

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

**ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DA MATRIZ POLIOLEFÍNICA EM
COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS A PARTIR DE RESÍDUOS PÓS-USO**

André Luís Catto

Dissertação para Obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2012

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

**ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DA MATRIZ POLIOLEFÍNICA EM
COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS A PARTIR DE RESÍDUOS PÓS-USO**

André Luís Catto
Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre
2012

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

Orientador: Prof^a Dr^a Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sandro Donnini Mancini - UNESP

Prof^a. Dr^a. Sônia Marlí Bohrz Nachtigall - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira - UFRGS

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que elas acontecem.

Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis...”

DEDICATÓRIA

À meus pais, meus irmãos e a todos
os amigos que estiveram sempre comigo.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que me deu saúde e força para vencer mais esta etapa em minha caminhada de vida.

A todas as pessoas que contribuíram de certa forma, direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

A prof^a. Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana pela orientação, dedicação, estímulo, confiança, paciência, convivência amiga e pelo apoio e incentivo nas horas difíceis na realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, em especial aos da sala 121, Laís, André Garay, Cris Becker, Felipe Horlle, Maurício, Felipe Luz e Álvaro, pelo apoio, ajuda, companheirismo e alegre convivência. A Bruna, Micheli, Gabriela, Ana e Juliano pelo apoio e realização de várias análises.

Ao Bruno Vicari, pela grande ajuda que prestou na realização do meu trabalho.

A todos os professores que convivi e de quem fui aluno, em especial aos professores do LAPOL Maria Madalena, Sandro Amico e Carlos Ferreira.

Ao grupo do LABIOMAT, em especial ao Professor Luis Alberto e ao colega Douglas, pela disponibilização e auxílio na utilização da mini-injetora. Ao professor Hugo pela disponibilização dos equipamentos de moagem do LACOR, à professora Annelise Kopp Alves pela utilização do goniômetro no LACER e à professora Raquel Mauller e em especial à colega Simone pela disponibilização da mini-injetora do Instituto de Química da UFRGS.

À CAPES pela bolsa e ao CNPq pelo apoio financeiro na realização deste trabalho.

Ao colega do LAPOL José Manoel, pela sua amizade e ajuda em infinitas ocasiões e pelas conversas nos momentos de descontração.

À colega Elaine, pela amizade e companheirismo nos estudos e no dia-a-dia.

Um agradecimento mais que especial para a amiga Vanda Ribeiro, pelo grande apoio na realização dos ensaios de tração e pela amostra de polipropileno concedida para a realização deste estudo, e acima de tudo, pelos bons momentos de amizade, estudo, descontração e companheirismo.

A todos os amigos e colegas das empresas em que trabalhei e que me auxiliaram de alguma forma a chegar até aqui.

E por fim, principalmente a meu pai Irineu, minha mãe Loimi, e a meus irmãos Luis Carlos e Maurício, por todos os momentos em minha vida, incentivo em momentos difíceis e pelo amor compartilhado.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Trabalhos Apresentados e Publicados em Anais de Congressos

- Catto, A.L.; Santana, R.M.C. “Influência do Tipo de Agente de Acoplamento em Compósitos Termoplásticos de PEAD Reciclado com Pó de Eucalipto” – CBPol – 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP, Brasil – 2011.
- Catto, A.L.; Santana, R.M.C. “Madeira Plástica de PEAD Reciclado com Pó de Eucalipto: Influência do Agente Compatibilizante no Desempenho Mecânico e Estabilidade ao Intemperismo Úmido” – XIX Jornadas de Jóvenes Investigadores Asociacion de Universidades Grupo Montevideo (AUGM), Ciudad del Este, Paraguai, 2011.
- Catto, A.L.; Santana, R.M.C. “Evaluation of Coupling Agent in Load/ Matrix Interaction: Mechanical and Morphological Properties” - IX Simpósio Argentino de Polímeros - SAP 2011, Bahía Blanca, Argentina, 2011.
- Catto, A.L.; Santana, R.M.C. “Evaluation of Physical Properties of Composites of HDPE and Recycled Eucalyptus Powder with Different Compatibilizing Agents” - IX Simpósio Argentino de Polímeros - SAP 2011, Bahía Blanca, Argentina, 2011.

Sumário

Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas.....	xv
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xvi
Resumo.....	xviii
Abstract.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Problemática dos Resíduos Plásticos.....	3
2.2. Reciclagem de Termoplásticos.....	6
2.2.1. Coleta e separação.....	6
2.2.2. Reciclagem.....	7
2.3. Poliolefinas.....	8
2.3.1. Polietilenos.....	8
2.3.2. Polipropileno.....	11
2.4. A Madeira: Indústria e Resíduos.....	12
2.4.1. Características da Madeira.....	13
2.4.1.1. A Origem da Madeira.....	13
2.4.2. Componentes da Madeira.....	13
2.4.2.1. Composição Química da Madeira.....	13
2.4.3. Substâncias Macromoleculares.....	14
2.4.3.1. Celulose.....	14
2.4.3.2. Polioses (Hemiceluloses).....	16
2.4.3.3. Lignina.....	16
2.4.3.4. Substâncias Poliméricas Secundárias.....	17
2.5. Compósitos Poliméricos.....	18
2.5.1. Uso de Fibras Naturais.....	19
2.6. Origem e Desenvolvimento da Madeira Plástica.....	21
2.6.1. Avanços Tecnológicos no Processamento de WPC's.....	25
2.6.2. Estudo da Compatibilização de Compósitos Termoplásticos com Madeira....	26
2.6.3. Estudo da Molhabilidade e Energia Superficial dos Compósitos.....	29
3. OBJETIVOS.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1. Etapa 1: Seleção do Agente Compatibilizante.....	34
4.1.2. Metodologia.....	34
4.1.2.1. Seleção e Preparação das Amostras.....	34
4.1.2.2. Processamento.....	36
4.2. Etapa 2: Determinação da Concentração Ótima de Agente Compatibilizante	36
4.2.1. Materiais.....	36
4.2.2. Metodologia.....	37
4.2.2.1. Seleção e Preparação das Amostras.....	37
4.2.2.2. Processamento.....	38
4.3. Etapa 3: Blendas de PEAD-PP com Teor e Agente Compatibilizante Selecionado.....	38

4.3.1. Materiais.....	38
4.3.2. Metodologia.....	39
4.3.2.1. Seleção e Preparação das Amostras.....	39
4.3.2.2. Processamento.....	40
4.4. Caracterização.....	41
4.4.1. Ensaios Físicos.....	41
4.4.1.1. Densidade.....	41
4.4.1.2. Teor de Vazios.....	41
4.4.1.3. Absorção de Água.....	42
4.4.1.4. Ângulo de Contato.....	42
4.4.1.5. Tensão Superficial.....	42
4.4.1.6. Distribuição de Tamanho de Partícula por Difração a Laser.....	43
4.4.1.7. BET.....	43
4.4.2. Ensaios Mecânicos.....	43
4.4.2.1. Ensaio de Tração.....	43
4.4.2.2. Ensaio de Flexão.....	43
4.4.2.3. Resistência ao Impacto.....	44
4.4.2.4. Dureza.....	44
4.4.3. Ensaios Químicos.....	45
4.4.3.1. FTIR-ATR.....	45
4.4.4. Ensaios Térmicos.....	45
4.4.4.1. TGA.....	45
4.4.4.2. DSC.....	46
4.4.5. Ensaios Reológicos.....	46
4.4.5.1. Índice de Fluides.....	46
4.4.5.2. Reometria Capilar.....	46
4.4.6. Ensaios Morfológicos.....	46
4.4.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1. Propriedades Físicas dos Materiais Utilizados.....	48
5.2. Seleção do Agente Compatibilizante.....	49
5.2.1 Propriedades Físicas.....	49
5.2.1.1. Densidade e Teor de Vazios.....	49
5.2.1.2. Absorção de Água.....	52
5.2.2. Propriedades Mecânicas.....	54
5.2.2.1. Ensaio de Tração.....	54
5.2.2.2. Resistência ao Impacto.....	57
5.2.2.3. Dureza.....	57
5.2.2.4. Morfologia.....	58
5.3. Determinação da Concentração de Agente Compatibilizante.....	60
5.3.1. Propriedades Físicas.....	60
5.3.1.1. Ângulo de Contato.....	60
5.3.1.2. Tensão Superficial.....	63
5.3.2. Propriedades Mecânicas.....	63
5.3.2.1. Ensaio de Tração.....	63
5.3.3. Propriedades Térmicas.....	65

5.3.3.1. DSC.....	65
5.4. Blendas de PEAD-PP com Teor e Agente Compatibilizante Selecionado.....	68
5.4.1. Propriedades Físicas.....	68
5.4.1.1. Densidade e Teor de Vazios.....	68
5.4.1.2. Absorção de Água.....	72
5.4.1.3. Ângulo de Contato.....	73
5.4.1.4. Tensão Superficial.....	74
5.4.2. Propriedades Químicas.....	77
5.4.2.1. FTIR-ATR.....	77
5.4.3. Propriedades Mecânicas.....	80
5.4.3.1. Ensaio de Tração.....	80
5.4.3.2. Resistência ao Impacto.....	83
5.4.3.3. Dureza.....	84
5.4.3.4. Ensaio de Flexão.....	85
5.4.4. Propriedades Térmicas.....	87
5.4.4.1. TGA.....	87
5.4.4.2. DSC.....	92
5.4.5. Propriedades Reológicas.....	94
5.4.5.1. Índice de Fluidez.....	94
5.4.5.2. Reometria Capilar.....	95
5.4.6. Propriedades Morfológicas.....	97
5.4.6.1. MEV.....	97
6. CONCLUSÕES.....	103
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	104
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
9. ANEXOS.....	115

Índice de Figuras

Figura 1. Composição mássica dos resíduos sólidos urbanos em sistemas de coleta seletiva no Brasil (CEMPRE).....	03
Figura 2. Consumo aproximado de resinas termoplásticas em 2010 (ABIPLAST).....	04
Figura 3: Consumo per capita de transformados plásticos Kg/Hab.....	05
Figura 4: Simbologia para materiais poliméricos.....	06
Figura 5. Reação de polimerização do eteno.....	09
Figura 6. Estrutura das cadeias dos homo e copolímeros de PE.....	09
Figura 7. Representação da cadeia linear do PEAD.....	10
Figura 8. Reação de Polimerização do propeno.....	11
Figura 9. Estrutura química do PP: a) isotático; b) sindiotático; e c) atático.....	11
Figura 10. Componentes da Madeira.....	14
Figura 11. Estrutura química da celulose.....	14
Figura 12. Ilustração esquemática da interação das moléculas de celulose.....	15
Figura 13. Ilustração esquemática das posições onde podem se formar pontes de Hidrogênio nas moléculas de celulose.....	15
Figura 14. Ligações das polioses (hemiceluloses) com celulose (microfibrilas).....	16
Figura 15. Estrutura química da lignina.....	17
Figura 16. Representação esquemática das curvas de tensão-deformação para polímeros....	21
Figura 17. Exemplos de aplicações da madeira plástica.....	24
Figura 18. Estrutura química do anidrido maleico (a) e do PPgAM (b).....	27
Figura 19. Mecanismo de acoplamento entre a fibra vegetal e o PPgAM.....	27
Figura 20. Estrutura química do acrilato de metila (a) e do ionômero de sódio do copolímero de etileno ácido metacrílico (b).....	28
Figura 21. Esquema representativo entre as tensões superficiais e o ângulo (θ) entre um gota e a superfície.....	30
Figura 22. Fluxograma dos materiais e da metodologia utilizada de acordo com as 3 etapas realizadas no trabalho.....	33
Figura 23. Embalagens de PEAD de produtos de limpeza pós consumo após a limpeza (a) e na forma de flakes após a moagem (b).....	35
Figura 24. Resíduos de Eucalipto (EU) antes da separação granulométrica (a) e após serem peneirados (granulometria. entre 250 e 500 μm) (b).....	35
Figura 25. Imagem das tampas de garrafa com o liner interno e dos resíduos de PP das tampas de garrafa em forma de flakes.....	39
Figura 26. Representação do ensaio de impacto Izod.....	44
Figura 27. Distribuição granulométrica das partículas de EU.....	49
Figura 28. PEAD, EU e seus compósitos após a extrusão.....	50
Figura 29. Teor de Vazios dos Compósitos Extrusados.....	50
Figura 30. PEAD e seus compósitos após a injeção.....	51
Figura 31. Teor de Vazios dos Compósitos Injetados.....	51
Figura 32. Mecanismo de acoplamento entre a fibra vegetal e o PEAD com AC.....	52
Figura 33. Seguimento da absorção de água dos compósitos em função do tempo de imersão.....	53
Figura 34. Resultados de tensão e deformação na ruptura de compósitos com e sem AC.....	54
Figura 35. Reação do material lignocelulósico e o agente compatibilizante (interação das	

pontes de hidrogênio da celulose com a PEgAM).....	55
Figura 36. Mecanismo de adesão entre o material lignocelulósico compatibilizado e a matriz polimérica.....	55
Figura 37. Energia de absorção ao impacto dos compósitos de matriz PEAD.....	57
Figura 38. Dureza dos compósitos termoplásticos de matriz PEAD.....	58
Figura 39. Micrografia da superfície de fratura dos compósitos (a) PEAD/EU e (b) PEAD/EU/PegAM.....	59
Figura 40. Micrografia da superfície de fratura dos compósitos (a) PEAD/EU/PEgAcrM e (b).PEAD/EU/PEgSU.....	60
Figura 41. Ângulo de Contato da superfície das amostras com água.....	60
Figura 42. Ângulo de Contato da superfície das amostras em di-iodometano.....	61
Figura 43. Imagem do ângulo de contato com a superfície da amostra de PEAD em água.....	62
Figura 44. Imagem do ângulo de contato com a superfície do PEAD-AM 3% em água.....	62
Figura 45. Tensão superficial do PEAD e seus compósitos.....	63
Figura 46. Resistência à Tração na ruptura do PEAD, das matrizes de PEAD funcionalizadas com diferentes teores de AC e dos compósitos de PEAD-EU compatibilizados.....	64
Figura 47. Módulo de Elasticidade das amostras de PEAD, das matrizes de PEAD funcionalizadas e dos compósitos.....	65
Figura 48. Comparativo entre as curvas de DSC do primeiro aquecimento das amostras de PEAD com e sem AC.....	66
Figura 49. Comparativo entre as curvas de DSC do segundo aquecimento das amostras de PEAD com e sem AC.....	66
Figura 50. Densidade dos compósitos extrusados com e sem AC.....	69
Figura 51. Teor de vazios dos compósitos extrusados com e sem AC.....	70
Figura 52. Densidade dos polímeros extrudados (a) e injetados (b).....	70
Figura 53. Densidade dos Compósitos injetados com e sem AC.....	71
Figura 54. Teor de Vazios dos compósitos injetados.....	71
Figura 55. Seguimento da absorção de água dos polímeros e compósitos.....	72
Figura 56. Ângulo de Contato dos polímeros e compósitos em água.....	74
Figura 57. Ângulo de contato dos polímeros e compósitos em di-iodometano.....	74
Figura 58. Representação da gota de água sobre a superfície do compósito PP80-PEAD20-EU indicando seu ângulo de contato.....	75
Figura 59. Representação da gota de água sobre a superfície do compósito PP80-PEAD20-EU-AC indicando seu ângulo de contato.....	75
Figura 60. Tensão superficial dos compósitos.....	76
Figura 61. Tensão superficial dos polímeros.....	76
Figura 62. Espectro de FTIR da fibra de eucalipto moída medido por transmitância em pastilha de KBr.....	77
Figura 63. Espectro de FTIR do PEAD pós-consumo moído medido por transmitância em pastilha de KBr.....	78
Figura 64. Espectro de FTIR do PP pós-consumo moído medido por transmitância em pastilha de KBr.....	78
Figura 65. Estrutura química do EVA (copolímero de etileno acetato de vinila).....	79
Figura 66. Espectro de FTIR dos compósitos PP80/PEAD20/EU e PP50/PEAD50/EU moídos e medido por transmitância em pastilha de KBr.....	79
Figura 67. Espectro de FTIR do EVA das tampas de garrafa moído medido por transmitância	

em pastilha de KBr.....	80
Figura 68. Curvas de Tensão x Deformação dos compósitos de matriz PP, PEAD, PP-PEAD sem e com AC.....	81
Figura 69. Resistência a tração dos compósitos de matriz PP, PEAD e PP-PEAD.....	81
Figura 70. Módulo de elasticidade dos compósitos.....	82
Figura 71. Resistência a tração (a) e módulo de elasticidade (b) dos polímeros.....	83
Figura 72. Energia de absorção ao impacto dos compósitos.....	83
Figura 73. Energia de absorção ao impacto dos polímeros.....	84
Figura 74. Dureza shore D dos compósitos.....	84
Figura 75. Dureza shore D dos polímeros.....	85
Figura 76. Tensão de flexão dos compósitos de PP, PEAD e blendas PP-PEAD.....	86
Figura 77. Módulo de Flexão dos compósitos.....	86
Figura 78. Tensão (a) e módulo de flexão (b) dos polímeros.....	87
Figura 79. Comparação entre a perda de massa x temperatura do PEAD e seus compósitos com e sem AC.....	88
Figura 80. Comparação entre a DTG do PEAD e seus compósitos sem e com AC.....	88
Figura 81. Comparação entre a perda de massa x temperatura do PP e seus compósitos com e sem AC.....	89
Figura 82. Comparação entre a DTG do PP e seus compósitos sem e com AC.....	89
Figura 83. Comparação entre a perda de massa x temperatura dos compósitos provenientes das blendas de PP-PEAD com e sem AC.....	90
Figura 84. Comparação entre a DTG dos compósitos provenientes das blendas de PP-PEAD com e sem AC.....	90
Figura 85. Curva de DSC do PP para o segundo aquecimento.....	93
Figura 86. Curva de DSC do EVA para o primeiro aquecimento e na direita, na parte superior, está o pico para o segundo aquecimento.....	94
Figura 87. Índice de Fluidez do PP, PEAD e seus compósitos.....	95
Figura 88. Viscosidade aparente dos polímeros PP e PEAD pós-consumo.....	96
Figura 89. Viscosidade aparente dos compósitos sem AC.....	96
Figura 90. Viscosidade aparente dos compósitos com AC.....	97
Figura 91. Micrografias da superfície de fratura do compósito PP/EU (a,c) e PP/EU/AC (b,d)..	98
Figura 92. Micrografias da superfície de fratura do compósito PEAD/EU (a,c) e PEAD/EU/AC (b,d).....	99
Figura 93. Micrografias da superfície de fratura do compósito PP80/PEAD20/EU (a,c) e PP80/PEAD20/EU/AC (b,d).....	100
Figura 94. Micrografias da superfície de fratura do compósito PP50/PEAD50/EU (a,c) e PP50/PEAD50/EU/AC (b,d).....	101
Figura 95. Micrografias da superfície de fratura do PP (a) e PEAD (b).....	102
Figura 96. Curvas de DSC do PEAD no primeiro aquecimento.....	115
Figura 97. Curva de DSC do PEAD para o segundo aquecimento.....	115
Figura 98. Curva de DSC do PEAD-AM 1% para o primeiro aquecimento.....	116
Figura 99. Curva de DSC do PEAD-AM 1% para o segundo aquecimento.....	116
Figura 100. Curva de DSC do PEAD-AM 3% para o primeiro aquecimento.....	117
Figura 101. Curva de DSC do PEAD-AM 3% para o segundo aquecimento.....	117
Figura 102. Curva de DSC do PEAD-AM 5% para o primeiro aquecimento.....	118
Figura 103. Curva de DSC do PEAD-AM 5% para o segundo aquecimento.....	118

Figura 104. Curva de DSC do PEAD-AM 7% para o primeiro aquecimento.....	119
Figura 105. Curva de DSC do PEAD-AM 7% para o segundo aquecimento.....	119
Figura 106. Análise termogravimétrica do compósito PEAD/EU.....	120
Figura 107. Análise termogravimétrica do compósito PP/EU.....	120
Figura 108. Análise termogravimétrica do compósito PP80/PEAD20/EU.....	121
Figura 109. Análise termogravimétrica do compósito PP50/PEAD50/EU.....	121
Figura 110. Análise termogravimétrica do compósito PEAD/EU/AC.....	122
Figura 111. Análise termogravimétrica do PP/EU/AC.....	122
Figura 112. Análise termogravimétrica do compósito PP80/PEAD20/EU/AC.....	123
Figura 113. Análise termogravimétrica do compósito PP50/PEAD50/EU/AC.....	123
Figura 114. Análise termogravimétrica do PP.....	124
Figura 115. Análise termogravimétrica do PEAD.....	124
Figura 116. Análise termogravimétrica do EU.....	125
Figura 117. Curva de DSC do PP para o primeiro aquecimento.....	125
Figura 118. Curva de DSC do PEAD para o primeiro aquecimento.....	126
Figura 119. Curva de DSC do PEAD para o segundo aquecimento.....	126
Figura 120. Curva de DSC do EVA para o segundo aquecimento.....	127
Figura 121. Corpos de prova injetados para ensaios mecânicos de tração e resistência ao impacto de um dos compósitos e do PP e PEAD pós-consumo.....	127

Índice de Tabelas

Tabela 1. Características do PE.....	10
Tabela 2. Composição química elementar da madeira.....	13
Tabela 3: Formulações das misturas de materiais para preparação dos compósitos.....	36
Tabela 4: Formulações das misturas de materiais para preparação dos compósitos.....	37
Tabela 5: Formulações das misturas de materiais para preparação dos compósitos.....	40
Tabela 6. Propriedades Físicas das Matérias-Primas.....	48
Tabela 7. Módulo de elasticidade dos compósitos.....	54
Tabela 8. Comportamento térmico das amostras de PEAD com e sem funcionalização.....	67
Tabela 9. Estabilidade térmica dos polímeros e compósitos.....	91
Tabela 10. Comportamento térmico dos polímeros utilizados nos compósitos	92

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABMACO	Associação Brasileira de Materiais Compósitos
ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
AC	agente compatibilizante ou agente de acoplamento
CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem
DSC	calorimetria diferencial de varredura
DTG	derivada da análise termogravimétrica (TGA)
EU	madeira de eucalipto
EVA	copolímero de etileno acetato de vinila
FTIR	infravermelho por transformada de Fourier
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IF	índice de fluidez
KBr	brometo de potássio
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MP	madeira plástica
PEAD	polietileno de alta densidade
PEAD/AM 1%	PEAD + 1% m/m de PEgAM
PEAD/AM 3%	PEAD + 3% m/m de PEgAM
PEAD/AM 5%	PEAD + 5% m/m de PEgAM
PEAD/AM 7%	PEAD + 7% m/m de PEgAM
PEAD/EU	compósito de PEAD + madeira de eucalipto
PEAD/EU/AC	compósito de PEAD+ madeira de eucalipto+ agente compatibilizante
PEAD/EU/PEgAcrM	compósito de PEAD+ madeira de eucalipto+ PEgAcrM
PEAD/EU/PEgAM	compósito de PEAD+ madeira de eucalipto+ PEgAM
PEAD/EU/PEgSU	compósito de PEAD+ madeira de eucalipto+ PEgSU
PEgAcrM	polietileno graftizado com acrilato de metila
PEgAM	polietileno graftizado com anidrido maleico
PEgSU	polietileno graftizado com surlyn
PP	polipropileno
PP/EU	compósito de PP+ madeira de eucalipto
PP/EU/AC	compósito de PP+ madeira de eucalipto+ agente compatibilizante
PP50/PEAD50/EU	compósito com 50% de PP+50% de PEAD+ madeira de eucalipto
PP50/PEAD50/EU/AC	compósito com 50% de PP+50% de PEAD+ madeira eucalipto+ AC
PP80/PEAD20/EU	compósito com 80% de PP+20 % de PEAD + madeira de eucalipto
PP80/PEAD20/EU/AC	compósito com 80% de PP+20 % de PEAD + madeira eucalipto+ AC
PPgAM	polipropileno graftizado com anidrido maleico
RSU	resíduo sólido urbano
Tc	temperatura de cristalização

tc	tempo de cristalização
Tf	temperatura de fusão
Tg	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
Ti	temperatura de início da perda de massa no TGA
TP1	temperaturas do 1º estágio da derivada da perda de massa no TGA
TP2	temperaturas do 2º estágio da derivada da perda de massa no TGA
WPC	wood plastic composite
Xc	índice de cristalinidade
ΔH	variação de entalpia
ΔHc	entalpia de cristalização
ΔHf	entalpia de fusão do primeiro e segundo aquecimentos
% M/m	quantidade dos componentes presentes na amostra no TGA

Resumo

Uma forma muito interessante utilizada no reaproveitamento de resíduos derivados celulósicos como a madeira é a sua incorporação a termoplásticos, formando compósitos poliméricos que são normalmente chamados de “madeira plástica”(MP). Como os polímeros olefínicos não possuem interação com os derivados celulósicos, em virtude de suas características apolares, faz-se necessário o uso de agentes interfaciais ou de acoplamento, a fim de melhorar a adesão na interface entre os componentes. Assim, alguns agentes compatibilizantes têm sido utilizados na modificação de fibras vegetais, para aumentar essa adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica e com isso melhorar as propriedades do compósito polimérico. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da presença do agente funcionalizante ou compatibilizante (AC) nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas, químicas, reológicas e morfológicas da madeira plástica. Os compósitos termoplásticos foram produzidos a partir de plásticos pós-uso (PEAD e PP) e pó de madeira da espécie *eucalyptus grandis* (EU). Este desenvolvimento foi realizado em várias etapas, porém mantendo constante o teor de pó de EU em 30 % m/m. Na primeira etapa foram testados três agentes compatibilizantes em matriz de PEAD pós-uso a fim de selecionar o melhor AC. Num segundo passo, com o AC que apresentou melhores resultados na primeira etapa, foram formulados novos compósitos utilizando diferentes concentrações de AC, a fim de definir a concentração ótima a ser utilizada de acordo com os resultados de suas propriedades. Selecionado o AC (PEgAM) e teor ótimo (3 % m/m), na terceira etapa foi incorporado um outro polímero (PP pós-consumo), produzindo compósitos através de blendas de PP/PEAD pós-uso com proporções de 80/20 e 50/50 com a fibra vegetal de EU (30%). Os AC's usados nesta etapa foram o polietileno e o polipropileno graftizados com anidrido maleico (PEgAM e PPgAM). Todos os compósitos foram formulados com 30 % de EU e 3% m/m de AC, sendo processados por extrusão e após moldados por injeção. Resultados da caracterização mecânica mostraram que os compósitos termoplásticos polímero-madeira com AC apresentaram um melhor desempenho mecânico em relação aos compósitos não compatibilizados. Estes resultados puderam ser comprovados também pela análise morfológica, onde se percebeu uma adesão entre as fases nos compósitos compatibilizados. Em relação aos resultados do teste de ângulo de contato com a superfície dos compósitos, este mostrou que a incorporação do AC conduziu a um aumento de energia superficial da matriz polimérica promovendo assim uma melhor interação com a carga vegetal. Entre as propriedades físicas, químicas, térmicas e reológicas, mostrou-se que em geral os compósitos compatibilizados também apresentaram bons resultados em relação aos sem AC, sendo assim viável a utilização de materiais residuais, podendo diminuir o impacto ambiental e agregar valores a esses novos materiais.

Abstract

A very interesting way used in the reuse of waste cellulose derivatives such as wood is its incorporation into thermoplastics, forming thermoplastics composites usually so-called "wood plastic "(WP). As the olefin polymers have no interaction with cellulose derivatives, owing to its apolar characteristics, it is necessary the use of interfacial or coupling agents in order to improve adhesion at the interface between the components. Thus, some compatibilizing agents have been used in the modification of plant fibers, to enhance the interfacial adhesion between the cellulosic reinforcement and the polymeric matrix and thereby improve the properties of the polymeric composite. In this sense, the objective of this study was to evaluate the presence of the functionalizing agent or compatibilizer (CA) in the physical, mechanical, thermal, chemical, rheological and morphological characteristics of wood plastic. The composites were produced from after use thermoplastic (HDPE and PP) and wood powder of *eucalyptus grandis* species (EU). This development was carried out in several stages, while maintaining constant the level of EU powder in 30% w/w. In the first stage were tested tree compatibilizing agents an only one matrix type (HDPE) to select the best CA. A second step, with the AC showed better results in the first phase, new composite made using different concentrations of AC in order to define the optimal concentration to be used according to the results of their properties. Selected the CA (HDPEgMA) and your great level (3% w/w), in the third stage was built another polymer (PP post-use), producing composites through blends of PP/HDPE post-use with proportions of 80/20 and 50/50 and with the EU plant fiber. The CA's used in these steps were graft polyethylene and polypropylene with maleic anhydride (HDPEgMA and PPgMA). All composites were formulated with 30% EU and 3% w/w of CA, being extruded and after injection molding. Results showed that the mechanical characterization of wood plastic with CA had a higher mechanical performance compared to no-compatibilized composites. These results could be supported also by morphological analysis, where we noticed a adhesion between the phases in the compatibilized composites. Regarding the results of the test contact angle with the surface of the composites, this showed that the incorporation of CA led to an increase in surface energy of the polymeric matrix promoting a better interaction with the filler plant. Among the physical, chemical, thermal and rheological properties, it was shown that generally compatibilized composites also showed good results compared to those without CA, and thus feasible to use waste materials, can reduce the environmental impact and add value to these new materials.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da quantidade de resíduos sólidos produzidos nos grandes centros urbanos, particularmente aqueles derivados das indústrias de plástico, tem despertado a atenção e motivado os pesquisadores a buscar soluções, visando o seu aproveitamento para a geração de novos produtos (Zanin e Mancini, 2004). No cerne da preocupação com a sustentabilidade, há dois problemas, o da produção de resíduos e o do esgotamento de recursos naturais. Como se constata que o planeta não consegue renovar o que se consome nos tempos atuais, é preciso então repensar os padrões de produção, objetivando o consumo sustentável. Isto pode ser obtido através de fontes de energia menos poluidoras, com ênfase no ciclo de vida dos produtos, diminuindo a produção de lixo e reciclando o máximo possível, além de rever quais produtos e bens são realmente necessários para alcançar o bem-estar (Cohen, 2003).

Assim, vem sendo dado muita ênfase à preservação e conservação do meio ambiente como forma de garantir um desenvolvimento sustentável. Entre os diversos danos causados ao meio ambiente, um está relacionado com os resíduos plásticos e lignocelulósicos (Spinacé e De Paoli, 2005). Os resíduos plásticos, em geral, levam muito tempo para sofrerem degradação espontânea e, quando queimados, podem produzir diferentes graus de toxicidade (Forlin e Faria, 2002).

Num futuro próximo, quer seja pelas pressões ecológicas ou pela elevação do custo da madeira de origem de florestas naturais, ou ainda pelo constante aumento da consciência para a utilização de recursos florestais renováveis, poderão ocorrer dificuldades para o suprimento do setor moveleiro; deste modo, é cada vez mais premente a necessidade de se buscar novas alternativas de madeira para abastecimento das indústrias do setor (Hillig, 2006).

Portanto, existe uma tendência geral ao aproveitamento desses resíduos poliméricos e lignocelulósicos, considerando-se o imenso valor potencial dos materiais processados e as implicações dos desperdícios e poluição decorrentes da não utilização desses resíduos (Nothenberg, 1996).

O desenvolvimento de compósitos envolvendo o emprego de materiais lignocelulósicos como reforço em matrizes poliméricas recicladas vem crescendo cada vez

mais em resposta à conservação ambiental, tornando mais frequente na indústria de polímeros, devido aos lignocelulósicos serem fontes renováveis, de baixo custo, biodegradável e não tóxicas. Os materiais lignocelulósicos são adicionados aos plásticos visando melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e em particular reduzir os custos da composição do material polimérico e a geração de efluentes e/ou resíduos poluentes (Guadagnini, 2001).

Dentre os materiais lignocelulósicos mais utilizados para este fim se encontram a serragem, um resíduo da indústria madeireira, as fibras vegetais e os resíduos lignocelulósicos agrícolas e agroindustrial (Bohn e Szücs, 1995).

Porém a preparação desses compósitos poliméricos com madeira requer uma boa compatibilização na interface da matriz polimérica com a madeira (Redighieri, 2006). A principal preocupação em se obter reforços através da incorporação de fibras de madeira está na inerente incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos, a qual resulta em uma pobre adesão (Callister, 2002; Hillig et. al., 2004; Sanadi et. al., 1997; Lu et. al., 2005; Liang et. al., 2004; Stark et. al., 2004; Ichazo et. al., 2001; Keener et. al., 2004; Marcovitch et. al., 2002; Kazayawoko et. al., 1999; Kuruvilla et. al., 1999; Catto e Santana, 2011).

Assim, alguns agentes compatibilizantes ou agentes de acoplamento têm sido utilizados na modificação de fibras vegetais, para aumentar essa adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica poliolefínica e com isso melhorar as propriedades mecânicas do compósito polimérico (Yamaji e Bonduelle, 2004).

O emprego de plástico reciclado e serragem na produção de compósitos poliméricos visam um melhor aproveitamento destes resíduos e ainda contribuir para evitar os problemas de poluição ambiental, além de fornecer novas alternativas de grande importância tecnológica na utilização da biomassa vegetal na produção de materiais mais compatíveis com o ambiente (Costa et.al., 2000).

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo desenvolver novos materiais compósitos termoplásticos, com matrizes poliméricas compatibilizadas e carregadas com pó de madeira, que apresentem propriedades específicas, a partir da utilização destes materiais pós-consumo, visando diminuir o impacto ambiental e agregar valores a esses novos materiais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Problemática dos Resíduos Plásticos

O crescimento da população mundial, aliado ao aumento da produção e do consumo de bens feitos de variados tipos de materiais (plásticos, celulósicos etc.), intensifica o descarte de materiais, exigindo gerenciamento e tratamento adequado para garantir que a sua coleta e disposição final causem o menor impacto ambiental possível (Selke e Wichman, 2004). Alguns países, e até mesmo as grandes cidades, ainda têm que enfrentar questões como a falta de espaço físico, principalmente para a construção ou a expansão dos aterros, de recursos financeiros e o aumento das exigências dos órgãos ambientais (Leite, 2003).

Em 2008, o Cempre (Compromisso Empresarial para a Reciclagem) elaborou uma pesquisa, baseada nas cidades brasileiras com coleta seletiva, para avaliar os materiais presentes na composição geral dos resíduos. O estudo apontou que o plástico corresponde por 22% em peso do lixo seco coletado seletivamente, composto também por papel, vidro, metal, longa vida e alumínio.

Os tipos de resíduos mais encontrados no RSU são papel e papelão, plásticos e vidros, conforme a Figura 1 abaixo.

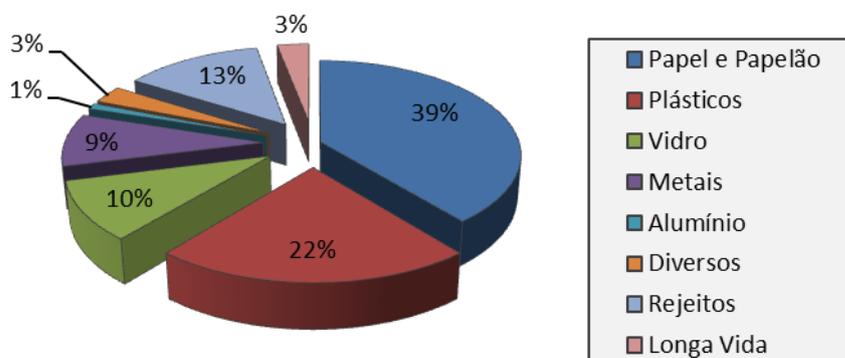


Figura 1. Composição mássica dos resíduos sólidos urbanos em sistemas de coleta seletiva no Brasil (CEMPRE).

Os plásticos são empregados nos mais diversos setores, sendo os de bens de consumo semi e não-duráveis (como produtos de limpeza e utilidades domésticas) os principais deles, com breve período de uso, o que acelera o seu descarte (Candian e Dias, 2009).

A elevada utilização de materiais poliméricos nos últimos anos tem acarretado em um problema que a cada dia cresce mais e mais, que é a geração de resíduos poliméricos, os quais podem ser gerados tanto na indústria no momento de produção dos artefatos poliméricos como no pós-consumo dos mesmos. Normalmente os resíduos gerados na indústria no momento da produção dos materiais poliméricos são reutilizados ou tem um descarte correto, o que dificilmente ocorre com o resíduo pós-consumo (Piva e Weibeck, 2004). Uma pesquisa realizada pela UNIFESP e publicada pela AgSolve (empresa especializada em projetos, venda, locação e manutenção de instrumentos para monitoramento ambiental) em 2010, mostra que em países ricos a concentração de resíduos é maior, isso ocorre em função do elevado consumo de alimentos industrializados. Enquanto no Brasil a média de produção de resíduos por pessoa é de 1,5Kg por dia, nos Estados Unidos esse volume é de aproximadamente 2,25Kg por pessoa.

No Brasil, apenas 20% dos resíduos plásticos são reciclados mecanicamente (convertidos em grânulos que podem ser utilizados para fabricação de novos produtos) e 80% são descartados em aterros e lixões (PLASTIVIDA, 2008). Na Alemanha, 82% dos resíduos plásticos são reciclados, sendo 37% para reciclagem mecânica e 33% para reciclagem energética (incineração dos materiais para recuperação de energia), e 18% são estocados ou depositados em aterros (CONSULTIC, 2005).

O consumo aproximado das resinas poliméricas mais utilizadas no ano de 2010 no Brasil é apresentado na Figura 2, sendo considerado apenas o consumo de resina virgem.

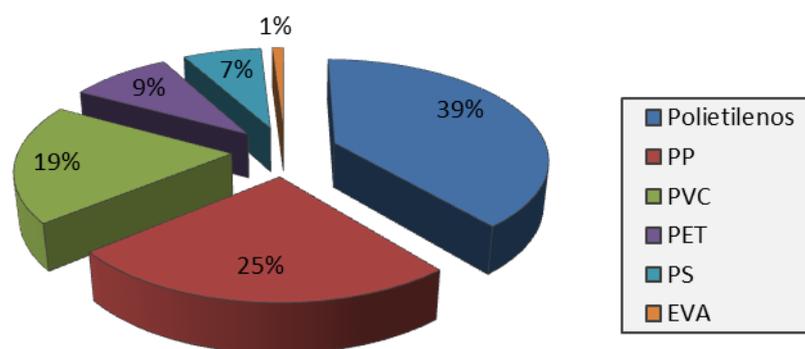


Figura 2. Consumo aproximado de resinas termoplásticas em 2010 (ABIPLAST, 2011).

Os principais consumidores de plásticos separados dos demais resíduos são as empresas recicladoras, que reprocessam o material, fazendo-o voltar como matéria-prima para a fabricação de artefatos plásticos, como conduítes, sacos de lixo, baldes, cabides, garrafas de água sanitária e acessórios para automóveis, para citar alguns exemplos. É possível economizar até 50% de energia com o uso de plástico reciclado (Assis e Felisberti, 2006).

Em 2010, 5,9 milhões de toneladas de resinas termoplásticas foram consumidas no Brasil (Hillig, 2006). O maior mercado brasileiro é o da reciclagem primária, que consiste na regeneração de um único tipo de resina separadamente. Este tipo de reciclagem absorve 5% do plástico consumido no País e é geralmente associada à produção industrial (pré-consumo) (Marinho, 2005). Um mercado crescente é o da chamada reciclagem secundária: o processamento de polímeros, misturados ou não, entre os mais de 40 tipos existentes no mercado. Novas tecnologias já estão disponíveis para possibilitar o uso simultâneo de diferentes resíduos plásticos, sem que haja incompatibilidade entre elas e a consequente perda de resistência e qualidade. A chamada "madeira plástica", feita com a mistura de vários plásticos reciclados, é um exemplo (ABMACO, 2009). Já a reciclagem terciária é a aplicação de processos químicos para recuperar as resinas que compõem o resíduo plástico, fazendo-as voltar ao estágio químico inicial (Hee-Soo et. al., 2006).

Na maioria dos países desenvolvidos o consumo per capita de material polimérico é superior a 85 kg/habitante, que é o caso de Estados Unidos e Canadá com 105 kg/habitante, o Oeste Europeu com 99 kg/habitante e Japão com 89 kg/habitante. No Brasil o consumo per capita ainda é baixo em relação aos países desenvolvidos, cerca de 32 kg/habitante, mas, conforme mostra a Figura 3, esse consumo vem crescendo gradativamente, ano após ano.

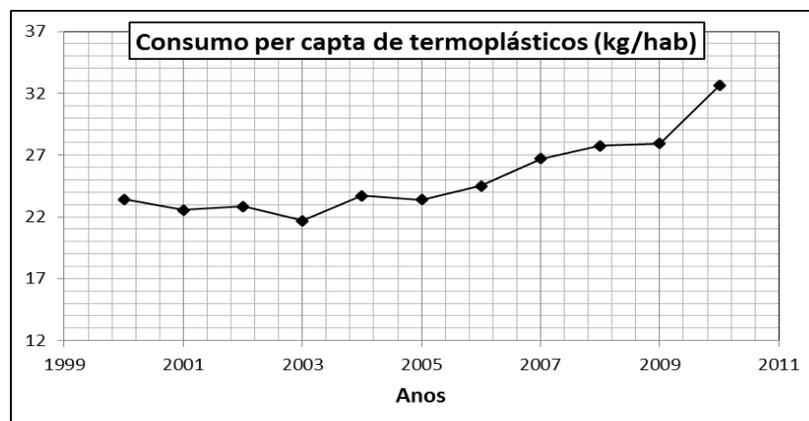


Figura 3: Consumo per capita de transformados plásticos Kg/Hab (ABIPLAST, 2011).

2.2. Reciclagem de Termoplásticos

2.2.1. Coleta e separação

As etapas de coleta e separação dos resíduos poliméricos são as primeiras que ocorrem no processo de reciclagem, e por sua vez são muito importantes para que se tenha um material reciclado de elevada qualidade e pureza (Srinivasa et. al.; 2009). No Brasil o sistema de coleta e separação normalmente é realizado primeiramente pelos catadores, pois nem todas as cidades possuem sistemas padronizados de coleta seletiva de resíduos. Em função da falta tanto de mão de obra qualificada quanto de empresas e equipamentos adequados, vários problemas no material reciclado são decorrentes dessas etapas iniciais (Maciel, 2001).

Dentre os problemas enfrentados pela coleta e separação de resíduos poliméricos pós-consumo no Brasil está à grande variedade e semelhança entre eles. Para minimizar esse problema, a ABNT, através da NBR 13.230/1994, estabeleceu uma série de símbolos para serem utilizados e estampados nas embalagens, conforme mostra a Figura 4. Esses símbolos facilitam a identificação e a separação dos materiais pelos catadores.

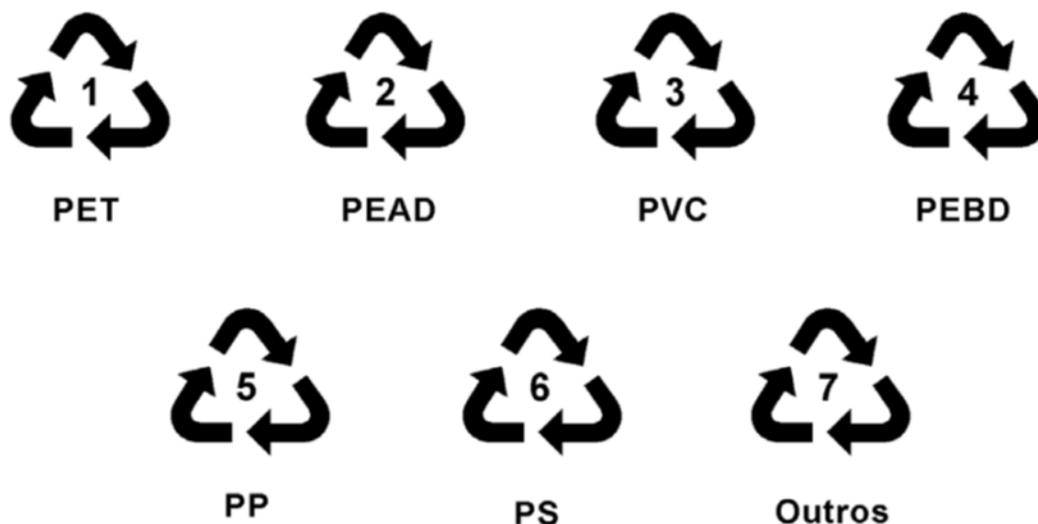


Figura 4: Simbologia para materiais poliméricos (ABNT - NBR 13230, 1994).

Porém, em alguns casos os símbolos são impressos no rótulo, e o mesmo acaba se despreendendo das embalagens, fazendo com que a mesma fique sem identificação, neste caso faz-se necessária a utilização de técnicas de identificação de polímeros, tais como o

método da chama para a identificação de polímeros clorados, densidade de polímeros em solventes, ataque com solventes, entre outros (Mano e Mendes, 2000). As técnicas de identificação mais simples só são eficientes quando se tem pequenas quantidades de polímeros, no caso de grandes quantidades, acaba se tornando inviável a utilização das mesmas (Piva e Wiebeck, 2003).

A identificação e separação de polímeros em grandes quantidades precisam ser realizadas com o auxílio de equipamentos específicos, fazendo-se necessário a utilização de técnicas mais sofisticadas, e por consequência mais caras, tais como fluorescência de raio X, separação por polarização, flotação, entre outros (Piva e Wiebeck, 2003).

2.2.2. Reciclagem

A reciclagem está ligada diretamente ao reprocessamento dos diversos materiais poliméricos pós-consumo, assim como dos materiais que por algum problema não passaram no controle de qualidade para serem comercializados. A necessidade de reciclar materiais pós-consumo vem crescendo simultaneamente com o aumento do acúmulo de resíduos poliméricos nos aterros sanitários e lixões (Cruz et. al.; 2008). O problema da poluição do meio ambiente tem despertado grande preocupação na sociedade, junto com fatores econômicos (altas do petróleo, escassez, elevado custo de extração da matéria-prima, entre outros)(Calderoni, 1999).

Estes problemas tem incentivado a reciclagem de materiais poliméricos. Além disso, algumas empresas têm visto um grande potencial de lucro na reciclagem, pois na maioria dos casos eles compram os resíduos por um valor baixo e após o processo de transformação conseguem comercializar a resina reciclada com um bom valor agregado (ABRE, 2012). A reciclagem pode ser dividida em quatro tipos distintos (ABRE, 2012):

Reciclagem primária ou pré-consumo: é aquela que ocorre ainda na indústria, ou seja, são reaproveitados resíduos de produção e peças que não são aprovadas para consumo. Este material é reprocessado e normalmente aproveitado como matéria-prima virgem, ou misturado ao polímero virgem. Com esse material são produzidas novas peças para a comercialização.

Reciclagem secundária: ocorre a partir dos resíduos poliméricos obtidos dos resíduos sólidos urbanos, na coleta seletiva e por catadores. Esse tipo de reciclagem exige uma

separação muito eficiente devido à variedade de materiais poliméricos descartados. Os cuidados com a separação são de suma importância para evitar a contaminação cruzada dos polímeros e para melhorar a qualidade e o valor agregado ao material reciclado. Normalmente esse material reciclado é empregado novamente em produtos de menor valor agregado.

Reciclagem terciária: é a transformação dos resíduos em insumos químicos (despolimerização) ou em combustível, através de processos químicos e termoquímicos.

Reciclagem quaternária: é o processo de transformação dos resíduos em energia, através de processos termoquímicos, tal como incineração. Esse processo de reciclagem não é muito utilizado principalmente por dois motivos: seu elevado custo de processamento/tratamento dos poluentes gasosos e particulados e pela elevada geração de CO₂ e dioxinas.

Dentre os processos de reciclagem citados acima os mais utilizados e conhecidos no Brasil são o primário e o secundário, pois estes além de serem os mais simples, também são menos onerosos que a reciclagem terciária e a quaternária. Os processos de reciclagem primária e secundária também são conhecidos como reciclagem mecânica ou física (ABRELPE, 2009).

2.3. Poliolefinas

As poliolefinas são os plásticos mais encontrados no resíduo sólido urbano, sendo polímeros chamados “commodities” e destacando-se os polietilenos e o polipropileno. Neste trabalho serão abordadas estas duas resinas termoplásticas através dos seus resíduos pós-uso, com enfoque no polietileno de alta densidade (PEAD) e no polipropileno (PP).

2.3.1. Polietilenos

Os polietilenos abrangem uma faixa de densidades de 0,917 a 0,965 g/cm³, porém o polietileno de alta densidade (PEAD) é o tipo de polietileno mais utilizado na confecção de compósitos reforçados com fibras. O PEAD é um polímero altamente linear e sua estrutura compacta lhe confere uma alta densidade. O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero linear obtido a partir do eteno (Figura 5) em um processo catalítico denominado Ziegler-Natta (Coutinho e Mello, 2003).

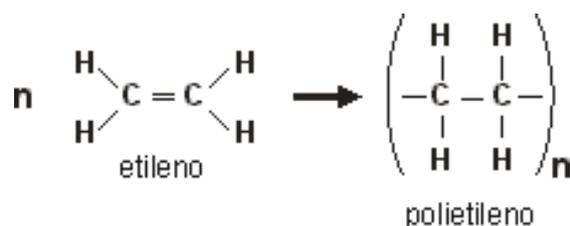


Figura 5. Reação de polimerização do eteno (Coutinho e Mello, 2003).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) possuem maior grau de ramificações em suas cadeias o que lhes confere um menor grau de cristalinidade do que o PEAD. O polietileno é produzido em ambas as formas: homopolímero e copolímero, sendo que nestes últimos, são utilizados co-mônômeros α -olefínicos para modificar as propriedades dos homopolímeros, frequentemente visando aumentar a resistência do polímero ao *stress-cracking*. (Coutinho e Mello, 2003).

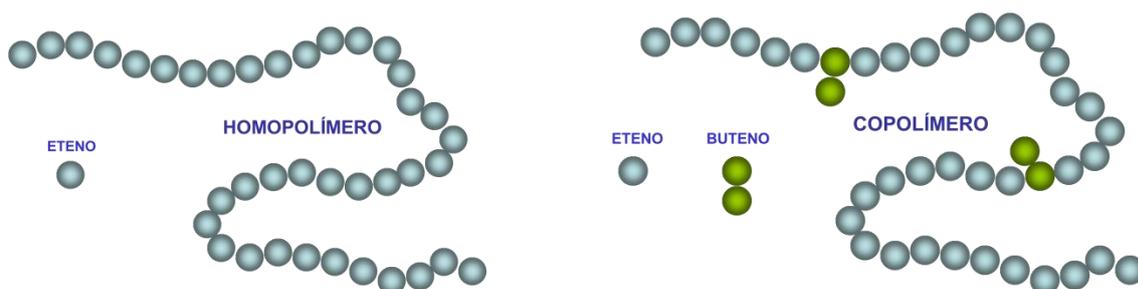


Figura 6. Estrutura das cadeias dos homo e copolímeros de PE (Coutinho, 2003).

O PEAD apresenta um balanço adequado entre resistência química, propriedades mecânicas e custo, o que o torna viável para a utilização como matriz em compósitos reforçados com fibras vegetais (Martins et. al., 1999).

O PEAD é um termoplástico que apresenta alta resistência ao impacto e boa resistência a solventes químicos. Sua polimerização pode ocorrer por três rotas diferentes: polimerização em suspensão (*slurry*), polimerização em solução e polimerização em fase gasosa. O processo em suspensão produz somente PEAD, enquanto que os demais permitem a produção de PEAD ou PEBDL (Correa, 1998).

A linearidade da cadeia (Figura 7) e a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam melhores, as forças intermoleculares (em PE, apenas as Forças de Van der Waals) possam agir mais

intensamente, e, como consequência, a cristalinidade seja maior que no caso do PEBD (Coutinho et. al., 2003). Sendo maior a cristalinidade do PEAD, o ponto de fusão também é maior.



Figura 7. Representação da cadeia linear do PEAD.

O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações comuns, mas, em geral, o PEAD é mais duro e resistente e o PEBD é mais flexível e transparente. Exemplo da relação dureza e flexibilidade: com PEAD se fabricam tampas com rosca (rígidas) e com PEBD, tampas sem rosca (flexíveis)(Coutinho e Mello, 2003). Na Tabela 1, estão algumas características dos dois tipos de PE.

Tabela 1. Características do PE (Coutinho et. al., 2003)

	POLIETILENOS			
	PEBD		PEAD	
Polimerização	Radicais livres		Coordenação	
Pressão	Alta	1.000-3.000 atm.	Baixa	1-30 atm.
Temperatura	Alta	100-300° C	Baixa	50-100° C
Cadeia	Ramificada		Linear	
Densidade	Baixa	0,91-0,94	Alta	0,94-0,97
Cristalinidade	Baixa	50-70 %	Alta	até 95 %
Ponto de fusão	Baixo	110-125° C	Alto	130-135° C

De modo geral, o PEBD é destinado para aquelas aplicações que exigem flexibilidade e transparência, enquanto que o PEAD atende às aplicações que exigem rigidez, resistência mecânica e a solventes. O PEAD apresenta temperatura de fusão (Tf) na faixa de 130-135°C podendo assim ser utilizado na fabricação de compósitos reforçados com fibras vegetais, sendo que, devido à baixa temperatura de degradação das fibras naturais (200°C), estas só podem ser processadas com termoplásticos que fundam abaixo desta temperatura (Coutinho et. al., 2003).

2.3.2. Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico da classe das poliolefinas, essencialmente linear e altamente cristalino. Graças à excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas o PP é amplamente explorado numa variedade de aplicações que, combinada com condições favoráveis econômicas, encorajou uma rápida expansão no uso deste material. É obtido através da polimerização do monômero propileno ou propeno (Figura 8), podendo ser modificado para uma variedade de aplicações, por meio de copolimerização, orientação e outras técnicas. As características físicas do polímero podem ser variadas para conseguir uma larga faixa de propriedades térmicas e mecânicas. A facilidade no processamento desse polímero permite o seu uso econômico na maioria das técnicas de fabricação comerciais (Jones, 1994).

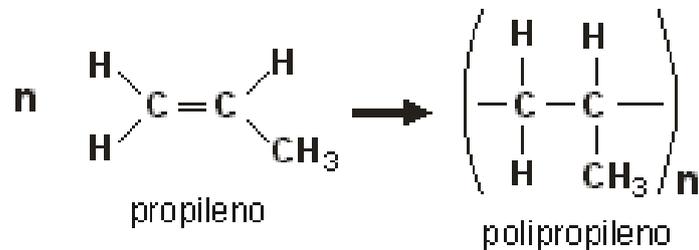


Figura 8. Reação de polimerização do propeno. (Jones, 1994).

O polipropileno tem ponto de fusão superior ao da maioria das poliolefinas, em razão da maior rigidez estrutural ocasionada pela rotação do grupo lateral metil. Para o PP isotático, o ponto de fusão pode alcançar o valor máximo de 176 °C, enquanto para o PP sindiotático tal limite é de 135 °C. O ponto de fusão, em ambos os casos, é dependente da porcentagem de fase cristalina no polímero. Como o PP atático não cristaliza, não possui ponto de fusão e apresenta somente temperatura de transição vítrea (Araujo et. al., 2008).

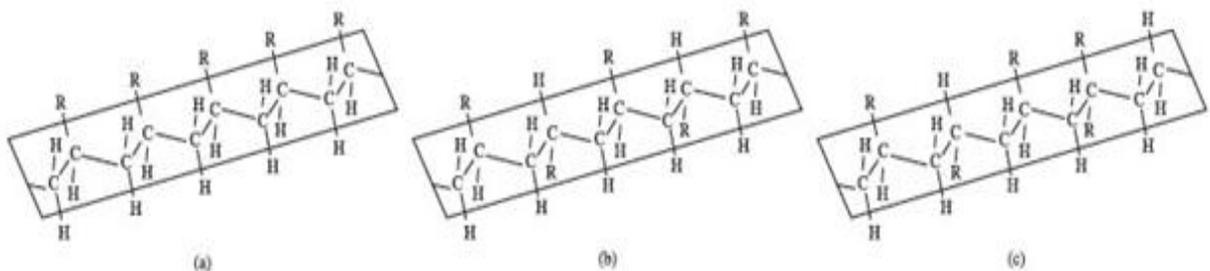


Figura 9. Estrutura química do PP: a) isotático; b) sindiotático; e c) atático; - (R = CH₃).

Valores encontrados para a temperatura de transição vítrea variam muito, por causa do uso de diferentes técnicas de medidas e da influência da taticidade e da massa molar. Para o PP isotático, os valores de Tg vão de -13 a 0 °C e para a forma atática de -18 a 5 °C. O PP, assim como as poliolefinas, é considerado biologicamente resistente a microorganismos. Além de não sofrer ataque biológico, o polipropileno não causa reações fisiológicas, podendo ser utilizado em fins terapêuticos, como por exemplo, em suturas. Graças a sua inércia química, é comum o uso de PP em embalagens de alimentos sensíveis a umidade e gordura (Mano, 2000).

As propriedades mecânicas do polipropileno podem ser consideradas amplas devido à sua cristalinidade. Com ponto de fusão relativamente alto, a fase cristalina mantém resistência mecânica a altas temperaturas. À baixas temperaturas, o PP é limitado pela sua fragilização na temperatura de transição vítrea (Tg), em que as regiões amorfas se tornam vítreas. Para evitar tal fragilidade, o PP é normalmente copolimerizado com o etileno. (Correa, 1998).

2.4. A Madeira: Indústria e Resíduos

O Brasil ocupa lugar de destaque quanto à extensão de suas florestas. Sua cobertura florestal natural é atualmente de 550 milhões de hectares e que significa 14,5% da cobertura florestal nativa mundial (IBAMA, 2002). De acordo com o Museu Paraense Emílio Goeldi (2003), a “Amazônia é a maior e a mais diversa região de florestas equatoriais no mundo”. Apesar da importância destas florestas, a devastação tem contribuído muito com o quadro atual de desmatamento e de destruição ambiental.

Segundo o IBAMA (2002), o desmatamento de floresta nativa é preocupante apesar do aumento do consumo de madeira oriunda de florestas plantadas, basicamente pinus e eucalipto. Pode-se verificar o peso de cada setor no desmatamento, sendo que o setor de papel e celulose, por não usar madeira nativa e sim plantada, possivelmente não faça pressão na mata nativa.

2.4.1. Características da Madeira

2.4.1.1. A Origem da Madeira

A madeira é um material orgânico de origem vegetal. Está presente na Terra desde o período carbonífero e em grandes quantidades. Para alguns autores, a madeira é um recurso inesgotável, pois está em contínua formação. No entanto, deve-se considerá-la como um recurso renovável, dependente de boas condições naturais para sua existência. (Hillig et. al., 2004).

Destacam-se o pinus e o eucalipto como madeiras escolhidas pelas indústrias madeireiras para o cultivo em florestas plantadas e certificadas. Apresentam rápido crescimento, facilidade de manejo e grande retorno comercial, apesar de serem espécies não nativas do Brasil. Atualmente ocupam a maioria dos investimentos no plantio de florestas renováveis, apesar de haver pesquisas no Brasil para que espécies nativas ocupem este lugar e permita melhor adequação com o meio ambiente (Teixeira e Cesar, 2004).

2.4.2. Componentes da madeira

2.4.2.1. Composição Química da Madeira

Em relação à composição química elementar da madeira, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta as madeiras de diversas espécies. Os principais elementos existentes são o Carbono (C), o Hidrogênio (H), o Oxigênio (O) e o Nitrogênio (N), este em pequenas quantidades.

A análise da composição química elementar da madeira de diversas espécies, coníferas e folhosas, demonstram a seguinte composição percentual, em relação ao peso seco da madeira (Browning, 1967):

Tabela 2. Composição química elementar da madeira

Elemento	Porcentagem
C	49 - 50
H	6
O	44 - 45
N	0,1 - 1

Além destes elementos encontram-se pequenas quantidades de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais existentes na madeira.

2.4.3. Substâncias Macromoleculares

Do ponto de vista da análise dos componentes da madeira, uma distinção precisa ser feita entre os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular, (Figura 10), que são os seguintes: celulose, polioses (hemiceluloses) e lignina.

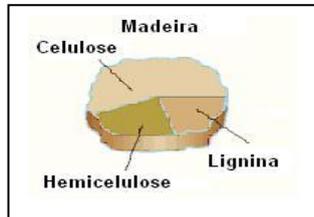


Figura 10. Componentes da madeira

Elas estão presentes em todas as madeiras, além de componentes minoritários de baixo peso molecular, extrativos e substâncias minerais, os quais são geralmente mais relacionados a madeira de certas espécies, no tipo e quantidade. As proporções e composição química da lignina e polioses diferem em coníferas e folhosas, enquanto que a celulose é um componente uniforme da madeira (Browning, 1967).

2.4.3.1. Celulose

É o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das madeiras tanto de coníferas, como de folhosas. Pode ser brevemente caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β -D-glucose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supramolecular, preenche sua função como o principal componente estrutural da parede celular dos vegetais. (Barrichelo e Britto, 1989).

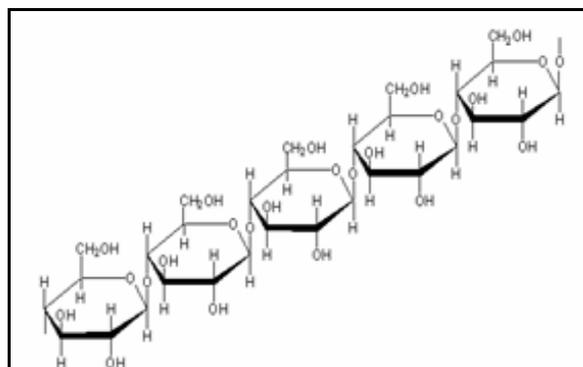


Figura 11. Estrutura química da celulose (Correa et. al., 2003).

Moléculas de celulose são completamente lineares e tem forte tendência para formar pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Feixes de moléculas de celulose se

agregam na forma de microfibrilas na qual regiões ordenadas (cristalinas) se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas. Como consequência dessa estrutura fibrosa a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes (Fengel e Wegener, 1989).

Os grupos hidroxilas (OH) são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar dois tipos de ligações de hidrogênio, em função do seu posicionamento na unidade glucosídica. Existem ligações de hidrogênio entre grupos OH de unidades glicosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose, que são ligações *intramoleculares*, responsáveis por uma certa rigidez das cadeias unitárias. Também ocorrem ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações *intermoleculares*, estas ligações são responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares. A Figura 12 ilustra a interação entre as moléculas de celulose formando microfibrilas. (Chimelo, 1989).

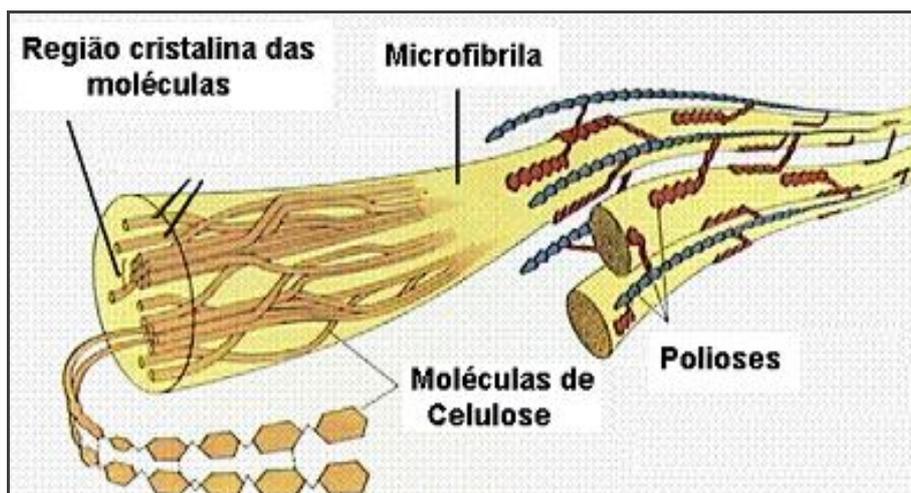


Figura 12. Ilustração esquemática da interação das moléculas de celulose (Chimelo, 1989).

Os feixes de cadeias moleculares são unidas por ligações de hidrogênio (forças de Van der Waals) intermoleculares. A Figura 13 mostra os locais de formação das ligações de hidrogênio nas moléculas.

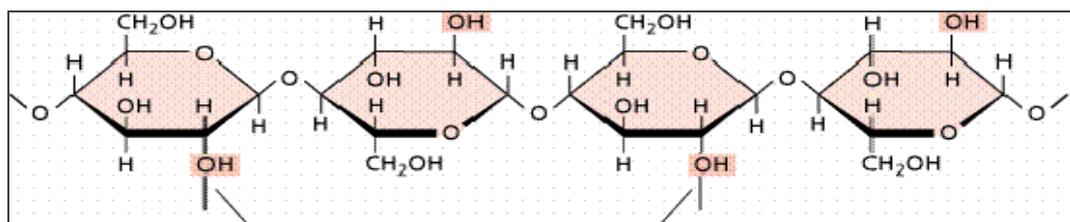


Figura 13. Ilustração esquemática das posições onde podem se formar ligações de Hidrogênio nas moléculas de celulose (Chimelo, 1989).

Assim o arranjo é compacto, e as regiões cristalinas, consequência do grande número de ligações, resultam da forte interação entre as moléculas de celulose. As estruturas primárias formadas pelas ligações de hidrogênio são as fibrilas, que formam por sua vez as camadas da parede celular. As ligações de hidrogênio não ocorrem somente com hidroxilas da cadeia celulósica, mas também com as hidroxilas da água.

2.4.3.2. Polioses (hemiceluloses)

Estão em estreita associação com a celulose na parede celular. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose como unidade fundamental, as polioses são polímeros, em cuja composição podem aparecer, condensados em proporções variadas, as seguintes unidades de açúcar: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico. (Janes, 1988).

As cadeias moleculares são muito mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos. As folhosas, de maneira geral, contém maior teor de polioses que as coníferas, e a composição é diferenciada (Marra, 1992).

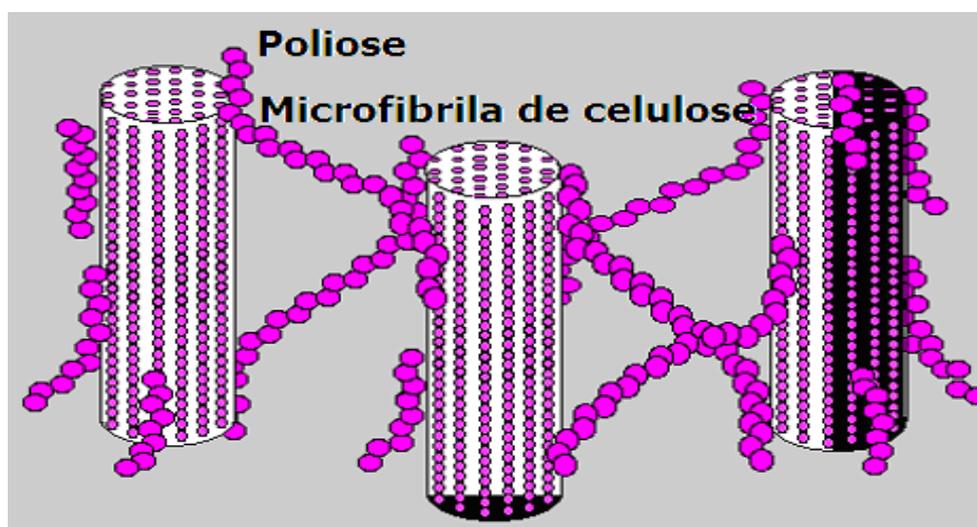


Figura 14. Ligações Polioses (Hemicelulose) com Celulose (microfibrilas)(Janes, 1988).

2.4.3.3. Lignina

É a terceira substância macromolecular componente da madeira. As moléculas de lignina são formadas completamente diferente dos polissacarídeos, pois são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano. (Rydholm, 1965). Há maior

teor de lignina em coníferas do que em folhosas, e existem algumas diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas (Rydholm, 1965).

Do ponto de vista morfológico a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo, enrijecendo as paredes celulares (Rydholm, 1965). A estrutura química da lignina não é totalmente conhecida principalmente pelo fato das alterações que sofre durante as práticas bastante drásticas de seu isolamento da madeira. (Wenz, 1970)

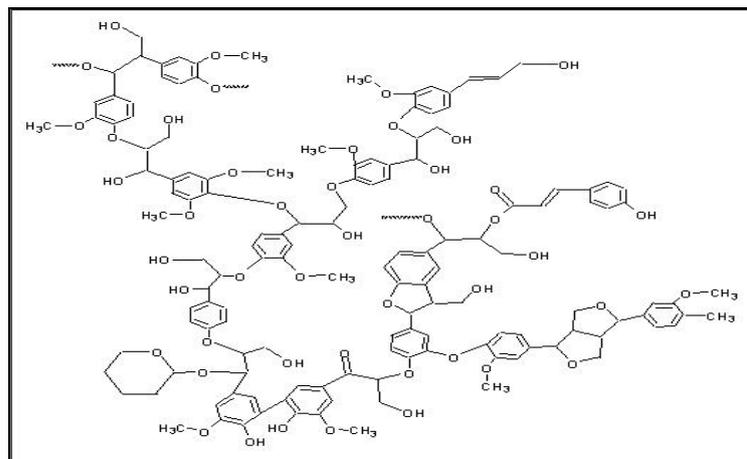


Figura 15. Estrutura química da lignina. (Correa et. al, 2003).

Considerando-se a estrutura da lignina pode-se relacionar como suas principais funções nas plantas as seguintes:

- aumentar a rigidez da parede celular,
- unir as células umas as outras,
- reduzir a permeabilidade da parede celular à água, e
- proteger a madeira contra microorganismos (sendo essencialmente fenólica, a lignina age como um fungicida (Correa et. al., 2003).

2.4.3.4. Substâncias Poliméricas Secundárias

Estas são encontradas na madeira em pequenas quantidades, como amidos e substâncias pécticas. Proteínas somam pelo menos 1% das células parenquimáticas da madeira, mas são principalmente encontradas nas partes não lenhosas do tronco, como o câmbio e casca interna (Correa et. al., 2003).

O material orgânico é comumente chamado de extrativos, e a parte inorgânica é sumariamente obtida como cinzas. No que concerne à análise é mais útil a distinção entre as substâncias na base de suas solubilidades em água e solventes orgânicos (Amim, 2006).

2.5. Compósitos Poliméricos

Os compósitos representam um caso de particular importância dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis [Mano, 2000]. O conceito de compósito é amplo e constitui uma denominação usada para os mais diversos materiais desenvolvidos pelo homem. Pode-se dizer que compósito descreve desde as primeiras misturas de argila reforçada com palha, usadas no antigo Egito, até o surgimento de novos compósitos que estão sendo desenvolvidos na atualidade, como carbono/carbono e madeira/plástico (Gorni, 2001). Para a obtenção de compósitos poliméricos combinam-se materiais como as fibras, podendo ser naturais ou sintéticas, com os polímeros, com o objetivo de produzir novos produtos com características especiais. O desempenho dos compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades dos seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles (Lu et. al., 2005).

Segundo a ABMACO, Associação Brasileira de Materiais Compósitos, o mercado de compósitos em 2008 apresentou uma evolução de aproximadamente 12% em relação a 2007, com a produção de 190 mil toneladas.

Para se obter compósitos com matérias primas, de preferência de fonte renovável, são incorporadas nos materiais plásticos (matriz polimérica) cargas reforçantes (fibras e/ou carga particulada) que modificam as propriedades finais do produto, tornando-os mais resistentes do que a própria matriz polimérica. Isto resultará em aspectos favoráveis como maior dureza, maior rigidez, maior estabilidade dimensional e menor retração de moldagem (Liang et. al, 2004).

Para Maciel (2004), os compósitos termoplásticos de plástico/madeira podem ser fabricados a partir de uma matriz contínua ou descontínua de resina termoplástica reforçada com partículas de madeira. As propriedades dos produtos obtidos se associam as melhores qualidades de cada constituinte, e a possibilidades de reaproveitamento de resíduos de madeira e polímeros.

2.5.1. Uso de Fibras Naturais

O interesse na utilização de materiais lignocelulósicos, principalmente de fibras vegetais como sisal, juta, banana, piaçava, coco, curauá, cana de açúcar, serragem de madeira como reforço em compósitos de matriz polimérica, cresce a cada dia, tendo em vista pressões políticas, econômicas e ambientais em torno do uso de materiais baseados em fontes sustentáveis (Eckert, 2000). O uso de fibras vegetais como reforço para materiais poliméricos é considerado uma alternativa para o desenvolvimento sustentável por se constituírem basicamente de celulose, lignina e hemicelulose, além de quantidades menores de açúcares livres, proteínas e produtos inorgânicos. Para Correa et. al. (2003) , os resíduos de madeira substituem com vantagens as cargas e reforços como talco, calcita (CaCO_3) e fibra de vidro na produção de compósitos poliméricos devido a propriedades como: baixa densidade, não abrasivas, baixo custo, dureza e resistência específica moderada, além de serem provenientes de fontes renováveis e possuem boas propriedades mecânicas. Devido a estas características novas aplicações surgem a cada dia para este grupo de materiais (Yamaji, 2004).

A utilização das fibras naturais é bastante ampla, envolvendo aplicações clássicas na indústria têxtil, como reforço em matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas, aplicações na indústria automobilística e de embalagens, na construção civil, em isolamentos termo-acústico e recentemente em tratamento de resíduos industriais e na absorção de metais pesados (Fonseca, 2005). Para Mano (2000), fibras naturais têm sido cada vez mais utilizadas como reforçadores para termoplásticos, devido ao baixo custo. Nessa classe de materiais, os resíduos de madeira têm sido aproveitados na mistura com diferentes polímeros, com objetivo de se fabricar novos materiais com aplicações em diversos setores (Sanadi et. al, 1995).

Para Colom et. al.(2003), o uso de fibras lignocelulósicas como reforço em materiais termoplásticos contribui para a sustentabilidade de recursos do mundo, pois são abundantes, renováveis e mais baratos do que reforços inorgânicos. Para Bledzki et. al. (1997) o uso de fibras celulósicas como reforço de plásticos introduz novas aplicações para este grupo de materiais poliméricos.

Estudos mercadológicos realizados nos Estados Unidos e na Europa, sobre o uso de fibras celulósicas ou farinha de madeira como carga e reforço em termoplásticos revelam

que a substituição da madeira convencional por compósitos termoplásticos apresenta-se como alternativa viável ao reaproveitamento de resíduos, com inúmeras vantagens (Saheb e Jog, 1999).

A grande desvantagem do uso de fibras vegetais é a falta de adesão com as matrizes poliméricas, pois as fibras são hidrofílicas, enquanto que os polímeros geralmente utilizados são hidrofóbicos. Para promover a adesão entre a fibra com as matrizes poliméricas a superfície da fibra é modificada através de diferentes processos (Stark et. al., 2004).

Redighieri et. al. (2006) utilizou resíduos de madeira na produção de compósitos com polietileno reciclado. Neste trabalho o polietileno foi funcionalizado com anidrido maléico (PEgAM) como agente compatibilizante para conferir melhor adesão entre a matriz e a fase dispersa. Os resultados mostraram que o tratamento dos resíduos de madeira com PEgAM aumentou as propriedades mecânicas dos compósitos, em relação aos compósitos contendo resíduos sem tratamento. Com isso, concluiu que a produção de um novo material a partir da utilização de polietileno reciclado reforçado com madeira de reflorestamento é viável.

Hillig. et. al. (2004) utilizou diferentes tipos de serragem das indústrias moveleira, incorporando-os ao polietileno de alta densidade (PEAD) virgem. Verificou-se que todos os tipos de serragem agiram como agentes nucleantes, pois os compósitos apresentaram índices de cristalinidade maiores que o PEAD puro. Os ensaios mecânicos indicaram diferenças nas propriedades dos compósitos confeccionados com diferentes tipos de serragem. De maneira geral, a inclusão de serragem de aglomerado e de eucalipto proporcionou compósitos com maior resistência à flexão e ao impacto do que aqueles fabricados com MDF e pinus.

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas: são manifestadas pela capacidade dos materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. As propriedades mecânicas dos compósitos são fortemente influenciadas pela adesão entre as fases. Estas propriedades são especificadas por parâmetros que são utilizados para os metais, como módulo de elasticidade, impacto, tensão na ruptura e resistência a tração. A Figura 16 representa os comportamentos de tensão-deformação característicos de materiais poliméricos. Na curva A tem-se o comportamento para materiais frágeis enquanto na curva B tem-se o comportamento

semelhante ao de metais, sendo a região inicial elástica seguido pelo escoamento e por uma região de deformação plástica. A curva C é característica de um material elástico, apresentando uma grande deformação para baixos valores de tensão, que pode ser recuperada (Machado, 2002).

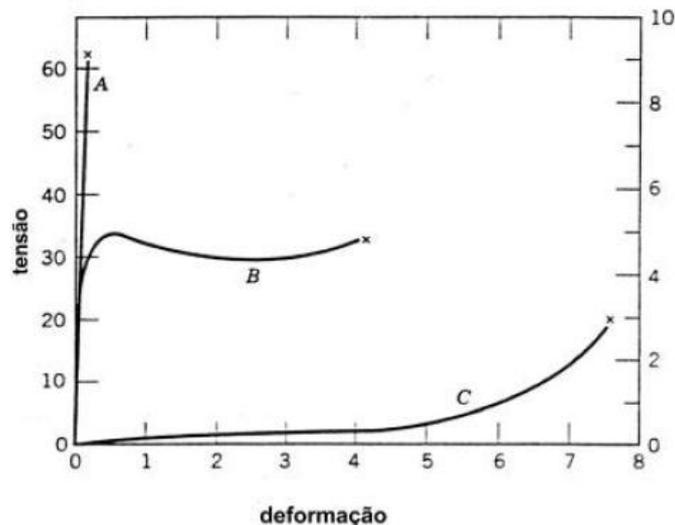


Figura 16. Representação esquemática das curvas de tensão-deformação para polímeros (Machado, 2002).

2.6. Origem e Desenvolvimento da Madeira Plástica

O primeiro desenvolvimento da madeira plástica - produto que apresenta as mesmas utilidades e propriedades da madeira natural - registrado no domínio público - data da década de 1970, quando seu processo de fabricação foi desenvolvido na Europa e no Japão. Utilizavam-se, então, como matéria-prima, sucatas plásticas pós-industriais, uma vez que era o único resíduo plástico disponível e barato naquela época.

Ainda nos anos 1970, o holandês Eduard Klobbie deu início ao desenvolvimento de um sistema para transformar os resíduos de resina sintética termoplástica em um produto com características semelhantes à madeira. Na década de 1980, algumas empresas passaram a produzir e a utilizar sistemas similares ao de Klobbie para processar diversos tipos de resíduos plásticos e, desde então, diversos processos de reciclagem mecânica de plásticos têm sido desenvolvidos. (Lampo et. al., 2000).

Já no final daquela década, principalmente nos Estados Unidos, em virtude da necessidade de reduzir a quantidade de resíduos sólidos urbanos (RSU) nos aterros sanitários devido à falta de espaço físico e ao elevado custo de transporte, a produção de

madeira plástica começou a ser considerada como uma das possíveis alternativas à disposição final dos resíduos plásticos nos aterros sanitários (Lampo et. al., 2000). Inicialmente, a madeira plástica era utilizada como matéria-prima para a fabricação de mesas de piquenique e bancos de jardim. Posteriormente, durante a década de 1990, foram desenvolvidas tecnologias com a finalidade de produzi-la para substituir a madeira natural em outras estruturas usadas em jardins, como cercas e deques. No entanto, a falta de padrões e de especificações da indústria de estrutura foi vista como uma barreira para a aplicação da madeira plástica, principalmente no setor de construção civil.

Em 1993, foi formada a Associação Comercial de Madeira Plástica (em inglês Plastic Lumber Trade Association – PLTA), com o objetivo de determinar os métodos e especificações de testes a serem realizados para classificar os materiais feitos de madeira plástica nos padrões da Sociedade Americana de Testes e Materiais (American Society for Testing and Materials – ASTM). A princípio, a especificação padrão de poliolefinas da ASTM para a fabricação de madeira plástica considera, especificamente, o polietileno de alta densidade (PEAD). No entanto, a madeira plástica também pode ser fabricada usando polipropileno (PP), poliestireno (PS) e poli(cloreto de vinila) (PVC) ou até mesmo acrescentadas fibras naturais ou de vidro e cargas minerais. Esse produto, confeccionado a partir de resinas sintéticas termoplásticas, além de apresentar propriedades semelhantes às da madeira natural, oferece vantagens em relação a esta por ser mais resistente ao ataque de insetos, à água e à degradação, necessitando, assim, de menor manutenção. Apresenta maior durabilidade, é fácil de limpar com água e sabão, é moldável e impermeável e, ainda, pode ser furada, parafusada e serrada (Climenhage, 2003). Até 1998, a ASTM já dispunha de uma série de padronizações para produtos fabricados com polietileno e fibras de madeira ou reforçados com fibra de vidro como a ASTM D6108 (1997) – Compressive properties ; ASTM D6109 – Flexural Properties (1997); e ASTM D6341 (1998) – Coefficient of Thermal Expansion.

Além de definir padrões para madeira plástica, a Comissão da ASTM também desenvolveu as especificações de distribuição e de compra com base no desempenho e no uso final da aplicação do produto. A Comissão definiu a primeira aplicação de madeira plástica para fabricação de deques (ASTM D6662) por se apresentar um dos mercados mais promissores que utilizam poliolefinas como matéria-prima. As questões mais importantes

abordadas na ASTM D6662 incluem os limites dimensionais, deflexão, inflamabilidade, propriedades materiais de desenho estrutural, exposição ao ar livre e resistência de escorregamento (DGS, 2008). A metodologia para desenvolver outras formas e/ou composições de madeira plástica pode ser encontrada na norma ASTM D6662 (2001). A especificação da norma ASTM D6662 define a madeira plástica como sendo um produto fabricado com conteúdo de plástico superior a 50% em massa e que possua genericamente uma seção transversal retangular com dimensões típicas dos produtos de madeira industrializada.

Recentemente, com o desenvolvimento de novas tecnologias, ganho de escala e, conseqüentemente, de custo de fabricação, a madeira plástica também tem sido empregada na produção de outros produtos como telhados, tapumes, janelas, bueiros, brinquedos de playground, dormentes de ferrovia, entre outros (Climenhage, 2003).

No Brasil, os estudos de reciclagem de plástico em nível acadêmico foram iniciados em 1990, no Instituto de Macromolécula Professora Eloisa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Em três anos o instituto desenvolveu a formulação de uma madeira plástica, que consistiu na mistura de polietilenos pós-consumo, com cerca de 75% de polietileno de baixa densidade (PEBD) e 25% de polietileno de alta densidade. Foi registrado no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) o nome de IMAWOOD®, material com potencial de aplicação na construção civil e em diversas outras áreas (Martins et. al., 1999).

Embora a viabilidade técnica para produção de compósitos celulósicos termoplásticos tenha sido comprovada através desses trabalhos, no Brasil ainda se encontra uma certa relutância por parte da indústria de compostos termoplásticos em empregar essa tecnologia. Na maioria dos casos, essa relutância é decorrente da falta de informações técnicas sobre os materiais e os processos, de certificação local de fornecedores de matéria-prima, ausência de equipamentos específicos e desenvolvimentos de novos mercados para esses produtos (Clemons, 2000).

Os estudos mercadológicos realizados nos EUA e na Europa sobre o uso de fibras celulósicas ou farinha de madeira (*WWF-wood waste flour*) como carga e reforço em termoplásticos revelam que a substituição da madeira convencional por compósitos

termoplásticos apresenta-se como alternativa viável ao reaproveitamento de resíduos, com inúmeras vantagens (Clemons, 2000):

- Maior resistência à umidade e deterioração ambiental;
- Resistência a pragas e insetos;
- Podem ser extrusados em perfis com formatos diversificados;
- Apresentam melhor estabilidade dimensional;
- Resistência ao empenamento e trincas e menor custo de manutenção de rotina;
- Maior durabilidade em ambientes agressivos como marinas e piscinas;
- São totalmente recicláveis e imitam em aspecto a madeira;
- Dispensam o uso de proteção superficial como tintas e vernizes.



Figura 17. Exemplos de aplicações da madeira plástica. (Clemons, 2000).

No Brasil, estudos recentes relacionam o uso de resíduos de madeira em inúmeras aplicações (Kuruvilla e Mattoso, 2002). Nos EUA e na Europa, já existe uma legislação específica que limita a queima indiscriminada de derivados celulósicos, principalmente papel e madeira, o que acabou incentivando a busca de alternativas para reaproveitamento desses resíduos. Nesses países, a escassez de madeira também tem provocado o aparecimento de produtos conhecidos como compósitos termoplásticos com madeira ou *wood-plastic composites, WPC*.

Esses produtos têm encontrado grande aceitação no mercado em aplicações como perfis para construção civil e como componentes automobilísticos graças a sua leveza, versatilidade e baixo custo, quando comparados com a madeira *in natura* ou outros compósitos poliméricos reforçados com cargas minerais. Ainda nos EUA, o mercado para termoplásticos celulósicos com aplicação em materiais de construção apresentou um crescimento vertiginoso na última década e vem crescendo a uma taxa de 15% ao ano. A maior fatia do mercado de WPC's ainda está na construção civil com materiais do tipo

polietilenos, polipropilenos e PVC extrusados com resíduo de madeira na forma de perfis para pisos e assoalhos, batentes de janelas e portas, revestimentos dentre muitas outras aplicações.

2.6.1. Avanços tecnológicos no processamento de WPC's

Inúmeros aspectos devem ser observados no processamento de termoplásticos com resíduos de madeira. A umidade e a granulometria devem ser rigidamente controladas, uma vez que esta produz discontinuidades de processo e peças com características inaceitáveis devido à presença de bolhas ou manchas superficiais causadas por processos termo-oxidativos (Harper e Wolcott, 2004). Assim, como principal requisito, o resíduo celulósico deve ser pré-secado e zonas de degasagem devem ser utilizadas para remoção da umidade residual durante o processamento. A baixa temperatura de degradação da celulose na faixa de 200 a 220 °C constitui um fator limitante do processo, exceto quando os tempos de residência são minimizados. (Poletto et. al., 2012).

A exposição do resíduo de madeira a temperaturas acima dessa faixa libera voláteis, provoca descoloração, aparecimento de odor e a fragilização do compósito (Nygard et. al., 2008) Isso tem restringido o uso de termoplásticos em WPC's às principais resinas comerciais como poliolefinas, plásticos estirênicos e o PVC (Migneault et. al., 2009).

Além das propriedades intrínsecas dos componentes do sistema, o desempenho de WPC's é fortemente dependente do processo de manufatura. Os procedimentos tradicionalmente utilizados para preparação de concentrados ou masterbatches a base de compósitos celulósicos termoplásticos são processos do tipo batelada em misturador intensivo do tipo k-mixer ou processo contínuo em extrusora dupla rosca. (Ronghzi, 2000).

Em ambos os casos o compósito polímero-madeira obtido pode ser granulado e processado em extrusora de rosca única para obtenção de perfis e chapas laminadas.

Nos processos nos quais a extrusora é utilizada na secagem da farinha de madeira, pode haver problemas de consistência da massa fundida devido a alterações de umidade. Os custos associados a essa prática ainda têm sido objeto de calorosas discussões entre fabricantes de equipamentos e processadores. Dessa forma, a alternativa mais segura ainda tem sido a utilização de madeira pré-secada adquirida junto aos fornecedores de farinha/fibra de madeira. Associada às propriedades intrínsecas dos componentes da

mistura e as condições de processamento, a compatibilização interfacial dos WPC's é um dos requisitos mais importantes no desenvolvimento dessa classe de compósitos poliméricos (Keener et. al., 2004).

2.6.2. Estudos de compatibilização de compósitos termoplásticos com madeira

O efeito da incorporação de fibras naturais lignocelulósicas, como kenaf, sisal, juta, algodão e madeira nas propriedades do polipropileno tem sido objeto de estudos extensivos. Considerações sobre processo, compatibilização e propriedades têm sido abordadas por inúmeros autores (Ichazo et. al., 2001).

Esse amplo interesse baseia-se no fato de que a incorporação de fibras naturais em termoplásticos poliolefínicos apolares, o caráter polar da celulose requer a compatibilização do sistema através da incorporação dos chamados agentes de acoplamento ou de adesão interfacial. A escolha de agentes compatibilizantes para promover uma melhor adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica poliolefínica deve seguir alguns critérios básicos: Inicialmente o compatibilizante ou agente de acoplamento, em contato com a superfície do reforço deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes fortes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante que possibilite a reação com as hidroxilas da celulose. Outro aspecto considerado é o comprimento das cadeias do compatibilizante que devem ser suficientemente longas e de alta massa molecular que permita a formação de emaranhamentos moleculares com a matriz polimérica na interfase através de ancoramento mecânico. Alguns autores relacionam o tratamento superficial da fibra como forma de otimização do processo de compatibilização (Kazayawoko et. al., 1999).

Do ponto de vista mecânico, os agentes compatibilizantes atuam no sentido de evitar o processo de delaminação da fibra na matriz polimérica que ocorre por incompatibilidade química e acaba comprometendo o reforçamento do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra-matriz (Kazayawoko et. al., 1999).

O agente compatibilizante mais amplamente utilizado é o anidrido maleico graftizado em poliolefinas (PE e PP) (Poletto et. al., 2011), sendo sua estrutura química representada na Figura 18.

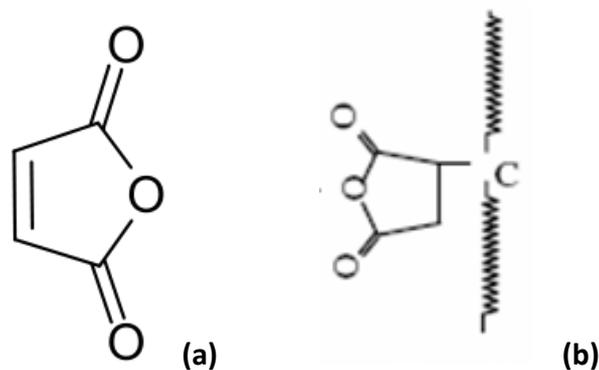


Figura 18. Estrutura química do anidrido maleico (a) e do PPgAM (b). (Markovitch et. al., 2002).

A formação de ligações covalentes através de reações de esterificação e interações secundárias por ligações de hidrogênio entre o anidrido maleico do PPgAM e as hidroxilas da celulose podem ser observadas através do mecanismo de reação tal como ilustrado na Figura 19 para a o PPgAM. (Sanadi et. al., 1997).

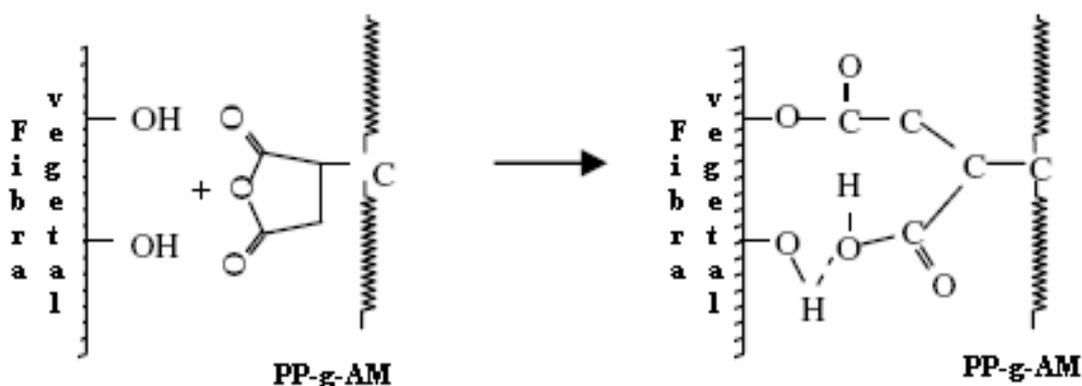


Figura 19. Mecanismo de acoplamento entre a fibra vegetal e o PPgAM (Sanadi et. al., 1997).

Acredita-se que o compatibilizante ideal para polipropileno reforçado com fibra celulósica deveria ser um copolímero de polipropileno-anidrido maleico (PPgAM) contendo alto teor de anidrido maleico e viscosidade controlada através do tamanho e distribuição de tamanhos de cadeia. Outra consideração importante para a eficiência de reforçamento consiste na geração de zonas de transcristalinidade (se refere ao crescimento preferencial de lamelas da matriz em direção perpendicular à fibra, em vez do tradicional crescimento radial que normalmente é responsável pela formação de esferulitos). na interfase que depende do teor de anidrido maleico no compatibilizante e determina as condições de co-cristalização entre o PP e PPgAM. Aspectos conflitantes sobre as condições de ocorrência de

transcristalinidade nesses sistemas ainda exigem pesquisas mais aprofundadas. (Marcovitch et. al., 2002).

Outros agentes compatibilizantes utilizados em compósitos plástico-madeira são as poliolefinas graftizadas com acrilato de metila e com ionômeros com íons metálicos. Os ionômeros são copolímeros formados por unidades de repetição não iônicas e pequenas quantidades de unidades de repetição que contenham íons. Os grupos iônicos constituem menos de 15% do polímero. Durante anos têm provocado muito interesse devido às suas propriedades únicas como homopolímeros e da sua aptidão para compatibilizar misturas incompatíveis, e, no caso de misturas com outras poliolefinas, estes grupos iônicos do ionômero interagem com as hidroxilas da fibra vegetal, durante o processamento do material. Os grupos iônicos podem ocasionar várias interações com grupos polares, incluído dipolo-dipolo, íon-dipolo, íon-íon e ligações de hidrogênio (Pernas, 2006).

As estruturas químicas do acrilato de metila e do ionômero de sódio do copolímero de etileno/ácido metacrílico encontram-se na Figura 20:

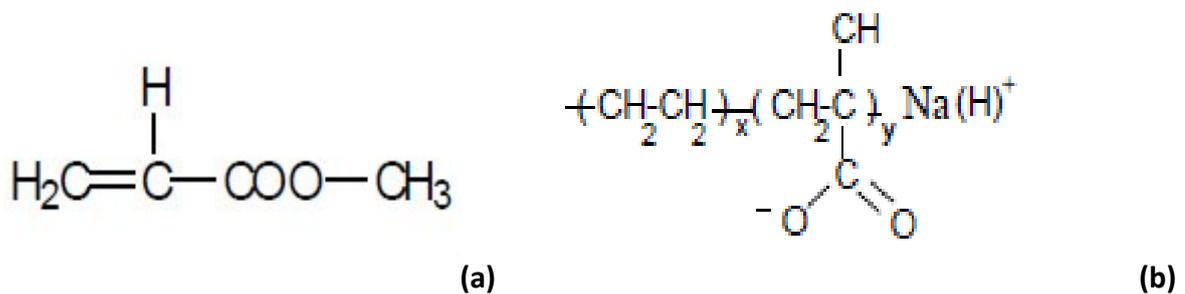


Figura 20. Estrutura química do acrilato de metila (a) e do ionômero de sódio do copolímero de etileno/ácido metacrílico (b) (Pernas, 2006).

Além dos aspectos químicos ligados à compatibilização da fibra com a matriz, o desempenho do compósito ainda depende das características do reforço, ou seja, distribuição granulométrica ou razão de aspecto; tamanho e distribuição de tamanho de partículas; área superficial e natureza química da superfície e a fração volumétrica máxima de empacotamento da carga (Marcovitch et. al., 2002).

Nos compósitos plástico-madeira, a transferência de tensões da matriz (polímero) para as fibras ocorre na região de contato entre o polímero e a carga, a interface. Essa interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do compósito, de modo que

uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. Por sua vez, a adesão está relacionada com as propriedades químicas das fibras e da matriz (Rabello, 2000).

Um dos efeitos do compatibilizante é reduzir a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz, ou seja, apresentar um efeito emulsificante, facilitando a dispersão de uma fase na outra. Outro efeito é aumentar a interação e, portanto a adesão, entre os contornos das fases facilitando a transferência de tensões e, um terceiro efeito, é estabilizar a fase dispersa evitando a sua coalescência (Abdellah e Utracki, 1996).

De acordo com Rabello (2000) os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente:

- a) ligação química: é a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a utilização de agentes compatibilizantes, que servem de ponte entre o polímero e as fibras;
- b) adesão mecânica: é o resultado do preenchimento pelo polímero nos entalhes, nos cantos vivos e outras irregularidades das fibras. A resistência desta adesão tende a ser baixa em relação à ligação química e à adsorção;
- c) adsorção e molhamento: o molhamento eficiente das fibras pelo polímero remove o ar e cobre todas as suas protuberâncias. Este mecanismo, que depende das tensões superficiais dos componentes, fica impossibilitado de ocorrer quando há camadas de água na superfície das fibras hidrofílicas;
- d) interdifusão: é possível formar uma ligação entre duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para a outra. Em compósitos isto pode ocorrer quando as fibras são pré-cobertas com um polímero antes de serem incorporadas pela matriz;
- e) atração eletrostática: ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como nas interações ácido-base e ligações iônicas. Embora não seja um mecanismo decisivo, é importante em alguns tipos de tratamentos superficiais de cargas.

Segundo Rabello (2000), dos mecanismos de adesão expostos acima a adsorção e a ligação química são as formas mais significativas de se obter reforço.

2.6.3. Estudo da Molhabilidade e Energia Superficial dos Compósitos

Quando um líquido não molha completamente a superfície de um sólido, forma-se um ângulo θ , o ângulo de contato com a superfície. Assim, medidas de ângulo de contato

com água são indicativas da modificação de superfície. A Figura 21 apresenta uma ilustração da equação de Young. O ângulo de uma gota sobre uma superfície sólida é resultado do balanço entre forças coesivas no líquido e forças adesivas entre o sólido e o líquido (Ulman, 1991).

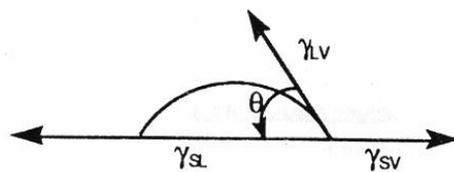


Figura 21. Esquema representativo entre as tensões superficiais e o ângulo (θ) entre uma gota e a superfície (Ulman, 1991).

Onde:

γ_{LV} = interface líquido-vapor

γ_{SV} = interface sólido-vapor

γ_{SL} = interface sólido-líquido

A molhabilidade de uma superfície sólida é, portanto, caracterizada em termos dos ângulos de contato e, conseqüentemente, em adesões relativas entre sólido-líquido e do líquido para com ele mesmo. Mais especificamente, a medida de ângulo de contato com água é um método quantitativo de medição da polaridade de uma superfície sólida. Admitese que uma superfície sólida está completamente molhada quando $\theta = 0^\circ$ e, que um líquido não molha esta superfície quando $\theta > 90^\circ$. Deve-se notar que geralmente, superfícies com ângulos de contato maiores de 60° são caracterizadas como hidrofóbicas (Gesser, 2000).

Assim, os ângulos de contato de líquidos com superfícies poliméricas são utilizados para determinar a molhabilidade destes sólidos a partir do cálculo de suas tensões superficiais, utilizando-se líquidos polares e não polares conhecidos para esta medição (Mykhaylyk et. al., 2003).

Os pesquisadores Owens e Wendt desenvolveram um método para determinação da energia superficial dos sólidos, onde há a contribuição das componentes polares e dispersivas (Owens e Wendt, 1969). Com a união da equação de Young com o modelo matemático de Owens-Wendt é possível provar que a tensão superficial total de um sólido pode ser escrita como a soma das contribuições polares e dispersivas (Garbassi et. al., 2000). Isto pode ser determinado através dos ângulos de contato com líquidos polares e não polares conhecidos, como por exemplo, a água e o di-iodometano que foram utilizados

neste trabalho. A equação utilizada para este propósito pode ser representada da seguinte maneira:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d + \gamma_s^p \gamma_l^p}) \quad (1)$$

Onde, (γ_L) é a tensão superficial do líquido usado nas medições de ângulo de contato em uma determinada temperatura, (θ) é o ângulo de contato do líquido, (γ_d) e (γ_p) são as componentes polares e dispersivas do sólido e líquido, respectivamente.

Como se sabe os polímeros apresentam superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa tensão superficial, o que os torna não receptivos a aderência de outros substratos. Por essa razão é necessário realizar tratamentos que alteram as características de sua superfície, facilitando a interação do polímero com o que se deseja aplicar sobre ele (Matsunaga e Whitney, 2000).

Para aumentar a energia de superfície ou tensão superficial, que é o modo de se medir a capacidade de uma superfície plástica de interagir, são utilizados o tratamento mecânico, o tratamento químico e o tratamento de gases ionizados (Matsunaga e Whitney, 2000).

3. OBJETIVOS

Objetivo Principal

Este trabalho tem como objetivo desenvolver novos materiais compósitos termoplásticos, utilizando matrizes poliolefínicas de plásticos pós-consumo compatibilizadas que serão reforçadas com fibra vegetal da espécie *eucalipto*, a fim de obter propriedades específicas para uso na construção civil em geral. A partir da utilização destes resíduos sólidos, busca-se diminuir o impacto ambiental e agregar valores a esses novos materiais, utilizando agentes compatibilizantes para aumentar a adesão dos compósitos.

Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do uso de diferentes agentes compatibilizantes para promover melhor adesão entre a carga vegetal e a matriz polimérica;
- Seleção do agente funcionalizante e concentração que produza um aumento da energia superficial da matriz poliolefínica;
- Avaliação do desempenho dos compósitos a partir dos testes de caracterização mecânica, física, química, reológica e morfológica;
- Avaliação da composição de blendas de PP/PEAD compatibilizadas com melhor desempenho em compósitos termoplásticos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais bem como os métodos utilizados durante a realização deste estudo. A metodologia empregada neste trabalho foi dividida em 3 etapas, como segue: 4.1.) Etapa 1: Seleção do Agente Compatibilizante; 4.2.) Etapa 2: Determinação da Concentração de Agente Compatibilizante; e 4.3.) Etapa 3: Blendas de PEAD-PP com Teor e Agente Compatibilizante Selecionados. A Figura 22 apresenta o fluxograma dos materiais utilizados, metodologia, processamento e caracterização em cada etapa do trabalho.

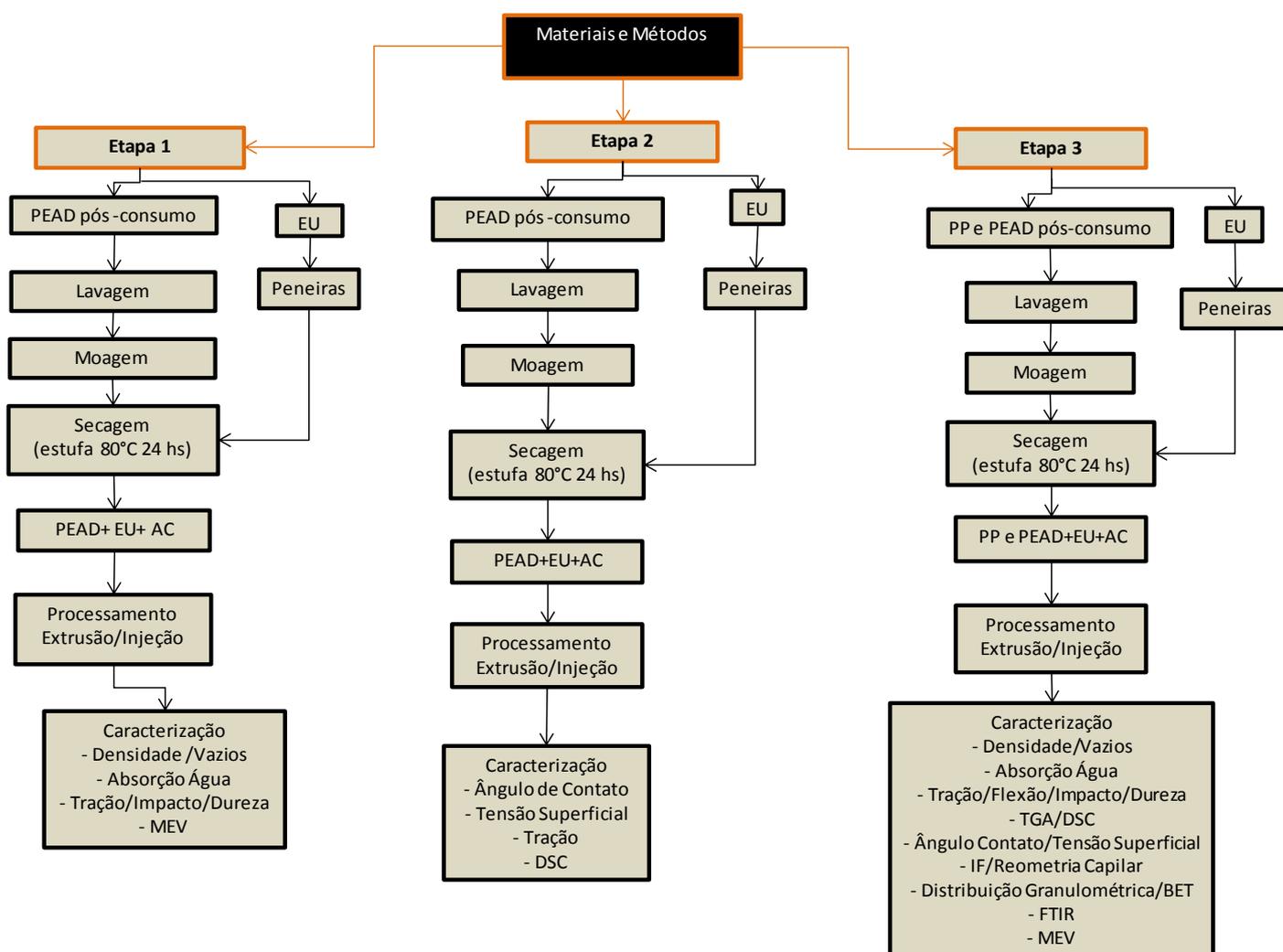


Figura 22. Fluxuograma dos materiais e da metodologia utilizada de acordo com as 3 etapas realizadas no trabalho.

4.1. Etapa 1 : Seleção do Agente Compatibilizante

4.1.1. Materiais

Os materiais utilizados nesta etapa foram os seguintes:

- PEAD pós-consumo (5 kg), proveniente de embalagens diversas de produtos de limpeza, obtidos por coleta em domicílios e na UFRGS.
- Serragem de Eucalipto (EU) (3 Kg), da espécie *Eucalyptus Grandis* proveniente da região sul do estado do Rio Grande do Sul.
- Copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgAM), Fusabond E-528 da Dupont, com 1 % de anidrido maleico, índice de fluidez de 6,7 g/10 min e densidade de 0,922 g/ cm³.
- Copolímero de polietileno graftizado com acrilato de metila (PEgAcrM), Elvaloy AC1820 da Dupont com 20 % em peso de acrilato de metila, índice de fluidez de 8 g/10 min e densidade 0,942 g/ cm³.
- Ionômero de sódio do copolímero de etileno/ácido metacrílico – Surlyn 8527 (PEgSU) da Dupont, índice de fluidez de 1,3 g/10 min e densidade 0,94 g/ cm³.

4.1.2. Metodologia

4.1.2.1. Seleção e Preparação das Amostras

O PEAD utilizado neste estudo é proveniente de embalagens diversas pós-consumo de produtos de limpeza, conforme Figura 23-a. A preparação das amostras consistiu em uma pré-lavagem das embalagens (previamente foram removidas as tampas e os rótulos) com água apenas para retirar o excesso de resíduos, na sequência foram secas a temperatura ambiente por 24 horas.



(a)



(b)

Figura 23. Embalagens de PEAD de produtos de limpeza pós consumo após a limpeza (a) e na forma de flakes após a moagem (b).

Os resíduos plásticos de PEAD foram então moídos e triturados para redução de tamanho, na forma de flakes (Figura 23-b), em um moinho de facas Retsch SM 200. Por outro lado, a serragem de eucalipto (EU) (Figura 24-a) passou por separação granulométrica em um sistema de peneiras da marca Bertel da série Tyler 32 e 16 MESH, sendo selecionada a granulometria de >250 e $<500\mu\text{m}$ (Figura 24-b).



(a)



(b)

Figura 24. Resíduos de Eucalipto (EU) antes da separação granulométrica (a) e após serem peneirados (granulometria. entre 250 e 500 μm) (b).

Na preparação dos compósitos termoplásticos, foram misturados a matriz polimérica (PEAD) e o pó de eucalipto (EU) na proporção mássica de PEAD/EU (70/30 % m/m), baseado na literatura de trabalhos já realizados, e foram utilizados 3% m/m de agente compatibilizante (AC). Os agentes compatibilizantes usados foram o copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgAM), o copolímero de polietileno graftizado com acrilato de metila (PEgAcrM) e o ionômero de sódio do copolímero de etileno/ácido

metacrílico – (PEgSU). A formulação das misturas dos materiais foi realizada conforme a Tabela 3:

Tabela 3: Formulações das Misturas de Materiais para Preparação dos Compósitos

Amostras	% PEAD	% EU	% PEgAM	% PEgAcrM	% PEgSU
1	100	-	-	-	-
2	70	30	-	-	-
3	67	30	3	-	-
4	67	30	-	3	-
5	67	30	-	-	3

4.1.2.2. Processamento

As misturas foram processadas em uma extrusora de rosca simples (L/D: 22) da marca Ciola, com perfil de temperatura de 180 ° - 190 ° - 200 °C, tempo de residência de 80s e rotação de 65 rpm. Foram processados na extrusora de uma só vez a mistura PEAD com o agente compatibilizante (3% m/m) e resíduo de EU peneirado (30%). Após passarem pela extrusora, as amostras foram picotadas no picotador Seibt – PS 50 numa frequência de 4 Hz.

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram elaborados através do processo de injeção (Mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II), à temperatura de 185°C e pressão de 400 bar.

4.2. Etapa 2: Determinação da Concentração de Agente Compatibilizante

Através dos resultados dos ensaios realizados na Etapa 1 deste trabalho, chegou-se à conclusão de que o agente compatibilizante que obteve melhores resultados na interação com a matriz foi o polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgAM), sendo utilizado nesta etapa somente este AC, variando a concentração deste nas amostras a fim de avaliar suas características e resultados.

4.2.1. Materiais

Os materiais utilizados nesta etapa foram os seguintes:

- PEAD pós-consumo (proveniente de embalagens diversas de produtos de limpeza).
- Serragem de Eucalipto (EU) da espécie *Eucalyptus Grandis* proveniente da região sul do estado do Rio Grande do Sul.
- Copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgAM), Fusabond E-528 da Dupont, com 1 % de anidrido maleico, índice de fluidez de 6,7 g/10 min e densidade de 0,922 g/ cm³.

4.2.2. Metodologia

4.2.2.1. Seleção e Preparação das Amostras

Esta etapa de seleção e preparação inicial das amostras foi realizada de acordo com o item 4.2.1.1.

Já na preparação dos compósitos termoplásticos, foram misturados a matriz polimérica (PEAD) e o pó de eucalipto (EU), ambas previamente secas em estufa com circulação de ar a 60°C por 24 hs na proporção mássica de PEAD/EU (70/30), e foram utilizados 1,3,5 e 7% m/m de agente compatibilizante (AC). Foram preparados também nesta etapa corpos de prova da matriz funcionalizada com o AC, a fim de avaliar suas características. O agente compatibilizante usado nesta etapa foi o copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico (PEADgAM). A formulação das misturas dos materiais foi realizada conforme a Tabela 4 abaixo:

Tabela 4: Formulações das misturas de materiais para preparação dos compósitos

Amostras	Matriz	AC	Carga	% AC
1	PEAD	PEADgAM	-	1
2	PEAD	PEADgAM	-	3
3	PEAD	PEADgAM	-	5
4	PEAD	PEADgAM	-	7
5	PEAD	PEADgAM	EU	1
6	PEAD	PEADgAM	EU	3
7	PEAD	PEADgAM	EU	5
8	PEAD	PEADgAM	EU	7

4.2.2.2. Processamento

As misturas foram processadas em uma extrusora de rosca simples (L/D: 22) da marca Ciola, com perfil de temperatura de 180 ° - 190 ° - 200 °C, tempo de residência de 80s e rotação de 65 rpm. Foram processados na extrusora primeiramente somente a mistura PEAD com o agente compatibilizante (PEgAM), a fim de funcionalizar a poliolefina, e após acrescentado o resíduo de EU peneirado (30%), sendo processado novamente na extrusora. Além das amostras dos compósitos de PEAD com 30% m/m de EU, nesta etapa foram feitas também algumas amostras da matriz compatibilizada, utilizando-se as concentrações de 1, 3, 5 e 7% m/m de AC em todas as amostras. Após passarem pela extrusora, as amostras foram picotadas no picotador Seibt – PS 50 numa frequência de 4 Hz.

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram elaborados através do processo de injeção (Mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II), à temperatura de 185°C e pressão de 600 bar.

4.3. Etapa 3: Blendas de PEAD-PP com Teor e Agente Compatibilizante Ótimo

Através dos resultados dos ensaios realizados na Etapa 2, chegou-se a conclusão de que a concentração ideal do agente compatibilizante (PEgAM), que obteve melhores resultados na interação da matriz com a fibra vegetal foi de 3 % m/m, seguindo então esta condição nesta etapa, aplicando-as agora em compósitos produzidos através de blendas de resíduos de PEAD com resíduos de PP pós-consumo e o pó de eucalipto (EU), a fim de avaliar suas características e resultados.

4.3.1. Materiais

Os materiais utilizados nesta etapa foram os seguintes:

- PEAD pós-consumo (5Kg), proveniente de embalagens diversas de produtos de limpeza coletadas em domicílios e na UFRGS.
- PP pós-consumo (5 Kg), proveniente de tampas de garrafas de refrigerantes e água mineral, fornecidos pela empresa Prisma Montelur Termoplásticos
- EVA (copolímero de etileno acetato de vinila) proveniente dos “liners” internos das tampas de garrafa de refrigerante e água mineral.

- Serragem de Eucalipto (EU) (3kg), da espécie *Eucalyptus Grandis* proveniente da região sul do estado do Rio Grande do Sul.
- Copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgAM), Fusabond E-528 da Dupont, com 1 % de anidrido maleico, índice de fluidez de 6,7 g/10 min e densidade de 0,922 g/ cm³.
- Copolímero de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM), Fusabond MZ-109D da Dupont, com 0,57 % de anidrido maleico, índice de fluidez de 3,4 g/10 min e densidade de 0,91 g/ cm³.

4.3.2. Metodologia

4.3.2.1. Seleção e Preparação das Amostras

O PEAD utilizado nesta etapa é o mesmo das etapas anteriores, proveniente de embalagens diversas pós-consumo de produtos de limpeza. O PP utilizado foi proveniente de tampas de garrafas de refrigerantes e água mineral pós-uso. Estas tampas de garrafa continham além do PP, uma blenda de EVA + PP referente aos "liners" internos de vedação das tampas.

A preparação da amostra de PEAD consistiu novamente em uma pré-lavagem das embalagens (previamente foram removidas as tampas e os rótulos) com água apenas para retirar o excesso de resíduos, na sequência foram secas a temperatura ambiente por 24 horas. Já a amostra de PP foi obtida já moída, fornecidos pela empresa Prisma Montelur onde continham as tampas das garrafas e os elastômeros vedantes internos (EVA+PP heterofálico) destas tampas misturados (Figura 25).



Figura 25. Imagem das tampas de garrafa de PP mostrando o liner interno de vedação e sua transformação em forma de flakes.

Foi realizada pesagem de uma tampa de garrafa com e sem liner interno para verificar a quantidade percentual deste liner (blenda de EVA+PP) existente na massa total de amostra de tampas de garrafa moídas em forma de flakes, sendo que o peso em massa do liner é de aproximadamente 9 % do total de uma tampa de garrafa.

Os resíduos plásticos de PEAD foram novamente moídos e triturados para redução de tamanho, na forma de flakes (Figura 23-b), em um moinho de facas Retsch SM 200.

A serragem de eucalipto (EU) passou por separação granulométrica em um sistema de peneiras da marca Bertel da serie Tyler 32 e 16 MESH, sendo selecionada a granulometria de >250 e <500 μ m (Figura 24-b).

Na preparação dos compósitos termoplásticos, após a secagem dos materiais em estufa, foram feitas blendas de PEAD e PP em diferentes proporções entre si e misturadas ao pó de eucalipto (EU) na proporção mássica de (PP-PEAD)/EU (70/30), e foram utilizados 3% m/m de agente compatibilizante (AC). Os agentes compatibilizantes usados nesta etapa foram o mesmo copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgAM), e agora também o copolímero de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM). A formulação das misturas dos materiais foi realizada conforme a Tabela 5 abaixo:

Tabela 5: Formulações das Misturas de Materiais para Preparação dos Compósitos

Amostras	Matriz	Carga	% PP	% PEAD	AC	% AC
1	PEAD	EU (30%)	-	70	-	-
2	PP	EU (30%)	70	-	-	-
3	PP80-PEAD20	EU (30%)	56	14	-	-
4	PP50-PEAD50	EU (30%)	35	35	-	-
5	PEAD	EU (30%)	-	67	PEgAM	3
6	PP	EU (30%)	67	-	PPgAM	3
7	PP80-PEAD20	EU (30%)	53,6	13,4	PPgAM + PEgAM	3
8	PP50-PEAD50	EU (30%)	33,5	33,5	PPgAM + PEgAM	3
9	PP	-	100	-	-	-
10	PEAD	-	-	100	-	-

4.3.2.2. Processamento

As misturas foram processadas em uma extrusora de rosca simples (L/D: 22) da marca Ciola, com perfil de temperatura de 170 ° - 180 ° - 190 °C, tempo de residência de 80s e rotação de 65 rpm. Foram processados na extrusora primeiramente as amostras de PP,

PEAD e as blendas destas poliolefinas com o agente compatibilizante (PPgAM e PEgAM), a fim de funcionalizar as poliolefinas, e após acrescentado o resíduo de EU peneirado (30% m/m). Após mistura pela extrusora, as amostras foram picotadas no picotador Seibt PS 50 numa frequência de 4 Hz.

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram elaborados através do processo de injeção (Mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II), à temperatura de 185°C e pressão de 600 bar.

4.4. Caracterização

A caracterização das amostras foi realizada, através de ensaios físicos, químicos, mecânicos, térmicos, reológicos e morfológicos, os quais serão descritos neste capítulo.

4.4.1. Ensaios Físicos

4.4.1.1. Densidade

A densidade das amostras foi determinada pelo Método de Arquimedes, baseado na norma ASTM D792-91. Foram realizados com o auxílio de uma balança analítica da marca Precisa e modelo XT 220A e o meio líquido utilizado foi álcool etílico. Para as análises foram utilizadas amostras extrusadas e injetadas, na quantidade de aproximadamente 1 g, e as análises foram feitas em triplicatas.

A densidade do material é determinada pela seguinte expressão:

$$\rho = \frac{a}{(a + w - b)} * 0,7951 \quad (2)$$

Onde,

ρ denota a densidade do material em g/cm³, a o peso do corpo de prova no ar, b o peso aparente do corpo de prova e do arame parcialmente imerso no álcool e w o peso do arame parcialmente imerso no álcool, sendo 0,7951 a densidade do álcool à 25°C

4.4.1.2. Teor de Vazios

O ensaio a ser utilizado para determinar a porosidade ou teor de vazios dos compósitos foi baseado na norma ASTM D2734-94, utilizando as densidades obtidas das amostras extrusadas e injetadas. A equação para o cálculo do teor de vazios é a seguinte:

$$V = 100 - M_d \left(\frac{r}{d_r} + \frac{g}{d_g} \right) \quad (3)$$

Onde, V = quantidade de vazios em % do volume

Md = densidade medida do composto gr/m³

r = fração em peso da resina %

g = fração em peso da fibra %

dr = densidade da resina gr/m³

dg = densidade da fibra gr/m³

4.4.1.3. Absorção de Água

O ensaio de absorção de água foi realizado conforme norma ASTM D-570. Foram preparados pedaços dos corpos de prova feitos para ensaios de tração de cada amostra e mergulhados na água em temperatura ambiente, durante um período de 20 dias, tendo seu peso medido diariamente, após secagem manual das amostras. Estas medidas foram realizadas em triplicata. A absorção de água foi então calculada conforme a fórmula:

$$WA (\%) = 100 \times \frac{(M2 - M1)}{M1} \text{ onde,} \quad (4)$$

WA = Percentagem de absorção de água

M1 e M2 = peso da amostra seca e depois da imersão em água.

4.4.1.4. Ângulo de Contato

As medidas do ângulo de contato foram feitas com o equipamento goniômetro Ramé-Hart modelo 100-00, conforme a norma ASTM D 724-89. Os líquidos utilizados para o ensaio da gota sésil foram água deionizada com pH de aproximadamente 7,0 e diiodometano (CH₂I₂). Para todas as amostras foram feitas 10 gotas de cada um dos líquidos, cada gota foi fotografada para posterior medida dos ângulos usando o software Surftens 3.0.

4.4.1.5. Tensão Superficial

Os valores obtidos nos ensaios de ângulo de contato foram utilizados para calcular a energia de superfície das amostras conforme a equação (5):

$$\gamma_t = \gamma^p + \gamma^d \dots \quad (5)$$

Onde γ_t é a energia total de superfície (T_t); γ^p (T_p) e γ^d (T_d) são o componente polar e disperso da energia de superfície respectivamente (Santana e Manrich, 2009). O cálculo de tensão superficial foi realizado com o software Surftens 3.0.

4.4.1.6. Distribuição de Tamanho de Partícula por Difração à Laser

Esta análise foi feita na amostra de serragem de eucalipto (EU) após esta ser peneirada na série de peneiras Tyler 32 e 16 MESH (granulometria escolhida entre 250 e 500 μm), a fim de determinar a real distribuição das partículas contidas na amostra. Foi realizada no equipamento Cilas 1180, utilizando álcool isopropílico como solvente, com faixa de detecção entre 0,04 e 2500 μm , conforme norma ISO 13320-1.

4.4.1.7. BET

Esta análise também foi realizada na amostra de serragem de eucalipto (EU) após esta ser peneirada na série de peneiras Tyler 32 e 16 MESH (granulometria escolhida entre 250 e 500 μm), a fim de determinar a área superficial das partículas contidas na amostra. Foi realizada no equipamento Quantachrome Instruments, em atmosfera de N_2 .

4.4.2. Ensaio Mecânicos

4.4.2.1. Ensaio de Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma Máquina Universal com extensômetro, modelo DL 2000, da EMIC, baseado na norma ISO 527-1, utilizando célula de carga de 1000 N e velocidade de afastamento de 2 mm/min. Foram usados 8 corpos de prova injetados confeccionados na Mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II.

4.4.2.2. Ensaio de Flexão

Os ensaios mecânicos de flexão foram realizados em uma Máquina Universal com extensômetro, modelo 4200, da marca Instron, baseado na norma ASTM D790, utilizando célula de carga de 5000 N. Foram usados corpos de prova injetados confeccionados na Mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II.

4.4.2.3. Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto de um material polimérico é um parâmetro de altíssima importância sendo que os polímeros, na maioria das aplicações, estão sujeitos à solicitações de impacto, ou seja, solicitações extremas em um curto espaço de tempo [Hage Jr, 2004]. O método de ensaio utilizado se baseia no princípio de absorção de energia a partir da energia potencial de um pêndulo, e é chamado de teste de impacto IZOD, conforme a Figura 26.

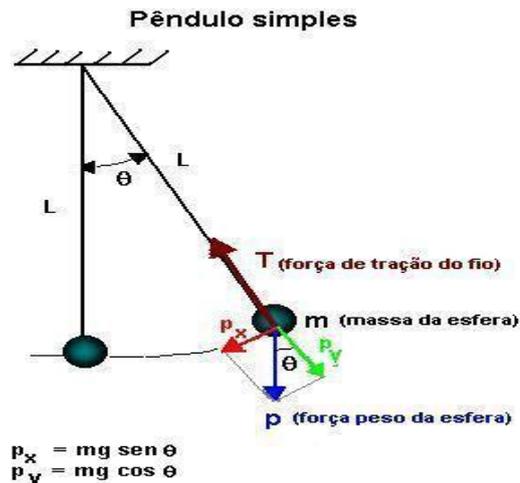


Figura 26. Representação do ensaio de impacto Izod.

A resistência ao impacto Izod foi realizada no equipamento Ceast, modelo Impactor II, de acordo com a norma ASTM D256. Na etapa 1, foram utilizados 8 corpos de prova moldados por compressão térmica, sem entalhe e pêndulo de 2,75 J, sob temperatura ambiente. Já na etapa 3, os corpos de prova foram preparados por injeção, sem entalhe e pêndulo de 2,75 J para a amostra de PEAD e demais compósitos e pêndulo de 11 J para a amostra de PP, sob temperatura ambiente.

4.4.2.4. Dureza

O ensaio de dureza, na etapa 1, foi feito em pedaços de corpos de prova injetados, para o qual foi utilizado o equipamento Woltest Sd 300, da escala Shore A – Mainard “A” G112605, conforme a norma ASTM D2240. Foram realizadas 10 medidas de dureza por amostra. Na etapa 3, o ensaio foi realizado no mesmo equipamento, porém na escala Shore D – Mainard “D” G58093, realizando também 10 medidas de dureza por amostra.

4.4.3. Ensaios Químicos

4.4.3.1. FTIR-ATR

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica muito frequentemente utilizada para caracterizar fibras lignocelulósicas através de algumas bandas características de seus constituintes (Tomezak et. al., 2007). A parede celular das fibras é composta principalmente por celulose, sendo que esta apresenta estrutura química linear com grau de polimerização (n) da ordem de 3000. A espectroscopia de infravermelho (IR) também é muito versátil para acompanhar modificações químicas em um material polimérico. Esse método detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto que está sendo analisado, e fornece informações sobre as interações entre os grupos químicos.

Para avaliação da superfície, contaminantes e degradação das amostras, foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), onde foram preparadas pastilhas de KBr, sendo realizados os ensaios em um equipamento Parkin-Elmer-Spectrun 100. As leituras foram realizadas por absorvância na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$), conforme ASTM E -1252.

4.4.4. Ensaios Térmicos

4.4.4.1. DSC

A técnica de análise por calorimetria diferencial exploratória (DSC) tem como objetivo registrar as temperaturas e o calor envolvido na transição que ocorreu em uma amostra, através da comparação relativa das temperaturas da amostra e de uma de referência, de material inerte. As temperaturas e entalpias de fusão e cristalização e o grau de cristalinidade do PEAD e PP com e sem AC foram avaliados utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial (DSC), marca TA Instruments, modelo Q-20. As amostras (aproximadamente 5,6 mg) foram submetidas a dois estágios de aquecimento e um de resfriamento, utilizando uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em um intervalo de 20 a 200°C , e conforme ASTM D 3417. A porcentagem de cristalinidade (% X_c) foi calculada utilizando-se o valor de referência de entalpia de fusão das amostras de PP e PEAD 100% cristalinas obtidos na literatura (Masson, 1998; Fabiyi e McDonald, 2010). Já o tempo de cristalização foi obtido através de cálculo observando os ciclos de resfriamento das amostras.

4.4.4.2. TGA

A análise termogravimétrica permite acompanhar a perda de massa que ocorre em uma amostra devido à elevação de temperatura ou com o tempo de análise. O estudo de degradação térmica dos compósitos foi realizado em um equipamento termogravimétrico modelo 2050 da TA Instruments, em uma faixa de temperatura de 25°C a 1000°C, em uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera de N₂, conforme ASTM E-1131.

4.4.5. Ensaio Reológico

4.4.5.1. Índice de Fluidez

Os ensaios de índice de fluidez das amostras de polímero e dos compósitos foram realizados no equipamento Ceast Modular Melt Flow Modelo 7026.000, da Instron Ceast Division, conforme Método A da norma ASTM D-1238. Foram utilizadas as condições de 190°C/21,6 kg para as amostras de PEAD e seus compósitos e 230°C/2,16 kg para as amostras de PP e seus compósitos respectivamente. Para os compósitos oriundos das blendas de PP-PEAD, foram utilizadas também as condições do PP, de 230°C/2,16 kg.

4.4.5.2. Reometria Capilar

Os ensaios de reometria capilar foram realizados nas amostras após a extrusão, com a finalidade de analisar a influência da carga no comportamento reológico dos compósitos. Os ensaios foram realizados no reômetro Galaxy III Modelo 9052, da Kayeness Inc. Company, conforme ASTM D 3835-90. O diâmetro do barril é de 9,525 mm, a relação comprimento:raio do capilar (L/D = 20:1), com matriz tipo Z-394-20 (comprim= 20 mm, d= 1 mm e “cone angle” de 180°). Foram utilizadas temperaturas de 190°C para o PEAD e seus compósitos e 230°C para o PP, seus compósitos e para as blendas de PP-PEAD, com taxa de cisalhamento de 50 até 2500 s⁻¹.

4.4.6. Ensaio Morfológico

4.4.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através do MEV pode-se observar a morfologia da superfície do polímero, sua orientação e as possíveis mudanças realizadas. Para análise da interação entre a carga de EU e a matriz polimérica foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o uso do microscópio eletrônico JEOL JSM 6060, com voltagem de 10 kV e magnificação

de 80 vezes. As amostras foram cortadas manualmente, fixadas sobre os stubs, com fita dupla face e metalizadas com ouro. As imagens das amostras foram obtidas das superfícies de fratura após o ensaio de tração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos durante a realização de toda a pesquisa. Serão apresentadas algumas propriedades analisadas dos materiais utilizados, e após o capítulo será também dividido em 3 etapas, de acordo com a metodologia utilizada, conforme segue: 5.2.) Seleção do Agente Compatibilizante; 5.3.) Determinação da Concentração Ótima de Agente Compatibilizante e 5.4.) Blendas de PEAD-PP com Teor e Agente Compatibilizante Ótimo.

5.1. Propriedades Físicas dos Materiais Utilizados

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de algumas propriedades físicas dos materiais pós-consumo, como suas densidades após a extrusão e injeção e a densidade, distribuição granulométrica e área superficial das partículas de carga vegetal utilizadas na produção dos compósitos.

Tabela 6. Propriedades Físicas das Matérias-Primas

MP	Extrusão		Injeção
	Densidade (g/cm ³)	IF (g/10 min)	Densidade (g/cm ³)
PEAD	0,9145	2,72	0,917
PP	0,935	3,11	0,934
EVA*	0,9309	-	-
EU	1,095	-	-

*encontrado no liner da tampa.

5.1.1. Distribuição de Tamanho de Partículas por Difração à Laser

A fibra vegetal utilizada neste estudo foi proveniente de resíduos de eucalipto, na forma de serragem. Após passar por separação granulométrica em peneiras da série Tyler, foi escolhido para trabalhar a granulometria entre 250 e 500 µm. A fim de determinar a real distribuição granulométrica desta amostra, quantificando as partículas menores e maiores contidas na amostra, foi realizada a análise do tamanho das partículas da serragem de EU por difração a laser, com o resultado expresso no gráfico da Figura 27.

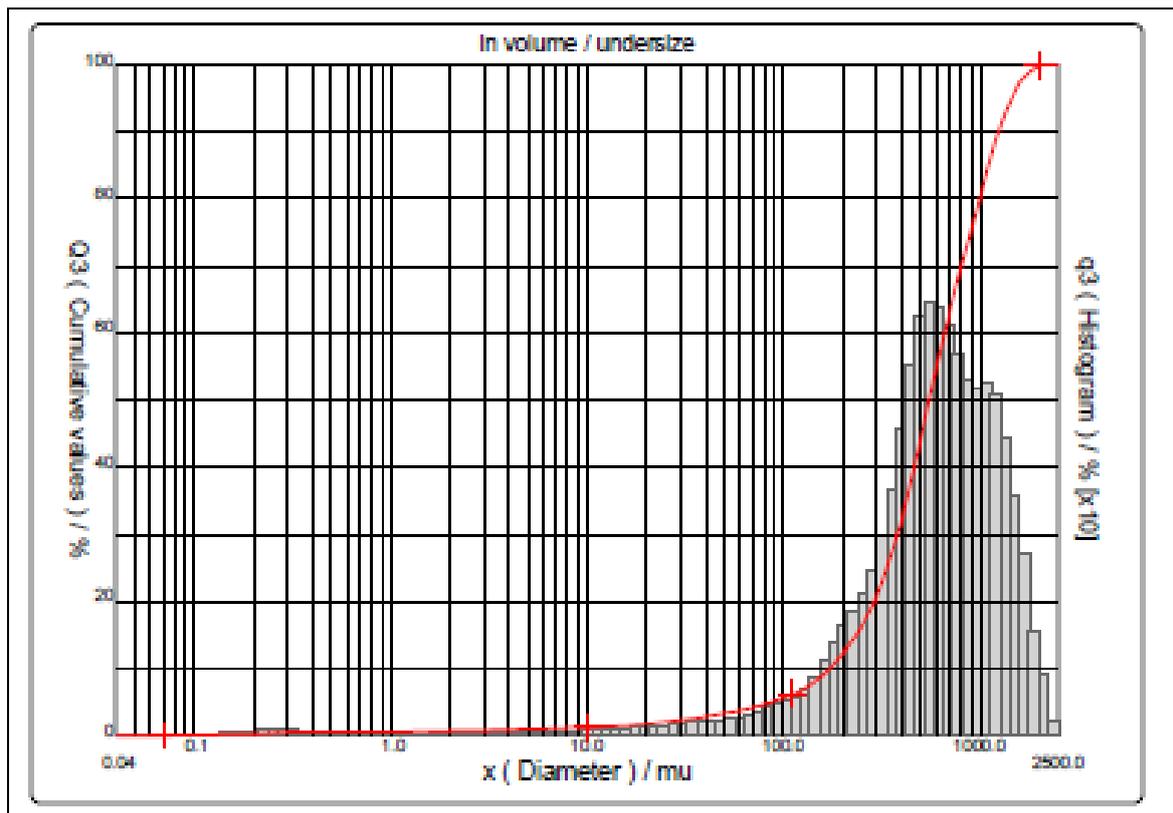


Figura 27. Distribuição granulométrica das partículas de EU.

➤ Distribuição estatística dos resultados:

$d_{10} = 171,9 \mu\text{m}$, ou seja, 10 % das partículas estão abaixo de $171,9 \mu\text{m}$.

$d_{50} = 554,38 \mu\text{m}$, ou seja, 50 % das partículas estão abaixo de $554,38 \mu\text{m}$.

diâmetro médio = $546,56 \mu\text{m}$.

5.1.2. BET

Após passar por separação granulométrica em peneiras da série Tyler e selecionando a granulometria entre 250 e $500 \mu\text{m}$, foi realizada análise por BET, sendo que a área superficial das partículas de eucalipto utilizadas foi de $15,295 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.2. Seleção do Agente Compatibilizante

5.2.1. Propriedades Físicas

5.2.1.1. Densidade e Teor de Vazios

Na Figura 28 são apresentados os resultados da densidade do pó de eucalipto (EU), do PEAD pós-consumo, e dos compósitos sem e com a presença do agente compatibilizante (AC) após a extrusão. O compósito PEAD/EU apresentou uma densidade levemente superior

aos funcionalizados com o AC. Já entre os compósitos com AC, o funcionalizado com o PEgAcrM apresentou densidade levemente superior ao PEgAM e PEgSU. Observa-se que todos os compósitos apresentaram menor densidade do que a matriz, embora a carga (EU) presente nos compósitos possua maior densidade, fato que pode estar relacionado ao maior volume livre originado pelo grupo lateral volumoso do AC, assim como os vazios originados pela carga. A maior densidade do compósito PEAD/EU pode estar relacionada ao seu menor teor de vazios em comparação aos compósitos com AC, como pode ser visualizado na Figura 29.

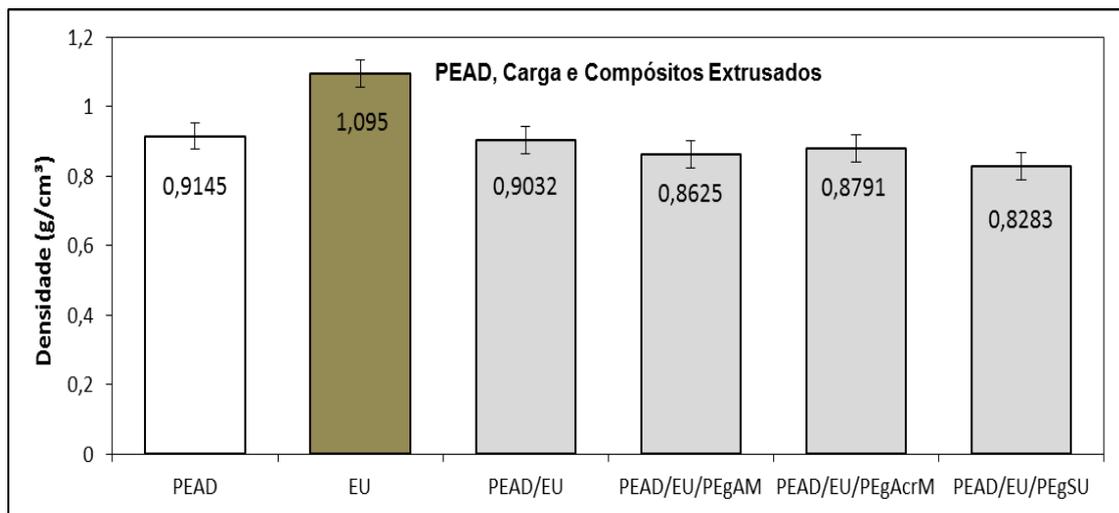


Figura 28. PEAD, EU e seus compósitos após a extrusão.

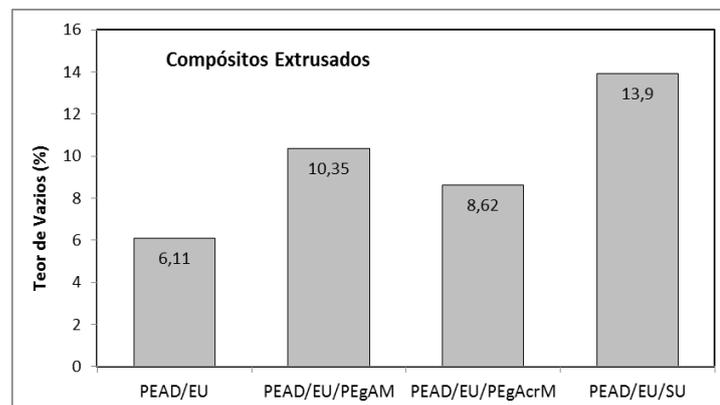


Figura 29. Teor de Vazios dos Compósitos Extrusados.

Na Figura 30 são apresentadas as densidades do PEAD e dos compósitos após a injeção onde a densidade do compósito PEAD/EU/PEgSU apresentou uma leve redução quando comparado aos outros, o que também pode ser explicado pelo volume livre originado pelos grupos laterais deste copolímero e ao maior teor de vazios mostrado na Figura 31.

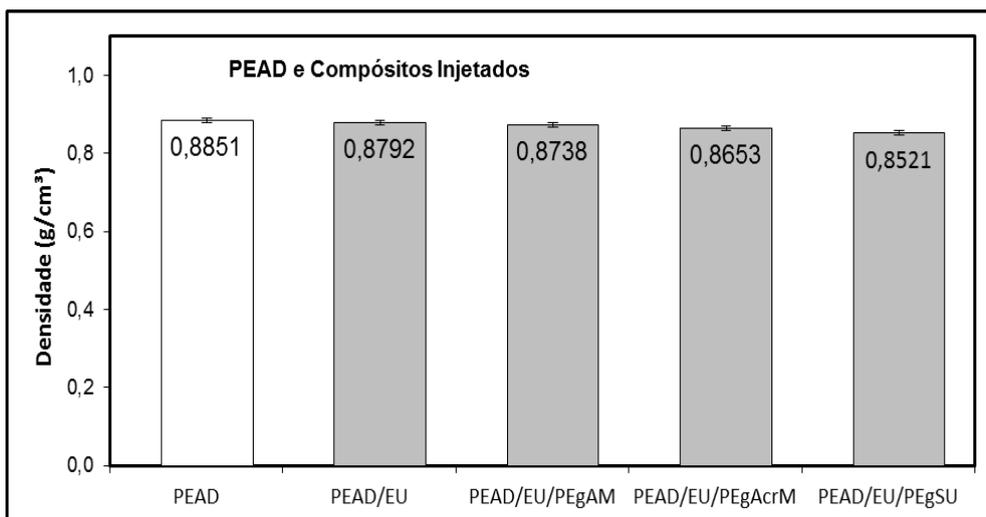


Figura 30. PEAD e seus compósitos após a injeção.

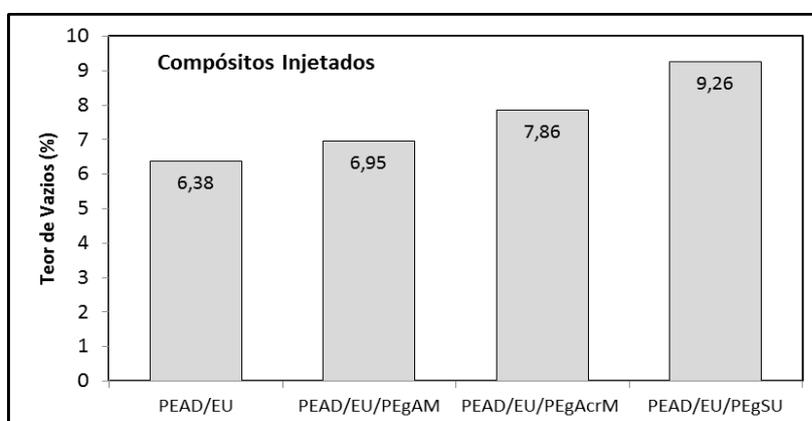


Figura 31. Teor de Vazios dos Compósitos Injetados.

Todos os compósitos apresentaram vazios, e este maior teor de vazios pode estar relacionado a vários fatores, como presença de umidade na etapa de preparação dos compósitos, parâmetros utilizados durante a extrusão e injeção ou até mesmo ao tipo de AC, gerando maior espaço entre as macromoléculas das cadeias na matriz polimérica na adesão com a fibra vegetal (Kuruvilla et. al., 1999).

A natureza química e tamanho da estrutura do AC pode aumentar o volume livre entre as macromoléculas do polímero e da carga vegetal (celulose, hemicelulose e lignina), como pode ser visto na Figura 32 do mecanismo possível de acoplamento.

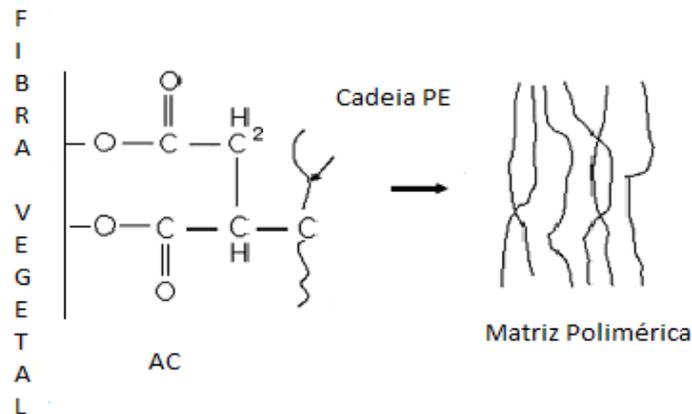


Figura 32. Mecanismo de acoplamento entre a fibra vegetal e o PEAD com AC.

Entre os compósitos injetados foi observado também uma variação na cor mais pronunciada na amostra PEAD/EU/PEgSU, isto provavelmente devido à uma degradação da fibra ocorrida durante o processamento (extrusão), pois ocorreu uma dificuldade de processamento deste material e consequentemente gerando um maior tempo de residência na extrusora, podendo ocasionar assim maior geração de gases e criação de espaços entre a estrutura molecular do material.

5.2.1.2. Absorção de Água

A absorção de água dos materiais é uma característica importante que determina a aplicação final da utilização destes materiais, uma vez que pode levar a uma diminuição em algumas das propriedades do material. Em geral, os plásticos são resistentes à umidade. No entanto os materiais lignocelulósicos, tais como a madeira, que consistem basicamente de polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina, tendem a absorver bastante umidade por possuírem moléculas altamente polares, devido à presença de grande número de hidroxilas e carbonilas em sua composição (Caraschi, 1997). Além disso, estes materiais lignocelulósicos podem alterar as suas dimensões com a umidade, porque a parede celular destes materiais contém grupos hidroxila ou outros grupos contendo oxigênio, assim estes grupos interagem com a água através de ligações de hidrogênio. As hemiceluloses são as principais responsáveis pela absorção de água, e a fração de celulose amorfa, a lignina e a superfície de celulose cristalina também podem contribuir para a absorção de umidade (De Paoli, 2007).

A Figura 33 mostra que o compósito PEAD/EU (sem tratamento com AC) absorveu mais água em comparação com compostos modificados com os agentes de compatibilização (PEgAM, PEgAcrM e PEgSU).

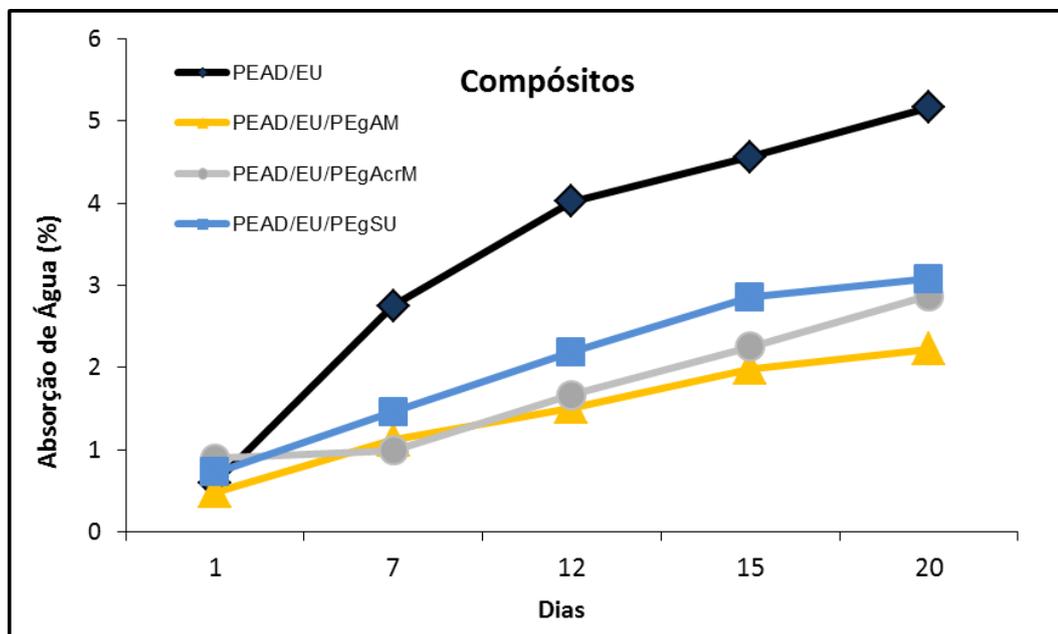


Figura 33. Absorção de água dos compósitos em função do tempo de imersão.

Entre as amostras modificadas com AC, o compósito modificado com PEgAM mostrou menor absorção de água do que os demais, no mesmo período de tempo, e o compósito compatibilizado com PEgSU apresentou a maior umidade absorvida, provavelmente pelos resultados do seu teor de vazios mais elevado, ou uma consequência da possível degradação sofrida pelas fibras durante seu processamento, visualmente identificado pela coloração mais escura (Kuruvilla et. al., 1999; De Paoli, 2007; Silva, 2003).

Neste caso, a estrutura química do PEgAM exerceu uma maior influência sobre a interação entre as fases do compósito (EU e PEAD), fazendo com que houvesse uma melhor impermeabilização das partículas do pó de eucalipto, resultando assim em uma menor absorção de água (Caufield et. al., 1999).

Assim, os compósitos com partículas de madeira não-tratadas com AC's absorveram mais água em comparação com os compósitos tratados, que também foi observado por Rozman et al. (2000), uma vez que o carácter polar da lignina contribuiu para a formação de ligações de pontes de hidrogênio possíveis entre a lignina e água.

A partir destes resultados, pode-se esperar que as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com madeira poderão ser afetadas, quando o composto for exposto a um ambiente com umidade elevada.

5.2.2. Propriedades Mecânicas

5.2.2.1. Ensaio de Tração

A Figura 34 apresenta os resultados do ensaio de tração dos compósitos com e sem AC, onde se observa que o compósito com anidrido maleico como AC (PEAD/EU/PEgAM) teve um melhor desempenho mecânico, uma vez que a resistência à tração na quebra foi maior do que os demais compósitos.

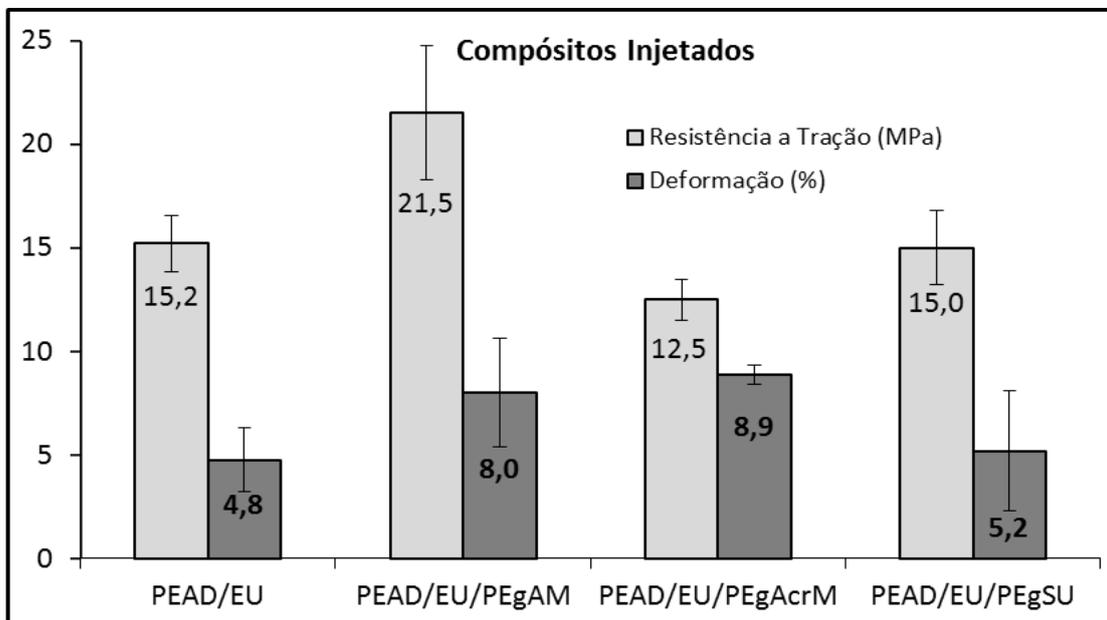


Figura 34. Resultados de tensão e deformação na ruptura de compósitos sem e com AC.

Estes resultados podem ser devido às interações que ocorrem entre os grupos do anidrido maleico e os grupos hidroxila das fibras naturais, melhorando assim o problema de incompatibilidade entre as fases, porque o teor de anidrido maleico do PEgAM interage com a superfície polar da madeira e outra parte interage com a matriz polimérica, e estas interações podem aumentar a resistência à tração de compósitos termoplásticos à base de fibras naturais (Lu et al 2001;. Kazayawoko et al, 1997 e Kazayawoko et al, 1999.).

Na Figura 35 é apresentado um mecanismo proposto por Yang para a interação entre a fibra de celulose e o agente compatibilizante (PEgAM) (Yang et. al., 2006) e na Figura 36 a aderência entre a carga vegetal e o polímero da matriz funcionalizado.

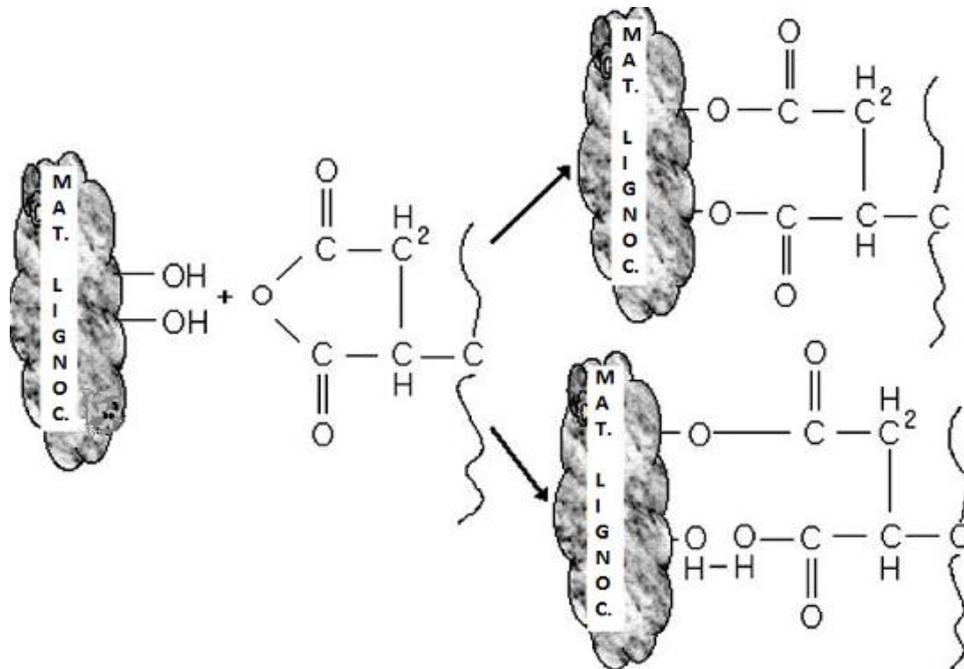


Figura 35. Reação do material lignocelulósico e o agente compatibilizante (interação das pontes de hidrogênio da celulose com a PEGAM). (Yang et. al., 2006).

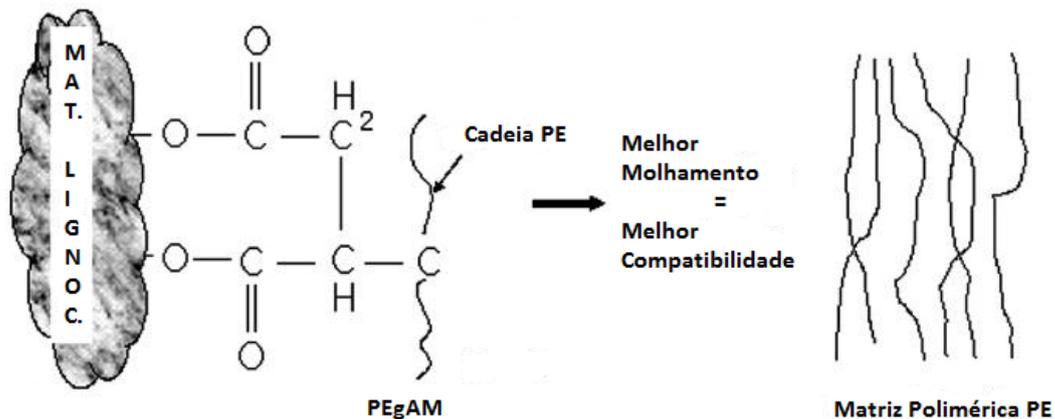


Figura 36. Mecanismo de adesão entre o material lignocelulósico compatibilizado e a matriz polimérica (Yang et. al., 2006).

Lu et. al. (2005) também observou que as partículas de madeira-polímero em compósitos com madeira não tratada apresentavam uma resistência à tração inferior em

comparação com os compósitos tratados com anidrido maleico, tendo como justificativa a ineficiência da transferência de energia a partir da matriz para a carga. No entanto, de acordo com Lu et. al. (2005) e Liang et. al. (2003) existe uma concentração ótima de agente compatibilizante para promover uma melhor adesão e, conseqüentemente, para mostrar a melhora das propriedades mecânicas dos compósitos. Nos trabalhos desenvolvidos por estes pesquisadores a concentração de AC que apresentou os melhores resultados em relação as propriedades mecânicas foi entre 1 e 3 % m/m de AC. Observa-se também que o compósito PEAD/EU/PEgAcrM apresentou uma resistência à tração mais baixa em comparação com os demais compósitos, que pode estar relacionado com a estrutura química do AC, particularmente o grupo polar. Estes resultados indicam que dependendo da estrutura química e da natureza do AC pode haver diferenças no grau de compatibilidade da matriz com a carga (Clemons, 2002).

Em relação ao módulo de elasticidade dos compósitos com e sem AC, pode-se ver na Tabela 6 que aqueles com menor resistência à tração apresentaram maior módulo de elasticidade, um resultado esperado.

Tabela 7. Módulo de Elasticidade dos Compósitos.

Compósitos	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD/EU	385 ± 86
PEAD/EU/PEgAM	236 ± 46
PEAD/EU/PEgAcrM	255 ± 55
PEAD/EU/PEgSU	387 ± 90

De acordo com Canevarolo Jr., 2002, o módulo está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, em outras palavras, quanto maior o valor do módulo, maior a rigidez do polímero. É também conhecido que o aumento do teor de carga e da influência do agente de compatibilização pode aumentar o valor do módulo (Gatenholm e Felix, 1991). Assim, verificou-se que o compósito PEAD/EU/PEgSU mostrou um valor semelhante ao módulo de PEAD/EU, isto é, devido à sua rigidez, apresentaram resultados de resistência à tração inferior relacionados aos compósitos com PEgAM e PEgAcrM, e isto se deve também ao tipo de estrutura do agente compatibilizante, neste caso o ionômero de sódio de copolímero de etileno/ácido metacrílico (PEgSU).

5.2.2.2. Resistência ao Impacto

Na Figura 37 são apresentados os resultados do ensaio de resistência ao impacto dos compósitos. Observa-se que os compósitos PEAD/EU/PEgSU e PEAD/EU/PEgAM apresentaram maior capacidade de absorção de energia ao impacto que os demais (50% superior do que o compósito sem AC). Este fato que se explica pela melhor interação destes agentes de acoplamento nos compósitos, promovendo uma maior adesão entre a carga vegetal e a matriz polimérica, especialmente no compósito PEAD/EU/PEgAM, onde se comprova também pelos demais resultados de suas propriedades mecânicas.

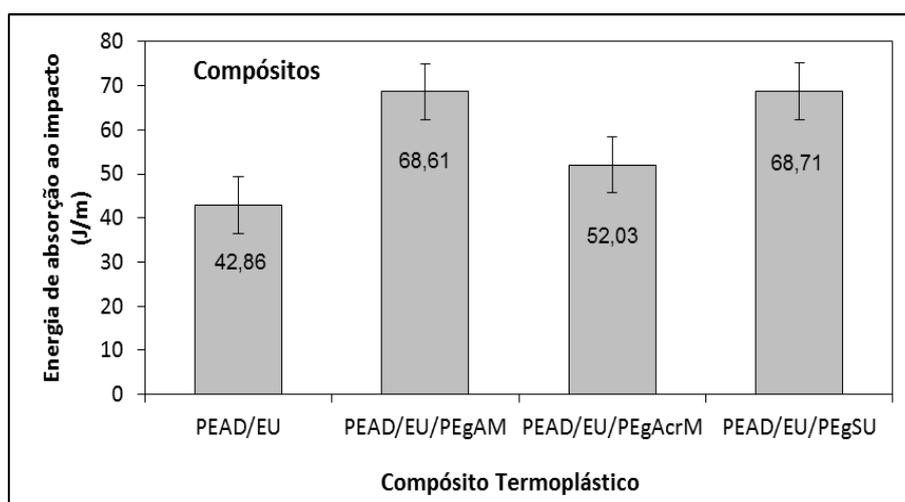


Figura 37. Energia de absorção ao impacto dos compósitos de matriz PEAD moldados por compressão térmica.

5.2.2.3. Dureza

Observa-se na Figura 38 que os compósitos PEAD/EU/PEgAM e PEAD/EU/PEgAcrM apresentaram uma maior dureza que o compósito PEAD/EU/PEgSU. Em geral, quanto maior a densidade da madeira, maior será a sua dureza (Dias e Lahr, 2004). Pode-se dizer que, para os compósitos PEAD/EU/PEgAM e PEAD/EU/PEgAcrM, que mostraram resultados semelhantes para a dureza, houve uma transferência de maior resistência da fibra de madeira para o compósito, causada pela adesão entre as fases de fibra e da matriz polimérica (Dias e Lahr, 2004). Já a menor dureza apresentada pelo compósito PEAD/EU/PEgSU pode provavelmente ser relacionada a seu maior teor de vazios e à provável degradação da fibra do compósito que ocorreu durante o processamento por extrusão e posterior injeção.

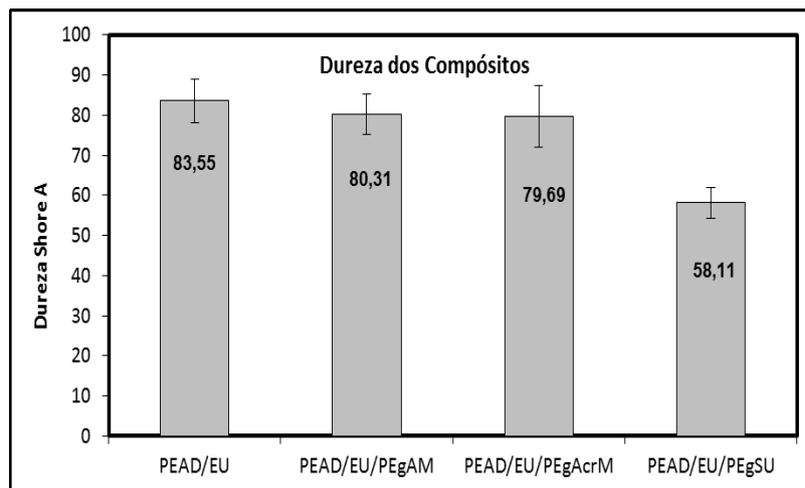


Figura 38. Dureza dos compósitos termoplásticos de matriz PEAD.

5.2.2.4. Morfologia

A Figura 39-a mostra a micrografia da superfície de fratura após o teste de tração do compósito PEAD/EU, onde observou-se a presença de buracos, promovidos pela remoção da carga, o que indica que existe uma pobre interação entre a fibra e a matriz polimérica. Há também a presença de uma fibra de eucalipto solta, assinalada na figura, o que demonstra a fraca adesão entre as fases do compósito, que, como discutido anteriormente, é provavelmente devido ao fato de que a estrutura química da carga vegetal tem componentes altamente polares, que são incompatíveis com a matriz polimérica hidrofóbica (apolar) do PEAD (Tjong et. al., 1999).

Na Figura 39-b é mostrado a superfície de fratura do compósito PEAD/EU/PEgAM, onde vê-se uma melhor interação entre a matriz e as fibras, como assinalado na região central onde se observa a presença de uma grande partícula de carga (~ 300 µm) aderida à matriz, e uma outra partícula menor do lado direito. Pode-se observar que o PEgAM serviu como agente de acoplamento e melhorou a adesão interfacial entre o polímero de matriz e a carga, quando comparado com as micrografias das partículas compostas de madeira não tratada e tratada com os outros agentes compatibilizantes (Finkler et. al., 2005, Yang et. al., 2006). Este resultado demonstra o bom desempenho mecânico do compósito quando comparado aos demais

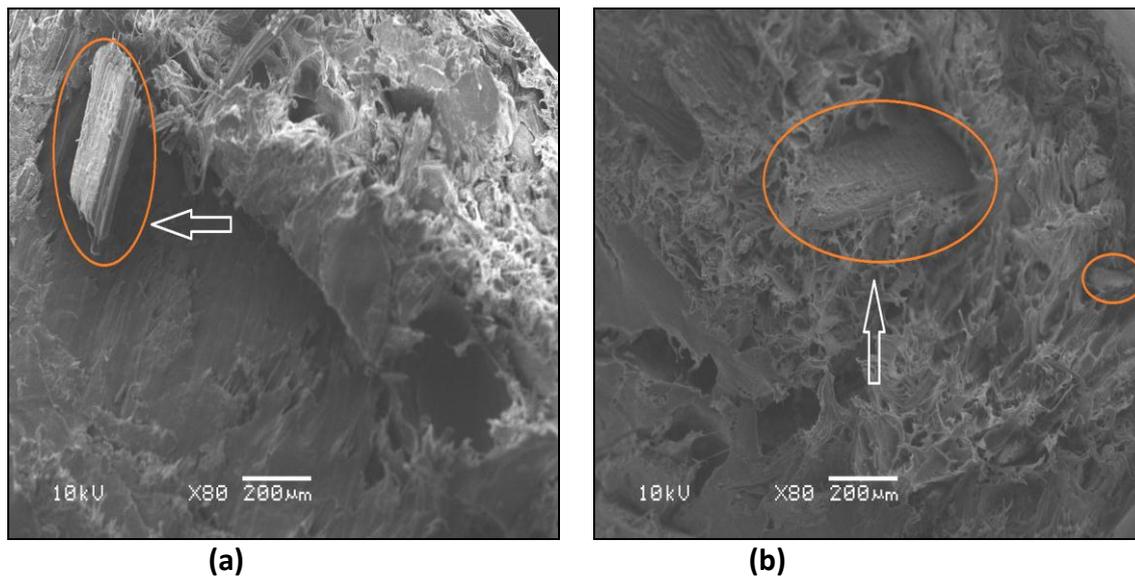


Figura 39. Micrografia da superfície de fratura dos compósitos (a) PEAD/EU e (b) PEAD/EU/PEgAM.

A Figura 40-a mostra a superfície de fratura do compósito PEAD/EU/PEgAcrM, onde também se observa a presença de vários buracos, como se as fibras tivessem sido arrancadas ou rasgadas da matriz, gerando grandes vazios, o que é indício de que não houve uma interação adequada entre as fases, provavelmente devido à natureza química do agente compatibilizante (AC), o que impediu a ocorrência de ancoragem mecânica ou interações químicas entre os grupos polares do PEgAcrM e os grupos hidroxila da celulose na interface polímero-madeira (Vallim, 2007). Este resultado confirma o mau desempenho mecânico do compósito PEAD/EU/PEgAcrM, como é mostrado na Figura 34.

Na Figura 40-b é mostrada a superfície de fratura de PEAD/EU/PEgSU, onde se pode ver algumas aberturas na matriz, em menor extensão em comparação com o compósito com PEgAcrM, mas também indicando uma fraca adesão entre a carga e matriz termoplástica. Isto pode indicar o mais alto desempenho mecânico do compósito em relação ao PEgAcrM, mas ainda menor do que o compósito modificado com PEgAM, mostrando a ineficiência do processo de dispersão de carga celulósica na matriz termoplástica e a incapacidade de molhamento da superfície da fibra pela resina nestes dois compósitos (Eckert, 2000).

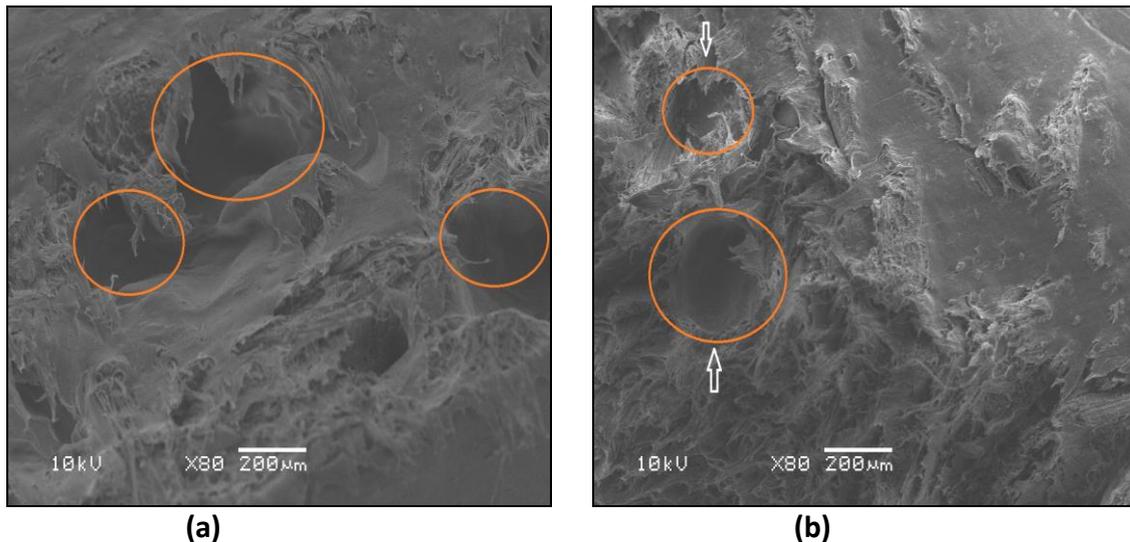


Figura 40. Micrografia da superfície de fratura dos compósitos (a) PEAD/EU/PEgAcrM e (b) PEAD/EU/PegSU.

Após os resultados apresentados pelas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas nesta etapa, o agente compatibilizante ou de acoplamento escolhido para ser utilizado nas demais etapas do trabalho foi o polietileno graftizado com anidrido maleico (PEgAM).

5.3. Determinação da Concentração de Agente Compatibilizante

5.3.1. Propriedades Físicas

5.3.1.1. Ângulo de Contato

Nas Figuras 41 e 42 verificam-se os resultados dos ângulos de contato das amostras de PEAD sem AC, compatibilizadas com concentrações diferentes de AC (PEAD/AM) e dos compósitos funcionalizados (PEAD/EU/AM).

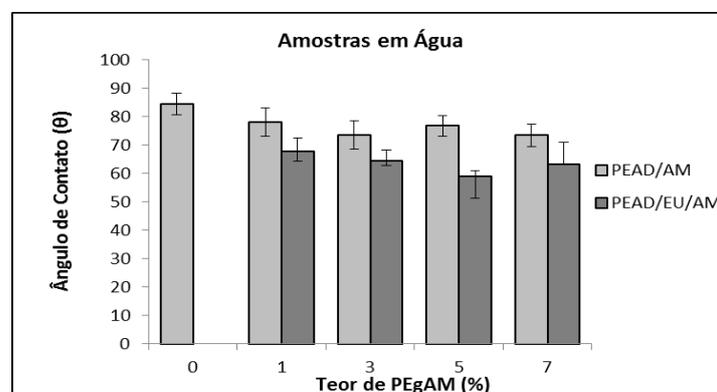


Figura 41. Ângulo de Contato da superfície das amostras em água.

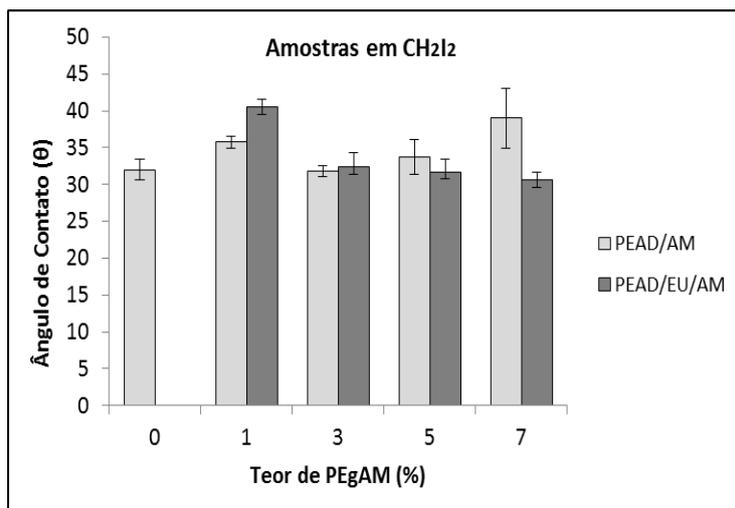


Figura 42. Ângulo de Contato da superfície das amostras em di-iodometano.

A inserção de grupamentos polares pelo processo de oxidação na superfície de polímeros apolares faz com que o ângulo de contato diminua. Desta forma, ocorre uma mudança das suas características de hidrofobicidade. É o que pode ser visto nos resultados de ângulo de contato da superfície com água, onde o PEAD, por ser apolar, apresenta uma alta hidrofobicidade, apresentando valores de ângulo de contato acima de 80°.

Quando se incorpora o agente compatibilizante (AC), os valores de ângulo de contato diminuem de forma proporcional ao aumento da concentração de AC, ficando na faixa entre 55 e 75°, indicando assim uma maior molhabilidade e conseqüentemente uma melhor adesão. A diminuição do ângulo de contato neste caso indicou que a superfície do PEAD tornou-se menos hidrofóbica, isto é, mais molhável com o processo, podendo assim acarretar um aumento na interação das fibras para a obtenção do bom desempenho nos compósitos. Já em relação ao di-iodometano, os ângulos de contato não apresentaram variações tão significativas, ficando na faixa de 28 a 42°.

Como exemplo, nas Figuras 43 e 44 estão representados os ângulos de contato com a superfície das amostras de PEAD e PEAD/PEgAM 3% em água, indicando a maior molhabilidade da amostra compatibilizada.

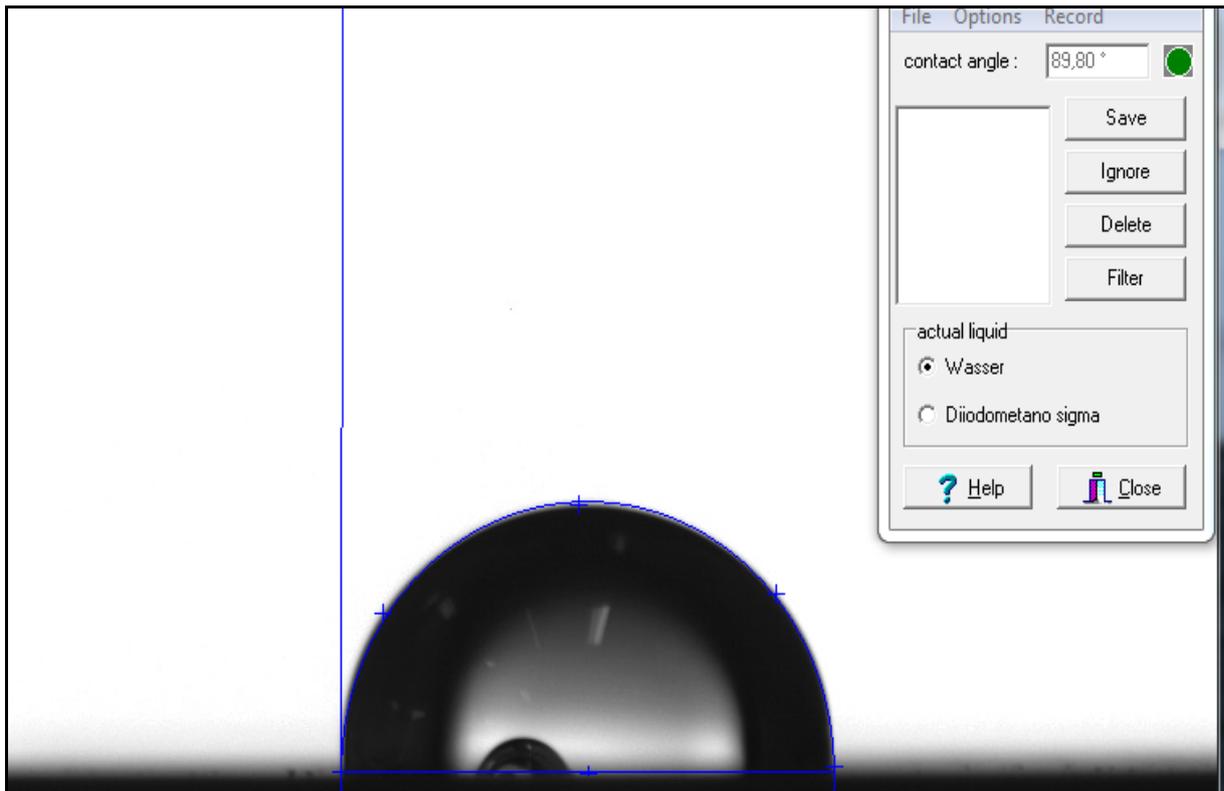


Figura 43. Imagem do ângulo de contato com a superfície da amostra de PEAD em água.

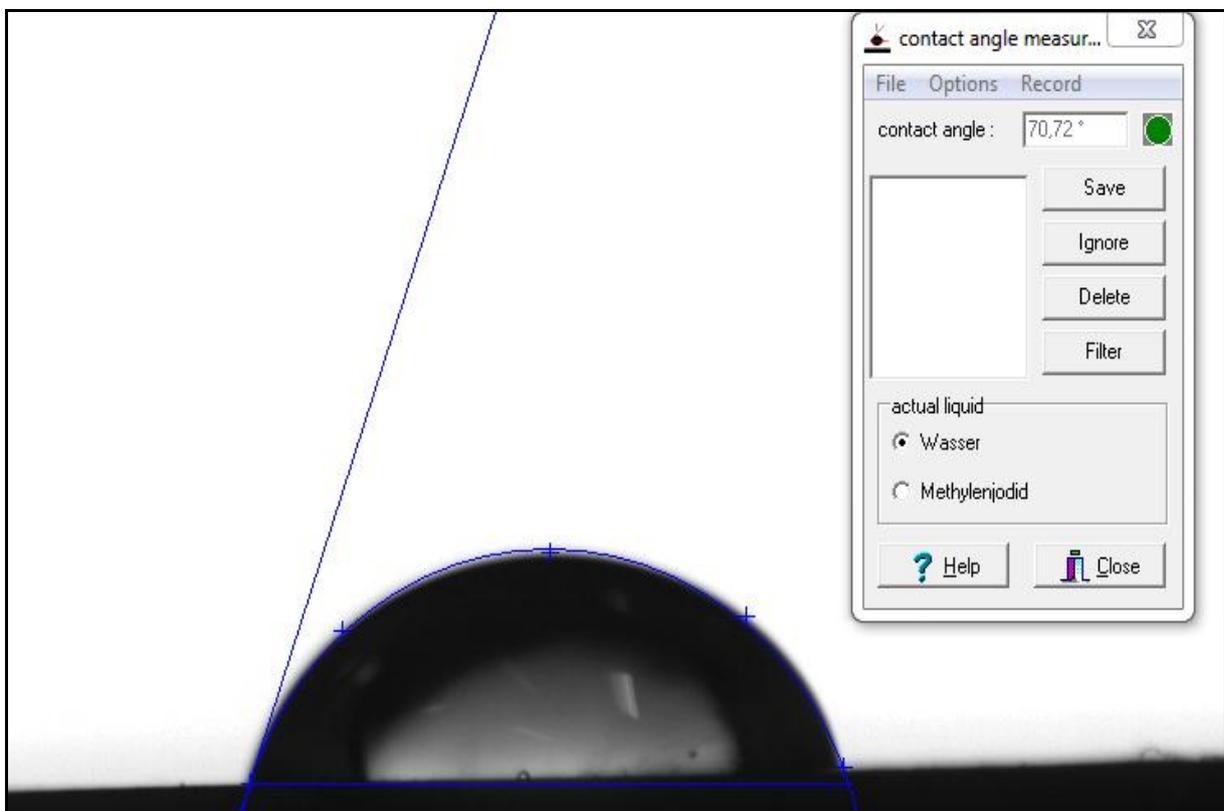


Figura 44. Imagem do ângulo de contato com a superfície do PEAD/PEgAM 3% em água.

5.3.1.2. Tensão Superficial

Assim, com os resultados de ângulo de contato da superfície das amostras com a água e o di-iodometano se chegou aos resultados da tensão superficial das amostras, conforme mostrado na Figura 45.

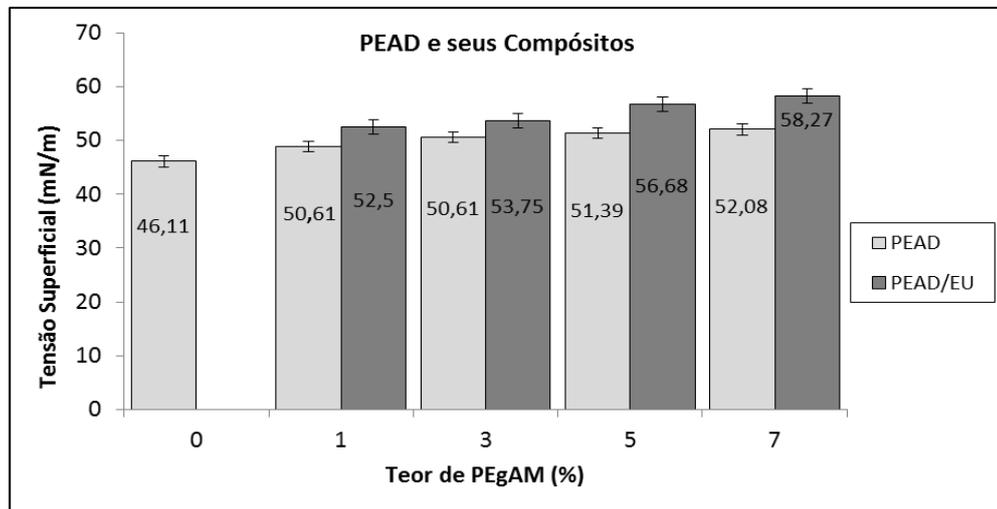


Figura 45. Tensão superficial do PEAD e seus compósitos.

Neste sentido, pelos resultados experimentais, pode-se perceber que a incorporação do agente compatibilizante (AC) foi eficiente, conduzindo a um aumento de energia superficial da matriz polimérica e dos compósitos, o que promoveu assim uma melhor interação da matriz polimérica com a carga vegetal (EU).

5.3.2. Propriedades Mecânicas

5.3.2.1. Ensaio de Tração

Na Figura 46 estão os resultados de resistência a tração do PEAD pós-consumo, das matrizes de PEAD funcionalizadas com o agente compatibilizante (PEgAM) e dos compósitos de PEAD/EU/PEgAM. Pode-se perceber que em relação ao PEAD e as matrizes funcionalizadas com 1, 3, 5 e 7 % m/m PE gratizado com anidrido maleico (PEgAM), os resultados foram bastante semelhantes, sendo que a matriz de PEAD funcionalizada com 3 % de AC foi a que mais se aproximou do resultado do PEAD sem tratamento.

Já entre os compósitos de PEAD com fibra vegetal de eucalipto (EU) funcionalizados, os que apresentaram os melhores resultados foram aqueles com teores de 3 e 7 % de AC

respectivamente, que ficaram com valores de resistência a tração bastante próximos, sendo o compósito com 3% de AC o de melhor resultado.

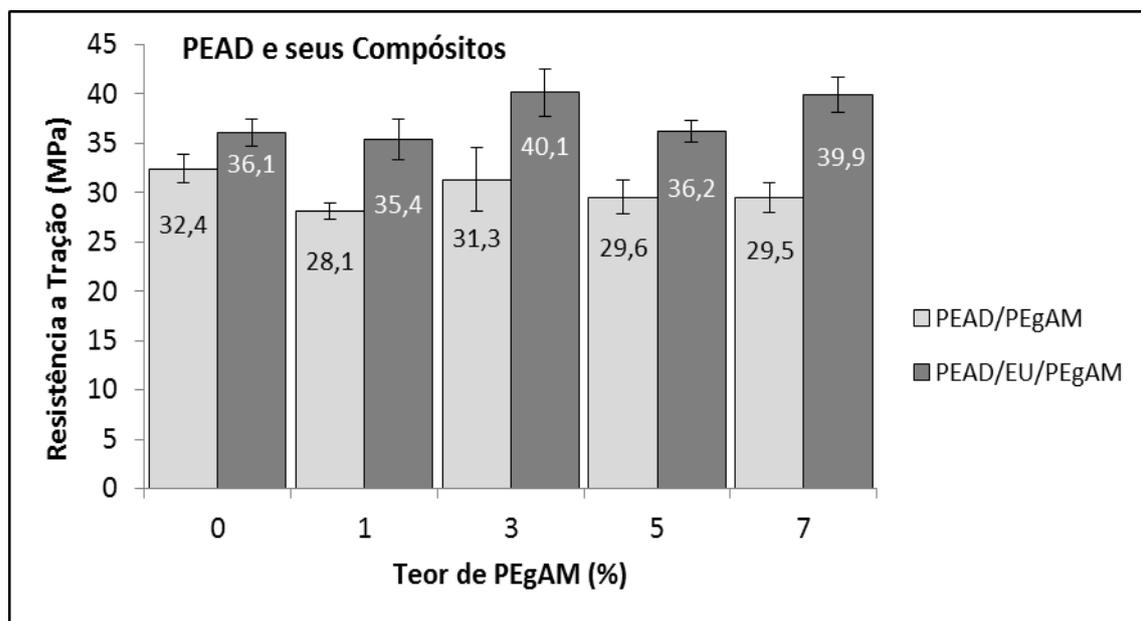


Figura 46. Resistência à Tração na ruptura do PEAD, das matrizes de PEAD funcionalizadas com diferentes teores de AC e dos compósitos de PEAD-EU compatibilizados.

Em geral, nos compósitos em que se adicionou o agente compatibilizante (AC) observou-se claramente o aumento da rigidez e da resistência mecânica em comparação com a amostra não compatibilizada (PEAD).

O PEAD é uma matriz altamente tenaz, ou seja, é capaz de sofrer um alto grau de deformação antes de romper, porém apresenta baixa resistência à tração e baixo módulo de elasticidade. Observa-se pelos resultados dos compósitos que a fibra vegetal foi capaz de promover o efeito de reforço na matriz termoplástica, pois aumentou a resistência à tração (Figura 46) e o módulo de elasticidade (Figura 47).

Os aumentos de resistência à tração observados nas amostras dos compósitos compatibilizados indicam uma melhor transferência de tensão da matriz para o reforço celulósico na interface decorrente de uma provável ocorrência de ancoramento mecânico ou interações químicas entre os grupos anidrido e as hidroxilas da celulose na interface polímero-madeira (Correa et. al., 2003).

A Figura 47 apresenta os resultados do módulo de elasticidade ou de Young das amostras.

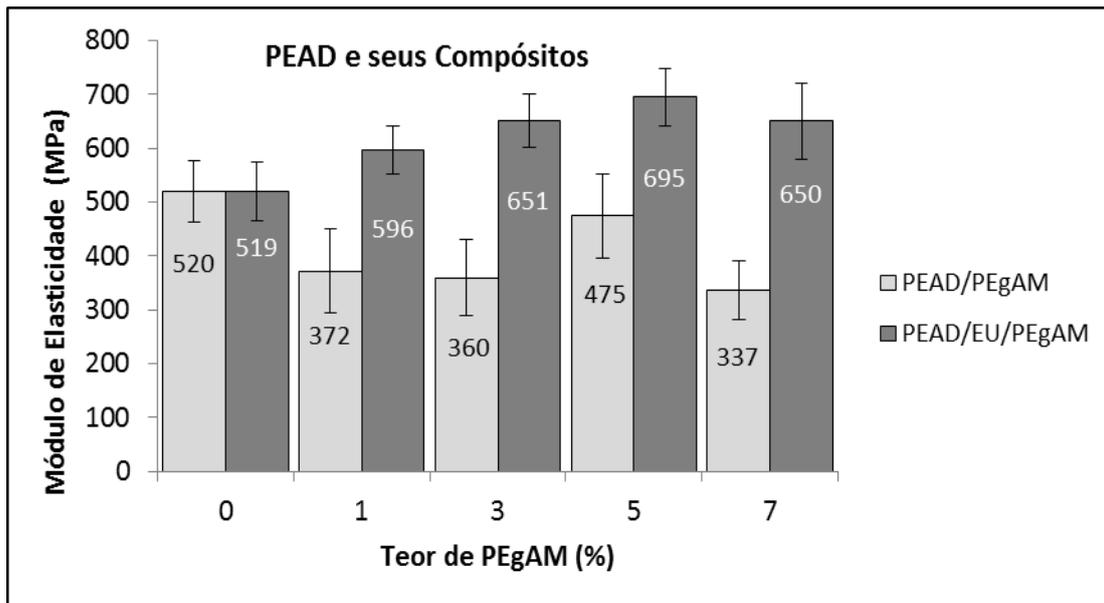


Figura 47. Módulo de Elasticidade das amostras de PEAD, das matrizes de PEAD funcionalizadas e dos compósitos em função da % de AC.

Em relação ao módulo de elasticidade, o PEAD sem tratamento com AC apresentou um módulo mais elevado que aqueles funcionalizados, porém menor módulo em relação aos compósitos de PEAD/EU/PEgAM. Entre os compósitos funcionalizados, o que apresentou maior valor de módulo foi o PEAD/EU/PEgAM 5%, pouco superior aos compósitos com 3 e 7% de AC, que apresentaram resultados similares.

Assim, pelos resultados das propriedades mecânicas de resistência a tração e pelo módulo de elasticidade, percebe-se que em geral os compósitos de PEAD-EU com agente compatibilizante (AC) apresentaram valores de resultado maiores em relação ao PEAD e às matrizes compatibilizadas. Por este motivo e também por questões econômicas, levando em consideração a relação custo X propriedades apresentadas nos ensaios, a concentração de 3% m/m de AC foi selecionada como a concentração ótima para a terceira etapa do trabalho.

5.3.3. Propriedades Térmicas

5.3.3.1. DSC

As Figuras 48 e 49 apresentam comparativo entre as curvas de DSC do resfriamento e segundo aquecimentos das amostras sem e com AC

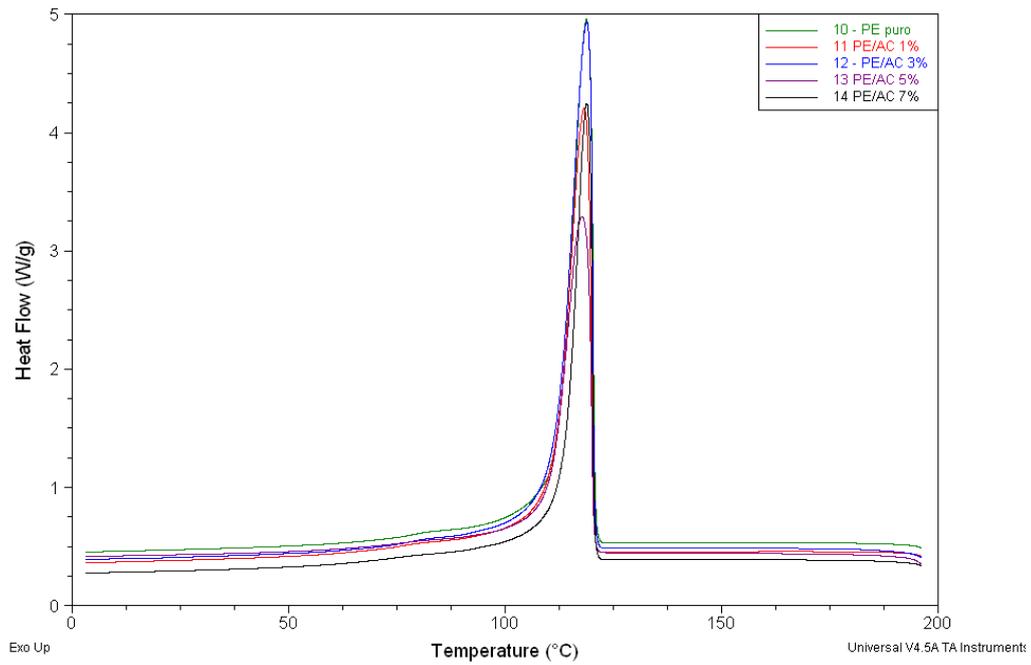


Figura 48. Comparativo entre as curvas de DSC do resfriamento das amostras de PEAD sem e com AC.

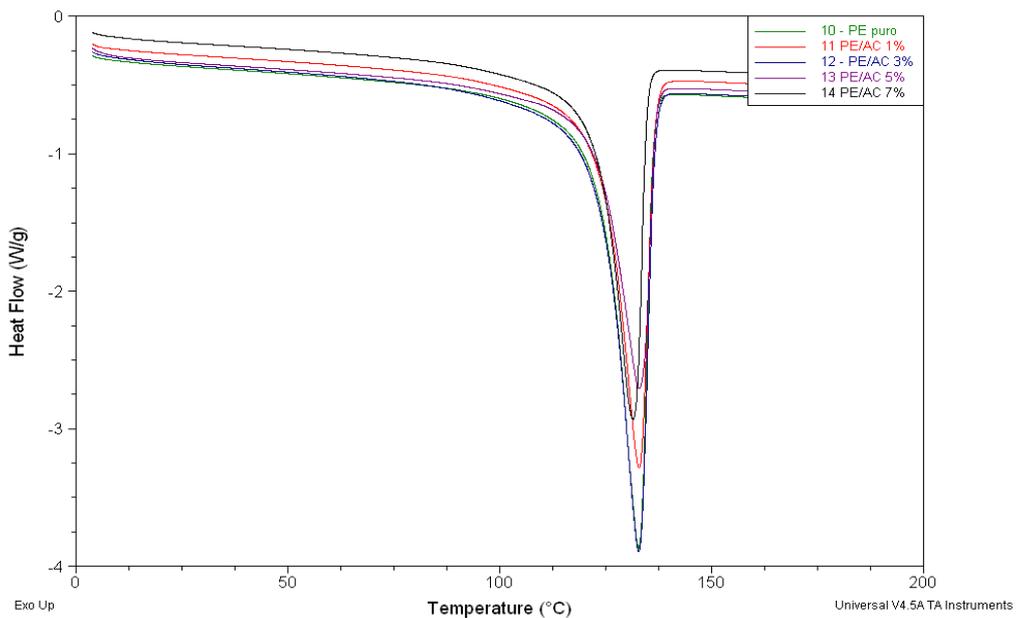


Figura 49. Comparativo entre as curvas de DSC do segundo aquecimento das amostras de PEAD sem e com AC.

A Tabela 8 mostra os resultados da análise de DSC, onde são apresentados os valores de entalpia e temperatura de fusão para o primeiro e segundo aquecimentos, entalpia e temperatura de cristalização, tempo de cristalização e a cristalinidade das amostras de PEAD sem e com agente compatibilizante (AC).

Tabela 8. Comportamento térmico das amostras de PEAD com e sem funcionalização.

DSC									
Amostra	1º Aquecimento			Resfriamento			2º Aquecimento		
	Tf (°C)	ΔHf (J/g)	Xc	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	tc (min)	Tf (°C)	ΔHf (°C)	Xc
PEAD	130,3	164	56	118,8	194	5,8	132,7	197	68
PEAD-AM 1%	131,0	160	55	118,2	175	6,2	132,9	177	61
PEAD-AM 3%	131,4	194	66	118,8	200	5,5	132,8	207	71
PEAD-AM 5%	131,2	129	44	117,7	150	6,0	132,9	148	51
PEAD-AM 7%	130,0	134	46	118,8	144	5,4	131,5	151	52

ΔHf - entalpia de fusão; Tf - temperatura de fusão; Xc - índice de cristalinidade; ΔHc - entalpia de cristalização; Tc - temperatura de cristalização; tc - tempo de cristalização.

O valor de ΔH° padrão, considerando o polietileno 100% cristalino, é de 293 J/g. (Wang et. al., 2005). Este valor foi utilizado para calcular o índice de cristalinidade das amostras, conforme a equação:

$$Xc = \frac{\Delta Hf}{\Delta H^\circ} \times 100 \quad (6)$$

Onde, Xc = índice de cristalinidade

ΔHf = entalpia de fusão obtida na análise das amostras

ΔH° = entalpia de fusão padrão para o PEAD

Pela Tabela 8 pode-se perceber que a variação das concentrações do agente compatibilizante não proporcionou alterações significativas nas propriedades térmicas da maioria das amostras de PEAD funcionalizadas (Tf, Tc). Porém, segundo Lu et. al. (2005) e Liang et. al. (2003), existe um valor ótimo de concentração desses agentes para promover uma melhor adesão entre a matriz e a fase dispersa e conseqüentemente, para que os compósitos apresentem melhoria em suas propriedades.

Já em relação à variação de entalpia (ΔH), pode-se ver uma diferença entre todas as amostras, sendo que houve um decréscimo tanto na entalpia de fusão (ΔHf) como na entalpia de cristalização (ΔHc) das amostras compatibilizadas em relação à amostra de PEAD. Porém observa-se que a amostra de PEAD funcionalizada com 3% m/m de AC, que mostrou

comportamento inverso às demais, apresentando valores maiores de ΔH_f no primeiro e segundo aquecimentos, assim com ΔH_c . A amostra PE/PEgAM 3% quando submetida ao segundo ciclo de aquecimento reorganizou sua estrutura e apresentou uma variação de entalpia (ΔH) maior em relação ao primeiro aquecimento. As amostras de PEAD funcionalizadas com PEgAM também apresentaram índices de cristalinidade menores que o PEAD puro, com exceção da amostra PEAD/PEgAM (3% m/m).

Em geral, o AC de PEADgAM 3% apresentou uma tendência de agir como um agente nucleante, ou seja, fazem com que o polímero consiga atingir, em tempos menores, uma maior proporção de material cristalino (Girones et. al., 2007). No início da cristalização dos compósitos há a formação de cristais maiores, o que acelera a cristalização. Ao final do processo, esses cristais dificultam a organização das cadeias menores, causando um aumento no tempo total de cristalização (t_c). Pelos dados obtidos, pode-se ver que a amostra de PEAD-AM 3% apresentou maior X_c e menor t_c que as demais amostras, sendo escolhido assim esta concentração de agente compatibilizante (AC) para ser utilizada na próxima etapa deste trabalho. Este resultado do maior grau de cristalinidade indica o melhor desempenho mecânico desta formulação.

Após a análise das propriedades físicas, mecânicas e térmicas avaliadas nesta etapa, a concentração escolhida do AC foi de 3 %, sendo esta a concentração onde os compósitos apresentaram os maiores valores em seus resultados. Assim, na próxima etapa, onde se utilizarão blendas de PP-PEAD para a produção dos compósitos, se utilizarão como AC o polipropileno e o polietileno graftizados com anidrido maleico (PPgAM e PEADgAM), utilizando-os na concentração de 3% m/m na mesma proporção dos homopolímeros PP e PEAD.

5.4. Blendas de PEAD-PP com Teor e Agente Compatibilizante Selecionado

5.4.1. Propriedades Físicas

5.4.1.1. Densidade e Teor de Vazios

Na Fig. 50 são apresentados os resultados da densidade dos compósitos com e sem a presença do agente compatibilizante (AC) após a extrusão. Todos os compósitos sem a presença do agente compatibilizante apresentaram densidades superiores aos aditivados com o AC.

Também observa-se entre as densidades de todos os compósitos que aqueles produzidos a partir da matriz de PP e das blendas com maior % de PP em relação à PEAD apresentaram densidades mais altas em relação aos demais. Isto está relacionado ao PP utilizado neste estudo, que apresenta maior densidade que o PEAD, sendo este oriundo das tampas de garrafas de refrigerantes e água mineral, cujo liner é composto de uma mistura de EVA + PP.

Em relação aos compósitos funcionalizados com o AC, as densidades sofreram uma diminuição com o aumento do teor de PEAD nas misturas.

Já em relação ao teor de vazios, os valores se mantiveram bem próximos em todos os compósitos, todos entre 5 e 5,5%. A maior densidade dos compósitos PP/EU e PP80/PEAD20/EU também pode estar relacionada ao seu menor teor de vazios em comparação aos demais compósitos, como pode ser visualizado na Figura 51.

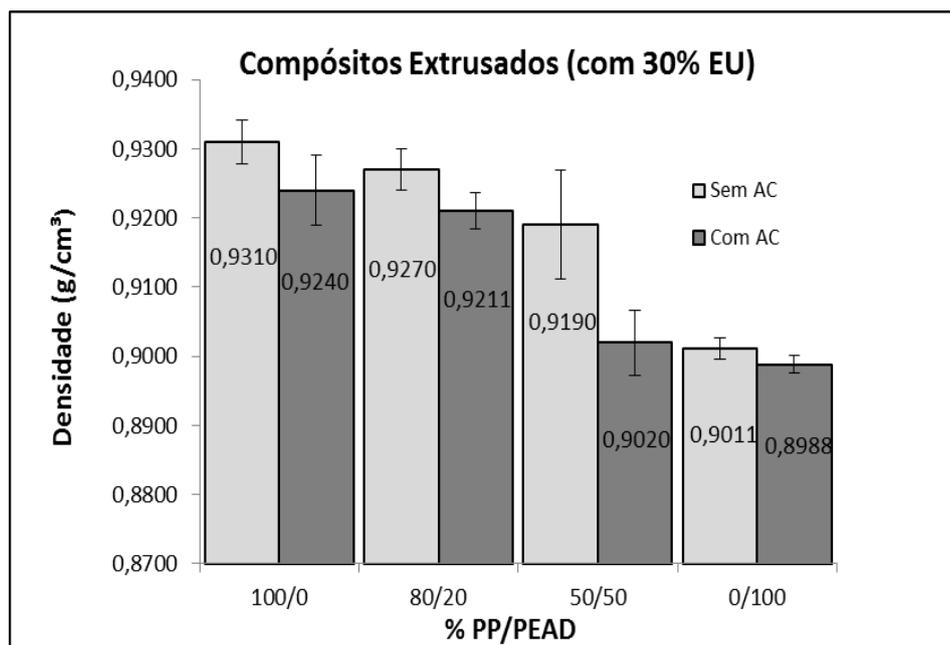


Figura 50. Densidade dos compósitos extrusados sem e com 3% de AC.

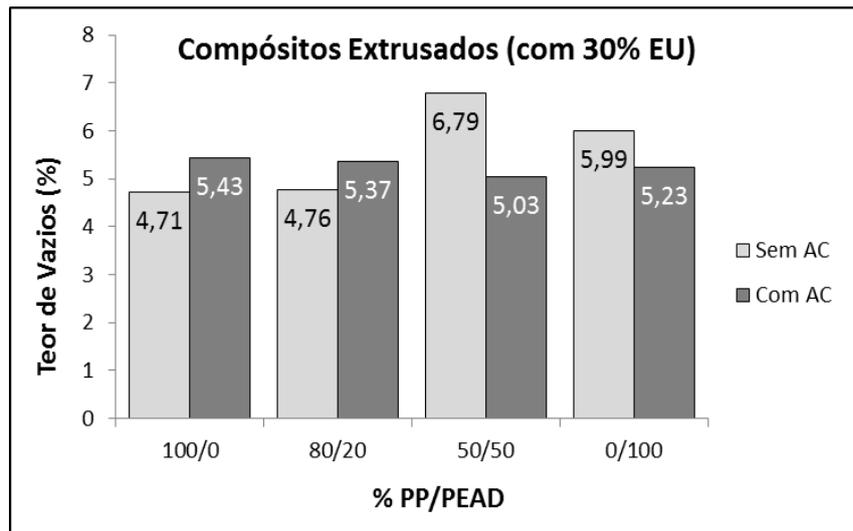


Figura 51. Teor de vazios dos compósitos extrusados sem e com 3% de AC.

Como se sabe, a tampa é dotada de selo de vedação ('liner') interno flutuante, fabricado com material atóxico (blendas de PP e EVA), que assegura o contato perfeito entre a tampa e a superfície do gargalo da garrafa e assim a melhor vedação (América Tampas, 2010). Como estas tampas foram obtidas já na forma de flakes, onde foram moídos todos os materiais da tampa, este PP utilizada nas blendas também contém EVA. Através de pedaços de EVA contidos junto aos flakes de PP foi realizada a medida da densidade do EVA, que apresentou resultado de $0,93 \text{ g/cm}^3$ (Figura 52-a), isto colaborou para o aumento da densidade destes compósitos em relação aos com maior teor de PEAD.

As densidades do PP e PEAD pós consumo extrusados e do EVA contido nos vedantes internos das tampas de garrafa estão na Figura 52-a. Na figura 52-b estão as densidades do PP e PEAD pós consumo injetados.

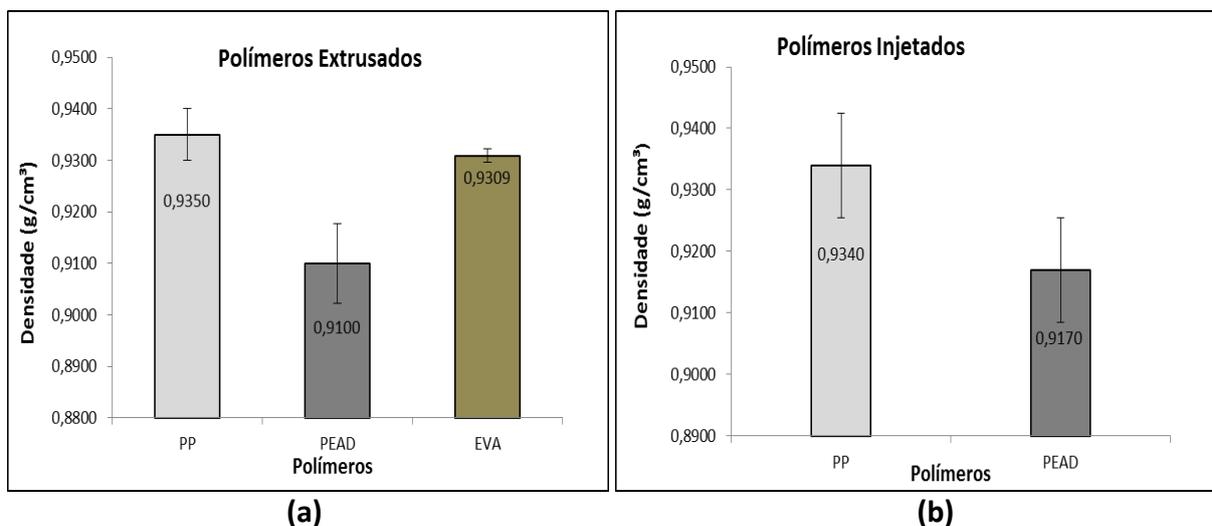


Figura 52. Densidade dos polímeros extrudados (a) e injetados (b).

Na Fig. 53 são apresentadas as densidades dos compósitos após a injeção, onde no geral ocorreu uma redução das densidades dos compósitos em relação aos extrusados (Figura 50). Entre os compósitos injetados e sem AC, aqueles com matriz de PP e blendas com maior teor de PP (PP80/PEAD20/EU) apresentaram maior densidade e consequentemente menor teor de vazios em relação aos mesmos compósitos compatibilizados. Já os compósitos sem AC e com maior proporção de PEAD (PEAD/EU e PP50/PEAD50/EU) apresentaram menor densidade e consequentemente maior teor de vazios comparados aos mesmos compósitos com AC.

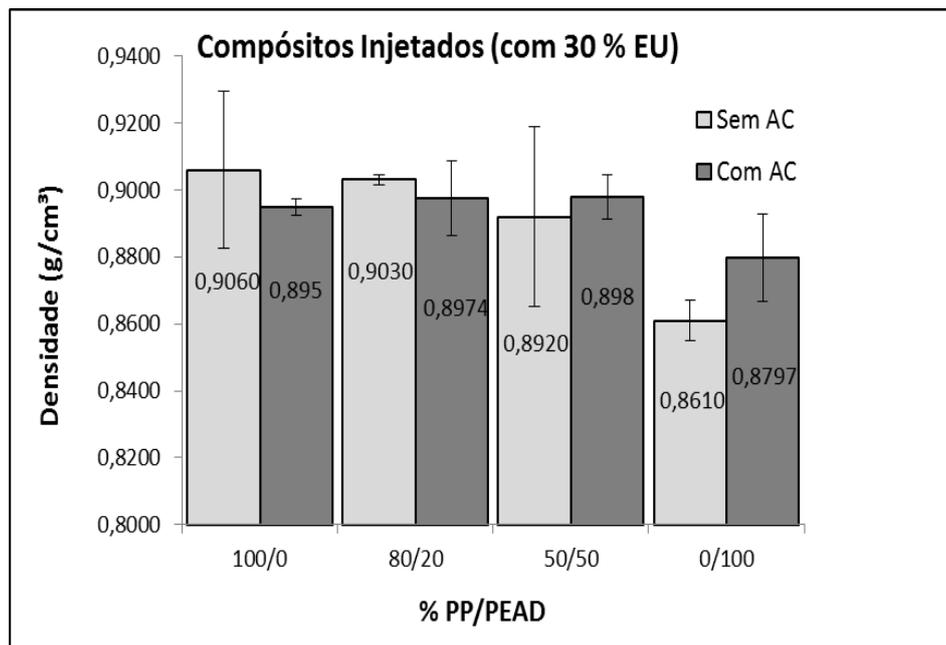


Figura 53. Densidade dos Compósitos injetados sem e com AC.

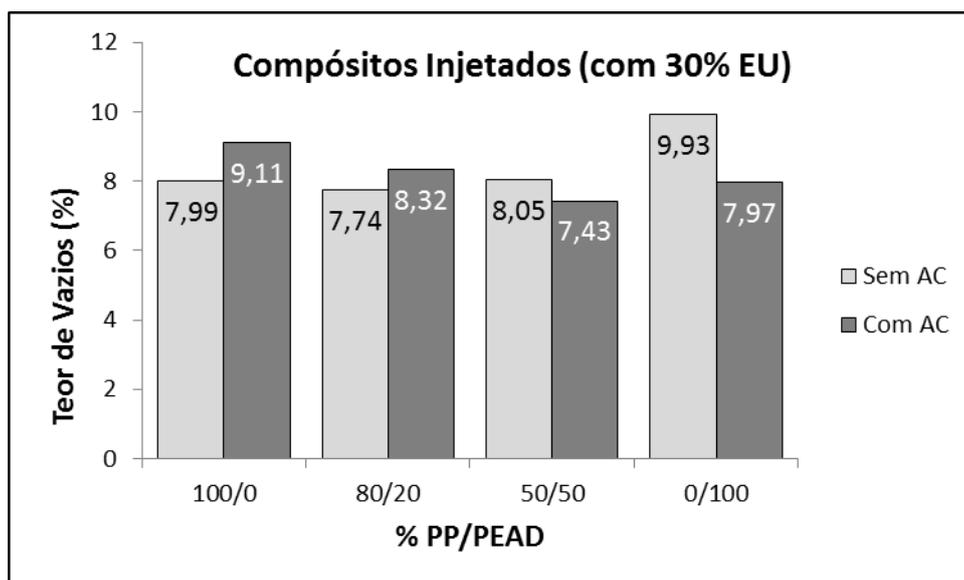


Figura 54. Teor de Vazios dos compósitos injetados.

Todos os compósitos apresentaram vazios, e este maior teor de vazios pode estar relacionado a vários fatores, como presença de umidade, parâmetros de processamento ou até mesmo ao tipo de AC, gerando um espaço maior entre as macromoléculas das cadeias da matriz polimérica e da fibra vegetal (celulose, hemicelulose e lignina), contribuindo diretamente na adesão entre as duas fases. (Tita et. al., 2002).

5.4.1.2. Absorção de Água

As fibras vegetais possuem natureza hidrofílica, portanto um aspecto importante que deve ser considerado ao se fabricar uma peça utilizando a fibra de eucalipto como reforço em uma matriz termoplástica é o teor/absorção de umidade desses materiais.

A Figura 55 apresenta os resultados de absorção de água dos polímeros (PP e PEAD) e seus compósitos com fibra vegetal de eucalipto (EU) injetados. Analisando os resultados dos compósitos, observa-se que aqueles sem tratamento com AC absorveram mais água em comparação com os modificados com os agentes de compatibilização, devido à adesão interfacial entre estes com tratamento.

Segundo Gassan e Bledzki (1999), as fibras tratadas com agente compatibilizante (AC) são mais resistentes à absorção de umidade, pois este promove um aumento na adesão entre a fibra e a matriz. A interação tipo ponte de hidrogênio e a formação da ligação éster na interface Fibra-AC-Matriz impede que moléculas de água interajam quimicamente com as hidroxilas presentes na superfície das fibras (Doan et. al., 2006).

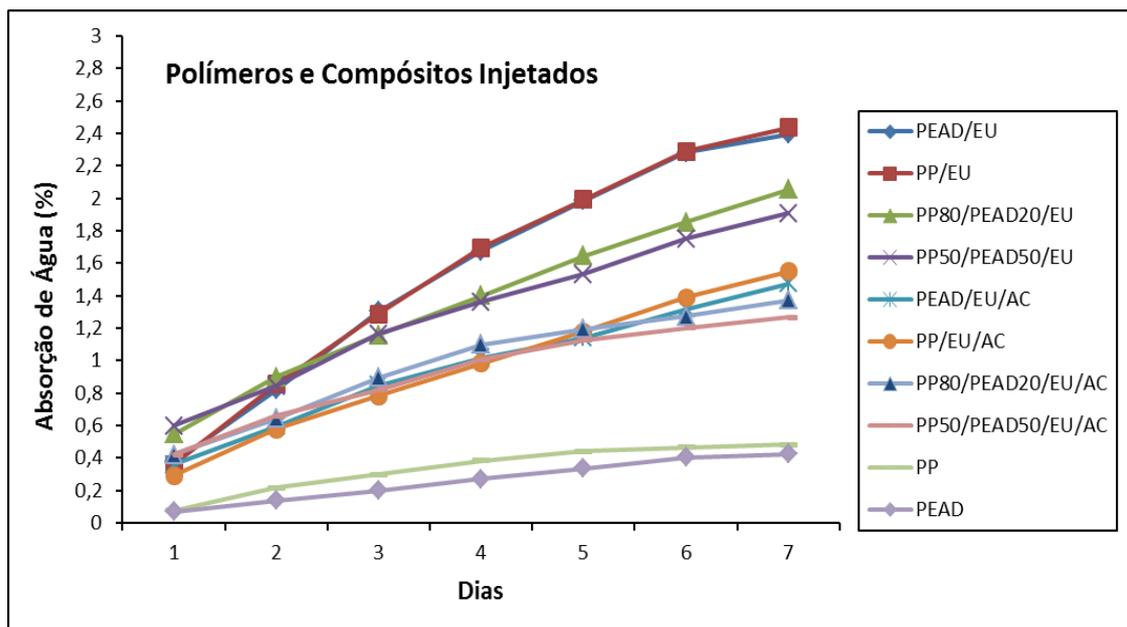


Figura 55. Absorção de água dos polímeros e compósitos ao longo do tempo.

Entre as amostras modificadas com AC, os compósitos obtidos das blendas de PP-PEAD e compatibilizados com PPgAM e PEgAM (PP80/PEAD20/EU/AC e PP50/PEAD50/EU/AC) obtiveram melhores resultados, absorvendo menor quantidade de água, sendo o PP50/PEAD50/EU/AC o que apresentou o menor teor de absorção.

Entre os compósitos a partir das matrizes de PP e PEAD compatibilizadas, o compósito PEAD/EU/AC apresentou melhor resultado que o PP/EU/AC. Neste caso, a estrutura química do PEgAM teve uma maior influência sobre a interação entre as fases do compósito (EU e PEAD), fazendo com que houvesse uma melhor impermeabilização das partículas da fibra vegetal de eucalipto (Caufield et. al., 1999). A presença do EVA misturado ao PP pode ter contribuído também para a maior absorção de água do compósito PP/EU/AC em relação ao com matriz de PEAD, além de o PP apresentar também uma maior polaridade pela presença de um carbono terciário em sua cadeia.

Entre os compósitos sem tratamento com agentes compatibilizantes, aqueles com matrizes de blendas de PP-PEAD também apresentaram menor absorção de umidade em relação aos compósitos com matrizes de PP e PEAD separadas.

5.4.1.3. Ângulo de Contato

Na Figura 56 são apresentados os resultados dos ângulos de contato da superfície com água dos polímeros e seus compósitos com e sem AC. Devido à alta hidrofobicidade dos materiais poliméricos, pode-se ver que os ângulos de contato do PP e PEAD foram mais altos que os demais materiais, apresentando valores acima de 80°.

A inserção de grupamentos polares pelo processo de oxidação na superfície de polímeros apolares faz com que o ângulo de contato diminua. Desta forma, ocorre uma mudança das suas características de hidrofobicidade. É o que pode ser visto nos resultados de ângulo de contato dos compósitos sem AC, onde há uma diminuição dos ângulos de contato devido à incorporação da carga vegetal.

Já entre os compósitos com adição do AC também há uma redução do ângulo de contato das amostras, sendo mais acentuada nos compósitos PEAD/EU e PEAD/EU/AC.

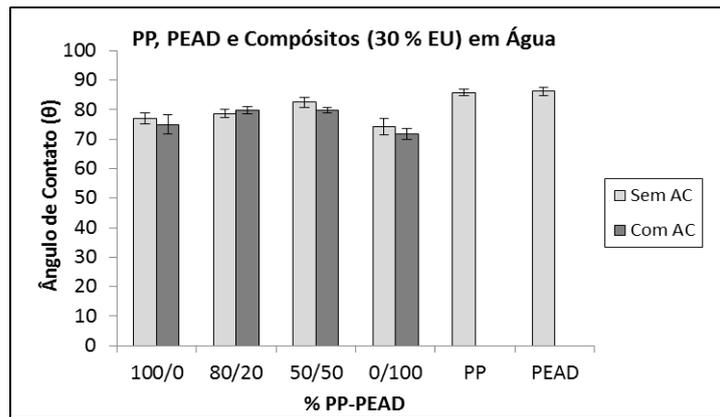


Figura 56. Ângulo de Contato dos polímeros e compósitos em água.

Em relação ao di-iodometano, os ângulos de contato dos polímeros também foram mais altos que aqueles apresentados pelos compósitos, sendo que os compósitos com AC apresentaram ângulos de contato superiores aos não tratados com AC, principalmente naqueles com matriz de PP e com matriz de blends de PP-PEAD com maior teor de PP (Figura 57).

Em geral, os compósitos com maior teor de PEAD em suas formulações apresentaram ângulos de contato menores, tanto os tratados quanto aqueles não tratados com AC, indicando uma maior molhabilidade e conseqüentemente maior característica de adesão que os demais compósitos.

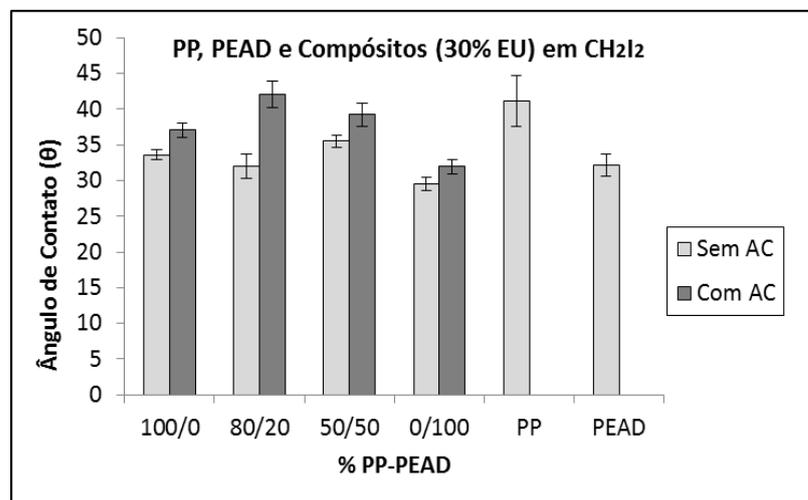


Figura 57. Ângulo de contato dos polímeros e compósitos em di-iodometano.

5.4.1.4. Tensão Superficial

Formalmente, o ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas (que fariam a gota se espalhar sobre a superfície) e as forças coesivas do líquido (que

querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima). Nas Figuras 58 e 59 estão representadas as imagens de duas gotas sobre a superfície do compósito PP80-PEAD20-EU com e sem AC, representando o espalhamento na superfície indicando assim sua molhabilidade.

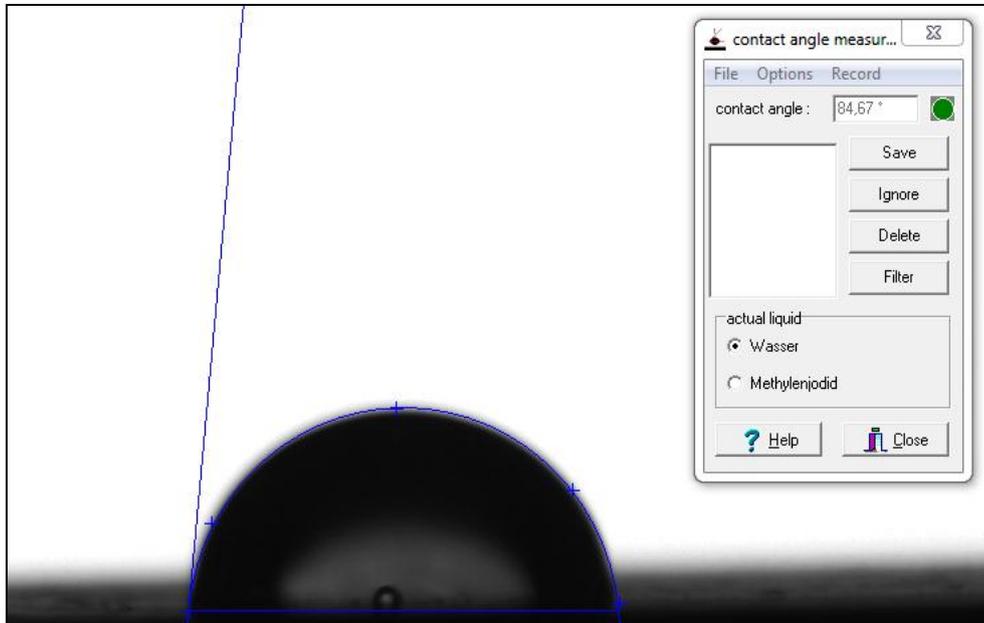


Figura 58. Representação da gota de água sobre a superfície do compósito PP80-PEAD20-EU indicando seu ângulo de contato.

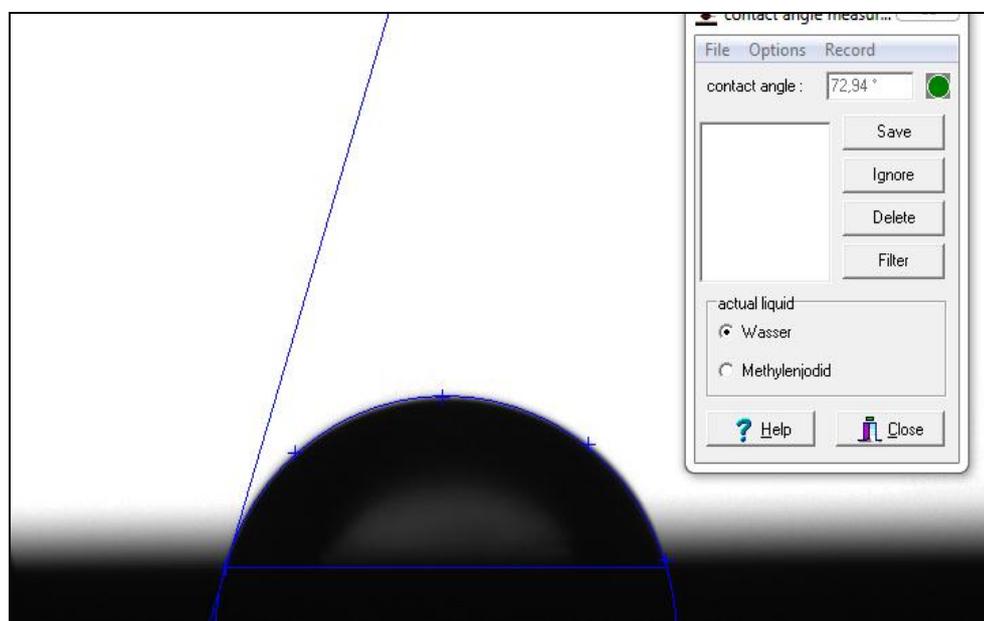


Figura 59. Representação da gota de água sobre a superfície do compósito PP80-PEAD20-EU-AC indicando seu ângulo de contato.

A adesão é a força de atração entre dois materiais unidos em um forte contato interfacial onde todo trabalho e força mecânica pode ser transferida ao longo da interface

de união entre estes corpos. As forças que contribuem para este contato íntimo entre materiais são forças de Van der Waals (ligações secundárias) e ligações químicas primárias.

Assim, através dos ângulos de contato calculados anteriormente, calcula-se as tensões superficiais dos compósitos e dos polímeros, que são apresentadas nas Figuras 60 e 61 respectivamente.

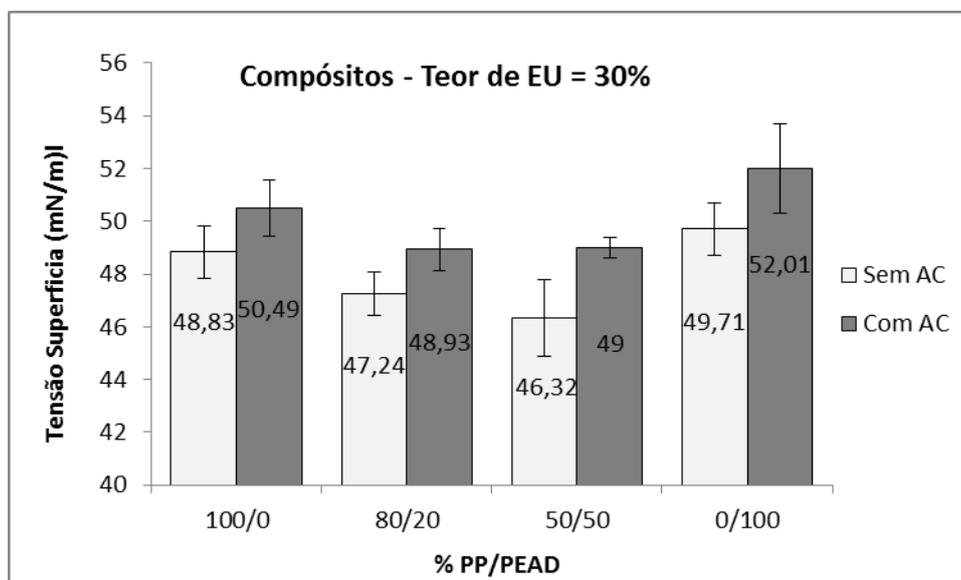


Figura 60. Tensão superficial dos compósitos.

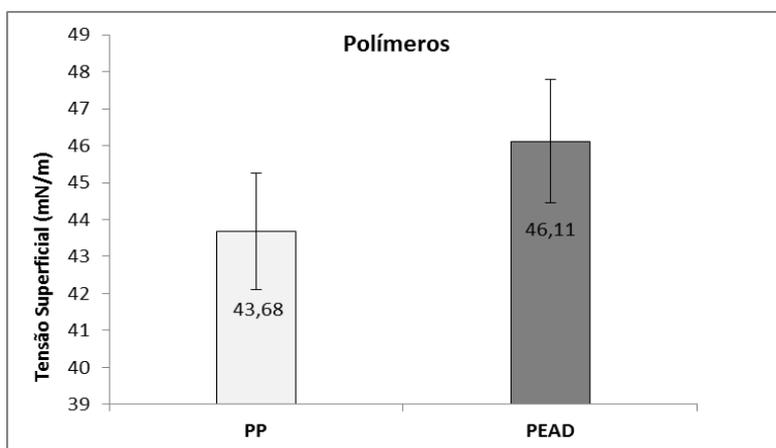


Figura 61. Tensão superficial dos polímeros.

Por estes resultados de tensão superficial, pode-se perceber que a incorporação do agente compatibilizante (AC) foi eficiente, conduzindo a um aumento de energia superficial da matriz polimérica de PP e PEAD e dos compósitos. Fato que promoveu assim a uma melhor interação da matriz com a carga vegetal (EU), Os compósitos de PEAD/EU/AC e

PP/EU/AC foram os que apontaram os melhores resultados, indicando assim uma melhor adesão entre as fases.

5.4.2. Propriedades Químicas

5.4.2.1. FTIR-ATR

O espectro da fibra de eucalipto, Figura 62, mostra as bandas de absorção típicas de materiais lignocelulósicos. Dentre elas, destaca-se: $\sim 3416 \text{ cm}^{-1}$ (banda larga correspondente ao OH da celulose e da água), 2915 cm^{-1} (banda intensa típica de C-H alifático - estiramento simétrico e assimétrico), 1738 cm^{-1} (correspondente à C=O de ácido), 1596 cm^{-1} (correspondente à estiramento C=C de anéis aromáticos da lignina), 1425 cm^{-1} (CH) e 1034 cm^{-1} (C-O-C do grupo éter).

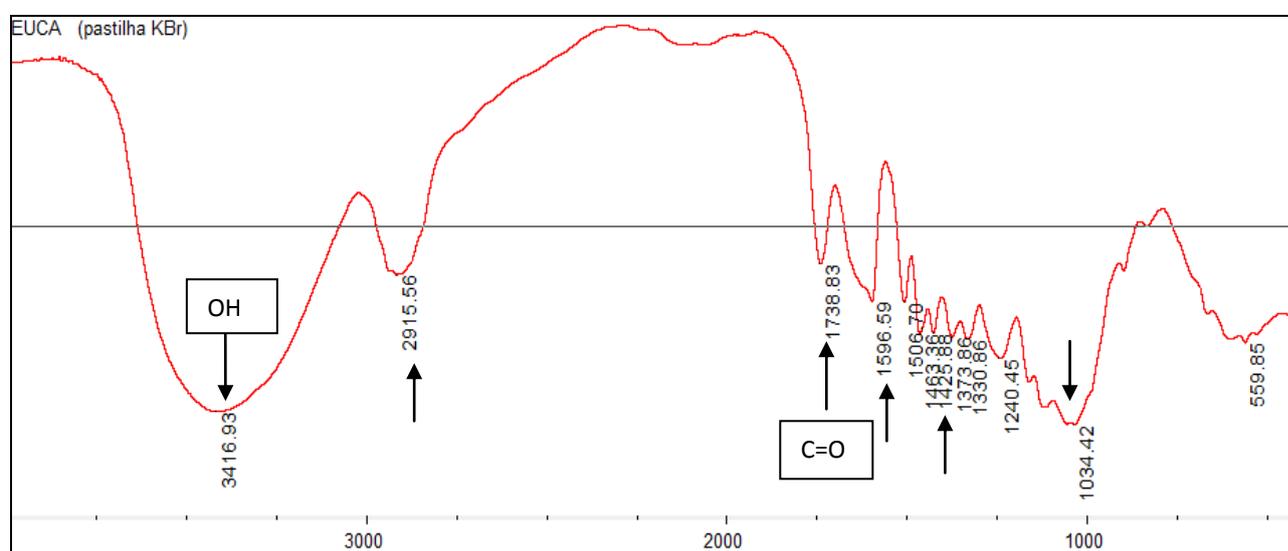


Figura 62. Espectro de FTIR da fibra de eucalipto moída medido por transmitância em pastilha de KBr.

Na Figura 63, é apresentado o espectro do PEAD, que apresenta bandas características de cadeias de PE, em torno de 2919 e 2850 cm^{-1} , atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H, respectivamente; bandas entre 1472 cm^{-1} , atribuídas a deformação angular de grupos C-H (CH_2) cristalino e amorfo, respectivamente e das bandas entre 718 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de grupos C-H (CH_2) cristalino e amorfo. Além das bandas características de polietileno, os espectros apresentaram bandas de grupos hidroxila, em torno de 3436 cm^{-1} , que podem indicar a presença de água, e de outras bandas referentes a grupamentos ésteres, cetonas, aldeídos e/ou ácidos carboxílicos, respectivamente. Todas estas bandas são atribuídas à umidade e a possíveis aditivos

presentes na composição do polietileno reciclado ou a presença de resquícios de resíduos dos produtos das embalagens pós-consumo não removidas.

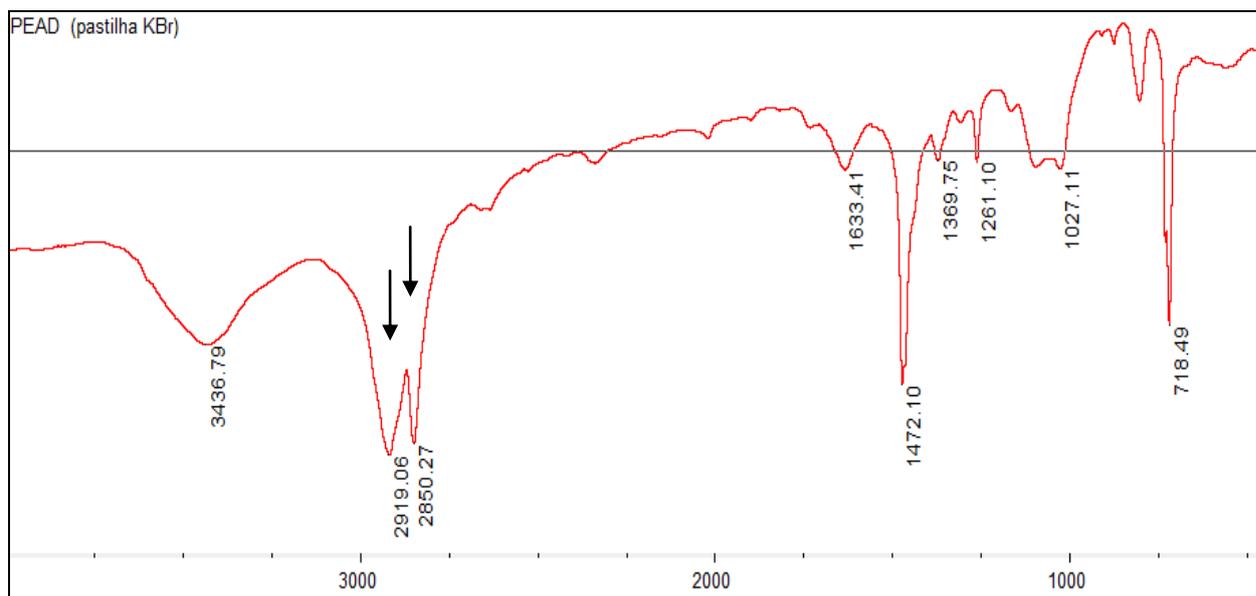


Figura 63. Espectro de FTIR do PEAD pós-consumo moído medido por transmitância em pastilha de KBr.

O espectro da amostra de PP está representado na Figura 64, onde mostra bandas características do polipropileno, com vibrações simétricas de átomos de H de CH₂ entre 2960 - 2920 cm⁻¹, vibrações assimétrica e simétrica do C-H e de CH₃ em 1461 cm⁻¹ e 1377cm⁻¹, respectivamente.

O espectro da Figura 64 apresentou também bandas em 1740 e 1240 cm⁻¹, atribuídas à presença, respectivamente, de grupos C = O e C-O de EVA (Figura 65).

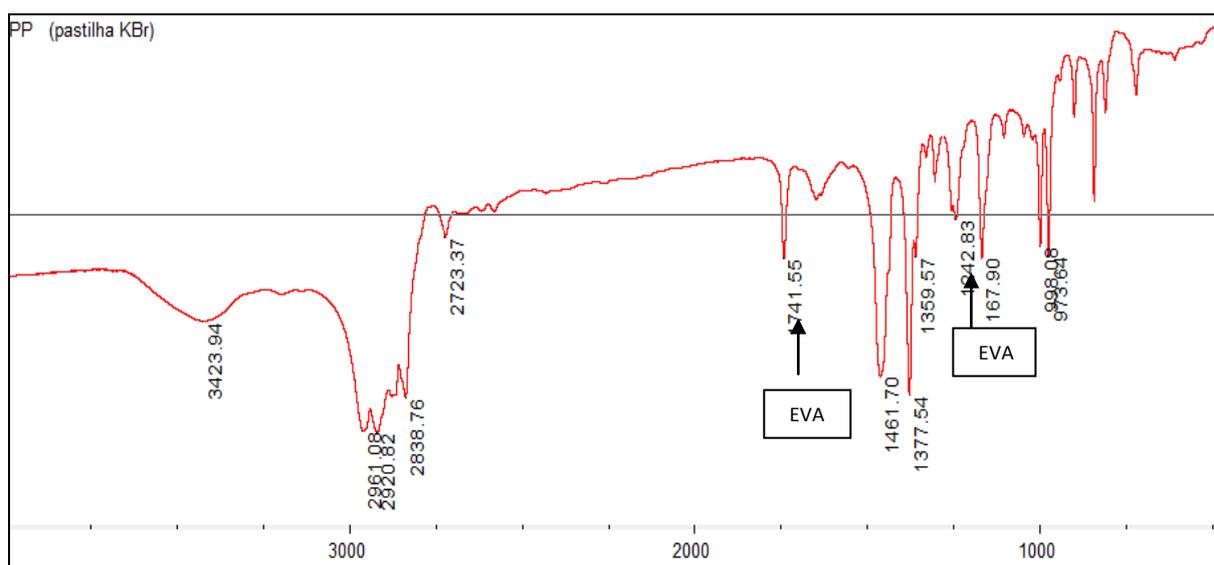


Figura 64. Espectro de FTIR do PP pós-consumo moído medido por transmitância em pastilha de KBr.

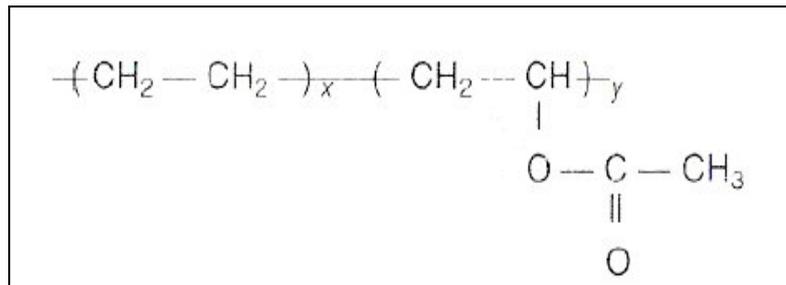


Figura 65. Estrutura química do EVA (copolímero de etileno acetato de vinila).

As bandas que diferenciam PP de PE são, principalmente, 1166, 998 e 972 cm^{-1} (PP) e 718 cm^{-1} (PE).

A Figura 66 apresenta os espectros dos compósitos de PP80/PEAD20/EU e PP50/PEAD50/EU respectivamente, onde pode se perceber os picos referentes à fibra vegetal de EU e os picos do PEAD e do PP, assim como o pico referente ao EVA (1741 e 1241 cm^{-1}) presente junto ao PP.

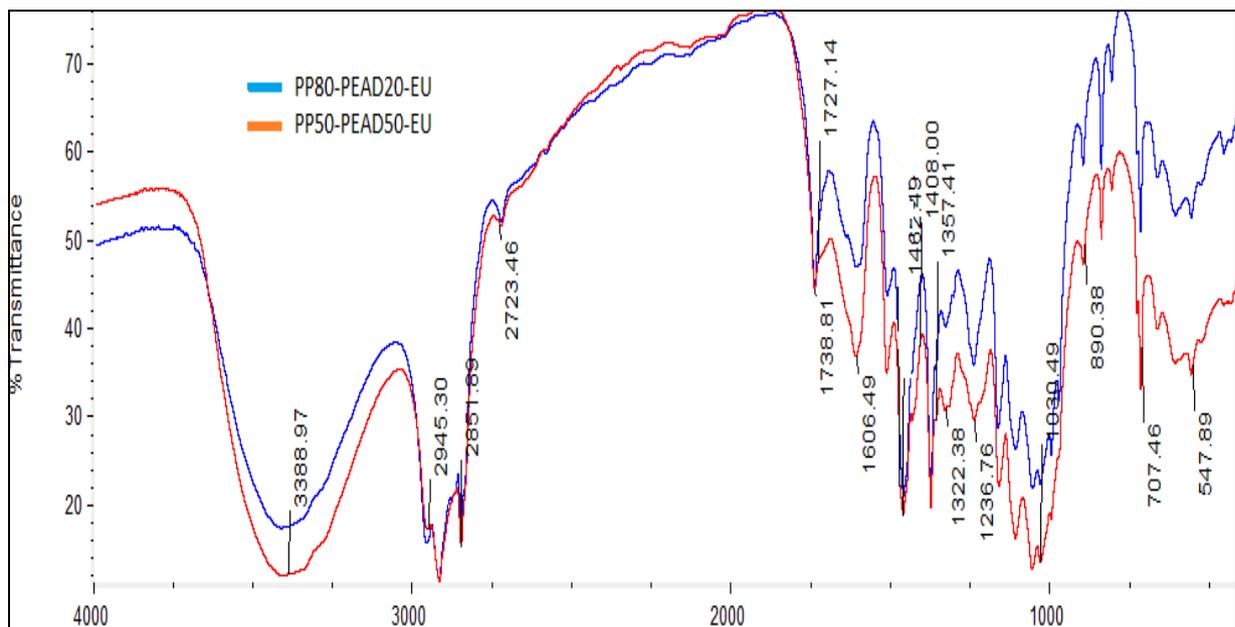


Figura 66. Espectro de FTIR dos compósitos PP80/PEAD20/EU e PP50/PEAD50/EU moídos e medido por transmitância em pastilha de KBr.

Pode-se perceber um pico mais intenso de EVA no compósito PP80/PEAD20/EU em relação ao PP50/PEAD50/EU.

O espectro obtido na Figura 67 apresentou bandas em 1741 e 1241 cm^{-1} , atribuídas à presença, respectivamente, de grupos C = O e C-O do EVA.

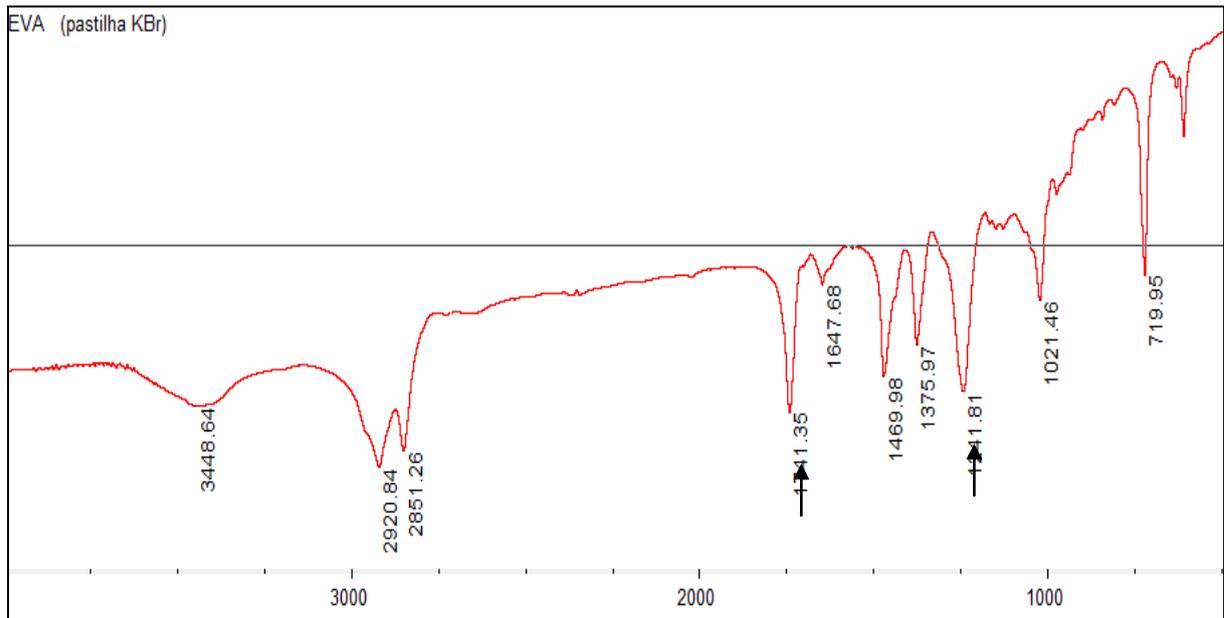


Figura 67. Espectro de FTIR do EVA das tampas de garrafa moído medido por transmitância em pastilha de KBr.

5.4.3. Propriedades Mecânicas

5.4.3.1. Ensaio de Tração

As propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais curtas dependem de diversos fatores que determinam a área superficial capaz de realizar a transferência de tensão da matriz para as fibras (Zhang e Thompson, 2005). Estes fatores incluem parâmetros geométricos (comprimento, diâmetro e razão de aspecto), orientação e distribuição das fibras na matriz polimérica, sendo que estes parâmetros são dependentes das condições de processo utilizadas para a confecção dos compósitos (Puglia et. al., 2008) e também da adesão entre a fibra e a matriz que é responsável pela eficiência na transferência de tensão da matriz para o reforço (Baiardo et. al., 2003).

Na Figura 68 está o gráfico representando as curvas de tensão x deformação dos compósitos, onde pode-se visualizar o comportamento de cada material no ensaio de tração na ruptura e sua deformação em função do tempo.

Já na Figura 69 estão os resultados de resistência à tração dos compósitos de PP, PEAD e blendas de PP-PEAD reforçadas com fibras de EU, sem AC e funcionalizados com os agentes compatibilizantes (PPgAM e PEgAM).

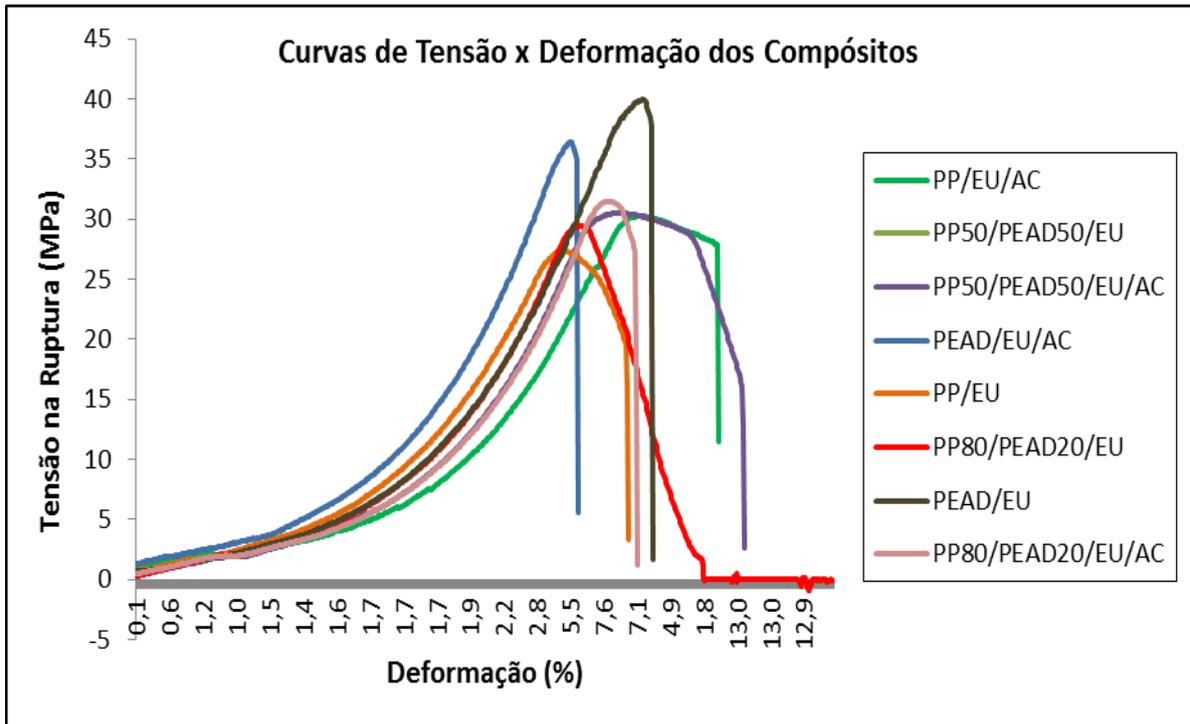


Figura 68. Curvas de tensão x deformação dos compósitos de matriz PP, PEAD e PP-PEAD sem e com 3% AC.

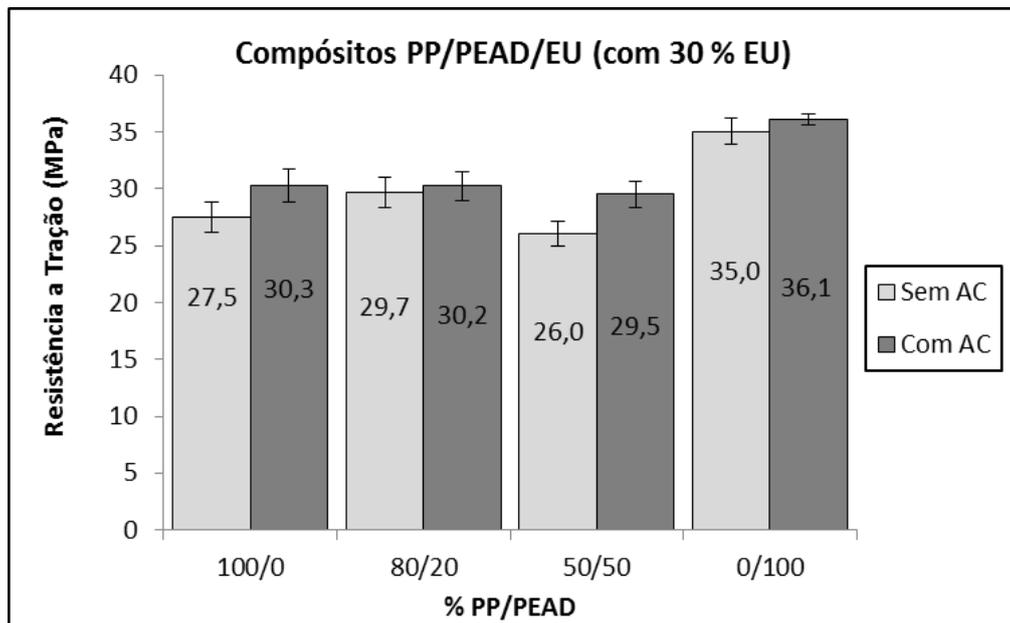


Figura 69. Resistência a tração dos compósitos de matriz PP, PEAD e PP-PEAD sem e com 3% AC.

Pode-se perceber que todos os compósitos compatibilizados com AC apresentaram uma maior resistência à tração. Entre os compósitos compatibilizados, o que apresentou o melhor desempenho mecânico foi o PEAD/EU/PEgAM (0/100), com 36,1 MPa. Entre as

blendas sem AC, a composição PP/PEAD (80/20) foi a que apresentou o melhor desempenho mecânico. Já os resultados com AC foram semelhantes, não sendo significativos.

Em relação ao módulo de elasticidade, também observou-se o mesmo comportamento, onde os compósitos com AC apresentaram módulo superiores que aqueles sem AC, apresentando melhores resultados (Figura 70). Observa-se também que entre as blendas, a composição PP/PEAD (80/20) foi a que apresentou o maior módulo (E).

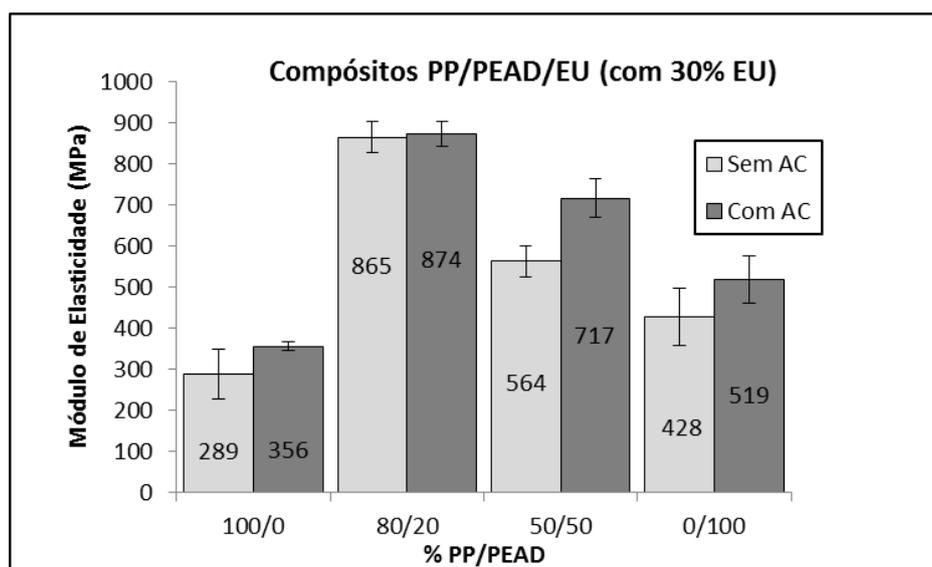


Figura 70. Módulo de elasticidade dos compósitos sem e com 3 % AC.

O aumento de resistência à tração e do módulo, observados nas amostras preparadas com agente compatibilizante (AC) indicam uma melhor transferência de tensão da matriz para o reforço lignocelulósico na interface polímero-madeira decorrente de uma provável ocorrência de ancoramento mecânico e interações químicas entre os grupos anídrido e as hidroxilas da celulose. Esse resultado pode estar relacionado ao fato de que o PPgAM e o PEGAM estarem atuando como agentes compatibilizantes entre as partículas de madeira e a matriz polimérica, fazendo com que as partículas de eucalipto dispersas fiquem mais aderidas à matriz de polímero reciclado funcionalizado.

Avaliando somente os polímeros pós-consumo utilizados como matriz dos compósitos, nota-se que o PP apresentou maior resistência a tração (Figura 71-a) e módulo (Figura 71-b) que o PEAD, resultado não esperado, provavelmente também devido à presença de EVA que encontra-se misturado à matriz polimérica de PP. Os menores resultados apresentados pelo PEAD podem estar relacionados também às embalagens que foram provenientes de produtos de limpeza.

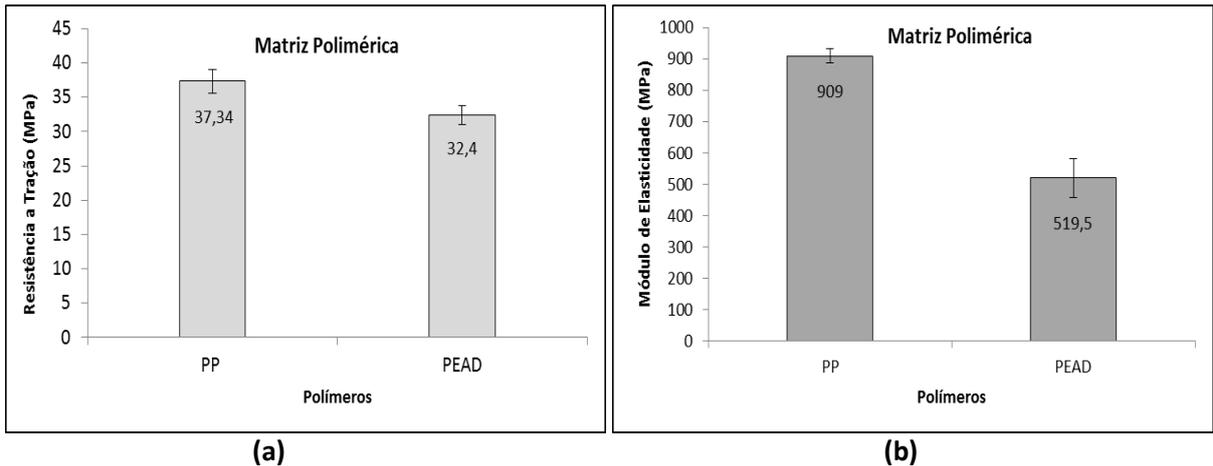


Figura 71. Resistência a tração (a) e módulo de elasticidade (b) dos polímeros.

5.4.3.2. Resistência ao Impacto

Na Figura 72 são apresentados os resultados do ensaio de resistência ao impacto dos compósitos. Observa-se que os compósitos tratados com agente compatibilizante (AC) apresentaram resultados maiores que os não-tratados, mostrando maior energia de absorção ao impacto, fato que se explica pela melhor interação dos agentes compatibilizantes (PPgAM e PEADgAM) nos compósitos, promovendo uma maior adesão entre a carga vegetal e a matriz polimérica, onde esta carga estaria atuando como reforço.

O compósito de PEAD/EU/PEgAM apresentou maior absorção ao impacto que o de PP/EU/PPgAM. Entre os compósitos provenientes das blendas, aquele com a proporção de 50% de PP-PEAD apresentou melhor resultado.

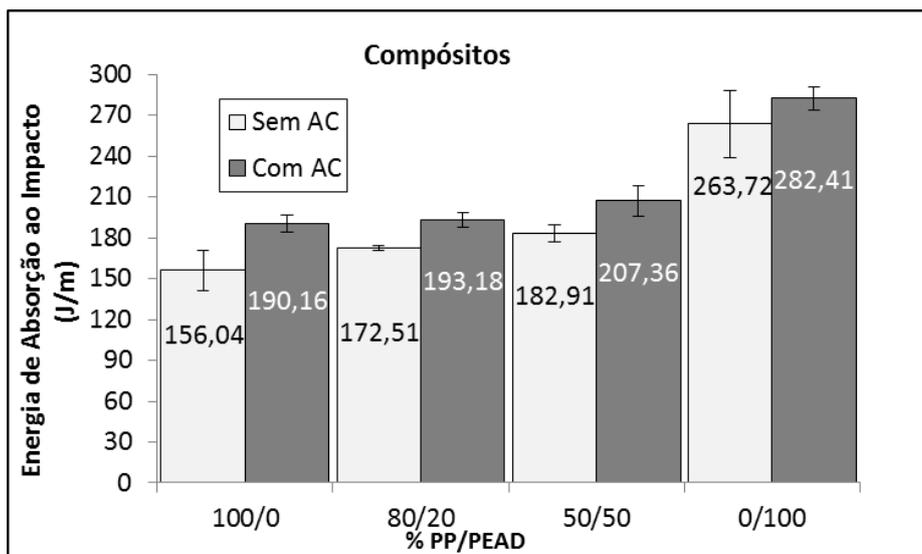


Figura 72. Energia de absorção ao impacto dos compósitos.

Vale ressaltar o resultado de absorção ao impacto dos polímeros utilizados nos compósitos, onde os resultados estão na Figura 73. O PP apresentou uma energia de absorção ao impacto bem superior ao PEAD devido à presença do EVA em sua composição, como já foi mencionado neste trabalho, o que fez com que melhorasse esta propriedade mecânica. O pêndulo utilizado para a amostra de PP foi o de 11J, enquanto que para as demais amostras foi utilizado o de 2,75 J.

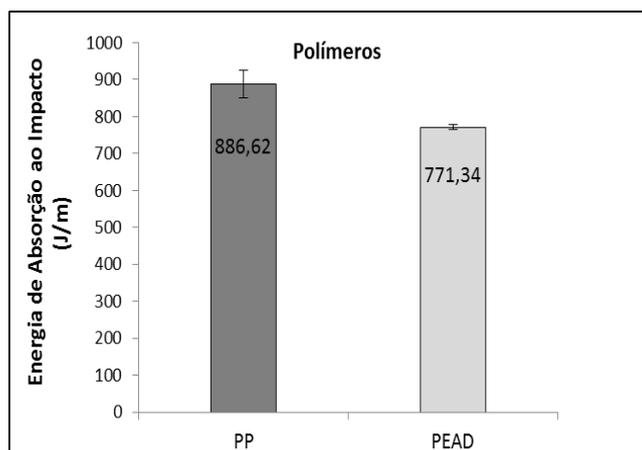


Figura 73. Energia de absorção ao impacto dos polímeros.

5.4.3.3. Dureza

A Figura 74 apresenta o resultado de dureza Shore D dos compósitos, onde no geral não houve grandes modificações entre os compósitos sem e com agentes compatibilizantes. Todos os compósitos apresentaram resultados semelhantes, sendo que o PP/EU/PPgAM apresentou dureza levemente superior aos demais. Entre os compósitos com matriz PP-PEAD, os de proporção 50% PP-PEAD com e sem AC apresentaram valores iguais, e nos demais compósitos aqueles tratados com AC apresentaram menor dureza.

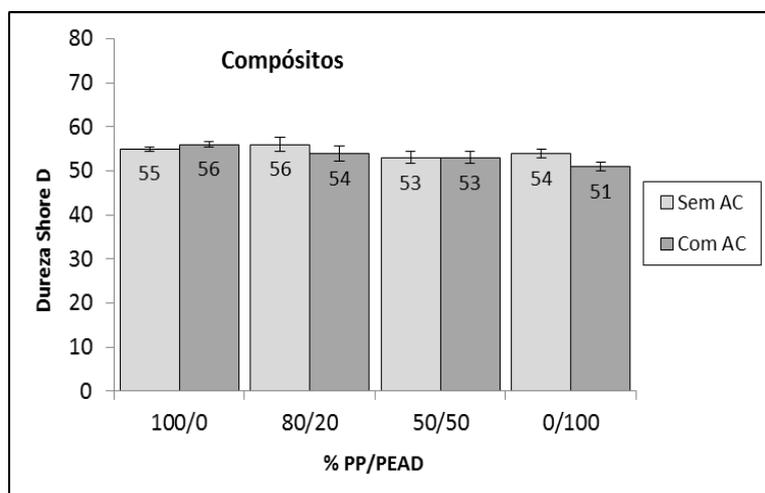


Figura 74. Dureza shore D dos compósitos.

Comparando com as durezas dos polímeros sem carga e sem tratamento com AC da Figura 75 com os compósitos na Figura 74, observa-se que houve um aumento das durezas dos compósitos em relação a estes (PP e PEAD), sendo maior o aumento da dureza no PEAD. Em geral, quanto maior a densidade da madeira, maior a sua dureza (Kollmann e Côte, 1968; Bodig e Jayne, 1982; Dias e Lahr, 2004). Assim, com a incorporação de fibras vegetais a tendência é realmente aumentar a dureza dos materiais.

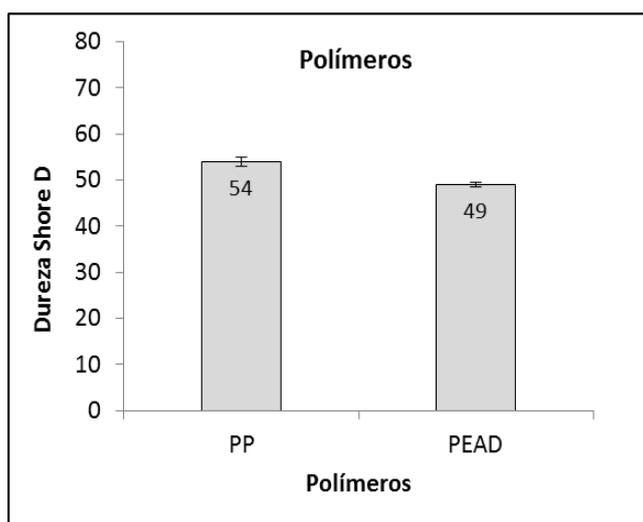


Figura 75. Dureza shore D dos polímeros.

5.4.3.4. Ensaio de Flexão

A Figura 76 apresenta os resultados do ensaio de flexão dos compósitos. Observando os resultados, pode-se ver que os compósitos compatibilizados apresentaram resultados inferiores em relação aos não compatibilizados no ensaio de flexão.

A influência da proporção de madeira na resistência à flexão em compósitos com termoplásticos já foi verificada por alguns autores (Robin e Breton, 2001; Hwang et. al., 1999). Nesses trabalhos, os autores verificaram que a resistência à flexão aumenta com o aumento do conteúdo de madeira no compósito. Em geral, deve haver uma boa adesão entre as fases de fibra e de matriz para que isso ocorra, mas mesmo num sistema de baixa adesão se verifica esse comportamento.

Comparando os compósitos sem agentes compatibilizantes, aqueles de matriz com maior teor de PP apresentaram melhores resultados de tensão máxima de flexão, influenciados pela origem deste polipropileno, pois este continha EVA (copolímero etileno acetato de vinila) em sua composição. O EVA possui propriedades intermediárias entre seus dois homopolímeros constituintes, polietileno e poli(acetato) de vinila (Ito et. al., 2004). Em

geral, o EVA é utilizado com o objetivo de melhorar a resistência mecânica, a processabilidade, a resistência ao impacto e propriedades de isolamento. Além disso, os grupos ésteres, presentes na estrutura do EVA, quando introduzidos na mistura, proporcionam uma melhor miscibilidade com cargas inorgânicas (Chaoxu et. al., 2004).

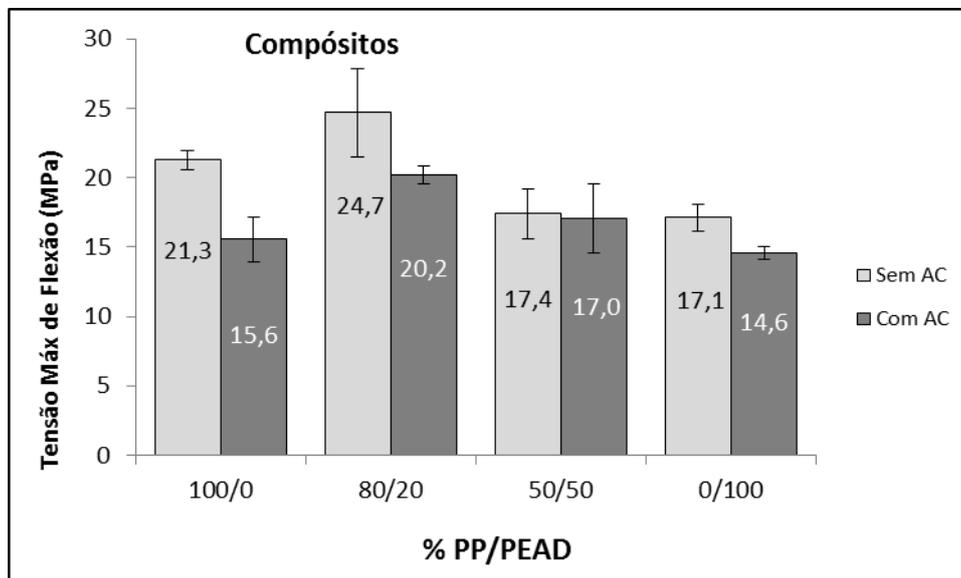


Figura 76. Tensão de flexão dos compósitos de PP, PEAD e blendas PP-PEAD sem e com 3% AC.

Em relação ao módulo de flexão (Figura 77) podemos ver que os compósitos com matriz polimérica de PP ou aqueles provenientes de blendas de PP-PEAD com maior teor de PP em sua composição apresentaram resultados de módulo superiores, provavelmente devido as características conferidas ao PP pelo acréscimo de EVA na mistura.

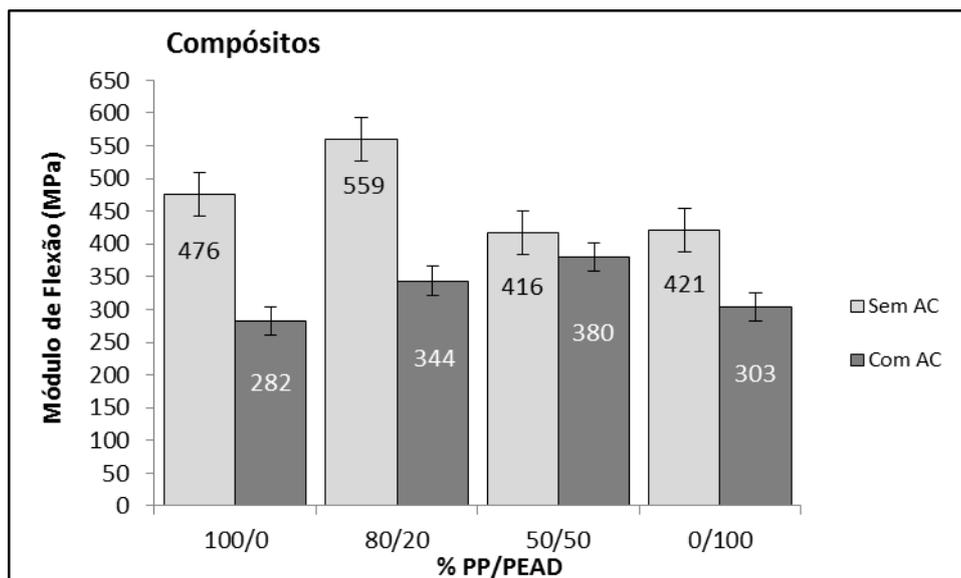


Figura 77. Módulo de Flexão dos compósitos sem e com 3% AC.

Comparando o módulo de flexão dos compósitos com e sem agentes compatibilizantes, vê-se que aqueles que foram tratados com AC apresentaram módulos inferiores aos não tratados, indicando que o AC não influenciou de forma positiva na melhora dos resultados.

Em relação à tensão máxima de flexão (Figura 78-a) e ao módulo (Figura 78-b) dos polímeros (PP e PEAD), pode-se verificar que o PP apresentou melhores resultados que o PEAD, provavelmente também influenciado pela quantidade de EVA presente em sua composição.

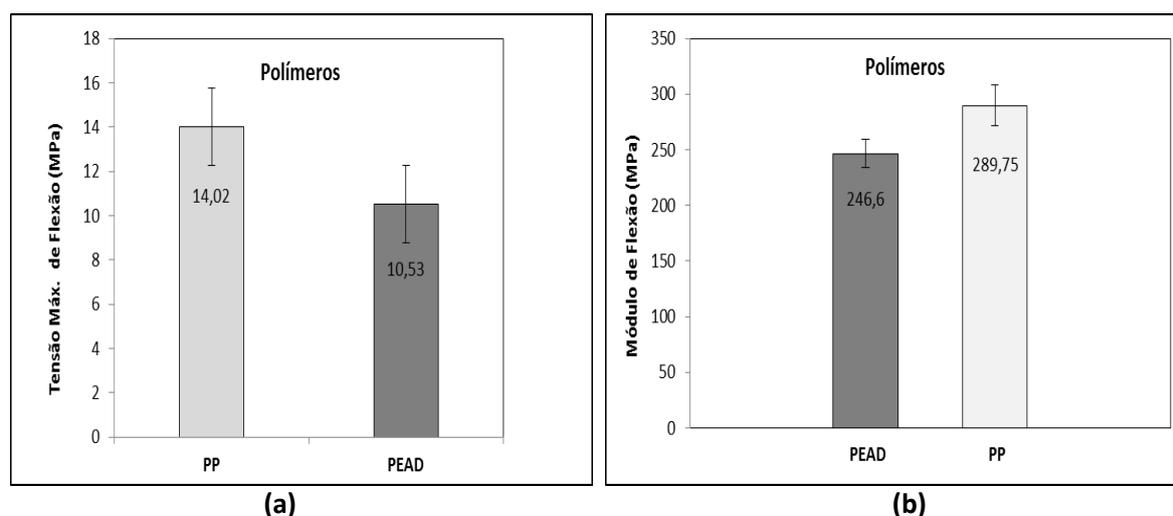


Figura 78. Tensão (a) e módulo de flexão (b) dos polímeros.

5.4.4. Propriedades Térmicas

5.4.4.1. TGA

A fim de analisar as temperaturas de decomposição dos materiais e seus compósitos, avaliando-se a perda de massa em função da temperatura, foi realizada análise de TGA.

Nas Figuras 79 a 84 a seguir são apresentados gráficos comparativos entre a perda de massa x temperatura e entre a DTG dos compósitos termoplásticos com fibra vegetal de EU separadamente, apresentando o PEAD e seus compósitos com e sem AC, o PP e seus compósitos com e sem AC e os compósitos de PP-PEAD com e sem AC.

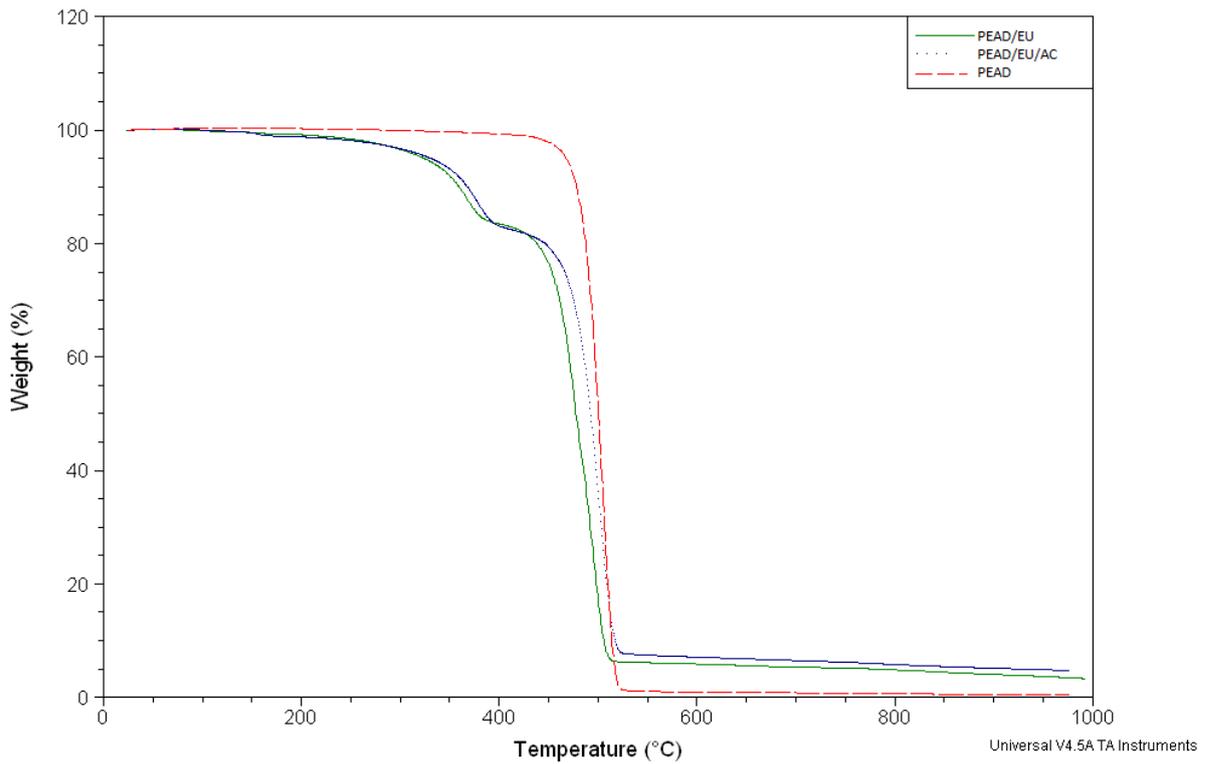


Figura 79. Comparação entre a perda de massa x temperatura do PEAD e seus compósitos sem e com AC.

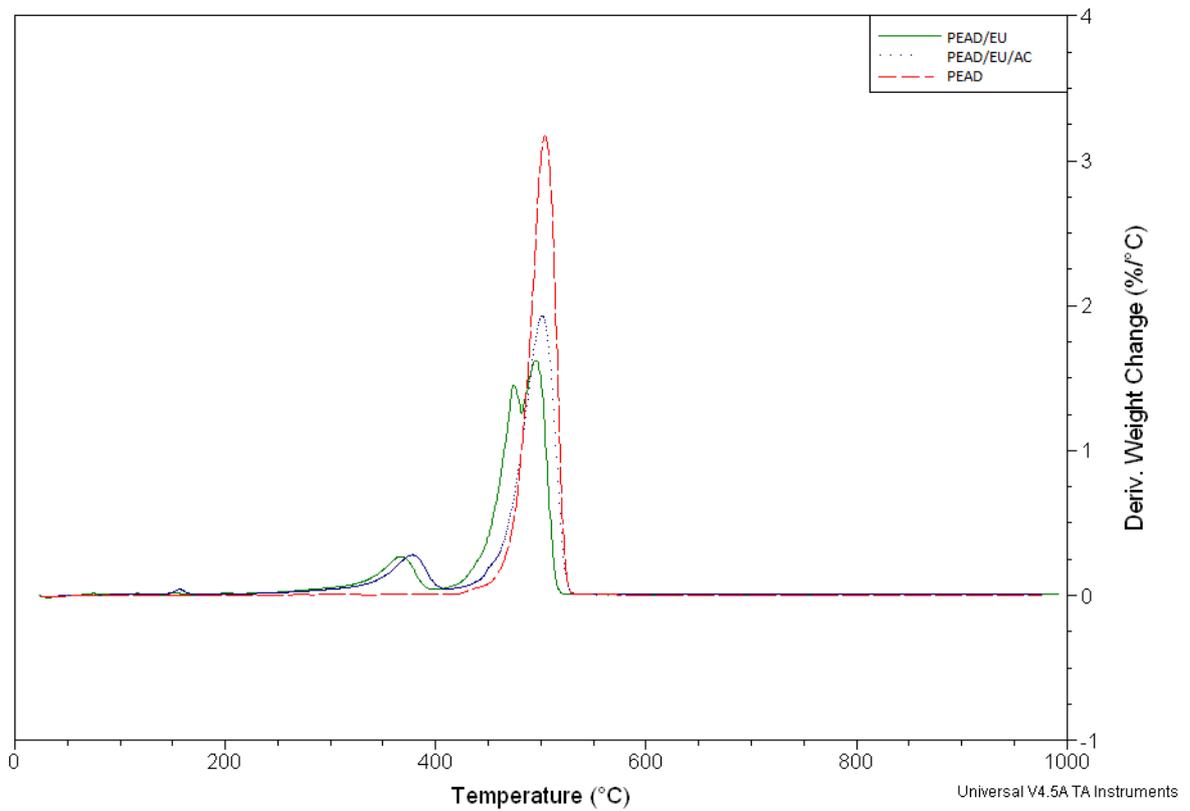


Figura 80. Comparação entre a DTG do PEAD e seus compósitos sem e com AC.

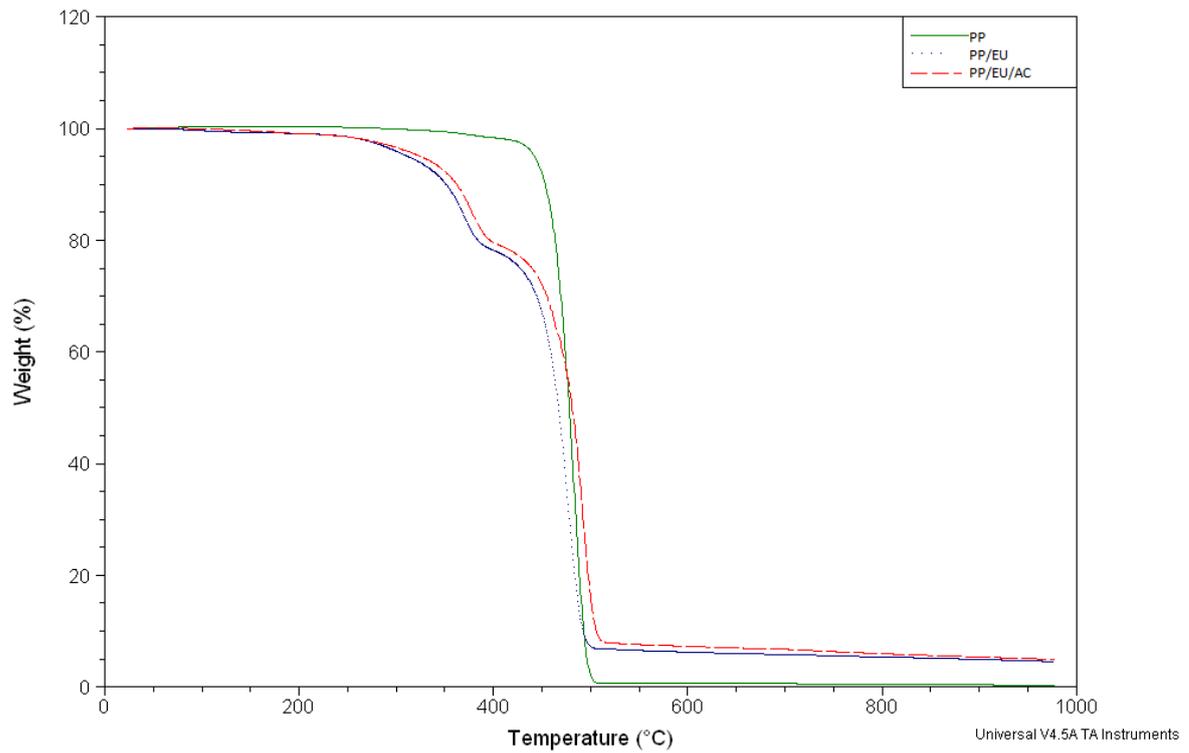


Figura 81. Comparação entre a perda de massa x temperatura do PP e seus compósitos sem e com AC.

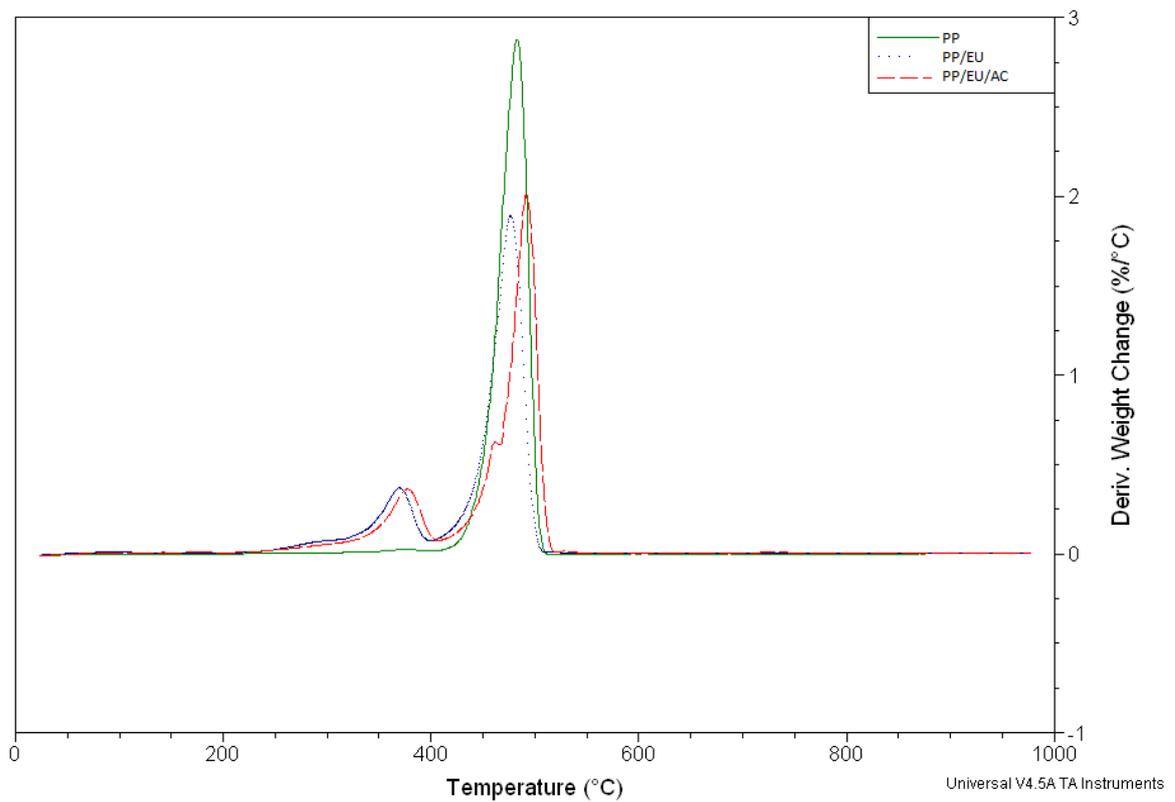


Figura 82. Comparação entre a DTG do PP e seus compósitos sem e com AC.

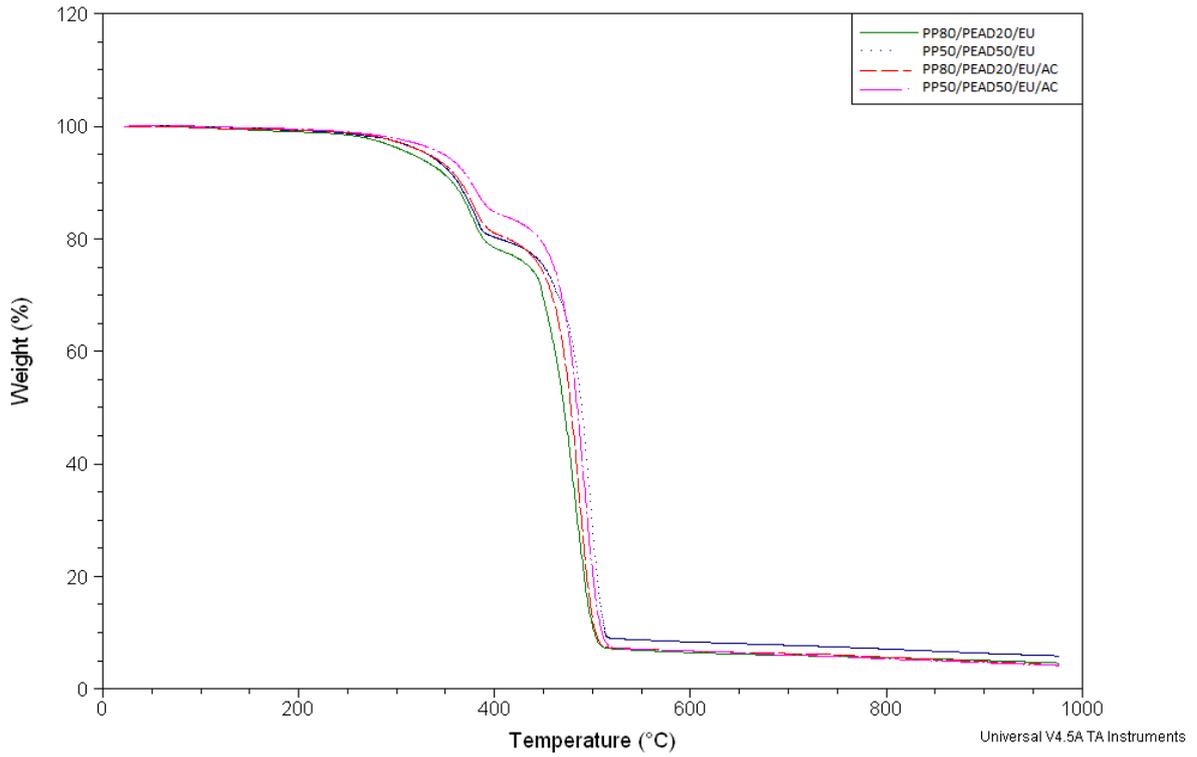


Figura 83. Comparação entre a perda de massa x temperatura dos compósitos provenientes das blendas de PP-PEAD com e sem AC.

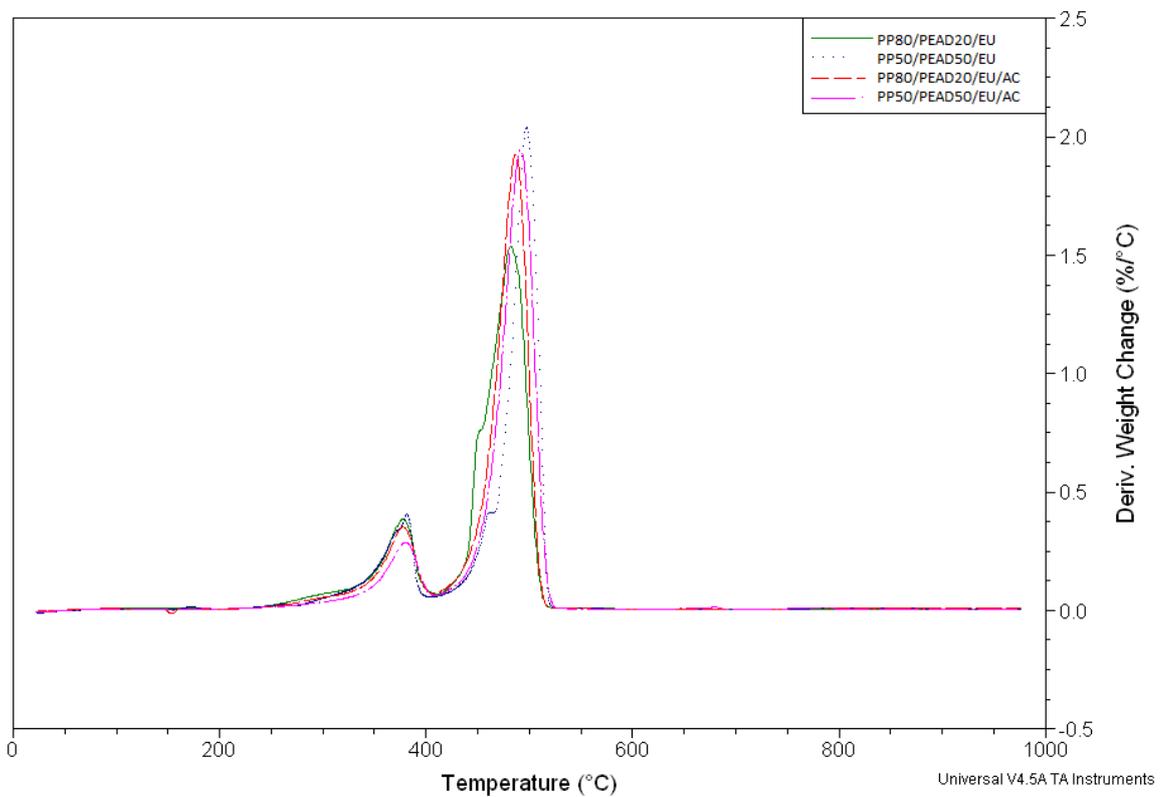


Figura 84. Comparação entre a DTG dos compósitos provenientes das blendas de PP-PEAD com e sem AC.

Avaliando todos os gráficos, pode-se concluir que aqueles compósitos compatibilizados apresentaram uma maior estabilidade térmica que os compósitos não tratados com agentes compatibilizantes, pois apresentaram uma mesma perda de massa com temperaturas deslocadas mais para a direita no gráfico, ou seja, com temperaturas maiores de degradação térmica. Pode-se dizer que nos compósitos tratados com agentes de compatibilização as curvas de derivada para o compósito sem AC e do compósito com AC exibem um ombro no início da curva, provavelmente devido ao deslocamento da degradação para temperaturas superiores.

Já os polímeros puros (PP e PEAD pós-uso), com esperado, apresentaram uma maior estabilidade térmica e maior temperatura de degradação térmica em relação aos compósitos. A Tabela 9 apresenta os resultados extraídos dos termogramas de todas as amostras analisadas.

Tabela 9. Estabilidade térmica dos polímeros, da carga e dos compósitos

Amostra	TGA					DTG		
	I		II		% Res.	TP1 (°C)	TP2 (°C)	
	Ti (°C)	% m/m	Ti (°C)	% m/m				
EU	50	7,51/19,24	220	53,55/6,7	12,91	59	298	370
PEAD/EU	224/316	3,22/13,22	400	77,31	3,292	367,66	473,92	495,62
PP/EU	234/328	5,247/16,52	420	71,4	4,535	369,35	476,15	-
PP80/PEAD20/EU	232/335	1,602/20,61	410	70,7	4,578	377,59	452,7	482,02
PP50/PEAD50/EU	231/337	2,625/17,21	400	71,22	5,835	381,38	461,53	497,15
PEAD/EU/AC	225/328	2,548/14,87	410	75,01	4,719	156,29	377,94	501,43
PP/EU/AC	223/335	1,916/19,15	410	71,03	4,893	377,41	462,79	492,13
PP80/PEAD20/EU/AC	261/338	1,29/18,22	430	73,19	4,226	377,9	486,55	-
PP50/PEAD50/EU/AC	261/337	1,460/14,29	420	77,1	4,148	380,05	491,63	-
PP	270	99,31	-	-	0,1997	483	-	-
PEAD	437	98,83	-	-	0,3918	503,83	-	-

Ti = temperatura de início da perda de massa; % m/m = quantidade dos componentes presentes na amostra; % Res = quantidade de resíduo; TP1 e TP2 = temperaturas do 1º e 2º estágios da derivada da perda de massa.

Através dos dados da Tabela 9 e dos gráficos de TGA dos polímeros, da carga e seus compósitos, observou-se pela análise das curvas de TG que há uma pequena perda inicial de massa que é a umidade presente nas amostras, e nas condições de medida, a degradação térmica da fibra vegetal começa por volta de 220 °C com a degradação da pectina, lignina e hemicelulose não-estruturais (Tomezak et. al., 2007). Devido a este fator, a fibra de

eucalipto só pode ser adequadamente processada com poliolefinas que possam ser processadas abaixo de 240 °C. O segundo processo de perda de massa das fibras ocorre pela decomposição da α -celulose presente nas fibras com a velocidade máxima de perda de massa (TP2) por volta de 370 °C, mais de 100 °C acima do início do primeiro processo de perda de massa. A curva de perda de massa do PEAD começa com a emissão de voláteis à 427 °C, com a máxima velocidade de perda de massa 50 °C maior, por volta de 500 °C.

A matriz polimérica, tanto de PP ou PEAD quanto aquela composta por blendas destes dois polímeros tem a temperatura de decomposição inicial bem acima da fibra vegetal, na faixa entre 270-430 °C. É possível observar também pelas curvas de TGA que a perda de massa do PP e do PEAD ocorre em apenas um estágio enquanto que a dos compósitos, que contém a fibra vegetal, apresenta dois processos distintos, com mais de um estágio de decomposição, evidenciados por um pico e uma inflexão na curva de primeira derivada.

5.4.4.2. DSC

A Tabela 10 mostra o comportamento térmico dos polímeros utilizados para a fabricação dos compósitos termoplásticos com fibra vegetal de eucalipto (EU), onde se utilizou o PP e o PEAD pós-consumo como matriz.

Tabela 10. Comportamento térmico dos polímeros utilizados nos compósitos

DSC									
Amostra	1º Aquecimento			Resfriamento			2º Aquecimento		
	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	tc (min)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc
PP	163,2	73	34	120,3	80	3,5	161,7	80	38
PEAD	130,3	164	56	118,8	194	5,8	132,7	197	68

ΔH_f - entalpia de fusão; Tf - temperatura de fusão ; Xc - índice de cristalinidade; ΔH_c - entalpia de cristalização; Tc - temperatura de cristalização; tc - tempo de cristalização.

Pode-se notar que em relação às temperaturas de fusão (Tf) referentes ao primeiro e segundo ciclos de aquecimento e à temperatura de cristalização (Tc), há uma grande diferença entre estas poliolefinas (PP e PEAD).

Já em relação à variação de entalpia (ΔH), pode-se ver uma grande diferença entre as amostras, onde o PEAD apresenta mais que o dobro tanto na entalpia de fusão (ΔH_f) como

na entalpia de cristalização (ΔH_c) em relação à amostra de PP. As amostras quando foram submetidas ao segundo ciclo de aquecimento reorganizaram suas estruturas e apresentaram uma variação de entalpia (ΔH) maior em relação ao primeiro aquecimento. O grau de cristalinidade também aumentou no segundo ciclo de aquecimento, sendo que o PEAD mostrou-se mais cristalino que o PP, como esperado.

Ressalta-se no gráfico da Figura 85, da curva de DSC do PP para o segundo aquecimento, um pequeno pico em torno de 91° C, indicado por uma seta, que indica a T_f do EVA, sugerindo a presença deste polímero na composição desta amostra de polipropileno, como já mencionado anteriormente.

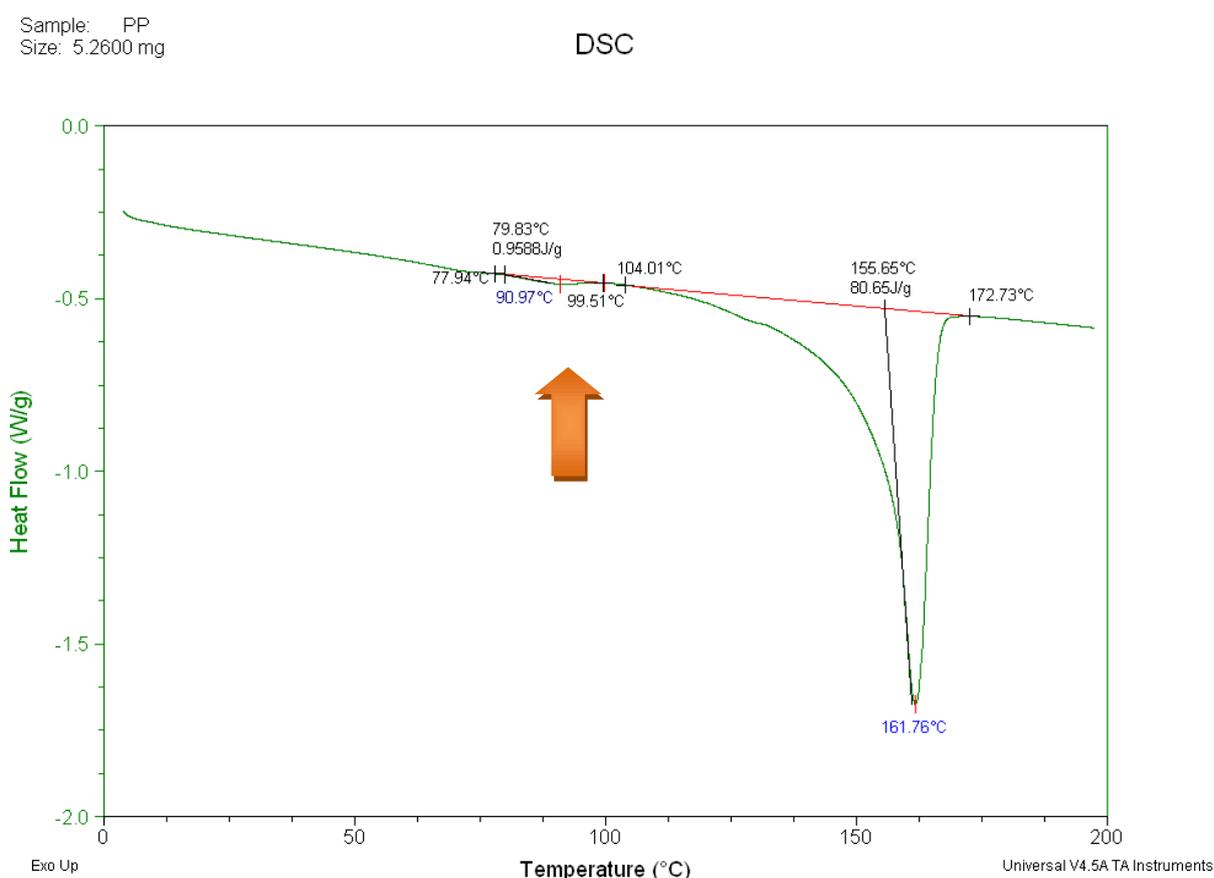


Figura 85. Curva de DSC do PP para o segundo aquecimento.

Na Figura 86, estão representadas as curvas de DSC do EVA para o primeiro aquecimento, onde encontra-se um pico sinalizado com uma seta com T_f em torno de 147° C, sugerindo a presença de outro componente no EVA. Verificando a composição dos materiais dos selos de vedação das tampas (liners) de garrafas, indica-se que além do EVA este vedante pode conter também PP. Assim, esta temperatura de fusão provavelmente é

de um PP heterofásico, que apresenta temperatura de fusão inferior ao homopolímero de PP (~ 160° C) ficando nesta faixa dos 145-148 ° C. Na mesma figura, no canto superior direito, encontra-se o pico deste mesmo polímero na curva de DSC do segundo aquecimento.

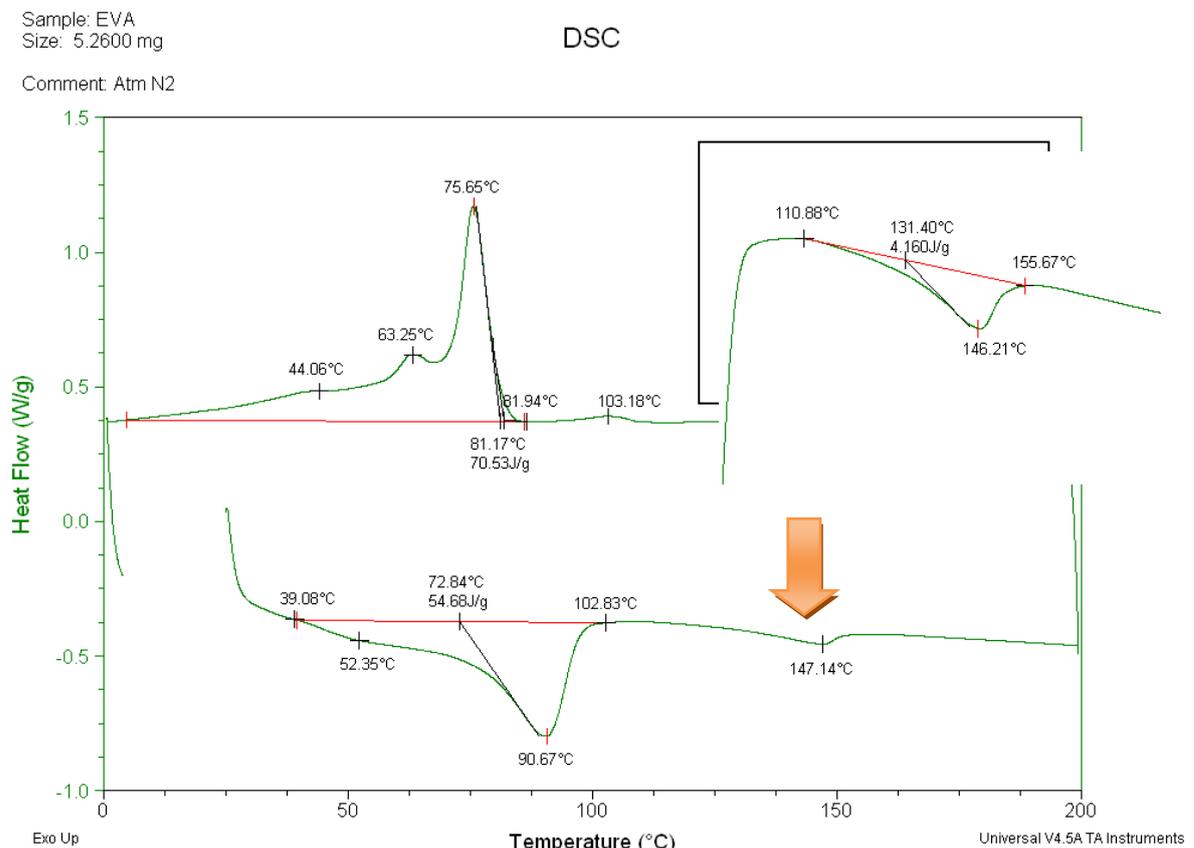


Figura 86. Curva de DSC do EVA para o primeiro aquecimento e na direita, na parte superior, está o pico para o segundo aquecimento.

5.4.5. Propriedades Reológicas

5.4.5.1. Índice de Fluidez

Na Figura 87 são mostrados os resultados do índice de fluidez (IF) do PP e PEAD pós-consumo e de seus diferentes compósitos com fibra vegetal de eucalipto, sem e com a presença de agentes compatibilizantes (PPgAM e PEADgAM). Pode-se observar que o PP pós-consumo apresenta um maior índice de fluidez (menor viscosidade) quando comparado com o PEAD e os demais compósitos. Já a presença da carga (EU), aumenta a viscosidade, como esperado, resultando na diminuição do IF (índice de fluidez), fato que pode estar

relacionado pelo impedimento ao escoamento que exerce a fibra vegetal na matriz polimérica.

Em relação à incorporação dos agentes compatibilizantes (PPgAM e PEADgAM), observa-se que os compósitos compatibilizados apresentaram um aumento do IF quando comparados aos compósitos sem a presença de AC.

Já o compósito de PP50/PEAD50/EU sem e com PPgAM e PEADgAM apresentou IF inferiores aos demais compósitos, indicando sua maior viscosidade. No caso do compósito PP50/PEAD50/EU/AC isso pode ser devido a sua maior densidade (Figura 50) e melhor empacotamento (menor teor de vazios- Figura 51).

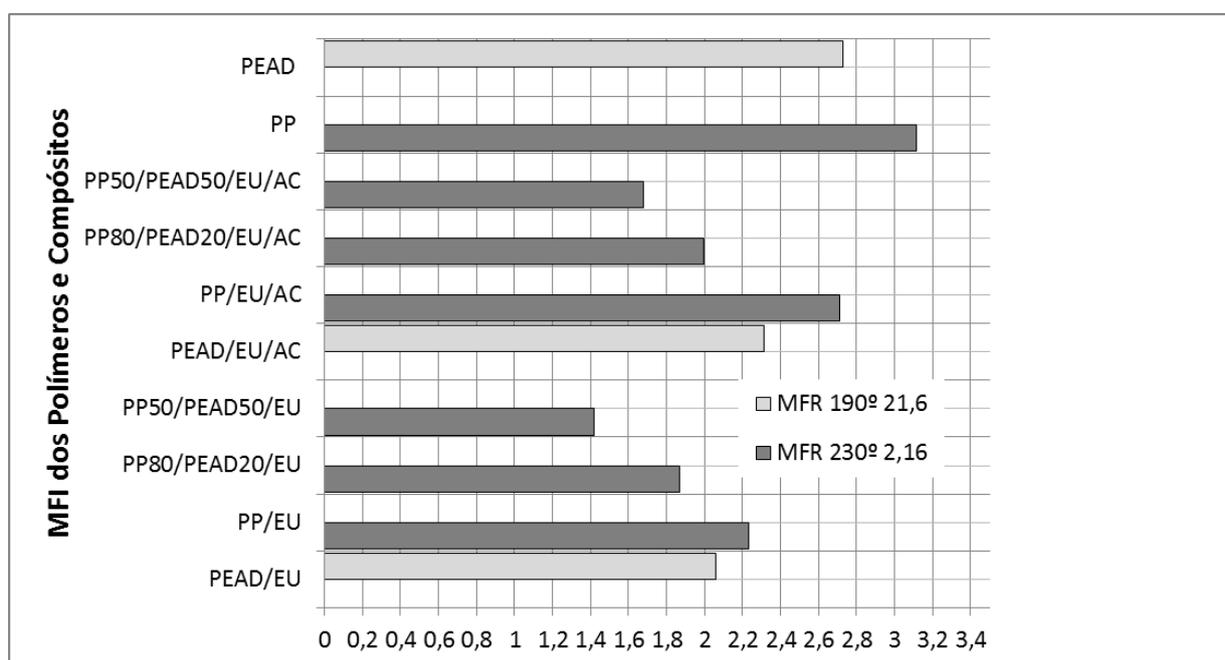


Figura 87. Índice de Fluidez do PP, PEAD e seus compósitos.

5.4.5.2. Reometria Capilar

O PP e o PEAD pós-consumo e os seus compósitos sem e com a presença de agentes compatibilizantes foram expostos a diferentes taxas de cisalhamento, de maneira a verificar o comportamento reológico destes materiais. Na Figura 88 é possível visualizar que o PP e o PEAD pós-consumo apresentaram uma diminuição da viscosidade conforme o aumento da taxa de cisalhamento. Esse fenômeno ocorre devido ao aumento da tensão de cisalhamento. Percebe-se também que o PP apresenta uma menor viscosidade que o PEAD, isto está diretamente ligado ao seu IF, conforme 5.4.5.1. Já a incorporação da fibra vegetal na matriz polimérica aumenta a viscosidade do material, devido ao fato que esta carga perturba o

fluxo normal do polímero e dificulta à mobilidade da cadeia, na direção do fluxo (Mohanty e Nayak, 2007). Por outro lado, a reação de esterificação entre os grupamentos hidroxila da celulose e o anidrido maleico (PEgAM e PPgAM) tende a produzir um aumento na viscosidade do sistema compatibilizado.

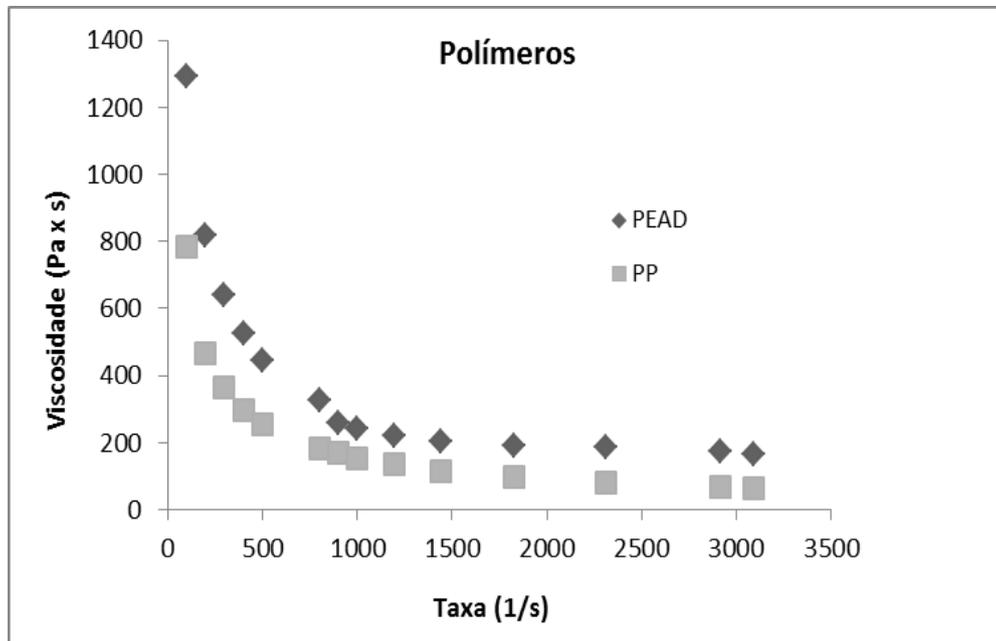


Figura 88. Viscosidade aparente dos polímeros PP e PEAD pós-consumo.

Nas Figuras 89 e 90 é possível analisar o comportamento reológico dos compósitos sem e com o AC.

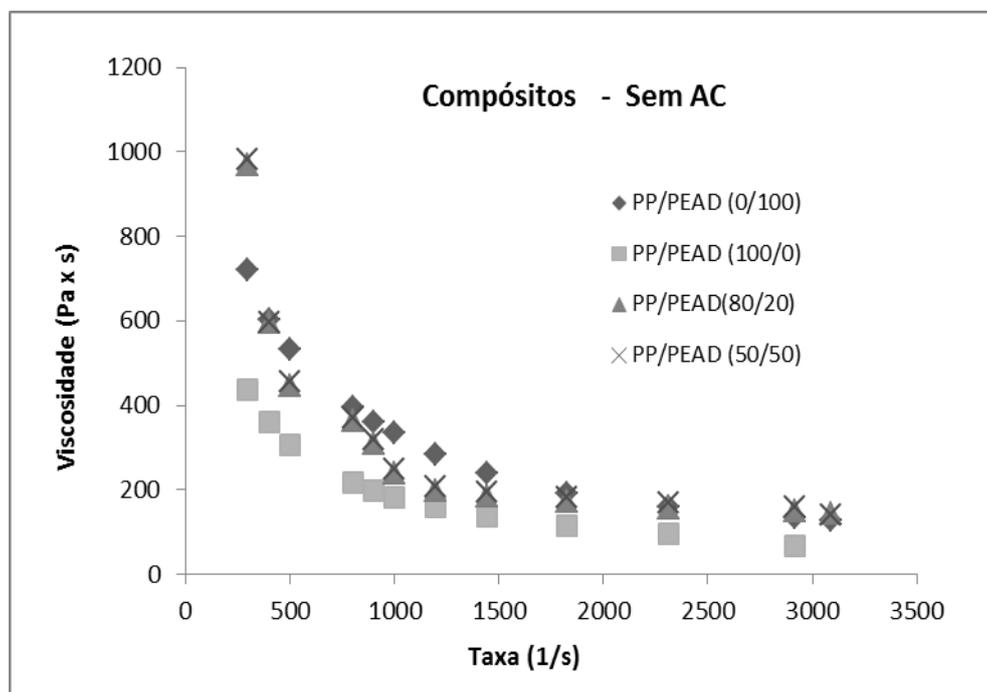


Figura 89. Viscosidade aparente dos compósitos sem AC.

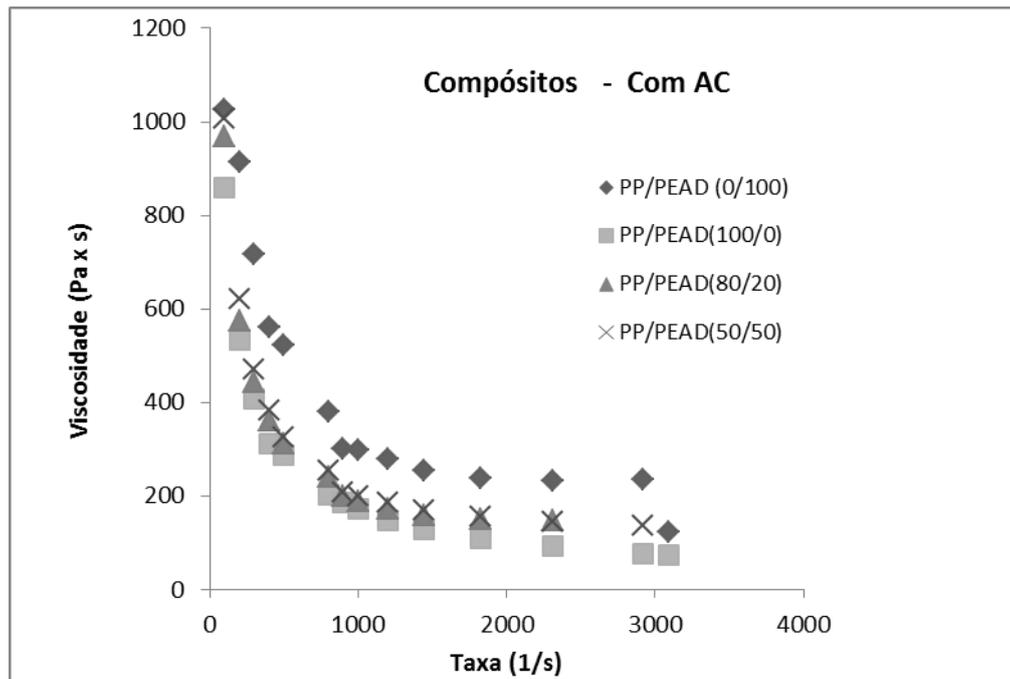


Figura 90. Viscosidade aparente dos compósitos com AC.

Através dos resultados, podemos visualizar que os compósitos de PEAD/EU e PP50/PEAD50/EU em ambas as figuras apresentaram maior viscosidade do que os outros compósitos, quando submetidas a taxas de cisalhamento de 100 a 1000 s⁻¹. Essa alta viscosidade confirma os resultados dos seus menores IF's, mostrados na Figura 88.

5.4.6. Propriedades Morfológicas

5.4.6.1. MEV

A fibra vegetal de eucalipto, como toda fibra natural, é composta por um feixe de microfibrilas e com o cisalhamento mecânico promovido na extrusão, uma única fibra é “descascada” gerando microfibrilas (Koenig e Sykens, 2002). A dispersão das microfibrilas na matriz polimérica pode ser evidenciada através das micrografias dos compósitos analisadas por microscopia eletrônica de varredura.

Analisando estas micrografias fica claro que as microfibrilas não possuem uma única orientação nos compósitos. Isso é esperado em compósitos reforçados com fibras curtas, porém a fibrilação compensa a falta de orientação no que diz respeito às propriedades mecânicas do material. Além da orientação das microfibrilas, também é possível através das micrografias, verificar se há ou não adesão entre a matriz e o reforço.

Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível avaliar a eficiência do processo de dispersão da carga celulósica na matriz termoplástica e a capacidade de molhamento da superfície da fibra pela matriz termoplástica como forma de avaliar a eficiência do agente compatibilizante. Aspectos relacionados à molhabilidade e nível de adesão interfacial fibra-matriz podem ser observados nas micrografias apresentadas a seguir.

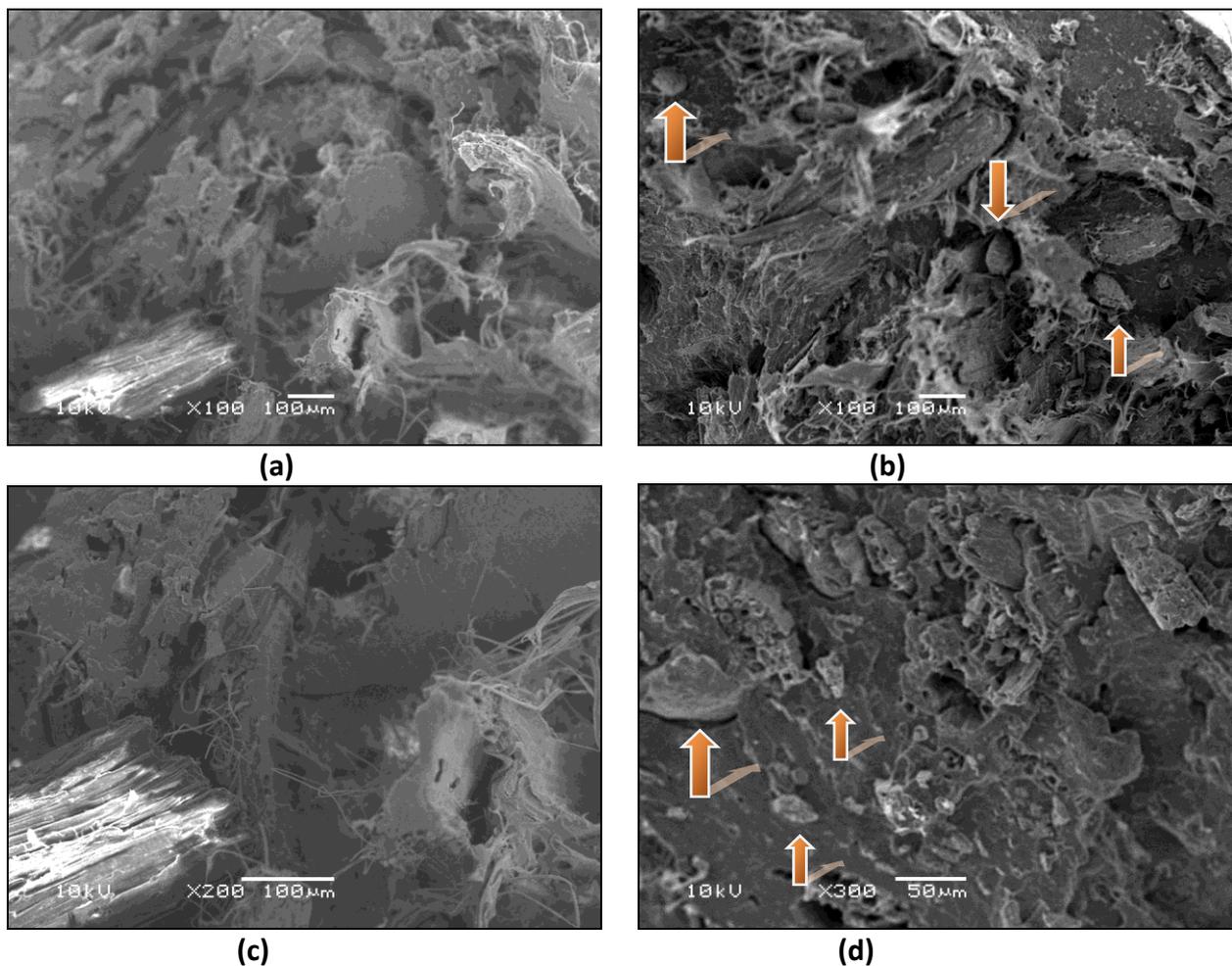


Figura 91. Micrografias da superfície de fratura do compósito PP/EU (a,c) e PP/EU/AC (b,d).

A Figura 91-a mostra a micrografia da superfície de fratura após o teste de tração do compósito PP/EU, onde há presença de várias estruturas como se fossem fibrilas, características da matriz polimérica, e de alguns buracos, promovidos pela remoção da carga, o que indica que existe uma pobre interação entre a fibra e a matriz polimérica. Já na Figura 91-b está a micrografia da superfície de fratura do compósito PP/EU/AC, onde pode-se perceber que há várias partículas de fibra vegetal presentes, algumas que não estão totalmente aderidas à matriz polimérica, e outras menores que estão totalmente aderidas,

demonstrando assim uma boa compatibilidade entre as duas fases. As Figuras 91-c e 91-d apresentam micrografias dos mesmos compósitos com uma maior magnificação, onde se vê também a melhor adesão no compósito de PP/EU compatibilizado.

Nas Figuras 92 (a-d) são apresentadas as micrografias dos compósitos PEAD/EU e PEAD/EU/AC, onde se observa no compósito PEAD/EU muitas partículas distribuídas na matriz e alguns pequenos vazios, porém várias partículas parecem não estarem bem aderidas à matriz. Já o compósito compatibilizado também apresenta alguns vazios em sua estrutura, porém o compósito está mais homogêneo, onde as partículas de carga estão melhor aderidas à matriz de PEAD, indicando que o AC agiu de forma positiva na adesão interfacial da matriz polimérica com o reforço, o que pode ser indicado também pelos resultados de resistência a tração dos compósitos compatibilizados, que apresentam melhores resultados.

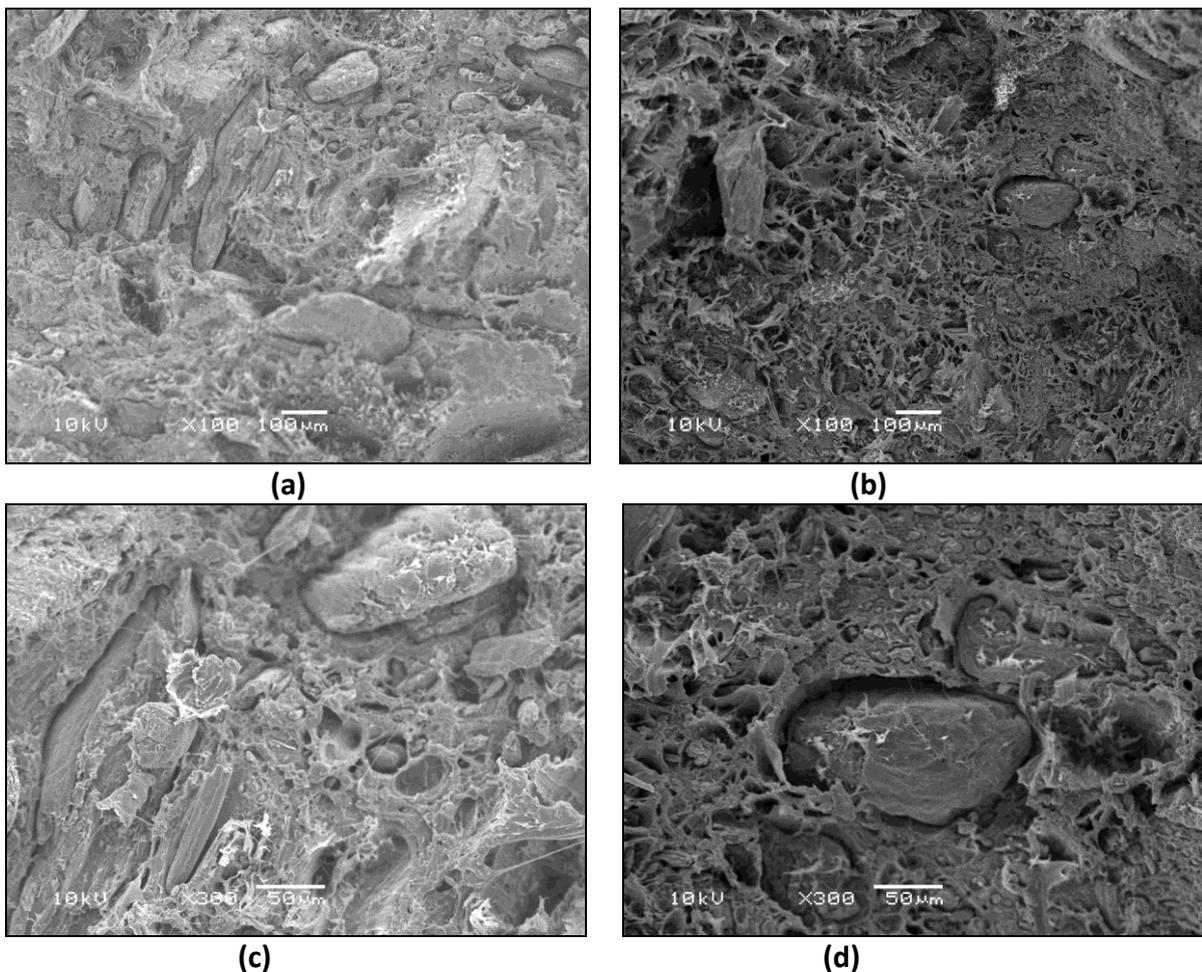


Figura 92. Micrografias da superfície de fratura do compósito PEAD/EU (a,c) e PEAD/EU/AC (b,d).

Na figura 93 (a-d) estão as micrografias da superfície de fratura após ensaio de tração dos compósitos PP80/PEAD20/EU (a,c) e PP80/PEAD20/EU/AC (b, d). Nestes compósitos, devido à matriz ser composta por uma mistura de dois polímeros, no caso 80% de PP e 20 % PEAD, que apresentam uma certa incompatibilidade entre si, pode-se visualizar que os compósitos sem AC apresentam alguns vazios e muitos pedaços fibrilados, característicos do PP, resultantes do estiramento do polímero durante o teste de tração, e não se percebe uma uniformidade na matriz, indicando que não houve uma boa adesão entre o PP e o PEAD. Também não se vê partículas de carga aderidas à matriz, o que demonstra a fraca adesão entre as fases do compósito. O compósito compatibilizado com PPgAM e PEADgAM não apresentou alterações significativas na micrografia, porém pelo ensaio de tração se comprovou que houve uma melhora nas propriedades mecânicas em decorrência da inserção do AC.

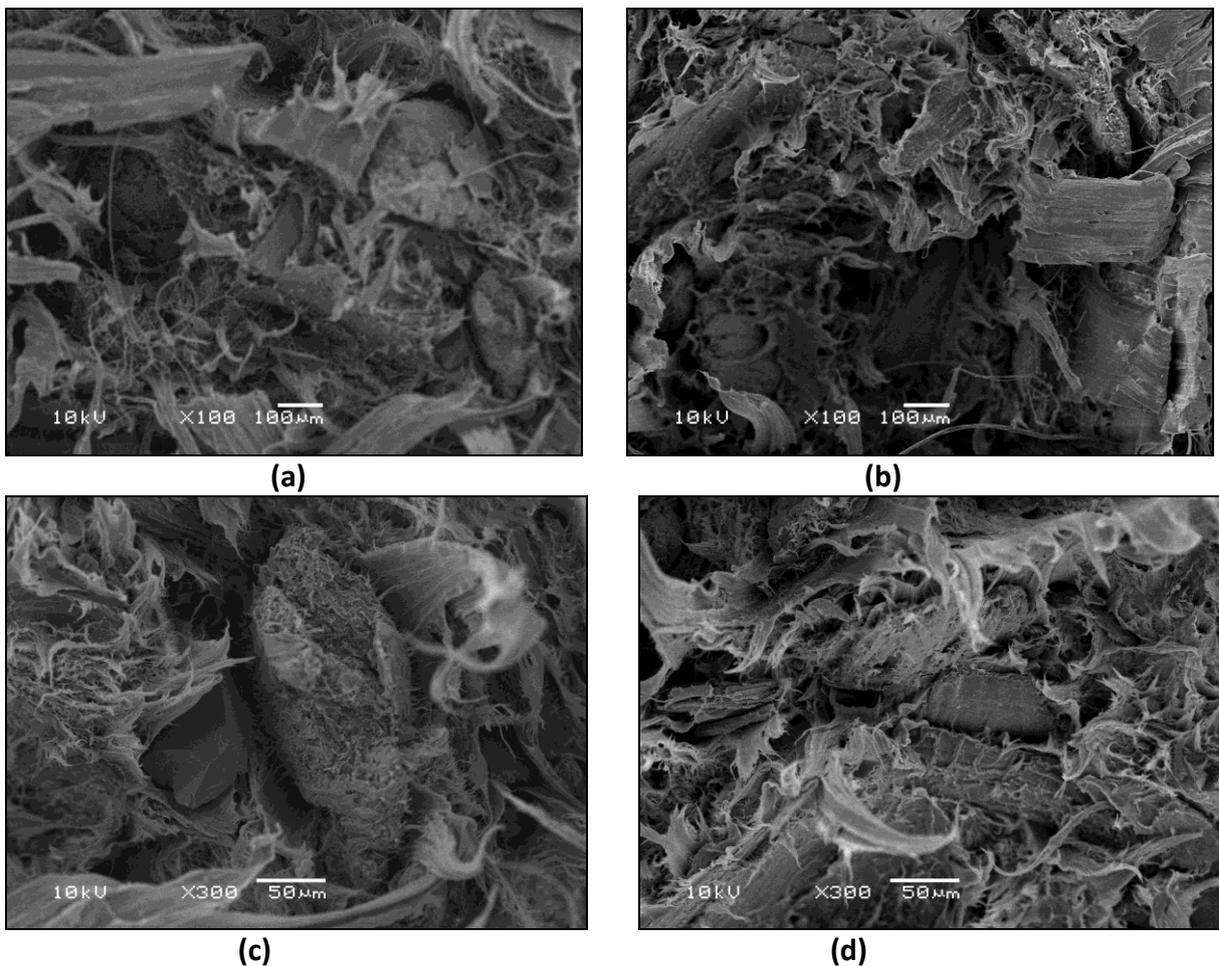


Figura 93. Micrografias da superfície de fratura do compósito PP80/PEAD20/EU (a,c) e PP80/PEAD20/EU/AC (b,d)

A Figura 94 (a-d) mostra as micrografias da superfície de fratura após ensaio de tração dos compósitos PP50/PEAD50/EU (a,c) e PP50/PEAD50/EU/AC (b,d). Estes compósitos, mesmo sendo proveniente de blendas de PP e PEAD como o compósito anterior, apresentaram um melhor resultado que o compósito PP80/PEAD20/EU, sendo visível nos compósitos tratados com agentes de compatibilização indicados por setas nas micrografias das Figuras 94-b e 94-d a adesão das partículas de fibra vegetal à matriz polimérica, mostrando a forte compatibilização entre a matriz e o reforço. Mesmo no compósito sem AC (PP50/PEAD50/EU), que apresentou alguns vazios em sua superfície, percebe-se uma melhor compatibilidade entre os polímeros da matriz e sua interação com a carga em relação ao PP80/PEAD20/EU.

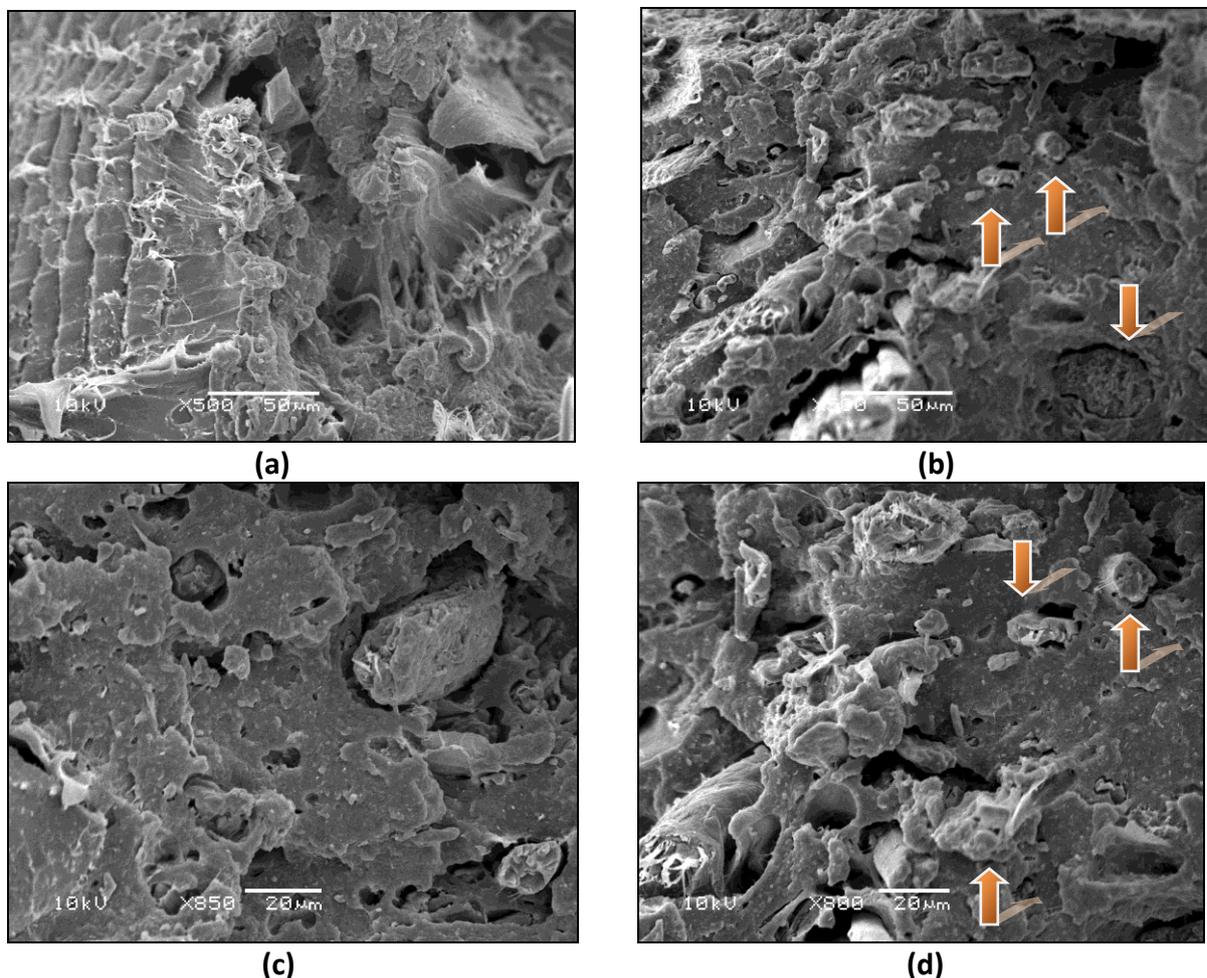


Figura 94. Micrografias da superfície de fratura do compósito PP50/PEAD50/EU (a,c) e PP50/PEAD50/EU/AC (b,d).

Na Figura 95 estão representadas as micrografias da superfície de fratura após ensaio de tração das amostras de polímeros “puras”, ou seja, do PP e do PEAD pós-consumo sem

carga e sem agentes compatibilizantes. Pode-se visualizar que o PP (Figura 95-a) apresenta uma superfície regular e homogênea, com delaminações características ao redor da superfície, indicando a parte da superfície onde o polímero sofreu o estiramento durante o teste mecânico de tração. Já o PEAD (Figura 95-b) apresenta uma superfície mais irregular, em várias camadas, indicando o comportamento das cadeias poliméricas durante o ensaio mecânico.

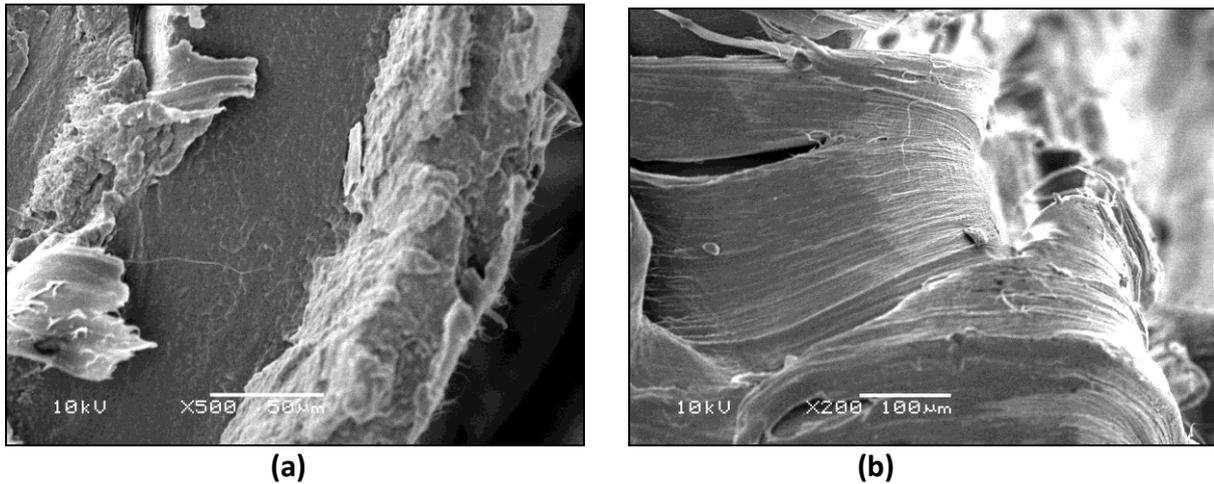


Figura 95. Micrografias da superfície de fratura do PP (a) e PEAD (b).

Assim, a morfologia das superfícies fraturadas confirmou a correlação feita acerca das propriedades mecânicas e o fato de se ter feito a escolha do PEgAM e PPgAM como agente compatibilizante para os compósitos de PP e PEAD com fibra de eucalipto. No geral, analisando as micrografias dos compósitos não-compatibilizados com AC, observa-se a existência de lacunas entre as fibras e a matriz, e “buracos” provenientes do destacamento das fibras devido à baixa adesão interfacial e pouca molhabilidade da fibra no interior da matriz, o que ocorre provavelmente devido à grande diferença de energia superficial entre as duas. Já as amostras nos quais foi utilizado PPgAM e PEADgAM como agentes de compatibilização mostraram um aumento na adesão interfacial, observada pela diminuição considerável da lacunas entre a matriz e a fase dispersa.

As imagens apresentadas mostram claramente que o compatibilizante possibilita uma melhoria da adesão interfacial entre a fibra celulósica e a matriz termoplástica independente da granulometria da madeira. As imagens corroboram os resultados obtidos nos testes mecânicos onde as amostras compatibilizadas apresentaram um incremento de resistência em relação às composições não-compatibilizadas.

6. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos neste trabalho, onde se estudou a compatibilização da matriz termoplástica em compósitos reforçados com carga vegetal utilizando agentes compatibilizantes, foram extraídas as seguintes conclusões:

- Dos três agentes compatibilizantes avaliados, as poliolefinas graftizadas com anidrido maleico apresentaram o melhor desempenho.
- Os compósitos de matriz funcionalizada com anidrido maleico (PEADgAM e PPgAM) diminuíram a absorção de água, podendo concluir que a estrutura química do PEgAM e PPgAM exerceram uma maior influência, recobrando melhor as partículas de madeira, quando comparados com os tratados com outros tipos de AC e com os não tratados.
- Os compósitos tratados com agentes compatibilizantes mostraram uma melhor estabilidade térmica e propriedades reológicas quando comparados aos não-tratados com AC.
- Os resultados observados pelo ângulo de contato com a superfície e por MEV indicam uma melhoria da adesão interfacial entre os componentes do compósito (PP-PEAD-EU) quando utiliza-se o anidrido maleico como agente compatibilizante, corroborando com o desempenho dos resultados obtidos no ensaios mecânicos.
- Das blendas PP-PEAD usadas como matriz nos compósitos, a composição PP80-PEAD20 foi a que apresentou maior desempenho mecânico, especialmente aquelas modificadas com AC.
- O resultado das propriedades físicas e mecânicas em geral indica que a utilização de poliolefinas recicladas é uma alternativa viável para a produção de novos materiais, podendo assim ser utilizados em várias novas aplicações, até mesmo na construção civil, colaborando assim para diminuição dos impactos ao meio ambiente e viabilizando novas alternativas sustentáveis.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Este estudo procurou demonstrar a possibilidade da produção de compósitos termoplásticos de plástico-madeira a partir da utilização de resíduos plásticos pós-consumo e resíduos de madeira, utilizando uma extrusora de rosca simples e o processo de injeção. Entretanto, face às limitações observadas, é importante que novos estudos sejam conduzidos, sendo recomendado:

- Realizar um estudo variando-se o tamanho das partículas de madeira utilizadas na confecção de compósitos.
- A produção dos compósitos em uma extrusora dupla rosca e com sistema de degasagem, haja vista a importância que a umidade tem no processo;
- Testar formulações com vários percentuais diferentes de carga vegetal, a fim de avaliar a influência do teor de carga nas características dos compósitos;
- Testar outros tipos de fibras vegetais de diferentes espécies de madeira, a fim de avaliar a influência do tipo de madeira nas propriedades do novo material;
- Utilizar outros tipos de plásticos pós-uso para a produção dos compósitos;
- Fazer um estudo da degradação e biodegradação destes materiais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELLAH, A.; UTRACKI, L. A. Interphase and Compatibilization of Polymer Blends. *Polymer Engineering and Science*, v.06., p.211-19, 1996.
- ABIPLAST Perfil Plástico: Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. Disponível em < http://www.abiplast.org.br/upload/File/2011/PERFIL_2010.pdf >, acesso em 20/03/2012.
- ABMACO, Associação Brasileira de Materiais Compósitos. Disponível em: <http://www.abmaco.org.br/>, acessado em 13/05/2009.
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13230: Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 1994.
- AGSOLVE Disponível em <http://www.agsolve.com.br/noticia.php?cod=3333> >, Acessado em 11/04/2012
- AMERICATAMPAS, Disponível em americatampas.com.br/produtos_bebidas.html, Acessado em abril 2012.
- AMIM, P. R. P. Estudo de Misturas de HDPE e Fibra de Coco como Mecanismo de Desenvolvimento Limpo para Utilização em Madeira Plástica. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2006.
- ARAUJO, J. R., WALDMAN, W. R., De PAOLI, M. A. Thermal properties of high density reinforced with natural fibres: effect of the coupling agent. *Polym. Degrad. Stab.* v.93, P.1770-1775, 2008.
- ASCHORI, A.; NOURBAKHS, A. Characteristics of wood–fiber plastic composites made of recycled materials *Waste Management* v.29 P.1291–1295, 2009.
- ASSIS, R.; FELISBERTI, M. I. A Glicólise do Poli(tereftalato de etileno) com diferentes glicóis. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Novembro de 2006.
- Associação Brasileira de Embalagens - ABRE. “Reciclagem no Brasil”. Disponível em: <<http://www.abre.org.br>>. Acesso em: mar. 2012.
- Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - ABRELPE. - “Panorama dos resíduos sólidos no Brasil” (2009).

- BAIARDO, M.; ZINI, E.; SCANDOLA, M. Flax fibre-polyester composites. *Compos. Part A* 35. p.703-710, 2004.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITTO, J. O. - Química da Madeira - Manual Didático - Centro Acadêmico Luiz de Queiróz. USP - Piracicaba. 1989.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. The influence of fibre surface treatment on the mechanical properties of jute polypropylene composites. *Composites: Part A*, p.1001-1005, 1997.
- BOHN, A. R.; SZÜCS, C. A. - Influência da espessura dos anéis de crescimento no comportamento mecânico dos elementos de madeira laminada colada in: *Anais do Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira - EEUFMG; CEFET; IBRAMEN*, p.579, Belo Horizonte, 1995.
- BROWNING, B L. *Methods of Wood Chemistry - Vol I e Vol II*, Interscience Publ. New York, 1967.
- CALDERONI, S. - “Os bilhões perdidos no lixo”, Humanitas Editora, São Paulo, 1999.
- CALLISTER, W. D. Jr. - *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- CANDIAN, L. M.; Dias, A. A. Estudo do Polietileno de Alta Densidade Reciclado para Uso em Elementos Estruturais. *Cadernos de Engenharia de Estruturas*, São Carlos, v. 11, n. 51, p. 1-16, 2009.
- CANEVAROLO Jr., S. V. *Ciência dos polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- CARASCHI, J. C. Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de cana-de-acúcar. Tese de Doutorado, São Carlos – SP, Universidade de São Paulo – USP, p. 1-26, 1997.
- CATTO, A. L.; SANTANA, R. M. C. Evaluation of Coupling Agent in Load/ Matrix Interaction: Mechanical and Morphological Properties - IX Simposio Argentino de Polímeros - SAP 2011, Bahía Blanca, Argentina, 2011.
- CAUFIELD, D. F., FENG, D., PRABAWA, S., YOUNG, R. A., SANADI, A. R. Interphase effects on the mechanical and physical aspects of natural fibre composites. *Angew Makromol. Chem.* v.272, p. 57-64, 1999.
- CEMPRE, Disponível em < <http://www.cempre.org.br/> > , acessado em 10/04/2012.
- CHAOXU, L.; KONG, Q.; ZAO, J.; ZAO, D.; FAN, Q.; XIA, Y. Crystallization of partially miscible linear low-density polyethylene-poly(ethylene-co-vinylacetate) blends, *Materials*, 2006.

- CHIMELO, J. P. Anatomia da madeira. In: LEPAGE, E. S. Manual de preservação de madeiras. 2ª ed. São Paulo: IPT. v.1. p.41-67, 1989.
- CLEMONS, C., Wood-Plastic Composites in the United States: the Interfacing of two Industries. Forest Products Journal, vol.52, n.6, jun. 2002.
- CLEMONS, Craig. Interfacing Wood-plastic composites industries in the U.S. Forest Products Journal, 2002.
- CLIMENHAGE, D. Recycled Plastic Lumber: A strategic Assessment of its Production, Use and Future Prospects. A study sponsored by: the Environment and Plastics Industry Council (EPIC) and Corporations Supporting Recycling (CSR), 2003.
- COHEN, C. Padrões de Consumo e Energia: efeitos sobre o meio-ambiente e o desenvolvimento. Rio de Janeiro: Ed. Campus, p. 245-269, 2003.
- COLOM, X.; CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; CAÑAVATE, J. Effects of diferente treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. Composites Science and Technology, v.63, p.161-69, 2003.
- CONSULTIC. Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2005. Consultic Marketing & Industrieberatung, 2005.
- CORREA, C. A. Apostila "Caracterização mecânica de materiais poliméricos: tração e impacto São Carlos, 1998.
- CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S. PPGECM, UAACET, Universidade São Francisco. Compósitos Termoplásticos com Madeira. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 3, p. 154-165, 2003.
- COSTA, T. H. S.; CARVALHO, D. L.; SOUZA, D. C. S.; COUTINHO, F. M. B.; PINTO, J. C.; KOKTA, B. V. Polymer Testing, v.19, p.419, 2000.
- COUTINHO F.M.B.; MELLO I.L. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.13 p.1-13, 2003.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- CRUZ, S. A.; FARAH, M.; ZANIN, M. ;BRETAS, R. E. S. - Polímeros, v.18, p. 144, 2008.
- De PAOLI, M. A., Materiais poliméricos ambientalmente corretos para a indústria automotiva. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. Disponível em: <[http:// policond8.iqm.unicamp.br/~mdepaoli](http://policond8.iqm.unicamp.br/~mdepaoli) >. Acesso em: 12 abr. 2012.

- DGS. Background and Environmental and Health Issues, Outdoor Furnishings -Recycled Plastic Lumber. Green California - Department of General Services (DGS), California, Estados Unidos, 2008.
- DIAS, F. M., LAHR, F. A. R., Estimativa de propriedade de resistência e rigidez da madeira através da densidade aparente. *Scientia Forestalis*, n.65, p. 102-113, 2004.
- DOAN, T, GAO, S, MÄDER, E. Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Compos. Sci. Tech.* 66 p.952-963, 2006.
- ECKERT, C. H., Market Opportunities for natural fibres in plastics composites, in: *Proceedings of the Wood- Plastic Conference*, p. 87-106, Baltimore, USA, 2000.
- FABIYI, J. S.; McDONALD, A. G. Effect of wood species on property and weathering performance of wood plastic composites. *Composites: Part A* v.41 p.1434–1440, 2010.
- FELIX, J. M., GATENHOLM, P., The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v.42, p.609-20, 1991.
- FENGEL, D.; EGENER, G. - *Wood. Chemistry. Ultrastructure. Reactions.* Walter de Gruyter. Berlin, 1989.
- FINKLER, M., SCAPINI, P., FREIRE, E., ZATTERA, A. J., ZENI, M., Compósitos de HDPE com Resíduos de Fibras Têxteis. Parte I: Caracterização Mecânica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 15, nº 3, p. 171-175, 2005.
- FONSECA, F. M. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos à base de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reciclado e fibras vegetais. 2005. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.
- FORLIN, F. S.; FARIA, A. F. Reciclagem de embalagens plásticas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.12, n.1, p.1-10, 2002.
- GARBASSI, F.; MORRA, M.; OCCHIELLO, E. *Polymer Surfaces From Physics to Technology.* Copyright © by John Wiley & Sons Ltd, New York USA – Reprinted p. 92-113, 2005.
- GASSAN, J, BLEDZKI, A. K. Effect of cyclic moisture absorption desorption on the mechanical properties of silanized jute-epoxy composites. *Polym. Compos.* 20 (1999) 62.
- GESSER, H. D. A Demonstration of Surface Tension and Contact Angle. *Journal of Chemical Education* , 77(1), p. 58-59, 2010.
- GORNI, A. A. A Evolução dos Materiais Poliméricos ao longo do tempo, Disponível em www.gorni.hpg.ig.com.br, 2001, acessado em mar de 2012.

- GUADAGNINI, M. A. Madeiras Plásticas como materiais alternativos para madeiras naturais. Dissertação de mestrado. Rio de Janeiro, UFRJ, IMA, 2001.
- HAGE Jr, E. Caracterização de Polímeros, S. J Canevarollo ed. Artliber. São Paulo, p. 361-384, 2004.
- HARPER, D., WOLCOTT, W. Interaction between coupling agent and lubricants in wood-polypropylene composites. *Composites: Part A* 35, p.385-394, 2004.
- HEE-SOO, K.; SUMIN, K.; HYUN, J. K.; HAN, S. Y.; Thermal properties of bioflour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content, *Thermochimica*, v.451, p. 181-188, 2006.
- HILLIG, E.; SCHNEIDER, V. E.; PAVONI, E. T. Diagnóstico da geração de resíduos e dos sistemas de gestão ambiental das empresas do pólo moveleiro da serra Gaúcha. In: PÓLO moveleiro da serra Gaúcha: geração de resíduos e perspectivas para sistemas de gerenciamento ambiental. Caxias do Sul: EducS, 165p., 2004.
- HILLIG, E.; Viabilidade Técnica de Produção de Compósitos de Polietileno (HDPE) Reforçados com Resíduos de Madeira e Derivados das Indústrias Moveleiras. Tese doutorado. Curitiba-PR. Universidade Federal do Paraná. 2006.
- HWANG, C. Y.; CHUNG.-Y.; CHOONG, E. T. Effect of configuration and some processing variables on the properties of wood fiber-polyethylene composites. In: Proceedings of the International Conference on Effective Utilization of Plantation Timber "Timber and Wood Composites for the Next Century". May 21-23, 1999. Chi-Tou, Taiwan: Forest Products Association of R.O.C., Bulletin n. 16, 1999.
- IBAMA, GEO Brasil 2002 - Perspectivas do Meio Ambiente no Brasil Organizado por Thereza Christina Carvalho Santos e João Batista Drummond Câmara. - Brasília: Edições IBAMA, 2002.
- ICHAZO, M. N.; ALBANO, C.; GONZÁLEZ, J.; PERERA, R.; CANDAL, M. V Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Composite structures*, n.54, p. 207-214, 2001.
- ITO, E. N.; PESSAN, L. A.; COVAS, J. A.; HAGE Jr, E. Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT-ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, v. 14, n.2, p. 83-92, 2004.

- JANES, R. L. The Chemistry of Wood and Fibres. In: The Pulping of Wood. Joint IPT - Celulose e papel - Vol I. IPT. Segunda Edição. São Paulo. 1988.
- JONES, F. R. Handbook of Polymer-Fibre Composites. Longman Scientific & Technical, Harlow, 1994.
- KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J. J.; MATUANA, L. M. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. J. Matl. Sci. 34, p. 6189-6199 1999.
- KEENER, T. J. R. K. STUART, T. K. Brown Maleated coupling agents for natural fibre composites Composites: Part A 35,357–362, 2004.
- KOENIG, K.; SYPKENS, C. W. Wood and Wood Products, n. 5, p. 49-58, 2002.
- KURUVILLA J., MEDEIROS, E., CARVALHO, L. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. Polímeros: Ciências e Tecnologia, p. 136-141, out./ dez. 1999.
- KURUVILLA, J.; MATTOSO, L. H. C. Recent develop-ments in natural fibre based polymer composites, Natural Polymers and Composites IV, p. 443-454. Águas de São Pedro, SP, 2002.
- LAMPO, R.; KRISHNASWAMY, P.; ROBBINS, A. Development of Industry Consensus Standards for Recycled-Plastic Lumber. U.S. Army Engineer Research and Development Center, 2000.
- LEITE, P. R. Logística Reversa: meio ambiente e competitividade. São Paulo, Prince Hall, 2003.
- Letters, v.58, p.3613-3617, 2004.
- LIANG, G.; XU, J.; BAO, S.; XU, W. Polyethylene/maleic anhydride grafted polyethylene/organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science, v. 91, p. 3974–3980, 2004.
- LU, J. Z.; WU, Q.; NEGULESCU, I. I.; Wood-fibre/high-density-polyethylene composites: coupling agent performance. Journal of Applied Polymer Science, v. 96, p. 93–102, 2005.
- MACHADO, J. C. V. Reologia e Escoamento de Fluidos - Ênfase na Indústria do Petróleo. Editora Interciência, Engenho Novo, p.257., 2002.
- MACIEL, A. S.; Chapas de partículas aglomeradas de madeira de Pinus elliottii ou Eucalyptus grandis em mistura com poliestireno e polietileno tereftalato. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

- MANO, E. B.; MENDES, L. C. Identificação de Plásticos, Borrachas e Fibras. São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, p.224, 2000.
- MANO, E. B.; Polímeros como Materiais de Engenharia, Editora Edgard Blucher Ltda- 2ª edição, 2000.
- MARCOVITCH, N. E.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. Some aspects related to the processing of natural fiberpolymer composites, in: Proceedings of the Natural Polymers and Composites IV, p. 416-421 São Pedro, SP, 2002.
- MARINHO, D. R. J. Macromoléculas e Polímeros; Editora Manole Ltda; Barueri SP, 2005.
- MARRA, A. A. Techonology of Wood Bonding -Principles in Practice. Van Nostrand Reinhold. New York, 1992.
- MARTINS, A. F., SUAREZ, J. C. M., MANO, E. B. Produtos Poliolefínicos Recicladados com Desempenho Superior aos Materiais Virgens Correspondentes. Artigo Técnico Científico. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1999.
- MASSON, T. J. Desenvolvimento e reciclagem do polipropileno modificado pela presença de cargas híbridas, Tese de Doutorado, Universidade Mackenzie, São Paulo, SP 1998.
- MATSUNAGA, M., WHITNEY, P. J. Surface Changes Brought About by Corona Discharge Treatment of Polyethylene Film and the Effect on Subsequent Microbial Colonisation, Polymer Degradation and Stability, v. 70, p. 325-332, 2000.
- Mecânica dos Plásticos no Brasil. Plastivida Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos, Disponível em www.plastivida.org.br/reciclagem/pes_mercado04.htm. Acessado em 11/04/2012.
- MIGNEAULT, S; KOUBAA, A. ; ERCHIQUI, F ; CHAALA, A. ; ENGLUND, K ; WOLCOTT, ; M. P.; Composites: Part A, n.40 p.80–85, 2009.
- MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Materials Science and Engineering., A 443, p.202, 2007.
- MUSEU PARAENSE EMÍLIO GOELDI et al (Brasil). Desmatamento, Perda de Biodiversidade e Pobreza. Eco 21, Ano XIII, Edição 80, Julho 2003. Disponível no site: www.eco21.com.br Acessado em abril de 2012.
- MYKHAYLYK, T. A., Surface Energy of Ethylene-co-1-buteneCopolymers Determined by Contact Angle Methods, Journal of Colloid and Interface Science, v. 260, p. 234-239, 2003.

- NOTHENBERG, M. Cresce o interesse pelo uso de fibras naturais. Anuário Brasileiro do Plástico, p.6-15, 1996.
- NYGARD, P.; TANEM, B. S., KARLSEN, T. T.; BRACHET, A. LEINSVANG, B, Compos Sci Technol n.68,p.3418, 2008.
- OLIVEIRA, J. H. I. Desenvolvimento do Processo de Fabricação de Laminados de Material Composto Polimérico de Fibra de Vidro para Aplicação na Construção Aeronáutica, Tese de Doutorado, UFMG, 2007.
- PERNAS, A. I. A. Estudio de Las Propiedades Barrera de Filmes Basados en Polipropileno y Copolímero de Etileno y Alcohol Vinílico, Tese De Doctorado, Departamento de Física de la Universidad de A Coruña, 2006.
- PIVA, A. M.; WEIBECK, H. Reciclagem do Plástico – como fazer da reciclagem um negócio lucrativo. São Paulo, Artiber, 111 p., 2004.
- PLASTIVIDA. Pesquisa - Elaboração e Monitoramento dos Índices de Reciclagem Disponível em www.plastivida.com.br, Acessado em abril 2012.
- POLETTI, M.; DETTENBORN, M.; ZENI, M.; ZATTERA, A.J., Waste Manage p.31779, 2011.
- POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size Bioresource Technology 109, p.148–153, 2012.
- PUGLIA, D.; TEREZI, A.; BARBOSA, S. E.; KENNY, J.M. Polypropylene-natural fibre composites. Analysis of fibre structure modification during compounding and its influence on the final properties. Composite Interfaces 15 p.111-129, 2008.
- RABELLO, M. Aditivação de polímeros. São Paulo: Artiber Editora, 242p, 2000.
- REDIGHIERI, K. I., Tese de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2006.
- ROBIN, J. J., BRETON, Y. Reinforcement of recycled polyethylene with wood fibers heat treated. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 20, p. 1253-1262, 2001.
- RONGZHI, L. Environmental degradation of wood±HDPE composite Polymer Degradation and Stability 70, p.135±145, 2000.
- ROZMAN, H. D., TAN, K. W., KUMAR, R. N., ABUBAKAR, A., ISHAK, Z. A. M., ISMAIL, H., The effect of lignin as a compatibilizer on the physical properties of coconut fibre-polypropylene composites. European Polymer Journal , v. 36, p. 1483-1494, 2000.
- RYDHOLM, S. A. Pulping Processes. Intersciences Publ. New York. 1965.

- SAHEB, D. N.; JOG, J. P. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in Polymer Technology*, v.18, n.4, p.351-63, 1999.
- SANADI, A. R.; CAULFIELD, D. F.; JACOBSON, R. E. in *Agrofiberthermoplastic composites, paper and composites from Agro-Based Resources*. Eds. ROWELL, R. M.; YOUNG, R. A.; ROWELL, J. K. Cap. 12, p. 377-401, Lewis Publishers, 1997.
- SANADI, A. R.; JACOBSON, R. E.; CAULFIELD, D. F.; ROWELL, R. M. Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastic. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.34, p.1889, 1995.
- SANTANA, R. M. S.; MANRICH, S. Influence of Surface treatment by Corona Discharge. *Journal Applied Polymer Science*, v. 114, p. 3420-3427, 2009.
- SELKE, E. S.; WICHMAN, I. Wood fibre/polyolefin composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, v. 35, p. 321-326, 2004.
- SPINACÉ, M. A. S., De PAOLI, M. A. A Tecnologia de Reciclagem de Polímeros. *Química Nova*, v. 28, p. 65-72, 2005.
- SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; De PAOLI, M. A., Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009.
- SRINIVASA, D. T.; FINEGAN, J.; GIBSON, R. F.; Mechanics of mechanically fastened joints in polymer–matrix composite structures – A review. *Composites Science and Technology*, 69 , 301-329, 2009.
- STARK, N. M.; MATUANA, L. M.; CLEMONS, C. M. Effect of processing method on surface and weathering characteristics of wood-flour/HDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, v.93, n.3, p.1021-30, 2004.
- TEIXEIRA, M. G.; CÉSAR, S. F. Resíduo de madeira como possibilidade sustentável para produção de novos produtos. *Anais do I Conferência Latino-Americana de Construção Sustentável e X Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído*. São Paulo, 2004.
- TITA, S. P. S., PAIVA J. M. F., FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, nº 4, p. 228-239, 2002.

- TJONG, S. C., XU, Y., MENG, Y., Composites based on maleated polypropylene and methyl cellulose fibre: Mechanical and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 72, n. 13, p. 1647-1653, 1999.
- TOMEZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Compos. Part A* 38 p.2227-2236, 2007.
- ULMAN, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Corporate Research Laboratories, Rochester, New York, pp. 48-58, 1991.
- VALLIM, M. R. Efeito Compatibilizante do Polietileno de Alta Densidade Pós-Consumo em Blendas com Poliamida-6. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, 2007.
- WENZL, H. F. J. *The Chemical Technology of Wood*. Academic Press. New York. 1970.
- YAMAJI, F. M. Produção de compósito plástico-madeira a partir de resíduos da indústria madeireira. 2004. 182f. Tese de Doutorado em Ciências Florestais- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A. - *Revista Floresta*, 34, jan/abr, p.59, 2004.
- YANG, H. S., WOLCOTT, M. P., KIM, H. S., KIM, S., KIM, H. J., Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures* 79, p. 373, 369–375, 2006, 2007.
- ZANIN, M; MANCINI, S. D.; *Resíduos Plásticos e Reciclagem. Aspectos Gerais e Tecnologia*. Editora EDUFSCar, 1ª Edição, São Carlos, 2004.
- ZHANG, G.; THOMPSON M. R. Reduced fibre breakage in a glass-fibre reinforced thermoplastic through foaming. *Compos. Sci. Technol.* 65 p.2240-2249, 2005.

9. ANEXOS

Sample: 10 - PE puro
Size: 5.0800 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 07-Mar-2012 10:20
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

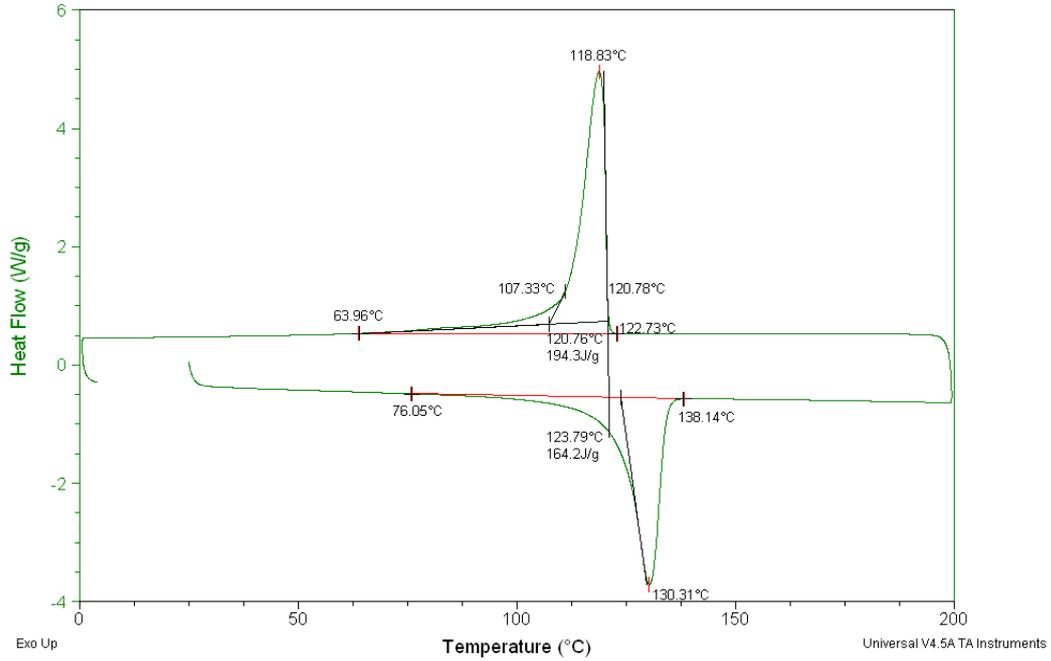


Figura 96. Curvas de DSC do PEAD no primeiro aquecimento.

Sample: 10 - PE puro
Size: 5.0800 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 07-Mar-2012 10:20
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

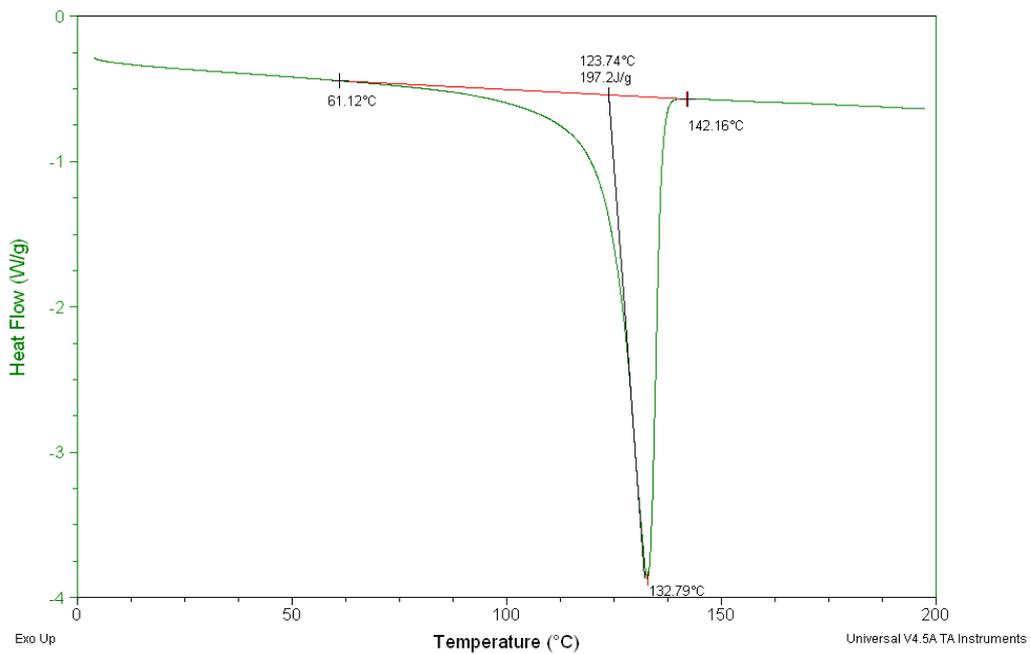


Figura 97. Curva de DSC do PEAD para o segundo aquecimento.

Sample: 11 PE/AC 1%
Size: 5.2200 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 07-Mar-2012 12:28
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

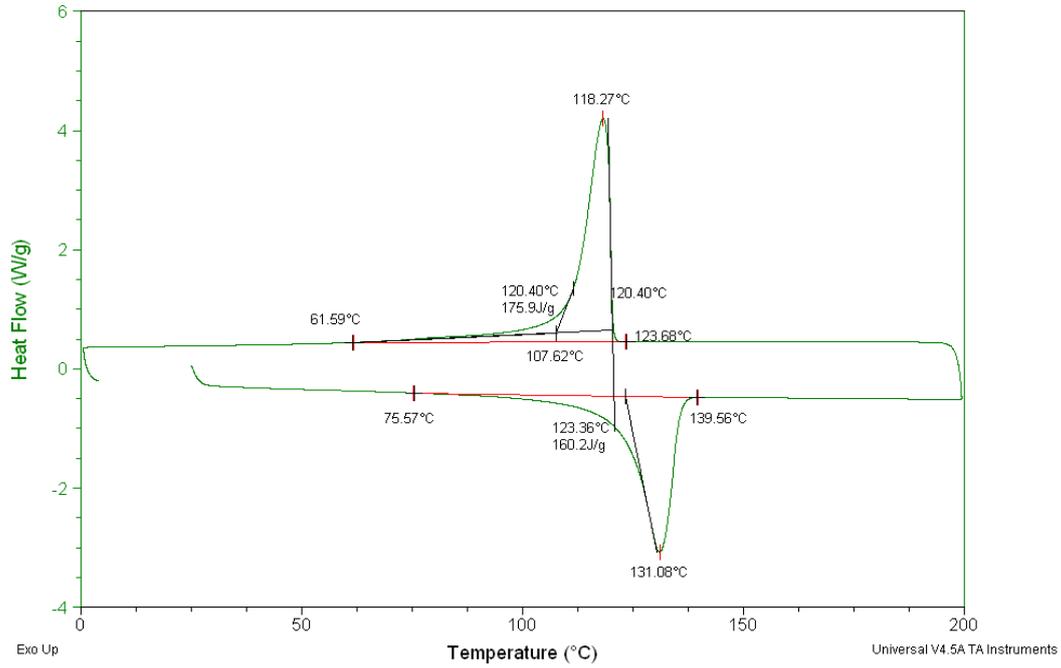


Figura 98. Curva de DSC do PEAD-AM 1% para o primeiro aquecimento.

Sample: 11 PE/AC 1%
Size: 5.2200 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 07-Mar-2012 12:28
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

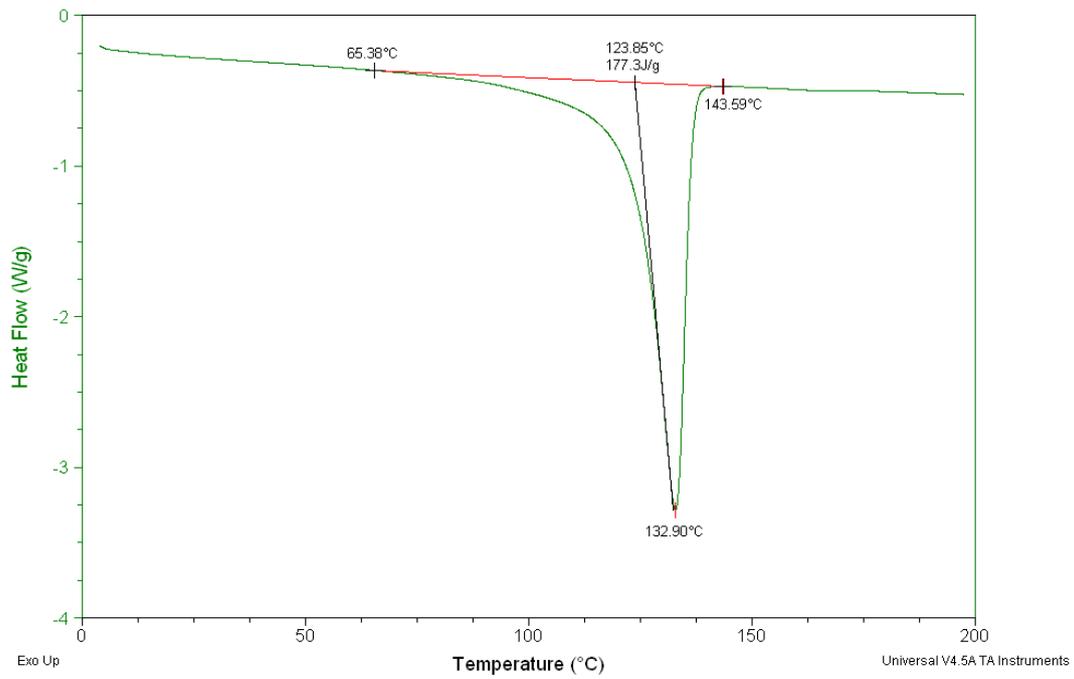


Figura 99. Curva de DSC do PEAD-AM 1% para o segundo aquecimento.

Sample: 12 - PE/AC 3%
Size: 5.1900 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 27-Mar-2012 08:05
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

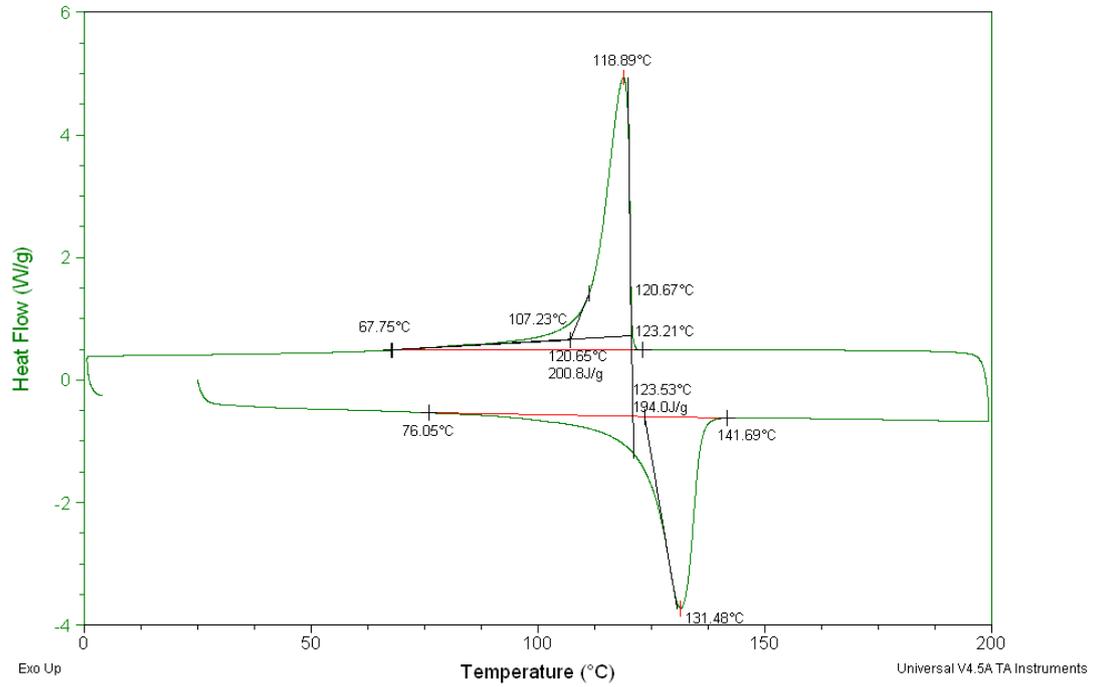


Figura 100. Curva de DSC do PEAD-AM 3% para o primeiro aquecimento.

Sample: 12 - PE/AC 3%
Size: 5.1900 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 27-Mar-2012 08:05
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

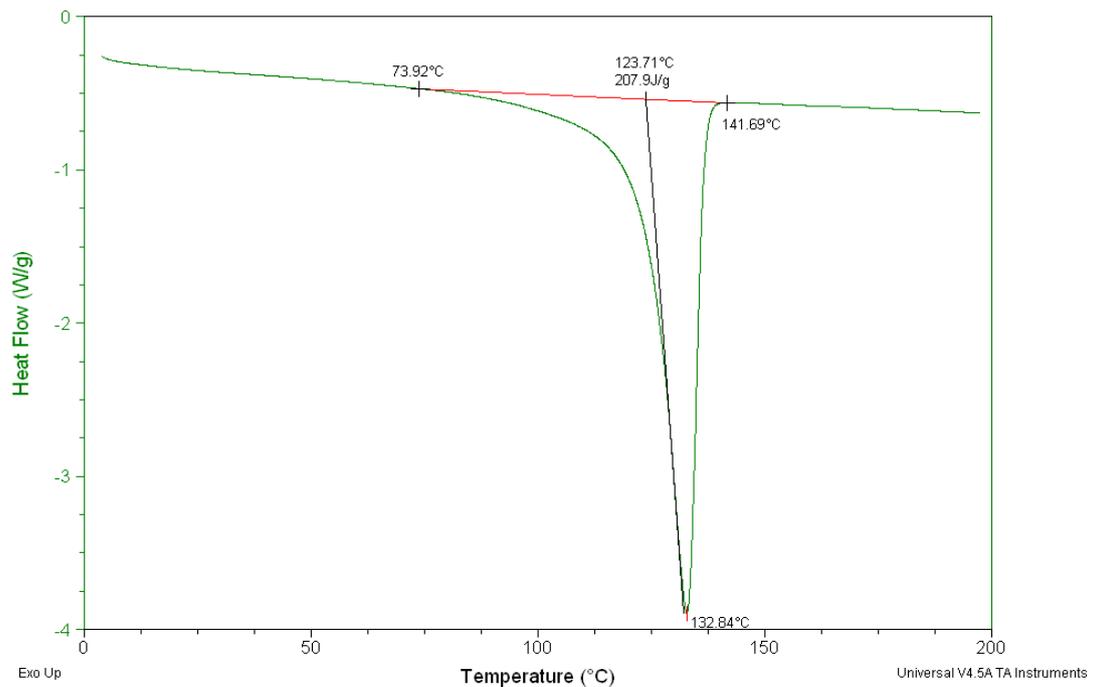


Figura 101. Curva de DSC do PEAD-AM 3% para o segundo aquecimento.

Sample: 13 PE/AC 5%
Size: 5.4300 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 08-Mar-2012 10:40
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

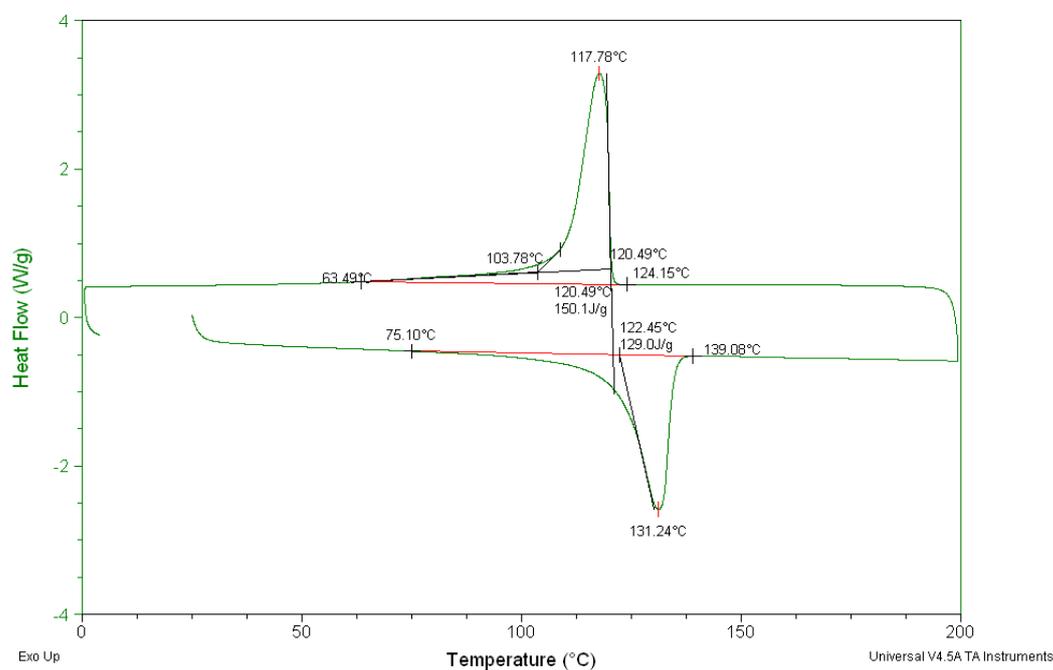


Figura 102. Curva de DSC do PEAD-AM 5% para o primeiro aquecimento.

Sample: 13 PE/AC 5%
Size: 5.4300 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 08-Mar-2012 10:40
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

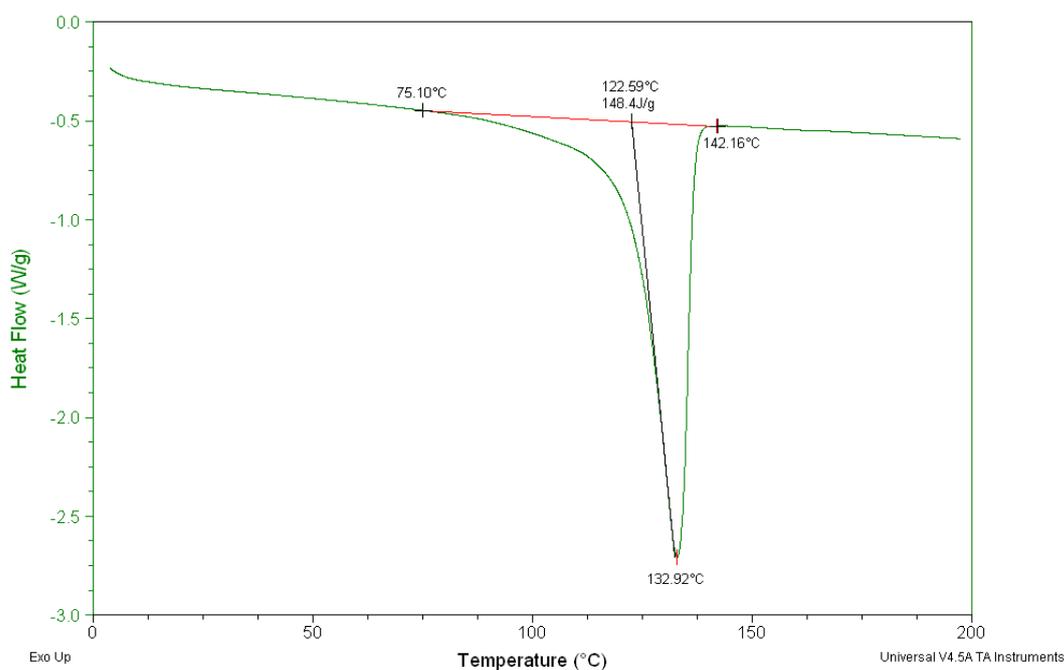


Figura 103. Curva de DSC do PEAD-AM 5% para o segundo aquecimento.

Sample: 14 PE/AC 7%
Size: 5.0000 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 12-Mar-2012 12:04
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

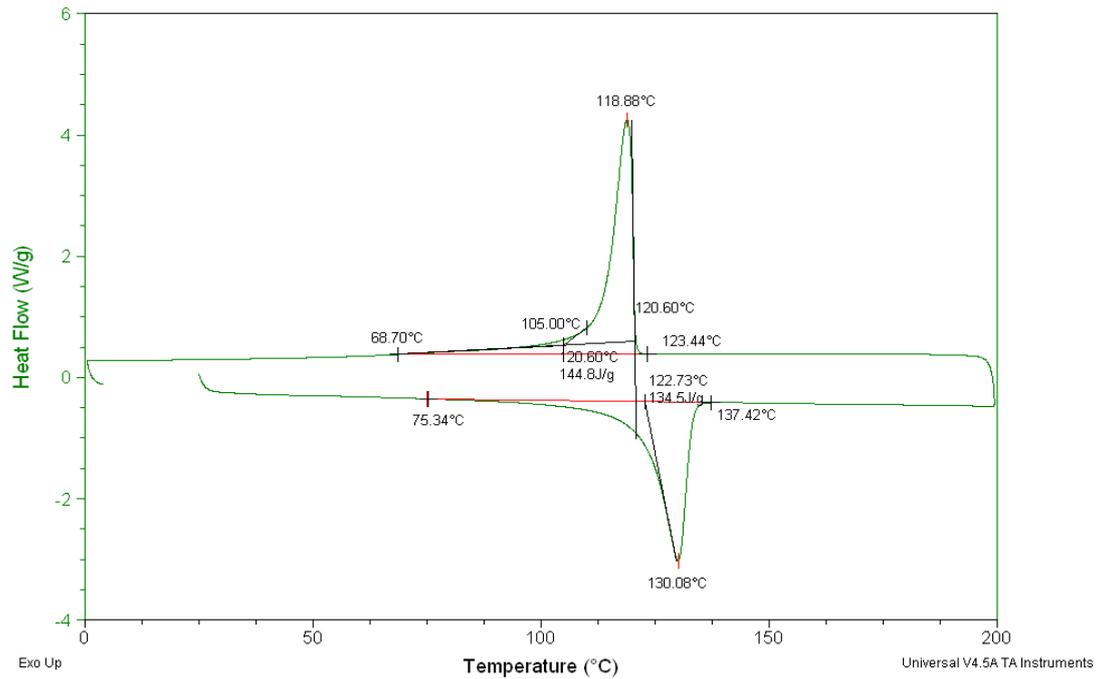


Figura 104. Curva de DSC do PEAD-AM 7% para o primeiro aquecimento.

Sample: 14 PE/AC 7%
Size: 5.0000 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 12-Mar-2012 12:04
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

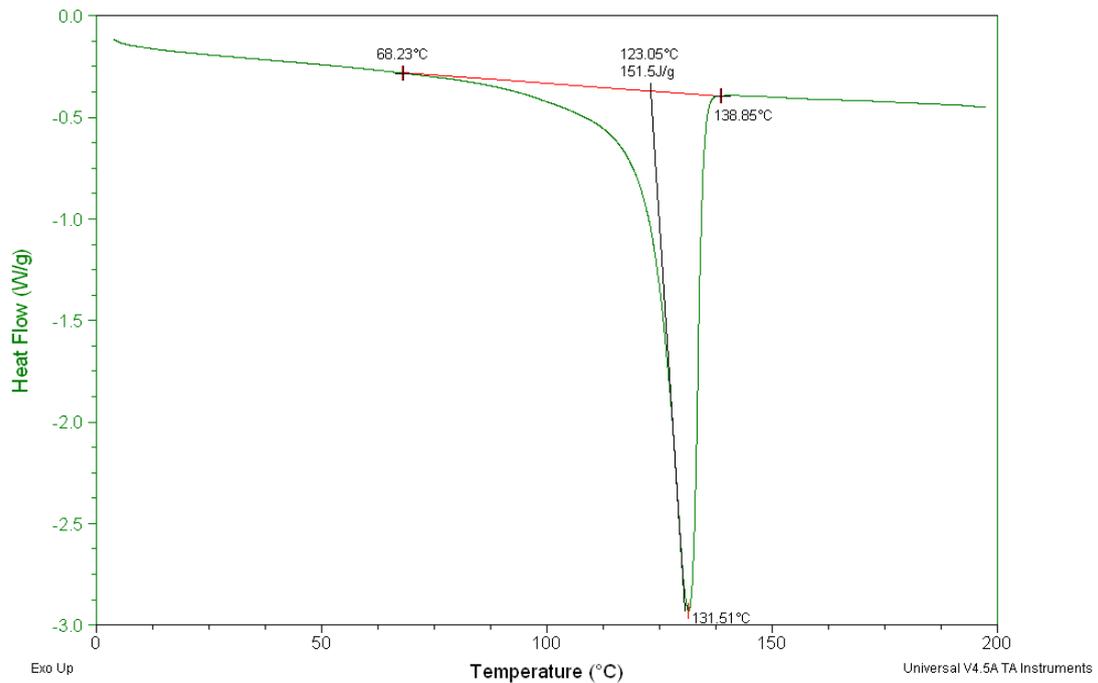


Figura 105. Curva de DSC do PEAD-AM 7% para o segundo aquecimento.

Sample: 1 - PE
Size: 18.1780 mg
Comment: atm N2

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 20-Mar-2012 14:40
Instrument: 2050 TGA V5.4A

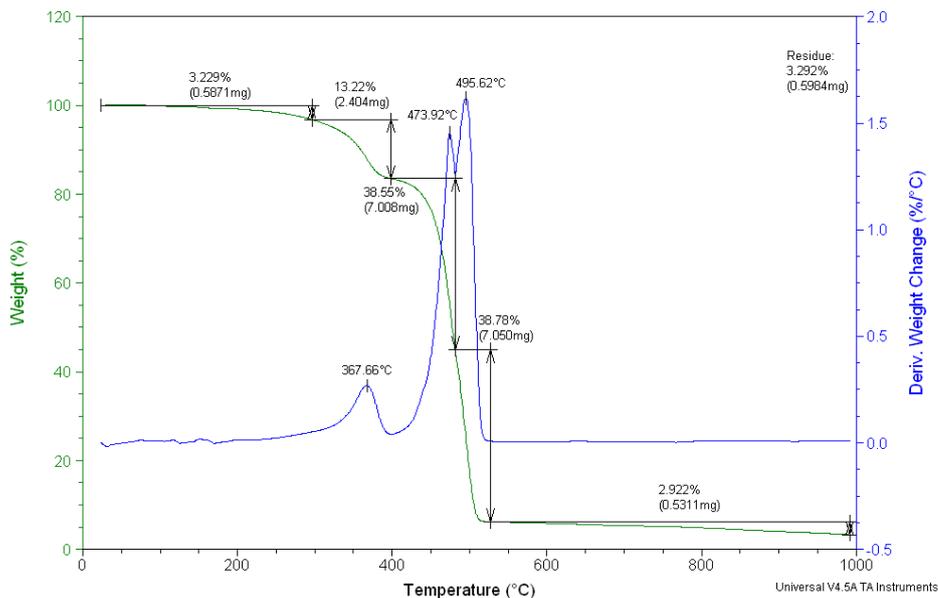


Figura 106. Análise termogravimétrica do compósito PEAD/EU.

Sample: 2 - PP
Size: 18.0810 mg
Comment: atm N2

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 20-Mar-2012 17:12
Instrument: 2050 TGA V5.4A

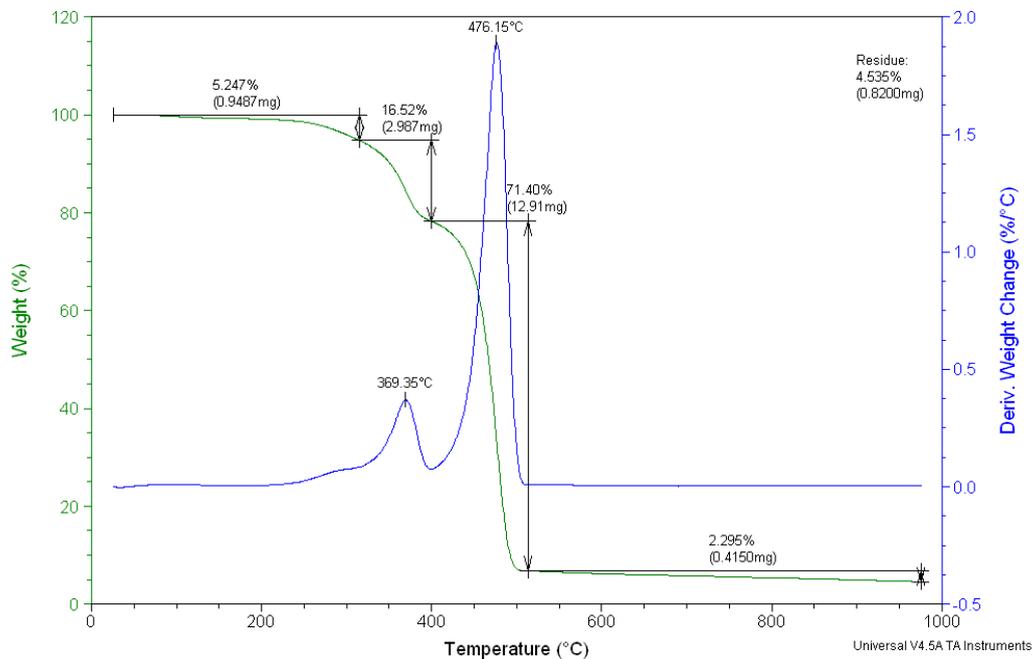


Figura 107. Análise termogravimétrica do compósito PP/EU.

Sample: 3 - PP80/PE20
Size: 20.1890 mg

TGA

Operator: Ana
Run Date: 21-Mar-2012 12:10
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: Atm N2

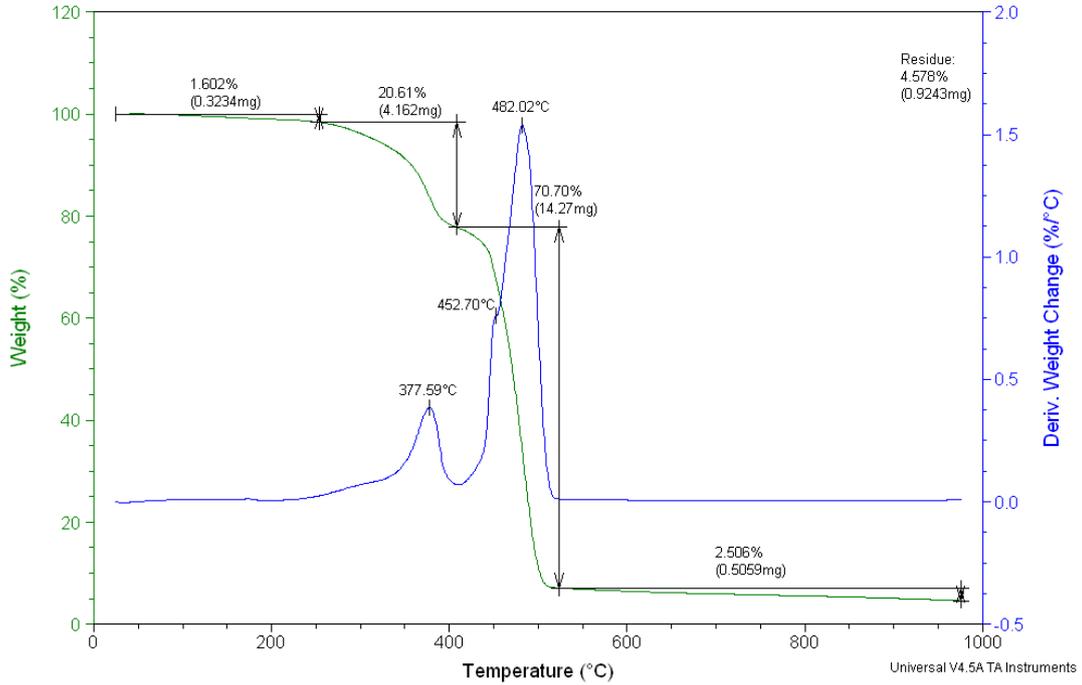


Figura 108. Análise termogravimétrica do compósito PP80/PEAD20/EU.

Sample: 4 - PP50/PE50
Size: 19.8310 mg

TGA

Operator: Ana
Run Date: 22-Mar-2012 08:03
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: atm N2

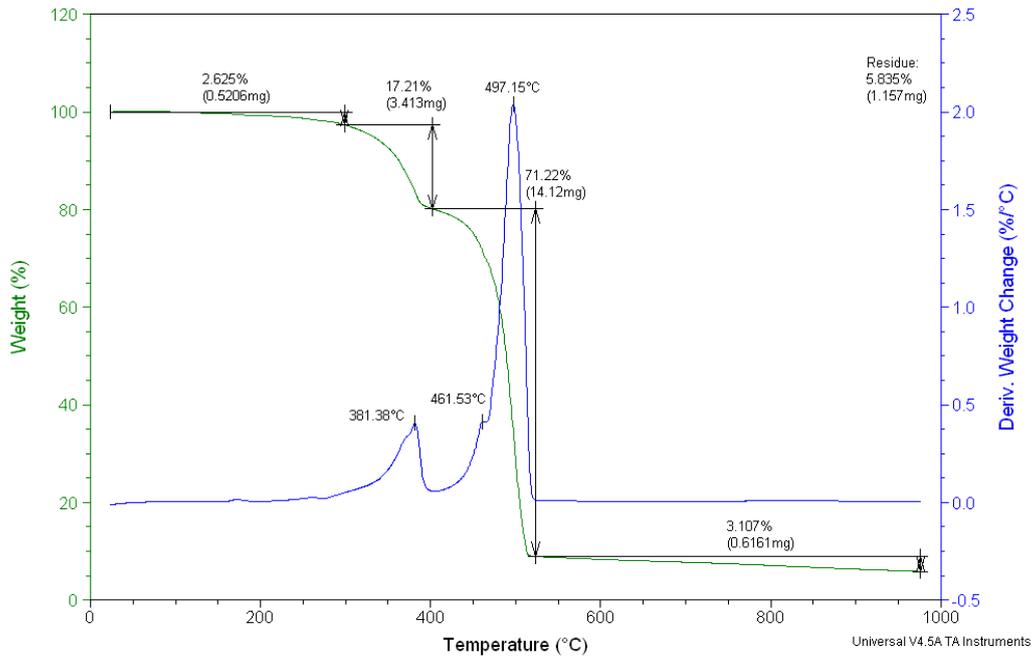


Figura 109. Análise termogravimétrica do compósito PP50/PEAD50/EU.

Sample: 5 - PE/AC
Size: 20.6960 mg

TGA

Operator: Ana
Run Date: 22-Mar-2012 10:03
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: atm N2

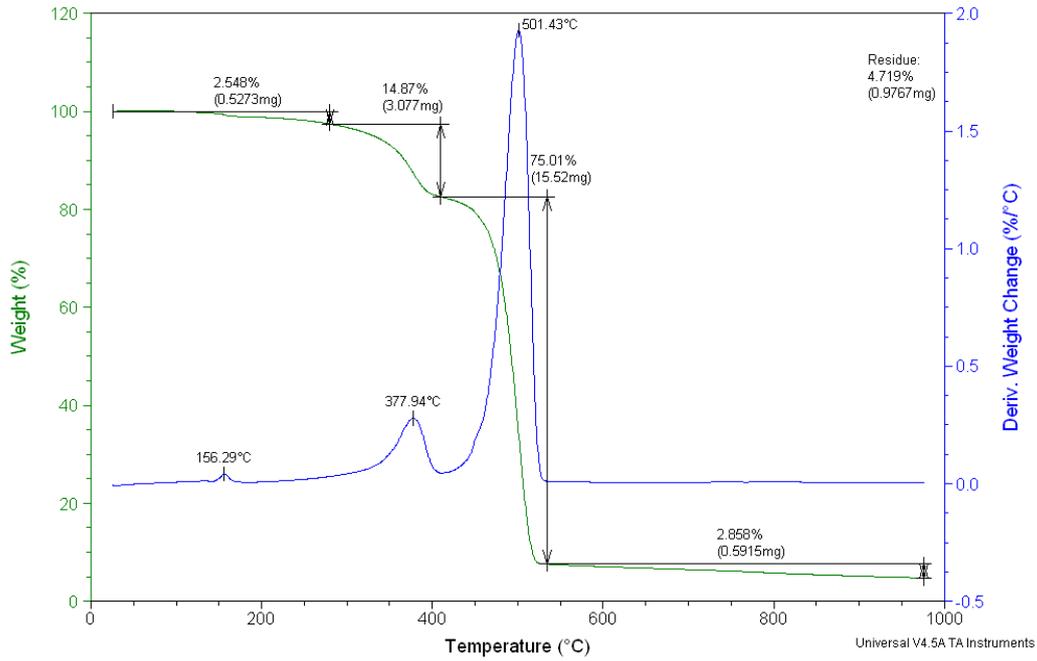


Figura 110. Análise termogravimétrica do compósito PEAD/EU/AC.

Sample: 6 - PP/AC
Size: 20.2320 mg

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 22-Mar-2012 15:19
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: Atrn N2

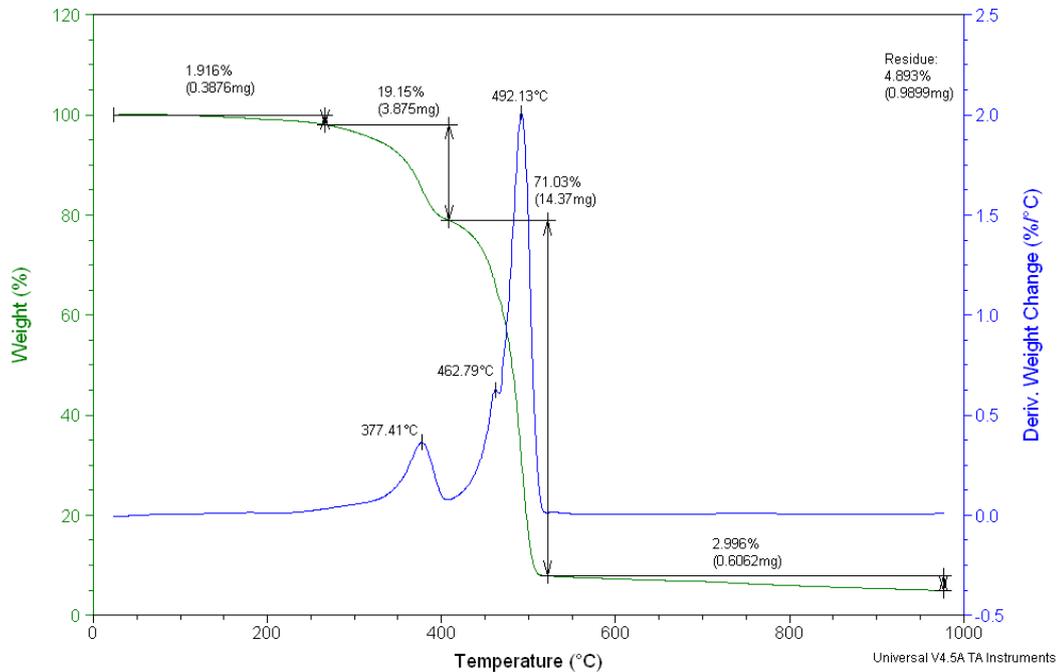


Figura 111. Análise termogravimétrica do PP/EU/AC.

Sample: 7 - PP80/PE20/AC
Size: 20.4710 mg

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 22-Mar-2012 17:10
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: Atrn N2

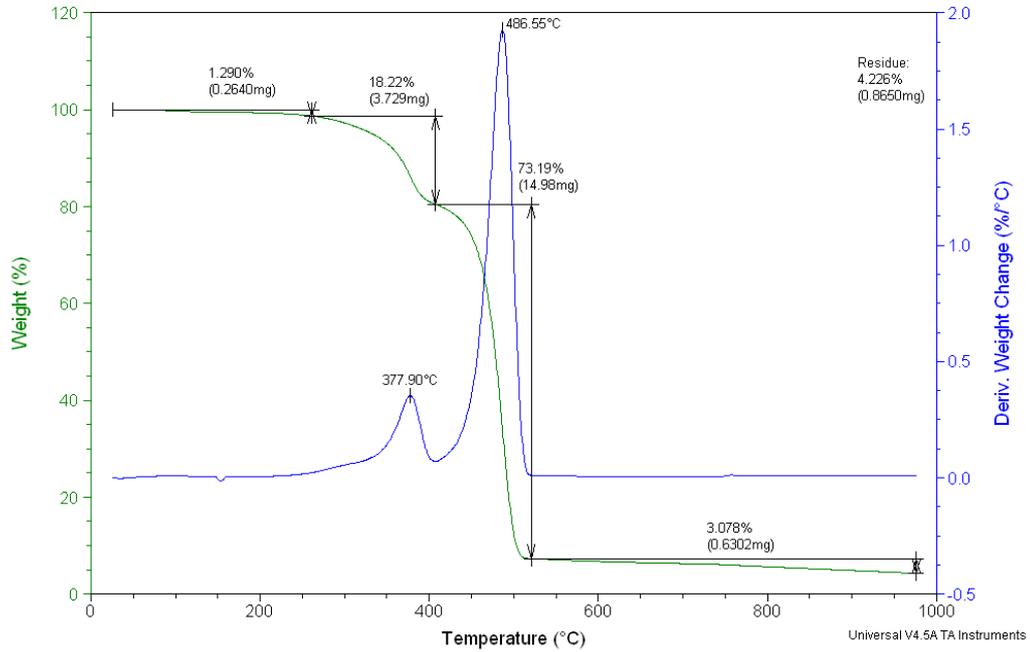


Figura 112. Análise termogravimétrica do compósito PP80/PEAD20/EU/AC.

Sample: 8 - PP50-PE50-AC
Size: 20.0010 mg

TGA

Operator: Bruna
Run Date: 23-Mar-2012 11:32
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: Atrn N2

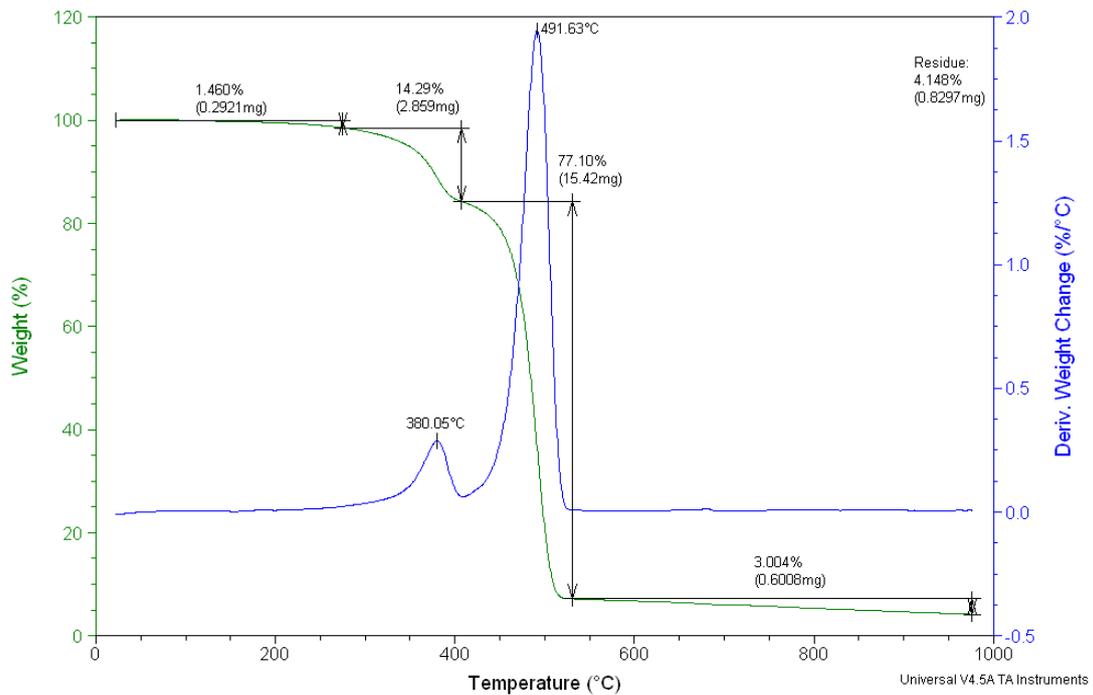


Figura 113. Análise termogravimétrica do compósito PP50/PEAD50/EU/AC.

Sample: 9 - PP puro
Size: 20.6390 mg

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 23-Mar-2012 13:55
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: Atrn N2

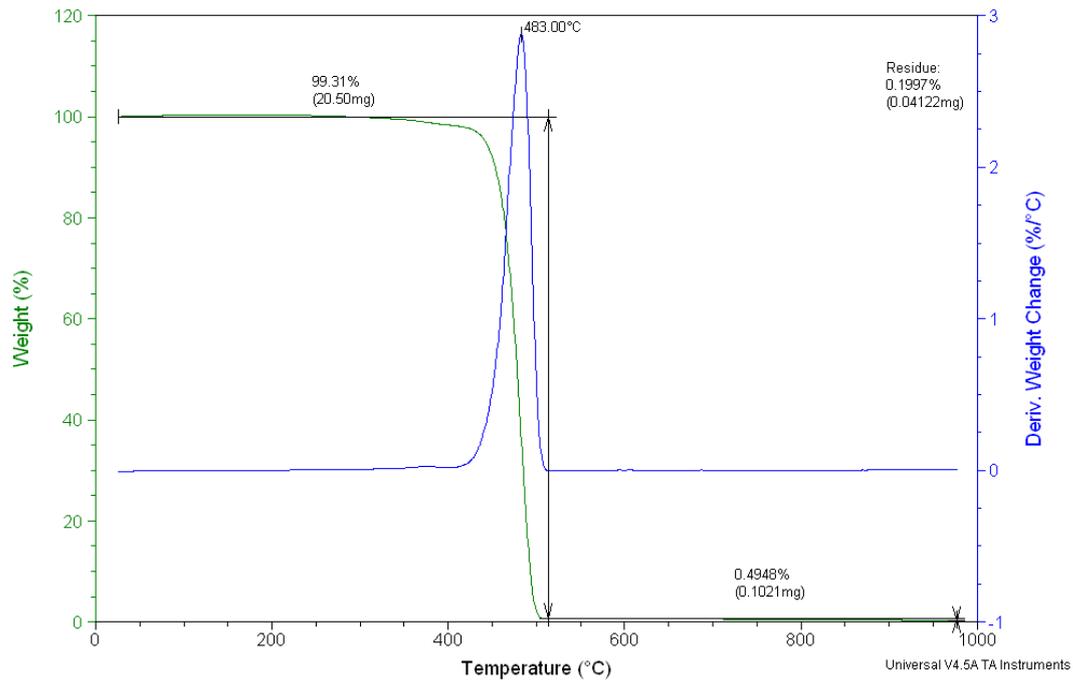


Figura 114. Análise termogravimétrica do PP.

Sample: 10 - PE puro
Size: 20.4790 mg

TGA

Operator: Gabriela
Run Date: 23-Mar-2012 16:21
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: Atrn N2

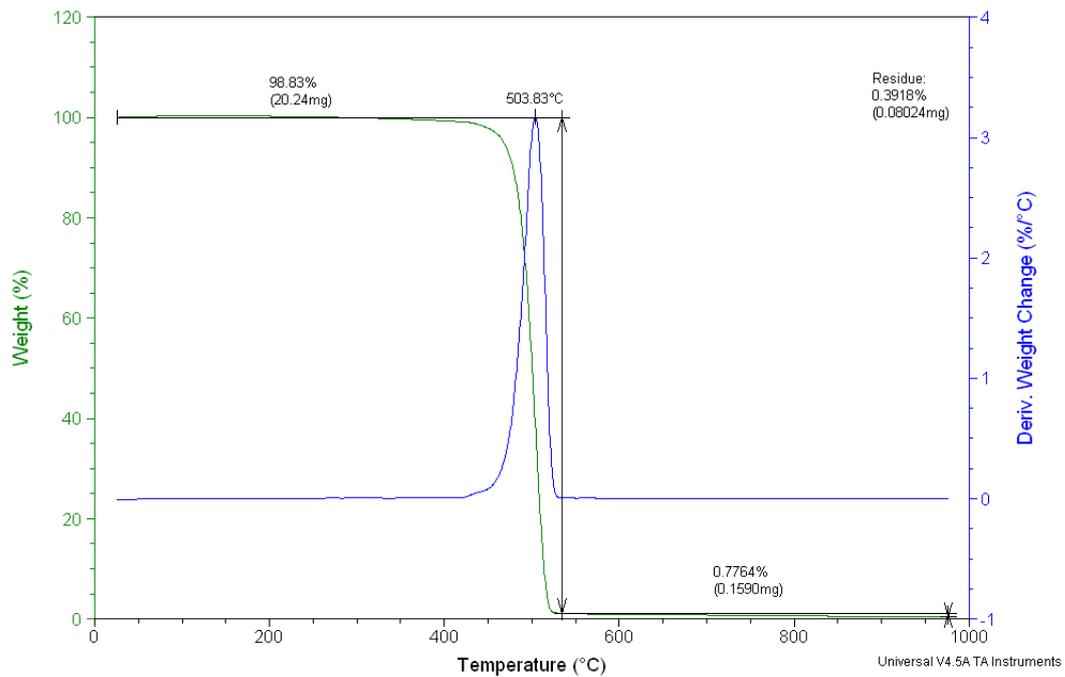


Figura 115. Análise termogravimétrica do PEAD.

Sample: EU
 Size: 6.7320 mg
 Comment: atm N2

TGA

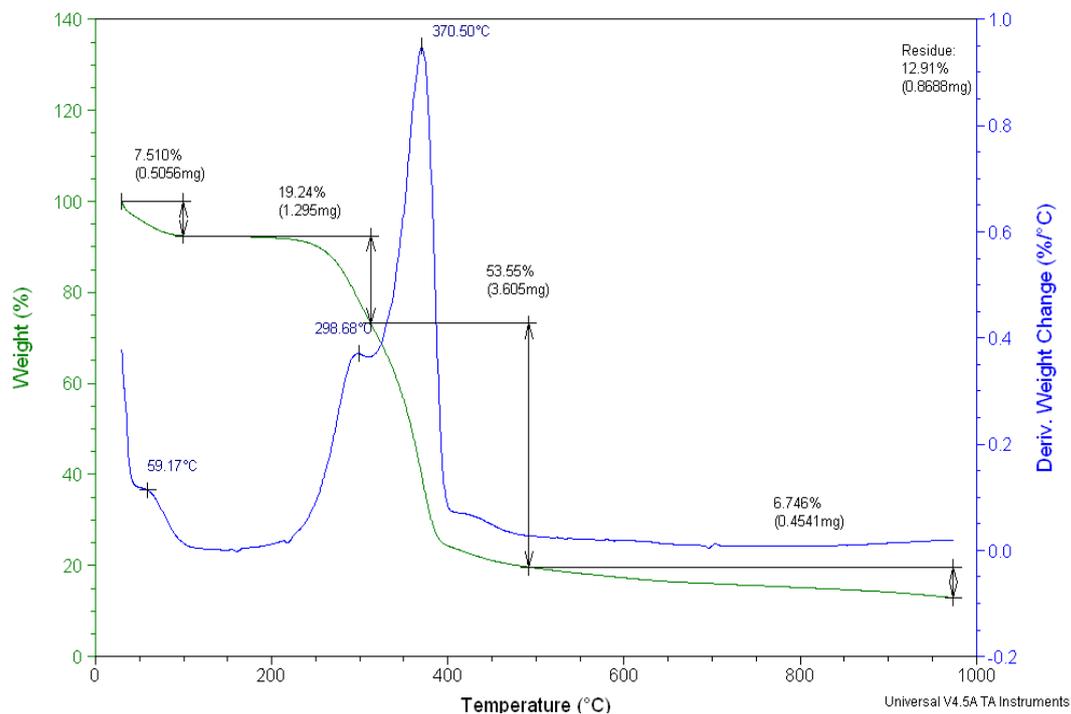


Figura 116. Análise termogravimétrica do EU

Sample: 9 - PP puro
 Size: 5.2600 mg

DSC

Operator: Ana
 Run Date: 07-Mar-2012 09:13
 Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

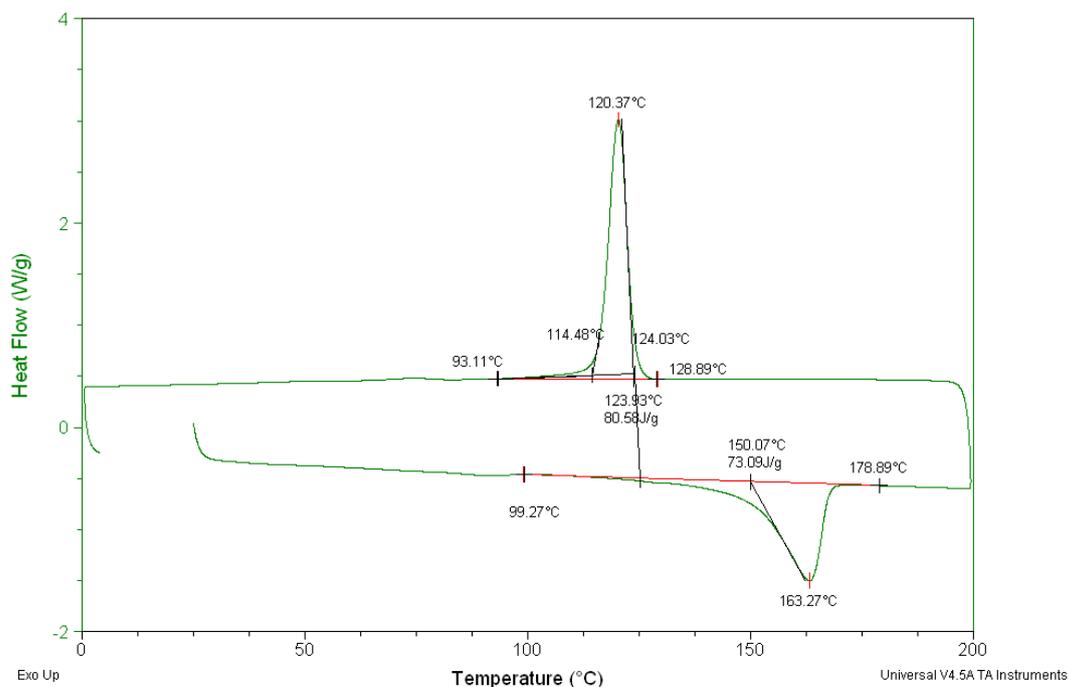


Figura 117. Curva de DSC do PP para o primeiro aquecimento.

Sample: 10 - PE puro
Size: 5.0800 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 07-Mar-2012 10:20
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

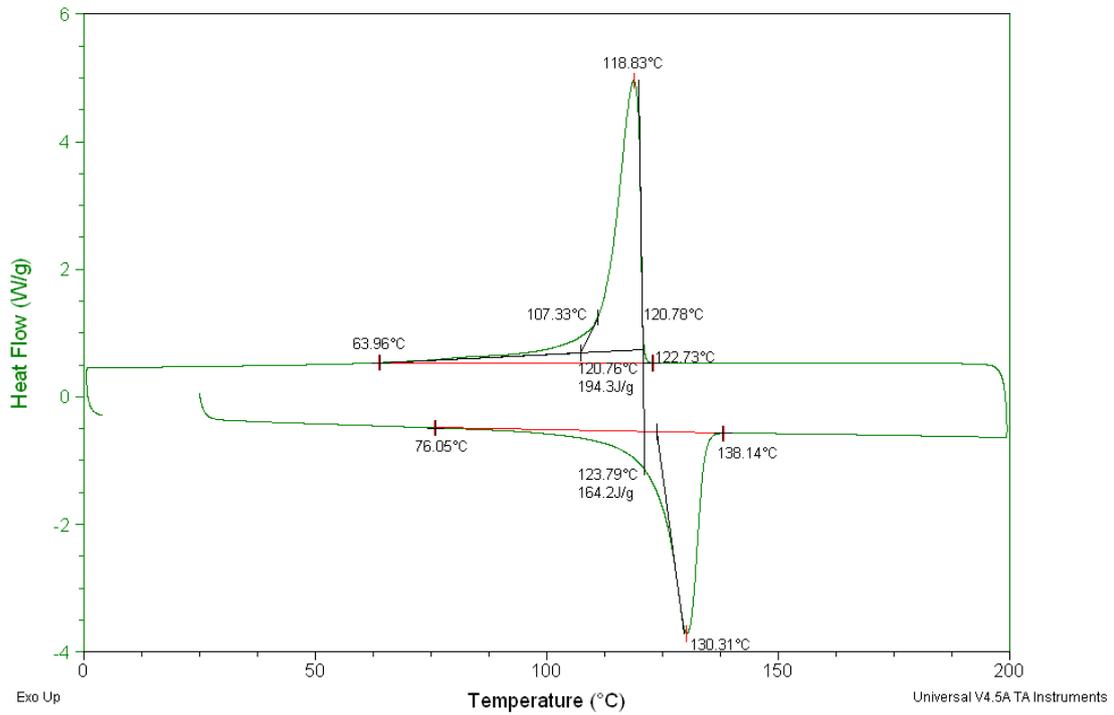


Figura 118. Curva de DSC do PEAD para o primeiro aquecimento.

Sample: 10 - PE puro
Size: 5.0800 mg

DSC

Operator: Ana
Run Date: 07-Mar-2012 10:20
Instrument: DSC Q20 V24.2 Build 107

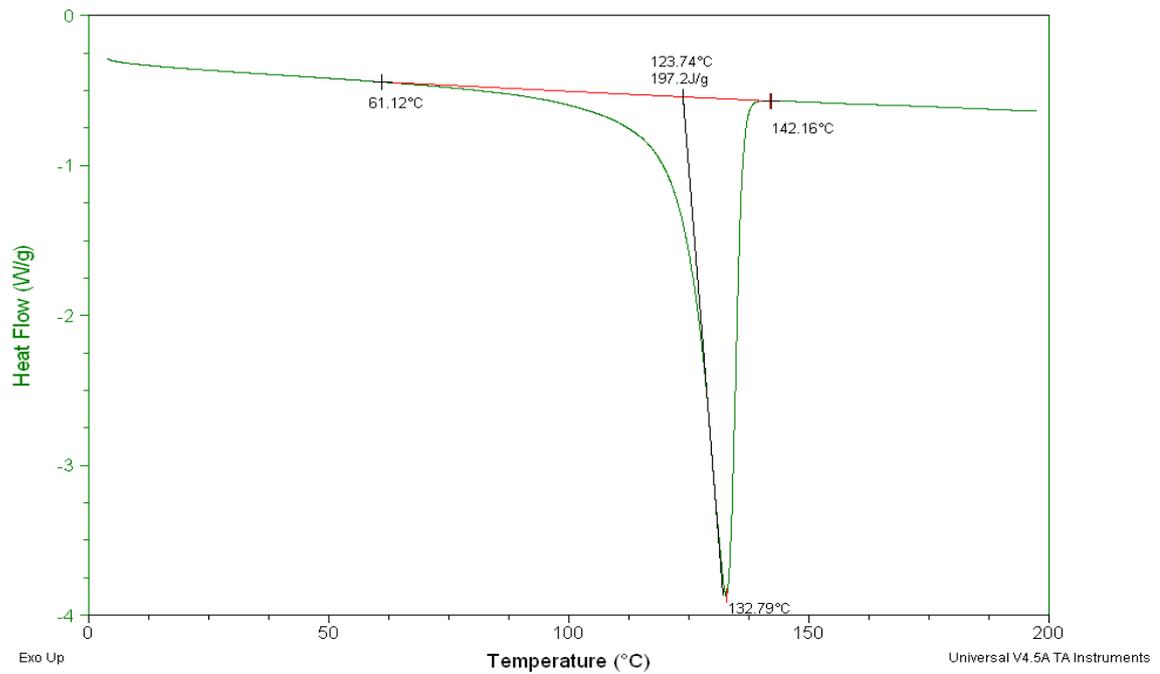


Figura 119. Curva de DSC do PEAD para o segundo aquecimento.

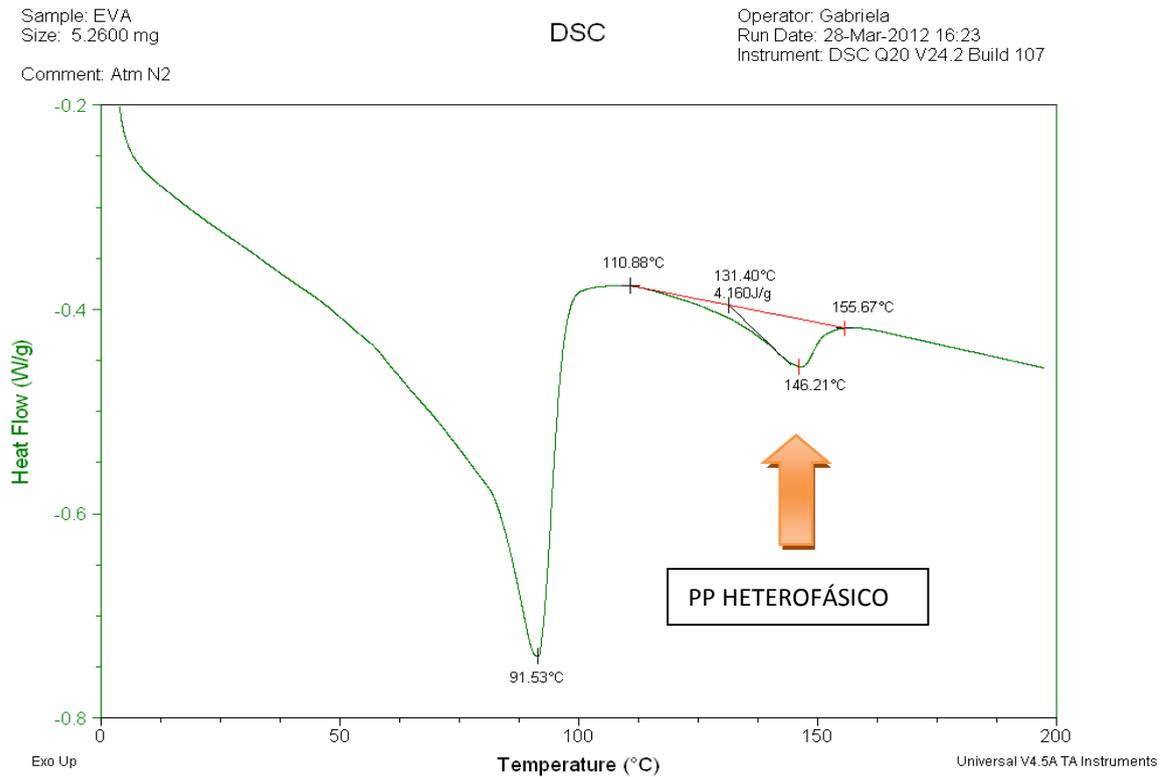


Figura 120. Curva de DSC do EVA para o segundo aquecimento.

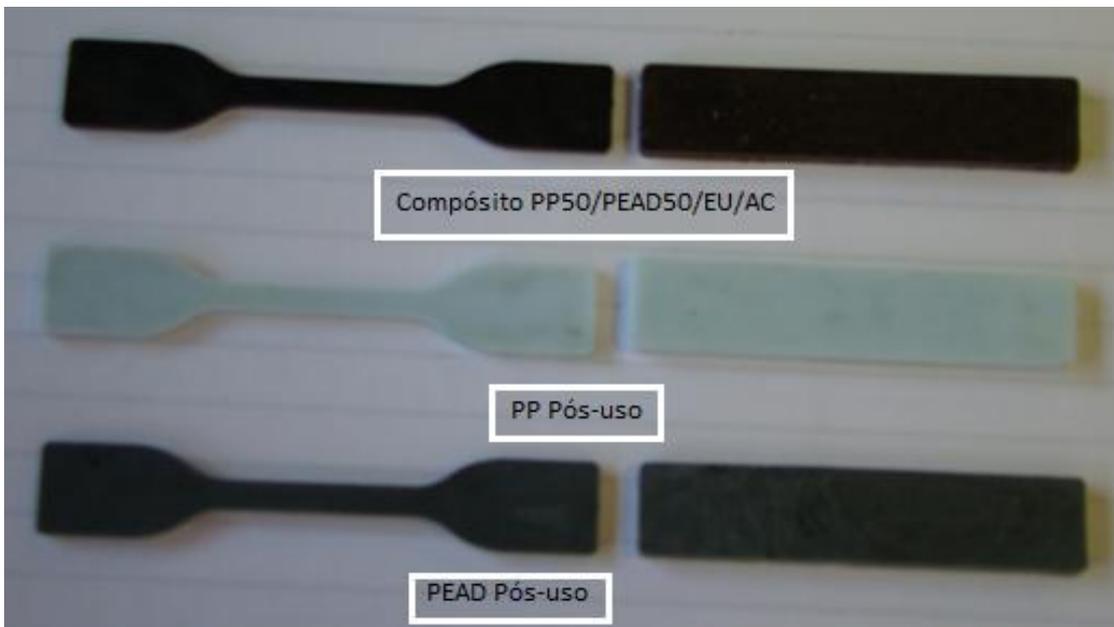


Figura 121. Corpos de prova injetados para ensaios mecânicos de tração e resistência ao impacto de um dos compósitos e do PP e PEAD pós-consumo.