio os próprios fabricantes das peças moldadas construía suas máquinas. A indústria de maquinário se interessou então pelo setor e começou a desenvolver máquinas de diversos tipos atendendo demandas de tipos e tamanhos de peças e espaço. Todas as máquinas, no entanto, são baseadas nos mesmo princípios de giro biaxial e em quatro etapas básicas: carga, aquecimento, resfriamento e descarga. O giro em torno de cada eixo é dependente do outro, ou seja, ao definir uma velocidade (ou frequência) de giro para o eixo maior (por padrão de operação é assim que é feito) se define por meio de engrenagens um múltiplo deste para o eixo menor. À

este conjunto se dá o nome de taxa de rotação. Esta taxa de rotação é fundamental na boa formação da peça, uma vez que ela determina quanto de material se depositará em cada um dos sentidos dos eixo de rotação. A Tabela 1 mostra algumas taxas de rotação e as geometrias que elas atendem (BEALL, 1997; CROWFORD, 1996 e CROWFORD, 2002).

Tabela 1 – Principais taxas de rotação para moldagem rotacional e suas aplicações

Taxas	Formas
8:1	Figuras alongadas, tubos estreitos (montagem horizontal)
5:1	Dutos de refrigerador
4,5:1	Bolas e luvas
3,3:1	Peças que apresentem linhas de sobreposição na taxa de 4:1
4:1	Cubos, bolas, formas ímpares, caixas retangulares
2:1	Anéis, pneus, bolas (formas retangulares que apresentam lados finos quando feitos em 4:1) Manequins, discos, assentos (montados na vertical)
1:2	Partes que deveria rodar em 2:1 mas que apresentem lados com paredes finas
1:3	Retângulos achatados (tanques de gasolina, caixas, tampas)
1:4	Pneus, dutos de ar curvos, canos curvos, retângulos achatados, bolas com lados finos quando rodados em 4:1 (montados verticalmente)
1:5	Cilindros (montados verticalmente)

Obs: Montagem horizontal - paralelo ao eixo maior, montagem vertical - perpendicular ao eixo maior.
Fonte: adaptado de Crawford, 1996 e Bell, 1997

Quanto às formas de aquecimento dos fornos Crawford (1996) e Ianakiev e Lim, (2007) citam que elas podem ser de dois tipos, por chama direta ou por circulação de ar quente. O último é o mais usado pelo maior controle e menor risco associado. O ar pode neste caso, ser aquecido com combustíveis fósseis como gás natural ou óleo, ou eletricamente, por resistências de alta potência. Os controles de temperatura e circulação de ar devem ser precisos, pois da combinação de temperatura, tempo e taxa de rotação que depende a boa formação da peça. Esta temperatura, no entanto, é determinada, na maioria das vezes, por um processo iterativo de tentativa e erro. Crameza et al. (2002) propõe para o polietileno, a definição deste ponto ótimo de temperatura através do controle sobre o consumo do antioxidante presente no polímero, na fase de aquecimento do processo. O tempo de residência em forno dependerá também do tipo de material (condutividade térmica) empregado na construção do molde, que será o próximo tópico deste capítulo. Liu e Fu (2008) fazem um estudo mostrando que a presença de defletores e pinos condutores melhora significativamente a condução do calor no molde (principalmente se o efeito convectivo é fraco), e com isso as peças sofrem inclusive

uma menor contração ao resfriar. Uma técnica usada, porém de alto custo é a circulação de óleo quente por dutos acoplados ao molde. A técnica é econômica do ponto de vista energético, pois a perda de calor por abertura do forno é evitada, porém a construção do molde se torna mais cara. Segundo Ianakiev e Lim, (2007) o tipo de resfriamento também influencia muito na qualidade da peça e em sua deformação e encolhimento ao esfriar. Seu trabalho mostrou que a adoção de resfriamentos internos ao molde seria interessante para reduzir este tipo de problema. Segundo Liu e Cheng (2002) e Liu e Ho (2000) a variável mais importante para o controle sobre deformações e contrações diferenciais (Figura 3) é exatamente a taxa de resfriamento. Deve-se ter um compromisso entre o encolhimento causado por taxas de resfriamento muito baixas que levam a maior cristalização do material e as deformações diferenciais causadas por taxas elevadas de resfriamento.

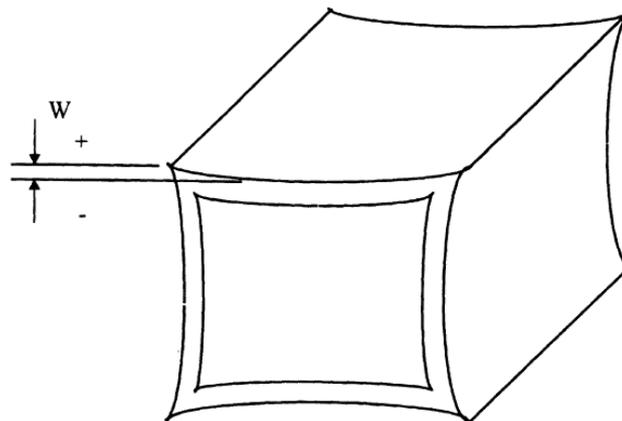


Figura 3: Contração diferencial em peças moldadas rotacionalmente (Liu e Ho, 2000)

Os tipos de máquinas mais usadas para a moldagem rotacional são: *rock & roll*, ida e volta (*shuttle*), pista (*Race-track*), vai-e-vêm (*swing*), carrossel (*turret*), braço independente e verticais (BEALL, 1997; CROWFORD, 1996 e CROWFORD, 2002).

Rock & Roll

São as primeiras máquinas criadas. Nelas um carro móvel que tem um mecanismo de rotação do eixo maior (rolling) é transportado a um dispositivo de aquecimento que dá calor e a rotação do eixo menor (rocking). O calor normalmente é por chama. O processo é o economicamente mais barato de todos, porém muito ineficiente para formas não cilíndricas. A Figura 4 mostra um esquema da máquina.

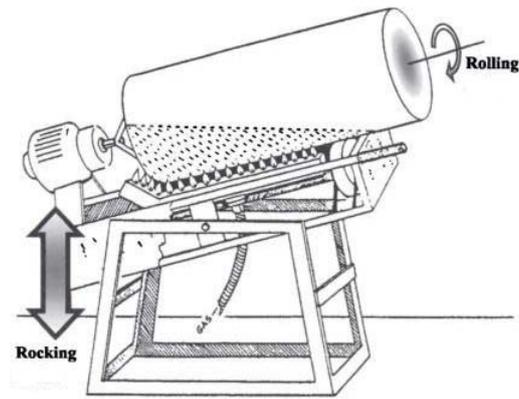


Figura 4: Máquina Rock & Roll (adaptado de Crowford, 2002)

Ida e volta (*shuttle*)

Também estão entre as máquinas mais antigas. A máquina é como posta de 3 estações definidas, carga e descarga, esfriamento e forno. O molde é alimentado e o braço o leva ao forno (seguidamente se tem dois braços um de cada lado do forno que também possui duas portas para otimizar o processo). Após o tempo necessário o molde sai do forno e esfria ao lado até a descarga. A maior vantagem é o fácil acesso aos moldes e a não dependência entre os braços que trabalham individualmente. A Figura 5 mostra um esquema da máquina.

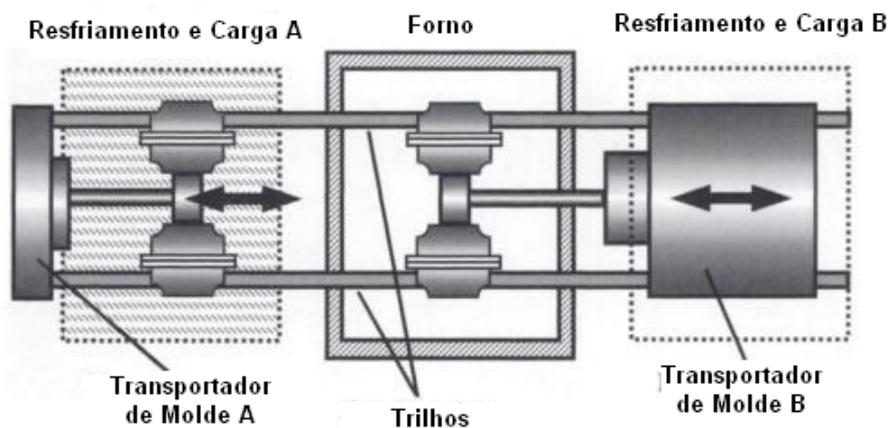


Figura 5: Máquina Ida e Volta, (adaptado de Crowford, 2002)

Pista (*Race-track*)

O sistema de múltiplos carros é o que se propõe o modelo de pista. Nele os moldes andam sobre uma pista e passam por estações de carga e descarga, resfriamento e forno. A vantagem desta máquina é de se poder aumentar o tempo em cada estação e do uso de múltiplos carros, sendo indicada para altos volumes de produção. A Figura 6 mostra um esquema da máquina.

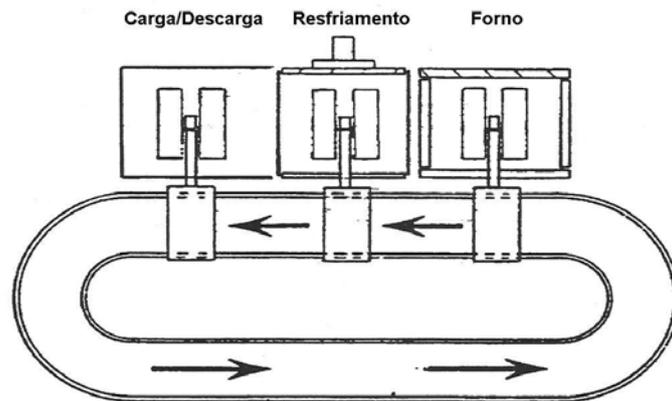


Figura 6: Máquina do tipo Pista, (adaptado de Bell, 1997)

Vai-e-Vêm (*Swing*)

Esta máquina foi um grande avanço, em sua época para, a moldagem rotacional. Como a Figura 7 mostra, ela permitia um funcionamento do forno durante mais tempo e uma produtividade maior já que os braços levavam os moldes do forno ao resfriamento. Este tipo de máquina pode trabalhar até com três estações de resfriamento

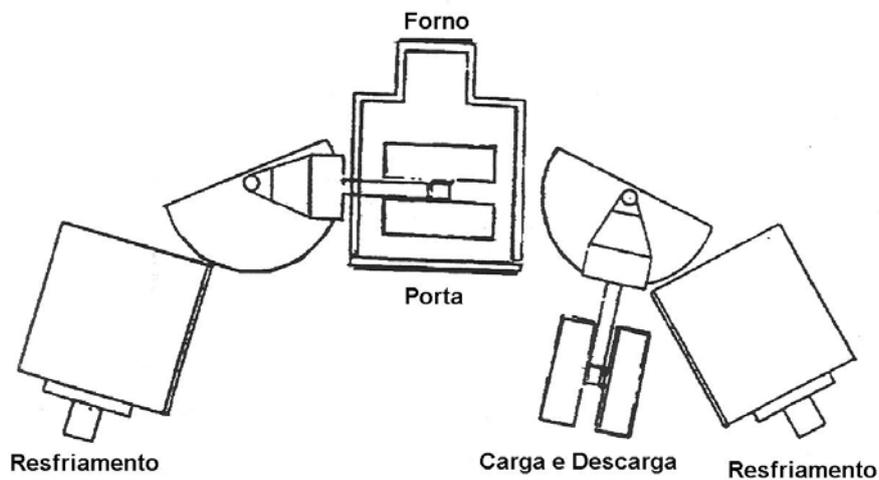


Figura 7: Máquina do Vai-e-Vêm, (adaptado de Bell, 1997)

Carrossel

Surgindo nos anos 60. Elas podem apresentar 3 ou quatro braços e até 5 estações. A Figura 8 mostra um dos mais simples modelos, o de três braços e três estações. Pode-se ter uma quarta ou quinta estação que pode ser outro forno, mais um resfriamento, apenas uma estação de espera ou separa a carga e descarga em dois postos. Outros estágios de aquecimento e resfriamento tem se mostrado úteis por permitirem que o material aqueça ou resfrie conforme se deseja, controlando, por

exemplo, sua cristalinidade. As vantagens desta máquina estão na possibilidade de se arranjar melhor os moldes, e na facilidade de acesso a eles, ganhando tempo e produtividade. Deve-se lembrar, no entanto, que os braços desta máquina são fixos, ou seja, ao mover um todos se movem em sincronia, sendo assim os tempos de permanência das peças em cada estação devem ser compatíveis. A fim de melhorar esta restrição se criou o próximo tipo de máquina a de braços independentes.

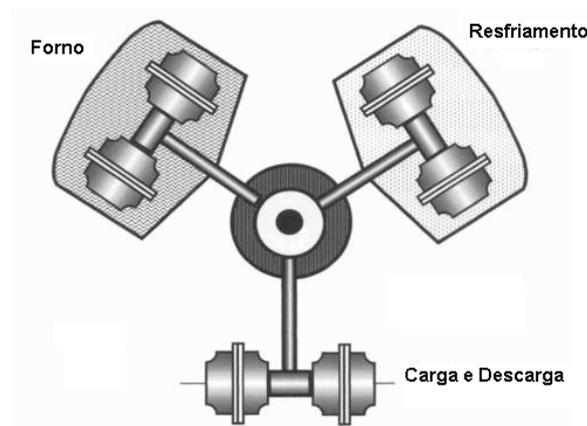


Figura XX

Figura 8: Máquina tipo carrossel, (adaptado de Crowford, 2002)

Braços independentes

Surgem a partir dos anos 80 e atualmente são as mais usadas. São similares as de carrossel, porém os braços se movem de forma independente. Tem-se então uma maior flexibilidade na programação da produção, além da possibilidade tempos diferentes em cada estação e com isso o uso de matérias primas diferentes em cada braço. A chave desta flexibilidade é um numero menor de braços que de estações, permitindo a criação de estações coringa, que podem ser resfriamento, forno ou separação da carga e descarga, como o fabricante desejar.

Verticais

São máquinas de braços fixo que se movem na direção vertical com estágios variando de três a seis. Sua principal vantagem é o pouco espaço que ocupa a sua base, e é muito usada na produção de peças pequenas como bonecas bolas e peças automotivas. Elas operam de forma similar a uma roda gigante e podem apresentar como no caso da máquina de seis estágios um aquecimento gradual em sua etapa de forno o que pode ser útil para que a peça adquira propriedades desejadas e maior homogeneidade. A Figura 9 mostra os modelos de três e seis estações respectivamente.

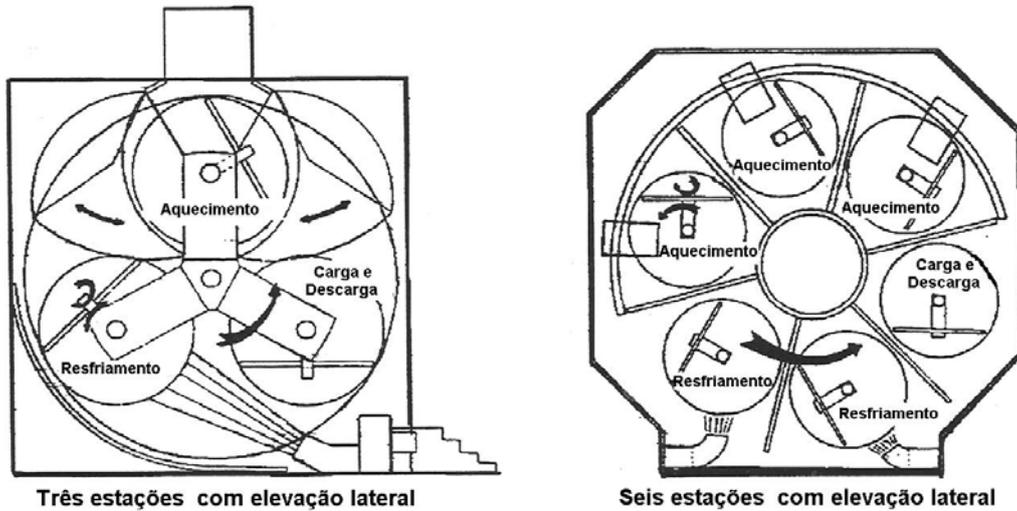


Figura 9: Máquina do tipo Vertical adaptado de (Bell, 1997)

3.1.3 Moldes

Segundo Beall (1997), a principal função do molde é definir a forma da peça a se moldada. As dimensões da peça seguiram as dimensões da cavidade interna do molde projetado, sendo assim os projetos devem ser muito cuidados. Apesar de a principal função ser dar forma quer à peça, ao se fabricar o molde se deve levar em consideração alguns aspectos:

- A colocação do molde na máquina;
- Abertura e fechamento do molde;
- Remoção da peças moldadas;
- Alinhamento das partes do molde;
- Manutenção do molde estático durante o processo;
- Transferência de calor do forno ao molde e do molde para a peça;
- Ventilação da cavidade, quando requerida.

As principais partes que compõem um molde são as cavidades, a estrutura, a placa de montagem e os mecanismos de fechamento e eles podem ser vistas na Figura 10.

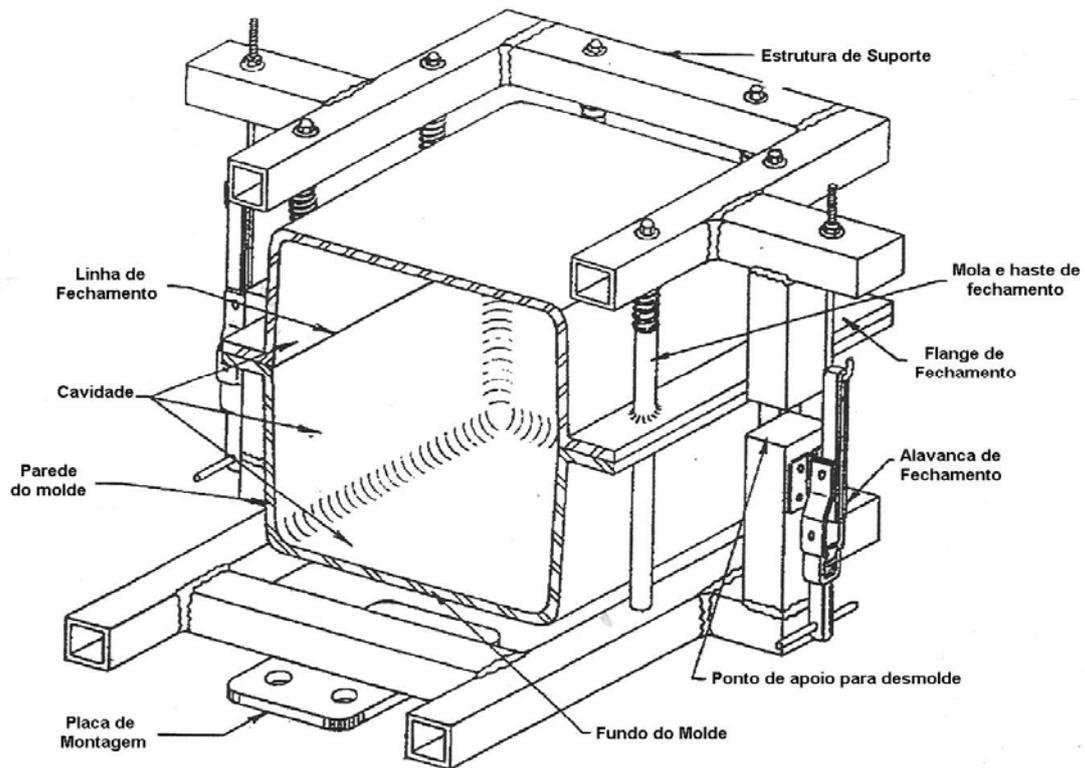


Figura 10: Esquema de um molde de moldagem rotacional, (adaptado de Bell, 1997)

O molde pode contar também com algumas estruturas acessório como: tubos de ventilação, alças de transporte, molas de fechamento, pontos de apoio facilitadores de desmolde, retentores e insertos. Algumas destas estruturas aparecem na Figura 10. Cabe ressaltar que a chamada cavidade é somente parte do molde cuja superfície interna dará forma a peça moldada (BEALL, 1997).

A fabricação de moldes segue um compromisso de três características: complexidade, qualidade e acabamento, devendo se achar o ponto ótimo de intersecção delas conforme a Figura 11 de Crawford (1996).



Figura 11: Compromisso de propriedades na fabricação de moldes (adaptado de Crawford, 1996)

Cada um destes três fatores deve ser considerado para a escolha do método de fabricação (Tabela 2). Os moldes são classificados, maneira geral, pelo material de que é formada sua cavidade. A Tabela 2 traz os tipos mais comuns de cavidades e suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2 – Tipos de fabricação de molde de moldagem rotacional

Tipo	Método de Fabricação	Vantagens e Desvantagens
Alumínio Vazado	É o Método mais comum, consiste em vazar alumínio em um pré-molde de gesso ou areia. O gesso apesar de mais caro gera peças de melhor qualidade pela baixa porosidade	<ul style="list-style-type: none"> - Conserva características dimensionais; - Pode-se produzir mais de um molde; <ul style="list-style-type: none"> - Peso baixo; - Boa condutividade térmica; <ul style="list-style-type: none"> - Facilmente polido; - Como é macio deve ser manuseado com cuidado;
Lâminas Soldadas	Segundo método mais comum. Consiste em soldar lâminas, normalmente de aço nas dimensões e formas desejadas.	<ul style="list-style-type: none"> - Econômico para peças com geometrias simples; - Espessura bem controlada; - Marcas de solda de difícil remoção; - Manutenção mais difícil.
Eletro-formados	São usadas para peças mais complexas e consistem em cavidades formadas por deposição eletroquímica de níquel ou cobre sobre um padrão.	<ul style="list-style-type: none"> - São caras; - Excelente reprodutibilidade dimensional; - Produz cavidade com entalhes complexos;
Niquelados por vapor	Consiste em cavidades formadas da deposição de níquel em vapor sobre um padrão.	<ul style="list-style-type: none"> - As mais caras; - Excelente qualidade superficial;
Usinadas	A cavidade é feita a partir de blocos maciços usinados. A usinagem é também uma etapa dos outros processos.	<ul style="list-style-type: none"> - Mais caras que laminadas ou vazadas; - São rapidamente feitas; - Alto nível de polimento; - Evoluíram com os processo CAD-CAM e CNC; - As paredes não ficam muito finas; - O processo é mais viável para formas simples;
Aspergidos	O metal é aspergido sobre um padrão pré-fabricado. Normalmente usado para moldes de pouco uso.	<ul style="list-style-type: none"> - Construção rápida e custo mínimo; - Boa qualidade superficial; - O metal fica frágil e quebradiço; - Exige cuidados no resfriamento;

Fonte: adaptado de Bell, 1997 e Crowford, 1996

A complexidade deve ser considerada começando pelo tamanho e tipo de peça a ser feita, estes fatores já eliminam alguns dos tipos de fabricação usados. Também se considera o material da peça, sua função e a quantidade a ser produzida. A qualidade considera principalmente quantos moldes serão feitos e os custos associados à reprodutibilidade destes moldes. Por fim a aparência considera o aspecto mais importante da peça, o acabamento superficial necessário para satisfazer a união e ao cliente. Se cada uma destas características não for balanceada se corre o risco de fazer um molde que não funcione direito, ou muito caro, ou que não atenda as expectativas do cliente.

3.1.4 Materiais

Atualmente o polietileno domina o cenário da moldagem rotacional, sendo responsável por aproximadamente 85% de tudo que é produzido. Quanto ao processamento em pouco se diferencia os tipos de polietileno usados. Um material que merece destaque é o PVC que foi o precursor do processo e hoje conta com aproximadamente 13% do mercado. Outros materiais usados são policarbonato, polipropileno, ABS, poliacetal, acrílicos, celulósicos, epóxi, fluorcarbonatos, fenólicos, polibutileno, poliestireno, poliuretanos e silicones. Os materiais e sua distribuição são mostrados na Figura 12 (CROWFORD, 2002).

O processo tem evoluído muito, permitindo o uso de materiais diferentes ao mesmo tempo, formando camadas, em técnicas como as caixas de entrega. Nesta técnica o material é alimentado dentro de bolsas que se abrem seqüencialmente no interior do molde, permitindo que cada material forme uma camada subsequente a outra. Outra facilidade ocorre nas máquinas multi-moldes que podem processar moldes de diferentes tamanhos e materiais ao mesmo tempo (CROWFORD, 2002 e BEALL, 1997).

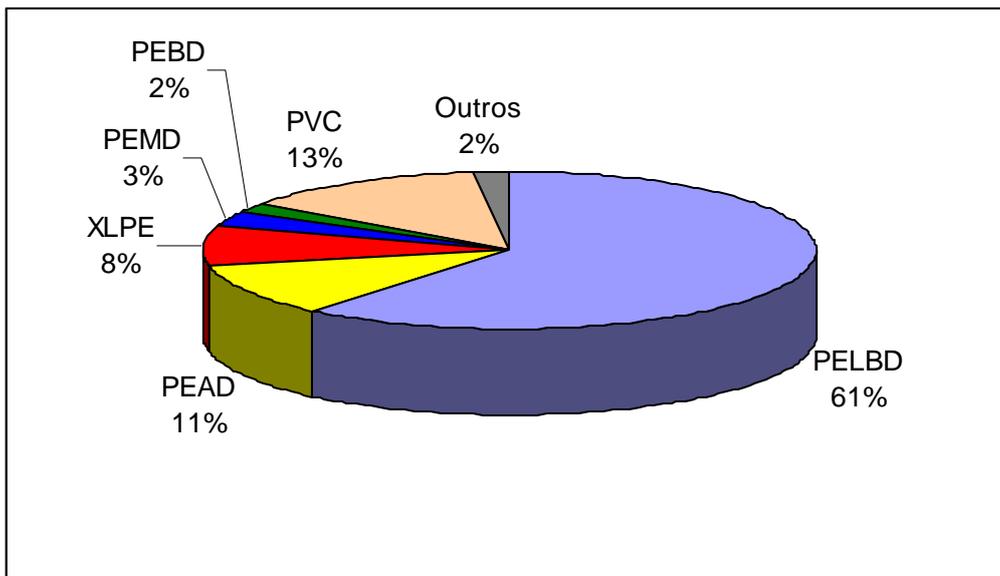


Figura 12: Materiais usados (adaptado de Crowford, 2002)

O polietileno por suas propriedades de moldagem é o mais usado no processo atualmente. O PE pode apresenta baixa densidade e pode ser obtido em diversas cores, além de ter boa fluidez para processamento e um baixo custo. Ele pode ser classificado por sua densidade e linearidade. Em ordem crescente de densidade se têm: PEBD, PELBD, PEMD, XLPE e PEAD. À medida que se usa polietilenos de maior densidade algumas características melhoram. A Tabela 3 mostra algumas destas características e como variam com o aumento da densidade do PE usado.

Tabela 3 – Características do PE a medida que se aumenta sua densidade

Característica	Efeito
Propriedades de barreira	Aumenta
Resistência química	Aumenta
Resistência ao escoamento	Aumenta
Ductilidade	Diminui
ESCR	Diminui
Dureza	Aumenta
Deflexão ao calor	Aumenta
Resistência ao impacto	Diminui
Propriedade óticas	Diminui
Encolhimento	Diminui
Rigidez	Diminui
Tensão de ruptura	Diminui
Molhabilidade	Sem efeito

Fonte: adaptado de Crowford, 2002

As limitações do PE são relativas a sua baixa rigidez, pouca resistência a aplicações de alta temperatura, estas que são suas vantagens no processo de conformação. Outros fatores às vezes indesejáveis são a não transparência da resina, e a

dificuldade dimensional associada ao encolhimento, difícil planicidade e grande flambagem (CROWFORD, 1996 e BEALL, 1997).

O PVC começou a ser usado na forma de plastisol, nos anos 40. A resina tem propriedades interessantes à moldagem como boa fluidez, porém apresenta problemas associados à decomposição que libera ácido clorídrico em altas temperaturas. Este problema é resolvido com o uso de plastificantes e solvatantes na resina. Entre suas vantagens estão o baixo encolhimento e sua boa resistência química e a intempéries, além da superfície suave formada (BEALL, 1997).

As poliamidas (ou Nylons, como comercialmente são conhecidos) são materiais cristalinos e com grande força intermolecular, tornando-os resistentes ao calor. O mais comumente usado é o Nylon 6, e competem com os PE pelo mercado. Por apresentar maior resistência a temperatura, tensão e impacto são usados principalmente em peças de maior solicitação. Seu maior problema está no processamento, pois o grupo carbonila presente o sujeita a maior oxidação durante o processamento. Outra diferença com relação ao PE é sua maior higroscopicidade (BEALL, 1997 e OLIVEIRA et al., 2008).

Entre os materiais usados se destacam o PC por sua transparência e facilidade de usinagem, apesar de sua alta temperatura de processamento e caráter higroscópico. O acrílico, por características similares a do PC, porém sendo mais frágeis. O PP, que apresenta concorrência ao PE por sua maior temperatura de serviço e vem crescendo com o uso de copolímeros. E o ABS, que apesar de muito usado no passado não tem sido usado atualmente por falta de grades compatíveis (CROWFORD, 2002 e BEALL, 1997). A Tabela 4 mostra a temperatura de processamento e o tempo estimado em forno dos materiais listados.

Material	Temperatura °C	Tempo (minutos)
Polietileno (PE)	290 a 370	10 a 25
PVC	260 a 370	5 a 10
Nylon 6	300 a 360	28
Nylon 11	280 a 300	7 a 20
Nylon 12	250 a 300	8 a 20
Policarbonato	315 a 400	10 a 20

Fonte: adaptado de Bell, 1997

3.2 MATERIAIS COMPÓSITOS E MATERIAIS REFORÇADOS

A definição de compósitos para Mazumdar (2002) é de um material feito através da combinação dois ou mais materiais para dar uma combinação única de propriedades. Apesar diversa em alguns aspectos, a definição de material compósito tem pontos em comum, são dois ou mais materiais, que são projetados para terem propriedades melhores que ambos os materiais individualmente.

“Um compósito, no presente contexto, é um material multifásico que é artificialmente fabricado, em oposição a um que ocorre ou se forma naturalmente. Em adição, as fases constituintes devem ser quimicamente dissimilares e separadas por uma distinta interface.” (Callister, 1991)

Segundo Lobato (2002), a denominação “materiais compósitos” apareceu há algumas décadas e define materiais que são o resultado da união de materiais determinados com objetivo de otimização e/ou combinação de propriedades dos componentes que o originaram. São usados normalmente em estruturas onde a aplicação de elevadas cargas ocorre e não se deseja utilizar materiais muito pesados para suportá-las como na indústria aeronáutica e aeroespacial.

Jones (1999) classifica materiais compósitos como a combinação de dois ou mais materiais em escala macroscópica para a formação de um terceiro material útil. A maior vantagem dos materiais compósitos é que se bem projetados eles exibem as melhores qualidades dos seus componentes e algumas qualidades não pertencentes a nenhum deles individualmente (sinergia). Algumas das propriedades que podem ser melhoradas ao se formar um compósito são: resistência, rigidez, resistência a corrosão e intempéries, atratividade, peso, resistência a fadiga, comportamento dependente da temperatura, isolamento térmico, condutividade térmica, isolamento acústico.

Callister (1991) classifica os materiais presentes nos compósitos como materiais de matriz ou de reforço e ainda indica que as propriedades dos compósitos variam muito conforme a proporção entre matriz e reforço e sua distribuição geométrica. Sendo assim os compósitos podem inicialmente ser divididos em: compósitos reforçados por partícula, compósitos reforçados por fibra e compósitos estruturais. Os compósitos reforçados por partícula têm como principal fator, determinante das propriedades, as dimensões das partículas, os compósitos reforçados com fibras tem a geometria de uma fibra (razão comprimento-diâmetro) e os compósitos estruturais são combinações de

compósitos e materiais homogêneos, não se distinguem, no entanto materiais reforçados ou compósitos. Pode-se entender que materiais reforçados guardam mais características de sua matriz do que propriamente da sinergia entre matriz e reforço, apresentando também, normalmente, menores proporções de reforço.

3.2.1 Termoplásticos Reforçados

Os compósitos termoplásticos, de maneira geral, têm crescido desde o início dos anos 80. As primeiras experiências datam, no entanto, do final da década de 60 início da década de 70. Os primeiros testes foram realizados com fibra de carbono e PSU, porém as experiências mais bem sucedidas se deram com PEEK e PPS se apresentaram mais viáveis para aplicações de resistência a solventes, sendo mais resistentes que os de resina epóxi (PETERS, 1998).

Os materiais termoplásticos, usados como matriz em compósitos, no geral, apresentam menor rigidez e resistência sendo indicados para aplicações estruturais apenas se carregados e reforçados. Também apresentam baixa resistência ao escoamento (*creep*), especialmente em temperaturas elevadas, se comparados aos termofixos. Apesar de não apresentarem as vantagens de integração em nível tão elevado como os compósitos de matriz termofixa os compósitos de matriz termoplástica tem vantagens em sua manutenção, sendo mais fáceis de soldar e reparar, pois por poderem ser refundidos dispensam o uso de colas e adesivos que exigem um alto grau de preparação (MAZUMDAR, 2002).

Peters (1998) resume as vantagens do uso de compósitos termoplásticos em três pontos principais. O primeiro seria sua versatilidade e produtividade pela exclusão da etapa de cura necessária nos compósitos termofixos. O segundo ponto é considera as boas propriedades das matrizes termoplásticas no que diz respeito à resistência a delaminação e tolerância ao dano (muitos termoplásticos não sofrem falhas catastróficas e sim apresentam uma etapa de deformação plástica antes), baixa absorção de umidade, excelente resistência química (principalmente em polímeros termoplásticos semicristalinos). O terceiro, por fim, é a vantagem ambiental, os compósitos termoplásticos não liberam produtos tóxicos, pois não apresentam etapa de cura e podem ser facilmente refundidos, reciclados e misturados com outros materiais recicláveis.

Compósitos de matriz termoplástica podem também ser encontrados inclusive na forma de *prepags* onde também apresentam algumas vantagens sobre os de matriz termofixa. Tais vantagens são: prazo de validade (*shelf life*) ilimitado e sem uso de refrigeração, tempo de processo de fabricação menor, reciclabilidade, boa resistência química aos solventes, maior tenacidade e resistência ao impacto, re-conformação e flexibilidade, podendo ser montado por fusão e colado *in situ*. Entre as desvantagens se tem as temperaturas e pressões para a transformação e as dificuldades pela baixa capacidade de *drape* (MAZUMDAR, 2002). Mas vantagens e desvantagens podem ser vistas na Tabela 5.

Tabela 5 – Vantagens e desvantagens no uso de termoplástico e termofixos

	Vantagens	Desvantagens
Termoplásticos	<ul style="list-style-type: none"> - Como não ocorre reação química tem um tempo reduzido de processo, gerando alta produtividade. - Podem ser re-conformados com calor e pressão. - Facilmente reciclável. 	<ul style="list-style-type: none"> - Maquinário chega a custar 100 vezes mais caro que o para termofixo. - Dificuldades em processar e impregnar o reforço.
Termofixos	<ul style="list-style-type: none"> - Processamento mais fácil porque a resina inicialmente está no estado líquido. - Melhor molhabilidade do reforço gerando menos vazios e porosidades. - Menor gasto de energia, pois requerem menor temperatura e pressão. - Maquinário de menor custo para processamento. 	<ul style="list-style-type: none"> - Menor taxa de produção por apresentar grande tempo de cura. - Depois de curada não podem ser re-conformadas - Não recicláveis

Fonte: adaptado de Mazumdar, 2002

Lobato (2002) ressalta que o setor aeroespacial utiliza-se de materiais compósitos por apresentam uma grande capacidade de suportar cargas cíclicas (abaixo de uma deformação limite) sem apresentarem perda de desempenho, eles não apresentam o fenômeno da fadiga como os metais onde a velocidade de propagação do defeito cresce exponencialmente com o tamanho deste. Nos materiais compósitos, no entanto, para deformações abaixo de certo limite, os defeitos crescem com velocidade cada vez menor até se estabilizarem tendo as tensões são redistribuídas na volta do defeito. Esta resistência a cargas cíclicas qualificou os materiais compósitos para construção de pás de helicóptero, hélices e superfícies de comando como por exemplo.

Apesar da indústria aeroespacial ainda encontra alguma resistência e problemas no uso, principalmente em funções estruturais de compósitos de matriz termoplástica, por eles apresentarem, baixa temperatura de fusão tem crescido seu interesse neste tipo de material, tendo sido cotado para uso como cobertura de asas em aeronaves (compósitos de matriz de poliamida *DuPont*) além de terem participado do programa do

caça F-22 e estarem presentes nas hélices do helicóptero Textron V-22, por apresentarem menos delaminação que os compósitos termoplásticos com o mesmo alto percentual de fibras.

Kim et al (2007) também analisa a importância dos materiais compósitos termoplásticos em outro ramo já usa amplamente este tipo de material, o setor automotivo, onde o uso de compósitos injetados de fibra de vidro com PP é o mais amplamente difundido, tendo estudos para o uso de fibras curtas ou mais longas, tanto no processo de injeção como no de moldagem por compressão GMT. Tais processos já, inclusive apresentam ciclos curtos e são usados por grandes montadoras como Volvo e Volkswagen em peças com pára-choques, suportes de bateria, suporte de faróis, proteção de motores e apoio de bancos e em cobertura de ônibus. (NING et al., 2008).

Setores proeminentes são o hospitalar, onde próteses de quadril, por exemplo, tem sido estudada com bom potencial por sua estabilidade química e Vaidya et al (2008) ressalta ainda o uso militar de tais materiais como em partes projéteis de canhão em substituição a matérias como o alumínio.

Na Tabela 6 constam algumas das propriedades de processo que devem ser observadas quando se usa compósitos termoplásticos em processos de fabricação. Os efeitos da adição do reforço na tabela são em se comparando com o termoplástico puro (PETERS, 1998).

Tabela 6 – Propriedade e efeito do reforço

Propriedade de Processamento	Efeito do reforço
Viscosidade	Aumenta
Fluxo quando fundido (“ <i>Melt flow</i> ”)	Diminui
Combinação dos materiais	Depende da maquina, normalmente complica o processo
Temperatura de processamento	Aumenta
Injeção: Pressão	Aumenta
Injeção: Fluxo no molde	Depende do molde, mas normalmente diminui.
Injeção: Encolhimento no molde	Diminui
Injeção: Tempo de ciclo	Sem efeito
Termoformação: Inclinação da chapa	Diminui
Termoformação: Pressão	Aumenta
Termoformação: Profundidade de extração	Diminui
Termoformação: Qualidade superficial	Diminui
Extrusão: Qualidade da superfície	Diminui
Extrusão: Pressão no molde	Aumenta
Dilatação do fundido extrudado	Diminui, às vezes muito
Severidade de fratura quando fundido	Diminui
Tamanho da célula da espuma	Sem efeito

Fonte: adaptado de Peters, 1998

Outro fator a se considerar é a cristalinidade do termoplástico a ser usado como matriz. Polímeros com maior grau de cristalinidade tendem a apresentar uma maior

temperatura de amolecimento, já que, ao serem aquecidos, as estruturas lamelares e esferulíticas formadas demandam energia para serem desfeitas. Sendo assim de maneira geral para amolecer polímeros amorfos se deve aquecê-los acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g), enquanto polímeros semicristalinos mesmo a temperaturas acima de sua T_g apresentam-se sólidos, necessitando de temperaturas acima da sua temperatura de fusão (T_m) para amolecerem. Isto pode ser visto como uma desvantagem de processo ou uma vantagem de aplicação, possibilitando uma maior competição dos compósitos termoplásticos com os de matriz termofixa. Por outro lado polímeros semicristalinos de engenharia como o PEEK, que suporta temperaturas acima de 400°C, são produzidos em menor escala tendo preços mais elevados. Uma das soluções atualmente encontradas são as blendas poliméricas que consistem na união de dois ou mais polímeros, semicristalinos ou amorfos a fim de melhorar alguma característica necessária ou reduzir preços. (PETERS, 1998 E BEALL, 1997)

Peters (1998) ainda lembra que os efeitos viscoelásticos e plásticos são mais evidentes em compósitos de matriz termoplástica, pela natureza já citada de suas macromoléculas que se ligam entre si por ligações fracas e não de natureza química como nos reticulados termofixos. Sendo assim ao atender alguma especificação de projeto deve-se considerar deformações viscoelásticas como fluência ou escoamento e durante carregamento, e ao longo do tempo. Outra característica que apresenta diferenças significativas ao se comparar com termofixos é a resistência a tensão que chega a dobrar ao contrario do módulo de Young que pouco varia. Termoplásticos, de maneira geral, têm maior tenacidade à fratura que epóxi ou outros termofixos, tanto que algumas aplicações usam blendas de termofixos e termoplásticos para que se obtenha esta propriedade aumentada. Sendo assim a propagação de trincas e o mecanismo de iniciação são bem diferentes nestes dois materiais. Resistência a compressão também se apresenta reduzida nos compósitos termoplásticos, sendo tipicamente 900-1100 MPa contra 1700 Mpa de um termofixo típico. Isto é o reflexo, normalmente, de um mau alinhamento de fibras, baixa resistência a tensões de cisalhamento e rigidez (características do material).

Como se busca cada vez mais aplicações aeroespaciais de maior tecnologia para as vantagens dos compósitos termoplásticos, uma das preocupações é quanto ao seu desempenho em elevadas temperaturas. Materiais com temperatura de trabalho acima de 150°C já são de interesse, já que se apresentariam melhores que epóxi, por exemplo. Uma questão central é saber que critério utilizar para temperatura máxima de trabalho

no que diz respeito à T_g . Define-se então a HDT (*heat deflection temperature*), ou temperatura de deflexão ao calor, que é determinado submetendo o material a uma carga estática (tipicamente 1,8 MPa) e então aumentando lentamente a temperatura. HDT é determinada como a temperatura em que uma deformação crítica da amostra é obtida. Como já esperado pela mobilidade das cadeias poliméricas, polímeros amorfos apresentam sua resistência muito reduzidas abaixo HDT, próximo a sua T_g . Os polímeros semicristalinos apresentam a HDT normalmente é um pouco superior à T_g . No entanto, para alguns semicristalinos polímeros, HDT está abaixo T_g (como para polímeros amorfos). Como os semicristalinos apresentam uma parte amorfa que esta submetida aos mesmos problemas de mobilidade de cadeias acima da T_g , os efeitos de escoamento acima da T_g serão muito forte e por esta razão a temperatura máxima para serviço contínuo, para cargas significativas, deve ficar 20° C abaixo T_g também para termoplásticos semicristalinos. A Tabela 7, a seguir ilustra alguns destes valores de T_g , T_m e HDT para polímeros semicristalinos e amorfos (PETERS, 1998).

Tabela 7 – Temperaturas características de alguns termoplásticos

Materiais			
Amorfos	T_g (°C)	T_m (°C)	HDT (°C)
PC	150	-	132
PA amorfo	160	-	154
PSU	190	-	175
PES	220	-	203
PAI	290	-	278
PEI	217	-	200
EP (termofixo)	200	-	180
Semicristalinos	T_g (°C)	T_m (°C)	HDT (°C)
PP	-10	165	60
PA 6,6	55	265	75
PET	70	265	41
PPS	90	280	135
PEEK	143	343	160
TPI (Aurum)	250	388	238

Fonte: adaptado de Peters, 1998

3.2.2 Fabricação de termoplásticos reforçados

Este tópico será apresentado desconectado da preparação da matéria-prima, como ocorre a maioria dos processos em uso, porém diferente da proposta deste

trabalho de unir fabricação e preparação, ou seja, ao mesmo tempo em que os materiais que o se unem formando o termoplástico reforçado a peça toma sua forma.

Segundo Mazumdar (2002) o mercado de materiais compósitos ainda é dominado pelos compósitos termofixo, que compreendem um percentual aproximado de 75%. No entanto pelas praticidades citadas na seção anterior cada vez mais as indústrias, principalmente do ramos aeroespacial e automotivo estão usando compósitos de matriz termoplástica, uma vez que, principalmente para o setor automotivo, este tipo de mátria prima permite uma maior produtividade e menores problemas ambientais.

Peters (1998) sugere um esquema para seleção dos materiais que comporão uma peça feita de material compósito termoplástico. Este esquema, em forma de diagrama, que esta na Figura 13, serve para que se escolham corretamente os materiais baseados nos processos que se tem ou deseja e a fim do produto final atender as especificações desejadas.

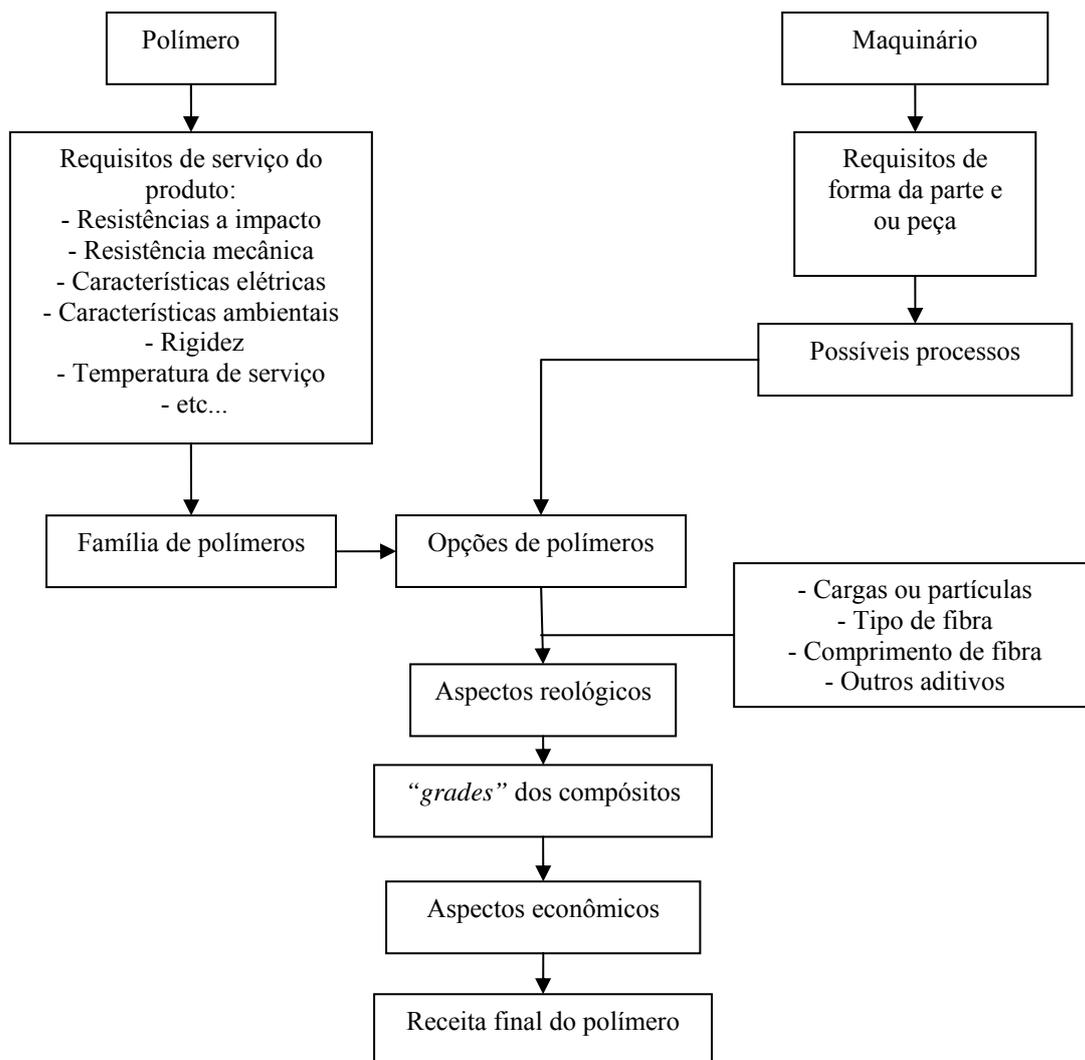


Figura 13: Esquema de escolha de processo e polímero, adaptado de Peters, 1998

De forma geral, os processos de fabricação usados em compósitos termoplásticos são um pouco diferentes dos usados em compósitos termofixos. A principal diferença se encontra no fato do termoplástico se encontrar sólido no início do processo enquanto o termofixo encontra-se líquido e não reticulado. Isto se deve a característica das moléculas que compõe estes materiais, enquanto os termoplásticos apresentam macromoléculas lineares os termoplásticos antes de curados são compostos de moléculas pequenas que na etapa de cura formam uma rede tri-dimensional passando então de um estado líquido para um estado sólido (termoplásticos formam um líquido viscoso ao serem aquecidos não por alterações química, mas por movimentação de suas cadeiras que absorvem energia na forma de vibrações e oscilações). Sendo assim o processo de fabricação de compósitos termoplásticos deve invariavelmente, incluir uma etapa de fusão da matéria-prima termoplástica para integração do reforço e/ou conformação da peça. (PETERS, 1998 E SONMEZ E AKBULUT, 2007)

O processo mais usado em compósitos termoplásticos é a injeção. A adição de fibras curtas ou partículas na matriz termoplástica aumentam a produtividade e baixam o custo já que as peças feitas deste compósito apresentam maior rigidez e resistência que as peças de polímero puro. Esta adição é feita na fabricação dos “*pellets*” num processo similar a pultrusão onde as fibras cortadas ou partículas são integradas a matriz fundida e após extrudadas no formato adequado. Esse material será usado posteriormente máquinas de injeção, que podem ser similares as de injeção de termoplásticos puros. Outro processo viável é o de estampagem, usando impregnados de fibras e matriz termoplástica que formam uma lâmina e vêm pré-prontos (MAZUMDAR, 2002 E LIU E CHEN, 2004).

Entre os processos mais usados para a fabricação de compósitos termoplásticos estão o “*Tape winding*” para termoplásticos, pultrusão para termoplásticos, moldagem por compressão (GMT), técnicas de pressão a quente, autoclave, processo de formação por diafragma, e injeção. Alguns detalhes dos processos citados por Peters (1998), Mazumdar (2002), Sonmez e Akbulut (2007), Luisier et al. (2003) e Liu e Chen (2004) podem vistos a seguir.

Tape Winding

Funcionamento	Consiste em um mandril sobre o qual se enrola a fibra pré-impregnada na resina termoplástica num processo anterior e após passar por uma guia de fio é ordenada num arranjo pré-estabelecido. O calor é aplicado por um rolo consolidador que após enrolada a fibra pré-impregnada no mandril a pressiona e aquece, consolidando a peça.
Aplicações	Não apresenta uso comercial, porém cresce o uso em prototipagem como tubos de quadro de bicicleta e para lançamento de satélites.
Materiais Usados	PEEK, PPS, PA, PEI, PP e PMMA reforçado com fibras de aramida, vidro e carbono.
Ferramental	Mandril aquecido para controlar a taxa de cristalização do polímero
Vantagens	Mais limpo que seu equivalente termofixo (“ <i>fillament winding</i> ”), estruturas espessas e compridas podem ser moldadas de uma só vez, pode ser alterada sua forma posteriormente por aquecimento, sem processos secundários de cura nem liberação de emissões poluentes,
Desvantagens	O processo é complicado pela fonte localizada de calor (rolo consolidador) além de ser complicado de ser feito de forma homogênea. O processo ainda é caro.

Pultrusão

Funcionamento	Fibras pré-impregnada na resina termoplástica num processo anterior, são puxadas através de um molde de perfil.
Aplicações	Pouco uso comercial ou pesquisa acadêmica, a <i>Dow Chemical Company</i> apresenta o FULCRUM fibras para este processo.
Materiais Usados	PEEK, PPS, PA, PEI, PP e PU reforçado com fibras, vidro e carbono.
Ferramental	Equipamento para puxar as fibras e um molde, normalmente dividido em suas seções, a primeira para compactar e aquecer as fibras pré-impregnadas e a segunda para resfriar o perfil formado.

Vantagens Maior variedade de resinas como matriz se comparado ao processo com termofixos, possibilidade de reparo nos canos e perfis formados, sem emissão de poluentes e a peça pode ser reciclada.

Desvantagens Dificuldades na aplicação do calor e pressão no molde, qualidade de superfície menor que pultrusão de termofixos, fluência difícil do material puxado, maquinário e materiais caros.

Moldagem por compressão (GMT)

Funcionamento A chapa pré-impregnada é aquecida antes de entrar no molde a uma temperatura acima da temperatura de fusão de sua matriz termoplástica, ela é conduzida ao molde bipartido que o prensa e resfria. Após a peça é retirada em seu formato final.

Aplicações Um dos poucos processos usado para obtenção de peças estruturais com termoplásticos, usado na indústria automotiva pela sua produtividade maior na obtenção de peças como pára-choques, painéis e apoios.

Materiais Usados GMT é feito de PP com fibras de vidro contínuas e ordenadas aleatoriamente. Podem ser usados pré-impregnados com fibras descontínuas e/ou pó de reforço.

Ferramental Um molde de aço ferramenta e contém um sistema de resfriamento a água para solidificar o termoplástico após sua formação (similar ao molde de injeção de termoplásticos convencionais).

Vantagens Velocidade de produção elevada, baixo uso de mão de obra e poucas ferramentas envolvidas.

Desvantagens Alto investimento em maquinário, indicado somente a processos altamente produtivos, pouca fração de fibras (20% a 30%) e superfície final apenas satisfatória.

Técnicas de pressão a quente

Funcionamento Similar ao GMT, porém os pré-impregnados são com fibras unidirecionais, chegando a 60% de fibras em volume. O molde

neste caso é aquecido para fundir o termoplástico e levado uma etapa de resfriamento.

Aplicações	Pouca importância comercial, usado para fabricação de laminados finos.
Materiais Usados	Os mais usuais são fibra de carbono com PEEK ou PPS, porém podem ser usadas outras resinas termoplásticas como PP e PA e fibras de kevlar e vidro.
Ferramental	Um molde de aço inox ou alumínio, bipartido mais simples que para GMT ou injeção.
Vantagens	Pode-se adicionar um grande volume de fibra, as peças podem ser de qualquer tamanho e são recicláveis.
Desvantagens	Processo limitado a partes simples e peças finas.

Autoclave

Funcionamento	Vários pré-impregnados são dispostos sobre a superfície de um molde aberto. As camadas são soldadas para evitar deslocamentos entre elas. Elas podem ser colocadas sobre formas complexas cobrindo bem. Após dispostas a camadas são envoltas num saco de vácuo (“ <i>vacuum bagg</i> ”) que remove o ar entre elas. Após todo material é colocado em um autoclave que aquece o conjunto unindo as camadas por pressão e calor.
Aplicações	Amplamente usado na indústria aeroespacial, primeiramente para materiais não compósitos. Um exemplo de uso são os braços robóticos de fibra de carbono e PEEK da estação espacial internacional.
Materiais Usados	Fibras unidirecionais de carbono, kevlar ou vidro com PEEK, PPS PP ou PA
Ferramental	Moldes de aço inox ou alumínio aberto ou em forma de mandril.
Vantagens	Alto % de fibra incorporada em qualquer orientação desejada, mesmo equipamento usado em termofixos (com poucas adaptações), fabricação do molde fácil sendo muito útil para prototipagem.
Desvantagens	Necessita maior temperatura e pressão que seu similar termofixo

além do alto custo da autoclave.

Formação por diafragma

Funcionamento	Especialmente desenvolvido para uso de pré-impregnados termoplásticos. Os pré-impregnados são colocados entre dois diafragmas flexíveis, e então formados sob calor e pressão no molde fêmea. O molde fêmea gera vácuo puxando o diafragma inferior e o autoclave pressiona o superior, permitindo que as mantas pré-impregnadas tomem forma entre os dois diafragmas.
Aplicações	Não tem muita importância comercial ainda, mas por aliar velocidade de produção e formação de peças complexas esta sendo amplamente pesquisado.
Materiais Usados	Mantas em uma desejada seqüência e orem são colocadas e soldadas. Pode ser de fibra de carbono ou vidro, com PEEK, PPS e PA.
Ferramental	Usa somente um molde fêmea de aço ferramenta com portas para vácuo nele abaixo do diafragma inferior. Os diafragmas flexíveis são feitos de ligas de alumínio plásticas, filmes de polimida, ou borracha.
Vantagens	Podem ser feitas peças estruturais pelo uso de fibras contínuas e formas complexas são obtidas com eficiência.
Desvantagens	O Processo é limitado a partes com espessura constante além de ser difícil uma uniformidade na distribuição das fibras que podem nos cantos se orientarem em outras direções.

Injeção

Funcionamento	Similar a injeção de termoplásticos não reforçados. O que altera é o material que alimenta a máquina, consiste em um molde onde a resina misturada as fibras é injetada por uma rosca ou pistão depois de aquecida. O molde resfria o material já com a forma desejada e a peça é expelida
Aplicações	Equipamentos domésticos, peças de computador e automotivas.
Materiais Usados	A formação dos “ <i>pellets</i> ” de material compósito de PP, PA, PET e

poliéster, com fibras curtas de carbono, kevlar ou vidro é feito num processo similar ao de pultrusão.

Ferramental	Molde de aço, normalmente temperado, com uma ou mais cavidades e canais para que o termoplástico corra em sua forma fluida ao ser injetado.
Vantagens	Molda peças complexas, tem bom controle dimensional da peça feita, automatizado e rápido (ciclos de segundos), grande volume produtivo, peças de todos os tamanhos são possíveis, superfície boa, rebarbas são recicláveis.
Desvantagens	Maquinário caro, ferramental caro, não é flexível (não se fabrica protótipos e projetos de ferramentas demoram), difícil “ <i>setup</i> ” pelo grande número de variáveis do processo.

O processo de fabricação a ser usado deve contemplar principalmente as características desejadas para a peça e as restrições de processamento de cada processo. Por exemplo, materiais com alta concentração de fibras podem precisar de uma etapa de consolidação anterior a formação da peça, ao passo que quando se tem poucas fibras e fibras curtas, o processo de formação e consolidação dos materiais pode ocorrer em uma só etapa.

3.2.3 Termoplásticos reforçados com fibras naturais

Segundo (BLEDZKI & GASSAN, 1999) no início do século passado muitos dos produtos usados incluindo alguns artigos técnicos eram feitos com fibras e produtos naturais como (cordas, lona e papel, feitos com linho e cânhamo). Os primeiros materiais compósitos foram aplicados para a fabricação chapas, tubos, canos (para uso em equipamentos elétricos, pela suas propriedades isolantes), porém vantagens como as desejadas atualmente de baixa densidade e resistência já eram aproveitadas nos primeiros aviões, com o uso de compósitos de fibras naturais com aglomerantes poliméricos usados em seus tanques e bancos.

Este tipo de compósito continua sendo usado amplamente em algumas culturas como na Índia, onde existem inúmeras aplicações para os compósitos com fibras naturais, tais como: painéis, canos, perfis e até em construções mais complexas como elevadores e prédios. Seguindo a nova tendência ecológica dos mercados as indústrias ocidentais que por muito abandonaram este tipo de material se reencontram com ele e

começam aproveitar suas boas propriedades, tendo como maior exemplo a indústria automobilística que em alguns modelos de algumas montadoras já usa materiais compósitos reforçados com as mais diversas fibras em painéis de porta, e coberturas, além de investir em pesquisas com o uso de fibras de linho em substituição ao asbesto em discos de freio (BLEDZKI & GASSAN, 1999).

Neste segmento, o mercado de madeira-plástica anda crescendo na América do Norte. Os compósitos de madeira-plástica (WPCs) vêm sendo usados na indústria automotiva e de construção sendo amplamente utilizados nas construções externas pela sua resistência a intempéries, tendo como exemplo o mercado de decks de piscina onde já representam aproximadamente 25% do mercado (STARK & MATUANA, 2007).

Cui et al. (2008) também acrescenta fatores econômicos à necessidade de desenvolvimento dos WPCs, segundo ele há uma necessidade em se encontrar bons substitutos para a madeira pela sua elevada demanda e reduzida produção em razão de fatores ambientais. Neste cenário os WPCs têm ganhado força, especialmente pelo crescente custo de plásticos virgem e da limitada disponibilidade de madeira. Uma outra alternativa que vem sendo estudada são os WRPCs (compósitos de madeira plástica reciclados), já que resíduos de plástico são é um dos principais problemas ambientais atuais e ao mesmo tempo promissora fonte de matéria-prima para os WRPCs, devido ao grande volume e baixo custo. Usando plástico reciclado e não resina virgem, se cria um mercado adicional para os plásticos reciclados, ajudando a eliminar seu descarte em aterros.

A imagem dos compósitos com fibras naturais (entre elas a madeira) tem melhorado cada vez mais sendo eles vistos cada vez mais como tão resistentes mecanicamente quanto à madeira sólida e com uma menor manutenção. São considerados matérias-primas verdes por sua natureza reciclada e reciclável (no caso dos de matriz termoplástica) e por serem fonte renovável e em volume abundante no mundo. Deve-se ressaltar a diminuição na queima algumas fibras que por sua abundância se tornam inúteis, a diminuição no corte de árvores pela substituição da madeira pelos produtos compósitos, a redução nos custos, maior resistência à umidade e deterioração ambiental, resistência a pragas e insetos, facilidade de serem extrudados em perfis com formatos diversificados, apresentam melhor estabilidade dimensional, resistência ao empenamento e trincas, menor custo de manutenção de rotina, maior durabilidade em ambientes agressivos como marinas e piscinas, imitam em aspecto a madeira, dispensam o uso de proteção superficial como tintas e vernizes, não pegam

fungos como madeira pura nem sofrem corrosão como os metais. Embora tenha tais vantagens, suas virtudes não têm sido completamente usadas uma vez que em aplicações como decks de piscinas ou marinas o perfis feitos são sólidos (fáceis de serem trabalhados como madeira), porém pesados, com pobre acabamento superficial e sem padronização dimensional, pela alta produtividade imposta pelos fabricantes, o que acaba fazendo que se mantenha o preconceito do mercado para este tipo de material (PANTHAPULAKKAL E SAIN,2007, CORREA ET AL. 2003, MOHANTY ET AL. 2005).

Correa et al. (2003) cita algumas vantagens dos termoplásticos reforçados com fibras vegetais se comparados as reforçados com fibra de vidro, carbonato de cálcio e talco, elas são: temperaturas menores de processamento, redução de ciclos de moldagem (em injetados e uma conseqüente maior produtividade), maior resistência à tração e flexão, menor peso específico (reduzindo custos de transporte e resina usada) e menor desgastes de ferramentas pela baixa abrasividade das fibras se comparadas as sintéticas.

Acoplamento

Sobre a adesão entre matriz polimérica e reforços naturais Gupata et al. (2007) generaliza para mecanismos de adesão em cinco tipos, independente de seus princípios. A aderência surge da forças interfaciais intrínsecas entre o adesivo e o aderente e por isso pode estar relacionado à energia superficial e a molhabilidade. Os cinco mecanismos de aderência propostos são: ligações mecânicas, teoria da difusão, soldagem química, eletrônica e de adsorção. Para qualquer vínculo adesivo então, se tem vários mecanismos de aderência muitas vezes contribuindo juntos e a contribuição de cada mecanismo é difícil de mensurar. Naturalmente, a estrutura e propriedades de ambos os aderentes e os adesivos ditam a ocorrência de cada um desses mecanismos.

Independentemente da forma de processamento um dos grandes problemas nos WPCs é exatamente a adesão, proveniente da incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos. O resultando desta incompatibilidade é uma aderência ruim e, baixa capacidade de transferência de esforços da matriz para o reforço. Cui et al.(2008), Kim et al. (2006), e (Bledzki e Gassan,1999), categorizam estes métodos de acoplamento superficial em dois tipos: físico e químico. Tem se pesquisado em duas linhas para melhorar esta adesão. A primeira consiste na adição de agentes de acoplamento a fim de aumentar aderência melhorando propriedades como

resistência a tração e flexão (método químico). A segunda consiste em tratamentos superficiais nas fibras (método físico).

Entre os métodos físicos estão as descargas elétricas (método corona e plasma frio) e os tratamentos alcalinos. Esses processos visam mudanças energia de superfície das fibras de celulose e, no caso da madeira, a ativação da superfície aumenta a quantidade de grupos aldeído. Os tratamentos superficiais mais usados são os silanos e alcalinos. Cui et al. (2008) também comprovou que um tratamento misto silano e alcalino realizado na superfície das fibras de madeira de WPCs de com matriz de polietileno de alta densidade é melhor que qualquer um dos dois isoladamente.

Entre os métodos químicos o mais utilizado é o acoplamento químico, que propicia a ligação química entre as cadeias da celulose as cadeias da matriz polimérica. Os agentes mais utilizados são as poliolefinas maleicas e os isocianatos (CUI ET AL., 2008; KIM ET AL, 2006 E BLEDZKI E GASSAN,1999).

Correa (2003) fez uso do anidrido maleico grafítizado nas cadeiras de PP. Ele ainda diz que o acoplamento de materiais deste tipo deve ser feito através de ligações fortes covalentes ou secundárias tipo pontes de hidrogênio, no segundo caso, no entanto deve-se garantir que os grupos funcionais interagentes existam em numero suficientemente grande para garantir a interação. As cadeias do agente de acoplamento devem longas e de alta massa molecular ancoramento mecânico através de emaranhamentos moleculares, para isso o tratamento superficial da fibra pode ajudar o processo de compatibilização. No caso do anidrido maleico, as reações de esterificação formam ligações covalentes e interações secundárias (pontes de hidrogênio) entre o anidrido maleico e as hidroxilas da celulose. A reação observada pode ser vista na Figura 14. Tal método também é viável no PELBD, por sua cadeia semelhante ao do PP. Forma-se o PELBDM (maleico) como usado por Habibi et al. (2008) para matriz em termoplásticos reforçados com fibras vegetais da industria egípcia.

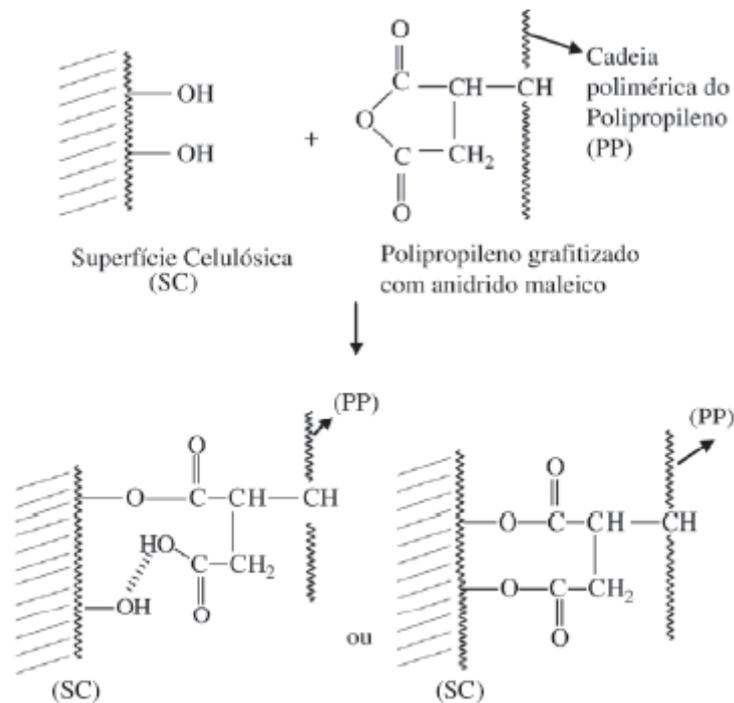


Figura 14: provável reação do PP com anidrido maléico e a superfície da celulose (Correa, 2003)

Os parâmetros que se observa são o peso molecular e a quantidade de anidrido maleico grafítico. Alternativamente se pode usar aminosilanos, titanato, zirconato e aluminato, em processos mais complexos e podendo em alguns casos ocorrer *in situ*. (MOHANTY et al., 2005).

Nachtigall et al. (2007) fizeram um estudo comparativo entre o uso do anidrido maleico e do *vinyltriethoxysilane*, um organosilano em reforçados de fibras de farinha de madeira e PP. O uso do organosilano se mostrou mais efetivo que o do anidrido maléico ao garantir melhor adesão da matriz às fibras e por conseqüência, melhor resistência à tração, baixo nível de absorção da água e uma morfologia mais homogênea.

Outro promotor de adesão para superfícies hidrofóbicas usado é o EVAL (etil-vinil-álcool) promovendo a aderência entre o polietileno linear de baixa densidade e as fibras de madeira, ele possui o polietileno como parte hidrofóbica e o poli-vinil-álcool como parte hidrofílica (Figura 15) e o acoplamento ocorre no grupo hidroxila, como no anidrido maleico. EVAL tem entre suas várias vantagens o baixo custo, inocuidade e de boa afinidade ambiental. Os resultados foram melhora nas propriedades mecânicas em comparação com os compósitos não tratados. Os resultados indicaram que EVAL desempenha um importante papel na melhoria das propriedades mecânicas de compósitos contendo polietileno linear de baixa densidade.

As WPCs preparadas com EVAL têm boa resistência mecânica melhorada pelas pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxilas da madeira e do EVAL e a superfície entre os dois materiais mostrou boa adesão (KIM et al.,2006).

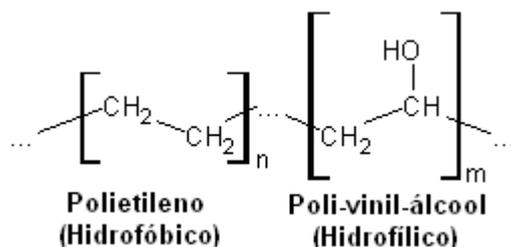


Figura 15: Cadeia do EVAL

É comum o uso de tratamento superficiais e agentes de acoplamento em conjunto que propiciam um aumento significativo na dureza dos WPCs e um conseqüente aumento da rigidez e uma diminuição na resistência ao impacto (CUI et al., 2008).

Correa (2003) enumera aspectos devem ser considerados ao processar termoplásticos com madeira ainda antes de se tentar melhorar a adesão por qualquer método. Os maiores controles devem ser na umidade da farinha de madeira, granulometria e temperatura de processamento. Umidade e granulometria geram bolhas no material, descontinuidades e manchas causadas por processos termo-oxidativos. O controle da temperatura se deve a baixa temperatura de degradação da celulose entre 200 e 220°C , temperaturas acima dessa faixa libera voláteis, provoca descoloração, aparecimento de odor e a fragilização do compósito além da ignição a partir dos 235°C aproximadamente (MOHANTY ET AL., 2005). Como a maioria dos compósitos do tipo WPCs usa como matriz para a farinha de madeira polímeros como PE, PP e PVC, que tem temperatura de processamento nesta faixa está é uma das preocupações a serem observadas.

No que diz respeito a preparação do compósito foi observada uma grande dependência do método de preparação com o desempenho do material, Correa (2003) explica que existem quatro tipos básicos de preparações do material.

- **Madeira pré-secada; mistura pré-homogeneizada (Pre-dry; Pre-mix):** A madeira é pré-seca a umidade inferior a 1%, a mistura polímero-madeira e aditivos é preparada em misturadores intensivos do tipo Henschel e levada a uma extrusora rosca-dupla contra-rotacional junto

com o polímero, normalmente em pó. Muito usados em termoplásticos com baixa estabilidade térmica, PVC por exemplo.

- **Madeira pré-secada; alimentação polímero-madeira em separado (*Pre-dry; Split Feed*):** Se alimenta resina e a madeira em separado propiciando um melhor controle do tempo de residência da carga celulósica durante o processamento. São normalmente utilizadas extrusoras de rosca-dupla de grande capacidade. As fibras da madeira são misturadas ao polímero fundido, em zonas de mistura distributiva e desgaseificação da umidade residual.
- **Madeira úmida primeiro; alimentação do polímero fundido (*Wood First; Melt Feed*):** Os processo de desumidificação ocorrem em separado, em uma extrusora primária a farinha de madeira vai sendo secada a e uma outra menor o polímero e os aditivos vão sendo plastificados. O processo é patenteado com o nome de *Woodtruder*® pela empresa Davis-Standard dos EUA.
- **Madeira úmida primeiro; alimentação em separado (*Wood First, Split Feed*):** A farinha de madeira é alimentada ainda e a mistura de resina e aditivos introduzida posteriormente no barril. Esse processo requer normalmente equipamentos com barris muito longos, com zonas de desgaseificação próximas a zona de alimentação para remoção da umidade da madeira.

Os processos que utilizam extrusora para secar a madeira ainda não são bem desenvolvidos, podendo carregar umidade para o material, sendo o mais seguro e mais usado a pré-secagem da madeira antes da mistura.

Correa (2003) ressalta que além dos aspectos químicos de acoplamento já discutidos, aspectos de característica do reforço tais como: distribuição granulométrica, razão de aspecto, tamanho e distribuição (preferencialmente homogênea), tamanho de partículas, área superficial e natureza química, da superfície e a fração volumétrica máxima de empacotamento da carga são fundamentais na fabricação de um termoplástico reforçado. Outros alguns fatores que devem ser observados ao tentar se produzir um termoplástico reforçado com farinha de madeira, entre eles estão: o revestimento completo do reforço pela matriz (encapsulamento), preenchimento da maioria dos vazios presentes na madeira pela estrutura de suas células (preenchimento dos *lumens*), usar um bom acoplamento matriz e reforço, minimizar o atrito entre as

partículas de reforço e evitar a presença de orientações preferências de partículas indesejadas (MOHANTY ET AL., 2005).

A farinha de madeira

A farinha de madeira tem em sua composição basicamente celulose, hemicelulose, lignina e extratos a quantidade de cada um destes compostos é que faz com que a madeira que originou a farinha seja considerada dura ou macia. Cada parte que compõe tem uma função. A celulose é uma cadeia longa e linear de β -glicose (Figura 16), com grau de polimerização de 30.000, aproximadamente, que tende a formar ligações intra e intermoleculares de pontes de hidrogênio (MOHANTY ET AL., 2005).

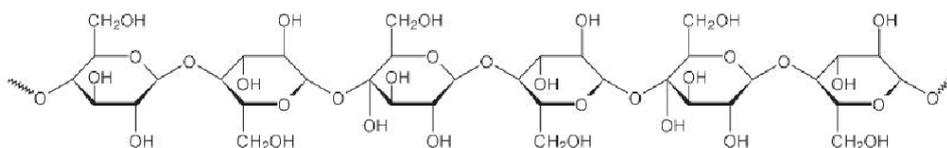


Figura 16: Cadeia da celulose (Kuan et al.,2003)

Esta ligação entre cadeias adjacentes forma as microfibrilas que se unem até formarem a fibra de celulose. A hemicelulose é menor e tem um grau de polimerização de apenas algumas centenas de unidades monoméricas e tem como função básica ligar as microfibrilas e ajudar a aumentar a resistência parede celular da madeira, por isso apresenta inúmeras composições que dependem da árvore de origem. A lignina é um polímero amorfo com caráter termoplástico que dá tenacidade a árvore. Apresenta diferença entre as madeiras macias e duras e age como um cimento unindo as fibras e filamentos da árvore. Tem composição ainda desconhecida e se degrada acima de 110°C, porém num processo lento. Os extratos são compostos de oleofílicos, que são gerados na degradação dos açúcares da árvore e compreendem até 10% do material em árvores de madeira macia (BLEDZKI E GASSAN,1999). Algumas características dos componentes deste composto natural que é a madeira estão na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição da madeira

Componente	Proporção (%)	Natureza Polimérica	Afinidade com água	Degradação	Função
Celulose	44-50	Linear cristalino	Hidrofílico	> 200 °C	Resistência
Hemicelulose	20-25	Ramificado amorfo	Hidrofílico	160 °C	Reforço
Lignina	20-30	Amorfo	Hidrofóbico	110 °C	Tenacidade
Extratos	0-10	Polimérico	Hidrofóbico	100-200 °C	Encrustamento

Fonte: adaptado de Mohanty, 2005

O uso da farinha de madeira já é comum em algumas indústrias como reforço em termoplásticos. A General Motors do Brasil na estrutura dos painéis de portas e cobertura do porta-malas, PP com madeira em 90% de sua linha por não ser tóxico e garantir à peça a mesma qualidade de produtos virgens (ANUNCIACÃO et al., 2007).

O mercado mais explorado dos WPCs ainda é o da construção civil, com 75% do mercado. Como pode ser visto na Figura 17. Correa (2003) ressalta que as aplicações mais comuns na construção civil são com PP, PE e PVC, na forma de perfis para pisos e assoalhos, batentes de janelas e portas e revestimentos.

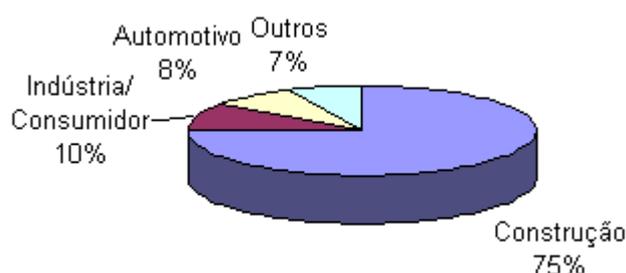


Figura 17: Mercado para compósitos termoplásticos de madeira, adaptado de Correa, 2003

Stark e Matuana (2007) e Mohanty et al. (2005), citam entre os termoplásticos mais usados como matriz para estes fins estão o PE e o PP, porém cresce o uso de PS e PVC, ABS, PPO, PC, PBT e como reforço, se tem o uso de farinha de madeira obtida de madeiras duras e macias como Pinus e Carvalho, por exemplo.

As vantagens no uso de termoplásticos reforçados com madeira são citadas por Mohanty et al. (2005), como sendo:

- Melhor resistência ao impacto e tenacidade;
- Maior resistência ao encolhimento pós-processo;
- Melhor coeficiente de expansão térmica;
- Melhor retenção rápida;
- Melhor condutividade térmica;
- Redução de peso e custo;
- Aplicação em isolamento acústico e térmico.

Alguns Exemplos

Alguns experimentos na composição de termoplásticos compósitos com fibras naturais já foram realizados e apresentam algumas características comuns mesmo em se tratando de matrizes diferentes e fibras diferentes.

Correa et al. (2003) obteve um resultado positivo no uso de compatibilizante no estudo farinha de madeira em matriz de PP, tendo conseguido um aumento na resistência a tração e flexão como esperado e mantido o caráter hidrofóbico da resina, que mesmo reforçadas não apresentou absorção de água significativa. A tenacidade a fratura foi reduzida em todas as faixas de granulometria testadas e houve degradação para as faixas de grão mais finos.

Wladimir et al. (2004) fez um estudo com poliestireno de alto impacto (HIPS) e farinha de resíduo de madeira. A análise considerou diversos aspectos e propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas e mostrou que o HIPS é um termoplástico que pode ser utilizado em compósitos com madeira. Ele apresenta facilidade de processamento, pois as suas temperaturas de processamento ficam abaixo dos 200°C, temperatura de degradação da celulose. Este compósito produzido apresentou um bom desempenho mecânico com melhorias no balanço de propriedades de rigidez e impacto, devido ao polibutadieno presente no HIPS. Então o resíduo de farinha de madeira, esta poderia substituir com vantagens outras cargas tradicionalmente utilizadas em termoplásticos, pois apresentou excelente desempenho em termos de resistência e rigidez específica mostrando-se competitiva, em termos de custo-benefício.

Pode-se também comparar diversos tipos de reforços em uma mesma matriz a fim de se identificar a melhor fibra vegetal para reforçá-la. Wambua et al. (2003) testou em matriz de PP fibras de sisal, *kenaf*, cânhamo, juta e de *coir*. Notou-se um padrão similar em todas as fibras usadas. Tendo a fibra de cânhamo apresentado a maior resistência mecânica. Todas, porém se mostraram satisfatórias ao substituir a fibra de vidro como reforço, principalmente em funções que não demandem da peça muita solicitação de carga. Habibi et al. (2008) usou resíduos agrícolas típicos da indústria egípcia como, talo de algodão, palha de arroz, bagaços e resíduos vegetais de banana. Foi descoberto que a banana e o algodão apresentam o maior teor de lignina e que a sua presença aumenta a cristalinidade do PELBD usado como matriz.

Analisando a resistência a fotodegradação, envelhecimento e resistência a água Stark e Matuana (2007) verificaram que as partículas de reforço de farinha de madeira presentes no PEAD incham com a umidade, causando micro-trincas na matriz e

conseqüentemente reduzindo sua densidade aparente. A fotodegradação também gerou trincas na matriz e degradação da lignina e com isso a madeira presente na superfície foi lavada. As amostras neste experimento foram obtidas por dois processos, extrusão e injeção, sendo o processo de injeção o que apresenta a maior concentração de polímero na superfície e por isso uma menor degradação em ensaio de câmara úmida.

Quando o termoplástico reforçado é o PP com farinha de madeira La Mantia e Morreale (2008) observaram poucas mudanças no material reforçado quando exposto a fotodegradação, principalmente em propriedades mecânicas como alongação em ruptura. As propriedades inclusive se mantiveram melhores que as do polímero puro quando exposto ao mesmo período de ensaio. Uma das possibilidades para a maior resistência mecânica do polímero reforçado quando exposto a fotodegradação é o efeito da presença da lignina e dos extratos da madeira que agem como estabilizador por sua baixa absorção de radiação e conseqüente baixa fotodegradação.

Cantero et al. (2003) testou os efeitos do envelhecimento e degradação em PP reforçado com farinha de madeira, porém com o uso de técnicas de acoplamento entre matriz e reforço. O acoplante melhora como já descrito a interface entre matriz e reforço e assim as propriedades mecânicas do material recém produzido, mas o uso de NaOH (alcalinização ou mercerização) por produzir irregularidade nas fibras da madeira e, a longo prazo, deixa a madeira mais exposta a degradação por água, com perda de propriedades mecânicas mais rapidamente.

Uma das preocupações com o uso de fibras naturais em matrizes poliméricas é quanto aos seus efeitos na resistência do polímero a queima. Por ser combustível a madeira e suas fibras podem afetar as propriedades de queima de alguns termoplásticos. Li e He (2004) pesquisaram o efeito da adição de farinha de madeira no PELBD quanto ao seu efeito na combustão do polímero. Foi constatado que a presença de farinha de madeira faz com que a degradação térmica inicie-se antes do que se comparado ao polímero puro. O Polifosfato de amônio adicionado atuou, porém, como retardante de chama e estabilizador térmico levando a menor degradação.

Entre outras possibilidades o uso de termoplásticos reciclados com reforço de farinha de madeira é duplamente interessante do ponto de vista ambiental. Adhikary et al. (2008) realizou testes mecânicos em amostras de PEAD virgem e reciclado carregadas com farinha de madeira e usando como acoplante PP com anidrido maleico grafitizado nas cadeiras. Mostrou a viabilidade do uso de material reciclado carregado que apresenta propriedades mecânicas similares e em alguns casos melhores a do

material com polímero virgem. Segundo Kuan (2003) houve aumento de 58% (de 25,2 a 39,8 MPa), e, adicionando um agente de acoplamento silano, o *vinyltriethoxysilane*, resistência à tração aumentou em 27% (de 28,2 a 35,8 MPa).

Bertuoli et al. (2006) processou amostras de PEAD com farinha de madeira de três tipos (Pinus, Garapeira e MDF) em 3 proporções diferente (20%, 40%, 60%) e realizou uma série de ensaios mecânicos. As amostras foram feitas por prensagem e com PEAD graftizado com anidrido maleico como acoplante. Os testes mostraram que a Garapeira apresentou os melhores resultados em resistência a tração. As amostras de Pinus mostraram queda de resistência com o aumento da proporção de madeira enquanto a Garapeira e o MDF mostraram aumento da resistência, porém a viabilidade foi comprovada em todas as amostras.

Bengtsson et al. (2005) tentou melhorar as propriedade do plástico reforçado alterando a matriz usada. Foi usada uma matriz de polietileno reticulado (XLPE), um termofixo. Foi usado também um percentual de PEAD e como agente de acoplamento o silano, *vinyltriethoxysilane*. O material foi misturado, extrudado e moldado e foram feitos ensaios de tração e análise dinâmico mecânica térmica (DMTA) e *boiling test* seguido de ensaio de tração. No ensaio de tração simples o XLPE com farinha de madeira demonstrou maior resistência a tração e alongação de ruptura. Com o *boiling test* não foi detectada diferença significativa na resistência mecânica entre a matriz de XLPE e PEAD, porém o XLPE apresentou menor absorção de água. A análise em microscópio eletrônico de varredura mostrou um melhor acoplamento das fases (matriz plástica com reforço de farinha de madeira) para o XLPE do que para o PEAD.

A fabricação de compósitos associada ao processo de moldagem rotacional é um assunto recente e pouco pesquisado. Cargas de reforço não-naturais já são usadas há mais tempo em polímeros estão mais presentes neste processo novo. Yan et al. (2006) mostrou a viabilidade do uso de partículas de vidro para carregar o PELMD em processos de moldagem rotacional. Foram realizadas comparações entre o módulo de elasticidade e resistência a ruptura, com os valores previstos em modelos teóricos usados em processos de injeção e compressão, em virtude da falta de modelos que prevejam as propriedades de materiais reforçados em processos de moldagem rotacional. Os resultados foram coerentes com os já vistos. Adicionando até 2% em volume em método de mistura por fusão anterior a alimentação no molde se pode alcançar uma melhoria de mais de 20% no módulo de elasticidade, mantendo o mesmo nível de resistência à tração, o que só ocorre para partículas maiores (na ordem de 100

µm) no caso de mistura direta. Esta característica gera a possibilidade de redução da espessura da parede produto, melhorando assim o processo de transferência de calor e diminuindo o tempo do ciclo de produção.

Torres e Aragon (2006) pesquisaram a sua aplicação com fibras vegetais (Cabuya e Sisal) carregadas junto com o pó de PEAD em moldes cilíndricos, formando duas camadas, a primeira com a mistura de PEAD com fibra e a segunda somente com o PEAD. Foram usadas fibras vegetais discretas com comprimento de 5 mm em concentrações baixas (máximo de 7%). Com resultado se obteve um aumento na resistência a ruptura até um determinado percentual de fibras, após a resistência cai devido a presença de bolhas e vazios na peça. A resistência ao impacto reduziu para ambas as fibras, mais intensamente para o sisal. O encolhimento, muito comum no processo de moldagem rotacional com PE, reduziu com a adição de fibras. No ensaio de tração a região plástica tornou-se maior reduzindo a região de deformação plástica, o teste de recuperação, no entanto, mostrou que os materiais reforçados tendem a apresentar um caráter mais elástico em carregamentos até 5% do que o polímero puro, tendo uma maior recuperação de sua forma original não tão rapidamente quanto o polímero puro, mas após algum tempo.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho foi realizado em uma empresa de porte médio, produtora de brinquedos, jogos e artigos de lazer. Ela também fornece componentes em plástico para outras empresas sob encomenda, principalmente empresas do ramo agropecuário. Para a produção dos artigos citados, a empresa conta com duas linhas de matéria-prima principais. A primeira é o plástico, em processo de injeção, sopro e moldagem rotacional (usando polímeros commodities como o PEAD, PELMD, PP e PS). A segunda é a madeira, especialmente Pinus e MDF (*Medium Density Fiberboard* – Tábua de Fibra de Média Densidade). Uma terceira linha bem mais simples de usinagem, dobragem e corte de metal é usada somente para a produção de peças para os produtos próprios. O processamento de madeira gera perda de material muito maior que o processamento dos termoplásticos na empresa, uma vez que refugos e rebarbas de plástico são reprocessados. O pó de madeira e a serragem formada ao cortar e lixar a madeira por sua vez não é aproveitado e inclusive gera despesa para o seu descarte.

Primeiramente, o trabalho consistiu em produzir uma série de amostras de PE carregado com farinha e madeira e avaliar as propriedades do material formado. As amostras foram feitas por mistura manual (em saco) do pó de PELMD virgem da empresa Brasken, grade RD 34U3 sem pigmento. O fluxograma de todo o processo pode ser visto na Figura 18. A resina RD 34U3 é um Polietileno Linear de Média Densidade, copolímero de buteno-1, a resina contém estabilização à intempérie UV8 e antioxidantes. O anexo 1 mostra o *data sheet* do grade de PE utilizado.

Foram usadas farinhas de madeira de Pinus de duas procedências. A primeira, usada para a maior parte das amostras foi fornecida pela empresa Pinhopó e já veio na granulometria desejada e controlada, a segunda foi obtida na própria empresa, no seu processos de beneficiamento de madeira. Como seria inviável a obtenção do volume necessário de farinha de madeira nas granulometrias desejadas para a produção das amostras sem o uso de equipamentos indústrias de peneiramento e moagem, optou-se pelo material proveniente de fora da empresa, porém similar, a fim de se verificar a potencialidade do material no processo. Foi também peneirada manualmente uma porção do pó obtido na empresa em granulometrias próximas às enviadas pela Pinhopó para uma comparação inicial.

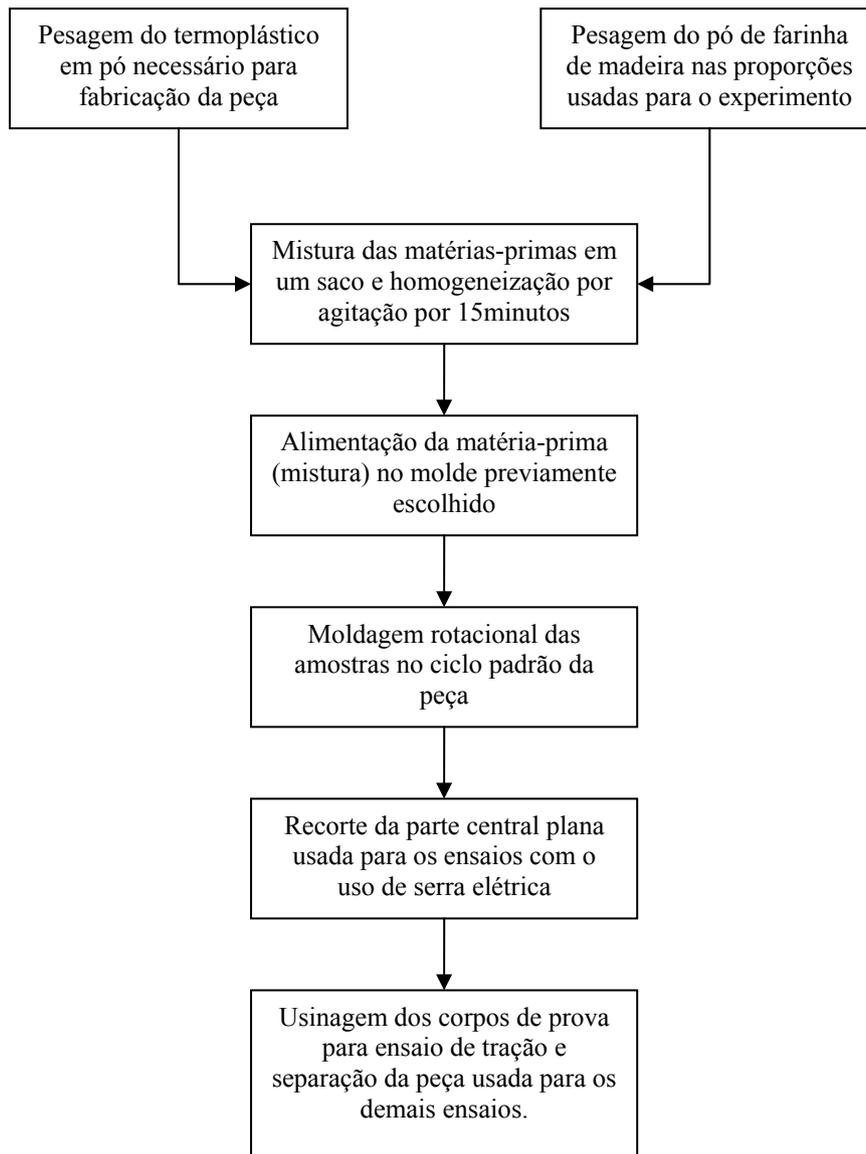


Figura 18: Fluxograma do processamento das amostras

O molde escolhido foi o usado para a fabricação de uma tampa de reservatório de sementes que necessita de aproximadamente 3700 g de matéria-prima em pó e mede aproximadamente 0,5 m x 1,25 m x 0,1 m. Este molde foi escolhido pois gera uma peça com uma grande seção plana superior (o centro apontado na Figura 19) de onde foram tirados os corpos de prova para todas as análises realizadas. A planicidade é necessária principalmente para as amostras do ensaio de tração, já que os corpos de prova são padronizados.



Figura 19: Peça processada em termoplástico reforçado com farinha de madeira usada - em destaque seção usada para realização de ensaios.

O ciclo de processamento para esta peça segue os seguintes tempos: 16 min de forno, 13 min no pré-resfriamento e 14 min no resfriamento. As temperaturas de forno foram de 380, 360, 350 e 330°C, para os estágios 1,2,3 e 4 respectivamente. A rotação usada foi de 0,7 na horizontal e 0,5 na vertical (máquina com eixos independentes).

Com o objetivo de caracterizar o material quanto as suas características mecânicas físicas e químicas, foram realizados ensaios de tração e de densidade de todas as composições obtidas, que constam na Tabela 9. Foram também produzidas, como a farinha de madeira dos processos a própria empresa e depois de peneirada, três amostras com 10% em massa de carga e com as granulometrias de mesh 65 (retido), mesh 100 (retido) e mesh >100 (passante em 100), que também constam na Tabela 9. Este pó não foi previamente seco, sendo misturado diretamente com o pó de PELMD e processado. Foi feita uma amostra de material puro (100% PELMD), sem carga de farinha de madeira, para comparação dos ensaios. Este material também foi submetido a ensaio de tração e densidade.

Assim, foram variadas 3 faixas granulométricas, 3 percentuais de carga e o processamento prévio da farinha de madeira, que em metade das amostras foi usada diretamente e em outra metade foi secada junto ao forno do processo de moldagem rotacional, em temperatura próxima a 100°C por duas horas, antes de ser misturada ao pó de PELMD e processada.

Tabela 9 – Composição das amostras feitas com farinha de madeira da empresa Pinhopó

Amostra	Características		
	% em massa de Carga	Tipo de Pó	Processamento
PE_W7_M80_U	7%	Mesh 80	Úmido
PE_W7_M80_S	7%	Mesh 80	Seco
PE_W7_M100_U	7%	Mesh 100	Úmido
PE_W7_M100_S	7%	Mesh 100	Seco
PE_W7_M150_U	7%	Mesh 150	Úmido
PE_W7_150_S	7%	Mesh 150	Seco
PE_W10_M80_U	10%	Mesh 80	Úmido
PE_W10_M80_S	10%	Mesh 80	Seco
PE_W10_M100_U	10%	Mesh 100	Úmido
PE_W10_M100_S	10%	Mesh 100	Seco
PE_W10_M150_U	10%	Mesh 150	Úmido
PE_W10_M150_S	10%	Mesh 150	Seco
PE_W13_M80_U	13%	Mesh 80	Úmido
PE_W13_M80_S	13%	Mesh 80	Seco
PE_W13_M100_U	13%	Mesh 100	Úmido
PE_W13_M100_S	13%	Mesh 100	Seco
PE_W13_M150_U	13%	Mesh 150	Úmido
PE_W13_M150_S	13%	Mesh 150	Seco
PE_W10_M65_EM	10%, coletado na empresa	Mesh 65	Úmido
PE_W10_M100_EM	10%, coletado na empresa	Mesh 100	Úmido
PE_W10_M100+_EM	10%, coletado na empresa	Mesh > 100	Úmido
PE_P	PE puro	-	-

4.1 Análise Granulométrica

A determinação da granulometria do pó da farinha de serragem (Figura 20) coletada na empresa foi feita por dois métodos. O primeiro é a sucessão de peneiras, ou peneiramento, e foi resultado direto da separação por faixas granulométricas para o posterior processamento. Foram escolhidas três peneiras que foram colocadas em ordem de seu tamanho de malha. A seqüência de malhas foi de mesh 20, 65 e 100.

**Figura 20: Pó de farinha de madeira obtido na empresa**

Foi feita também uma granulometria por feixes de laser. A granulometria foi realizada no Laboratório de Materiais cerâmicos da UFRGS (LACER/UFRGS) com o granulômetro CILAS 1180, das indústrias CILAS, França. A análise foi feita em água, com agitação por ultra-som. O procedimento consiste em dispersar a amostra em água por dois ou três minutos e após, considerando a esfericidade das partículas medidas através de um conjunto de laser, determina-se o diâmetro médio da partícula. O resultado é uma varredura de todas as partículas e a posterior contagem do número de partículas em cada faixa de diâmetro, tendo um histograma como gráfico de saída.

4.2 Determinação da densidade

A densidade foi calculada através do princípio de Arquimedes. Foram retiradas 3 amostras de aproximadamente 2 g de cada composição fabricada de material. Estas amostras foram pesadas em balanças analíticas para a obtenção de sua massa real e depois de colocadas em uma cestinha imersa em um líquido menos denso que elas no caso o álcool. Todo o equipamento fica montado sobre uma balança, e se mede a diferença de peso após a colocação da amostra que é sua massa aparente (peso subtraído do empuxo por ela gerado) no meio. Normalmente se usa água, porém tanto o reforço vegetal quanto a matriz de PE são menos densos que a água, impossibilitando seu uso para a análise. O álcool, porém, apresenta densidade aproximada de 0,8110 g/cm³ e como a densidade do termoplástico é próxima a 0,92 g/cm³ serve como meio para determinação do peso aparente. O cálculo é realizado conforme a equação 1.

$$D_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{m_{amostra} - m_{aparente}} D_{líquido} \quad (1)$$

4.3 Absorção de água

Foi realizado o ensaio de absorção de água para todas as composições produzidas. Foram usadas três amostras para cada composição. O ensaio consiste em pesar as amostras secas e após, deixar as amostras imersas em água por um período de 120 h. A massa das amostras é novamente medida e então o percentual de absorção de água é calculado pela equação 2.

$$AA = \frac{m_{\text{úmido}} - m_{\text{seco}}}{m_{\text{seco}}} \times 100 \quad (2)$$

O ensaio de absorção de água além do percentual de água médio absorvido pelo material dá uma idéia da porosidade externa final do material e no caso do termoplástico ensaiado do encapsulamento das partículas de carga uma vez que somente elas são hidrofílicas.

4.4 Análise DSC

A análise por DSC (*Differential scanning calorimetry*) foi realizada apenas para as composições de maior interesse. A análise consiste em medir a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de uma amostra e de uma referência. Normalmente usa-se o porta-amostra vazio, tendo como referência o ar. Varre-se então a faixa de temperatura desejada (mantendo amostra e referência na mesma temperatura) e se obtém o gráfico de energia fornecida por temperatura. A análise tem como objetivo identificar pontos térmicos importantes como transição vítrea, fusão e recristalização. No caso do termoplástico reforçado estudado, o interesse era averiguar se haveria alguma alteração nas características pela presença das cargas usadas.

Analisou-se então quatro amostras sendo três de mesma concentração de carga, 10% em massa (por ser a faixa de interesse de carga e de melhor desempenho) e diferentes granulometrias de pó usadas (mesh 150, 100 e 80) do fornecedor Pinhopó, além da amostra de PE puro (como vem de fábrica, sem carga de farinha de madeira) para ser usado como referência. Foram feitas rampas de aquecimento de 40°C a 160°C com taxas de 10°C/min, e rampa de resfriamento de 160°C a 70°C com taxa de resfriamento de 10°C/min. Foi usado um Analisador DSC TA Instruments Modelo 1270, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

4.5 Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica, TGA (*Thermogravimetric Analysis*), consiste em determinar a variação de massa de uma amostra em função da temperatura que ela está exposta. Para isso o equipamento precisa medir com precisão temperatura, variação de temperatura e massa. Este tipo de análise pode mostrar temperatura de degradação, teor

de umidade absorvida, o nível de componentes orgânicos e inorgânicos em materiais de decomposição, pontos de explosão e a presença de solventes e resíduos.

Para o termoplástico reforçado estudado, o objetivo foi comparar a estabilidade térmica do polímero puro (de fábrica) com os carregados e verificar se a carga poderia acelerar a degradação química ou o ponto de combustão do termoplástico. Também foi analisado o pó da farinha de serragem a fim de se verificar sua influencia separadamente. O analisador usado foi TA Instruments modelo 2050 usando atmosfera de nitrogênio e panela de alumínio, a taxa de aquecimento foi de 20°C/min partindo de 20°C até 975°C. A análise foi conduzida no Laboratório de materiais poliméricos (LAPOL) do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

4.6 Tração

O ensaio de tração foi realizado segundo a ASTM D-638. Os corpos de prova usados foram usinados no formato de gravata da porção superior e plana (conforme a norma) da peça moldada para os testes. Os corpos de prova foram ensaiados na Central Analítica da UNISC (Universidade de Santa Cruz do Sul) em uma máquina Emic DL10000 com célula de carga Trd27. O Corpo de prova é do tipo I com comprimento total de 165 mm e a distância entre garras foi de 115 mm. A velocidade de ensaio foi de 50 mm/min. Foram realizados 6 ensaios para cada composição a fim de se obter uma maior representatividade estatística dos dados. O corpo de prova usado antes e após ensaiado pode ser visto na Figura 21 e na Figura 22.



Figura 21: Corpo de prova para ensaio de tração ASTM tipo I com medidas padrão



Figura 22: Corpo de prova após ensaio de tração (acima PE Carregado com farinha de madeira e abaixo PE puro usado como referência)

4.7 Aspecto Visual

A fim de estabelecer um padrão para a qualidade das peças produzidas no que diz respeito ao acabamento da face externa, parte mais visível ao consumidor, foi criada uma tabela (Tabela 10) de inspeção do aspecto visual para a peça.

Tabela 10: Tabela de inspeção visual de peças moldadas rotacionalmente

	Sim	Não	Frequência		
			Alta	Média	Baixa
Escamas ou grumos					
Bolhas					
Moldagem incompleta					
Brilho					
Dispersão heterogênea da carga					
Heterogeneidade de cor					

O nível de qualidade sugerido para as peças finais é a ausência destes defeitos ou, no máximo, sua presença em baixa densidade.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Análise Granulométrica

A separação granulométrica feita por peneiramento ao realizar a separação do pó para o posterior processamento é visualizada na Figura 23, por separação em percentual de massa.

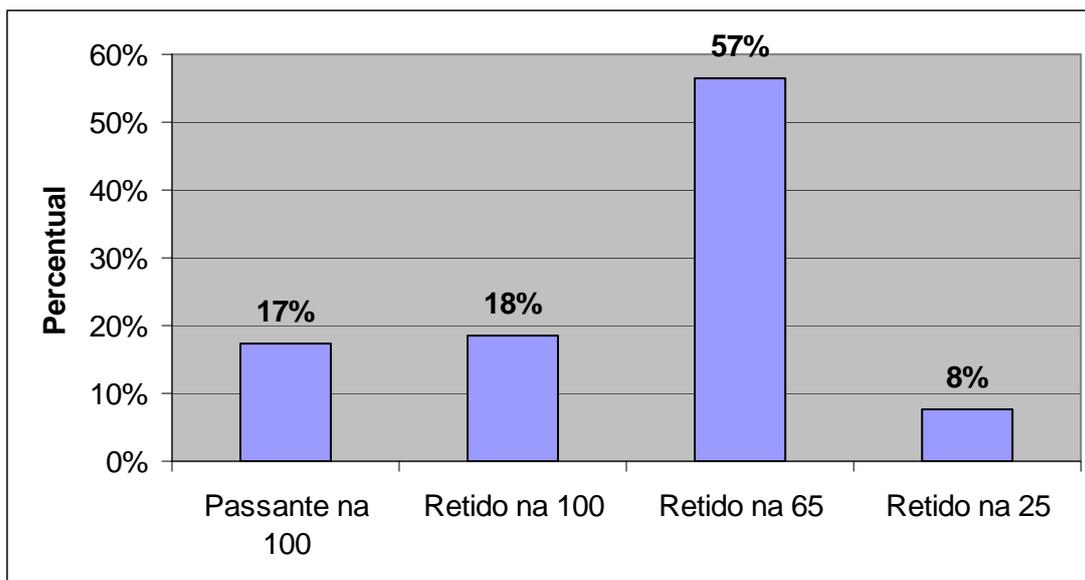


Figura 23: Separação granulométrica por peneiramento do pó obtido na empresa (em massa)

Como se vê, a maior parte do pó (57%), em massa, ficou retido na peneira de mesh 65, seguido de um maior percentual de pó mais fino retido na peneira mesh 100 e passante nela (somados representam 35% em massa do pó).

A granulometria realizada com o granulômetro, por sua vez, tem como variável de reposta a contagem, ou seja, o número de partículas em cada faixa granulométrica estudada. E foram realizadas duas vezes a fim de se constatar algum efeito de inchamento das partículas por absorção da água usada como meio dispersante do pó. A primeira análise do pó dispersado e analisado rapidamente (somente tempo necessário para colocação e dispersão da amostra, em torno de dois a três minutos) pode ser vista na Figura 24.

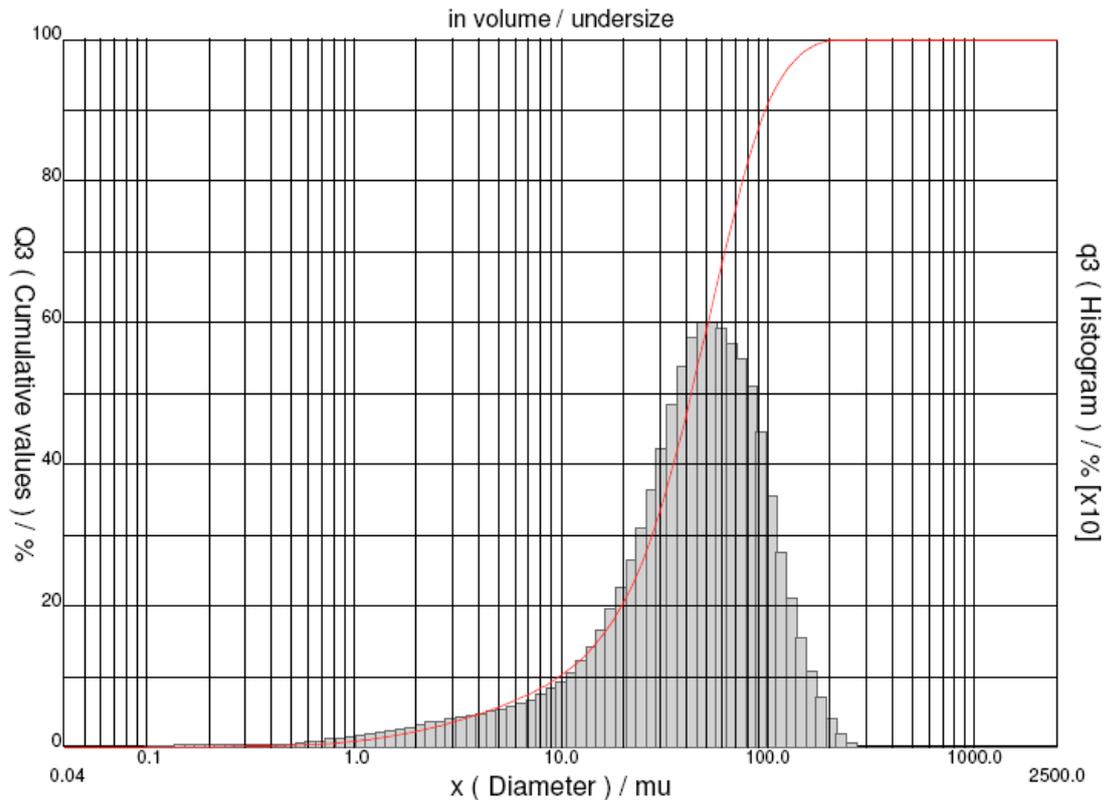


Figura 24: Granulometria do pó obtido na empresa (análise rápida)

O diâmetro a 10% medido foi de 9,81 μm (mesh > 400), o diâmetro a 50% medido foi de 42,64 μm (mesh \approx 300), o diâmetro a 90% medido foi de 97,47 μm (mesh \approx 150) e o diâmetro médio é de 49,81 μm (mesh \approx 275).

A análise do pó após deixado circular no dispositivo por mais 10 minutos pode ser vista na Figura 25. O diâmetro a 10% foi de 9,66 μm (mesh > 400), o diâmetro a 50% foi de 42,50 μm (mesh \approx 300), o diâmetro a 90% foi de 96,92 μm (mesh \approx 150) e o diâmetro médio é de 49,53 μm (mesh \approx 275).

Como se pode ver, a análise após a circulação indicou que não houve inchaço, pelo menos após o tempo mínimo para análise. Comparando a distribuição de partículas por massa e pela contagem se vê que as partículas mais pesadas, apesar de apresentarem um número baixo em contagem, são responsáveis por uma alta porcentagem em massa no total do pó peneirado. Sendo assim o eventual uso do pó da empresa é viável e com o uso de peneiras mecânicas ele pode ser amplamente separado nas faixas desejadas.

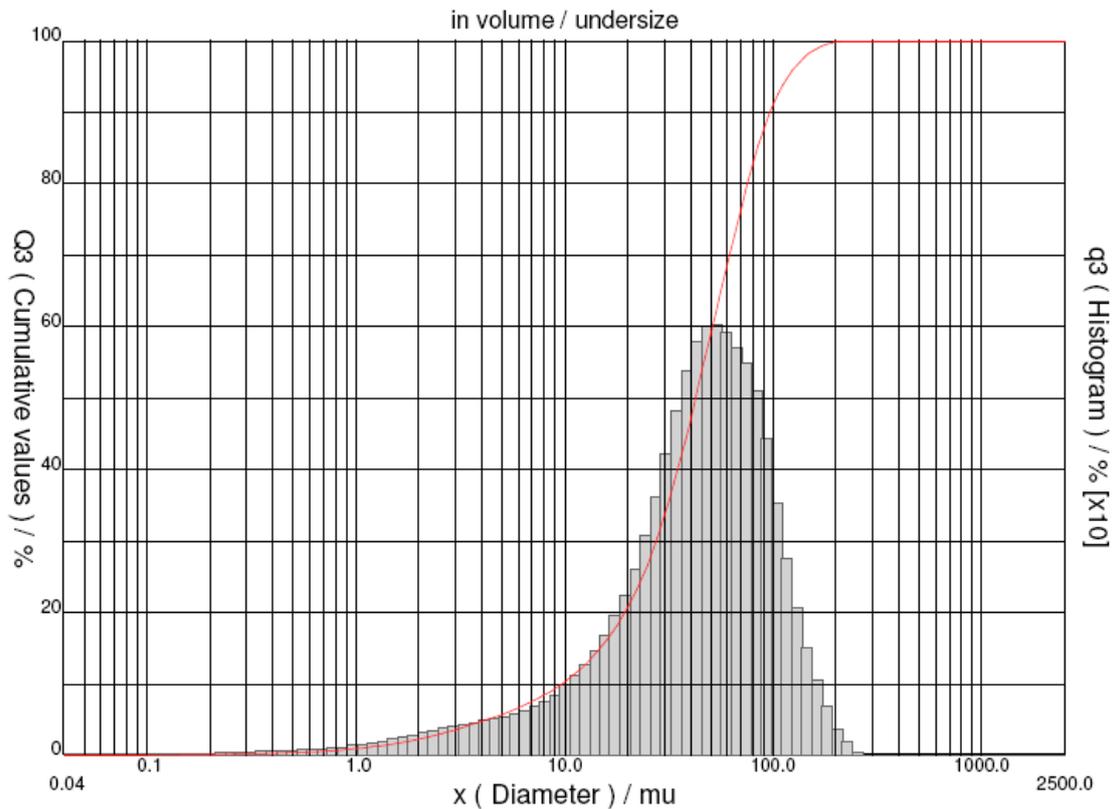


Figura 25: Granulometria do pó obtido na empresa (análise após 10 minutos)

5.2 Densidade

Segundo Mendes et al. (1999), a densidade da madeira Pinus é de $0,446 \text{ g/cm}^3$. Sendo assim a densidade medida para cada composição de farinha de madeira da Pinhopó feita pode ser vista na Tabela 11. As composições feitas com farinha de madeira coletada na empresa e a densidade medida do PE puro usado de referencia estão na Tabela 12.

A densidade do álcool medida no dia da análise foi de $0,8081 \text{ g/cm}^3$ ($23,5^\circ\text{C}$) e a densidade fornecida pelo fabricante para o PE puro é de $0,935 \text{ g/cm}^3$. Como se pode ver, todas as densidades apresentaram-se maiores que as densidades teóricas calculadas com a densidade das fases constituintes. Como os desvios padrões calculados se mostram em sua maioria na terceira casa decimal este fato não pode ser atribuído a uma variação estatística. Tal fato contraria a expectativa de um material menos denso, que seria resultado tanto da adição de um reforço menos denso, conforme Mohanty et al.(2005) e deve ser mais investigado.

Tabela 11: Densidade média (composições usando carga da Pinhopó)

Carga			Densidade (g/cm ²)	Densidade teórica (g/cm ²)	Variação
7%	Mesh 80	Úmido	0,950	0,901	5%
7%	Mesh 80	Seco	0,946	0,901	5%
7%	Mesh 100	Úmido	0,948	0,901	5%
7%	Mesh 100	Seco	0,945	0,901	5%
7%	Mesh 150	Úmido	0,954	0,901	6%
7%	Mesh 150	Seco	0,943	0,901	5%
10%	Mesh 80	Úmido	0,957	0,886	8%
10%	Mesh 80	Seco	0,945	0,886	7%
10%	Mesh 100	Úmido	0,951	0,886	7%
10%	Mesh 100	Seco	0,949	0,886	7%
10%	Mesh 150	Úmido	0,969	0,886	9%
10%	Mesh 150	Seco	0,970	0,886	9%
13%	Mesh 80	Úmido	0,971	0,871	11%
13%	Mesh 80	Seco	0,946	0,871	9%
13%	Mesh 100	Úmido	0,959	0,871	10%
13%	Mesh 100	Seco	0,959	0,871	10%
13%	Mesh 150	Úmido	0,943	0,871	8%
13%	Mesh 150	Seco	0,933	0,871	7%

*Densidade do PE de referência = 0,935 g/cm³; densidade da farinha de madeira = 0,446 g/cm³.

Tabela 12: Densidade média (composições usando carga coletada na empresa e do PE Puro)

Carga		Densidade (g/cm ²)	Densidade teórica (g/cm ²)	Variação
10%	Mesh 65	0,970	0,886	9%
10%	Mesh 100	0,976	0,886	10%
10%	Mesh Maior 100	0,984	0,886	11%
PE	Puro	0,916	0,886	3%

5.3 Absorção de água

A absorção de água média obtida nas amostras feitas com a farinha de madeira da Pinhopó ensaiadas consta na Tabela 13 e para as amostras feitas com o pó coletado na empresa e para o PE puro usado de referência na Tabela 14.

Tabela 13: Absorção de água média para cada composição usando carga da Pinhopó

Granulometria (Mesh)	Carga Seca			Carga Úmida		
	Carga (% em massa)			Carga (% em massa)		
	7%	10%	13%	7%	10%	13%
80	0,54±0,1%	0,48±0,1%	0,39±0,1%	0,36±0,1%	0,77±0,1%	0,44±0,1%
100	0,58±0,1%	0,51±0,1%	0,51±0,1%	0,49±0,1%	0,59±0,1%	3,38±0,1%
150	0,52±0,1%	0,69±0,1%	14,09±0,3%	0,56±0,1%	1,44±0,2%	8,88±0,7%

Tabela 14: Absorção de água média para cada composição usando carga coletada na empresa e do PE Puro

Granulometria (Mesh)	Carga (% em massa) 10% de pó
65	0,60±0,1%
100	0,44±0,1%
Maior 100	0,73±0,1%
PE Puro	0,11±0,1%

De forma geral a absorção de água verificada foi bem baixa. Tomando como referência o polímero puro, que apresentou uma absorção de 0,11%, a absorção média foi cinco vezes maior. Cabe, no entanto, lembrar que a permissividade à água do PE é baixa e a presença de poros nessa amostra também, sendo assim mesmo sendo cinco maiores os valores não compromete um futuro desempenho do material. A maior aprte das composições apresentou absorção de água em torno de 0,50% e com desvios de 0,1%, notou-se, no entanto, alguns valores de absorção maiores que 1%, chegando a até 14% nas composições de partículas menores (mesh 150 principalmente) e de composições mais carregadas. Isto pode ser explicado, pois as amostras com partículas menores apresentaram uma dispersão ruim do reforço e em virtude disso o encapsulamento do reforço pela matriz não foi eficiente, deixando segmentos de partículas de farinha de madeira disponíveis para um fácil contato com a água, e a maior presença de reforço nas amostras acima de 10% de carga em massa faz com que o encapsulamento fique também prejudicado. Vê-se, como citado por Mohanty et al. (2005), que o encapsulamento completo e eficiente é importante para um bom desempenho do termoplástico reforçado com fibra natural, também no que diz respeito à absorção de água.

Uma análise morfológica seria interessante para averiguar se existe a presença de micro-trincas em função do inchamento, mesmo que pouco, do reforço, como constatado por Stark e Matuana (2007). Cabe ressaltar que uma das vantagens do processo de moldagem rotacional sobre a injeção e a extrusão é que as últimas fazem com que o reforço seja projetado em direção às paredes externas da peça, pela alta pressão. Já no processo de moldagem rotacional ocorre o inverso, como o material é oco e está submetido a um força centrífuga (mesmo que leve) a maior parte do material de reforço menos denso tende a ser direcionado para a parede interna da peça, não entrando em contato com o ambiente externo e assim não contribuindo para a absorção de água, por exemplo. Ou seja, um produto moldado rotacionalmente em uso, tende a apresentar

uma absorção menor, com o tempo, do que o que foi apresentado nesta seção, visto que, no ensaio de laboratório, todas as faces ficam expostas à presença da água.

5.4 Análise DSC

Na análise por DSC foram realizadas duas corridas para as amostras. Na primeira, o material sólido vindo do resfriamento que sofreu na moldagem rotacional é aquecido até sua fusão, sendo então resfriado na mesma taxa em que foi aquecido, 10°C por minuto. Nesta análise foi observado o pico endotérmico de fusão indicando a temperatura de fusão e energia absorvida e o pico exotérmico de recristalização, também indicando temperatura e energia liberada. A segunda corrida tem como objetivo analisar as propriedades diretas do material, desconsiderando sua história térmica (por exemplo, algum choque térmico que tenha sofrido). Também para a segunda corrida foi observado o pico de fusão e sua temperatura a fim de compará-lo com o da primeira corrida. As Figuras 26 a 33 mostram a análise para a amostra ensaiadas.

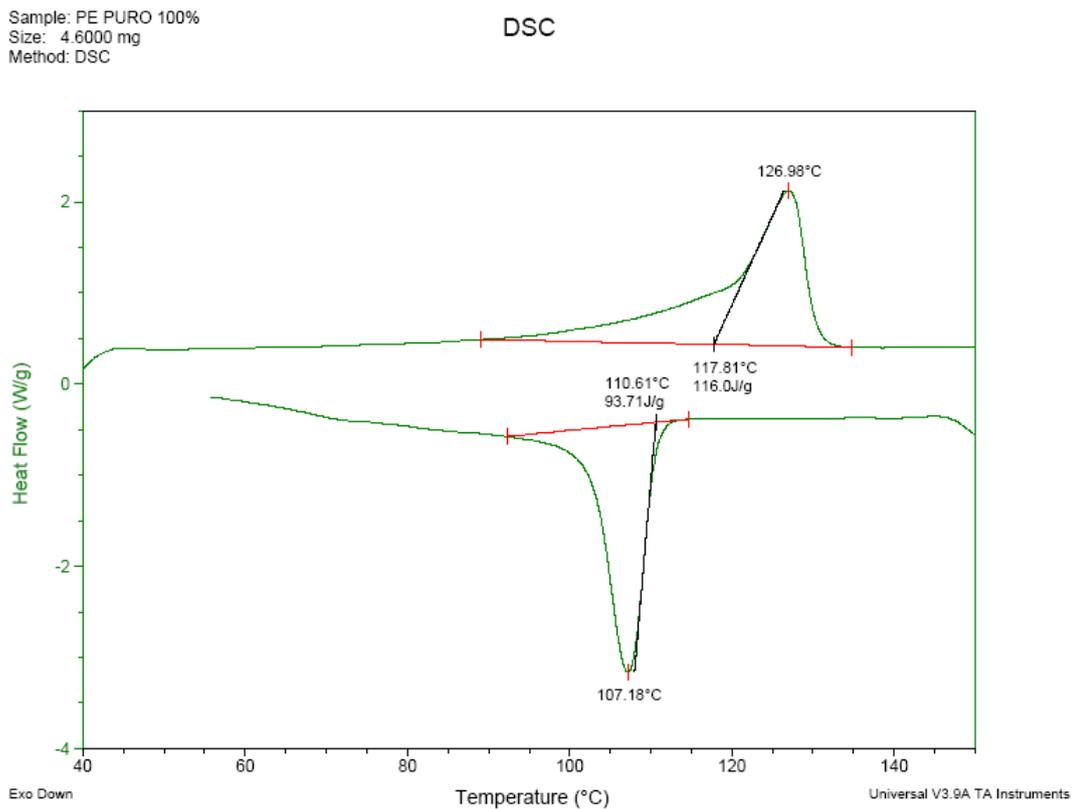


Figura 26: DSC do PE puro. 1ª Corrida, aquecimento e resfriamento

Sample: PE PURO 100% (2_ corrida)
Size: 4.6000 mg
Method: DSC

DSC

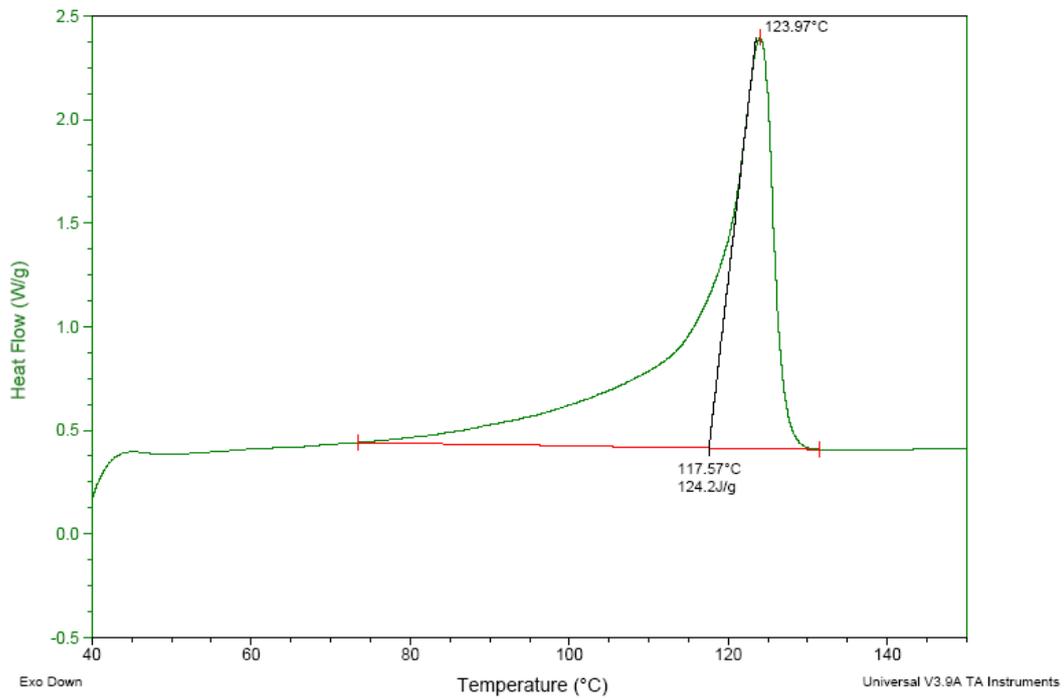


Figura 27: DSC do PE Puro. 2ª Corrida, aquecimento

Sample: 10% MESH 80 SECO
Size: 5.2000 mg
Method: DSC

DSC

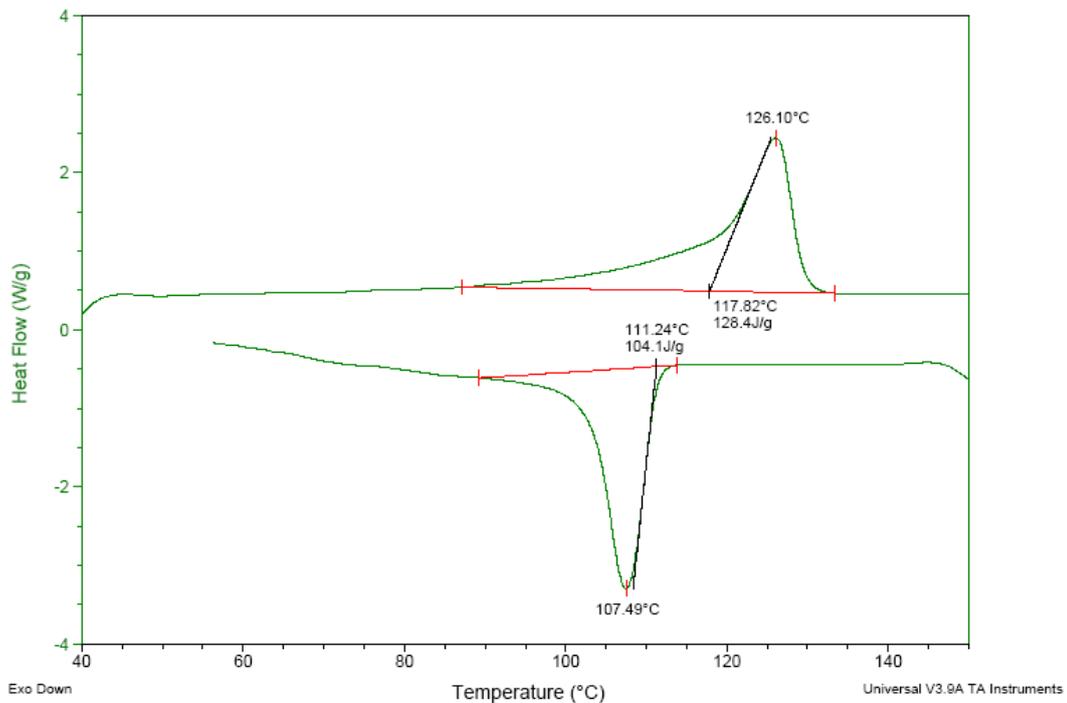


Figura 28: DSC da composição com farinha de madeira da Pinhopó com 10% de carga de granulometria mesh 80 previamente seca. 1ª Corrida, aquecimento e resfriamento

Sample: 10% MESH 80 SECO (2_ corrida)
Size: 5.2000 mg
Method: DSC

DSC

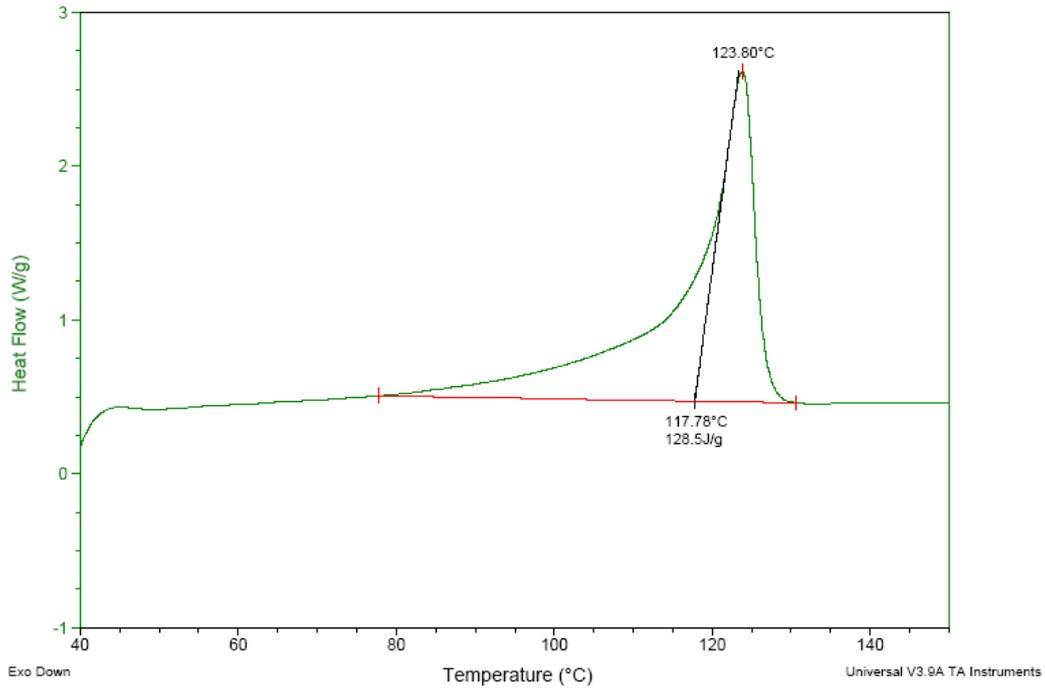


Figura 29: DSC da composição com farinha de madeira da Pinhopó com 10% de carga de granulometria mesh 80 previamente seca. 2ª Corrida, aquecimento

Sample: 10% MESH 100 SECO
Size: 4.3000 mg
Method: DSC

DSC

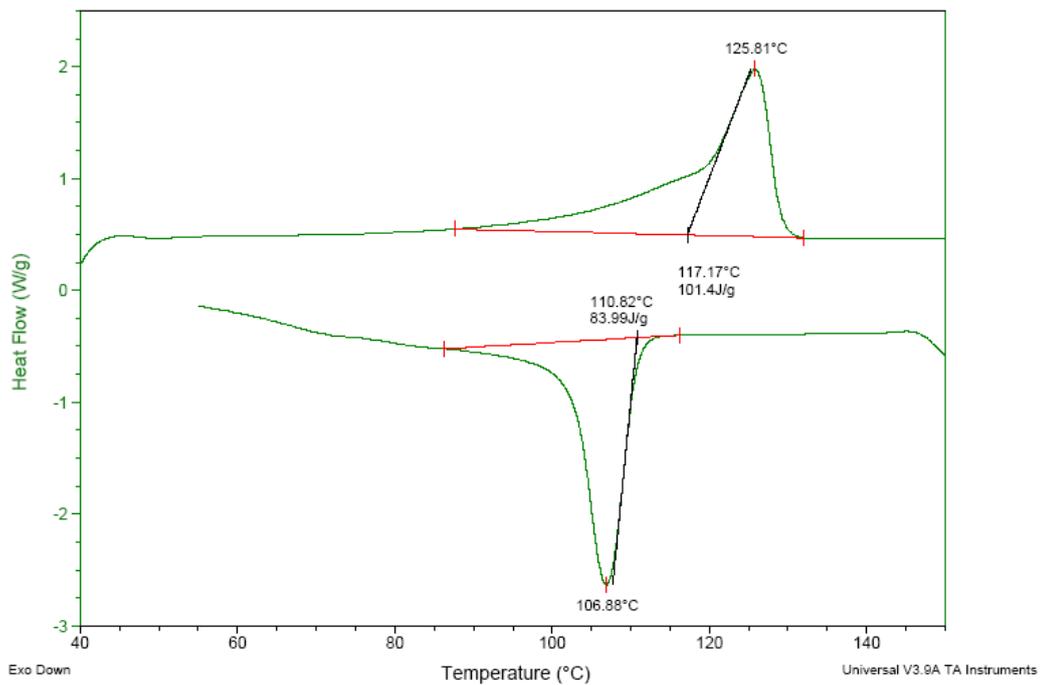


Figura 30: DSC da composição com farinha de madeira da Pinhopó com 10% de carga de granulometria mesh 100 previamente seca. 1ª Corrida, aquecimento e resfriamento

Sample: 10% MESH 100 SECO (2_ corrida)
Size: 4.3000 mg
Method: DSC

DSC

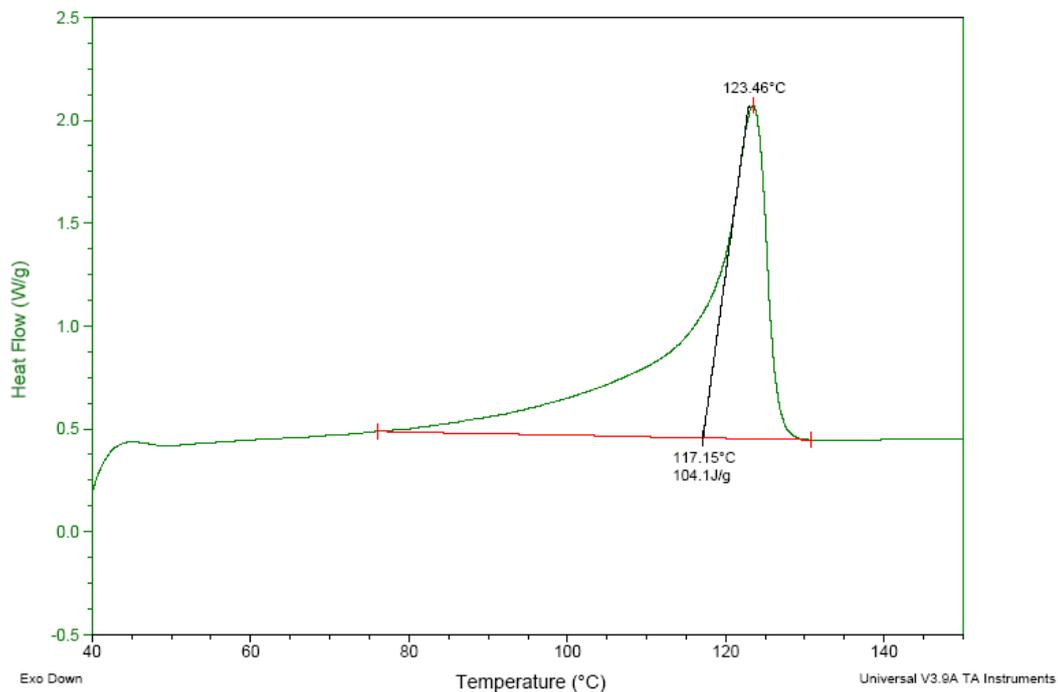


Figura 31: DSC da composição com farinha de madeira da Pinhopó com 10% de carga de granulometria mesh 100 previamente seca. 2ª Corrida, aquecimento

Sample: 10% MESH 150 SECO
Size: 6.4000 mg
Method: DSC

DSC

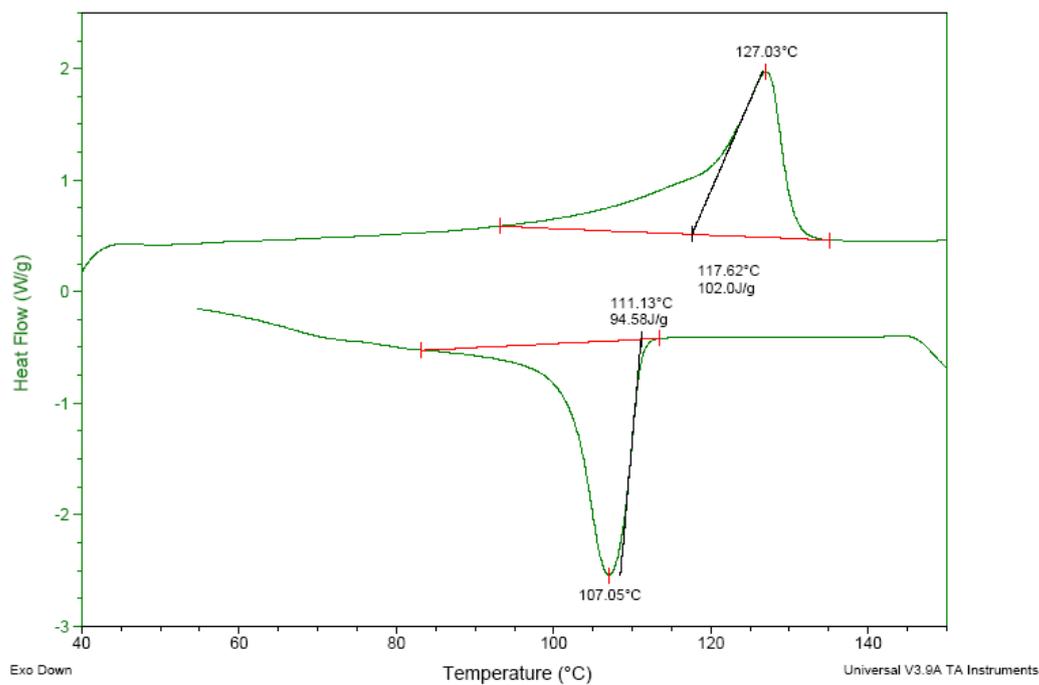


Figura 32: DSC da composição com farinha de madeira da Pinhopó com 10% de carga de granulometria mesh 150 previamente seca. 1ª Corrida, aquecimento e resfriamento

Sample: 10% MESH 150 SECO (2_ corrida)
 Size: 6.4000 mg
 Method: DSC

DSC

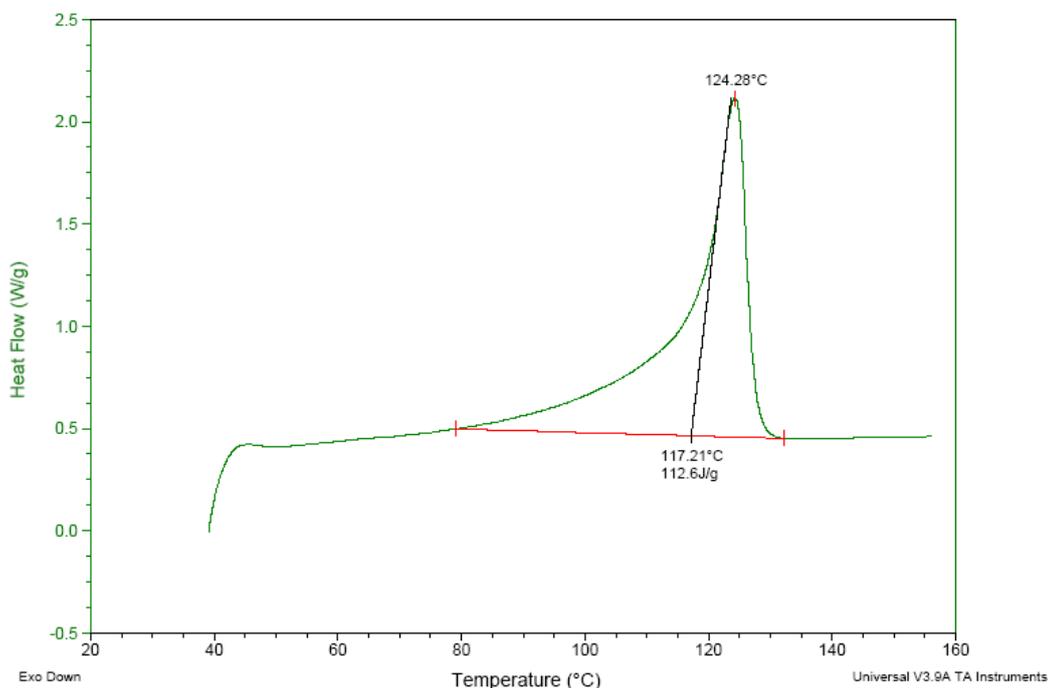


Figura 33: DSC da composição com farinha de madeira da Pinhopó com 10% de carga de granulometria mesh 150 previamente seca. 2ª Corrida, aquecimento

Com os dados obtidos nos gráficos e utilizando a entalpia de fusão hipotética do PE 100% cristalino (293 J/g) é possível calcular o grau de cristalinidade das amostras, dividindo-se a entalpia do pico de fusão do gráfico (área do pico) pelo valor teórico. A Tabela 15 apresenta os dados obtidos nos gráficos de forma mais organizada.

Tabela 15: Resultado da análise por DSC

Composição	PE Puro	10% Mesh 80	10% Mesh 100	10% Mesh 150
T_m 1ª Corrida (°C)	126	126	126	127
% Cristalinidade 1ª Corrida	39,6	43,8	34,6	34,8
T_c 1ª Corrida (°C)	107	107	107	107
Entalpia de Cristalização (J/g)	93,7	104,1	84,0	94,6
T_m 2ª Corrida (°C)	123	124	123	124
% Cristalinidade 2ª Corrida	42,4	43,9	35,5	38,4

Os valores das temperaturas de fusão são muito próximos em todas as amostras e similares ao tabelado pelo fabricante indicando que a adição de carga não alterou significativamente a temperatura de fusão do material, estando inclusive, a temperatura da segunda corrida mais próxima da tabelada, pois nela os efeitos do histórico térmico foram removidos, conforme o esperado. A temperatura de cristalização também não

sofreu alterações ficando em 107°C para todas as amostras ensaiadas e indicando que a presença dos reforços não altera o ponto de início de cristalização da matriz.

A maior entalpia de cristalização ocorreu para a amostra com reforço de maior diâmetro (mesh 80) que por consequência também foi onde ocorreu o maior grau de cristalização. O efeito de aumento de grau de cristalinidade descrito por Habibi et al. (2008) só ocorreu para a amostra de partículas de reforço de mesh 80, enquanto as amostras de mesh 100 e 150 mostraram uma cristalinidade até menor que a do PE puro, para ambas as corridas. Este resultado indica uma maior facilitação de cristalização por partículas de reforço levemente maiores que as do pó usado para compor a matriz (pó de PELMD de aproximadamente mesh 100). Outro fator que pode ser considerado e que como a carga de 10% foi em massa, e é necessário um número muito maior de partículas de diâmetro menor para compor a mesma massa que do que quando se usam partículas de diâmetro maior. Sendo assim a presença de um grande número de partículas criam um número maior de barreiras impedindo os grãos de crescerem e levando a uma menor cristalização. A fim de confirmar este efeito seria interessante uma medição no tamanho dos grãos de cada amostra.

5.5 Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica (TGA) realizada pode ser vista nas Figuras 34, 35, 36 e 37 e indicam as temperaturas de decomposição e liberação de água da amostra de PE puro usada de referência, da amostra carregada com 10% mesh 100 do pó da Pinhopó, da amostra carregada com 10% mesh 100 do pó coletado na empresa e do pó farinha de madeira coletada na empresa, puro (não separado em qualquer faixa granulométrica e não previamente seco). O gráfico da Figura 34 mostra a temperatura de degradação térmica do PE puro, 493°C, segundo o pico da derivada mostrada.

O gráfico da Figura 35 mostra a análise da farinha de madeira coletada na empresa e apresenta duas temperaturas de destaque indicadas pelos picos das derivadas. A primeira é a temperatura de 60,5°C onde um pequeno pico indica a perda de água pela amostra hidrofílica que não foi pré-seca antes da análise, em situação análoga as peças feitas com a farinha úmida, e a segunda e a degradação dos componentes da farinha de madeira, como a lignina a 365,3°C.

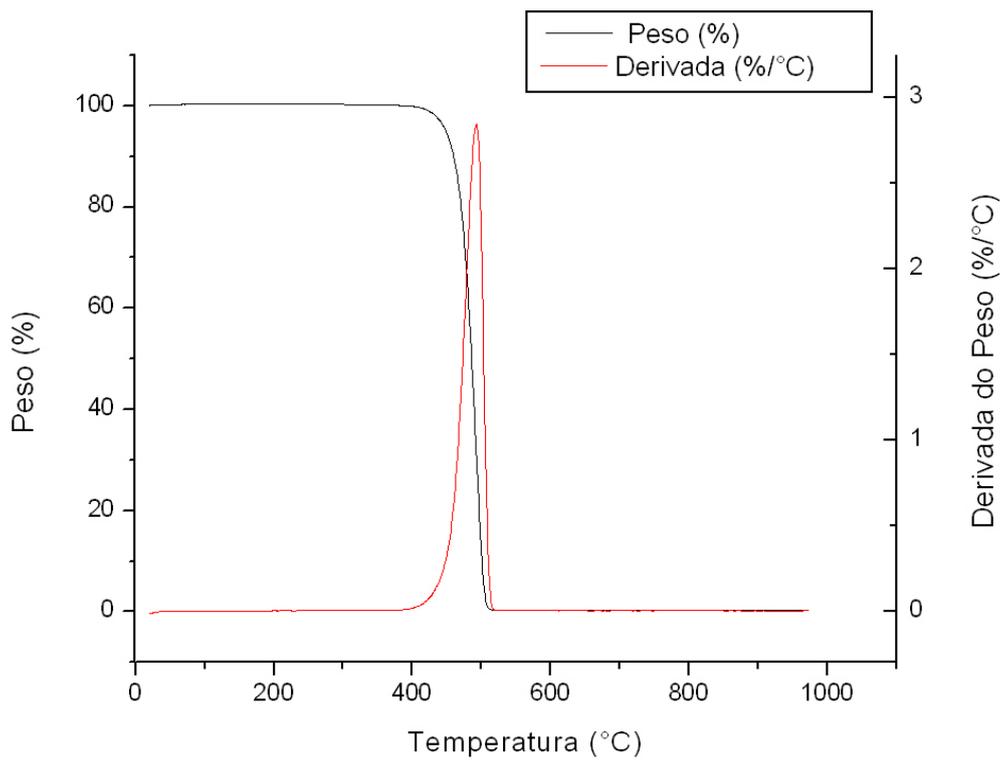


Figura 34: Análise Termogravimétrica do PE sem carga

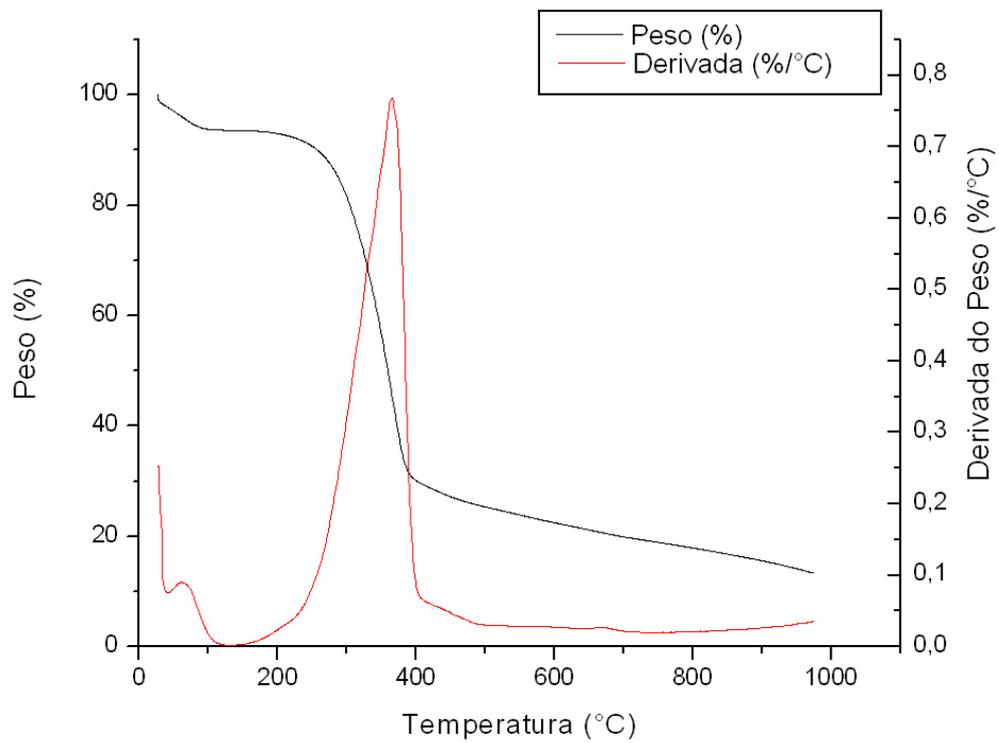


Figura 35: Análise Termogravimétrica da farinha de madeira coletada na empresa

A Figura 36 mostra análise da amostra feita com a farinha de madeira coletada na empresa. Vê-se no gráfico da derivada um pequeno pico na temperatura de 364,7°C, equivalente ao pico obtido a degradação da farinha de madeira visto na Figura 35. O pico maior ocorre à temperatura de 492°C e equivale a degradação do PE presente, equivalente ao visto na Figura 34. A ausência do pico menor de liberação de água visto na análise da farinha de madeira indica que a água foi quase totalmente eliminada no processo de fabricação da amostra, que passa por aquecimentos superiores a 200°C.

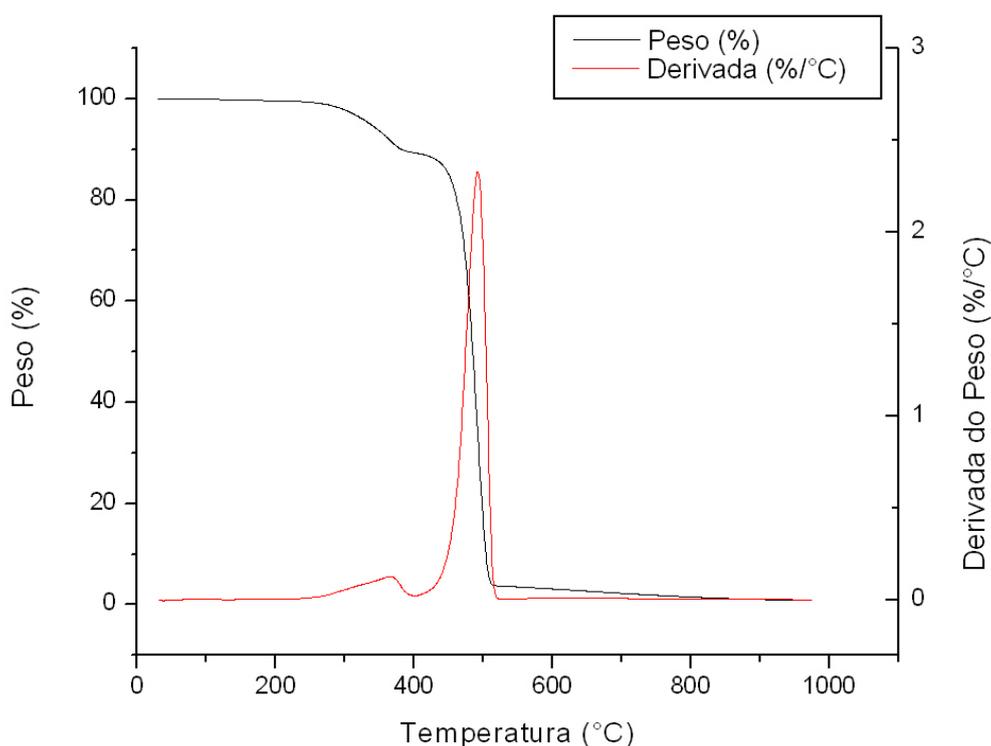


Figura 36: Análise Termogravimétrica do PE carregado com 10% de farinha de madeira de granulometria mesh 100 coletado na empresa.

A Figura 37 mostra análise da amostra feita com a farinha de madeira da Pinhopó. Ela também apresenta em seu gráfico da derivada um pequeno pico na temperatura de 368°C, equivalente ao pico obtido a degradação da farinha de madeira visto na Figura 35 e um pico maior ocorre à temperatura de 493°C e equivale a degradação do PE presente, equivalente ao visto na Figura 34. Tal resultado comprova a equivalência no aspecto térmico dos pós das duas farinhas de madeira utilizadas para a confecção das amostras e a viabilidade do uso do pó coletado na empresa para processos futuros.

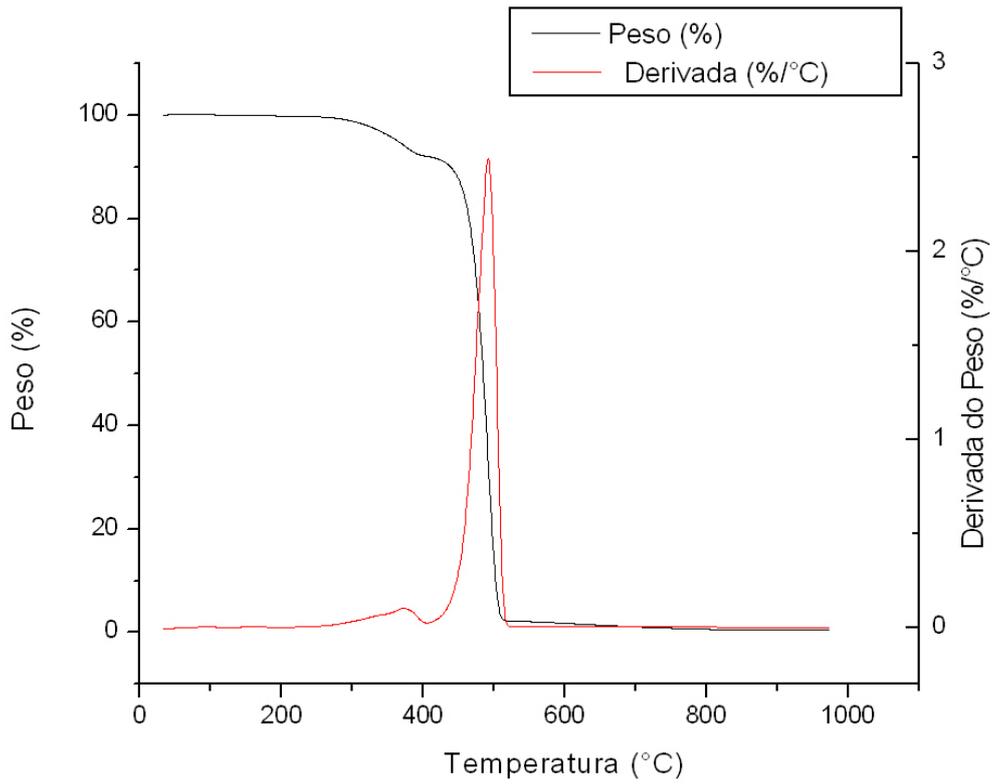


Figura 37: Análise Termogravimétrica do PE carregado com 10% de farinha de madeira de granulometria mesh 100 da Pinhopó (amostra seca).

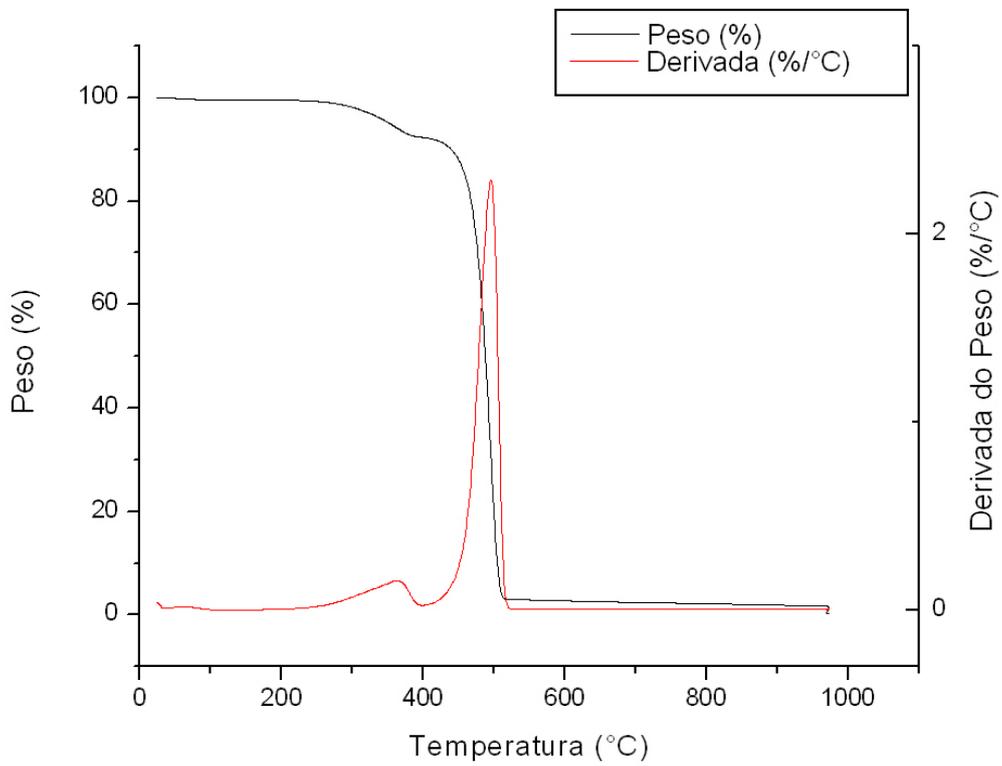


Figura 38: Soma das curvas obtidas para a farinha de madeira pura e o PE Puro

Foi realizada também a soma matemática ponderada pela proporção usada de 10% das curvas obtidas para a farinha de madeira pura e para o PE puro a fim de comparar seu perfil com a curva do material reforçado. O resultado está na Figura 38, que apresenta 3 picos no gráfico das derivadas. A primeira representa a perda de água (58,14°C), ausente no gráfico do material reforçado em virtude da temperatura de processamento a qual foi exposto. O segundo ocorre em temperatura similar ao do material reforçado, 362°C, e é oriundo da degradação da madeira. O terceiro representa a degradação do polímero e ocorre na temperatura de 496°C. Os resultados da soma dos dados obtidos reproduzem completamente o resultado do material reforçado, não indicando a presença de nenhum fenômeno térmico pela interação deles.

Como visto por Li e He (2004) a adição de farinha de madeira no PE faz com que a degradação térmica inicie-se antes do que se comparado ao polímero puro, uma vez que a degradação da farinha de madeira ocorre antes. No entanto em temperaturas superiores a 200°C o PE já se encontra fundido, tendo ultrapassado sua temperatura de trabalho esperado, até 50°C.

5.6 Tração

Os gráficos que são mostrados nas figuras a seguir representam a mediana dos dados, ou seja, dentre os seis ensaios realizados o que apresentou visualmente o comportamento central. As Figuras 39, 40 e 41 mostram os ensaios de tração para as amostras das configurações feitas a partir da farinha de madeira da empresa Pinhopó para as configurações de 7%, 10% e 13% em massa nas granulometrias de mesh 80, 100 e 150, com a farinha de madeira não seca.

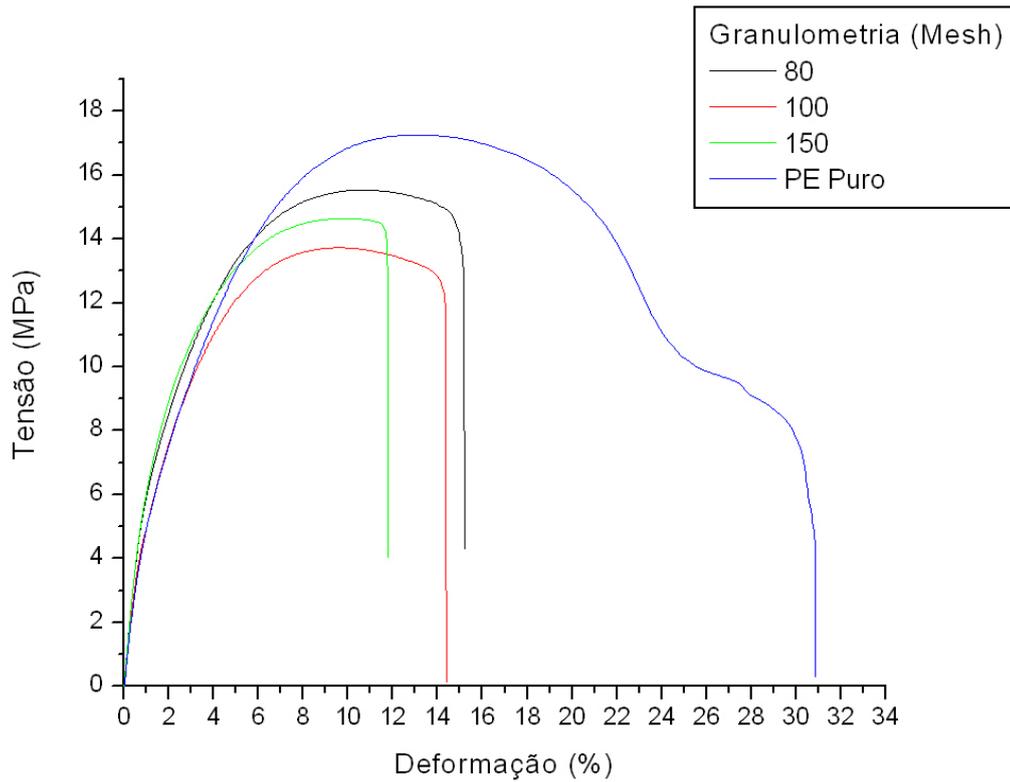


Figura 39: Ensaio de tração para a amostra com carga em 7% em massa e úmida

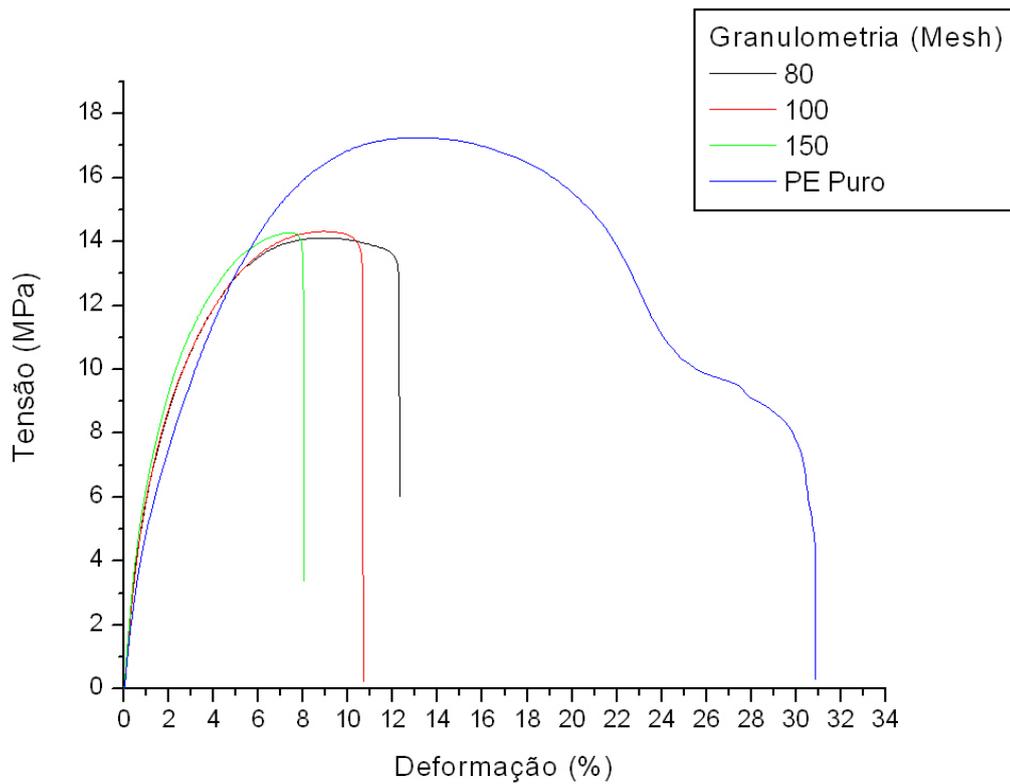


Figura 40: Ensaio de tração para a amostra com carga em 10% em massa e úmida

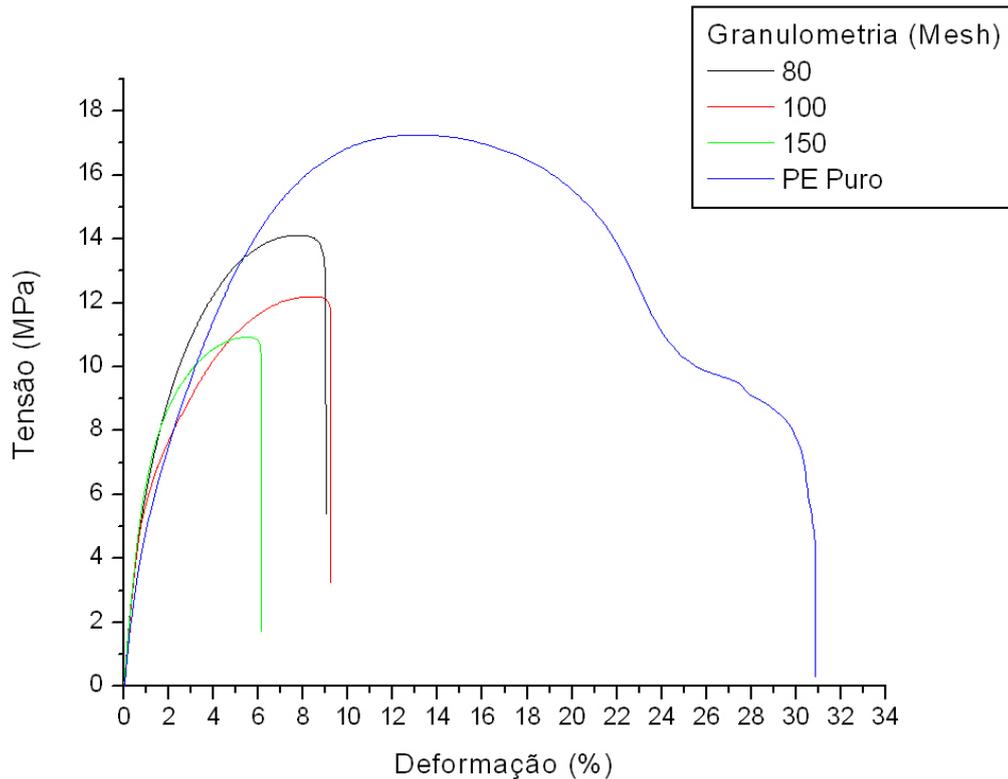


Figura 41: Ensaio de tração para a amostra com carga em 13% em massa e úmida

Os gráficos indicam uma perda significativa na deformação total obtida entre as amostras carregadas úmidas e a amostra referência de PE puro. Tal resultado é consequência da baixa adesão entre matriz e reforço, que se torna mais evidente nas amostras feitas com farinha de madeira não previamente seca (i.e. úmida). Esta baixa adesão encurta a etapa de deformação plástica do material que acaba se descolando (matriz e reforço) já que estão unidas por ligações secundárias mais fracas que as existentes somente entre as moléculas da cadeia da matriz de PE, pelo caráter hidrofílico da água e hidrofóbico do termoplástico. Por isso, as resistências máximas à tração ficam abaixo da amostra de referência. Mostra-se então a importância da etapa de secagem ressaltada por Correa (2003), e realizada nas composições dos gráficos das Figuras 42, 43 e 44.

As Figuras 42, 43 e 44 mostram os ensaios de tração para as amostras das configurações feitas a partir da farinha de madeira da empresa Pinhopó para as configurações de 7%, 10% e 13% em massa e nas granulometrias de mesh 80, 100 e 150, com a farinha de madeira previamente seca.

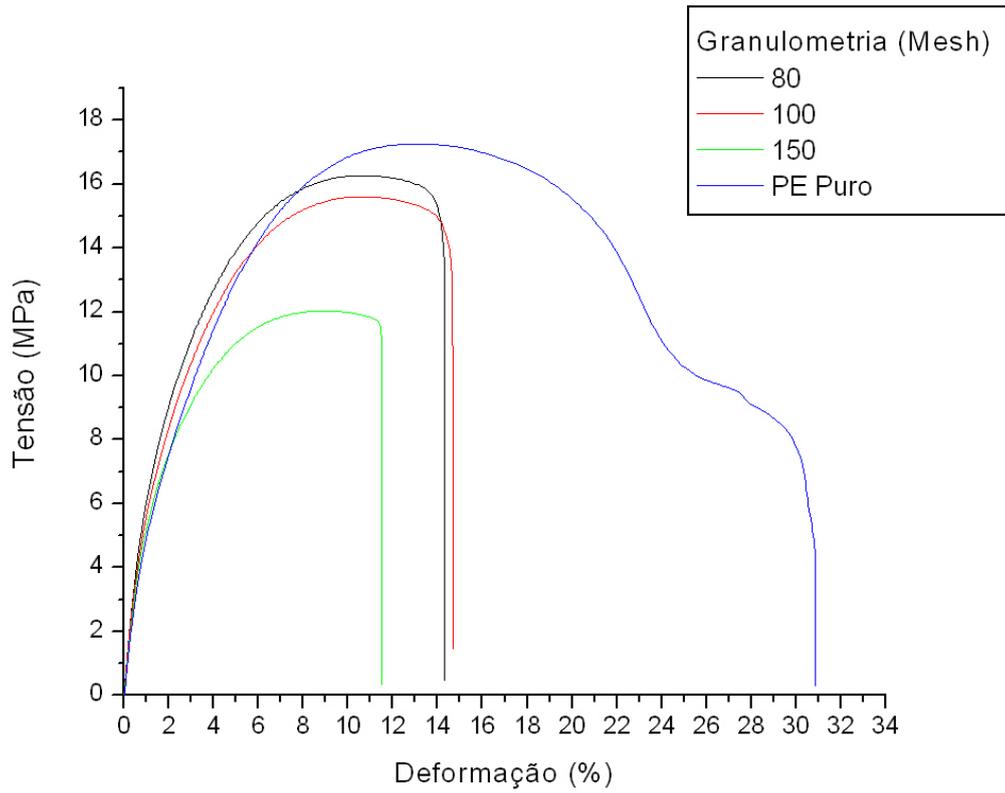


Figura 42: Ensaio de tração para a amostra com carga em 7% em massa e seca

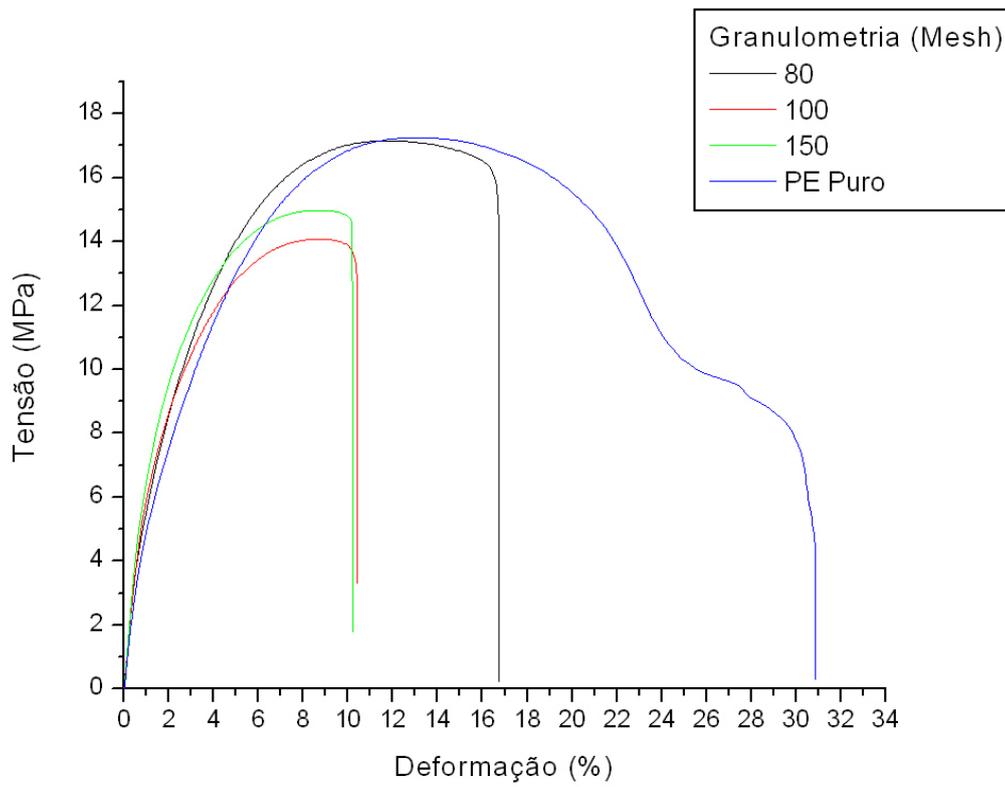


Figura 43: Ensaio de tração para a amostra com carga em 10% em massa e seca

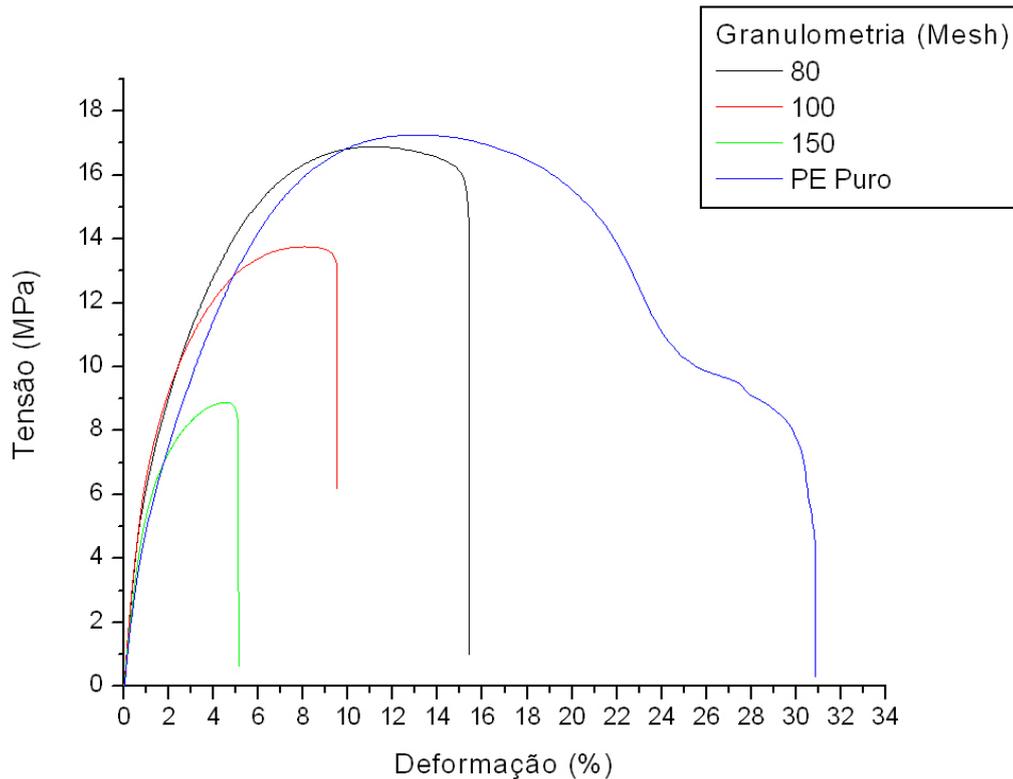


Figura 44: Ensaio de tração para a amostra com carga em 13% em massa e seca

Os gráficos para as composições das amostras secas mostram, principalmente para composições com maior massa de reforço, um aumento na zona de deformação plástica, além de tensões máximas mais próximas das tensões suportadas pela amostra referência de PE puro. Mesmo assim, é indicado o uso do acoplamento químico, reforçando as fracas ligações secundárias entre as cadeias do termoplástico e da farinha de madeira através das poliolefinas maleicas e os isocianatos como sugerem Cui et al., 2008; Kim et al, 2006 e Bledzki e Gassan,1999.

Quanto ao percentual de carga usado, as amostras com maior quantidade de carga seca (10% e 13%) apresentaram os melhores resultados no ensaio de tração, atingindo além de um perfil próximo ao material de referência, PE, apresentaram também, um resistência a tração maior, principalmente na granulometria de partículas maiores (mesh 80). Alguns resultados podem ser melhor observados na Tabela 16.

Tabela 16: Dados médios obtidos no ensaio de tração para as composições com farinha de madeira da Pinhopó

Carga			Tensão na Força Máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação na Ruptura
7%	Mesh 80	Úmido	15,5±0,3	13,5±0,4	804±10	13,9±1,6%
7%	Mesh 80	Seco	16,0±1,7	13,8±1,7	836±78	15,0±2,6%
7%	Mesh 100	Úmido	14,9±0,7	13,2±1,0	771±39	15,0±1,7%
7%	Mesh 100	Seco	15,0±0,6	13,1±0,6	747±36	14,5±1,1%
7%	Mesh 150	Úmido	14,8±0,7	13,9±0,6	854±29	11,9±1,6%
7%	Mesh 150	Seco	12,9±0,6	12,1±0,6	748±39	11,3±0,7%
10%	Mesh 80	Úmido	14,0±0,5	12,9±0,6	856±28	10,7±1,2%
10%	Mesh 80	Seco	16,5±0,9	14,6±0,8	800±54	16,4±2,4%
10%	Mesh 100	Úmido	14,5±0,3	13,2±0,4	827±10	11,2±0,8%
10%	Mesh 100	Seco	14,2±0,3	13,1±0,2	827±32	10,8±1,3%
10%	Mesh 150	Úmido	13,1±1,2	12,6±1,1	867±42	8,1±0,8%
10%	Mesh 150	Seco	14,0±0,8	13,4±1,0	895±20	9,5±1,3%
13%	Mesh 80	Úmido	13,6±0,4	12,6±0,3	861±45	9,1±0,5%
13%	Mesh 80	Seco	16,6±0,9	14,6±0,8	837±63	14,5±1,7%
13%	Mesh 100	Úmido	12,0±0,6	11,4±0,6	799±51	9,2±1,1%
13%	Mesh 100	Seco	13,4±0,9	12,7±0,8	896±24	9,3±1,2%
13%	Mesh 150	Úmido	10,1±1,7	9,7±1,8	839±103	5,5±0,8%
13%	Mesh 150	Seco	8,3±0,7	7,8±0,6	701±55	4,7±0,5%
PE	Puro		16,4±1,1	15,0±1,6	650±37	35,0±7,2%

Comparando a tensão na força máxima, apenas as amostras com 10% e 13% de carga em massa e feitas com pó de granulometria mesh 80 foram maiores que a amostra de referência. Apresentam estas amostra também o valor de tensão de ruptura mais próximo do que o da referência. Outro fator esperado e importante é o aumento no módulo de elasticidade ocorrido em todas as amostras feitas, que pode ser útil em aplicações em que o material necessite maior rigidez.

Foi realizado também o ensaio de tração para as três amostras feitas com o pó coletado na própria empresa e separado nas faixas granulométricas já citadas. A Figura 45 mostra o resultado deste ensaio. Como o material coletado na empresa não foi seco antes de ser processado, ficando o seu gráfico comparável ao do material com a farinha de madeira da Pinhopó úmido com 10% de carga.

Tabela 17: Dados médios obtidos no ensaio de tração para as composições com farinha de madeira coletada na empresa

Carga	Tensão na Força Máxima (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Deformação na Ruptura
10% Mesh 65	13,4±1,3	12,7±1,2	861±76	10,5±1,7%
10% Mesh 100	14,6±1,7	13,8±1,7	966±49	10,6±1,1%
10% Mesh > 100	10,9±0,7	10,3±0,7	694±58	10,4±1,4%
PE Puro	16,4±1,1	15,0±1,6	650±37	35,0±7,2%

Comparando os dados fornecidos pelo fabricante da resina, constantes no anexo 1, e os valores obtido em ensaio para o PE puro na Tabela 16, vê-se que o material processado na empresa, mesmo puro não obtêm os valores de Tensão na Ruptura indicados pelo fabricante (24 MPa), ficando próximos na Tensão de escoamento e no alongamento no escoamento ou na Força máxima (17 MPa indicado pelo fabricante contra 16,39 MPa medido e 16% indicado pelo fabricante e 13,1% medido). O alongamento na ruptura também foi bem diferente, aproximadamente 35% medido contra um valor superior a 1000% indicado pelo fabricante. As diferenças no alongamento na ruptura e da tensão na porção elástica, podem ser atribuídas a diferença de velocidade no ensaio, de 50 mm/min, contra 5 mm/min usado pelo fabricante, porém servem de comparação entre o material puro ensaiado e os carregados.

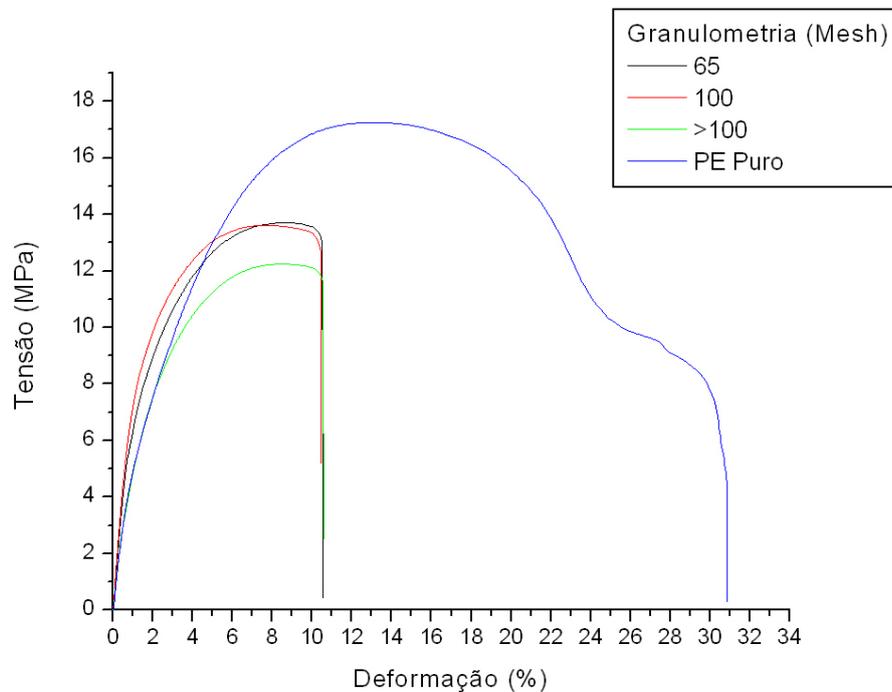


Figura 45: Ensaio de tração para as amostra com carga em 10% em massa da farinha de madeira coletada na empresa.

5.7 Aspecto Visual

A avaliação visual das peças é um critério que, apesar de ser mais subjetivo que outras análises, é um dos mais importantes para a aprovação do produto. Este aspecto além de ser um possível indicativo de alteração nas propriedades do produto, viabiliza a sua comercialização, pois os clientes procuram peças sem defeitos.

As amostras produzidas podem ser vistas nas Figuras 46 e 47.



Figura 46: Amostras feitas com farinha de madeira úmida e avaliadas quanto ao aspecto visual



Figura 47: Amostras feitas com farinha de madeira seca e avaliadas quanto ao aspecto visual

A avaliação visual constatou dificuldades de heterogeneidade de dispersão de carga em todas as amostras com granulometria menor (mesh 150), sendo que nas amostras com carga de 13% em massa e granulometria menor (mesh 150) foi constatada também uma heterogeneidade de cor. Problemas de moldagem, formação de bolhas ou

grumos não foram constatadas. Um menor brilho foi visto nas amostras de maior carga, 13%, principalmente se carregadas com partículas pequenas. No geral, as amostras feitas com farinha de madeira úmida e seca apresentaram o mesmo aspecto visual e as amostras visualmente mais indicadas foram as carregadas com 7% ou 10% de partículas de mesh 80 ou mesh 100.

Para se ter uma idéia da dispersão da carga nas amostras foi avaliada também, neste primeiro momento, a face interna das peças. Os grãos maiores também foram mais visíveis neste caso, onde se encontram mais abundantes. A distribuição foi homogênea na maioria das amostras, seguindo o padrão da face externa. O aspecto visual pode ser observado na Figura 48.

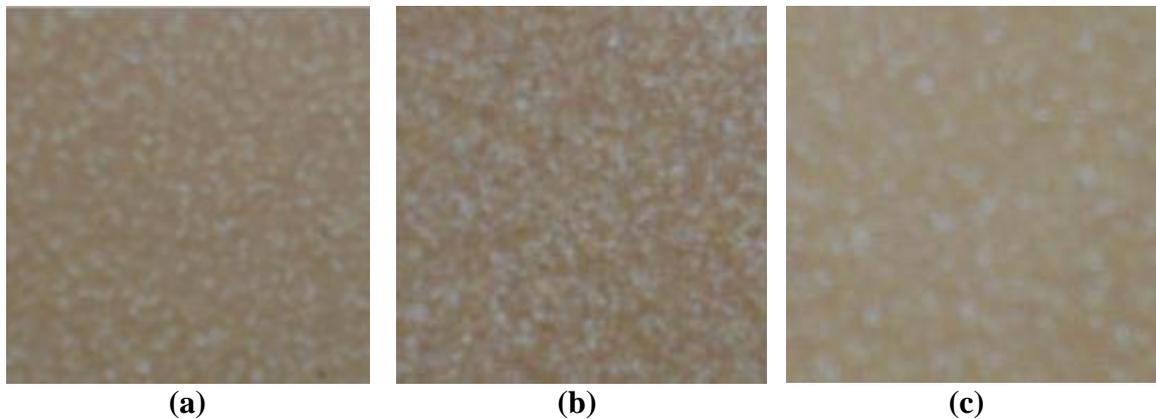


Figura 48: Dispersão da carga vista pela superfície interna da peça, peça processa com 10% de carga de farinha de madeira da Pinhopó previamente seca. Com granulometria de: (a)mesh 80; (b) mesh 100; (c)mesh 150

6 CONCLUSÕES

O material produzido e analisado apresentou-se viável em algumas das composições testadas. O ensaio de tração indicou que o perfil da curva para todos segue o do material puro usado de referencia, tendo a composição feita com 10% em massa de carga de farinha de madeira previamente seca e partículas maiores (mesh 80) apresentou a maior deformação na ruptura, sendo no conjunto mais similar ao material puro usado de referencia. A etapa de secagem da farinha de madeira se mostrou imprescindível para a obtenção de uma maior resistência mecânica. Do ponto de vista mecânico, considerando só as tensões suportadas a composição mais indicada é aquela com farinha de madeira seca, em carregamentos que podem ir de 10% à 13% (como já dito se perdendo em deformação plástica) porém vale lembrar que quando a peça já está deformada plasticamente normalmente já não apresenta condições de uso.

A densidade apresentou divergência com o esperado pela lei das misturas, à redução da densidade do material reforçado pela menor densidade da carga. A absorção de água se mostrou baixa em quase todas as composições, excedendo as de carga 13% com partículas pequenas de reforço (mesh 100 e mesh 150), a secagem prévia da farinha de madeira não parece ter afetado a absorção de água, que depende mais das partículas não completamente encapsuladas na superfície. Cabe ressaltar que a face interna (mais rugosa e rica em farinha de madeira), que ficou imersa no ensaio, não é submetida a intempéries na maioria das peças fabricadas pelo processo de moldagem rotacional, o que certamente diminuiria ainda mais a absorção de água destas peças.

A análise visual excluiu as configurações que apresentam maior heterogeneidade de dispersão da carga de menores partículas (mesh 150) e maior teor de carga em massa (13%). As análises térmicas confirmaram o já visto nas referências e mostraram o aumento da cristalização para materiais reforçados, sem alteração dos pontos de fusão e cristalização. A estabilidade térmica mostra uma perda maior em temperaturas menores (correspondente à temperatura de degradação do reforço), porém acima da temperatura de trabalho do material.

As análises feitas com o pó da Pinhopó e com o pó coletado na empresa se mostraram análogas. Com todo este cenário, o material mais indicado para a produção de peças reforçadas é o carregado com 10% em massa de farinha de madeira previamente seca e partículas maiores (mesh 80). A produção fica facilitada com partículas maiores, uma vez que basta peneirar o pó mais grosseiro e uma maior parte de

matéria-prima é aproveitada (como se viu na granulometria a maior parte em massa do pó é de partículas grandes) na moagem realizada.

E para finalizar cabe lembrar algumas das vantagens em se usar material reforçado vistas em referências e durante o trabalho pode-se citar um menor encolhimento da peça (apesar da maior cristalinidade da matriz os reforços restringem alterações dimensionais), uma maior rigidez, que dependendo da aplicação pode ou não ser desejado, e uma maior resistência à fotodegradação, pela absorção de radiação das fibras de madeira, não deixando a radiação atingir somente a matriz, mais sensível. Tudo isso pode ser citado além das vantagens ambientais de reaproveitamento de descartes e da vantagem competitiva do aspecto estético diferenciado.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Dentre as sugestões para trabalhos futuros está o uso de agentes de acoplamento, melhorando a adesão entre matriz e reforço. Talvez assim seja possível carregar mais em massa a matriz, se valendo da vantagem econômica deste material.

O uso de material previamente misturado em extrusora e depois micronizado para a alimentação da modelagem rotacional também seria interessante como forma de tentar aumentar a homogeneidade e dispersão do reforço, principalmente em concentrações mais altas.

A realização de testes de fotodegradação poderia comprovar um diferencial interessante de cargas vegetais resolvendo um dos maiores problemas do PE que é a fragilização por absorção de UV. Tais testes estão inclusive sendo realizados na empresa onde foram produzidas as amostras, deixando o material sujeito a intempéries para posterior análise.

Análises morfológicas poderiam ajudar a verificar a cristalização e como ela ocorre para diferentes granulometrias de pó de farinha de madeira usado de reforço além de verificar a adesão entre as fases.

A densidade do material poderia ser re-avaliada pelo método de picnometria, a fim de comprovar os resultados obtidos pelo princípio de Arquimedes. E por fim o uso de outras cargas deve ser testado, já que o acoplamento pode ser diferente em virtude da composição do reforço vegetal (mais ou menos rico em celulose ou lignina). Uma das sugestões é o pó de MDF também gerado nos processo de corte e lixamento de tábuas aglomeradas que já foi preliminarmente testado (Figura 49).



Figura 49: Balanços feitos com PE carregado com farinha de madeira (carga de Pinus a esquerda e MDF a direita)

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adhikary, K.B.; Pang, S.; Staiger, M. P. *Composites: Part B*, 2008, 39, 807–815 **Dimensional stability and mechanical behaviour of wood–plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE)**
2. Anunciação, A.; Irokawa, E. S. F.; Cunha, M. M.R.; Câmara, J. J. 4º Congresso internacional de Pesquisa em Design, Rio de Janeiro, Brasil, 2007 **A aplicação de fibras naturais e resíduos de madeira na indústria automotiva e suas vantagens**
3. Beall, G. L. **Introducción al Moldeo Rotacional** Association of Rotational Molders, 1997
4. Bengtsson, M.; Gatenholm P.; Oksman, K. *Composites Science and Technology*, 2005, 65, 1468–1479 **The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites**
5. Bledzki, A.K.; Gassan, J. *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 221–274, **Composites reinforced with cellulose based fibres.**
6. Callister, W.D.Jr. **MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING An Introduction**, Ed.; John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1991
7. Cantero, G.; Arbelaiz, A.; Mugika, F.; Valea, A.; Mondragon, A. *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 2003, 22 37-50 **Mechanical Behavior of Wood/Polypropylene Composites: Effects of Fibre Treatments and Ageing Processes**
8. Correa C.A.; Fonseca C.N.P.; Neves S.; Razzino C.A.; Hage Jr E. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2003, vol. 13, nº 3, 154-165 **Compósitos Termoplásticos com Madeira**
9. Corrigan, N.; Harkin-Jones, E.; Brown, E.; Coates, P. D.; Crawford, R. J. *Plastics, Rubbers and Composites* 2004 Vol.33 N°1 37-42 **Development of reactive rotational moulding process.**
10. Crameza, M.C.; Oliveira, M.J.; Crawford, R.J. *Polymer Degradation and Stability* 2002, 75, 321–327 **Optimisation of rotational moulding of polyethylene by predicting antioxidant consumption**
11. Crawford R. J.; Throne J. L. **Rotational Molding Technology**. Editora William Andrew Publishing, Norwich, New York, 2002
12. Crawford, R.J. - Edited By **Rotational Moulding Of Plastics** 2nd Edition Research Studies Press/John Wiley & Sons, Tounton, Somerset, England, 1996

13. Cui, Y.; Lee S.; Noruziaan B.; Cheung M.; Tao J. *Composites: Part A* (2008), doi:10.1016/j.compositesa.2007.10.017 **Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials.**
14. Gupta B. S.; Reiniati I.; Laborie M. G. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2007, 302, 388–395 **Surface properties and adhesion of wood fiber reinforced thermoplastic composites.**
15. Habibi, Y.; El-Zawawy, W. K.; Ibrahim, M. M.; Dufresne A. *Composites Science and Technology*,2008 (accepted 4 January 2008) **Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues**
16. Ianakiev, A.; Lim, K. K. *Plastics, Rubber and Composites* 2007, Vol. 36 N° 10, 455-462 **Modelling of rotational moulding process: analysis of process parameters and warpage on cycle times**
17. Jones, R.M. **Mechanics of Composite Materials 2nd Edition**, Ed.Taylon & Francis Inc., 1999
18. Kim J.; Yoon T.; Mun S.; Rhee J.; Lee J. *Bioresource Technology* 2006, 97, 494–499 **Wood–polyethylene composites using ethylene–vinyl alcohol copolymer as adhesion promoter.**
19. Kim S. W.; Oh S., Lee K., *Radiation Physics and Chemistry* 2007, 76,1711–1714 **Variation of mechanical and thermal properties of the thermoplastics reinforced with natural fibers by electron beam processing.**
20. Kuan, H; Huang, J.; Ma, C.M.; Wang, F. *Plastics, Rubber and Composites* 2003, 32 No. 3, 122-126 **Processability,morphology andmechanical properties ofwood flour reinforced high density polyethylene composites**
21. La Mantia, F.P.; Morreale, M. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, 1252–1258 **Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites**
22. Li, B.; He, J. *Polymer Degradation and Stability*,2004, 83, 241–246 **Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE–wood-fibre composites**
23. Liu, S.; Chen, C. *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*,2002, N° 8, Vol. 21, 723-733 **Significance of Processing Parameters on the Warpage of Rotationally Molded Parts**
24. Liu, S.; Chen, Y. *Composites: Part A* 2004, 35, 171–180 **The manufacturing of thermoplastic composite parts by water-assisted injection-molding technology**
25. Liu, S.; Fu, K. *Polymer Testing* 2008, 27, 209–220 **Effect of enhancing fins on the heating/cooling efficiency of rotational molding and the molded product qualities.**

26. Liu, S.; Ho, C. *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 2000, N° 12, Vol. 19, 992-1002 **Warpage in Rotationally Molded Parts**
27. Lobato, F. G. Tese de Mestrado, Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2002, **Efeito da Distância de borda na Resistência de Juntas Mecânicas em Compósitos Laminados**
28. Luisier, A.; Bourban, P.-E.; Manson, J.-A.E. *Composites: Part A* 2003, 34, 583–595 **Reaction injection pultrusion of PA12 composites: process and modeling**
29. Mazumdar, S. K. **Composites manufacturing: materials, product, and process** Ed.; CRC Press LLC, New York, NY, 2002
30. Mendes, L. M.; da Silva, J. R. M.; Trugilho, P. F.; Lima, J. T. *Revista Cerne*, 1999, 5, n°2 **Variação da Densidade da Madeira de *Pinus Oocarpa* Schiede Ex Schltdl. no Sentido Longitudinal dos Caules**
31. Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Taylor & Francis Group, 2005.
32. Nachtigall, S. M.B.; Cerveira, G. S.; Rosa, S. M.L. *Polymer Testing* 2007, 26, 619–628 **New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites**
33. Ning H. et al. *J Mater Design*, 2008, doi:10.1016/j.matdes.2008.06.066 **Design and development of thermoplastic composite roof door for mass transit bus**.
34. Oliveira, M. J.; Botelho, G. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, 139-146 **Degradation of polyamide 11 in rotational moulding**
35. P. T. Bertuoli, É. Hillig, M. C. Cristani, M. Zeni *Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006 **Propriedades mecânicas de compósitos confeccionados com HDPE e diferentes tipos de serragem de madeira em misturador termocinético**
36. Panthapulakkal, S.; Sain, M. *Composites: Part A* 2007, 38, 1445–1454 **Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties**.
37. Peters, S. T. **Handbook of composites 2nd Edition**. Ed.; Chapman & Hall, London, UK, 1998
38. Rezende M.C.; Botelho, E.C. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2000, vol 10, n° 2, **O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial**
39. Sonmez, F.O.; Akbulut, M. *Composites: Part A*, 2007, 38, 2013–2023 **Process optimization of tape placement for thermoplastic composites**

40. Stark, N.M.; Matuana, L.M. *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 1883-1890 **Characterization of weathered woodeplastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS.**
41. Torres, F.G.; Aragon, C.L. *Polymer Testing*, 2006, 25, 568–577 **Final product testing of rotational moulded natural fibre-reinforced polyethylene**
42. Vaidya, U. K.; Serrano J. C.; Villalobos, A.; Sands J.; Garner J. *Materials and Design* 2008, 29, 305–318. **Design and analysis of a long fiber thermoplastic composite tailcone for a tank gun training round.**
43. Vianna W. L.; Correa C. A.; Razzino C. A. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004, vol. 14, nº 5, 339-348 **Efeitos do Tipo de Poliestireno de Alto Impacto nas Propriedades de Compósitos Termoplásticos com Farinha de Resíduo de Madeira.**
44. Waigaonkar, S.; Babu, B. J. C.; Prabhakaran, R. T. D. *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 2008, Vol. 27, No. 10/2008 1021-1037 **New Approach for Resin Selection in Rotational Molding**
45. Wambua, P.; Ivens, J.; Verpoest, I. *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 1259–1264 **Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?**
46. Yan, W.; Lin, R.J.T.; Bhattacharyya, D. *Composites Science and Technology*, 2006, 66 2080–2088 **Particulate reinforced rotationally moulded polyethylene composites – Mixing methods and mechanical properties**

ANEXO 1



Folha de Dados

Rev. 3 - Janeiro/2008
RD 34U3

Polietileno Linear de Média Densidade RD 34U3

Descrição:

A resina RD 34U3 é um Polietileno Linear de Média Densidade, copolímero de buteno-1, que apresenta excelente processabilidade e bom balanço de rigidez e resistência ao impacto.

Aplicações:

Especialmente desenvolvida para moldagem rotacional de caixas d'água dupla camada, brinquedos e peças com *design* complexo.

Condições de Processamento:

A resina RD 34U3 é indicada para moldagem rotacional, em condições similares aos demais Polietilenos, com fluidez e densidade equivalentes.

Faixa de temperatura recomendada para o forno: 220 a 350 °C.

Aditivos: Estabilização à intempérie UV8 e antioxidantes.

Propriedades de Controle:

	Método ASTM	Unidades	Valores Típicos
Índice de fluidez (190° C/2,16kg)	D-1238	g/10 min	6,0
Densidade	D-1505	g/cm ³	0,935
Temperatura de Fusão	D-3418	°C	124

Propriedades Típicas:

Propriedades de Placa^a

	Método ASTM	Unidades	Valores Típicos
Tensão de Escoamento	D-638	MPa	17
Alongamento no Escoamento	D-638	%	16
Tensão de Ruptura	D-638	MPa	24
Alongamento na Ruptura	D-638	%	>1000
Módulo de Flexão, 1% Secante	D-790 Procedimento B	MPa	520
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental 10% Igepal 100% Ígepal	D-1693 Condição B	h/F50	35 350
Temperatura de Deflexão @ 455 KPa @ 1820 KPa	D-648	°C	55 39
Resistência ao Impacto em Placa @ -29°C Energia na Força Máxima Energia na Falha	D-3763	J	7,7 11,7

(a) Placa moldada por compressão pelo método ASTM D-1928, procedimento C.

Observações Finais:

1. A resina RD-34 U3® atende à regulamentação 21CFR, seção 177.1520 do F.D.A. dos Estados Unidos da América, intitulada "Polímeros Olefinicos", vigente na data de publicação desta especificação.
2. Esta resina possui certificado de análise de orientação pelo Instituto Adolfo Lutz para contato com alimentos.
3. A Braskem reserva-se o direito de alterar ou interromper a produção de qualquer um dos materiais descritos, a qualquer tempo.
4. As informações aqui contidas cancelam as anteriormente emitidas para este produto.
5. Para qualquer aplicação diferente das especificadas neste catálogo de produto, a equipe técnica da Braskem deverá ser previamente consultada.
6. As resinas Braskem não contêm aditivos compostos por metais ou outras substâncias que tenham o objetivo de promover oxidação-degradação. Tais aditivos e a decomposição e fragmentação de resinas causada pela ação de oxidação-degradação, podem contaminar o meio ambiente, prejudicar o desempenho da embalagem e ainda aumentar o potencial de migração de componentes da embalagem para alimentos, comprometendo a aprovação da resina com relação aos requisitos da Resolução 105/99 da ANVISA. Sua utilização, em conjunto com resinas Braskem, implica perda imediata das garantias de desempenho descritas neste documento.
7. A Braskem não recomenda o uso desse produto para fabricação de embalagens, peças ou qualquer outro tipo de produto, que será utilizado para o armazenamento ou contato com soluções parenterais ou que terá qualquer tipo de contato interno com o corpo humano.