

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO - PR**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
COMPÓSITOS A PARTIR DE REJEITOS DA INDÚSTRIA  
PAPELEIRA E SUCROALCOOLEIRA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**EZEQUIEL LIGOWSKI**

**GUARAPUAVA – PR**

**2015**

**EZEQUIEL LIGOWSKI**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
COMPÓSITOS A PARTIR DE REJEITOS DA INDÚSTRIA  
PAPELEIRA E SUCROALCOOLEIRA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, área de concentração em polímeros e suas aplicações, para a obtenção do título de Mestre.

**Orientador:** Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades

**Coorientador:** Prof. Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara

**GUARAPUAVA - PR**

**2015**

Catálogo na publicação  
Biblioteca Central da Unicentro, Campus Cedeteg

***Toda decisão acertada é proveniente de experiência. E toda experiência é proveniente de uma decisão não acertada.***

***Albert Einstein***

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente e em especial a Deus pelo dom da vida e pela ajuda de sempre mostrar-me o caminho certo e não desistir de meus ideais.

A meus pais, Vicente e Lúcia, que sempre me ensinaram o caminho certo a seguir, com auxílio fundamental nesta conquista, onde mesmo nas horas difíceis me passaram apoio para levantar e continuar.

A minha família como um todo. Em especial a minha irmã Graciela e ao meu cunhado Paulo pela força tanto nos bons como nos maus momentos.

A minha noiva Giseli, pela compreensão, carinho, companheirismo e dedicação, sempre estando comigo em todos os momentos.

A todas as amizades conquistadas ao longo de uma vida inteira que comigo compartilharam momentos de alegria e tristeza.

Ao meu Orientador, professor Dr. Fábio Luiz Melquiades e meu coorientador professor Dr. Ricardo Yoshimitsu Miyahara, pelo apoio, confiança, incentivo e conhecimento compartilhado necessários na elaboração deste projeto.

A Incubadora Tecnológica de Guarapuava (INTEG), pelo suporte necessário em todas as etapas de desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

A Filipe Quadros Mariani e ao LABMAT da UNICENTRO pela realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Ao Grupo de Física Aplicada em Materiais (FAMA) da UNICENTRO, pelas análises térmicas realizadas nos materiais.

A Andressa dos Santos e o Departamento de Química da UEM pela realização de ensaios mecânicos, físicos e de caracterização nos materiais.

A professora Dra Sílvia Luciana Fávaro e ao Departamento de Engenharia Mecânica da UEM pela realização de análises mecânicas nos materiais.

Ao professor Dr. Everton Hillig e ao Departamento de Engenharia Florestal da UNICENTRO pela realização de ensaios mecânicos nos materiais.

A empresa Tropicó's, por ceder os rejeitos plásticos e a empresa Renuka Vale do Ivaí por ceder as fibras de bagaço de cana para realização desta pesquisa.

A empresa Tornoeste pela construção de equipamentos imprescindíveis para a pesquisa e pela usinagem dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos e físicos.

À banca por estar presente para o encerramento desse projeto.

Aos membros da Diretoria, da Comissão e aos professores da Pós-Graduação em Química Aplicada da UNICENTRO.

. As secretárias do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da UNICENTRO, Neusa e Fernanda.

À CAPES pelo bolsa concedida e pelo incentivo a pesquisa.

Ao CNPq, FINEP, SEBRAE e Fundação Araucária pelo suporte financeiro em projetos aprovados anteriormente a esta pesquisa;

Enfim, a todos que de modo geral me ajudaram com atos ou palavras na conquista de mais este degrau, expresso aqui meus sinceros agradecimentos.

OBRIGADO!

## SUMÁRIO

Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	i
Lista de Figuras.....	ii
Lista de Tabelas.....	v
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>01</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>03</b>
<b>2.1 Objetivos gerais .....</b>	<b>03</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>03</b>
<b>3. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>04</b>
<b>3.1 Equipamento Hidrapulper.....</b>	<b>04</b>
3.1.1 Desagregação nos processos de reciclagem do papel.....	06
<b>3.2 Fibras lignocelulósicas.....</b>	<b>08</b>
<b>3.3 Compósito Polimérico .....</b>	<b>12</b>
3.3.1 Interface em compósitos poliméricos.....	14
<b>3.4 Processamento de materiais termoplásticos .....</b>	<b>15</b>
<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>17</b>
<b>4.1 Matéria-prima .....</b>	<b>18</b>
4.1.1 Rejeito Plástico de Hidrapulper (RPH).....	18
4.1.2 Fibras naturais .....	21
<b>4.2 Compósitos poliméricos.....</b>	<b>22</b>
4.2.1 Mistura das matérias-primas.....	22
4.2.2 Processamento e observação da reologia nos compósitos poliméricos...	23

<b>4.3 Matriz de planejamento fatorial de dois níveis</b> .....	25
4.3.1 Cálculo dos efeitos principais e de interação .....	26
4.3.2 Cálculo da variância amostral, conjunta e de um efeito .....	27
4.3.3 Cálculo do erro padrão e da significância dos efeitos .....	28
<b>4.4 Técnicas de caracterização</b> .....	29
4.4.1 Análises térmicas e morfologia .....	29
4.4.2 Ensaio mecânicos .....	29
4.4.3 Ensaio físicos .....	31
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
<b>5.1 Características das matérias-primas</b> .....	32
<b>5.2 Reologia da massa fundida</b> .....	33
<b>5.3 Caracterizações térmicas e morfológicas</b> .....	33
5.3.1 Análise termogravimétrica (TG/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nos rejeitos plásticos .....	33
5.3.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nas fibras naturais .....	35
5.3.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nos compósitos poliméricos .....	36
5.3.4 Comparação das análises térmicas (TG e DSC) para o RPH, as fibras naturais e os compósitos poliméricos .....	39
5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nos rejeitos plásticos .....	41
5.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nos compósitos poliméricos .....	42
<b>5.4 Propriedades mecânicas e físicas</b> .....	44
5.4.1 Ensaio mecânicos nos rejeitos plásticos .....	44
5.4.2 Ensaio físicos nos rejeitos plásticos .....	46



5.4.3 Ensaio mecânico e físico nos compósitos poliméricos .....	48
<b>5.5 Resultados do planejamento fatorial de dois níveis .....</b>	<b>59</b>
<b>5.6 Considerações sobre os custos dos compósitos poliméricos .....</b>	<b>64</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABS: Acrilonitrila Butadieno Estireno

ASTM: American Society for Testing and Materials

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura

FBC: Fibra de Bagaço de Cana

ICP: Indústria de Celulose e Papel

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

MPa: Mega Pascal

PA (Nylon): Poliamida

PA: Pressão Aplicada

PC: Policarbonato

PEAD: Polietileno de Alta Densidade

PEBD: Polietileno de Baixa Densidade

PET: Politereftalato de Etileno

PF: Proporção de Fibras

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PVC: Policloreto de Vinila

RPH: Rejeito Plástico de Hidrapulper

TG: Análise Termogravimétrica

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Embalagens longa vida sendo recicladas em um equipamento hidrapulper.....	04
<b>Figura 2.</b> Desagregação das embalagens de longa vida, produzindo uma pasta celulósica que será utilizada para fabricar artefatos de papel e liberando como subproduto, plástico e alumínio.....	05
<b>Figura 3.</b> (a) Rotor de baixa consistência em equipamento hidrapulper (b) Rotor de alta consistência em equipamento hidrapulper .....	06
<b>Figura 4.</b> Desagregação de embalagens longa vida em baixa consistência. ....	07
<b>Figura 5.</b> Desagregação de embalagens longa vida em alta consistência. ....	07
<b>Figura 6.</b> Modelo estrutural das fibras vegetais .....	09
<b>Figura 7.</b> Estrutura em cadeia da molécula de celulose. ....	09
<b>Figura 8.</b> Componentes de uma estrutura compósita polimérica.....	13
<b>Figura 9.</b> Forma esquemática de processamento de polímeros termoplásticos.....	15
<b>Figura 10.</b> Extrusora monorosca utilizada para a extrusão de materiais termoplásticos. ....	16
<b>Figura 11.</b> Fluxograma demonstrativo das etapas realizadas para análise dos compósitos feitos a partir de rejeitos plásticos .....	17
<b>Figura 12.</b> Aspecto dos rejeitos plásticos coletados na indústria papeleira .....	18
<b>Figura 13.</b> RPH após Secagem, retirada de metais e impurezas presentes e trituração .....	19
<b>Figura 14.</b> RPH após o processo de aglutinação .....	20
<b>Figura 15.</b> RPH após o processo de micronização.....	21
<b>Figura 16.</b> Fibras de bagaço de cana-de-açúcar após secagem e trituração .....	22

<b>Figura 17.</b> Extrusora utilizada no processamento do RPH e dos compósitos poliméricos .....	24
<b>Figura 18.(a)</b> Corpos de prova para o ensaio de dureza Shore D <b>(b)</b> Corpos de prova para o ensaio de compressão <b>(c)</b> Corpos de prova para o ensaio de tração <b>(d)</b> Corpos de prova para o ensaio de flexão <b>(e)</b> Corpos de prova para o ensaio de impacto Izod .....	30
<b>Figura 19.</b> Corpos de prova utilizados para o ensaio de absorção de água.....	31
<b>Figura 20.</b> Curvas TG/DTG e DSC para análise térmica no RPH .....	35
<b>Figura 21.</b> Curvas TG/DTG e DSC para análise térmica nas fibras naturais.....	36
<b>Figura 22.</b> Curvas TG/DTG e DSC para análise térmica no compósito polimérico contendo 30% de reforço fibroso.....	38
<b>Figura 23.</b> Curvas TG/DTG e DSC para análise térmica no compósito polimérico contendo 40% de reforço fibroso.....	39
<b>Figura 24.</b> Junção das análises térmicas de TG (linhas contínuas) e de DSC (linhas tracejadas) para as fibras naturais, o RPH e os compósitos poliméricos .....	41
<b>Figura 25 (a):</b> Microscopia eletrônica de varredura do RPH, em uma amostra fraturada no ensaio mecânico de impacto IZOD, ampliada 100 vezes. <b>(b)</b> Microscopia eletrônica de varredura do RPH, em uma amostra fraturada no ensaio mecânico de impacto IZOD, ampliada 1000 vezes .....	42
<b>Figura 26 (a):</b> Microscopia eletrônica de varredura em uma amostra fraturada no ensaio mecânico de impacto IZOD para o compósito polimérico contendo 30% de reforço fibroso. <b>(b)</b> Microscopia eletrônica de varredura em uma amostra fraturada no ensaio mecânico de impacto IZOD para o compósito polimérico contendo 40% de reforço fibroso. <b>(c)</b> Microscopia eletrônica de varredura em uma amostra fraturada no	

ensaio mecânico de impacto IZOD para o compósito polimérico contendo 40% de reforço fibroso, ampliada 1000 vezes.....	43
<b>Figura 27.</b> Gráfico demonstrativo dos resultados de dureza shore D .....	50
<b>Figura 28.</b> Gráfico demonstrativo dos resultados de resistência a flexão .....	51
<b>Figura 29.</b> Gráfico demonstrativo dos resultados de resistência a tração. ....	52
<b>Figura 30.</b> Gráfico demonstrativo dos resultados de resistência ao impacto Izod....	53
<b>Figura 31.</b> Gráfico demonstrativo dos resultados de resistência a compressão.....	54
<b>Figura 32.</b> Gráfico demonstrativo dos resultados de absorção de umidade.....	55
<b>Figura 33.</b> Gráfico demonstrativo dos resultados de densidade.....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição aproximada de algumas fibras vegetais, obtidas como cultivares principais ou na forma de subprodutos na agricultura.....	11
<b>Tabela 2.</b> Propriedades mecânicas e físicas de algumas fibras naturais.....	11
<b>Tabela 3.</b> Planejamento fatorial $2^2$ realizado nas amostras compósitas .....	25
<b>Tabela 4.</b> Planejamento fatorial $2^2$ simplificado pelo modelo de ordem padrão, com acréscimo do efeito da interação.....	27
<b>Tabela 5.</b> Valores obtidos nos ensaios mecânicos do RPH, média e desvio padrão	44
<b>Tabela 6.</b> Resultados comparativos das propriedades mecânicas do RPH e de termoplásticos mais utilizados na produção de compósitos .....	45
<b>Tabela 7.</b> Ensaio físico de absorção de umidade realizado no RPH.. .....	46
<b>Tabela 8.</b> Ensaio de densidade nas amostras em pós de RPH (método do picnômetro) .....	47
<b>Tabela 9.</b> Propriedades físicas do RPH em comparação com polímeros utilizados atualmente na produção de compósitos poliméricos.....	48
<b>Tabela 10.</b> Propriedades mecânicas e físicas do RPH e dos compósitos poliméricos com seu respectivos desvios padrões.....	49
<b>Tabela 11.</b> Comparação dos melhores resultados encontrados entre o presente estudo e trabalhos afins encontrados na literatura.....	58
<b>Tabela 12.</b> Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de dureza Shore D nos compósitos poliméricos .....	59
<b>Tabela 13.</b> Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de flexão nos compósitos poliméricos .....	60

<b>Tabela 14.</b> Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de tração nos compósitos poliméricos.....	60
<b>Tabela 15.</b> Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de impacto Izod nos compósitos poliméricos.....	61
<b>Tabela 16.</b> Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de resistência a compressão nos compósitos poliméricos .....	62
<b>Tabela 17.</b> Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de absorção de umidade nos compósitos poliméricos.....	63
<b>Tabela 18.</b> Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de densidade nos compósitos poliméricos. ....	64
<b>Tabela 19.</b> Preços atuais dos principais polímeros utilizados na fabricação da madeira plástica. ....	65

## RESUMO

Os rejeitos plásticos produzidos pelas indústrias papelarias, em equipamentos denominados Hidrapulper, acarretam prejuízos financeiros às empresas e causam impactos ambientais. O objetivo deste trabalho foi caracterizar por meio de ensaios físicos, mecânicos, térmicos e morfológicos o Rejeito Plástico de Hidrapulper (RPH) e em seguida utilizar este material como matriz polimérica na confecção de materiais compósitos. Especificamente, utilizou-se o RPH misturado a fibras de bagaço de cana de açúcar, inseridas como cargas reforçantes visando a obtenção de um compósito polimérico. Utilizando um planejamento fatorial  $2^2$  foram analisados os fatores da proporção de fibras e da pressão aplicada sobre as amostras compósitas confeccionadas em quintuplicata. Observou-se que este material suporta altas temperaturas com eficiência, podendo ser utilizado no processo de extrusão sem a degradação das cadeias poliméricas, além de se apresentar um material pouco viscoso e portanto com excelente fluidez. Analisando o planejamento fatorial implementado, foi observado não ser necessário a aplicação de pressões superiores a 5 toneladas, pois maiores compactações, diminuíram a resistência mecânica e física dos compósitos na maioria dos testes. Ainda apresentou que a incorporação de maiores proporções de fibras aos compósitos, além de deixar o material com um aspecto de madeira, obteve resultados mais significativos, principalmente nos testes de compressão e impacto. Devido a higroscopicidade das fibras naturais, uma maior inserção nos compósitos, aumentou a absorção de água nas amostras. Com o trabalho realizado, verificou-se que o RPH, considerado atualmente um problema ambiental, pode servir como matriz polimérica para formulação de materiais compósitos, substituindo resinas termoplásticas. Foi possível observar que o material desenvolvido neste estudo pode ainda resolver um dos maiores problemas enfrentados pela madeira e seus derivados, a umidade.

**Palavras-chaves:** rejeitos plásticos, indústria papelaria, equipamento hidrapulper, materiais compósitos, fibras de bagaço de cana-de-açúcar.



## ABSTRACT

The Plastic wastes produced by paper industries in equipments called hidrapulper, cause financial losses to many businesses and can cause environmental impacts. The objective of this study was to characterize by physical, mechanical, thermal and morphological testing the hidrapulper plastic wastes (RPH, portuguese acronym) and then to use this material as polymer matrix at the composite materials manufacture. Specifically, it was used the RPH mixed with sugar cane bagasse fibers, like reinforcing fillers to obtain a kind of composite. Using a  $2^2$  factorial planning was analyzed the factors of the fibers proportion and the applied pressure on the composite samples made in quintuplicate. It was observed that this material supports efficiency high temperatures, can be used in the extrusion process without degradation of the polymeric chains, besides shows a low viscosity material and therefore with excellent fluidity. Analyzing the implemented factorial planning, the application of pressures more than 5 tons was not necessary because higher compaction decreased mechanical and physical strength of the composites at the most tests. Still showed that the incorporation of higher proportions of the composite fibers, make the material with a wood look, most significant results obtained, especially at the compression and impact tests. Due to hygroscopicity of natural fibers, a greater inclusion in composites, increased water absorption in the samples. With the realized work, it was found that the RPH, nowadays considered an environmental problem, can serve as polymer matrix for the formulation of composite materials, replacing thermoplastic resins. It was possible to observe that the material developed in this study can also solve one of the biggest problems facing the wood and its derivatives, the moisture.

**Keywords:** plastic waste, paper industry, hidrapulper equipment, composite materials, cane bagasse fiber.

## 1 - INTRODUÇÃO

O uso frequente de materiais plásticos, estimulados pela diversidade de suas propriedades e características, tem implicado na utilização múltipla destes materiais e contribuído, de forma crescente, para o agravamento do problema ecológico causado pelos resíduos acumulados. Pelo fato destas resinas sintéticas em sua maioria não serem biodegradáveis e apresentarem alta durabilidade, são formados grandes volumes na composição total do lixo. Estes materiais quando depositados em lixões ou aterros sanitários, dificultam a compactação e conseqüentemente a decomposição de elementos biologicamente degradáveis. Com a incineração indevida e sem controle, ocorrem emanações de gases tóxicos na atmosfera, mascarando o problema, e não o resolvendo de forma correta <sup>[1-4]</sup>.

Tendo em vista a preocupação com o futuro do planeta em função dos diversos desastres ambientais observados atualmente, busca-se cada vez mais produtos capazes de satisfazer requisitos fundamentais como a conservação de recursos naturais não renováveis e a manutenção do meio ambiente, tentando reduzir-se ao máximo os efeitos negativos que ocorrem nos processos industriais. Frente a isso, um dos grandes desafios das sociedades contemporâneas é dar destinação correta aos resíduos gerados nos diferentes ramos da indústria, da agricultura e da sociedade <sup>[1-4]</sup>.

O processo de transformação de rejeitos em materiais compósitos, destaca-se por oferecer uma resposta ao poder público com relação à Política Nacional dos Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010). Neste sentido mobiliza, como prevê a lei, governo, empresas e sociedade, para conscientização e o estímulo a práticas que priorizam a reciclagem e o desenvolvimento de novos materiais com sustentabilidade, através do aproveitamento de passivos ambientais <sup>[5]</sup>.

Os rejeitos plásticos gerados nas indústrias papeleiras apresentam elevados custos de destinação quando enviados para aterros sanitários autorizados. Valores em torno de 300,00 a tonelada são cobrados por empresas que terceirizam este serviço e recolhem estes materiais. Devido ao fato de atualmente não haver reaproveitamento destes rejeitos, sua incorporação junto a reforços fibrosos na formulação de compósitos poliméricos ganha ênfase, solucionando um problema ambiental de maneira mais correta.

O estudo crescente das fibras naturais, como cargas incorporantes em compósitos poliméricos visa conhecer melhor sua constituição, pois este reforço biodegradável vem cada vez mais a servir como uma alternativa às fibras de carbono, de vidro e as cargas inorgânicas, principalmente na indústria automotiva e na construção civil. As fibras naturais ganham particular interesse, pois são renováveis, abundantes, apresentam baixa densidade, são biodegradáveis, atóxicas e não abrasivas, possuem baixo custo e podem sofrer fácil modificação de sua superfície por meio de tratamento químico [4, 6, 7, 8].

Pensando na utilização de fibras como cargas reforçantes em materiais compósitos, o bagaço de cana de açúcar ganha grande destaque. Ele é considerado atualmente o maior resíduo proveniente da agroindústria brasileira, gerando cerca de 270 Kg por tonelada de cana moída e produção anual de 132 milhões de toneladas anuais. Entre as principais utilizações, destacam-se sua utilização como combustível nas usinas sucroalcooleiras, produção de etanol de segunda geração, adubação orgânica, fonte de alimentação animal e em menor quantidade produção de celulose e papel. As fibras do bagaço de cana são formadas por polímeros naturais, principalmente por celulose, hemicelulose e lignina [6, 8, 9].

A utilização de compósitos em substituição a produtos tradicionais, cresce em importância e campos de aplicação. Estes materiais são formados pela combinação de dois ou mais componentes, produzindo propriedades únicas e sinérgicas, diferentes daquelas apresentadas pelos materiais individualmente. Eles são, portanto, constituídos de duas fases: a matriz e o elemento de reforço, e são desenvolvidos para otimizar os pontos fortes de cada uma das fases, realçando propriedades mecânicas, eletromagnéticas e químicas. Alguns exemplos são metais e polímeros, metais e cerâmicas, polímeros e cerâmicas ou polímeros e fibras, sendo o de maior proporção a matriz e o de menor o reforço [8, 10].

No segmento de reciclagem do papel e celulose, este estudo contribui com a destinação dos rejeitos plásticos gerados como subproduto na fabricação de artefatos de papel. Estes rejeitos são considerados um grave problema ambiental, visto que há uma grande mistura de resinas sintéticas neste material, na forma de aglomerados, o que dificulta a separação e identificação dos polímeros envolvidos.

O material compósito polimérico produzido neste estudo, utilizando rejeitos da indústria papelreira e sucroalcooleira, apresenta uma visão tecnológica e um forte apelo ambiental podendo servir como um alternativo futuro para madeira e seus derivados, por exemplo, nos segmentos da construção civil e indústria moveleira.

## **2 - OBJETIVOS**

### 2.1 - Objetivo Geral

Produzir e caracterizar materiais compósitos a partir de rejeitos plásticos obtidos na indústria papelreira e resíduos fibrosos encontrados na indústria sucroalcooleira.

### 2.2 - Objetivos Específicos

- Analisar por meio de ensaios mecânicos e físico-químicos, a resistência, a densidade, a absorção de umidade, a estabilidade térmica e a morfologia de materiais compósitos formulados a partir de rejeitos plásticos e fibras lignocelulósicas;
- Avaliar a viabilidade técnica do compósito polimérico, estudando diferentes fatores, através de um planejamento fatorial.

### 3 - REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 - Equipamento Hidrapulper

O hidrapulper é um equipamento semelhante a um liquidificador gigante, com formato de um tanque em cilindro. Com a agitação do papel reciclado em água, sem a adição de produtos químicos, por um tempo de 30 a 40 minutos, ocorre o desprendimento das fibras, formando uma pasta de celulose. Abaixo do rotor giratório, se encontra uma peneira por onde passam as fibras desagregadas. As impurezas como diversos plásticos, metais e fibras de papel não desagregados, ficam no tanque sendo posteriormente liberadas em um compartimento lateral do equipamento <sup>[11]</sup>.

Em seguida as fibras separadas, são lavadas e purificadas, sendo usadas para a produção de papel na forma de papel higiênico, caixas de papelão, guardanapos, produção de material gráfico, entre outros produtos <sup>[11]</sup>. As Figuras 1 e 2 mostram o funcionamento do hidrapulper, com embalagens de longa vida sendo recicladas, formando uma pasta celulósica, juntamente com a presença de plástico (neste caso polietileno de baixa densidade) e alumínio.



Figura 1 – Embalagens longa vida sendo recicladas em um equipamento hidrapulper <sup>[12]</sup>.



**Figura 2 – Desagregação das embalagens de longa vida, produzindo uma pasta celulósica que será utilizada para fabricar artefatos de papel e liberando como subproduto, plástico e alumínio <sup>[12]</sup>.**

Os diversos tipos de plásticos que se separam das fibras de celulose, nas indústrias papeleiras, geram um rejeito difícil de ser reciclado. Devido à desagregação no processo físico e a aglomeração, torna-se complicada a identificação dos diferentes tipos de polímeros presentes. Com isso a reciclagem dos rejeitos de hidrapulper, com exceção das embalagens longa vida, que apresentam materiais bem definidos em sua composição, torna-se inviável e este material é enviado a aterros sanitários gerando preocupação com o descarte e grande problema ambiental.

Após processo de separação física, o rejeito plástico gerado apresenta em sua composição diversos tipos de polímeros termoplásticos, sendo em maiores proporções (Polietileno de Baixa Densidade – PEBD, Polietileno de Alta Densidade – PEAD, Polipropileno – PP) e em menores (Poliestireno – PS, Policloreto de Vinila – PVC, Politereftalato de Etileno – PET, Poliamidas (Nylon) – PA, Acrilonitrila Butadieno Estireno – ABS, Policarbonato – PC, entre outros). A presença de polímeros termorrígidos e elastômeros (borrachas, tecidos), fibras residuais de celulose impregnadas na superfície plástica, alto teor de umidade e resíduos metálicos, também fazem parte da composição destes rejeitos plásticos. Para que este material possa ser utilizado como matéria-prima na fabricação de materiais

compósitos é necessário que ocorram várias etapas de beneficiamento, que viabilizem sua utilização.

### 3.1.1 - Desagregação nos processos de reciclagem do papel

A maioria das empresas brasileiras que fabricam papel reciclado fazem a desagregação das fibras de celulose em um hidrapulper a baixa (abaixo de 6% de material reciclado para 95% de água) média ou alta consistência (10 a 15% de material reciclado para 85 % a 90% de água) <sup>[13]</sup>. A Figura 3 mostra os principais tipos de rotores utilizados em empresas de reciclagem de papel.



(a)

(b)

**Figura 3: (a) Rotor de baixa consistência em equipamento hidrapulper <sup>[13]</sup>. (b) Rotor de alta consistência em equipamento hidrapulper <sup>[13]</sup>.**

Os rotores utilizados em equipamentos hidrapulper devem ser confeccionados, para que não promovam cortes nos rejeitos plásticos, pois ao reduzir-se a granulometria dos plásticos, eles podem passar pela peneira (4 mm a 12 mm), contaminando a polpa celulósica nas operações em batelada <sup>[13-15]</sup>. As Figuras 4 e 5 mostram o processo de desagregação de embalagens longa vida em equipamentos hidrapulpers operando em baixa e alta consistência.



**Figura 4 – Desagregação de embalagens longa vida em baixa consistência <sup>[13]</sup>.**



**Figura 5 - Desagregação de embalagens longa vida em alta consistência <sup>[13]</sup>.**

Os processos que utilizam alta consistência apresentam vantagens e desvantagens quando relacionados aos de baixa consistência. Como vantagens pode-se citar o menor consumo de água e a maior produtividade e eficiência no processo. Como desvantagens nos processos de alta consistência o maior consumo energético (hidrapulpers com 450 CV) e o maior investimento para montagem do sistema <sup>[13-15]</sup>.



### 3.2 - Fibras lignocelulósicas

As condições climáticas favoráveis e a presença de solos férteis, faz com que nosso país produza uma grande diversidade de fibras naturais, entre elas pode-se citar: cana de açúcar, sisal, abacaxi, coco, juta, piaçava, buriti, bananeira, curauá, entre outras [ 16, 17, 23 ].

Nos últimos 20 anos, com a crescente preocupação da sociedade com os recursos naturais, a utilização de fibras lignocelulósicas para as mais diversas aplicações, começou a ganhar ênfase. Por serem consideradas um recurso renovável, biodegradável, neutras quanto a emissão de dióxido de carbono, atóxicas, com bom conjunto de propriedades mecânicas, baixo custo, menor densidade e por provocarem menor desgaste quando adicionadas aos equipamentos usuais de processamento de termoplásticos, as fibras naturais vem aos poucos substituindo as fibras sintéticas, sendo cada vez mais utilizadas como materiais reforçantes na confecção de artefatos compósitos [18, 19, 23].

Por outro lado, pelo fato das fibras naturais terem elevada sensibilidade a intempéries climáticas (umidade e variação de temperatura), baixa estabilidade dimensional, baixas temperaturas de utilização, variação nas propriedades mecânicas quando comparadas a fibras sintéticas, fazem com que seu emprego como carga de reforço em materiais compósitos ainda seja fonte de vários estudos, analisando os prós e contras de sua utilização [17].

As fibras lignocelulósicas são formadas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina, pectina e minerais. Contém em sua composição quase que totalmente microfibrilas celulósicas (região cristalina), envoltas por regiões amorfas onde encontram-se a lignina e a hemicelulose. A Figura 6 mostra um modelo estrutural destas fibras [20].

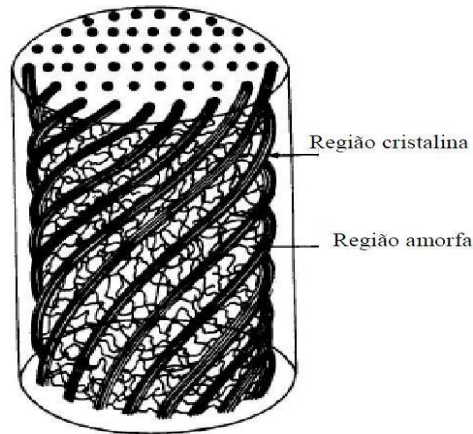


Figura 6 – Modelo estrutural das fibras vegetais<sup>[20]</sup>.

A celulose é um polímero natural, formado pela junção de várias moléculas de glicose com ligações  $\beta$  1,4- glicosídicas, apresentando elevada massa molecular. Esta estrutura linear é organizada, permite à celulose formação de regiões cristalinas, refletindo com isso em uma boa estabilidade e resistência de fibras que apresentem quantidades maiores desta molécula em sua composição. É encontrada com quantidade considerável nas plantas, juntamente com outras substâncias como a lignina e a hemicelulose<sup>[17, 20, 21]</sup>. A Figura 7 mostra a estrutura em cadeia da molécula de celulose:

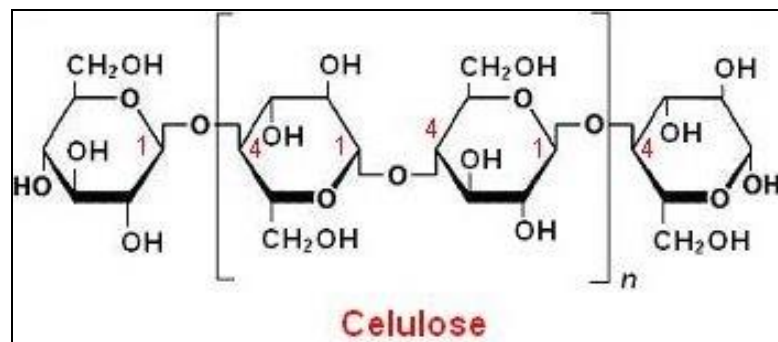


Figura 7 – Estrutura em cadeia da molécula de celulose<sup>[24]</sup>.

A hemicelulose atua normalmente ligando a celulose e a lignina. Apresenta elevado peso molecular, sendo formada pela polimerização de diversos açúcares, incluindo glucose, xilose, galactose, arabinose e manose. Encontra-se presente nas fibras com teores variando de 20% a 30%, não sendo correlacionadas diretamente com a resistência e dureza das fibras<sup>[21, 22]</sup>.

A lignina apresenta estrutura polimérica amorfa, com constituintes aromáticos e alifáticos, apresentando em sua estrutura hidroxilas, carboxilas e carbonilas que unem as fibras, formando a parede celular. Enrijece as fibras fornecendo resistência a compressão, contra danos físicos e químicos. Fibras vegetais com alto teor de lignina tem tendência de serem rígidas, influenciando diretamente na morfologia e nas suas propriedades estruturais [21, 22].

A pectina é um polissacarídeo e está presente nas paredes celulares das fibras com função aglutinante. Já os componentes minerais, com a queima das fibras são responsáveis pela formação das cinzas [21].

Estão presentes nas fibras naturais quantidades de extrativos, estes são responsáveis pelas características das plantas, como cor, odor, sabor e propriedades de abrasividade. Estes compostos são facilmente extraíveis com água, solventes orgânicos neutros ou através de volatilização a vapor. Pelo processo de mercerização (tratamento químico com agentes alcalinos), esses extrativos podem ser removidos, visto que permanecendo nas fibras podem influenciar negativamente na interface entre elas e a matriz polimérica [22, 23].

Nos processos de mercerização, utilizando principalmente hidróxido de sódio, devem-se encontrar concentrações adequadas para promover o tratamento, removendo os extrativos presentes, a hemicelulose e a pectina que alteram em muitos casos as propriedades mecânicas das fibras. Este tratamento sendo promovido de forma branda elimina a possibilidade de comprometer as características estruturais das fibras, principalmente no que diz respeito à celulose e lignina [23].

A composição química das fibras vegetais está relacionada às condições climáticas enfrentadas, idade e parte da planta extraída. As composições percentuais dos principais componentes presentes nas fibras vegetais variam, o que pode afetar a resistência mecânica ao utilizar estes cultivares ou subprodutos na fabricação de materiais compósitos [17, 22]. A Tabela 1 mostra a composição de algumas fibras celulósicas, com os percentuais dos principais componentes.

**Tabela 1 – Composição aproximada de algumas fibras vegetais, obtidas como cultivares principais ou na forma de subprodutos na agricultura <sup>[19-21]</sup>.**

<i>Fibra vegetal</i>	<i>Celulose (%)</i>	<i>Hemicelulose (%)</i>	<i>Lignina (%)</i>	<i>Cinza (%)</i>	<i>Água (%)</i>
<b>Coco</b>	36 - 43	0,15 - 0,25	20 - 45	2,7 - 10,2	10 - 12
<b>Bagaço de cana</b>	32 - 48	19 - 24	23 - 32	1,5 - 5,0	8,8
<b>Bananeira</b>	60 - 65	6 - 8	5 - 10	1,2 - 4,7	10 - 15
<b>Abacaxi</b>	70 - 82	18	5 - 12	0,7 - 0,9	10 - 13
<b>Curauá</b>	70,7 - 73,6	21,1	7,5 - 11,1	0,8 - 0,9	7,9
<b>Juta</b>	59 - 71	12,0	11,8	0,7 - 1,0	10
<b>Sisal</b>	60 - 74	8 - 12	10 - 15	0,14 - 0,9	10
<b>Casca de arroz</b>	28 - 36	23 - 28	12 - 14	14 - 20	6,5

No estudo de materiais compósitos, a aditivação por meio de cargas naturais fibrosas, tem despertado interesse de vários setores da indústria, como por exemplo, a automotiva, naval, construção civil e aeronáutica. Algumas propriedades específicas satisfatórias, como a baixa densidade, a alta resistência a tração (tensão máxima) e elevado módulo de elasticidade, colocam estes resíduos como materiais promissores de engenharia <sup>[20, 22, 25]</sup>. A Tabela 2 mostra algumas propriedades mecânicas e físicas de algumas fibras naturais.

**Tabela 2 – Propriedades mecânicas e físicas de algumas fibras naturais <sup>[20, 21]</sup>.**

<i>Fibra Vegetal</i>	<i>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Tensão Máxima (MPa)</i>	<i>Módulo de elasticidade (GPa)</i>	<i>Alongamento de ruptura (%)</i>
<b>Coco</b>	1,25 - 1,50	95 - 220	2,5 - 6,0	13,0 - 51,4
<b>Bagaço de cana</b>	0,45 - 0,49	222	27,1	1,1
<b>Curauá</b>	0,92	1250 - 3000	30 - 80	4,0 - 5,6
<b>Juta</b>	1,30 - 1,45	400 - 800	27 - 32	1,5 - 1,8
<b>Sisal</b>	1,26 - 1,50	324 - 630	9,4 - 22,0	2,0 - 5,1

A utilização de fibras naturais como fonte geradora de energia nas caldeiras das empresas, o emprego delas nas indústrias de papel na geração de celulose, o uso como adubo do solo e como ração animal, o estudo da produção de etanol celulósico e o emprego em compósitos, reduz significativamente problemas ambientais que seriam causados por esses materiais. Porém quantidades excedentes destes cultivos ou subprodutos continuam em inutilização, causando problemas de estocagem nas indústrias <sup>[25]</sup>.

Ao incentivar o emprego de fibras naturais para os mais diversos fins, é possível contribuir com a economia de diversas regiões do país, mantendo a fixação do homem no meio rural e diminuindo com isso o desemprego e a pobreza, ocasionadas pelo elevado fluxo migratório para as grandes cidades <sup>[25]</sup>.

### **3.3 - Compósito Polimérico**

Um compósito polimérico pode ser definido como uma combinação de dois ou mais materiais, produzindo propriedades únicas e sinérgicas, diferentes das presentes nos componentes individuais. Alguns exemplos são metais e polímeros, polímeros e cerâmicas ou polímeros e fibras, sendo na maioria das vezes o de maior proporção a matriz e o de menor o reforço. A fase contínua ou matriz é representada pelo polímero e a fase dispersante são as cargas sejam elas reforçantes ou não. O material matriz é o que confere estrutura ao compósito, preenchendo os espaços vazios que ficam entre os materiais reforços e mantendo-os em suas posições relativas. Os materiais reforços, como as fibras por exemplo, embora possuam boa resistência, devem estar em um meio plastificante que as segure para que possam conferir características estruturais ao compósito polimérico como um todo <sup>[18, 22, 26]</sup>.

A matriz de um compósito, traz importantes propriedades como resistência ao ataque de produtos químicos, aspecto superficial e visual, comportamento térmico e elétrico, além de transferir tensões externas para a fase dispersa. A fase dispersa modifica propriedades de rigidez, de resistência tênsil e de impacto nos compósitos. O esquema apresentado na Figura 8 mostra os componentes que podem estar presentes em uma estrutura compósita polimérica <sup>[22, 26]</sup>.

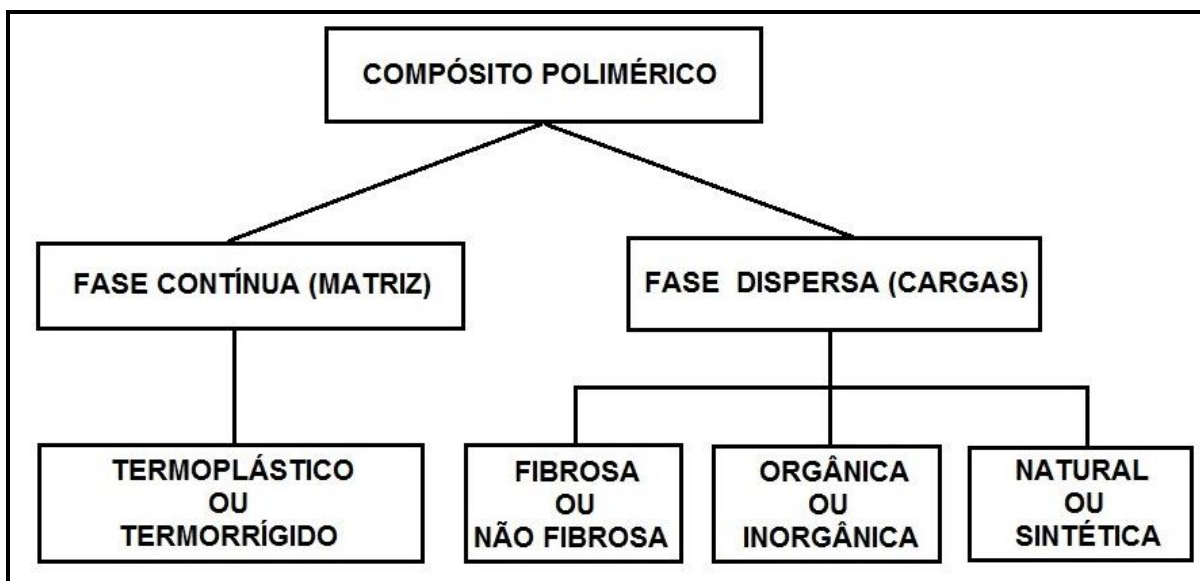


Figura 8 - Componentes de uma estrutura compósita polimérica <sup>[26]</sup>.

O comportamento de um material compósito polimérico, perante o reforço com fibras naturais, tendo em vista o controle de suas propriedades físicas com a aderência entre as duas fases é demonstrado através do desempenho causado pelo comprimento da fibra, suas proporções e a orientação e distribuição da mesma junto à matriz. A capacidade que as fibras naturais apresentam em transmitir reforço ao compósito está fortemente relacionada com a orientação relativa ao plano de ruptura. Quando as fibras se posicionam paralelamente ao plano de ruptura o efeito de resistência no material é praticamente inexistente, portanto quando ocorre seu dimensionamento perpendicular a esse plano este efeito aumenta significativamente [18, 26].

Quando analisado o agrupamento de um determinado reforço fibroso junto a uma matriz polimérica devem-se levar em conta critérios importantes como a molhabilidade e compatibilidade com o polímero em uso, o efeito sobre as características de fluidez do polímero, as propriedades físicas, a estabilidade térmica, a resistência química, o desgaste, a toxicidade e a reciclagem [8, 18].

### 3.3.1 - Interface em compósitos poliméricos

A adesão ocasionada através da mistura de componentes pode ser avaliada através da resistência a tensão apresentada pelo compósito. Se esta propriedade apresentar resultados superiores ao termoplástico utilizado puro, podemos dizer que a matriz polimérica transferiu parte das tensões para a fase dispersa. A região de contato entre a matriz e o reforço é chamada de interface. Se na formulação do compósito tivermos materiais com propriedades diferentes, como polaridade e higroscopicidade por exemplo, o grau de aderência na interface pode ser prejudicado. Neste caso, tratamentos químicos em uma das fases ou agentes de acoplamento podem ser utilizados, buscando melhorar essa interação [26].

A interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do compósito. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como as conformações moleculares e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material [18, 22,26].

Uma boa dispersão das cargas na matriz polimérica também torna-se necessária por permitir maior adesão na interface e conseqüentemente boas propriedades estruturais no produto. As cargas de reforço, como as fibras naturais, tem tendência de formarem aglomerados no compósito, impedindo que a matriz seja eficiente no total envolvimento destas partículas. Esta concentração de tensões reduz à resistência do material, tornando-se fundamental a utilização de equipamentos capazes de processar e homogeneizar as misturas. Dosadores gravimétricos, extrusoras com roscas adaptadas ou duplas e misturadores termocinéticos, são alguns equipamentos que se utilizados em conjunto podem produzir compósitos poliméricos com alta dispersão das fases e boas propriedades mecânicas [18, 22,26].

### 3.4 - Processamento de materiais termoplásticos

Várias técnicas são utilizadas atualmente para processar materiais termoplásticos e compósitos. O método de conformação para uma matriz termoplástica depende de vários fatores, como a geometria e tamanho da peça a ser moldada, a reologia do polímero após sua fusão, a temperatura de amolecimento e o comportamento deste quanto ao resfriamento após processo de beneficiamento [27].

Em polímeros, a transição de fase de sólido para líquido viscoso em polímeros ocorre em temperaturas elevadas, variando de 150°C a 500°C. Polímeros amorfos sofrem moldagem acima de sua temperatura de transição vítrea, enquanto que polímeros semicristalinos, são conformados acima de suas temperaturas de fusão. Devido aos polímeros, principalmente os semicristalinos, apresentarem elevada capacidade calorífica e calores de transformação maiores que metais e cerâmicas, por exemplo, o processamento destes deve ser projetado em equipamentos que suportem esses requisitos fundamentais. [27].

Entre as técnicas mais utilizadas para processamento de termoplásticos, tem-se a extrusão em um processo contínuo, a moldagem por injeção com o preenchimento de moldes, o sopro com a expansão de uma pré-forma aquecida e a termoformagem ou moldagem por compressão com a utilização de prensas hidráulicas aquecidas. A Figura 9 mostra de forma esquemática, como ocorre o processamento de polímeros termoplásticos, com a utilização de técnicas de conformação [27, 28].

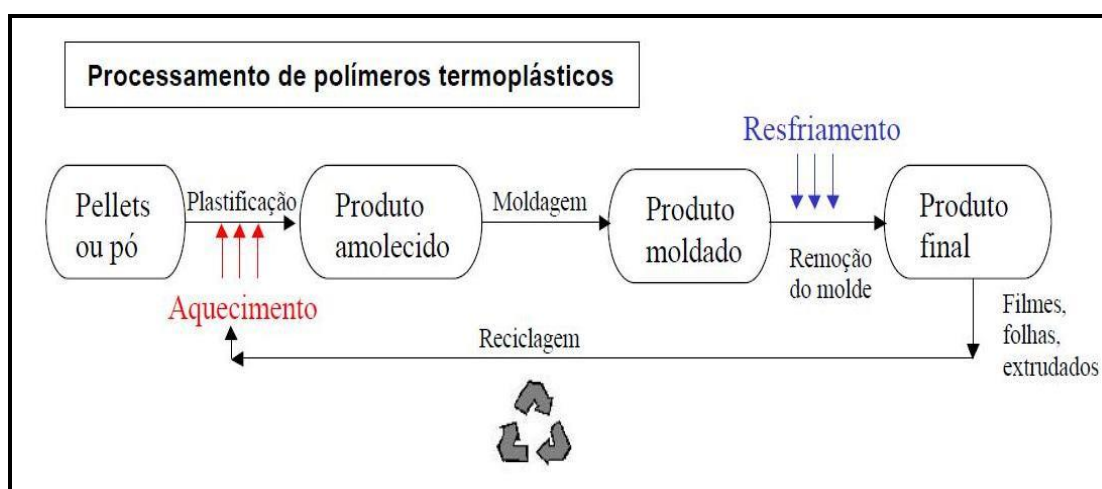


Figura 9 – Forma esquemática de processamento de polímeros termoplásticos [28].



A extrusão, técnica utilizada nesta pesquisa, é um processo de obtenção de produtos, com produção semi-contínua, onde ocorre a conversão de matérias primas apropriadas em materiais de comprimentos ilimitados e larguras e espessuras pré definidas. Esta técnica de processamento, consiste em obrigar um determinado material (metais, cerâmicas, polímeros, alimentos) a passar através de um canhão, sendo empurrado por uma rosca, com geometria projetada, sob condições de pressão, velocidade de rotação e temperaturas controladas. Ao final, o material vai adquirindo forma pré determinada, ao sair na matriz de calibração. Produtos acabados sofrem moldagem para transformarem-se em tubos, mangueiras, barras, fitas, ou também no caso de polímeros, materiais semi-manufaturados que podem posteriormente sofrer nova extrusão para obtenção dos mais variados artefatos plásticos [27, 30, 31].

No processo de extrusão, o material que for adicionado deve apresentar bom índice de fluidez sob pressão e temperatura determinada, se solidificando ao retirar essas condições pré estabelecidas. O equipamento responsável por transportar, plastificar, homogeneizar e conformar o material para sua devida aplicação, sob fluxo constante de alimentação, é denominado de extrusora [29 - 31]. A figura 10, apresenta uma extrusora monorosca utilizada para extrudar materiais poliméricos.

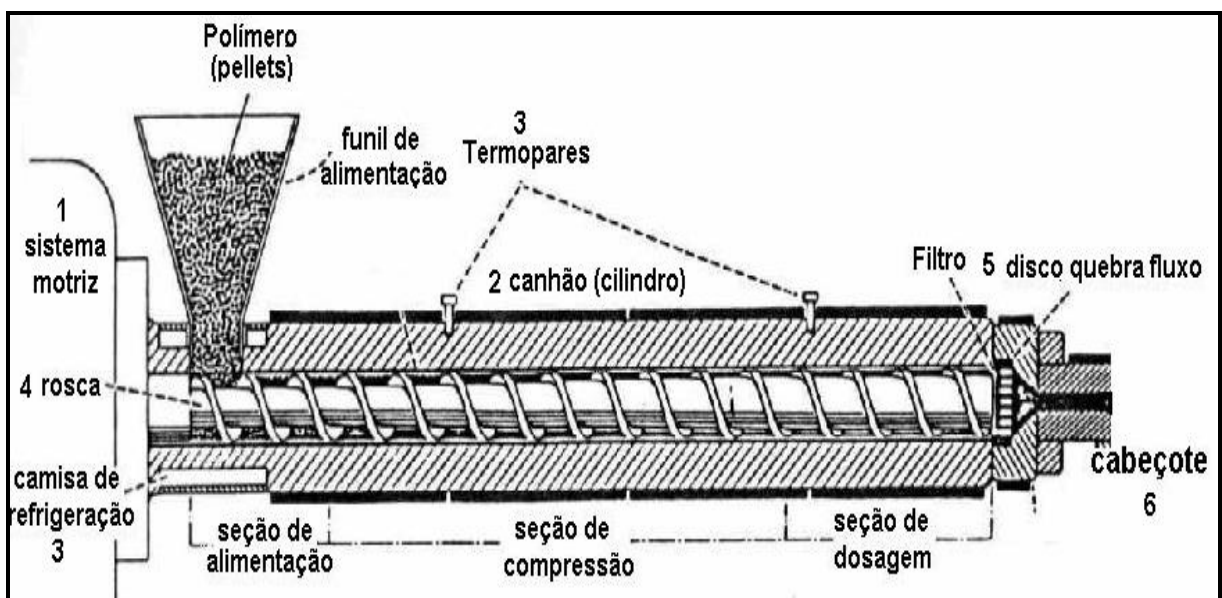


Figura 10 – Extrusora monorosca utilizada para extrusão de materiais termoplásticos [27].

#### 4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma da Figura 11 mostra a sequência das etapas realizadas na produção dos compósitos poliméricos a partir do beneficiamento dos rejeitos plásticos obtidos na indústria papelreira com a incorporação de fibras de bagaço de cana como reforço fibroso, detalhando todas as etapas envolvidas no processo.

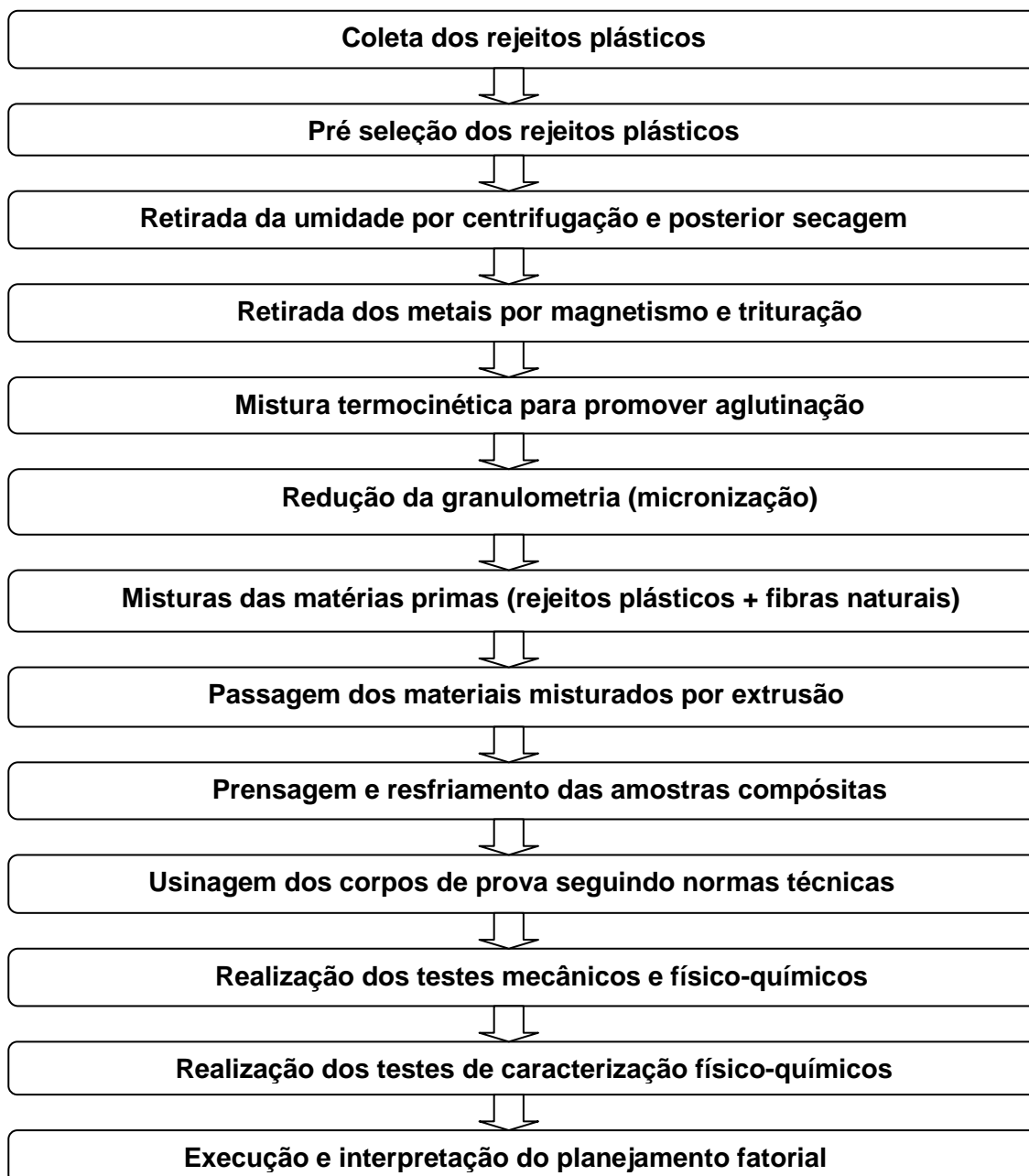


Figura 11 – Fluxograma demonstrativo das etapas realizadas para análise dos compósitos feitos a partir de rejeitos plásticos.

## 4.1 - Matéria Prima

### 4.1.1 - Rejeito Plástico de Hidrapulper (RPH)

O RPH utilizado nos ensaios mecânicos, físicos e de caracterização foi adquirido em uma indústria papaleira, localizada na cidade de Guarapuava, estado do Paraná, Brasil. Ao serem coletados na forma de fardos, estes rejeitos plásticos apresentavam em sua composição grande quantidade de umidade, resíduos metálicos de diferentes tipos, misturas de vários materiais poliméricos e impurezas em geral (pequenas pedras, terra, resíduos celulósicos, madeira, entre outros). A Figura 12 mostra o aspecto dos rejeitos plásticos, conforme coletados na indústria papaleira.



Figura 12 - Aspecto dos rejeitos plásticos coletados na indústria papaleira.

Para tratamento deste rejeito plástico, foram coletadas 4 amostras escolhidas de maneira aleatória, contendo 1 kg cada, sendo retirada a maior parte da umidade, através de centrifugação por tempo de 3 minutos e o restante da água retida eliminada por secagem em estufa por tempo de uma hora, em temperatura constante de 100° C. Após secagem, os metais magnéticos foram separados durante o processo de trituração, através de um separador magnético contido no triturador de facas tipo Willye, marca Tornoeste (modelo MT 001). Metais que não apresentam magnetismo, como o alumínio foram incorporados juntamente com o restante dos polímeros.

Na sequência houve a transformação dos rejeitos plásticos em grânulos de diferentes tamanhos, através da aglutinação num processo de 5 minutos, em um misturador termocinético, marca Tornoeste (modelo AT 001). Com a diminuição de volume do rejeito polimérico, aumentando a densidade e o contato superficial dos granulados, o material foi transformado em pó, utilizando-se uma peneira de 30 mesh (0,595 mm) em uma nova trituração no mesmo moinho de facas utilizado anteriormente. A Figura 13 mostra a primeira etapa do beneficiamento do RPH, sendo o material seco e pré-triturado com a retirada de metais magnéticos e impurezas em geral.



**Figura 13 - RPH após secagem, retirada de metais e impurezas presentes e trituração.**

A Figura 14 mostra o aspecto do RPH, após passar pelo processo de aglutinação. Esta etapa se fez necessária, pois além de diminuir o volume do material, aumentou a superfície de contato, possibilitando uma micronização eficiente posteriormente, diminuindo-se a peneira utilizada no triturador de facas.



**Figura 14 - RPH após o processo de aglutinação.**

A Figura 15 apresenta o RPH na forma como será utilizado para incorporação da carga orgânica e formação do composto polimérico.



**Figura 15 - RPH após o processo de micronização.**

#### 4.1.2 - Fibras naturais

Para confecção das amostras compósitas poliméricas, utilizou-se como cargas de reforço, fibras naturais de bagaço de cana-de-açúcar. Esta fibra foi utilizada devido ao fato de o Brasil ser um país com grande potencialidade na produção de açúcar e etanol, e o bagaço gerado como subproduto do processo apresentar-se em enorme abundância.

As fibras foram coletadas em uma usina sucroalcooleira localizada na cidade de São Pedro do Ivaí, estado do Paraná, Brasil. Em seguida, estas cargas de reforço foram divididas em 4 amostras aleatórias de 1 kg cada e colocadas em estufa, por uma hora a temperatura constante de 100°C. Posteriormente foram trituradas com granulometria de 30 mesh (0,595 mm), no mesmo moinho de facas tipo Willye utilizado no RPH, promovendo dessa forma melhor homogeneização na formulação do compósito polimérico, conforme demonstrado na Figura 16.



**Figura 16 - Fibras de bagaço de cana-de-açúcar após secagem e trituração.**

## **4.2 - Compósitos Poliméricos**

### **4.2.1 - Mistura das matérias-primas**

Após a transformação dos rejeitos plásticos e das fibras de bagaço de cana-de-açúcar em pó, com granulometrias semelhantes, foi promovido a homogeneização entre ambos. Utilizou-se novamente o misturador termocinético, agora para processamento dos rejeitos plásticos e das fibras vegetais, promovendo agitação constante com rotação de 120 rpm, por um tempo de 5 minutos, para melhor misturar as fases que apresentam características estruturais diferenciadas, facilitando o processo posterior de extrusão e padronizando assim os ensaios propostos pelo planejamento fatorial.

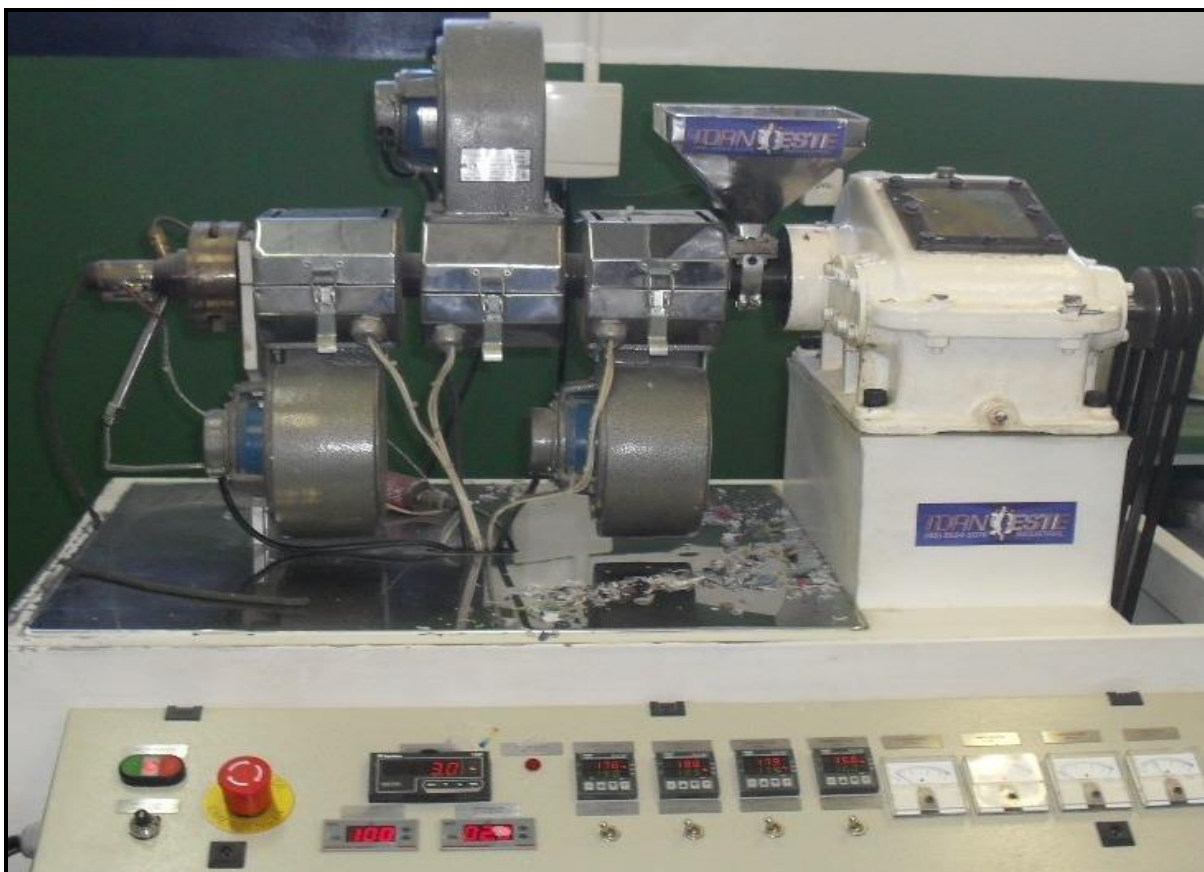
Variou-se nesta etapa de mistura, a proporção de fibras naturais incorporadas como reforço nos compósitos poliméricos (conforme item 4.3), estudando com este fator a resistência mecânica dos compósitos, a densidade e a retenção de umidade nas amostras.

#### 4.2.2 – Processamento e observação da reologia nos compósitos poliméricos

Para processamento do RPH e dos compósitos formulados, utilizou-se uma extrusora monorosca laboratorial com canhão de 45 mm de diâmetro por 300 mm de comprimento e uma rosca com 25 mm de diâmetro por 350 mm de comprimento, construídos em aço carbono temperado, da marca Tornoeste (modelo ET 001). Este equipamento foi fabricado com o intuito de processar misturas poliméricas e compósitos plásticos ao longo do canal de extrusão (Figura 17). Foi empregado no processamento uma rotação de 100 rpm e temperatura das quatro zonas de aquecimento a saber: 160°C (zona de alimentação), 175°C (zona de compressão), 190°C (zona de dosificação) e 200°C no cabeçote.

Observou-se no processo de extrusão o comportamento do RPH e dos compósitos poliméricos quando submetidos ao aquecimento, regulando a velocidade de rotação da extrusora e as temperaturas de cada zona de processamento até que este material atingisse a plastificação ideal. Através da pressão de massa do extrudado, observada no medidor de pressão da extrusora é possível verificar a viscosidade e a fluidez dos rejeitos plásticos e dos compósitos poliméricos propostos pelo planejamento fatorial.





**Figura 17 - Extrusora utilizada no processamento do RPH e dos compósitos poliméricos.**

Os rejeitos plásticos e as fibras naturais que passaram por mistura no aglutinador, foram depositados no funil de alimentação da extrusora. Após processamento, os materiais extrudados ainda quentes, foram depositados nos devidos moldes, confeccionados de acordo com as normas técnicas específicas para cada ensaio mecânico e físico realizado. Após moldagem, os corpos de prova foram pressionados em uma prensa hidráulica, marca Bovenau com capacidade para 15 toneladas, por um tempo padrão de 90 segundos, modificando as pressões aplicadas em 5 e 10 toneladas, conforme planejamento fatorial descrito no item 4.3 para os compósitos poliméricos e mantendo-se pressão fixa de 5 toneladas para o RPH puro.

### 4.3 - Matriz de planejamento fatorial de dois níveis

Baseado nas etapas anteriores descritas na metodologia, realizou-se um planejamento fatorial  $2^2$ , com dois fatores em dois níveis diferentes. A escolha do fator proporção de fibras naturais, teve como intuito observar as propriedades de rigidez, resistência a tração e ao impacto, modificação na umidade e densidade das amostras compósitas. Prepararam-se amostras com 20%, 30%, 40% e 50% de carga fibrosa, porém devido as proporções de 30% e 40% apresentarem melhores resultados nos ensaios práticos, adotou-se estas proporções para o estudo do planejamento fatorial.

O outro fator estudado foi a compactação dos compósitos poliméricos. A finalidade foi analisar se a pressão aplicada elimina possíveis vazios criados na região interfacial dos materiais, interferindo positivamente ou não nas propriedades de resistência mecânica e de absorção de umidade. As pressões aplicadas sobre os corpos de prova foram de 5 e 10 toneladas, respectivamente.

Foram confeccionadas 5 amostras para cada ensaio, visando diminuir os possíveis erros experimentais e seguir o padrão estabelecido pelas normas técnicas. Em caso de alguma medida dentre as cinco analisadas, destoar consideravelmente das demais, afetando o valor médio final, este resultado, não foi considerado nos cálculos. Dessa forma, os ensaios foram dispostos na Tabela 3 na chamada ordem padrão <sup>[32]</sup>.

**Tabela 3 – Planejamento fatorial  $2^2$  realizado nas amostras compósitas.**

FATORES	ENSAIOS	Fator 1 (Nível -) (Proporção de fibras)	Fator 2 (Nível +) (Pressão aplicada)
<b>Proporção de fibras</b>			
<b>Proporção 1 - 70% RPH / 30% FBC</b>	1	Proporção 1 ( - )	Pressão A ( - )
<b>Proporção 2 - 60% RPH / 40% FBC</b>	2	Proporção 2 ( + )	Pressão A ( - )
<b>Pressão Aplicada</b>			
<b>Pressão A - 5 toneladas</b>	3	Proporção 1 ( - )	Pressão B ( + )
<b>Pressão B - 10 toneladas</b>	4	Proporção 2 ( + )	Pressão B ( + )

Onde: RPH = Rejeito Plástico de Hidrapulper, FBC = Fibra de Bagaço de Cana

Outro critério importante adotado nas amostras foi à ordem aleatória de realização nos ensaios. A aleatorização nos ensaios ajuda a impedir que fatores indesejáveis (luminosidade, clima do dia, entre outros), interfiram nos efeitos a serem investigados [32].

#### 4.3.1 - Cálculo dos efeitos principais e de interação

Nos planejamentos de dois níveis costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+) e (-), respectivamente. Como já descrito anteriormente na tabela 3, foi verificado que os ensaios 1 e 3 correspondem ao nível (-) e os ensaios 2 e 4 relacionam-se ao nível (+). Admitiu-se no experimento que o nível positivo corresponderá a pressão aplicada e o nível negativo a proporção de fibras, porém esta escolha foi arbitrária e não afetou nenhuma conclusão [32].

Como  $\check{Y}_2$  e  $\check{Y}_4$  pertencem ao nível(+) e  $\check{Y}_1$  e  $\check{Y}_3$  pertencem ao nível (-) do fator proporção de fibras, observa-se que o efeito principal é a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior desse fator. Para representação das proporções de fibras naturais, no cálculo do efeito principal, foram utilizadas as letras PF, conforme Equação 1 e 2 [32].

$$PF = \check{Y}_+ - \check{Y}_- \quad (\text{Equação 1})$$

$$PF = \frac{(\check{Y}_2 + \check{Y}_4)}{2} - \frac{(\check{Y}_1 + \check{Y}_3)}{2} \quad (\text{Equação 2})$$

Para calcularmos o outro efeito principal estudado, utilizamos novamente a equação 1, observando os dados do planejamento fatorial contidos na tabela 3. A pressão aplicada sobre os corpos de prova, representado pelas letras PA, segue conforme a Equação 3 [32]:

$$PA = \frac{(\check{Y}_3 + \check{Y}_4)}{2} - \frac{(\check{Y}_1 + \check{Y}_2)}{2} \quad (\text{Equação 3})$$

Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, como no caso desse planejamento, diz-se que as duas variáveis interagem, e assim é

possível calcular o valor do efeito de interação entre elas. A Tabela 4, mostra a possível interação entre os efeitos principais.

**Tabela 4: Planejamento fatorial 2<sup>2</sup> simplificado pela modelo de ordem padrão, com acréscimo do efeito da interação.**

Ensaio	Fator 1 (Proporção de fibras - PF)	Fator 2 (Pressão Aplicada - PA)	Interação entre fator 1 e fator 2 (PF x PA)
1	-	-	+
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	+

Usando-se PF x PA para representar esse efeito, a interação segue conforme a Equação 4 <sup>[32]</sup>:

$$PF \times PA = (\check{Y}_+) - (\check{Y}_.) = \frac{(\check{Y}_1 + \check{Y}_4)}{2} - \frac{(\check{Y}_2 + \check{Y}_3)}{2} \quad (\text{Equação 4})$$

#### 4.3.2 - Cálculo da variância amostral, conjunta e de um efeito

Através das repetições realizadas pode-se obter uma estimativa do erro experimental na combinação dos níveis realizados. Como essas repetições são autênticas e aleatórias toma-se a variância dos valores como uma estimativa da variância típica no procedimento experimental. Os valores para a variância amostral podem ser encontrados através da Equação 5 <sup>[32]</sup>:

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum (x_i - x_m)^2 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: N = Número total de valores na amostra, x<sub>i</sub> = i-ésimo valor, x<sub>m</sub> = Média amostral

Para obter uma estimativa conjunta das variâncias observadas em todos os ensaios, multiplica-se e depois soma-se cada variância encontrada pelo número

de graus de liberdade, e em seguida divide-se pela soma do número de graus de liberdade, como mostrado na Equação 6 <sup>[32]</sup>.

$$s^2 = \frac{v_1 s_1^2 + v_2 s_2^2 + \dots + v_m s_m^2}{v_1 + v_2 + \dots + v_m} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:  $v_i = n_i - 1$  é o número de graus de liberdade,  $s_i^2$  = a estimativa da variância do i-ésimo ensaio.

Tirando-se a raiz quadrada da estimativa de variância conjunta ( $s = \sqrt{s^2}$ ), obtém-se o erro experimental conjunto, chamado erro padrão das respostas <sup>[32]</sup>:

Para calcular-se a variância em apenas um efeito usa-se a Equação 7 <sup>[32]</sup>:

$$\sigma^2 (\text{efeito}) = \frac{s^2}{N} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde  $\sigma^2$  é a variância de um efeito para repetições iguais,  $s^2$  é a estimativa de variância conjunta e N é o número de repetições do ensaio.

#### 4.3.3 - Cálculo do erro padrão e da significância dos efeitos

Para calcular-se o erro padrão dos efeitos, tira-se a raiz quadrada da variância em apenas um efeito, conforme a Equação 8:

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2 (\text{efeito})} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde  $\sigma$  é o erro padrão dos efeitos,  $\sigma^2$  é a variância de um efeito para repetições iguais.

Para a verificação se os valores encontrados para os efeitos principais e de interação, são estatisticamente significativos e passíveis de interpretação, utilizou-se a distribuição de Student, com um limite de confiança de 95%. O efeito somente pode ser considerado expressivo se o valor encontrado for maior que o resultado da multiplicação do erro padrão pelo valor tabelado no teste de Student, com o número de graus de liberdade sendo encontrado considerando o número de repetições e de ensaios realizados <sup>[32]</sup>.

Por exemplo, se tivermos a realização de quatro repetições em um experimento, teremos 3 graus de liberdade (N – 1). Se realizarmos quatro ensaios o

número de graus de liberdade será, portanto igual a 12 e o valor tabelado do teste t de Student, a 95% de confiança será de 2,179. Dessa forma, a Equação 9 descreve o cálculo para encontrar a significância do efeito [32].

$$t_x (\text{distribuição de Student}) \times \sigma (\text{efeito}) = \text{significância do efeito} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde  $\sigma$  é o erro padrão dos efeitos,  $t_x$  é o valor tabelado do teste t de Student (95% de confiança), considerando x graus de liberdade.

#### 4.4 - Técnicas de caracterização

##### 4.4.1 - Análises térmicas e morfologia

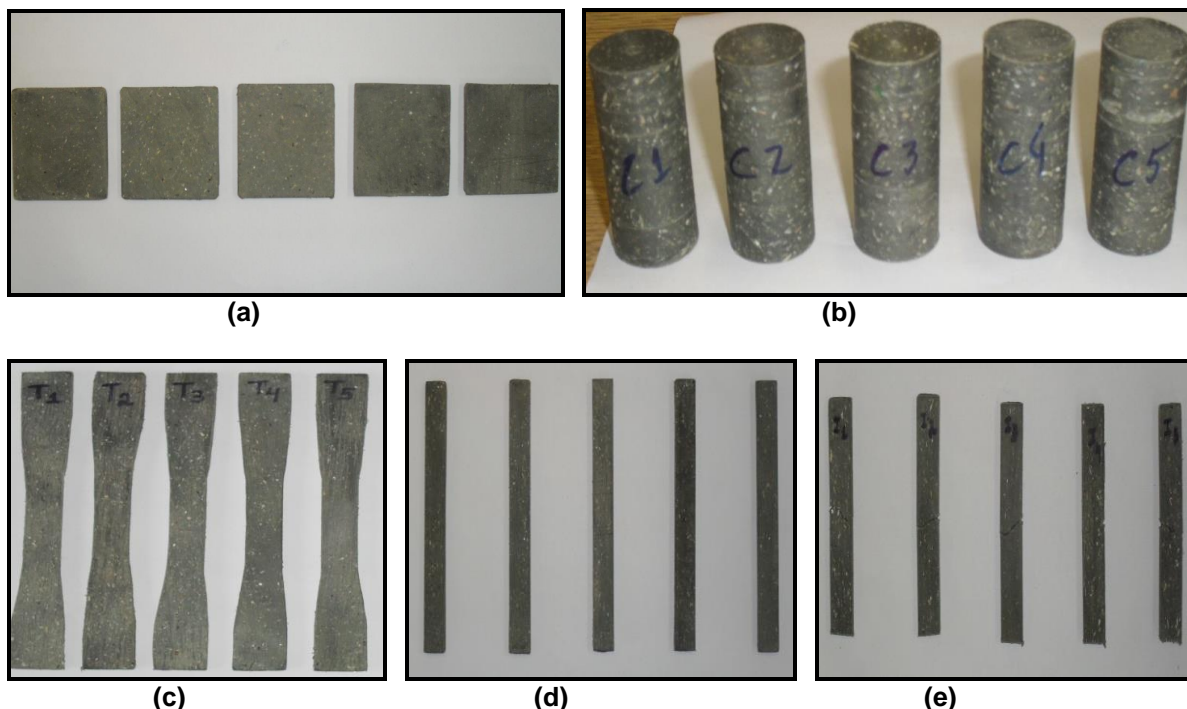
Foram realizadas análises térmicas no RPH puro, no bagaço de cana e no material compósito. Utilizou-se um aparelho SDT Q600 da empresa TA Instruments. Este equipamento permite fazer medidas simultâneas das técnicas termoanalíticas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Uma pequena quantidade de material foi depositada em uma panela de alumina, sendo o processo de queima controlado via computador. Empregou-se atmosfera de Nitrogênio a uma taxa de fluxo de 100 mL/min. Utilizou-se uma rampa de aquecimento constante de 10°C/min, com início em temperatura ambiente de 20°C até a temperatura final de 1000°C.

As micrografias foram realizadas nas amostras fraturadas de impacto Izod, tanto do RPH puro quanto dos compósitos poliméricos, Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Hitachi, modelo TM3000 operando com feixe de 15 kV, filamento de tungstênio, detector de elétrons retroespalhados com câmara de vácuo com redução de carga.

##### 4.4.2 - Ensaios mecânicos

As amostras de RPH e do compósito feitas através do planejamento fatorial foram processadas por extrusão, e em sequência moldadas de acordo com as normas técnicas de cada ensaio. Os corpos de prova foram lixados ou torneados para corrigir com maior precisão a espessura e o diâmetro das amostras. A Figura

18 mostra o aspecto das amostras, após usinagem nas dimensões exigidas pelas normas técnicas.



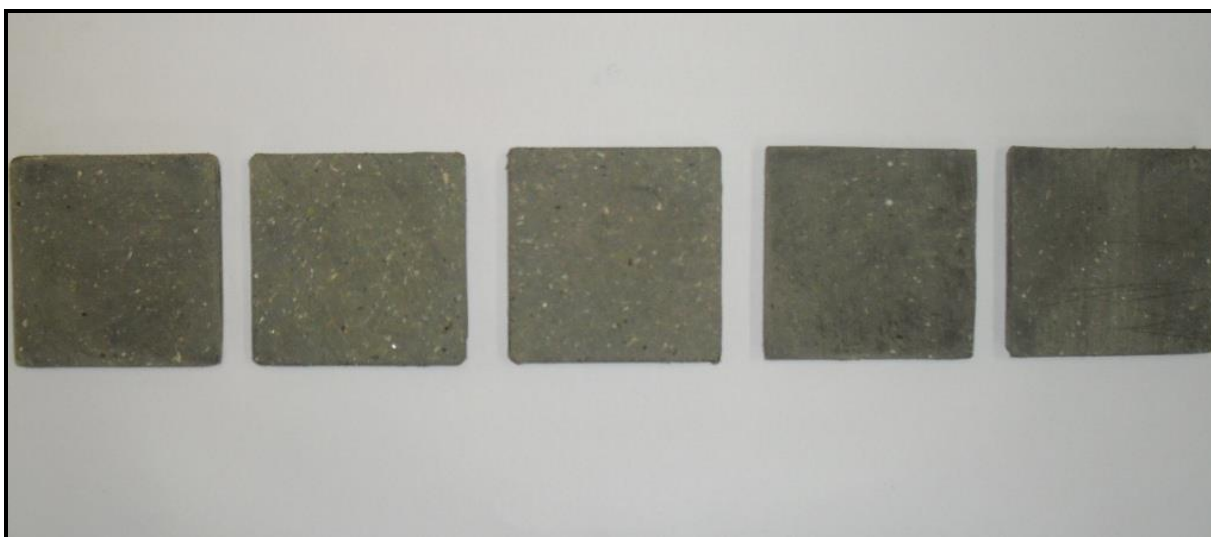
**Figura 18 - (a) Corpos de prova para o ensaio de Dureza Shore D. (b) Corpos de prova para o ensaio de compressão. (c) Corpos de prova para o ensaio de tração. (d) Corpos de prova para o ensaio de flexão. (e) Corpos de prova para o ensaio de impacto Izod.**

A resistência à tração foi realizada de acordo com o método de ensaio ASTM D-638, em uma máquina EMIC DL 10000 a uma velocidade constante de  $50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilizando célula de carga de 5 kN. A resistência a flexão foi realizada em uma máquina LLOYD LR10K plus, de acordo com o método ASTM D-790 em um espaço de 52 mm usando uma célula de carga de 10 kN, com uma velocidade aplicada de  $20 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . O ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe em V foi realizado de acordo com o método de ensaio ASTM D-256 a temperatura ambiente, em uma máquina RESIL IMPACTOR 5R, usando um martelo de 2,75 J. Testes de compressão foram executados com uma máquina de ensaios universal EMIC DL 30.000 a temperatura ambiente, velocidade de teste  $0,03 \text{ mm/mm/min}$  até a máxima tensão aplicada nas amostras secas à temperatura ambiente. As medições de dureza foram feitas por um durômetro digital, modelo GSD 702D, da marca Woltest, seguindo a norma ABNT 7456 para obter os valores numa escala

Shore D, medindo 7 pontos por amostra através do penetrador. As propriedades mecânicas foram determinadas a partir de 5 corpos de prova para cada ensaio.

#### 4.4.3 - Ensaio físicos

Os ensaios de absorção de água foram realizados de acordo com a norma ASTM D-1037 sendo as amostras imersas em um banho termostático com água por 24h a uma temperatura constante de 20°C e em seguida secas com papel. Pesou-se os corpos de prova em uma balança analítica (0,0001 g) antes do ensaio e depois de decorrido o tempo de exposição à água. Para este teste as amostras foram moldadas no formato quadrado, conforme apresentado na Figura 19, apresentando 5 cm de lado e 5 mm de espessura.



**Figura 19 - Corpos de prova utilizados para o ensaio de absorção de água.**

Durante a realização do ensaio, colocou-se os corpos de prova dispostos horizontalmente sobre suportes metálicos a uma mesma profundidade, mantendo-se o mínimo de contato possível, para não influenciar a umidade presente. Os cálculos em porcentagem de absorção de água (umidade) foram realizados segundo a Equação 10 <sup>[48]</sup>:



$$\% \text{ umidade} = \frac{\text{MAU} - \text{MAS}}{\text{MAS}} \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Onde: MAU = Massa da Amostra Úmida (g); MAS = Massa da Amostra Seca (g);

Para análise da densidade foi seguido o método do picnômetro, utilizando gás hélio, em um equipamento Multipycnometer da Quantachrome Instruments. Devido à precisão deste método e levando em conta o custo da utilização do gás, ao invés de quintuplicata, este experimento foi realizado em triplicata, tanto para o RPH, como para os compósitos poliméricos estudados através do planejamento fatorial. Neste ensaio analisou-se os rejeitos plásticos puros em pó, para que os vazios presentes nos corpos de prova moldados não interferissem nos resultados apresentados. Os compósitos poliméricos foram analisados em sua forma compacta com a colocação de um pequeno pedaço junto ao equipamento.

## **5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 - Características das matérias-primas**

O RPH utilizado tanto puro quanto para fabricação dos diferentes compósitos, teve sua umidade total calculada em  $(56,4 \pm 1,2) \%$ , média de 4 amostras de 1 kg cada. Deste total uma quantidade de  $(33,7 \pm 2,1) \%$  foi eliminada por processo de centrifugação e o restante após secagem em estufa. Metais no formato de cliques, grampos e arames, costumeiramente encontrados com papéis pós-consumo e que estavam nas amostras após sua secagem, foram os principais materiais retidos por magnetismo. Impurezas visíveis encontradas nas amostras secas, como pequenas pedras e pedaços de madeira, foram retiradas da amostra, ficando assim com o material a ser utilizado, na forma mais limpa possível.

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar coletadas na indústria sucroalcooleira, eram pertencentes a uma moagem recente realizada pela usina e apresentaram umidade total de  $(51,3 \pm 1,8) \%$  média de 4 amostras de 1 kg cada.

## **5.2 - Reologia da massa fundida**

Após vários testes de plastificação do RPH, alterando as temperaturas nas zonas de aquecimento da extrusora, verificou-se que estes rejeitos apresentam baixa viscosidade, com a pressão de massa medida no painel do equipamento ficando em torno de  $13 \pm 3$  bar com a saída do material no cabeçote de extrusão. Esta facilidade de fluidez e resistência ao calor do RPH, apresentaram excelentes resultados de processamento tanto puro, como em proporção com as fibras naturais na composição dos compósitos poliméricos.

A incorporação das fibras naturais de bagaço de cana ao RPH, mostraram boa dispersão deixando as amostras compósitas com um aspecto amadeirado em um processamento com bom grau de mistura. Foram preparadas amostras com 20%, 30%, 40%, 50% de carga fibrosa. Quantidades inferiores a 30 %, foram descartadas, pois o material perdeu sua aparência amadeirada. Além disso, as melhorias nas propriedades mecânicas e físicas com a adição de fibras naturais poderiam deixar de ser observadas. Em quantidades superiores a 40% de reforço fibroso, ocorreu uma maior dificuldade de processamento e o compósito preparado ficou com caráter quebradiço, atingindo um ponto crítico de proporção na matriz termoplástica. Desta forma, as porcentagens escolhidas de adição de carga fibrosa à mistura compósita foram de 30% e 40%.

Com a presença das cargas de reforço em proporções de 30% e 40%, a pressão de massa na extrusão aumentou ficando para os dois processamentos em torno de  $18 \pm 3$  bar, mostrando que esta incorporação deixou o compósito polimérico mais viscoso e com menor fluidez.

## **5.3 - Caracterizações térmicas e morfológicas**

### **5.3.1 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nos rejeitos plásticos**

A curva TG apresentada na Figura 20 mostra o comportamento do RPH, com perda de massa de até 85%. O restante de resíduo que sobra na amostra é decorrente da presença de sílica (terra, sujeiras em geral) contidas neste material e

pequenas quantidades de metais não magnéticos, como o alumínio, por exemplo, e magnéticos como pequenos ferros no formato de grampos que podem ter se incorporado as amostras sem que o separador magnético conseguisse retê-los. É possível verificar ainda que este material possui estabilidade térmica até 270,8 °C, demonstrada na curva DTG, onde é possível verificar o primeiro pico de perda de massa da amostra. Ao aquecer ainda mais estes rejeitos plásticos, as cadeias poliméricas aumentam suas amplitudes de movimentação e conseqüentemente ocorre o rompimento das ligações, e a liberação de gases combustíveis (hidrogênio e hidrocarbonetos) e não combustíveis (monóxido e dióxido de carbono) juntamente com a decomposição térmica, conforme dados da literatura [33 - 35]. Dessa forma, os picos apresentados pela curva DTG em 349,6 °C e 465,3 °C referem-se a essa decomposição das cadeias carbônicas dos polímeros, respectivamente.

Na curva DSC, ainda na Figura 20, são observados dois principais picos endotérmicos de primeira ordem, em 125,0 °C, referente à fusão do Polietileno (PEBD) e em 160,8 °C referente a fusão do Polipropileno (PP). Com esta caracterização observou-se que o RPH, é constituído em grande parte pela presença de poliolefinas. As possíveis descontinuidades na curva, abaixo de 120°C, caracterizam transições vítreas de segunda ordem, demonstrando a presença em menores quantidades de polímeros amorfos (PS, ABS, PVC). Acima de 200°C, as descontinuidades se ocorrerem são causadas pela presença de polímeros semicristalinos com alta fusão (PET, PA 6 / 6.6, PC). O pico endotérmico apresentado no DSC em 278,7 °C, demonstra o início da degradação térmica nas cadeias poliméricas, continuando com os picos endotérmicos em 354,2 °C e finalizando a decomposição com o pico em 464,8 °C [33 - 36].

Dessa forma, o RPH foi caracterizado através de análises térmicas, observando que este material plástico forma misturas com polímeros amorfos e semicristalinos de baixa fusão (abaixo de 200°C), apresentando também em sua composição cargas de enchimento particuladas, provavelmente formadas por polímeros semicristalinos e elastômeros, que fundem-se em temperaturas acima de 200°C, não alcançadas no processo de extrusão. Este material por manter-se estável até temperaturas próximas a 270°C, mostrou que pode ser processado por técnicas como a extrusão, injeção e termoformagem, sendo fundido e moldado sem decomposição de suas cadeias carbônicas.

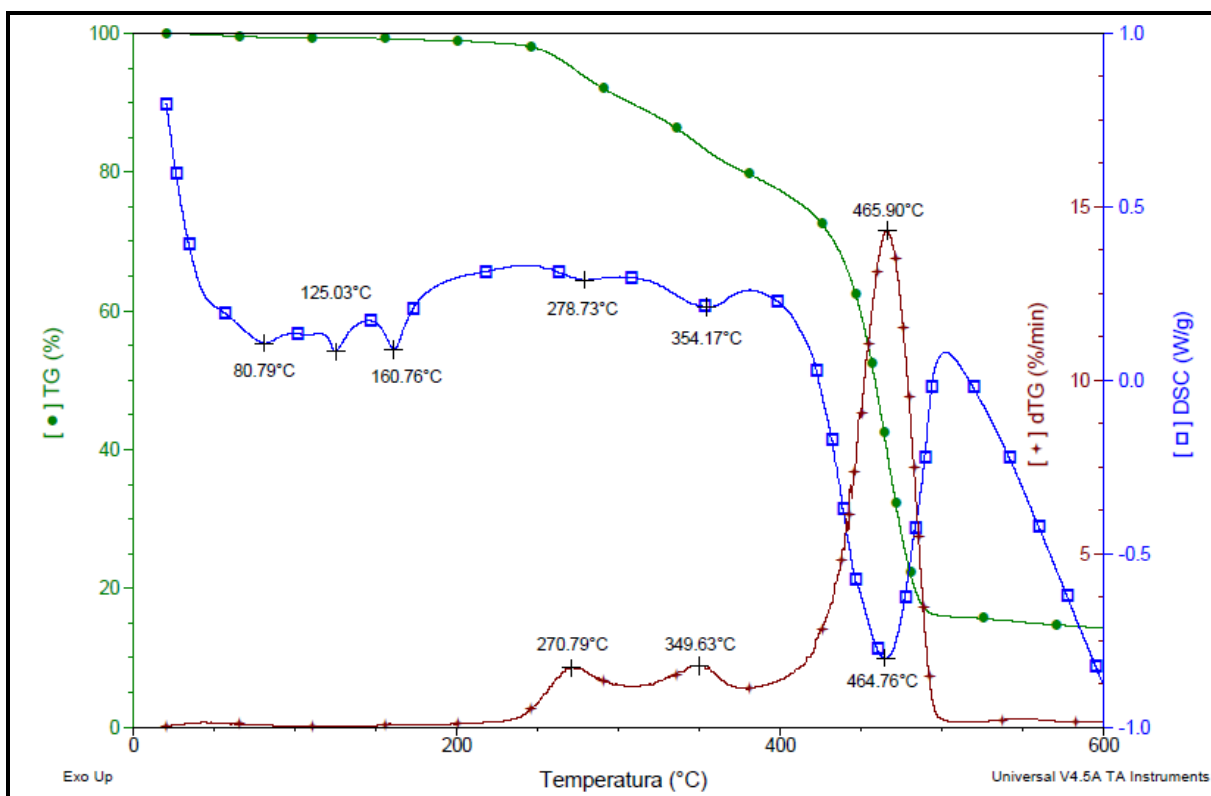


Figura 20: Curvas de TG/DTG e DSC para análise térmica no RPH.

### 5.3.2 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nas fibras naturais

A curva DTG (Figura 21) que relaciona a taxa de variação de massa que ocorre na curva TG, mostra nas fibras de bagaço de cana a presença de 3 picos principais. O primeiro em 56,4 °C refere-se a evaporação gradual da água presente nas fibras naturais analisadas. Após essa perda de massa, observa-se que o bagaço de cana manteve-se praticamente estável até 250°C, mostrando com isso que suporta o processamento por técnicas de extrusão, quando inserido juntamente a matrizes poliméricas na confecção de compósitos [34, 37, 38].

O segundo pico da curva DTG, ocorrido em 295,8 °C é atribuído a decomposição da hemicelulose. Enquanto que o terceiro, visualizado em 352,5 °C representa a decomposição da celulose. As discontinuidades na curva DTG

ocorridas acima de 400 °C são ocasionadas devido a decomposição da lignina das fibras naturais. Este composto começa a se decompor em temperaturas mais baixas, apresentando uma ampla faixa onde sofre degradação lentamente, conforme dados da literatura [34, 37, 38].

Na curva de DSC, conforme Figura 21, é possível observar um pico endotérmico em 66,6 °C referente a perda de umidade da amostra. Os picos em 300,3 °C (exotérmico) e 355,3 °C (endotérmico), representando a decomposição da hemicelulose e da celulose respectivamente. E o pico exotérmico por volta de 395 °C mostrando a degradação da lignina [34, 37].

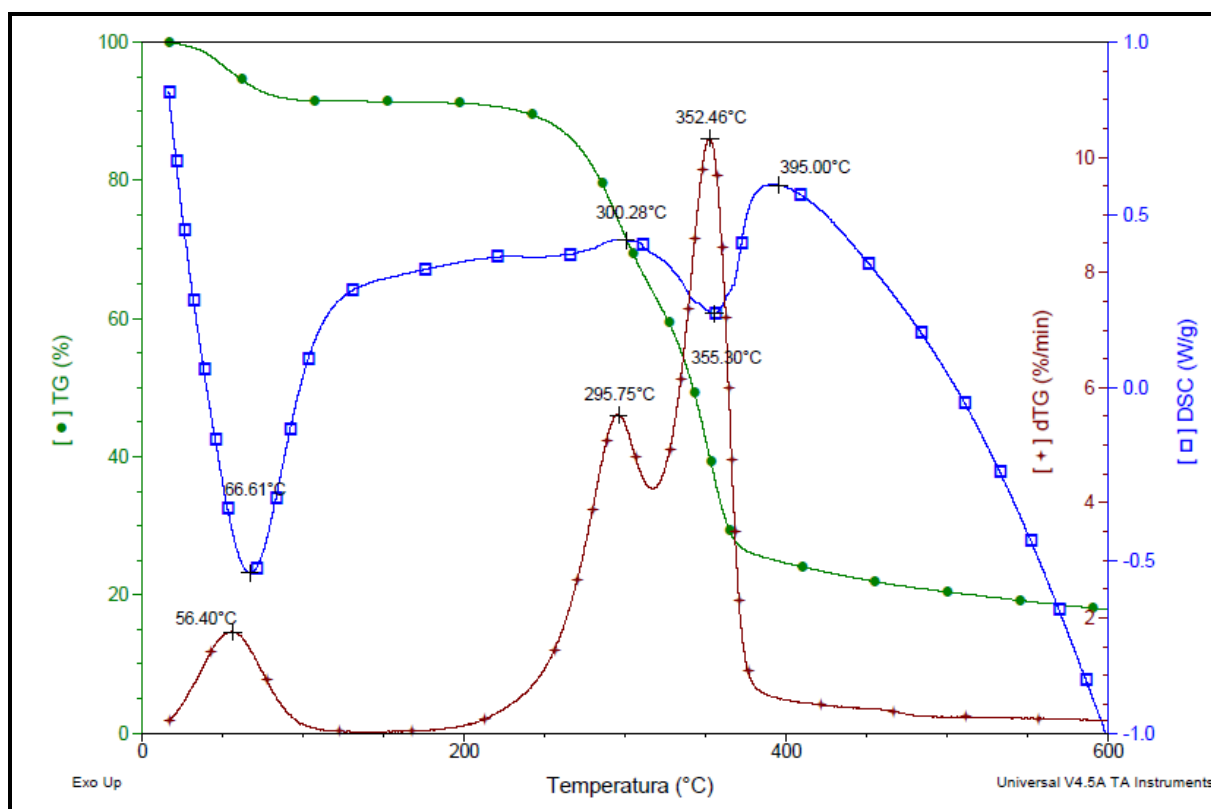


Figura 21: Curvas de TG/DTG e DSC para análise térmica nas fibras naturais.

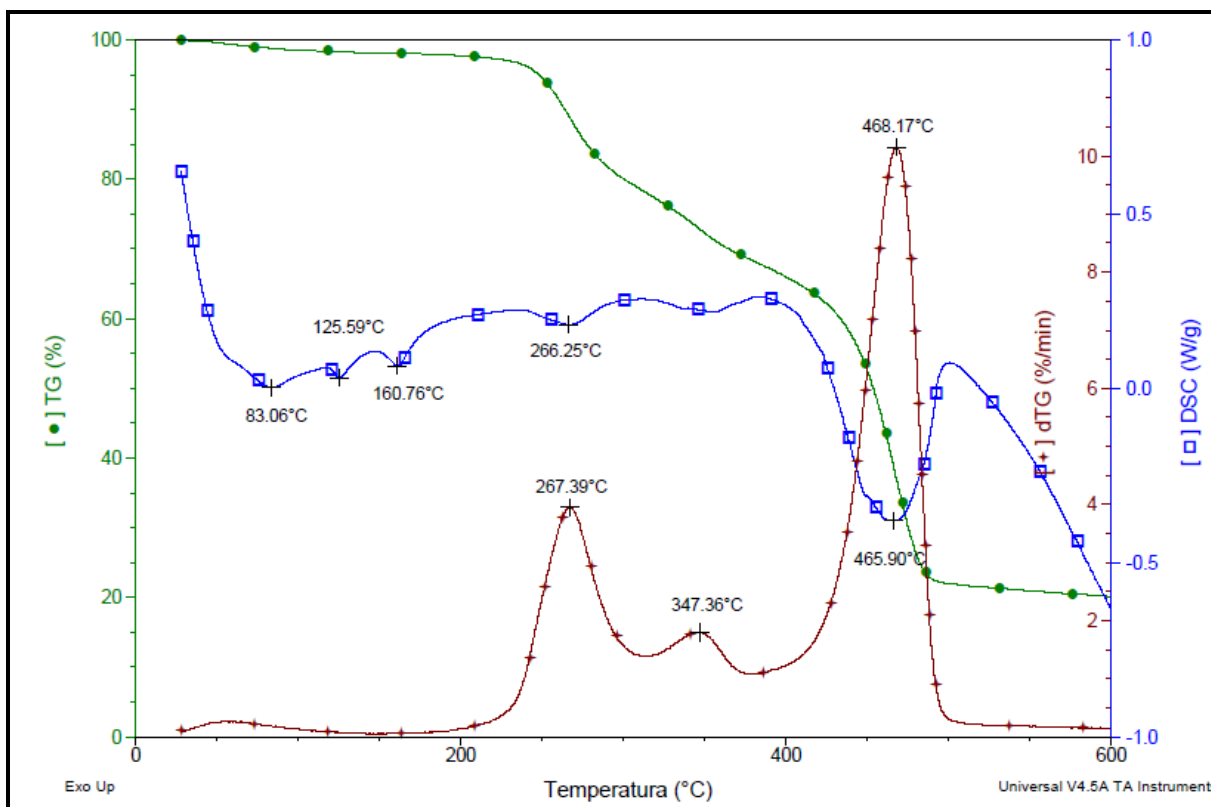
### 5.3.3 - Análise termogravimétrica (TG/DTG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) nos compósitos poliméricos

Para realização das caracterizações térmicas nos compósitos poliméricos, foram utilizadas amostras do ensaio de impacto Izod contendo 30% e 40% em proporção de fibras naturais conformadas com pressão de 5 toneladas. Foram

utilizados apenas os corpos de prova com menores aplicações de pressão, pois nos ensaios mecânicos estes se apresentaram com melhores resultados, sendo portanto descartado nesta análise a utilização de amostras compactadas com 10 toneladas.

A Figura 22 mostra três eventos principais para a curva de DTG. Em 267,4 °C inicia-se a degradação térmica nas cadeias poliméricas e da hemicelulose contida nas fibras de bagaço de cana. Pode-se observar nesta análise que o material não se apresentou tão estável como no RPH puro, perdendo uma quantidade maior de massa assim que começou-se o ensaio. Isso pode ter ocorrido, pois tem-se a mistura de dois componentes, um altamente hidrofóbico (RPH) e outro altamente hidrofílico (fibras naturais), deixa a amostra com pequenas quantidades de umidade retida, sendo eliminadas no pequeno pico visualizado na curva DTG anteriormente a temperatura de 100 °C. Outra importante observação a ser feita do compósito polimérico quando relacionado ao RPH puro, diz respeito a maior quantidade de massa residual restante, apresentando esta amostra perda de massa em torno de 79%. O restante dos resíduos refere-se às cinzas do bagaço de cana, presença de sílica (terra e sujeiras em geral) e pequenas presenças de metais magnéticos (ferro) e não magnéticos (alumínio).

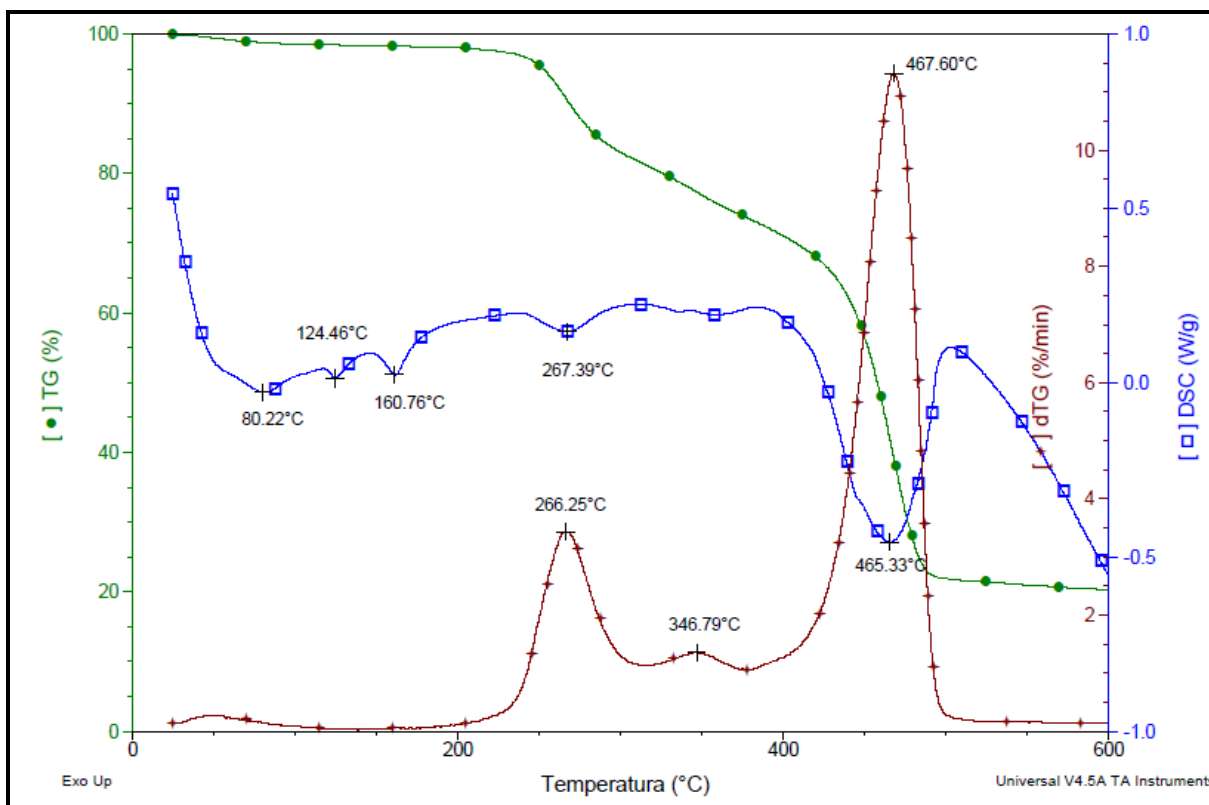
O pico observado na curva DTG em 347,4 °C refere-se a continuidade de decomposição dos polímeros contidos no RPH e a degradação da celulose nas fibras naturais. O evento em 468,2 °C finaliza a degradação das cadeias poliméricas e decompõem-se também a lignina presente nas fibras, conforme dados da literatura [34, 37, 38].



**Figura 22: Curvas de TG/DTG e DSC para análise térmica no composto polimérico contendo 30% de reforço fibroso.**

Semelhantemente aos rejeitos plásticos puros, a curva DSC para os compósitos poliméricos não apresentou diferenças mensuráveis. Aparecem os eventos endotérmicos de fusão das poliolefinas em 125,6 °C e em 160,8 °C, além do início da degradação térmica em 266,5 °C e o térmico em 465,9 °C, demonstrados em picos com absorção de calor.

Com um maior acréscimo de fibras naturais aos compósitos poliméricos, por exemplo, com 40% (Figura 23), não foi possível observar eventos térmicos que mostrassem diferenças em relação a análise térmica feita para os materiais contendo 30% de reforço. Tanto as curvas de TG/DTG, como as curvas de DSC, foram muito semelhantes, isto é, com variação muito pequena em cada análise (TG, DTG e DSC), o que é possível verificar apenas comparando cada concentração num mesmo gráfico.



**Figura 23: Curvas de TG/DTG e DSC para análise térmica no composto polimérico contendo 40% de reforço fibroso.**

#### 5.3.4 - Comparação das análises térmicas (TG e DSC) para o RPH, as fibras naturais e os compostos poliméricos

Plotando as análises térmicas TG e DSC, de todas as amostras (fibra pura, RPH puro e concentrações de 30 e 40%) apresentadas na figura 24, visualiza-se melhor as diferenças entre cada material analisado. Com relação a estabilidade térmica do RPH, das fibras de bagaço de cana e dos compostos poliméricos com 30 e 40% de carga fibrosa, demonstrado por meio das curvas (linhas coloridas contínuas) de TG, foi observado que todos estes materiais mantiveram-se estáveis até aproximadamente 250 °C, eliminando apenas umidade retida. Isso demonstra que essas matérias-primas estão aptas para utilização em processos de extrusão, injeção e termoformagem, os quais utilizam-se temperaturas máximas de processamento por volta de 220°C.

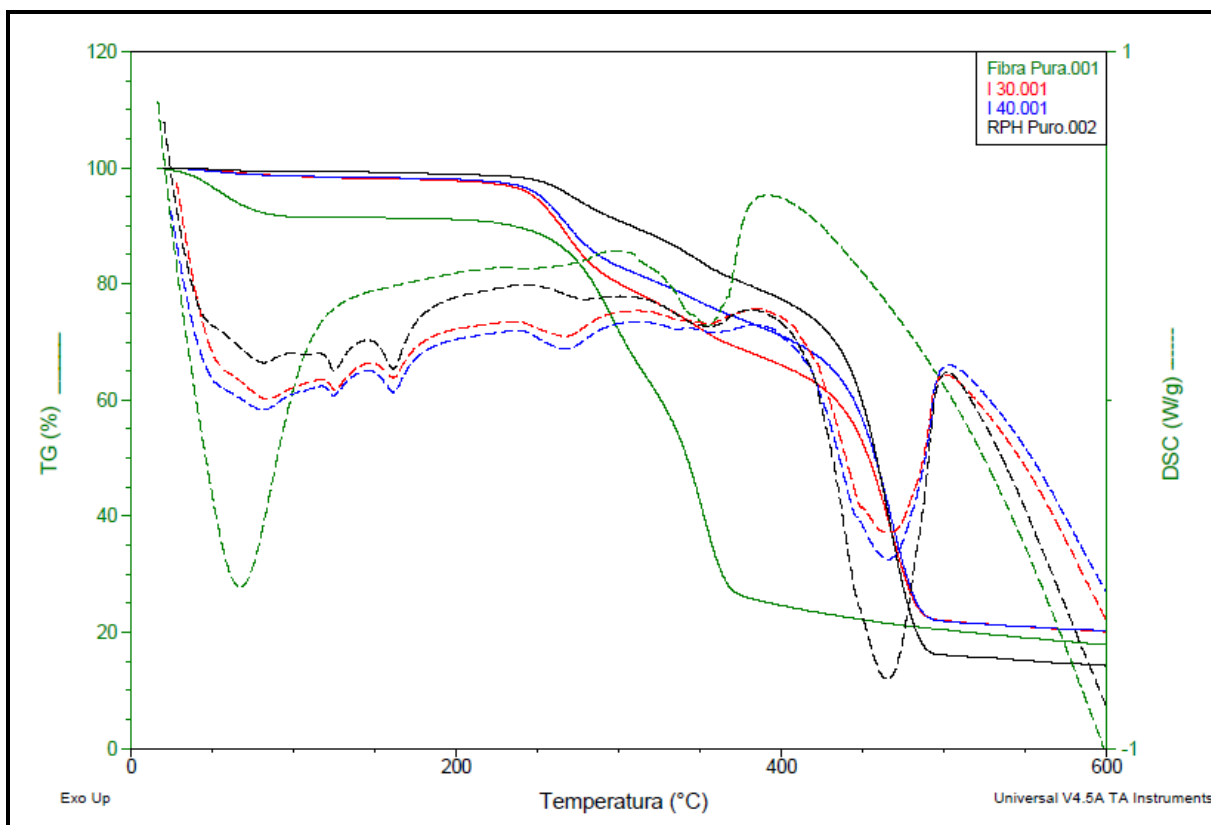
Na Figura 24, as curvas TG (linha contínua) e DSC (linha tracejada) estão apresentadas da seguinte forma: para fibras naturais, linha verde, para o RPH puro,



linha preta, para o compósito com 30%, linha vermelha e para 40 %, linha azul. Destaca-se que o RPH puro, perde massa e degrada-se com maior lentidão, melhor observado na faixa de temperatura de 250 °C a 450 °C. Ao final de sua decomposição a quantidade de massa residual formada também é menor que nos compósitos poliméricos.

Apesar de uma mínima diferença até a faixa de 250 °C, observa-se que o compósito contendo maiores proporções de fibras naturais perde menos massa e degrada-se mais lentamente que a amostra compósita com menor quantidade de carga. Esta interpretação pode ser melhor visualizada na faixa abrangente de 250 °C até 450 °C. Esses dados estão de acordo com a literatura, que mostram que componentes das fibras naturais, com maior resistência ao calor e conseqüentemente a decomposição, a celulose e a lignina podem estar auxiliando a maior resistência térmica presente no compósito polimérico com maiores proporções destas cargas naturais <sup>[37, 38]</sup>. Acima de 450 °C, as curvas para estes materiais se equivalem e os dois chegam ao final com praticamente a mesma perda de massa.

Observando as curvas do DSC (linhas tracejadas), vemos que os eventos endotérmicos de transições vítreas de segunda ordem, transições de fase e decomposições térmicas, apresentam-se no RPH e nos compósitos poliméricos em regiões com faixas de temperaturas equivalentes em curvas que se assemelham.



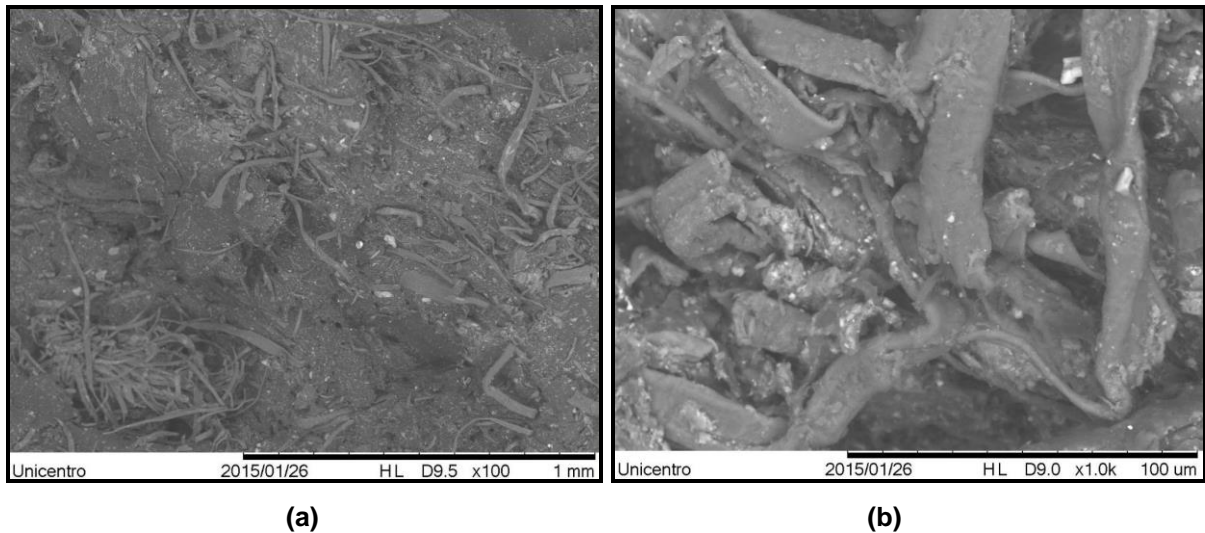
**Figura 24: Comparação das análises térmicas de TG (linhas contínuas) e de DSC (linhas tracejadas) para as fibras naturais, o RPH e os compósitos poliméricos.**

### 5.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nos rejeitos plásticos

A Figura 25 (a) mostra a micrografia da superfície de fratura do ensaio mecânico de impacto izod realizado no RPH. A presença de cavidades é visível, e os microvazios observados podem restringir algumas propriedades mecânicas e físicas do rejeito. Os termoplásticos, termorrígidos e elastômeros que não fundiram-se, ficam presentes na amostra provavelmente como cargas particuladas e a aderência com as misturas poliméricas que sofreram fusão praticamente não acontece.

A presença de fibras celulósicas que não se desagregaram no equipamento hidrapulper também pode ser observada, ficando este rejeito com características de um material compósito mesmo sem a inserção das fibras de bagaço de cana. Dessa forma, as imagens indicam a necessidade de inserção de cargas de reforço, agentes de acoplamento ou nucleantes, juntamente com o RPH, para melhorar a adesão interfacial <sup>[39,40]</sup>.

Na micrografia com maior ampliação, mostrada na figura 25 (b), visualiza-se melhor os vazios formados entre os polímeros que atingiram a fusão e os que não fundiram-se e ficaram contidos na amostra como materiais particulados, em pontos mais brancos nas imagens.

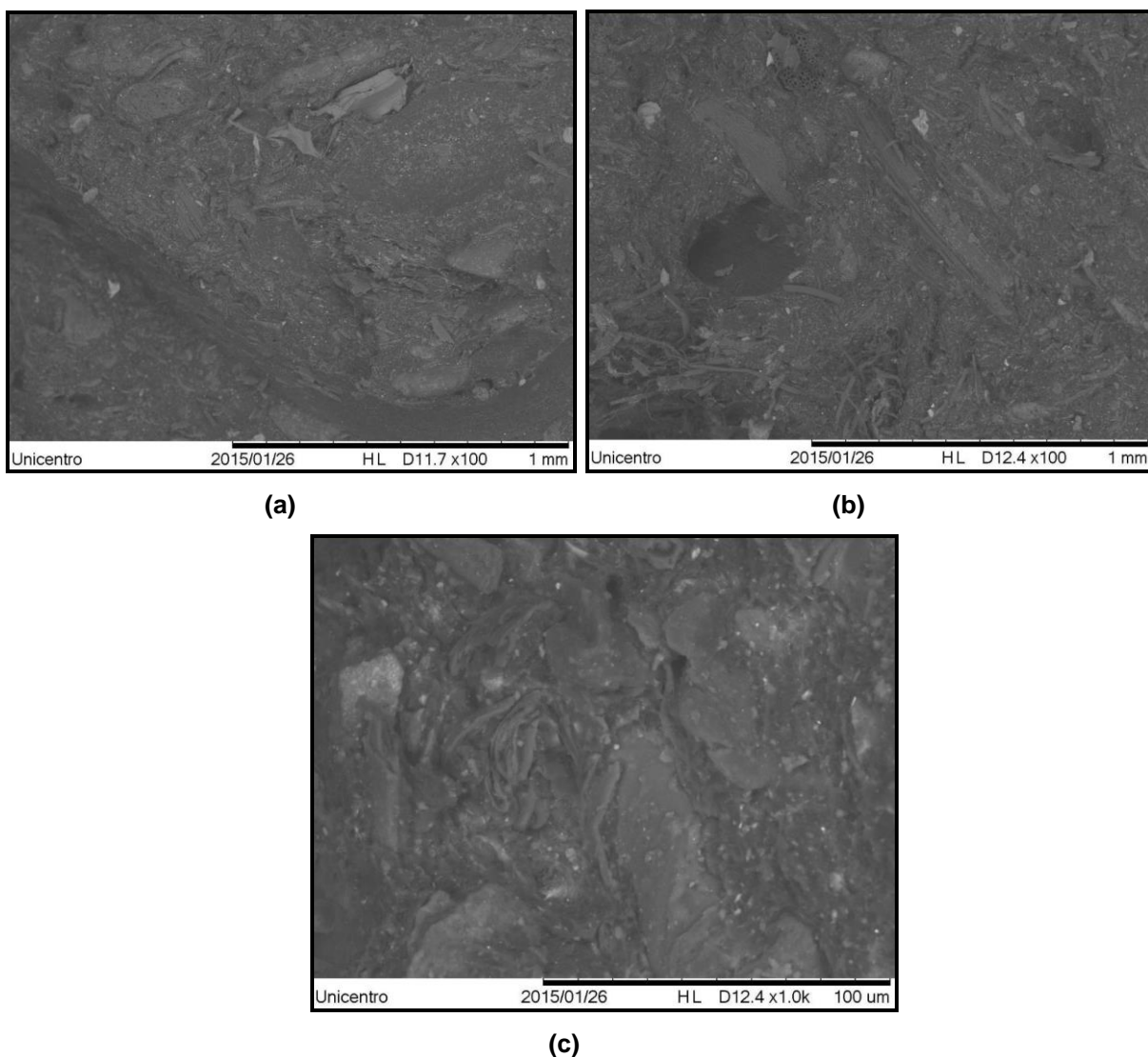


**Figura 25 (a):** Microscopia eletrônica de varredura do RPH, em uma amostra fraturada no ensaio mecânico de impacto IZOD, ampliada 100 vezes. **(b)** Microscopia eletrônica de varredura do RPH, em uma amostra fraturada no ensaio mecânico de impacto IZOD, ampliada 1000 vezes.

#### 5.3.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nos compósitos poliméricos

Para realização das análises morfológicas nos compósitos poliméricos, utilizou-se também amostras fraturadas do ensaio de impacto Izod contendo 30 e 40% em proporção de fibras naturais com aplicação de pressão de 5 toneladas.

Na Figura 26 (a) e (b) dos compósitos poliméricos contendo 30 e 40% de fibras naturais respectivamente, quando relacionamos as micrografias obtidas as do RPH puro, observamos que a incorporação destas cargas de reforço preencheu melhor as porosidades no material, tornando o interior da amostra mais homogênea.



**Figura 26 (a):** Microscopia eletrônica de varredura em uma amostra fraturada no ensaio mecânico de impacto IZOD para o compósito polimérico contendo 30% de reforço fibroso. **(b)** Microscopia eletrônica de varredura em uma amostra fraturada no ensaio mecânico de impacto IZOD para o compósito polimérico contendo 40% de reforço fibroso. **(c)** Microscopia eletrônica de varredura em uma amostra fraturada no ensaio mecânico de impacto IZOD para o compósito polimérico contendo 40% de reforço fibroso, ampliada 1000 vezes.

Apesar das fibras naturais terem preenchido vazios no RPH, a presença de polímeros de alta fusão na forma de particulados e as diferentes propriedades entre a matriz polimérica e estes reforços ainda ocasiona porosidade no compósito polimérico, conforme visualizado na figura 26 (c) melhor ampliada e com quantidade de 40% de reforço fibroso. Esta falta de adesão interfacial no compósito polimérico, ainda mais dificultada pela presença de plásticos com diferentes propriedades,

demonstra a necessidade de modificação superficial de algum componente envolvido ou a inserção de aditivos que promovam a interação entre as fases dispersas.

## 5.4 - Propriedades mecânicas e físicas

### 5.4.1 - Ensaio mecânicos nos rejeitos plásticos

A Tabela 5 apresenta os resultados encontrados nas cinco medidas realizadas para cada ensaio mecânico no RPH, bem como a média final.

**Tabela 5: Valores obtidos nos ensaios mecânicos do RPH, média e desvio padrão.**

<b>Ensaio</b> <b>Mecânico</b>	<b>Ordem dos ensaios</b>					<b>Valores médios / desvio padrão</b>
	<b>1º</b>	<b>2º</b>	<b>3º</b>	<b>4º</b>	<b>5º</b>	
<b>Dureza Shore D</b> <b>(escala de 0 a 100)</b>	41,1	41,7	42,4	40,9	40,7	41,4 ± 0,7
<b>Resistência a Flexão (MPa)</b>	18,2	18,8	18,3	18,8	18,9	18,6 ± 0,3
<b>Resistência a Tração (MPa)</b>	10,2	9,8	9,4	9,2	9,3	9,6 ± 0,4
<b>Resistência ao Impacto Izod (J/m)</b>	74,2	74,6	74,3	70,5	75,9	73,9 ± 2,0
<b>Resistência a compressão (MPa)</b>	27,5	27,0	27,6	29,3	27,2	27,7 ± 0,9

Ao ser incorporado como matriz polimérica em compósitos, o RPH vem a substituir polímeros de engenharia, como por exemplo as poliolefinas, que são atualmente os termoplásticos mais utilizados na fabricação desses materiais. A Tabela 6 mostra um comparativo das propriedades mecânicas destes rejeitos e de

polímeros comumente empregados em compósitos poliméricos, comparando os dados deste trabalho com os da literatura.

**Tabela 6: Resultados comparativos das propriedades mecânicas do RPH e de termoplásticos mais utilizados na produção de compósitos.**

<b>Matriz Polimérica</b>	<b>Dureza Shore D (0 a 100)</b>	<b>Flexão (MPa)</b>	<b>Tração (MPa)</b>	<b>Impacto Izod (J/m)</b>
<b>RPH</b>	41,4 ± 0,7	18,6 ± 0,3	9,6 ± 0,4	73,9 ± 2,0
<b>PEAD</b>	62,0 ± 0,79 <sup>[41]</sup>	18,99 ± 0,45 <sup>[41]</sup>	20,73 ± 0,44 <sup>[41]</sup>	-----
<b>Reciclado</b>	-----	≅ 20,5 <sup>[4]</sup>	≅ 21,0 <sup>[4]</sup>	≅ 46,5 <sup>[4]</sup>
	64,0 <sup>[42]</sup>	24,87 <sup>[42]</sup>	25,66 <sup>[42]</sup>	33,9 <sup>[42]</sup>
<b>PEAD</b>	62,9 ± 0,55 <sup>[41]</sup>	-----	24,53 ± 0,12 <sup>[41]</sup>	-----
<b>Virgem</b>	65,0 <sup>[42]</sup>	24,87 <sup>[42]</sup>	24,73 <sup>[42]</sup>	38,34 <sup>[42]</sup>
	-----	19,76 ± 0,39 <sup>[44]</sup>	18,9 ± 0,2 <sup>[44]</sup>	-----
<b>PP</b>	68,2 ± 0,57 <sup>[41]</sup>	41,74 ± 0,49 <sup>[41]</sup>	28,96 ± 0,67 <sup>[41]</sup>	-----
<b>Reciclado</b>	-----	-----	22,78 ± 1,14 <sup>[43]</sup>	26,25 ± 4,5 <sup>[43]</sup>
	-----	18,2 <sup>[47]</sup>	16,1 <sup>[47]</sup>	-----
	71,0 ± 0,71 <sup>[41]</sup>	43,48 ± 0,51 <sup>[41]</sup>	30,72 ± 0,45 <sup>[41]</sup>	-----
<b>PP</b>	-----	-----	37,36 ± 1,87 <sup>[43]</sup>	25,05 ± 1,6 <sup>[43]</sup>
<b>Virgem</b>	-----	55,74 <sup>[45]</sup>	34,11 <sup>[45]</sup>	5,68 <sup>[45]</sup>
	-----	-----	23,4 ± 1,3 <sup>[46]</sup>	8,5 <sup>[46]</sup>

Onde: RPH = Rejeito Plástico de Hidrapulper, PEAD = Polietileno de Alta Densidade, PP = Polipropileno.

Nos dados da tabela 6, observa-se que o RPH apresenta propriedades mecânicas inferiores nos ensaios de Dureza Shore D e de tração. Na análise de resistência a flexão, o material demonstrou resultados próximos ao PEAD tanto virgem como reciclado. Os rejeitos plásticos da indústria papelreira apresentam em sua composição misturas de termoplásticos, termorrígidos e elastômeros. Os materiais presentes que alcançam a fusão, misturam-se formando uma matriz polimérica. O restante dos polímeros encontrados nas amostras que tenham elevadas temperaturas de amolecimento ficaram incorporados apenas como cargas particuladas. A formação de microvazios entre os particulados e a mistura polimérica

restringe propriedades mecânicas que exijam uma maior adesão interfacial do material, conforme observado no ensaio de resistência a tração.

Ao observar os resultados para o ensaio de resistência ao impacto Izod, é possível verificar que o RPH possui resistência superior em relação às poliolefinas, tanto virgens como recicladas. Este aumento de resistência pode estar ocorrendo devido à presença em pequenas quantidades de fibras celulósicas que não sofreram desagregação no processo quando adicionadas ao equipamento hidrapulper, ficando incorporadas aos polímeros auxiliando a absorção da energia de impacto. Com este teste, o rejeito pode ser direcionado, por exemplo, para a fabricação de compósitos poliméricos, em locais onde esta propriedade possa ser mais bem aproveitada, interceptando com maior eficiência a aplicação brusca de resistência mecânica.

#### 5.4.2 - Ensaio físico nos rejeitos plásticos

A Tabela 7, apresenta os resultados encontrados na cinco medidas realizadas no ensaio físico de absorção de umidade, bem como a média final.

**Tabela 7: Ensaio físico de absorção de umidade realizado no RPH.**

<b><i>Amostras</i></b>	<b><i>Massa Inicial (seca) (g)</i></b>	<b><i>Massa Final (úmida) (g)</i></b>	<b><i>Absorção de umidade (%)</i></b>
<b>1.1</b>	12,9467	13,0583	0,86
<b>1.2</b>	12,9768	13,1057	0,99
<b>1.3</b>	12,8730	12,9955	0,95
<b>1.4</b>	12,5732	12,6911	0,94
<b>1.5</b>	12,8536	12,9823	1,00
<b>Valor médio de absorção de umidade (%) = 0,95 ± 0,06</b>			

Para a realização da medição de densidade nos rejeitos plásticos de hidrapulper utilizou-se o método do picnômetro, com gás hélio. O picnômetro a gás determina o volume verdadeiro de sólidos, por variação da pressão de um gás, numa câmara de volume conhecido. Geralmente o gás utilizado é o hélio, por ser leve, inerte e monoatômico. Devido a leveza, os átomos de hélio adquirem maior

velocidade quadrática média, se comparados aos de um gás mais pesado nas mesmas condições, conferindo-lhes grande poder de difusão e permitindo que acessem poros e microestruturas não acessíveis para outros gases <sup>[49]</sup>.

Foram coletadas aleatoriamente 3 amostras em pó do RPH e os resultados de densidade encontrados, seguem conforme Tabela 8.

**Tabela 8: Ensaio de densidade nas amostras em pó de RPH (método do picnômetro).**

<b><i>Amostras</i></b>	<b><i>Massa da amostra em pó (g)</i></b>	<b><i>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</i></b>
<b>1.1</b>	0,0325	0,953
<b>1.2</b>	0,1508	0,975
<b>1.3</b>	0,0608	1,074
<b>Média da densidade (g/cm<sup>3</sup>) = 1,00 ± 0,06</b>		

Os resultados foram bem distintos nos 3 ensaios realizados. Isto se deve ao fato, de que na composição do RPH, encontram-se vários polímeros com densidades diferentes. Dependendo da região onde é coletada a amostra, polímeros com baixas densidades podem se sobressair como o polipropileno e o polietileno. Isto explica as baixas densidades encontradas nas amostras 1.1 e 1.2.

Na amostra 1.3 verificou-se que a densidade do RHP aumentou, sendo provavelmente coletado material com presença de polímeros com alta densidade, como é o caso do Politereftalato de Etileno (PET), Policloreto de Vinila (PVC), Poliestireno (PS), Policarbonato (PC), Poliamida (PA), elastômeros, entre outros.

Fazendo um comparativo, com os dados da literatura, do RPH e dos principais polímeros utilizados na fabricação de compósitos poliméricos, a Tabela 9 mostra as propriedades físicas de absorção de umidade e densidade destes materiais.



Tabela 9: Propriedades físicas do RPH em comparação com polímeros utilizados atualmente na produção de compósitos poliméricos.

<b>Matriz Polimérica</b>	<b>Absorção de Umidade (%)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>RPH</b>	0,95 ± 0,06	1,00 ± 0,06
<b>PEAD</b>	< 0,01 <sup>[51]</sup>	0,94 - 0,98 <sup>[50, 51]</sup>
<b>PP</b>	< 0,03 <sup>[52, 53]</sup>	0,90 - 0,91 <sup>[50, 53]</sup>

Onde: RPH = Rejeito Plástico de Hidrapulper, PEAD = Polietileno de Alta Densidade, PP = Polipropileno.

Observa-se que o RPH absorve maior quantidade de umidade quando comparado ao polietileno e ao polipropileno. Isso se deve ao fato de que neste rejeito, há a incorporação de pequenas quantidades de resíduos celulósicos que ficaram impregnadas a superfície plástica no processo de desagregação do papel. A presença destas fibras e de impurezas em geral que se misturam ao material como um todo, faz com que ocorra uma maior retenção de umidade, visto que termoplásticos puros apresentam características altamente hidrofóbicas.

Com relação a densidade, os rejeitos plásticos apresentam-se mais densos que as poliolefinas. A presença em menores proporções de termoplásticos com elevadas massas, termorrígidos e elastômeros (borrachas), faz com que a densidade final aumente, ficando próxima a densidade da água.

#### 5.4.3 - Ensaios mecânicos e físicos nos compósitos poliméricos

Através dos dados agrupados na Tabela 10 para o RPH e para os compósitos poliméricos preparados seguindo-se o planejamento fatorial, visualiza-se os resultados encontrados nos ensaios mecânicos e físicos.

Tabela 10: Propriedades mecânicas e físicas do RPH e dos compósitos poliméricos com seus respectivos desvios padrões.

<b>Propriedades</b>	<b>RPH</b>	<b>Compósito 1</b>	<b>Compósito 2</b>	<b>Compósito 3</b>	<b>Compósito 4</b>
	<b>(Puro)</b>	<b>70% RPH / 30% FBC 5 toneladas</b>	<b>60% RPH / 40% FBC 5 toneladas</b>	<b>70% RPH / 30% FBC 10 toneladas</b>	<b>60% RPH / 40% FBC 10 toneladas</b>
<b>Dureza (Shore D) (escala de 0 a 100)</b>	41,4 ± 0,7	51,9 ± 2,8	52,2 ± 1,6	51,5 ± 1,3	48,1 ± 1,3
<b>Resistência a Flexão (MPa)</b>	18,6 ± 0,3	16,9 ± 0,6	18,1 ± 0,4	15,6 ± 0,7	14,3 ± 0,5
<b>Resistência a Tração (MPa)</b>	9,6 ± 0,4	7,5 ± 0,3	7,6 ± 0,7	7,5 ± 0,4	7,9 ± 0,8
<b>Resistência ao Impacto Izod (J/m)</b>	73,9 ± 2,0	45,6 ± 1,5	57,5 ± 4,0	50,5 ± 4,7	58,0 ± 2,7
<b>Resistência a compressão (MPa)</b>	27,7 ± 0,9	11,9 ± 0,8	13,9 ± 0,5	8,9 ± 1,2	10,3 ± 1,8
<b>Absorção de umidade (%)</b>	0,9 ± 0,06	1,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,9 ± 0,1	2,4 ± 0,2
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,0 ± 0,06	1,22 ± 0,008	1,19 ± 0,004	1,20 ± 0,005	1,18 ± 0,004

Onde: RPH = Rejeito Plástico de Hidrapulper, FBC = Fibra de Bagaço de Cana

Através dos dados da Tabela 10, criaram-se gráficos demonstrativos nas Figuras 27 a 33, para que fosse possível uma melhor visualização dos resultados encontrados em cada ensaio, facilitando uma interpretação do planejamento fatorial.

O gráfico da Figura 27 mostra equivalência no ensaios de dureza tanto nos compósitos contendo 30% (linha azul) e 40% (linha vermelha) de fibras naturais de bagaço de cana, com aplicação de 5 toneladas de pressão. Observa-se também que em ambas as misturas compósitas uma maior pressão aplicada sobre as amostras interferiu negativamente nos resultados.

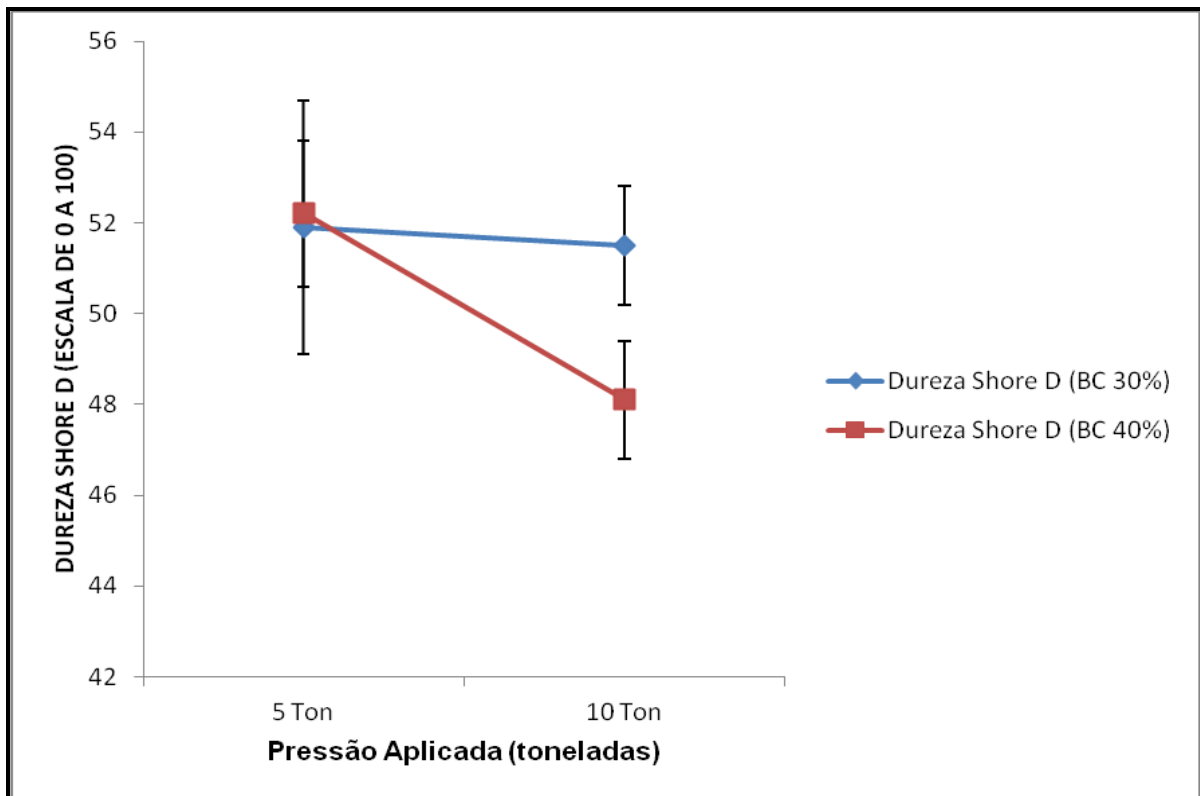


Figura 27: Gráfico demonstrativo dos resultados de dureza shore D.

Observa-se através do gráfico da Figura 28, que os compósitos poliméricos confeccionados com maiores proporções de fibras naturais (linha vermelha) apresentaram maior resistência mecânica no ensaio de flexão. Podemos notar também que o aumento de pressão, com maior compactação dos materiais não melhorou as propriedades estruturais neste ensaio.

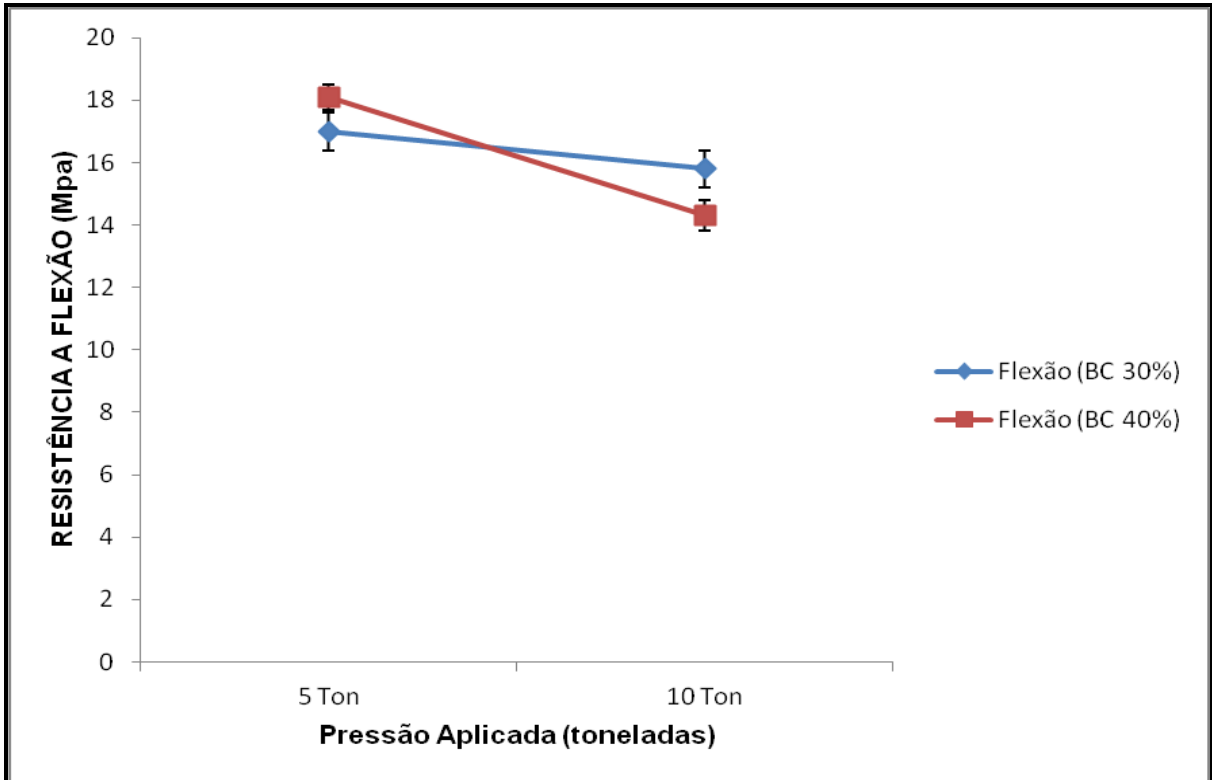


Figura 28: Gráfico demonstrativo dos resultados de resistência a flexão.

No ensaio mecânico de tração (Figura 29), pode-se ver que o fator proporção de fibras naturais não melhorou as propriedades estruturais dos compósitos poliméricos. Em pressões maiores, houve melhoria na resistência do material, porém não de forma significativa que justificasse dobrar a força aplicada sobre os corpos de prova.

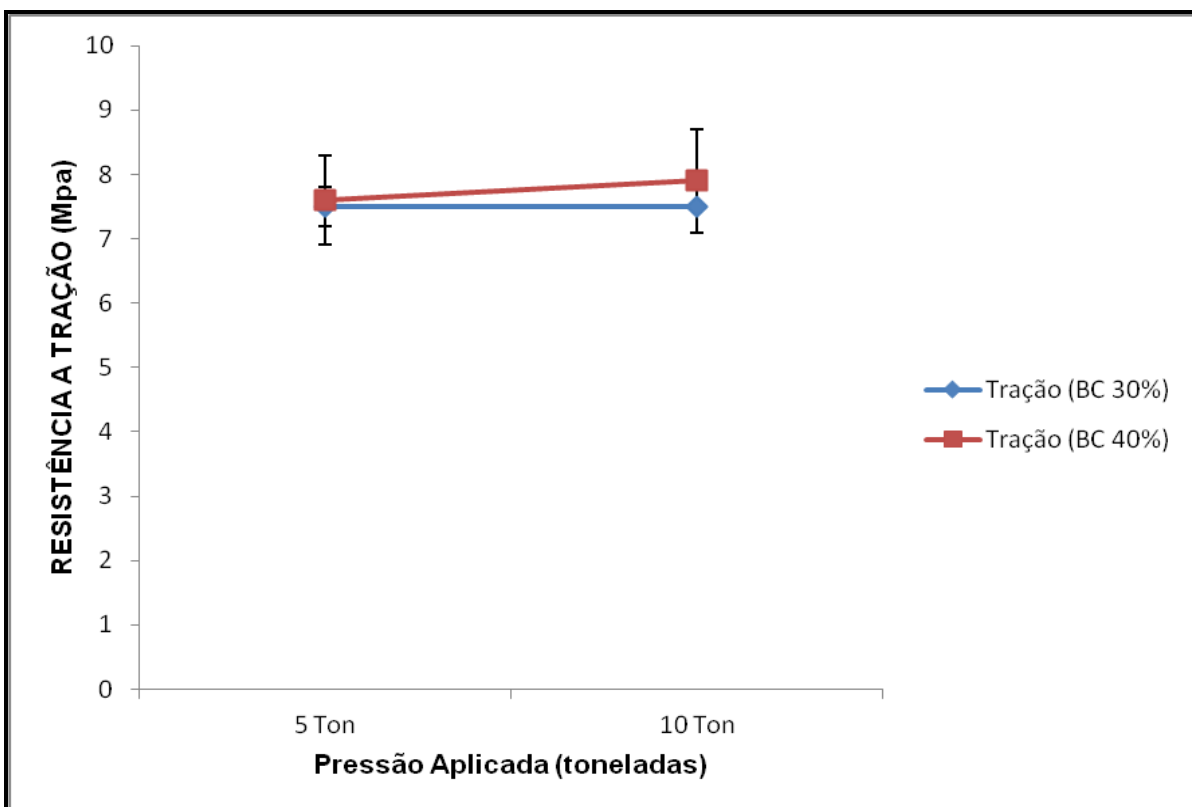


Figura 29: Gráfico demonstrativo dos resultados de resistência a tração.

O gráfico da Figura 30 mostra que maiores quantidades de carga orgânica (linha vermelha) como reforço nos compósitos poliméricos, fez aumentar significativamente a resistência ao impacto das amostras. A pressão aplicada neste ensaio não se mostrou significativa, pois em ambas as medidas contendo 40% em fibras naturais, os resultados praticamente se equivaleram.

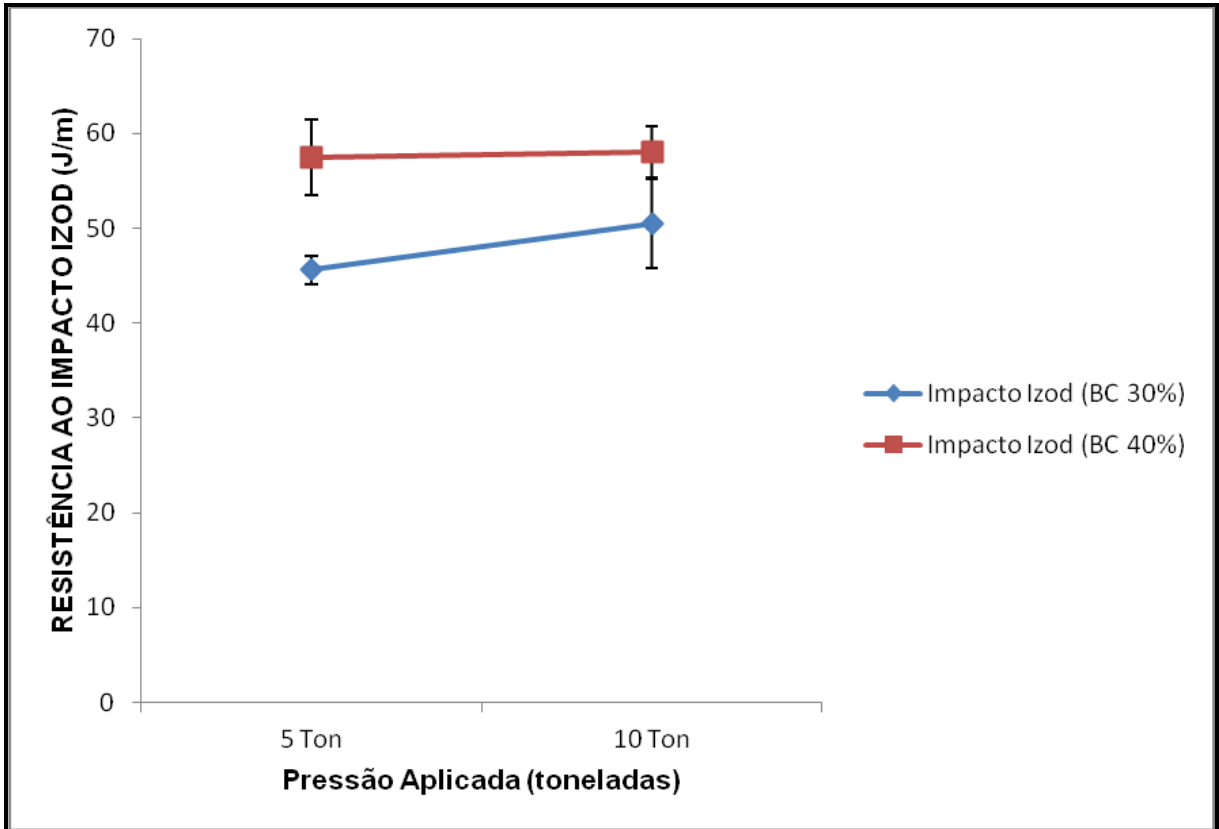


Figura 30: Gráfico demonstrativo dos resultados de resistência ao impacto Izod.

No ensaio mecânico de compressão (Figura 31), uma maior pressão aplicada sobre os corpos de prova não melhorou as propriedades estruturais dos compósitos poliméricos. Com quantidades maiores de cargas reforçantes (linha vermelha), observou-se o material com maior resistência mecânica.

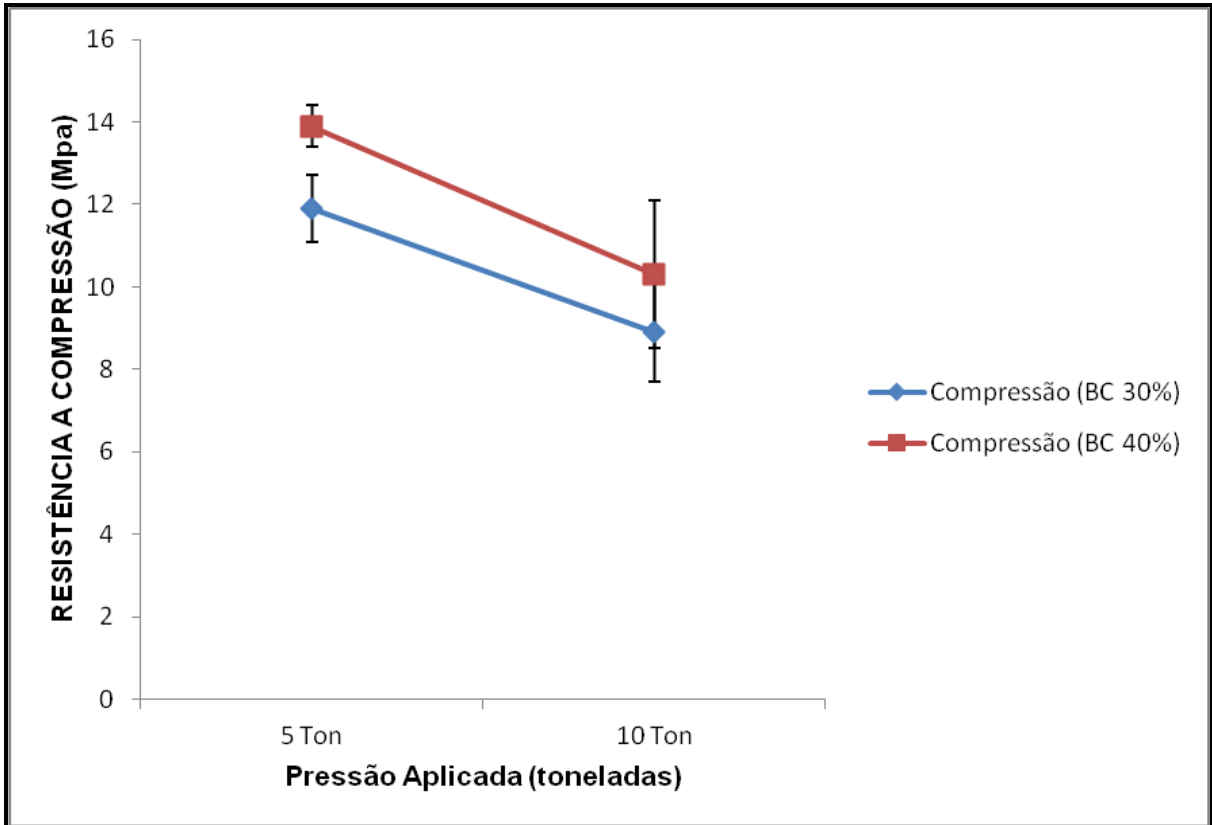


Figura 31: Gráfico demonstrativo dos resultados de resistência a compressão.

O ensaio físico de absorção de umidade (Figura 32) demonstra que uma maior inserção de fibras naturais aos compósitos poliméricos (linha vermelha) fez a umidade aumentar. Da mesma forma aumentando-se a pressão aplicada para 10 toneladas fez com que a retenção de água nas amostras também fosse maior.

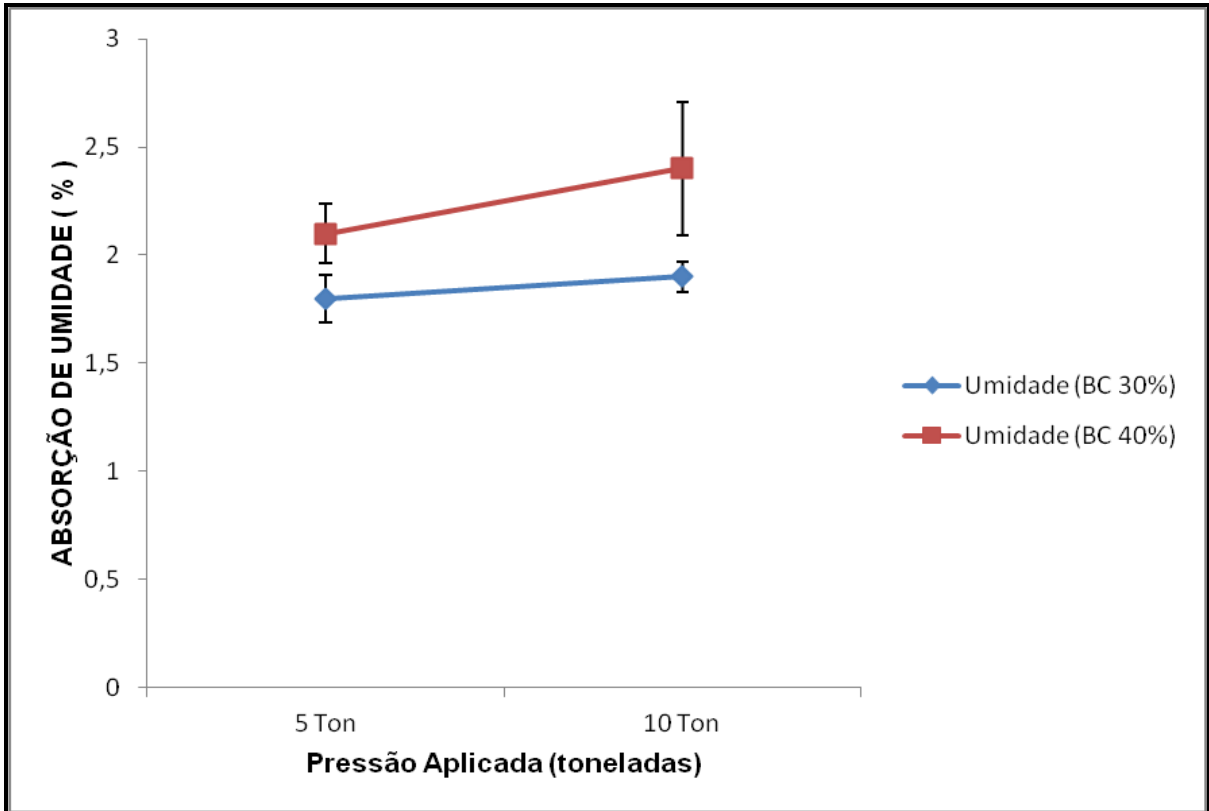


Figura 32: Gráfico demonstrativo dos resultados de absorção de umidade.

Devido a baixa densidade apresentada pelas fibras de bagaço de cana puras, em torno de  $0,5 \text{ g/cm}^3$ , uma maior incorporação deste reforço (linha vermelha) fez esta propriedade física diminuir nos compósitos poliméricos, conforme mostra o gráfico da Figura 33. A aplicação de maiores pressões sobre as amostras também reduziu a densidade do material, porém não significativamente.



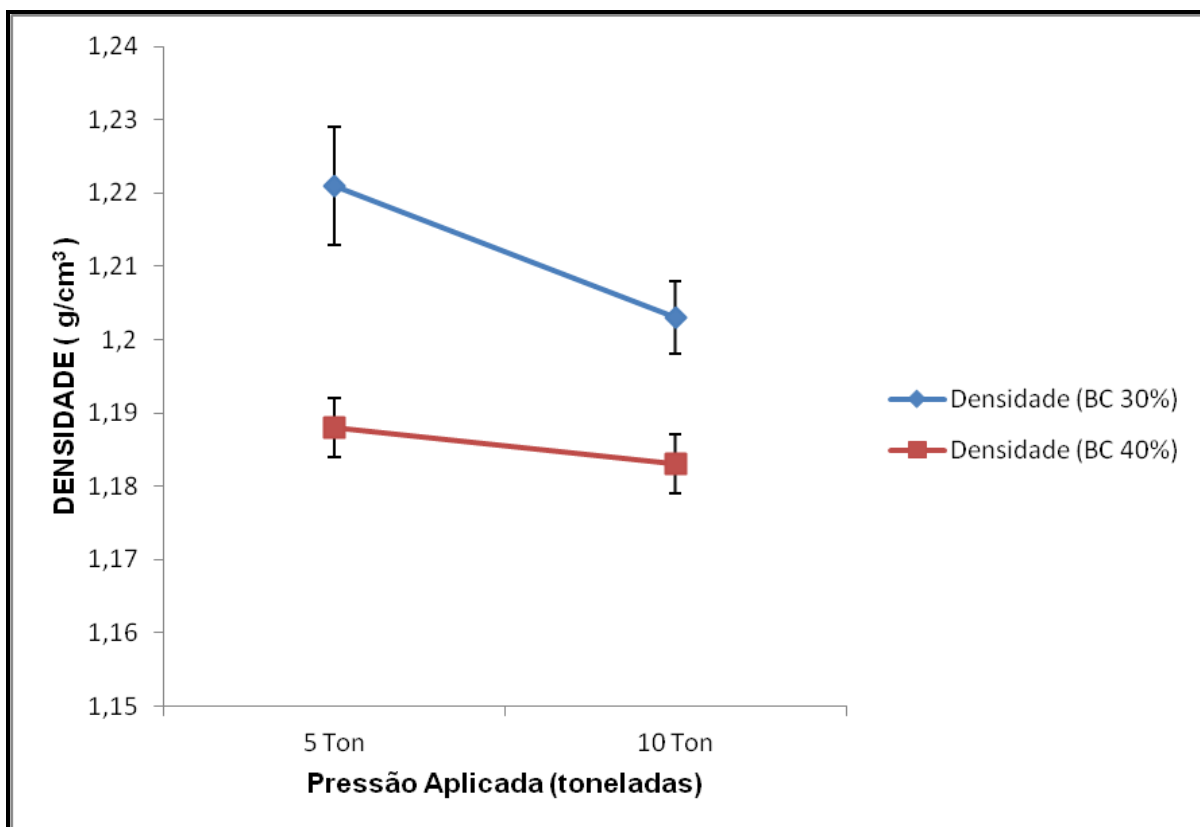


Figura 33: Gráfico demonstrativo dos resultados de densidade.

Com os ensaios realizados nos rejeitos plásticos puros e nos compósitos poliméricos, é possível verificar que a inserção de fibras de bagaço de cana como cargas de reforço, apesar de visualmente apresentar boa estrutura, diminuiu a resistência mecânica na maioria dos testes, aumentou a absorção de umidade e a densidade dos compósitos formados. Estes resíduos fibrosos inseridos nos rejeitos plásticos, deixaram o material com maior dureza e tiveram resultado equiparado na resistência a flexão. Mesmo que as fibras naturais consigam preencher os vazios formados pelo RPH, conforme demonstrado no MEV, a falta de adesão entre materiais hidrofóbicos e hidrofílicos, dificulta a interação na interface matriz/reforço. Estudos com a incorporação de aditivos nucleantes e de acoplamento ou tratamentos químicos nos materiais inicialmente usados, se mostra necessário em futuros estudos.

Constatou-se no planejamento fatorial, que em praticamente todos os ensaios realizados, a aplicação de pressões de 10 toneladas sobre os corpos de prova, mostrou-se ineficiente. A hipótese levantada que uma maior compactação do material poderia eliminar os pequenos vazios formados e aumentar a interação entre

as fases dispersas pode ser descartada. Em pressões superiores as fibras naturais deslocam-se de sua região de interface diminuindo a interação anteriormente criada com a matriz polimérica. Formam-se trincas em novas regiões da amostra com o excesso de prensagem, diminuindo na maioria dos casos a resistência dos materiais formulados. Por outro lado, vale ressaltar que este resultado encontrado é de grande valia, pois processos industriais futuros não necessitariam de elevadas aplicações de pressão sobre o produto, diminuindo com isso custos de fabricação dos equipamentos e de manufaturamento.

Ao analisar-se o fator da incorporação de fibras naturais aos compósitos poliméricos, os melhores resultados estruturais foram encontrados com a inclusão de maiores proporções de cargas fibrosas ao material. Outra vantagem apresentada com maior acréscimo de fibras foi à diminuição na densidade. Este resultado era esperado, pois o bagaço de cana de açúcar é leve e com uma maior quantidade incorporada ao RPH, faz com que a densidade final da amostra compósita diminua.

Devido ao fato de fibras naturais serem materiais que apresentam grande higroscopicidade, aumentando sua inserção conseqüentemente a absorção de umidade tende a crescer também. Para o ensaio com 40 % de fibra e 5 toneladas de pressão, o qual foi obtido o resultado mais expressivo na maioria dos testes, houve um acréscimo de 0,3% quando comparada ao ensaio 1 com menor proporção de fibras naturais.

Levando-se em conta que o ensaio com maiores proporções de fibras naturais e menor aplicação de pressão foi o melhor experimento, elaborou-se um quadro comparativo com trabalhos afins realizados na literatura, conforme demonstrado na Tabela 11.

Tabela 11: Comparação dos melhores resultados encontrados entre o presente estudo e trabalhos afins encontrados na literatura. O termo NA em alguns quadros indica que a referência não apresenta este dado.

<i>Trabalhos</i>	<i>Tração (MPa)</i>	<i>Flexão (MPa)</i>	<i>Impacto Izod (J/m)</i>	<i>Compressão (MPa)</i>
<b>60 % RHP / 40 % FBC (Trabalho do Mestrado)</b>	7,6 ± 0,7	18,1 ± 0,4	57,5 ± 4,0	13,9 ± 0,5
<b>1 - 80 % Resina Epóxi / 15 % FBC / 5% Fibra de vidro <sup>[8]</sup></b>	4,69	3,96 ± 0,16	24,01 ± 0,28	9,60
<b>2 - 80 % PEAD virgem / 20 % fibra de sisal <sup>[17]</sup></b>	22,71 ± 0,10	35,27 ± 1,02	65,5 ± 2,37	NA
<b>2 - 80 % PP virgem / 20 % fibra de sisal <sup>[17]</sup></b>	28,62 ± 0,13	49,74 ± 1,39	34,60 ± 2,56	NA
<b>3 - 50 % PEAD reciclado / 50 % palha de trigo <sup>[54]</sup></b>	8,11 ± 1,44	13,16 ± 1,64	47,37 ± 6,42	NA
<b>3 - 50 % PP reciclado / 50 % palha de trigo <sup>[54]</sup></b>	6,42 ± 1,11	17,76 ± 1,06	11,06 ± 1,50	NA
<b>4 - 90 % PEAD reciclado / 10 % fibra de bananeira <sup>[55]</sup></b>	20,4 ± 0,3	NA	45,2 ± 1,9	NA
<b>5 - 90 % PEAD reciclado / 10 % fibra de sisal <sup>[4]</sup></b>	21,2	25,3	62,0	NA
<b>6 - 50 % PSAI / 50 % fibra da folha do abacaxi <sup>[56]</sup></b>	22,64 ± 1,25	31,66 ± 3,25	24,39 ± 1,34	NA

Onde: RPH = Rejeito Plástico de Hidrapulper, FBC = Fibra de Bagaço de Cana, PEAD = Polietileno de Alta Densidade, PP = Polipropileno, PSAI = Poliestireno de Alto Impacto.

Com os dados comparativos da tabela 11, verificou-se que o compósito polimérico formulado neste estudo, apresentou boa característica estrutural, com excelentes resultados principalmente na resistência ao impacto Izod, quando comparado a outros trabalhos científicos onde utilizaram-se fibras naturais e termoplásticos virgens ou reciclados em diversas misturas. É importante destacar que nos ensaios mecânicos de flexão e tração, o compósito apresentou valores inferiores em algumas comparações e superiores em outras, sendo utilizadas na maioria das publicações apresentadas proporções entre 10 e 20% de cargas de reforço.

## 5.5 - Resultados do planejamento fatorial de dois níveis

Conforme as equações apresentadas no item 4,3, foram calculados os efeitos principais e de interação, seus respectivos erros e sua significância para os ensaios mecânicos e físicos realizados de acordo com o planejamento fatorial implementado, são apresentadas a seguir.

Através dos resultados no ensaio de dureza Shore D (Tabela 12) e de flexão (Tabela 13), verificou-se que a proporção de fibras utilizada não se apresentou como um fator significativo. Apesar disso, observou-se, principalmente no teste de flexão, que quando acrescentamos maiores quantidades de reforço fibroso com menores aplicações de pressão, conseguimos um ganho na resistência a tensão. Percebemos também que a maior aplicação de pressão sobre a amostra, fez diminuir a dureza do compósito em 2,24% e a resistência a flexão em 2,60%, o que mostrou ser exagerado nesses ensaios a aplicação de pressões superiores a 5 toneladas.

**Tabela 12 – Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de dureza Shore D nos compósitos poliméricos.**

<b>Ensaio de Dureza Shore D (ABNT 7456)</b>		
<b><i>Efeitos principais</i></b>	<b><i>Valores dos efeitos principais com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeitos principais</i></b> <b><i><math>t_{16} \times \sigma</math> (efeito)</i></b>
<b>PF</b>	- 1,54 ± 0,82	<i>efeito não significativo</i>
<b>PA</b>	-2,24 ± 0,82	<i>efeito significativo</i>
<b><i>Efeito de interação</i></b>	<b><i>Valor do efeito de interação com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeito de interação</i></b> <b><i><math>t_{16} \times \sigma</math> (efeito)</i></b>
<b>PF x PA</b>	- 1,84 ± 0,82	<i>efeito significativo</i>

Obs:  $t_{16} = 2,12$  (valor tabelado para 16 graus de liberdade em 95% de confiança).

Tabela 13 – Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de resistência a flexão nos compósitos poliméricos.

<b>Ensaio de Flexão (ASTM D-790)</b>		
<b>Efeitos principais</b>	<b>Valores dos efeitos principais com seu erro padrão (%)</b>	<b>Significância dos efeitos principais <math>t_{16} \times \sigma</math> (efeito)</b>
PF	- 0,06 ± 0,25	efeito não significativo
PA	- 2,60 ± 0,25	efeito significativo
<b>Efeito de interação</b>	<b>Valor do efeito de interação com seu erro padrão (%)</b>	<b>Significância dos efeito de interação <math>t_{16} \times \sigma</math> (efeito)</b>
PF x PA	- 1,24 ± 0,25	efeito significativo

Obs:  $t_{16} = 2,12$  (valor tabelado para 16 graus de liberdade em 95% de confiança).

No ensaio de tração (Tabela 14), observa-se que os efeitos principais e de interação não apresentaram resultados que fossem considerados significativos, ou seja, os dois fatores que foram estudados não interferiram na resistência a tração das amostras compósitas preparadas.

Tabela 14 – Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de resistência a tração nos compósitos poliméricos.

<b>Ensaio de Tração (ASTM D-638)</b>		
<b>Efeitos principais</b>	<b>Valores dos efeitos principais com seu erro padrão (%)</b>	<b>Significância dos efeitos principais <math>t_{16} \times \sigma</math> (efeito)</b>
PF	0,22 ± 0,25	efeito não significativo
PA	0,14 ± 0,25	efeito não significativo
<b>Efeito de interação</b>	<b>Valor do efeito de interação com seu erro padrão (%)</b>	<b>Significância dos efeito de interação <math>t_{16} \times \sigma</math> (efeito)</b>
PF x PA	0,14 ± 0,25	efeito não significativo

Obs:  $t_{16} = 2,12$  (valor tabelado para 16 graus de liberdade em 95% de confiança).

No teste de Impacto Izod (Tabela 15) verificou-se que com uma maior incorporação de fibras naturais ao compósito, a resistência ao impacto aumentou 9,69%, mostrando grande eficiência neste fator de estudo. Apesar de não ser considerado um efeito relevante, observou-se que com o acréscimo de pressão aplicada nas amostras, a resistência ao impacto aumentou 2,71%, principalmente nos materiais que apresentavam a proporção de 30% de fibras de bagaço de cana.

**Tabela 15 – Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de resistência ao impacto Izod nos compósitos poliméricos.**

<b>Ensaio de Impacto Izod (ASTM D-256)</b>		
<b><i>Efeitos principais</i></b>	<b><i>Valores dos efeitos principais com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeitos principais</i></b> <b><i><math>t_{16} \times \sigma</math> (efeito)</i></b>
<b>PF</b>	9,69 ± 1,55	<i>efeito significativo</i>
<b>PA</b>	2,71 ± 1,55	<i>efeito não significativo</i>
<b><i>Efeito de interação</i></b>	<b><i>Valor do efeito de interação com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeito de interação</i></b> <b><i><math>t_{16} \times \sigma</math> (efeito)</i></b>
<b>PF x PA</b>	- 2,21 ± 1,55	<i>efeito não significativo</i>

**Obs:**  $t_{16} = 2,12$  (valor tabelado para 16 graus de liberdade em 95% de confiança).

Apesar dos ensaios de compressão terem sido realizados em quintuplicata, descartou-se uma medida em cada experimento, pois os valores distanciavam-se da média geral, ficando desta forma com 4 repetições e uma estimativa de variância que fornece 3 graus de liberdade (N-1), conforme demonstrado na Tabela 16.

**Tabela 16 – Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de resistência a compressão nos compósitos poliméricos.**

<b>Ensaio de compressão (ASTM D-6108)</b>		
<b><i>Efeitos principais</i></b>	<b><i>Valores dos efeitos principais com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeitos principais</i></b> <b><i><math>t_{12} \times \sigma</math> (efeito)</i></b>
<b>PF</b>	<b><math>1,7 \pm 0,6</math></b>	<b><i>efeito significativo</i></b>
<b>PA</b>	<b><math>- 3,3 \pm 0,593</math></b>	<b><i>efeito significativo</i></b>
<b><i>Efeito de interação</i></b>	<b><i>Valor do efeito de interação com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeito de interação</i></b> <b><i><math>t_{12} \times \sigma</math> (efeito)</i></b>
<b>PF x PA</b>	<b><math>- 0,3 \pm 0,593</math></b>	<b><i>efeito não significativo</i></b>

**Obs:  $t_{12} = 2,179$  (valor tabelado para 12 graus de liberdade em 95% de confiança).**

Conforme os dados apresentados na Tabela 12 constata-se que tanto a proporção de fibras naturais utilizadas como a pressão aplicada nas amostras para o ensaio de compressão mostraram-se significativas, pois os valores encontrados para os efeitos principais quanto estudado estes fatores apresentaram resultados superiores ao valor calculado na significância. Observa-se que uma maior incorporação de resíduos fibrosos aos compósitos, aumenta em 1,7%, a resistência do material neste ensaio. Observa-se também que uma maior compactação sobre os compósitos poliméricos, não reproduziu positivamente melhorias estruturais na compressão. Pelo contrário, quando trocou-se a pressão de 5 para 10 toneladas, a resistência na amostra diminui 3,3%.

Para o ensaio de umidade (Tabela 17) com 16 graus de liberdade apenas os valores dos efeitos principais são maiores que o valor encontrado e portanto significativos, podendo ser interpretados. Para o efeito proporção de fibras notou-se que uma maior presença de fibras naturais no compósito, faz a umidade no material aumentar 0,4%. Este resultado já era esperado, pois é de conhecimento que estas cargas de reforço apresentam elevada higroscopicidade. Aumentando-se a pressão aplicada, numa maior compactação das amostras, também fez a absorção de água aumentar 0,2%.

Tabela 17 – Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de absorção de umidade nos compósitos poliméricos.

<b>Ensaio de absorção de umidade (ASTM D-570)</b>		
<b><i>Efeitos principais</i></b>	<b><i>Valores dos efeitos principais com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeitos principais</i></b>
PF	0,4 ± 0,063	<i>t<sub>16</sub> x σ (efeito)</i> efeito significativo
PA	0,2 ± 0,063	efeito significativo
<b><i>Efeito de interação</i></b>	<b><i>Valor do efeito de interação com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeito de interação</i></b>
PF x PA	0,1 ± 0,063	<i>t<sub>16</sub> x σ (efeito)</i> efeito não significativo

Obs:  $t_{16} = 2,12$  (valor tabelado para 16 graus de liberdade em 95% de confiança)

O ensaio físico de densidade (Tabela 18) foi realizado em triplicata, devido a precisão do método e o custo do experimento. Os efeitos principais neste ensaio, mostraram-se significativos. Pelo fato de o bagaço de cana apresentar baixa densidade quando comparado ao RPH em condições puras, obteve-se redução desta propriedade física em 0,026% com o acréscimo deste resíduo fibroso aos compósitos formulados. Uma maior aplicação de pressão nas amostras compósitas, fez com que a densidade diminuísse 0,011%. Apesar de este resultado ser um efeito significativo, a redução desta propriedade física é mínima e portanto não torna-se viável dobrar a pressão aplicada numa amostra para conseguir uma melhora tão baixa no resultado de um ensaio.



Tabela 18 – Efeitos calculados com seus respectivos erros e suas significâncias para o ensaio de densidade nos compósitos poliméricos.

<b>Ensaio de densidade (Método do picnômetro)</b>		
<b><i>Efeitos principais</i></b>	<b><i>Valores dos efeitos principais com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeitos principais</i></b> <b><i><math>t_8 \times \sigma</math> (efeito)</i></b>
PF	- 0,026 ± 0,003	efeito significativo
PA	- 0,011 ± 0,003	efeito significativo
<b><i>Efeito de interação</i></b>	<b><i>Valor do efeito de interação com seu erro padrão (%)</i></b>	<b><i>Significância dos efeitos de interação</i></b> <b><i><math>t_8 \times \sigma</math> (efeito)</i></b>
PF x PA	0,006 ± 0,003	efeito não significativo

Obs:  $t_8 = 2,306$  (valor tabelado para 8 graus de liberdade em 95% de confiança).

## 5.6 – Considerações sobre os custos dos compósitos poliméricos

Visando o desenvolvimento de um produto que se inserisse na política de aproveitamento de agentes poluidores renováveis e não renováveis, contribuindo com o processo de reciclagem e conseqüentemente com a redução da poluição, conseguiu-se através de diversos experimentos a utilização como matriz polimérica, do RPH na produção de compósitos poliméricos.

Além do apelo ambiental, ao utilizar-se o RPH como matriz plástica, consegue-se diminuir consideravelmente o preço final do produto, tornando-o economicamente viável, pois atualmente para se desfazer do problema, as indústrias pagam para empresas terceirizadas retirar este material de suas instalações.

No mercado atual um produto que vem sendo comercializado é a chamada madeira plástica, também conhecido como Wood Plastic Composite (WPC). Este material é formulado, utilizando-se resinas termoplásticas, geralmente poliolefinas em junção com resíduos de madeira (serragem). A Tabela 19 traz os polímeros mais comumente utilizados na madeira plástica e a faixa de preços em moeda nacional, praticadas na presente data (fevereiro/2015).

**Tabela 19: Preços atuais dos principais polímeros utilizados na fabricação da madeira plástica.**

Resinas Termoplásticas	Preço de mercado (R\$)
Polietileno de Alta Densidade (virgem)	5,50 - 6,00
	3,00 - 3,50 (preto)
Polietileno de Alta Densidade (reciclado)	3,50 - 4,00 (colorido)
	4,00 - 4,50 (branco)
Polipropileno (virgem)	5,50 - 6,00
	2,50 - 2,80 (preto)
Polipropileno (reciclado)	3,20 - 3,70 (colorido)
	4,00 - 4,50 (branco)

Como a quantidade de resinas termoplásticas incorporadas ao WPC deve ser maior que a proporção de fibras de madeira, visando melhor sustentação do material, o preço final deste produto supera em muito o composto polimérico desenvolvido nesse estudo.

No segmento de painéis de madeira, o Medium Density Fiberboard (MDF) pode ser considerado como o principal produto a ser comparado. Atualmente este derivado da madeira apresenta maior estimativa de crescimento da demanda, aumentando sua produção e consumo a cada ano. Por ser também um painel com excelente qualidade, quando comparado a outros que seguem o mesmo setor de mercado, se torna interessante estabelecer parâmetros de comparação com ele.

Através dos testes realizados, comprovou-se resultados satisfatórios dos compósitos preparados, em comparação ao MDF, principalmente na absorção de água de no máximo 2,06% em 24 horas de exposição, resolvendo com isso um dos maiores problemas encontrados por este painel atualmente. Outros importantes benefícios dos compósitos poliméricos desenvolvidos, dizem respeito a utilização de rejeitos plásticos como matriz polimérica, ao invés de resinas muitas vezes tóxicas. E a capacidade que este material tem de não gerar sobras de produção, ou seja, tudo pode ser novamente remodelado em novos produtos, evitando descarte e geração de resíduos.

Aproveitando as excelentes propriedades físicas e de reaproveitamento dos compósitos poliméricos formulados, vemos a produção de painéis para divisórias, como um mercado promissor onde o produto desenvolvido pode ter

competitividade econômica e mercadológica. Considerando baixo o custo das matérias-primas envolvidas, apesar do tratamento necessário para utilizá-las e levando-se em conta outros gastos com pinturas ou revestimentos melamínicos, custos fixos (aluguel, funcionários, materiais em geral, manutenção de equipamentos, depreciação, entre outros) e custos variáveis (frete, energia elétrica, impostos, entre outros), consegue-se produzir este material com preço em torno de 40,00. Vale ressaltar que divisórias de MDF produzidas por empresas como a Eucatex, por exemplo, com colorações sólidas, que seriam as mais comuns vendidas no mercado, tem preço variando de R\$ 50,00 a R\$ 80,00 por unidade.

Ao desenvolver neste trabalho um compósito a partir de resíduos agroindustriais, com viabilidade técnica e econômica, os setores da construção civil e da indústria moveleira podem ganhar futuramente um importante alternativo a madeira e seus derivados.

## **6 - CONCLUSÕES**

A substituição dos polímeros convencionais (PP, PEAD, PEBD) por rejeitos plásticos provenientes de indústrias do papel e celulose mostrou-se uma alternativa promissora na fabricação de materiais compósitos, visto que produtos com boas características estruturais e físicas, com forte apelo ambiental e com baixos custos, podem vir a ser fabricados.

Conforme demonstrado nas análises térmicas, este material é resistente até temperaturas de aproximadamente 250°C. Portanto não é degradado com o aquecimento em processos de extrusão, injeção ou termoformagem. Observou-se também por meio do DSC, que o RPH é formado em sua maioria por poliolefinas (PEAD, PP, PEBD), o que faz sua densidade na forma pura não ser alta, pois estes polímeros apresentam densidades inferiores a 1g/cm<sup>3</sup>. Por meio de sua reologia, verificou-se que estes rejeitos apresentam baixa viscosidade, fluindo melhor tanto em sua composição pura, como também quando misturado a fibras naturais para confecção de compósitos poliméricos.

A adição de fibras de bagaço de cana como cargas de reforço, com exceção do aumento da dureza e equiparação da resistência a flexão, não melhorou as propriedades mecânicas e físicas, quando comparou-se a amostra pura com os

resultados encontrados para os compósitos poliméricos. Isso mostra que a adição de aditivos que melhorem a interface matriz/reforço ou o tratamento químico de alguma das fases se faz necessário em trabalhos futuros, pensando-se numa melhoria das propriedades estruturais do material.

Observou-se ainda, com a utilização de planejamento fatorial, que a aplicação de pressões superiores a 5 toneladas nas amostras não melhora as propriedades físicas do material ocasionado na maioria dos ensaios uma perda de resistência e aumento na absorção de umidade no caso específico das condições estudadas.

Verificou-se que de maiores proporções de fibras de bagaço de cana, apresentaram efeitos positivos, principalmente nas análises de resistência à compressão e ao impacto, apesar de apresentar pequeno aumento na absorção de água. Observou-se também que o compósito formado apresentou aspecto mais amadeirado, perdendo aquela aparência de plástico. Desta forma, o material compósito com 40% de fibra de bagaço de cana de açúcar, com 5 ton de pressão aplicada foi a condição ótima estabelecida neste estudo.

O RPH é considerado atualmente um passivo ambiental, acarretando problemas de descarte para as indústrias papeleras. Com este trabalho foi possível mostrar métodos viáveis para utilização destes rejeitos como matriz termoplástica na produção de compósitos poliméricos, que venham a servir como alternativos a madeira e seus derivados, em aplicações importantes na construção civil, indústria moveleira ou de defesa, além de ajudar na diminuição de rejeitos sólidos que prejudicam o meio ambiente.

Foi depositada com esta pesquisa a patente verde denominada "Processo de reciclagem de resíduos das máquinas hidrapulper provenientes da ICP na geração de materiais alternativos a derivados da madeira", com o número do processo BR 10 2013 022817 6. Cumprindo-se o desafio de reaproveitar e destinar, através de um processo eficiente, rejeitos plásticos de diversas categorias que eram prejudiciais ao meio ambiente e ditos como problemáticos para suas indústrias geradoras, tem-se como perspectivas futuras, formar parcerias e conseguir apoio financeiro junto a empresas do ramo papaleiro, moveleiro ou da construção civil, setores estes que beneficiam-se direta ou indiretamente com a inserção deste produto no mercado.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Redighieri K. I and Costa DA. "Compósitos de Polietileno Reciclado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificado". *Polímeros* 2008; v. 18, n. 1, p. 5–11.
2. Fook, M.V. L, Souza, A. G, De Prasad S, et al. "Avaliação de variáveis climáticas sobre blendas de polietilenos reciclados pós-consumo sobre as propriedades mecânicas". *Rev Ibero. Poli* 2005; v. 6 n. 4, p. 321-332.
3. Lopez, J. P, Girones J, Mendez J. A, et al. "Recycling ability of biodegradable matrices and treis cellulo-reinforced composites in a plastic recycling stream". *J Polym Environ* 2012; v. 20, p. 96-103.
- 4 – Fávaro, S. L, Ganzerli, T. A, Carvalho Neto A. G. V, da Silva O. R. R. F Radovanovic, E. "Chemical, morphological and mechanical analysis of sisal fiber-reinforced recycled high-density polyethylene composites". *Express Polymer Letters*, 2010, v. 4, n. 8, p. 465 – 473.
- 5 - Presidência da República (Casa Civil) - Subchefia para Assuntos Jurídicos (Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010). Disponível em:  
<[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>.  
Acesso em: 15 de abril de 2013.
- 6 - Lei, Y. Wu, Qinglin, Yao, F. Xu, Y. " Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites". *Composites Parte A: applied science and manufacturing*, 2007, v. 38, n. 7, p. 1664 - 1674.
- 7 - Aldousiri, B. Alajmi, M. Shalwan, A. " Mechanical Properties of Palm Fibre Reinforced Recycled HDPE". *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013. v. 2013, 7 pag.
- 8 - Tewari, M. Singh, V. K. Gope, P. C. Chaudhary, A. K. " Evaluation of Mechanical Properties of Bagasse-Glass Fiber Reinforced Composite". *Journal of Materials and Environmental Science*, 2012, v. 3, n. 1, p. 171 - 184.
- 9 - Sanchez, E. M. S. Cavani, C. S. Leal, C. V. Sanchez, C. G. " Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades". *Polímeros*, 2010, v. 20, n. 3.

10 - Zarbin, A. J. G.; "Química de (nano)materiais". Quimica Nova, 2007, v. 30, n. 6, p. 1469 – 1479.

11 - Coelho, R. M. P. " Produção, consumo e reciclagem de alumínio (Capítulo 5.0)". Belo Horizonte. 26p. Instituto de Ciências Biológicas, UFMG.

12 - Tetra Pak - Cultura ambiental nas escolas. Disponível em:  
<<http://www.culturaambientalnasescolas.com.br/multimedia/fotos/reciclagem/embalagens-no-hidrapulper>>. Acesso em: 15 de abril de 2013.

13 - Neves, L. N. " Novos desenvolvimentos para reciclagem de embalagens longa vida". 11p. Associação dos Fabricantes de Embalagens de Cartões para Alimentos Líquidos, AFCAL.

14 - Zortea, R. B; Nascimento, L. F. M. " Análise comparativa do processo de duas recicladoras de embalagens Tetra Pak". Porto Alegre. 16 p. Programa de Pós Graduação em Administração, UFRGS.

15 - Damas. E. A. " Reciclagem das embalagens cartonadas longa vida: Análise de viabilidade técnica." Telêmaco Borba, 2008. 68 p. Monografia (Curso de Engenharia Química com ênfase em celulose e papel), FATEB.

16 - Araújo, J. R.; Adamo, C.; SILVA, M. V.; De Paoli, M-A. "Antistatic-reinforced biocomposites of polyamide-6 and polyaniline-coated curauá fibers prepared on a pilot plant scale". Polymer Composites, 2013, v. 34, n. 7, p. 1081 - 1090.

17 - Spinacé, M. A. S.; Janeiro, L. G.; Bernardino, F. C.; Grossi, T. A.; De Paoli, M-A. " Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: Sisal Vs. Curauá". Polímeros, 2011, v. 21, n. 3, p. 168-174.

18 - SCHWARTZ, M.M. "Composite Materials: Processing, Fabrication and Applications", New Jersey, Prentice Hall, 1997, v. 2.

19 – Caniam, L. M.; Dias A. A. "Estudo do Polietileno de Alta Densidade reciclado para uso em elementos estruturais". Cadernos de Engenharia de Estruturas, São Carlos, 2009, v.11, nº51, p. 1 - 16.

20 - Santos, E. F. " Efeito de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco". Porto Alegre, 2007. 95p. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS.

21 - Santos, A. M. " Estudo de compósitos híbridos Polipropileno/Fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia". Curitiba, 2006. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, UFPR.

22 - Verma, D. Gope, P. C. Maheshwari, M. K. Sharma, R. K. " Bagasse Fiber Composites - A Review" *J. Mater. Environ. Sci.*, 2012, v. 3, n. 6, p. 1079 - 1092.

23 - Owen, M. M, " The effects of alkali treatment on the mechanical properties of jute fabric reinforced epoxy composites" *International Journal of Fiber and Textile Research*, 2014, v. 4, n. 2, p. 32 - 40.

24 - Biomassa oriunda de madeira e resíduos vegetais pode gerar biocombustível.

Disponível em:

<[http://lqes.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/lqes\\_news/lqes\\_news\\_cit/lqes\\_news\\_2008/lqes\\_news\\_novidades\\_1224.html](http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2008/lqes_news_novidades_1224.html)>. Acesso em: 19 de abril de 2013.

25 - Almeida, A. L. F. S. ; P ; Barreto, D. W. ; d Almeida, J. R. M. "Effect of surface treatments on the dynamic mechanical behavior of piassava fiber polyester matrix composites". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, v. 103, p. 179-184.

26 - Rabelo, M. " Aditivção de Polimeros". 2ª Ed. São Paulo - SP, Ed. Artiliber, 2007, p. 173 - 197.

27 - Processamento de polímeros (Capítulo 2).

Disponível em:

<[emc5744.barra.prof.ufsc.br/parte%20%20revisada.pdf](http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/parte%20%20revisada.pdf)>. Acesso em: 22 de abril de 2013.

28 - Introdução a Ciência dos Materiais para a Engenharia (Materiais Poliméricos).

Disponível em:

<[http://sites.poli.usp.br/d/pmt2100/Aula11\\_2005%201p.pdf](http://sites.poli.usp.br/d/pmt2100/Aula11_2005%201p.pdf)>. Acesso em: 22 de abril de 2013.

29 - Manrich, S " Processamento de Termoplásticos: Rosca única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes". 1ª Ed. São Paulo - SP, Ed. Artiliber, 2005, p. 107 - 172.

30 - Michaeli, W. Greif, H. Kaufmann, H. Vosseburger, F-J. " Tecnologia dos Plásticos" 1ª Ed. São Paulo - SP, Ed. Edgard Blucher, 1995, p. 87 - 101.

31 - Vlachopoulos, J. Strutt, D. " Overview polymer processing". Materials Science and Technology, 2003, v. 19, p. 1161 - 1170.

32 - Neto, B. B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. "Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria". 2ª Ed. Campinas, SP: Ed UNICAMP, 2002. p.18-114.

33 - Velásquez J, Valencia S, Rios L, et al. "Characterization and photocatalytic evaluation of polypropylene and polyethylene pellets coated with P25 TiO<sub>2</sub> using the controlled temperature embedding method". *Chem Eng J*, 2012; v. 203: p. 398 - 405.

34. Carrevarolo Jr, S. V. "Técnicas de Caracterização de Polímeros. In: *Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial*". 1th ed. São Paulo: São Paulo, 2004, pg. 242-246.

35. Becker D, Kleinschmidt A. C. and Balzer P. S. "Influência da Sequência de Mistura do PP-MA nas Propriedades dos Compósitos de PP e Fibra de Bananeira". *Polímeros*, 2011; v. 21, n. 1: p. 7 - 12.

36. Sardot T, Smith G and McDonald A. G. "Valorizing mixed plastic waste from cardboard recycling by amendment with wood, cement and ash". *J Reinf Plast Comp*, 2012; v. 31, n. 21, p. 1488 - 1497.

37 - Santos, M. L.; Lima, O. J.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; " Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica". *Química Nova*, 2011, v. 34, n. 3.

38 - Heikkinen, J. M.; Hordijk, J. C.; de Jong, W.; Spliethoff, H. " Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation". *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2004, v. 71, p. 883–900.

39. Li X, Lei B, Lin Z, "The utilization of bamboo charcoal enhances wood plastic composites with excelent mechanical and termal properties". *Mater Design*, 2014; v. 53: p. 419-424.

40. Yeh S-K.; Kim K-J.; Gupta R. K.; "Synergistic effect of coupling agents on polypropylene-based wood-plastic composites". *J Appl Polym Sci*, 2012; v. 27, n.2, p. 1047- 1053.



41 - Caraschi, J. C.; Leão, A. L. " Avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos reciclados provenientes de resíduos sólidos urbanos". Acta Scientiarum, 2002, v. 24, n. 6, p. 1599 - 1602.

42 - Hillig, E.; Freire, E.; Carvalho, G. A.; Schneider, V. E.; Pocaí, K.; " Moldagem de misturas na fabricação de compósitos polímero-fibra utilizando polietileno e serragem de pinus sp ". Ciência Florestal, 2006, v. 16, n. 3, p. 343 - 351.

43 - Rosário, F.; Pachekoski, W. M.; Silveira, A. P. J. Santos, S. F.; Júnior, H. S.; Casarin. S. A.; " Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado". Polímeros, 2011, v. 21, n. 2.

44 - Runzhou, H.; Xinwu, X.; Sunyoung, L.; Yang, Z.; Birm-June, K.; Qinglin, W.; " High Density Polyethylene composites reinforced with hybrid inorganic fillers: morphology, mechanical and thermal expansion performance". Materials, 2013, v. 6, p. 4122 - 4138.

45 - Mahendrasinh, M. R.; Hemul, V. P.; Lata M. R.; Naynika, K. P.; " Studies on mechanical properties of recycled polypropylene blended with virgin polypropylene". International Journal of Science Inventions Today, 2013, v. 2, n. 3, p. 194 - 203.

46 - Strapasson, R.; Amico, S.C; Pereira M. F. R.; Sydenstricker, T. H. D.; " Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends". Polymer Testing, 2005, v. 24, p. 468 - 473.

47 - Bodzay, B.; Fejos, M.; Bocz, K.; Told. A.; Ronkay, F.; Marosi, Gy.; "Upgrading of recycled polypropylene by preparing flame retarded layered composite". Express Polymer Letters, 2012, v. 6, n. 11, p. 895 - 902.

48 - Faria, M. C. M.; Cioffi, M. O. H.; Botelho, E. C. "Análise do efeito higrotérmico no comportamento em fadiga de compósitos de PPS/Fibras de Carbono". Polímeros, 2012, v. 22, n.1, p. 7 - 12.

49 - Oliveira Jr, J. M.; Filho, N. A.; Chaud, M. V.; Gonçalves, M. M.; Aranha, N. Lima Jr, J. R.; " Projeto e construção de um picnômetro a ar para caracterização de insumos e produtos farmacêuticos". Química Nova, 2010, v. 33, n. 6.

50 - Milagres, E. G.; Vital, B. R.; Della Lúcia, R. M.; Pimenta, A. S.; " Compósitos de partículas de madeira de *Eucalyptus grandis*, polipropileno e polietileno de alta e baixa densidades". Revista Árvore, 2006, v. 30, n. 3.

51 - Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Santa Maria, L. C.; " Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações". Polímeros, 2003, v. 13, n. 1, p. 1 - 13.

52 - Becker, D.; Balzer, A. K. P.; Soldi, V. " Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira". Polímeros, 2011, v. 21, n.1, p. 7 - 12.

53 - Polipropileno - PP. Disponível em:  
< <http://www.vick.com.br/vick/novo/datasheets/datasheet-polipropileno-pp-nit.pdf>>  
Acesso em: 15 de janeiro de 2015.

54 - Mengeloglu, F.; Karakus, K.; "Thermal degradation, mechanical properties and morphology of wheat straw flour filled recycled thermoplastic composites". Sensors, 2008, v. 8, n. 1, p. 500 - 519.

55 - Albinante, S. R.; Pacheco, E.; Visconte, L.; Platenik, G.; Batista, L. N.; " Modification of brazilian natural fibers from banana's tree to apply as fillers into polymers composites". Chemical Engineering Transactions, 2014, v. 37, p. 715 - 720.

56 - Siregar, J. P.; Sapuan, S. M.; Rahman, M. Z. A.; Zaman, H. M. D. K.; " The effect of alkali treatment on the mechanical properties of short pineapple leaf fibre (PALF) reinforced high impact polystyrene (HIPS) composites". Journal of Food, Agriculture & Environment, 2010, v. 8, n. 2, p. 1103 - 1108.

57 – Associação Brasileira de Normas Técnicas (1982) NBR 7456: Plástico: Determinação da dureza Shore;

58 – American Society For Testing And Materials (2003) D790 - 03: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials;

59 - American Society For Testing And Materials (2003) D638 - 96: *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*;

60 - American Society For Testing And Materials (2004) D256 - 04: *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*;

61 - American Society For Testing And Materials (2013) D6108 - 13: Standard Test Method for Compressive Properties of Plastic Lumber and Shapes;

62 - American Society For Testing And Materials (1998) D570 – 98: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics;