

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
Tecnologia em Materiais

Eric Akihiro Tanaka

**ESTUDO DA RECICLAGEM DE COPOS PLÁSTICOS DE POLIPROPILENO
REFORÇADOS COM FIBRA DE BANANEIRA**

São Paulo

2013

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO
Tecnologia em Materiais

Eric Akihiro Tanaka

**ESTUDO DA RECICLAGEM DE COPOS PLÁSTICOS DE POLIPROPILENO
REFORÇADOS COM FIBRA DE BANANEIRA**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia em Materiais que possui ênfase em Polímeros, Metais e Cerâmicos da FATEC-SP, como requerido parcial para obter o título de Tecnólogo em Materiais com ênfase em Polímeros

Orientador: Profº. Dr. Davinson Mariano da Silva

São Paulo

2013

Eric Akihiro Tanaka

**ESTUDO DA RECICLAGEM DE COPOS PLÁSTICOS DE POLIPROPILENO
REFORÇADOS COM FIBRA DE BANANEIRA**

São Paulo, 13 de Dezembro de 2013

Orientador: Profº. Dr Davinson Mariano da Silva

Examinador: Profº. Dr. José Angelo Bortoloto

Examinadora: Profª. Dra Lilian Satomi Hanamoto

*Dedico este trabalho aos meus pais
Edio Tanaka e Silvia Tanaka, a
minha irmã Vanessa Tanaka,
parentes, primo e amigos pelo
incentivo e apoio durante toda a
minha vida.*

*“What if I say I’m not like the others?
What if I say that I will never surrender?.”*

(Foo Fighters).

AGRADECIMENTOS

Quero primeiramente agradecer meus pais e minha irmã, pelo amor, carinho, incentivo que nunca me faltou, além de toda ajuda antes da minha graduação, que foi fundamental para minha formação, meus valores e por isso hoje aqui estou, prestes a ser um novo graduado da FATEC-SP. Falando em parentes, não posso deixar de citar meu primafa, que assim como o restante de minha família que sempre me apoiou, me deu dicas em várias ocasiões, me meteu em várias encrecas, sempre com bom humor e alegria.

Quero agradecer ao grupo INERA, porque sem eles esses três e curtos anos seriam, tediosos, cansativos, sem graça, pois não da só para viver de estudos, por isso, fica meus agradecimentos pelos nossos bons momentos.

Sou agradecido também pelos meus amigos e professores FATEC, que do mesmo jeito dos meus outros amigos, fizeram esses três anos passarem voando, porque tudo que é bom, passa em um piscar de olhos.

Em especial queria agradecer também minha amiga Yasmin Sayuri Kawashima, por sempre estar ao meu lado, me salvar em muitas situações, pelas milhares de horas que passamos juntos estudando e principalmente, por ter paciência por me tolerar!!!

A todos vocês, muito obrigado.

Resumo

Neste trabalho foi feito um estudo da obtenção e caracterização de compósitos formados com polipropileno (PP) reciclado e fibra de bananeira. Esses compósitos foram obtidos em diferentes concentrações, diâmetro da fibra e com ou sem adição de compatibilizante (anidrido maleico) onde suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas foram estudadas. Foram obtidos compósitos com 5% e 10% em massa de fibra de banana e os que foram adicionados compatibilizante ficaram na faixa de 3% de anidrido maleico de sua massa total. Estes foram misturados por meio de extrusão, moldados em corpos de prova por injeção e caracterizados através de ensaios mecânicos de tração; de resistência ao impacto além de ensaios térmicos como o DSC e a TG e ensaios de caracterização morfológica como o MEV e microscopia ótica. Os compósitos apresentaram uma redução de ductilidade, uma tendencia de aumento no limite de resistência à tração, nos módulos de elasticidade e maiores pontos de fusão quando comparados com o PP Puro.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura molecular do propileno.	13
Figura 2: Taticidade do Polipropileno.	13
Figura 3: Etapas do Processo de Reciclagem do Polipropileno.	15
Figura 4: Consumo de resinas plásticas em 2012.	16
Figura 5: Gráfico da participação dos principais países na produção mundial de banana em 2010.	19
Figura 6: Tensão-posição do comprimento da fibra descontínua.	22
Figura 7: a-) Compósito com fibra contínua e orientada b-) compósito com fibra descontínua e orientada c-) compósito com fibra descontínua e aleatória.	23
Figura 8: Representação da interação do Anidrido Maleico (compatibilizante) com a matriz e o reforço.	27
Figura 9: Copos de Polipropileno.	28
Figura 10: Fibras de banana passante na malha ABNT 25.	29
Figura 11: Fibras de banana passante na malha 50.	29
Figura 12: Representação das diferentes zonas de uma rosca.	30
Figura 13: Micro-extrusora de mono – rosca da marca AX Plásticos.	31
Figura 14: Esquema do processo de injeção.	32
Figura 15: Mini-injetora Haake.	33
Figura 16: Fluxograma de todas as etapas e resultados deste trabalho.	34
Figura 17: Representação do corpo de prova do ensaio de tração	35
Figura 18: Máquina universal de ensaios modelo DL10.000, marca EMIC.	36
Figura 19: Representação do corpo de prova do ensaio de impacto.	37
Figura 20: Entalhe tipo C	38
Figura 21: Equipamento do ensaio de impacto.	38
Figura 22: Imagem do TGA.	40
Figura 23: Esquema do ensaio de DSC.	41
Figura 24: Equipamento de DSC utilizado.	42
Figura 25: MEV de bancada da Marca Jeol Modelo J6000.	43
Figura 26: Gráfico Tensão/Deformação de todos compósitos após ensaio de tração.	44
Figura 27: Gráfico do módulo elástico obtidos por todas amostras após o ensaio de tração.	45
Figura 28: Gráfico do limite de resistência obtidos por todas as amostras após o ensaio de tração.	46
Figura 29: Gráfico da deformação máxima até a ruptura obtidas das amostras após o ensaio de tração.	47
Figura 30: Gráfico do resultado do ensaio de impacto.	48
Figura 31: Gráfico de TG do PP puro.	49
Figura 32: Gráfico de TG da fibra de bananeira.	50
Figura 33: Gráfico de DSC das amostras sem anidrido maleico.	51
Figura 34: Gráfico de DSC das amostras com anidrido maleico.	53
Figura 35: MEV das amostras: A-)E525 B-)E1025 C-)EA525 D-)EA1025.	54
Figura 36: MEV das amostras: E-)E550 F-)E1050 G-)EA550 H-)EA1050.	55

Sumário

1	Introdução.....	10
1.1	Considerações Iniciais e Justificativas	10
1.2	Objetivos	10
2	Revisão Bibliográfica	12
2.1	Polipropileno	12
2.2	Fibras Naturais	16
2.3	Fibra de Bananeira	18
2.4	Compósitos.....	20
2.5	Compósito de Polipropileno e Fibra de Bananeira.....	21
2.6	Propriedades da Interface.....	25
2.7	Compatibilizante	26
3	Materiais e Métodos	28
3.1	Materiais Utilizados.....	28
3.2	Metodologia para a Obtenção do Compósito.....	28
3.2.1	Preparação da Matéria-Prima	28
3.2.2	Extrusão.....	29
3.2.3	Injeção	32
3.2.4	Ensaio de Tração	35
3.2.5	Ensaio de Impacto	37
3.2.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	39
3.2.7	Calorimetria Diferencial Exploratória - DSC	40
3.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
4	Resultados	44
4.1	Resultados do Ensaio de Resistência à Tração.....	44
4.2	Resultados do Ensaio de Impacto	48
4.3	Resultados da Termogravimétrica	49
4.4	Resultados do DSC.....	51
4.5	Resultados do MEV	54
5	Conclusão	57
6	Etapas Futuras.....	58
7	Referências Bibliográficas	59

1 Introdução

1.1 Considerações Iniciais e Justificativas

Nos dias de hoje a preocupação com o meio ambiente faz parte da vida de todos. Na medida em que a população mundial cresce, o mundo fica menor, os recursos se escasseiam e a maneira pela qual usamos o meio ambiente continuará a ser sempre uma questão prioritária. Com tal pensamento, muitas empresas tendem a protegerem o meio ambiente, eliminarem riscos de violação da legislação ambiental e adquirirem vantagens no mercado, onde uma alternativa que estas estão pesquisando, é o desenvolvimento de materiais obtidos através de fontes renováveis, visando à substituição de produtos derivados do petróleo, devido ao seu alto custo e agressividade ao meio ambiente.

Entre os materiais de origem de fonte renovável, podemos destacar as fibras naturais, pois estas vêm mostrando grande potencial em diversos setores industriais e apresentam uma ampla gama de aplicações, podendo ser desde uma simples produção têxtil ou artigos decorativos, até um reforço em materiais complexos de alto desempenho.

O compósito de matriz polimérica com reforço de fibras naturais apresenta ser uma boa alternativa de material que se encaixa no contexto atual, pois atualmente, muitos compósitos são revestidos com (vidro, carbono e aramida), onde estes costumam ser mais abrasivos, densos, com maiores custos e principalmente, não ter um reforço de origem renovável.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é o de analisar os diversos comportamentos sejam eles mecânicos, térmicos ou morfológicos que o polipropileno (PP) reciclado sofre

quando misturado com a fibra de bananeira, com diversas porcentagens de matriz e de reforço, podendo assim dependendo do compósito, apresentar o aumento ou diminuição das propriedades térmicas ou mecânicas.

Tanto o polipropileno quanto a fibra de banana foram escolhidas para este trabalho devido a sua fácil obtenção, onde o polímero foi obtido na própria Fatec São Paulo, a partir de copos descartáveis de café. O baixo custo e a grande utilização industrial do PP aliada a utilização das fibras de bananeira como alternativa às fibras inorgânicas também foram fatores importantes para a seleção desses dois materiais.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão mostrados estudos e conceitos sobre as fibras naturais, do compósito de polipropileno e fibras de bananeira, fibras de bananeira, polipropileno, compatibilizante e propriedades da interface.

2.1 Polipropileno

Em 1953, Karl Ziegler descobriu a produção de polímero de eteno com alto peso molecular (polietilenos com alta linearidade de cadeia) utilizando a adição de sais de transição no caso o TiCl_4 ao catalisador, assim, utilizando este pensamento, Giulio Natta começou a aplicar o processo de Ziegler só que ao invés de usar o eteno, ele utilizou o polipropileno. A princípio Natta obteve um polímero com aspecto borrachoso, não homogêneo e sem valor comercial, e em 1955 após estudos e usando outro tipo de catalisador, ele conseguiu sintetizar o polipropileno isotático. Esta descoberta impulsionou estudos de sistemas catalíticos estereoespecíficos para polimerizações e também os já conhecidos Karl Ziegler e Giulio Natta, que juntos desenvolveram um sistema catalítico utilizado com pequenas modificações até os dias de hoje, conhecido como catálise Ziegler – Natta.

A produção comercial de polipropileno começou alguns anos depois de sua descoberta, em 1957 na Itália pela empresa Montecatini, utilizando os catalisadores Ziegler – Natta. No Brasil a produção de polipropileno começou em 1978 com a empresa Polibrasil. Atualmente no Brasil apenas a Braskem produz o polipropileno, contando com cinco plantas, duas no Rio Grande do Sul, duas em São Paulo e uma no Rio de Janeiro[1].

O polipropileno tem um papel importante como plástico, devido à versatilidade que este polímero pode apresentar, tanto em suas propriedades mecânicas e térmicas, quanto nas técnicas de síntese que geram sua polimerização. É um polímero sintético, pelo fato dele ser um derivado do petróleo, onde a indústria petroquímica usa a

quebra da nafta ou do gás natural (subprodutos do petróleo), para formação de gás de propileno (C_3H_6), que é um gás reativo devido as duplas ligações encontradas entre os carbonos, assim apresentando uma sobreposição parcial dos orbitais atômicos (ligação π), o que facilita uma futura polimerização. A Figura 1 mostra a estrutura molecular do propileno.

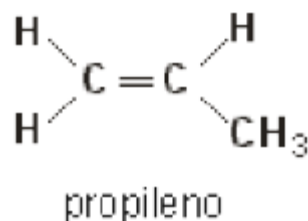


Figura 1: Estrutura molecular do propileno.

A partir da formação do propileno, ocorre a etapa de polimerização por adição, onde dependendo da técnica de sintetização utilizada, podem ser obtidos PP com diferentes graus de cristalização e ponto de fusão. Isso se deve a uma propriedade dos polímeros conhecida como taticidade, que no caso do PP ela age em cima da posição do grupo da metila em relação a cadeia principal, se as metilas ficarem dispostas apenas em um lado da cadeia principal, o PP apresentará uma maior grau de cristalização, ponto de fusão e uma boa resistência mecânica, ganhando o nome de PP isotático, já quando as metilas apresentarem um disposição alternada dos lados na cadeia principal, o grau de cristalização, o ponto de fusão e a resistência mecânica, são menores que do PP isotático, este tipo de estrutura é conhecido como PP sindiotático, e por fim o PP atático apresenta uma estrutura morfológica amorfa, devido a aleatoriedade que as metilas apresentam ao longo da cadeia principal, resultando em uma baixa resistência mecânica[2]. A Figura 2 mostra a taticidade do polipropileno.

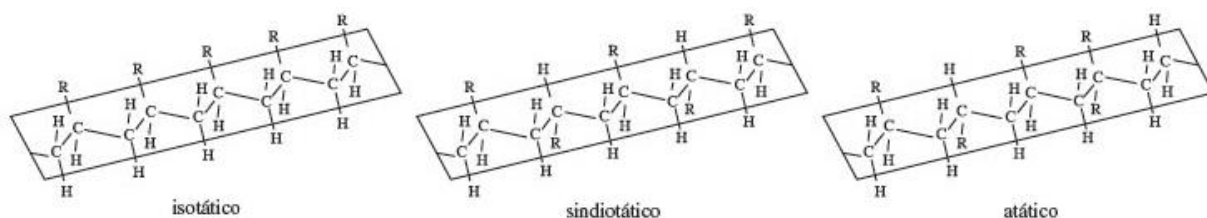


Figura 2: Taticidade do Polipropileno.

O PP é um polímero termoplástico e semicristalino que apresenta uma densidade de aproximadamente $0,9 \text{ g/cm}^3$, índice de refração de 1,45, temperatura de fusão em torno de $165 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de transição vítrea de $-18 \text{ }^\circ\text{C}$. Sua cristalinidade varia em torno de 60 a 70%, o que reflete em uma boa resistência mecânica, dureza e á presença de ponto de fusão.

Além do PP apresentar essa versatilidade das propriedades térmicas e mecânicas, ele pode apresentar também boa resistência química, boa resistência ao impacto, baixa densidade, fácil coloração, fácil moldagem, usinagem, soldagem e por tais características o PP é usado em peças automotivas, carcaças de eletrodomésticos, embalagens, sacaria, brinquedos, carpetes, cadeiras plásticas, seringas de injeção, tampas para bebidas carbonatadas entre outros. Modificadores de impacto como copolímeros de etilenopropileno (EPR) e etileno-propileno dieno (EPDM), cargas ou fibras sintéticas e naturais são geralmente adicionados no polipropileno para melhorar suas propriedades e desta forma, atender ao grande mercado que ele abrange[3].

O plástico quando descartado indevidamente pode permanecer no meio ambiente, causando muita poluição. Uma alternativa para preservar o meio ambiente e também para resolver problemas industriais, foi a reciclagem dos plásticos, pelo fato das resinas recicladas representarem em até 90% de economia de energia, considerando todo o processo desde a exploração do petróleo até a formação do produto final além de ter um grande leque de aplicações, como nos mercados de resinas, nas grandes indústrias de transformação entre outros. O processo de reciclagem consiste em uma série de etapas, especificadas na Figura 3 a seguir.

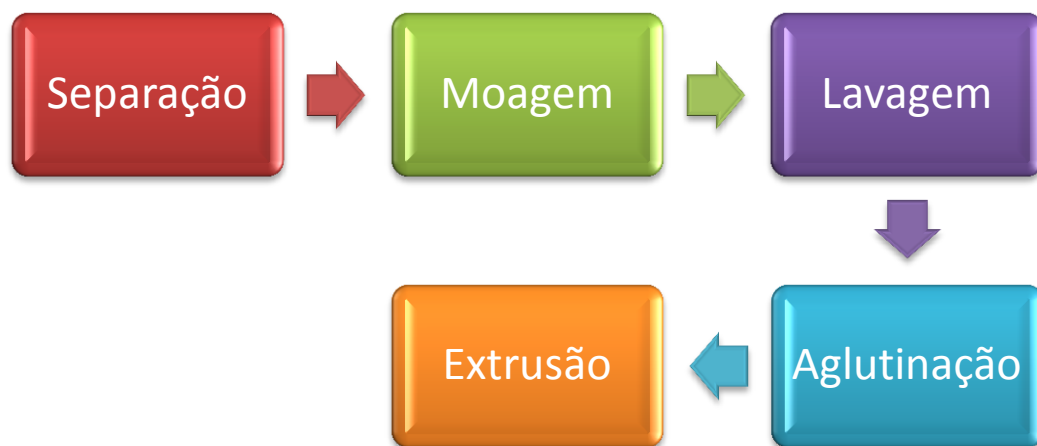


Figura 3: Etapas do Processo de Reciclagem do Polipropileno.

A etapa de separação consiste em uma esteira onde há uma seleção dos diferentes tipos de plásticos de acordo com a indentificação ou com aspecto visual. Nesta etapa são separados também rótulos de diferentes materiais, tampas de garrafas e produtos compostos por mais de um tipo de plástico, etc. Na moagem, os plásticos selecionados em diferentes tipos são moídos e fragmentados em pequenas partes. A lavagem é uma etapa que consiste em lavar com água o plástico moído, afim de retirar contaminantes. Já aglutinação consiste em completar a secagem e compactar o material, podendo junto com essa compactação ser adicionado aditivos, pigmentos, lubrificantes e etc. Por final o material aglutinado passa em uma extrusora e sai em forma pelletizada, pronto para o consumo.[4]

Em 2012, a indústria de transformação do plástico produziu cerca de R\$ 53,83 bilhões, transformando 6,66 mil toneladas de material plástico, o que resultou em um faturamento de R\$ 56,49 bilhões, quase 7% a mais ao de 2011. Neste mesmo ano, o consumo de resinas termoplásticas cresceu 4% em relação ao ano anterior, sendo o PP a resina mais consumida no país, representando mais de $\frac{1}{4}$ do consumo nacional, mostrando uma grande importância comercial[5]. A Figura 4 mostra um gráfico do consumo de resinas termoplásticas em 2012.

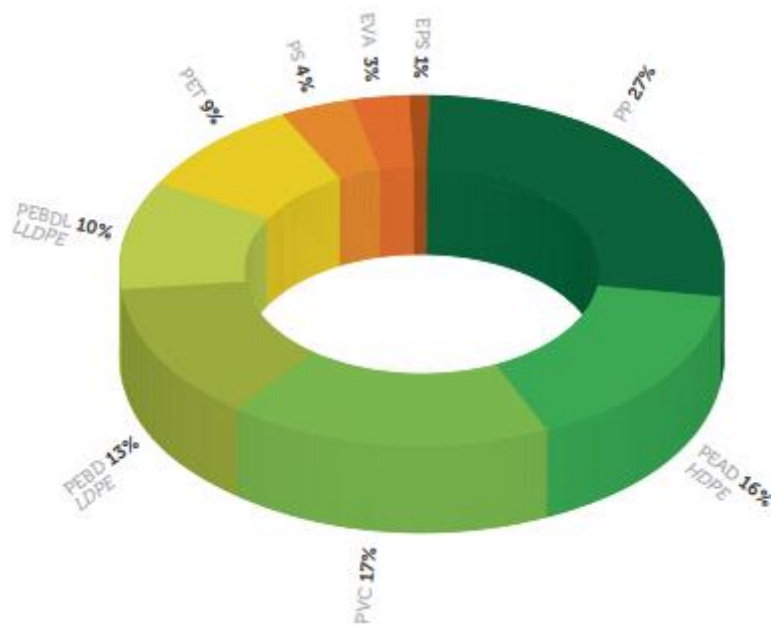


Figura 4: Consumo de resinas plásticas em 2012.

2.2 Fibras Naturais

Atualmente existe uma busca crescente em novas aplicações, processos e produtos originados por fontes renováveis, onde os recursos naturais são uma ótima saída, pois além de terem um importante papel nas economias de muitos países (até dos em desenvolvimento), ajudam na redução da poluição ambiental.

Entre os recursos naturais são encontradas as fibras naturais, que podem ser classificadas em três tipos diferentes, dependendo da sua origem: vegetal, animal ou mineral. As fibras vegetais, ou fibras lignocelulósicas, podem ser classificadas de acordo com o local de origem de sua extração da planta: folha, fruto, talo, raiz, semente ou capim[6].

As aplicações das fibras naturais são amplas, desde aplicações de baixo valor agregado, como produtos têxteis, artigos decorativos, até aplicações como reforço em materiais complexos em aplicações de alto desempenho, como aplicações automotivas[7]. Na questão da aplicação como reforço em materiais complexos, as

fibras são muito interessantes, pelo fato que nos últimos anos, os materiais monolíticos vêm sendo substituídos por materiais poliméricos reforçado por fibras, devido principalmente a seu baixo custo e boas propriedades mecânicas. Porém os materiais utilizados como reforço são fibras sintéticas, tais como as fibras de vidro, carbono e aramida apresentam uma série de desvantagens, tais como não são materiais obtidos de fontes renováveis, não são biodegradáveis, são abrasivas e causam problemas respiratórios e irritação da pele, entre outros. Por isso as fibras naturais são mais atrativas como reforço em compósito, pois estas apresentam ser uma matéria-prima biodegradável e renovável, com baixo custo e que proporcionariam a obtenção de compósitos recicláveis. A Tabela 1 a seguir, faz a comparação da fibra natural com a sintética)[8].

Tabela 1: Comparação da fibra natural com a fibra sintética

	Fibras Naturais	Fibras sintéticas
Densidade	Baixa	Alta
Custo	Baixo	Alto
Reciclabilidade	Alta	Baixo
Riscos quando inalados	Nulo	Alto
Abrasão em equipamentos	Baixo	Alto
Biodegradabilidade	Alta	Nenhum

No entanto, as fibras naturais apresentam desvantagens, são elas: suas propriedades não homogêneas sendo associadas às condições de cultura, colheita, e processamento das fibras, baixa temperatura de processamento, devido à temperatura de degradação da fibra de aproximadamente 200°C, a alta absorção de umidade, que pode causar o inchaço das fibras e a baixa adesão entre matriz e reforço, pelo fato da matriz polimérica ter propriedades apolares e o reforço que são as fibras vegetais serem polares[9].

Nas fibras naturais, a celulose é um dos seus principais componentes, e determina as propriedades mecânicas das fibras. A celulose é um polissacarídeo, linear, com longas cadeias de maneira que as moléculas ficam muito próximas através de longos segmentos dando origem a fortes ligações químicas secundárias intermoleculares (forças de Van der Waals) que são responsáveis pela sua grande

resistência, é formada por carbono, oxigênio, e hidrogênio com sua fórmula química é $(C_6H_{10}O_5)_n$. Além da celulose, a hemicelulose e a lignina também compõem as fibras naturais, onde a hemicelulose é um polissacarídeo de peso molecular inferior à da celulose, de fórmula química não definida e com ramificações com cadeias curtas laterais constituídas por diferentes açúcares (glicose, manose, galactose, xilose e arabinose). Já a lignina apresenta uma estrutura amorfa, não solúvel em água, encontrada nas paredes celulares, pois ela tem a função de manter as fibras de celulose unidas, impermeabilização e proteção contra ataque de micróbios.

Quando ocorre uma diminuição na quantidade de lignina e hemicelulose a tenacidade, propriedade das fibras de absorver energia até a ruptura reduz, enquanto a resistência da fibra aumenta a um valor limite. A remoção de hemicelulose torna a fibra menos densa e a remoção de lignina resulta na produção de fibras mais rígidas. As fibras naturais também apresentam impurezas que ficam depositadas na superfície, tais como ceras, óleos naturais, onde este conjunto de celulose, hemicelulose, lignina, que em diferentes quantidades, tamanho e arranjo das células, contribuem para as diferentes propriedades das fibras, onde a Tabela 2 a seguir mostra estas diferenças de propriedades.[6,9]

Tabela2: Valores típicos de propriedades mecânicas de fibras naturais

Fibra	Diâmetro (μm)	Densidade (Kg.m^{-3})	Módulo elástico (GPa)	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Abacaxi	20 – 80	1440	34,5 - 82,5	413 - 1627	0,8 - 1,6
Banana	80 – 250	1350	7,7 - 20,0	54 - 754	1,9 - 13,0
Coco	100 – 450	1150	4,0 - 6,0	106 - 175	17,0 - 47,0
Curauá	10 – 130	1110	26,0 - 46,0	700 - 1100	2,0 - 4,0
Sisal	50 – 200	1450	9,4 - 15,8	568 - 640	3,0 - 7,0

2.3 Fibra de Bananeira

A banana é uma das frutas mais populares do mundo, pelo fato da sua grande produção mundial que em 2010 foi de 102,1 milhões de toneladas, onde 130 países

foram responsáveis por tal número e os 10 maiores exportadores representam mais de 75% da produção, entre eles podemos citar a Índia, Equador, China e o Brasil.

Neste mesmo ano o Brasil apresentou um valor de produção de 6,9 milhões de toneladas ficando apenas atrás da Índia, China, Filipinas e Equador. O estado de São Paulo teve a maior produção 1,2 milhões de toneladas, seguidos pelos os estados da Bahia e Santa Catarina com os respectivos valores de produção, 1 e 0,6 milhões de toneladas. As regiões nordeste e sudeste foram os maiores produtores com 38% e 32% respectivamente[11].A Figura 5 mostra o gráfico da produção mundial de banana.

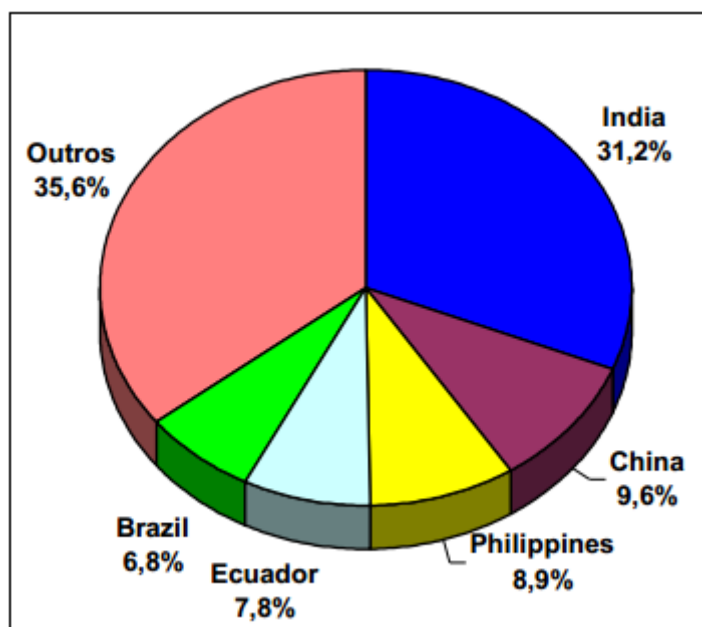


Figura 5: Gráfico da participação dos principais países na produção mundial de banana em 2010.

A bananeira é um vegetal que apresenta raiz, caule, folhas, flores, frutos e sementes. Seu ciclo de vida inicia-se com a formação de um pequeno broto, e com seu crescimento há a formação da planta, que naturalmente vai produzir os frutos, folhas, pseudocaule e etc. Quando os frutos amadurecem e caem, se diz que a planta morreu, pois suas folhas secam e não haverá a formação de novos frutos. Por isso pode se dizer que a colheita da banana gera muitos resíduos, que são o pseudocaule, o engaço e as folhas. Geralmente estes resíduos são jogados ao solo da plantação a fim de manter a umidade e controlar a erosão, controle de ervas daninha e fonte de

nutrientes para o próprio bananal. Porém esse tipo de atividade estava causando problemas como desenvolvimento de organismos e atraindo animais peçonhentos, que acabavam comprometendo em parte a produção da banana. Algumas alternativas simples e baratas haviam sido criadas, como a fabricação de cordas, tapetes e outros, artesanalmente[10].

As fibras de banana acabam se tornando um atrativo para reforço de compósitos, pelo fato dele vir de uma fonte renovável, ser abundante no mundo todo e principalmente, ser encontrada facilmente no Brasil e seu ciclo natural de vida que acaba gerando muitos resíduos sem destino, visto como descarte.

2.4 Compósitos

O compósito é um material multifásico que exhibe proporções significativas de dois ou mais componentes, que apresentam propriedades diferentes, de modo a produzir um material final com uma combinação dessas propriedades. De acordo com esse princípio de combinação, melhores propriedades são obtidas através de uma escolha e proporção adequada de distintos materiais. Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: uma das fases é chamada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa ou reforço.

A fase matriz é responsável pela proteção do reforço contra abrasão mecânica, de reações químicas com o ambiente, transfere e distribui uma grande parte da tensão aplicada para o reforço, absorvendo apenas uma pequena parte da tensão, liga as fibras umas as outras, previne a propagação de trincas e etc.

A fase reforço tem o objetivo de melhorar uma propriedade no compósito, que geralmente a fase matricial apresenta uma carência, como por exemplo, resistência ao impacto, à tração, condução elétrica e etc.

Historicamente os materiais compósitos já eram usados na antiguidade, sem os conhecimentos específicos dos dias de hoje. Podemos citar como exemplo as casas feitas de tijolos de argila reforçada com palha, pois as pessoas daquela época mal

sabiam que os materiais poderiam ser classificados de acordo com suas ligações químicas, propriedades mecânicas e entre outras, mas sabiam que adicionar a palha nos seus tijolos de argila, sua casa iria durar mais tempo às intempéries naturais. Atualmente após muitos anos de estudos e desenvolvimentos, os materiais compósitos são de extrema importância, principalmente em áreas em que a alta tecnologia é um requisito, como nas indústrias aeroespacial, submarina, bioengenharia e de transporte. Por exemplo, engenheiros aeronáuticos estão buscando cada vez mais materiais estruturais que apresentem baixas massas específicas, sejam resistentes, rígidos e tenham resistência à abrasão e ao impacto, e que não sejam corroídos com facilidade.

O advento dos compósitos como uma classe de materiais distinta deu-se na metade do século XX, com a fabricação de compósitos multifásicos deliberadamente projetados e engenheirados, tais como os polímeros reforçados com fibras de vidro. O reconhecimento desse novo conceito de combinar materiais diferentes durante a fabricação levou à identificação dos compósitos como uma nova classe distinta dos metais, cerâmicos e poliméricos. Assim esta nova classe de material forneceu oportunidades para o projeto de uma variedade extremamente grande de materiais com combinações de propriedades que não podem ser atendidas por nenhuma liga metálica, cerâmica ou blendas poliméricas[2].

As propriedades dos compósitos são uma função das fases constituintes, das suas quantidades relativas, da geometria da fase dispersa (forma das partículas, tamanho, distribuição e orientação) e o grau de adesão entre elas.

2.5 Compósito de Polipropileno e Fibra de Bananeira

Tecnologicamente, os compósitos mais importantes são aqueles em que a fase dispersa está na forma de uma fibra. Os objetivos de projeto dos compósitos reforçados com fibras incluem, com frequência, alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso.

As características mecânicas de um compósito reforçado com fibras não dependem somente das propriedades da fibra, mas também do grau segundo o qual uma carga aplicada é transmitida para as fibras pela fase matriz. A magnitude da ligação interfacial entre as fases fibra e matriz é importante para a extensão dessa transferência de carga. Certo comprimento de fibra é necessário para que haja aumento efetivo na resistência e na rigidez de um material compósito. Esse comprimento l_c depende do diâmetro da fibra d e da sua resistência máxima (ou limite de resistência á tração) σ_f , assim como da resistência da ligação fibra-matriz τ_c . A equação 1 mostra a equação de comprimento crítico de fibra.

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau_c} \quad (1)$$

Onde l_c é o comprimento crítico, d é o diâmetro da fibra, σ_f é seu limite de resistência á tração e τ_c é a resistência da ligação fibra-matriz[3].

Quando uma tensão é aplicada a uma fibra que possui exatamente esse comprimento crítico, tem-se como resultado a carga máxima na fibra é atingida somente no ponto médio da fibra. Conforme o comprimento da fibra aumenta, o reforço proporcionado pela fibra torna-se mais efetivo, e um menor comprimento que o comprimento crítico resulta em uma baixa transferência de esforço mecânico. Para fibras para as quais $l > 15 l_c$ e $l < l_c$ são denominadas respectivamente contínuas e descontínuas. A seguir a figura 6 representa perfis tensão-posição do comprimento da fibra descontinua.

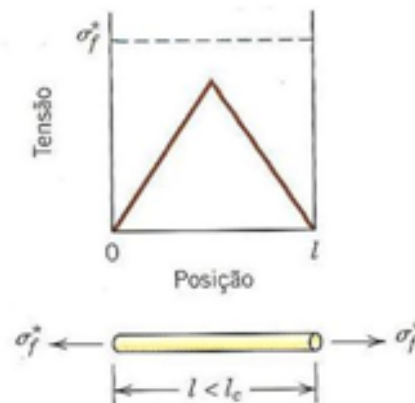


Figura 6: Tensão-posição do comprimento da fibra descontinua.

O arranjo ou a orientação das fibras uma em relação às outras, a concentração das fibras e sua distribuição apresentam uma influência significativa sobre a resistência e outras propriedades dos compósitos reforçados com fibras. Em relação á orientação, são possíveis dois extremos, um alinhamento paralelo ao eixo longitudinal das fibras em uma única direção e um alinhamento totalmente aleatório. Normalmente as fibras contínuas são alinhadas, enquanto as fibras descontínuas podem ser alinhadas ou orientadas aleatoriamente. A Figura 7 mostra os diferente tipos de alinhamento das fibras no compósito.

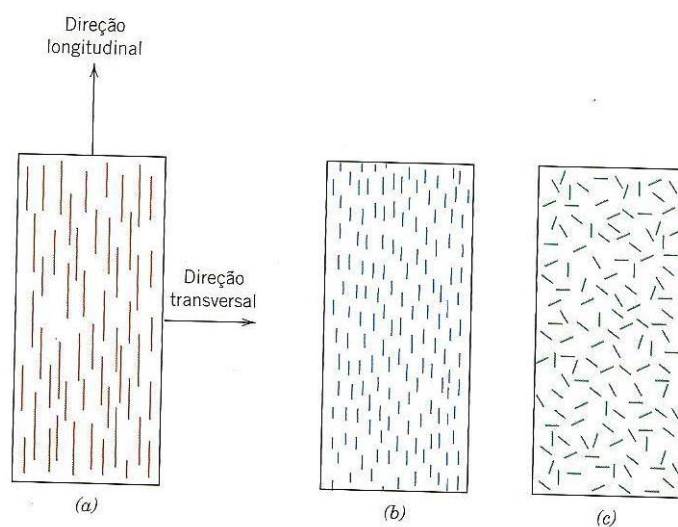


Figura 7: a-) Compósito com fibra contínua e orientada b-) compósito com fibra descontínua e orientada c-) compósito com fibra descontínua e aleatória.

As respostas mecânicas desse tipo de compósito dependem de vários fatores, incluindo os comportamentos tensão-deformação das fases fibra e matriz, as frações volumétricas das fases e a direção na qual a tensão ou carga é aplicada. Além disso, as propriedades de um compósito cujas fibras estão alinhadas são altamente anisotrópicas, ou seja, dependem da direção na qual são medidas. Quando uma tensão é aplicada ao longo da direção do alinhamento do reforço, esta tensão está na direção longitudinal. Já em um compósito com fibras descontínuas e orientadas aleatoriamente a eficiência na direção longitudinal é menor, mas o material apresenta uma característica mecânica isotrópica[2].

Estudos revelam que compósitos de polipropileno reforçados com fibras de banana sem nenhum tratamento químico, apresentam um aumento do módulo

elástico junto com aumento do teor da fibra. Já a resistência à tração sofre redução com o aumento das fibras no compósito, devido às fibras produzirem descontinuidades na matriz polimérica, impedindo a distribuição e a transferência da carga aplicada, e assim, diminuindo a resistência dos compósitos. Falhas na interface devido a fraca interação entre a superfície da fibra e da matriz, pelo fato da fibra ter característica polar e a matriz apolar, dificultando assim a transferência de esforço da matriz para a fibra, resultando também na redução de resistência á tração. O aumento do teor das fibras no compósito também apresentou um decréscimo significativo na deformação na ruptura, devido ao aumento da rigidez e a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, provocando a diminuição da capacidade de deformação plástica da matriz. O polipropileno apresenta um comportamento dúctil, enquanto os compósitos demonstraram um comportamento semelhante aos polímeros frágeis[12].

Como o polipropileno é apolar e a fibra de bananeira polar, pode existir dificuldade de dispersão da fibra na matriz e adesão entre as fases, não possibilitando a produção de um compósito de boa qualidade. Por isso é preciso utilizar outra substância que interaja com ambas as fases como, por exemplo, um agente compatibilizante, que reduzirá as tensões interfaciais e melhorará a adesão entre as fases, melhorando as propriedades e possíveis aplicações deste compósito. Um compatibilizante muito utilizado é o anidrido maleico, onde normalmente, ele se acopla à cadeia polimérica do PP por meio de reações radicalares. Esta modificação pode ser preparada, no estado fundido, por meio de extrusão ou injeção. Uma vez modificado, o PP será altamente reativo com outros compostos, como por exemplo, fibras lignocelulósicas[3].

A fase matricial tem um importante papel no desempenho dos compósitos poliméricos, onde os termoplásticos oferecem vantagens em relação aos polímeros termofixos. Uma das principais vantagens é o baixo custo de processamento e a possibilidade de modelagem de peças complexas. O fato da chave para se desenvolver compósitos de fibras naturais está na estabilidade térmica das fibras, na dispersão das fibras na matriz e na adesão da superfície das fibras com a matriz, é também umas das vantagens na utilização dos termoplásticos, pois estes apresentam um ponto de fusão

abaixo ao ponto de degradação das fibras que são aproximadamente de 200°C, no caso do polipropileno a temperatura de fusão é por volta de 165 °C[8].

2.6 Propriedades da Interface

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos, com uma ou mais fases contínuas, é a interface entre o reforço e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito, sendo a transferência dos esforços aplicados à matriz feita através desta região. Possíveis acúmulos de tensões, dificuldade de adesão ou umidade excessiva também podem influenciar as propriedades mecânicas. A qualidade da interface pode ser determinada por fatores químicos e físicos que, por sua vez, estão relacionados com a área da superfície, pureza do reforço, molhabilidade da matriz e diferenças nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais constituintes. A interação entre os componentes de um compósito da região interfacial depende do grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface, e das forças coesivas (adesividade) nesta região[13].

Um técnica para aumentar a propriedade de interface entre uma fibra natural e uma matriz polimérica é a mercerização. Esta técnica consiste em fazer um tratamento químico na fibra, através de diversos reagentes como bases, ácidos, etc, mas um tratamento muito comum na mercerização é a imersão da fibra em NaOH, que dependendo dos fatores como concentração da solução, proporção fibra/soluto, tempo de exposição e temperatura resultam em remoção de alguns componentes da fibra como a lignina, hemicelulose e outros componentes. Macroscopicamente, a remoção desses componentes representam em uma modificação na superfície da fibra, onde várias regiões da superfície da fibra vão apresentar buracos, irregularidades, que para a adesão com a matriz polimérica é uma vantagem, pois estes buracos significam uma maior área de contato interfacial quando comparado com a fibra sem tratamento químico. [10]

2.7 Compatibilizante

A principal preocupação em se obter reforços verdadeiros através da incorporação de fibras vegetais está na incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos, a qual resulta em uma pobre adesão, e consequentemente em uma fraca transferência esforço da matriz para a fibra reforçante.

A preparação desses compósitos poliméricos requer uma boa compatibilização na interface da matriz polimérica com a fibra. Assim, alguns agentes compatibilizantes têm sido utilizados na modificação de fibras vegetais, para aumentar essa adesão interfacial entre o reforço celulósico e a matriz polimérica e com isso melhorar as propriedades mecânicas do compósito.

O agente compatibilizante ou agente de acoplamento deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes ou fortes interações secundárias do tipo ácido-base ou ligações de hidrogênio, formando assim uma interfase que apresenta uma maior energia superficial. Isso implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante, possibilitando a reação com as hidroxilas da celulose.

O AM é um composto orgânico, sólido branco ou transparente em seu estado puro. Seu acoplamento com o PP, ocorre geralmente, no estado fundido como no caso de uma injeção ou extrusão, através de reações radicalares. Depois do acoplamento do AM no PP, este polímero pode ter uma alta série de aplicações como reforço com fibras naturais, tintas anticorrosivas, laminados de metal-plástico, etc, pelo fato, do AM assim como outro compatibilizante, ter uma região com afinidade á estruturas químicas apolares e uma outra região com afinidade á estruturas polares.[3]

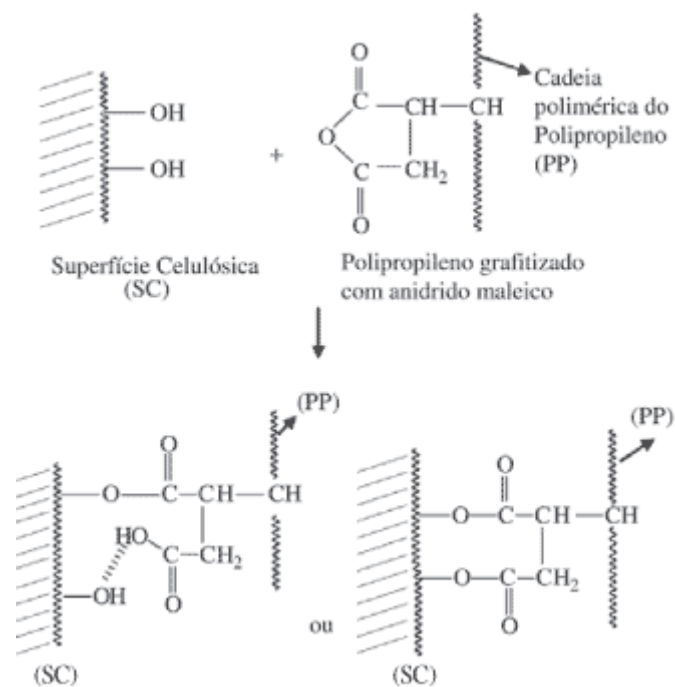


Figura 8: Representação da interação do Anidrido Maleico (compatibilizante) com a matriz e o reforço.

No ponto de vista mecânico, os agentes compatibilizantes atuam no sentido de evitar uma fraca adesão da fibra na matriz polimérica que ocorre por incompatibilidade química e acaba comprometendo o reforçamento do compósito devido a transferência ineficiente de esforços na interface matriz-reforço.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão abordados os procedimentos para a formação do compósito e os materiais em questão.

3.1 Materiais Utilizados

Os materiais utilizados ao longo deste trabalho foram:

-Polipropileno (copos utilizados nas máquinas de café da FATEC-SP – Figura 9) ;



Figura 9: Copos de Polipropileno.

-Fibras do pseudocaule de bananeira (fibra de bananeira);

-Anidrido Maleico.

3.2 Metodologia para a Obtenção do Compósito

3.2.1 Preparação da Matéria-Prima

Foram recolhidos copos de café de polipropileno (PP) utilizados na Fatec. Os copos, previamente higienizados, foram, picotados manualmente para adquirirem um tamanho suficiente para ser processados no moinho de facas. O processo de moagem foi realizado no Laboratório de Materiais da Escola Politécnica da USP (EPUSP).

As fibras de banana utilizadas como reforço passaram primeiramente por um processo de moagem manual, depois foram secadas na estufa do LPCM e por final passaram por um processo de peneiramento e foram separadas utilizando o material passante nas malhas ABNT 50 e ABNT 25, que apresentam aberturas de 297 μ m e 710 μ m, representadas respectivamente nas Figuras 10 e 11.



Figura 10: Fibras de banana passante na malha ABNT 25.



Figura 11: Fibras de banana passante na malha 50.

3.2.2 Extrusão

A extrusão é um processo utilizado para geração e uso de matérias-primas e sua transformação contínua em produto (filmes, pellets de diversas dimensões). Os materiais poliméricos mais utilizados neste tipo de processo são os termosplásticos, pelo fato deles geralmente apresentarem um baixo ponto de fusão e serem facilmente moldados, precisando apenas de aquecimento.

A extrusora funciona basicamente pelo aquecimento e cisalhamento do material, para respectivamente tornar o polímero viscoso e homogeneizado e no final o polímero viscoso ser resfriado através de uma imersão em água ou simplesmente o contato com o ar[14]. Uma extrusora convencional é basicamente um cilindro oco de aço, com aquecimento externo por resistências elétricas com uma rosca em seu interior. Estas roscas são complexas e podem ser separadas em 3 zonas: alimentação, compressão e dosagem[3]. A zona de alimentação pré-aquece o polímero e o transporta às zonas subsequentes. Na zona de compressão, o diâmetro da rosca aumenta em relação ao diâmetro da zona de alimentação; com essa diferença, ocorre o cisalhamento no material polimérico que, aliado ao aquecimento da rosca, funde o polímero. Na etapa final, na zona de dosagem, o material fundido é homogeneizado e sua temperatura e pressão devem ser controladas para que o material seja expelido da rosca para o cabeçote, que tem a função de moldar o material de acordo com o desenho (podendo ser, por exemplo, em forma de “espaguete”). Um fluxo contínuo do fundido sai do cabeçote e vai direto para uma bandeja de resfriamento, geralmente cheia de água, que promove o resfriamento e solidificação do polímero. Um “moinho peletizador” pode ser utilizado em seguida, para o corte do material e obtenção de “pellets” [14]. A Figura 12 mostra como são representadas as zonas em uma rosca para extrusão e a Figura 13 mostra a microextrusora utilizada neste trabalho.

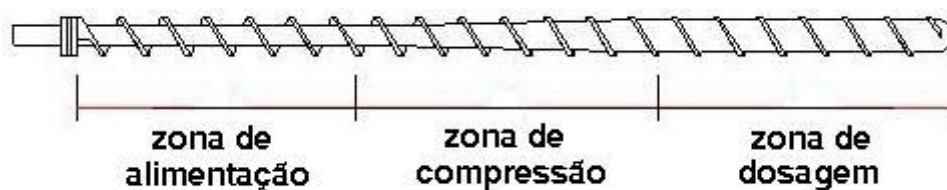


Figura 12: Representação das diferentes zonas de uma rosca.

Utilizando a microextrusora mono-roasca da marca AX Plásticos, que se encontra no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP), foi realizada a mistura do PP obtido a partir dos copos de café moídos e das fibras de bananeira. A utilização de uma extrusora mono-roasca é desejável, pois as menores taxas de cisalhamento garantem que não

haja alterações significativas no tamanho das fibras, utilizadas para a obtenção dos compósitos. Para todos os materiais obtidos neste trabalho, a temperatura de processamento foi de 190°C para as 3 zonas da rosca, e a velocidade da mesma foi de 90 rpm.

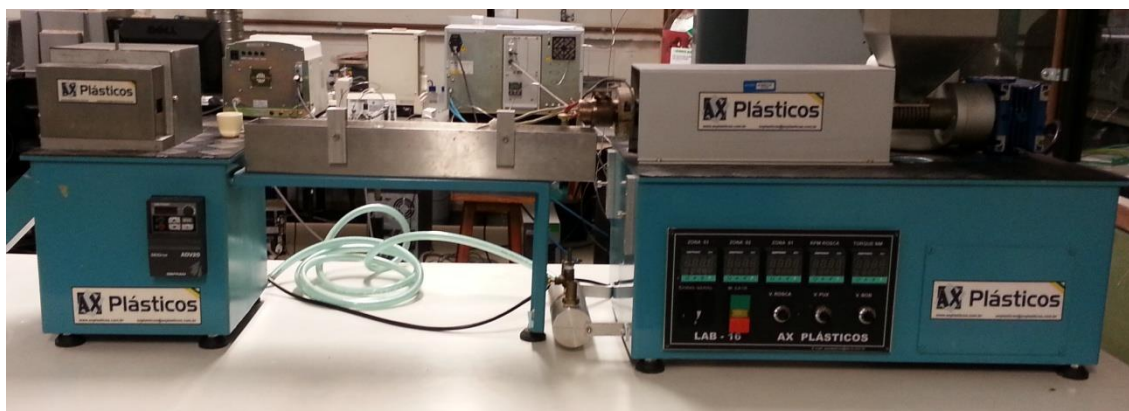


Figura 13: Micro-extrusora de mono – rosca da marca AX Plásticos.

Foram obtidos oito tipos de compósitos, todos com massa total de 70 g, com diferentes concentrações e tamanhos de fibra de bananeira e com ou sem a adição do compatibilizante anidrido maleico, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Proporções do diâmetro e quantidade de fibra natural na matriz polimérica dos Corpos de Prova.

Sigla utilizada neste trabalho	Concentração de fibras (% peso)	Diâmetro das fibras (malha ABNT)	Anidrido Maleico (% peso)
EPURO	0	-	0
E525	5	25	0
E1025	10	25	0
E550	5	50	0
E1050	10	50	0
EA525	5	25	3
EA1025	10	25	3
EA550	5	50	3
EA1050	10	50	3

3.2.3 Injeção

A injeção é um dos processos mais versáteis e modernos na área de transformação de polímeros, pelo fato da versatilidade de produção, produtos pequenos ou grandes, de design simples ou complexo como, por exemplo, brinquedos, discos, telefones, gabinetes de computadores, pára-choques entre outros. Este processo consiste basicamente em forçar o polímero amolecido ou fundido, através de uma rosca-pistão, para o interior da cavidade de um molde, após o resfriamento a peça é extraída para um novo ciclo de injeção começar. A Figura 14 mostra o esquema do processo de uma injeção.

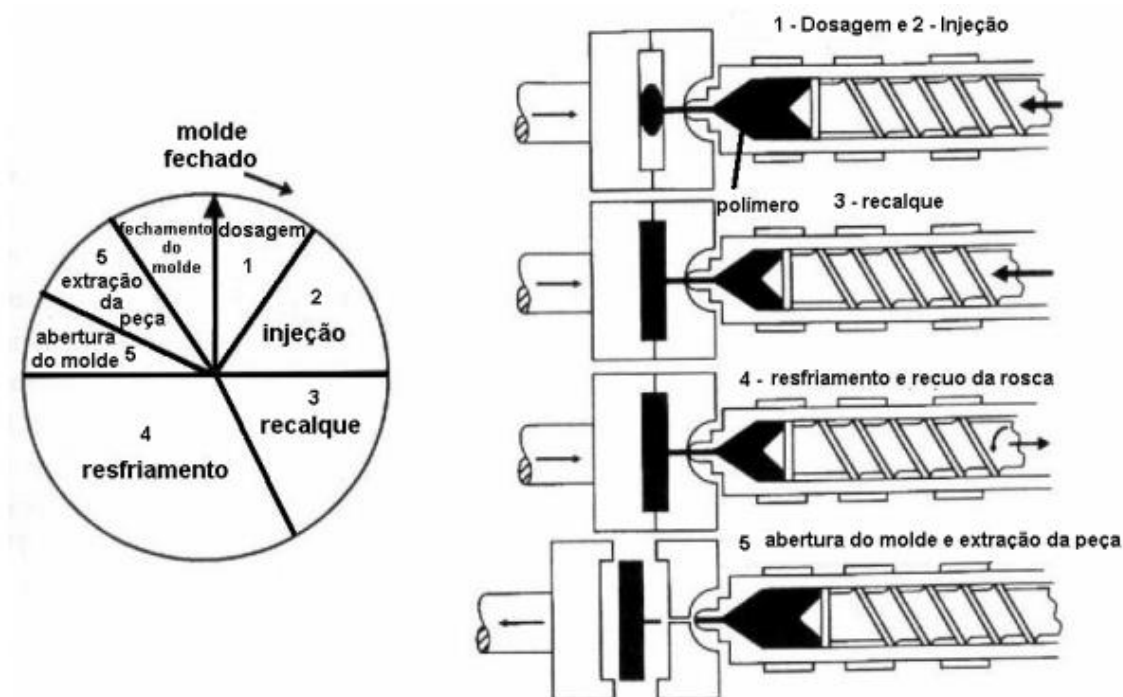


Figura 14: Esquema do processo de injeção.

Uma injeção começa quando o polímero é adicionado na injetora através do funil de alimentação. A rosca gira e empurra o polímero para a parte frontal da mesma. Enquanto a rosca gira ela recua para trás, pois precisa de espaço a sua frente para depositar o material polimérico fundido ou amolecido e homogeneizado. Após a deposição de uma quantidade suficiente de material na parte frontal da rosca, uma

válvula presente perto do bico de injeção se abre, neste momento, a rosca deixa de atuar como parafuso e atuará como se fosse um pistão, fazendo movimento para frente, empurrando assim o material para a cavidade do molde. Depois de terminada a injeção do material dentro do molde, a rosca permanece um determinado tempo mantendo uma pressão sobre o material injetado, para amenizar os efeitos da contração do polímero, no que diz respeito ao seu resfriamento, evitando assim “rechupes”, que são falhas causadas pela contração do material injetado. Depois do recalque e do resfriamento o material é extraído. Diferentemente da extrusão que é um processo contínuo, a injeção é realizada em ciclos[15].

A Mini-injetora Haake do LPCM - Fatec-SP, foi utilizada para a moldagem dos corpos-de-prova neste trabalho. Os “pellets” obtidos após a extrusão foram inseridos no cilindro de aquecimento da injetora e aquecidos até 190°C durante 6 minutos. O molde também foi mantido à 60°C. O processo de injeção foi realizado sob pressão de 350 bar por 40 s e logo em seguida a pressão foi mantida em 210 bar durante 10 s para o recalque. A seguir, a Figura 15 da mini-injetora e a tabela das condições para se obter os compósitos.



Figura 15: Mini-injetora Haake.

Para cada composição, foram obtidos 5 corpos de prova para os ensaios de tração e 6 corpos de prova para os ensaios de impacto.

Tabela 4: Quantidade dos corpos de prova para tração e impacto.

Sigla utilizada neste trabalho	CP Tração	CP Impacto
EPURO	5	6
E525	5	6
E1025	5	6
E550	5	6
E1050	5	6
EA525	5	6
EA1025	5	6
EA550	5	6
EA1050	5	6

A Figura 16 mostra um fluxograma com as etapas empregadas neste trabalho.

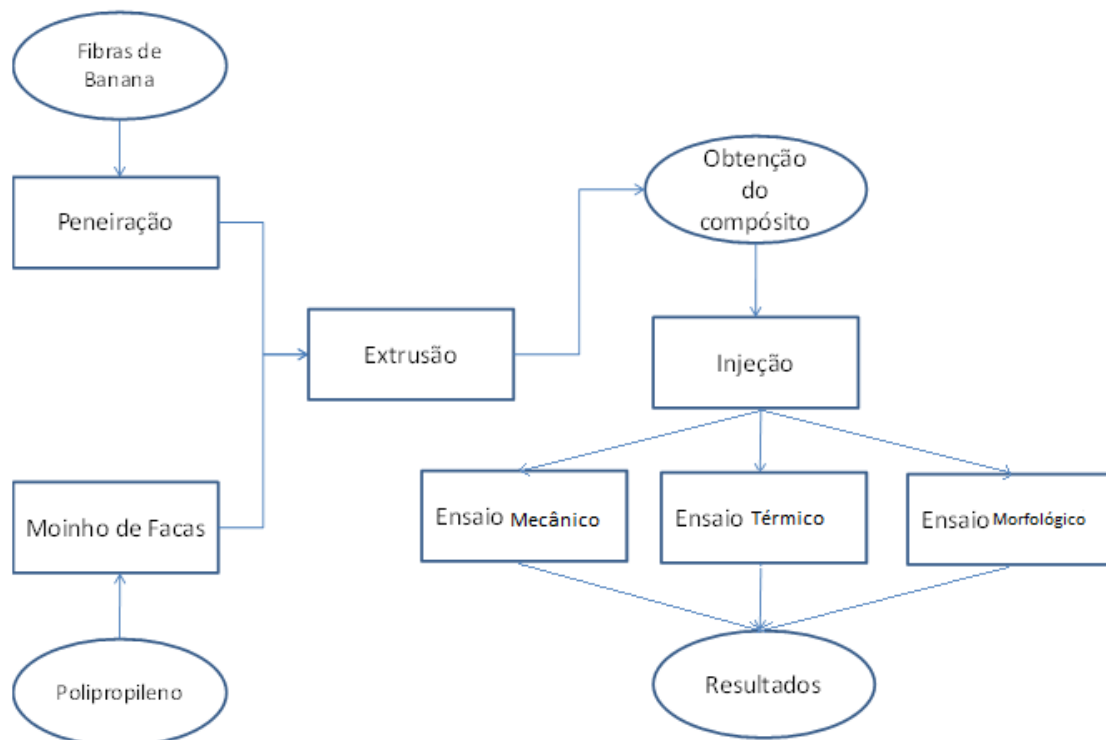


Figura 16: Fluxograma de todas as etapas e resultados deste trabalho.

3.2.4 Ensaio de Tração

O ensaio de tração é projetado para alongar o corpo de prova em uma taxa constante, ao mesmo tempo em que se mede contínua e simultaneamente a carga instantânea que está sendo aplicada, através de uma célula de carga e os alongamentos através de um extensômetro. Tipicamente, um ensaio tensão-deformação leva vários minutos para ser realizado e é destrutivo, ou seja, a amostra testada é deformada permanentemente e muitas vezes até fraturada[16].

Os corpos de prova para ensaios de tração são distintos e específicos para este tipo de trabalho, também seguem as especificações definidas pela norma ASTM D638-08. A Figura 17 e a Tabela 4 especificam as dimensões dos corpos de prova para o ensaio de tração.

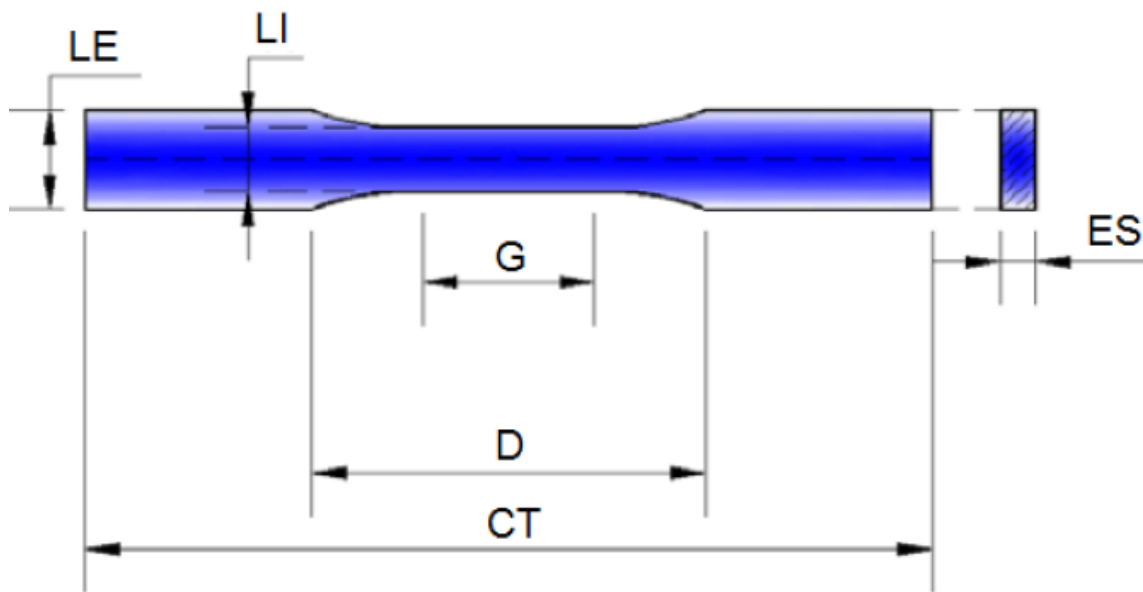


Figura 17: Representação do corpo de prova do ensaio de tração

Este corpo de prova apresenta tal formatação pelo fato, durante os ensaios, a deformação ficar confinada à região central mais estreita e reduz a probabilidade de fratura nas extremidades dos corpos de prova.

Um ensaio de tração é de extrema importância pelo fato dele ser capaz de caracterizar várias propriedades mecânicas do corpo de provas, como por exemplo: a

resistência à tração, alongamento, limite de escoamento, módulo de elasticidade e tenacidade[16].

Tabela 5: Dimensões correspondentes ao corpo de prova do ensaio de tração da figura 17.

Descrição	Sigla	Medida (mm)
Comprimento Total	CT	62,50
Distância entre Cargas	D	26,00
Espessura	ES	3,20
Comprimento para Instrumentação	G	10,00
Largura Externa	LE	9,40
Largura Interna	LI	3,15

Para a realização do ensaio, foi utilizada a máquina universal de ensaios modelo DL10.000, marca EMIC, cuja capacidade máxima é de 100KN do LPCM, sendo que a célula de carga utilizada nos ensaios para materiais poliméricos apresenta uma capacidade máxima de 500N. A velocidade de tração foi de 3mm/min. A Figura 18 seguir a foto da máquina universal de ensaios modelo DL10.000, marca EMIC.



Figura 18: Máquina universal de ensaios modelo DL10.000, marca EMIC.

3.2.5 Ensaio de Impacto

O ensaio de impacto tem finalidade de medir a energia necessária para a ruptura do corpo de prova, através da colisão de um pêndulo com um peso determinado com a amostra, assim é possível determinar a energia através da perda da energia cinética do pêndulo. Além do peso do pêndulo, a geometria da peça, a presença de um entalhe (e sua geometria) são importantes fatores para a obtenção do resultado final.

Vários métodos podem ser utilizados, sendo mais comum no caso dos polímeros o teste de impacto IZOD ou CHARPY, que usam entalhe na amostra, que funciona como um concentrador de tensão, assim a propagação da trinca fica bem definida evitando a perda de energia no caso de um ensaio sem entalhe no corpo de prova, pelo fato da trinca ter uma propagação aleatória.

Os corpos de prova e os ensaios de impacto foram feitos no LPCM-FATEC-SP. A figura a seguir mostra a dimensão dos corpos de prova para o ensaio de impacto CHARPY.

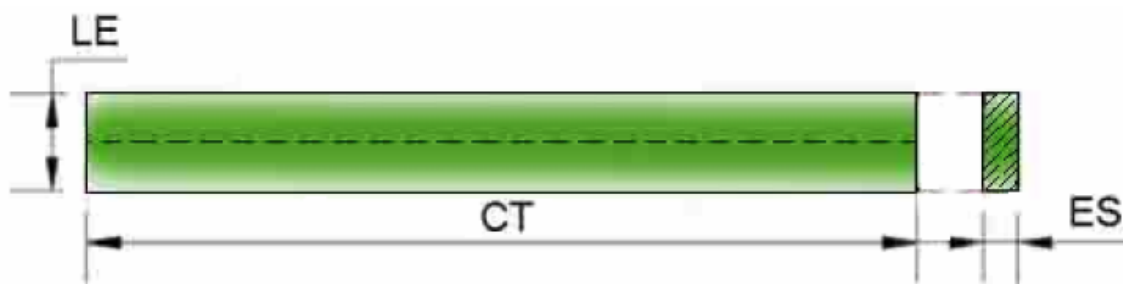


Figura 19: Representação do corpo de prova do ensaio de impacto.

Tabela 6: Dimensões correspondentes ao corpo de prova do ensaio de impacto da figura 19.

Descrição	Sigla	Medidas(mm)
Comprimento Total	CT	62,50
Espessura	ES	3,20
Largura Externa	LE	12,65

O entalhe feito nos corpos de prova deste trabalho foram do tipo C, feitos no laboratório de TTSM na própria FATEC-SP, com 2mm de altura e 1,70mm. A Figura 20 a seguir representa o entalhe para CHARPY do tipo C.

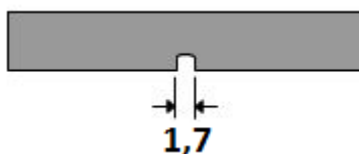


Figura 20: Entalhe tipo C

A figura 21 a seguir mostra o equipamento de ensaio de impacto usado neste trabalho.

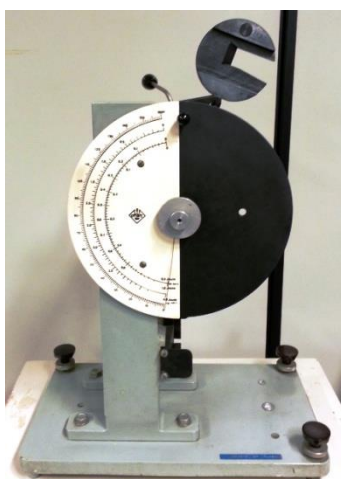


Figura 21: Equipamento do ensaio de impacto.

3.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica em que a mudança na massa da amostra é determinada como uma função da temperatura e/ou tempo. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma taxa de velocidade controlada ou ser mantida à temperatura constante.

A curva obtida de variação da massa pela temperatura fornece informações referente à estabilidade térmica e composição da amostra inicial, a estabilidade e composição de qualquer composto intermediário que possa ser formado, e a composição do resíduo, caso exista.

Como toda técnica de análise, existem fatores que influenciam os resultados como a atmosfera do forno, quantidade da amostra, taxa de aquecimento, composição do porta-amostra, etc.

Devido ao fato do PP utilizado neste trabalho ser de origem industrial, provavelmente existem aditivos, que são empregados a fim de melhorar sua resistência à degradação, aumentar sua plasticidade ou mesmo para economizar matéria-prima. Por isso foi feita uma análise termogravimétrica (TGA) no polímero, para descobrir qual é a quantidade de aditivo inserida no polipropileno utilizado neste trabalho. O TGA também é importante para fins de caracterização das fases puras, e escolha das melhores condições de temperatura durante o processamento, para o polipropileno e a fibra de bananeira. A Figura 22 mostra o TGA utilizado neste trabalho.



Figura 22: Imagem do TGA.

3.2.7 Calorimetria Diferencial Exploratória - DSC

“Análise térmica é o conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura e do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura”.

O DSC é a técnica que mede temperatura e fluxo de calor associados a transições em materiais como uma função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada, através do fornecimento de energia à substância e a um material de referência. Assim se a amostra sofre alterações de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento, ocorre modificação na potência de entrada do forno correspondente, de modo a anular esta diferença. Transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia endotérmica ou exotérmica, gerando a formação de picos no gráfico resultante e transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica,

porém sem variações de entalpia, resultando em um deslocamento da linha base no gráfico resultante.[17]A Figura 23 demonstra um esquema de um DSC.

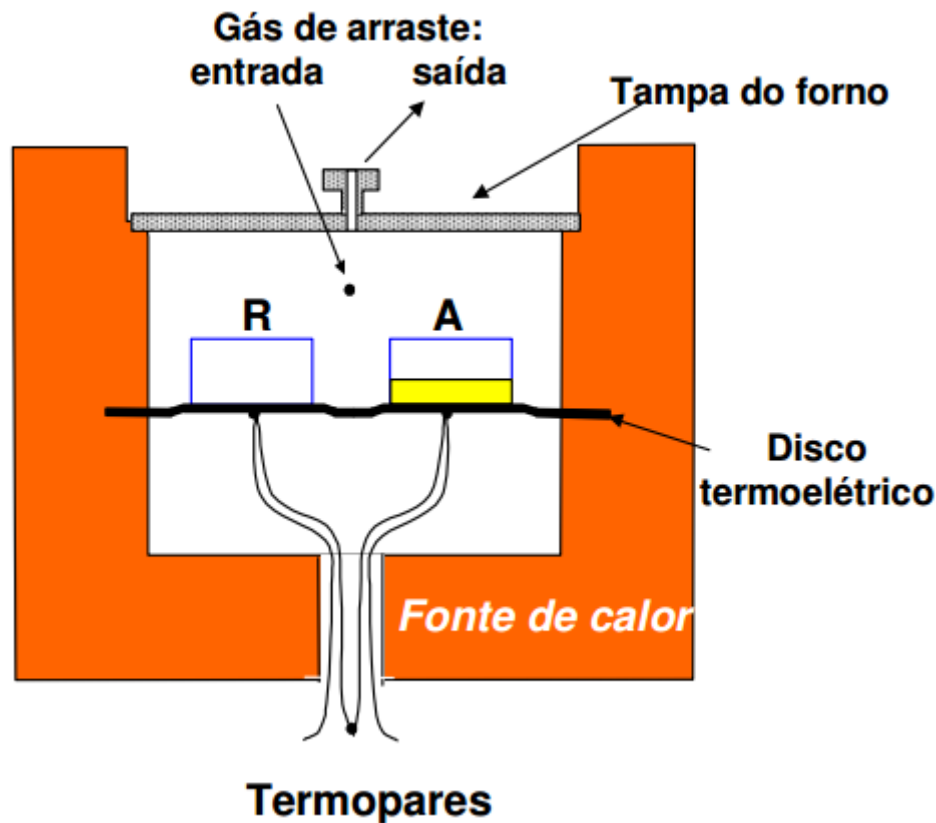


Figura 23: Esquema do ensaio de DSC.

Os ensaios térmicos deste trabalho foram feitos através do aparelho de DSC – 60 (Shimadzu), onde este se encontra no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais da FATEC – SP.

As amostras de PP puro e os compósitos foram submetidas ao ensaio com uma massa entre 8 a 10 mg, onde as amostras foram prensadas em um cadinho de alumínio com o devido cuidado e depois foram submetidas ao ensaio com atmosfera controlada (argônio), com taxa de aquecimento 10 °C/min e faixa de temperatura de 25 a 350 °C. A Figura 24 mostra o DSC utilizado neste trabalho.

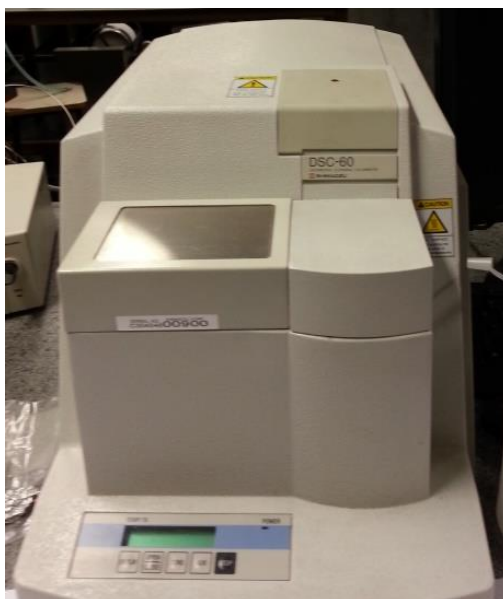


Figura 24: Equipamento de DSC utilizado.

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. No caso dos microscópios ópticos o limite máximo de resolução é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de da radiação incidente. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca.

O princípio de um MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente.

Foi utilizado um MEV de bancada (Marca Jeol Modelo J6000), localizado no LPCM-Fatec-SP. O MEV utilizado neste trabalho foi o do LPCM da FATEC-SP, a seguir a figura mostra a foto do MEV utilizado. Para possibilitar a visualização das amostras no MEV, foi realizada uma deposição de ouro superficial, utilizando um equipamento de deposição por *sputtering*-RF. A Figura 25 mostra o MEV de bancada utilizado neste trabalho.



Figura 25: MEV de bancada da Marca Jeol Modelo J6000.

4 Resultados

Este capítulo apresentará os resultados e seus respectivos gráficos, dos ensaios de Tração realizados nos compósitos obtidos na etapa anterior.

4.1 Resultados do Ensaio de Resistência à Tração

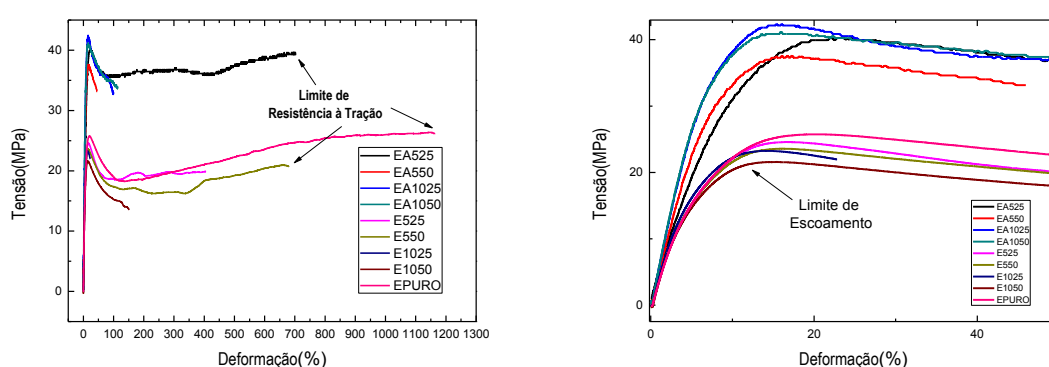


Figura 26: (a) Gráfico Tensão/Deformação de todos compósitos após ensaio de tração. (b) Detalhe das curvas tensão x deformação das regiões elásticas e início da regiões plásticas dos compósitos.

É possível perceber na visualização da figura 26, que a concentração total das fibras no compósito, a adição de anidrido maleico e os diferentes diâmetros são responsáveis pelas grandes diferenças nas características mecânicas das amostras, como por exemplo, o limite de resistência, ductibilidade, módulo elástico, etc. A tabela 6 a seguir, mostra os valores das propriedades mecânicas das amostras no ensaio de tração.

A partir desses valores, as próximas figuras vão mostrar detalhadamente cada uma dessas características junto com a explicação sobre o porquê dos resultados expostos a seguir. A Figura 27 representa o módulo de elasticidade das amostras.

Tabela 7: Valores das propriedades mecânicas das amostras do ensaio de tração.

	Limite de Resistência à Tração (MPa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
EPURO	25,14 ±	1164,70	401,28
E525	21,20	410,21	391,10
E1025	20,41	46,31	414,4
E550	27,32	616,15	424,04
E1050	21,74	123,00	461,14
EA525	39,44	717,92	404,05
EA1025	41,64	105,64	498,69
EA550	39,75	57,48	558,99
EA1050	39,44	90,66	566,02

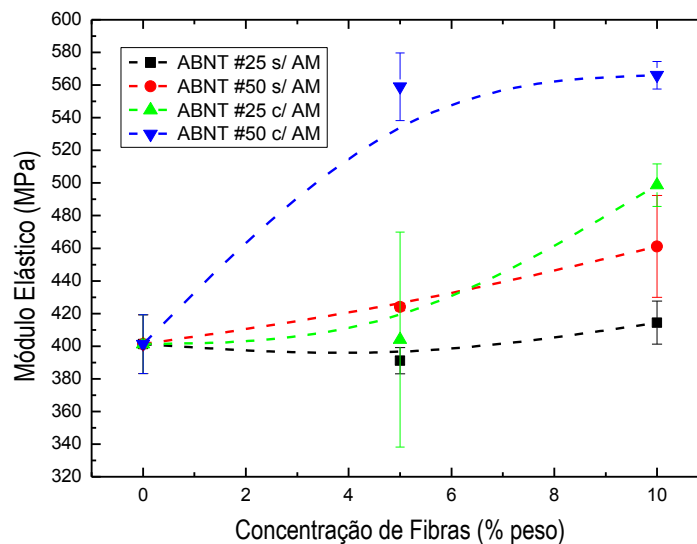


Figura 27: Gráfico do módulo elástico obtidos por todas amostras após o ensaio de tração.

Nesta figura é possível reparar que à adição de fibra de bananeira no polipropileno resulta em uma tendência no aumento do módulo elástico, com exceção do E525, sendo o maior e o menor ganho no módulo de elasticidade nas amostras EA1050 e E1025 respectivamente, onde o ganho no módulo elástico foi de 42,5% para o EA1050 e 12,5% para o E1025. Isso se deve ao fato do anidrido maleico melhorar a adesão da matriz com o reforço e a fibra de menor diâmetro apresentar uma maior região superficial, além do fato da fibra apresentar um maior módulo elástico que a fibra de bananeira, assim, quanto maior a adesão e região de contato fibra/matriz, maior vai ser a transferência de esforço mecânico da matriz para a fibra, que por ter

um módulo de elasticidade maior que a matriz, faz com que o compósito agüente maiores tensões sem se deformar, fato evidenciado com a Figura 27, pois os maiores ganhos nos módulos apresentados nela são das amostras com o compatibilizante sendo que o compósito com menor diâmetro apresentou ter um maior valor que o compósito também com anidrido, mas, com um diâmetro menor.

A seguir a Figura 28 mostra o gráfico do limite de resistência à tração.

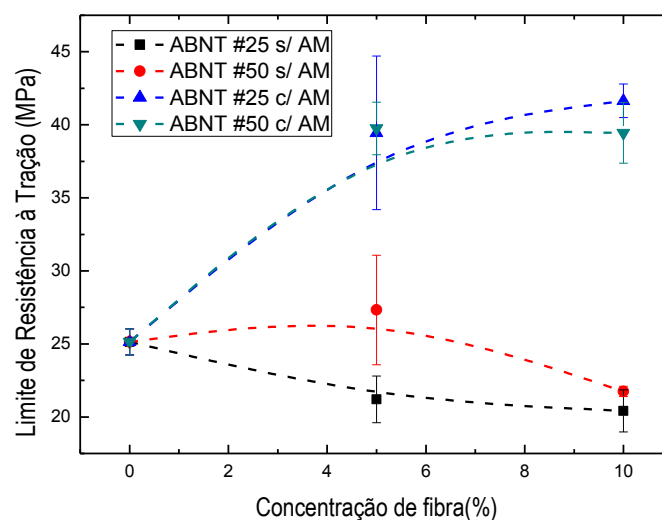


Figura 28: Gráfico do limite de resistência obtidos por todas as amostras após o ensaio de tração.

Assim como na explicação do aumento do módulo de elasticidade, na figura 28 fica evidente que os compósitos com o anidrido maleico apresentaram os maiores limites de resistência, e os sem compatibilizante os menores valores, sendo um acréscimo de 64% no melhor resultado e um decréscimo de 12% no pior resultado, ambos comparados com o EPURO. O fato das fibras estarem bem aderidas na matriz faz com que o compósito suporte maiores tensões, mas, no caso contrário, uma fraca adesão resulta em um vazio ou buraco, entre a fibra e a matriz, resultando em um decréscimo no limite de resistência após a adição das fibras, pelo fato desses “gaps” serem concentradores de tensão, permitindo a propagação de falhas, surgimento de trincas, o escorregamento da fibra, etc.

O gráfico de deformação máxima até a ruptura das amostras estão representadas na Figura 29.

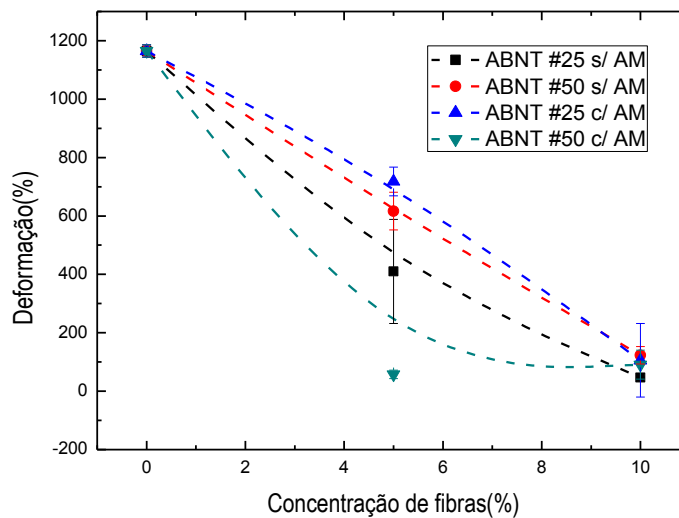


Figura 29: Gráfico da deformação máxima até a ruptura obtidas das amostras após o ensaio de tração.

Não diferente dos outros resultados das propriedades mecânicas, a adesão reforço/matriz é um importante fator para o resultado final da deformação máxima no compósito. Neste caso, quanto maior a força de ligação interfacial, menor vai ser a ductibilidade do compósito, pelo fato da fibra ser menos tenaz que o polímero, o que significa que ela se deforma pouco até atingir sua ruptura. A presença de uma fraca adesão resulta em uma maior deformação máxima, pelo fato do escorregamento da fibra no compósito resultar na falha da transferência de tensão para a fase reforço. Os compósitos a 10% de concentração de fibras apresentaram uma perda na deformação máxima de 87% quando comparados com o EPURO.

No caso dos compósitos com concentração de 5%, apresentou altos valores de erro relativo em alguns dos compósitos, pelo fato da mistura da matriz com o reforço não ser muito homogênea, fato evidenciado na visualização da região de ruptura dos corpos de prova já ensaiados, assim a região a ser tracionada dependendo da ocasião pode ter altos valores ou baixo valores de deformação, onde quanto maior a quantidade de fibras envolvidas com polímeros, resultar em uma menor ductibilidade e uma pequena de quantidade resultar em altas taxas de deformação.

4.2 Resultados do Ensaio de Impacto

A Figura 30 abaixo mostra o gráfico da comparação de energia absorvida para todos os compósitos feitos neste trabalho.

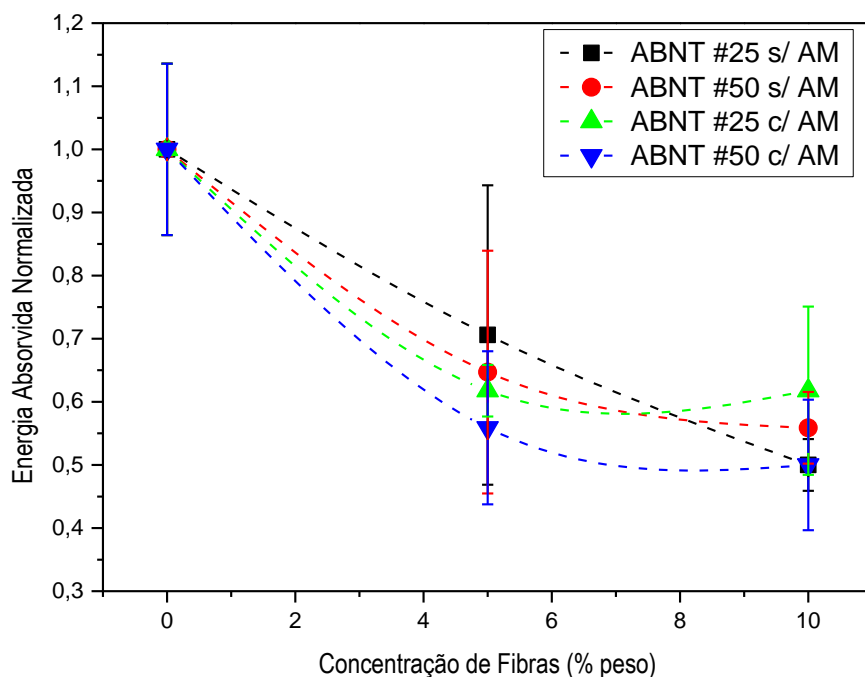


Figura 30: Gráfico do resultado do ensaio de impacto.

Através de uma análise do gráfico de ensaio de impacto, é possível notar que o EPURO apresentou ser o material mais tenaz dentro de todas as amostras em questão, e que o aumento da porcentagem de fibras resultou em uma tendência de fragilidade, ou seja, uma menor tenacidade desses compósitos.

A 5% de fibra do peso total, o compósito E525 apresentou ser o mais resistente ao impacto, e o EA550 apresentou o pior resultado à resistência. Nesta porcentagem de fibra as amostras sem anidrido maleico apresentaram uma maior tenacidade em comparação às amostras com anidrido.

Já nas composições com 10% de fibra, os maiores e menores valores de energia absorvida foram respectivamente das amostras EA1025 e EA1050. Em aspecto geral com o aumento de porcentagem de fibra nos compósitos, resultou-se em uma fragilização, pelo fato, da fibra apresentar uma menor tenacidade em relação á matriz

polimérica, assim, quanto maior a quantidade de fibras no compósito mais frágil ele fica. Os resultados obtidos pelo ensaio de impacto indicam que a adição do compatibilizante foi eficiente, pois com melhor adesão da fibra com a matriz, a transferência de tensão matriz/reforço é intensificada e quanto maior for essa transferência maior é a fragilidade do compósito.

4.3 Resultados da Termogravimétrica

Em todas análises de TGA para o PP puro e para a fibra de bananeira de diâmetro 50 ABNT, foram realizadas com aproximadamente 25 mg de material, inseridas em cadinhos de alumina (Al_2O_3), e aquecidas com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 600°C , na ausência de um gás inerte, sendo o ar ambiente o gás de arraste. A seguir a Figura 31 mostra o gráfico de ATG do PP puro.

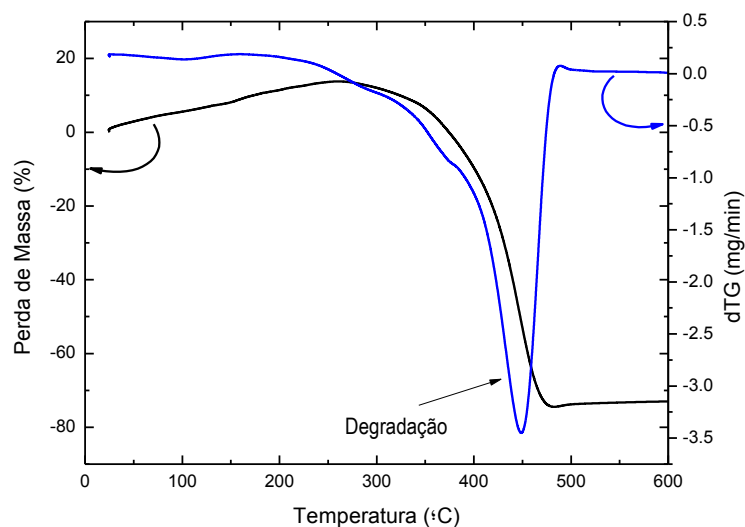


Figura 31: Gráfico de TG do PP puro.

O fato da curva da TG apresentar um ganho de massa é devido à utilização de um gás não inerte no ensaio, assim, o gás oxida a amostra que no caso era o PP puro. Através deste gráfico podemos ver também que o polímero apresentou um início de degradação a partir de 300°C aproximadamente, fato evidenciado pela perda de

massa observada nesta faixa de temperatura. O máximo de degradação do PP puro é de aproximadamente a temperatura de 450 °C, conforme observado na curva dTG.

Analisando a perda máxima de massa da amostra do PP puro, mostra que até 600°C não houve 100% de perda. Isso mostra que este polímero por ser industrializado apresenta aditivos que não se degradam até a temperatura máxima feito neste ensaio, sendo na faixa de aproximadamente 20% da massa da amostra é de aditivo e 80% de polímero, pelo fato da temperatura de 600 °C ser suficiente para degradar totalmente a fração polimérica. A figura a seguir mostra o gráfico de TG para a fibra de bananeira.

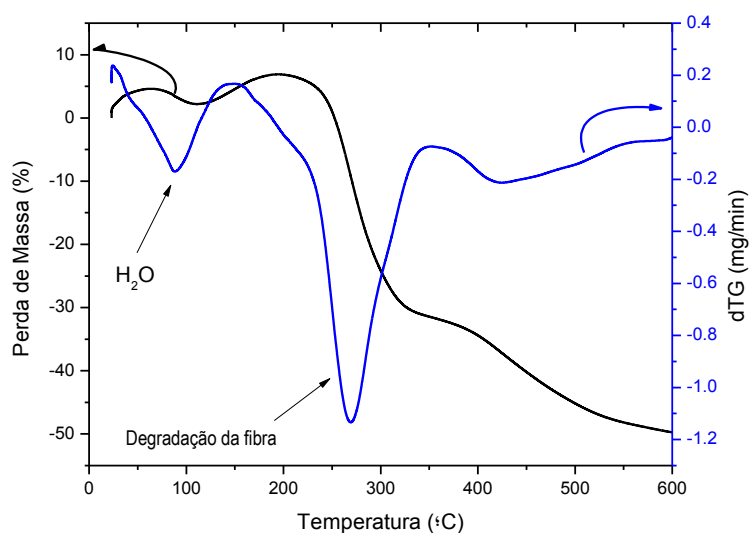


Figura 32: Gráfico de TG da fibra de bananeira.

Analisando-se a curva da fibra de bananeira, percebe-se que há duas perdas de massas, que são representadas pela curva dTG. A primeira perda de massa inicia-se em aproximadamente 40 °C devido ao fato da fibra ser hidrofílica, assim nesta temperatura ocorre à evaporação da água e de também de materiais voláteis presentes na fibra como álcoois, ésteres, cetonas, etc. Já a segunda perda de massa da amostra é atribuída pela degradação dos componentes orgânicos encontrados na fibra como o caso da celulose, lignina, hemicelulose e outros componentes possíveis que não foram removidos devido ao processamento feito nas fibras deste trabalho. O início da degradação da fibra ensaiada ficou aproximadamente na temperatura de 250 °C e a 600 °C a fibra já apresenta a perda de quase 50% de sua massa total.

4.4 Resultados do DSC

A seguir serão apresentados os gráficos das Figuras 33 e 34 e seus respectivos resultados do ensaio do DSC.

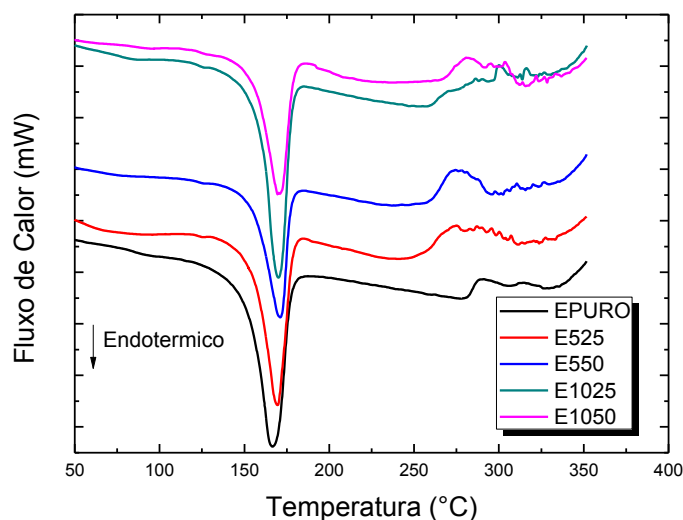


Figura 33: Gráfico de DSC das amostras sem anidrido maleico.

Analisando o gráfico da figura 33, é provável que a adição da fibra de bananeira no PP, modificou seu ponto de fusão, onde a tabela 7 abaixo mostra os valores do ponto de fusão dos compósitos sem o compatibilizante.

As análises térmicas de DSC apresentaram a temperatura de fusão e a entalpia de fusão (ΔH) dos materiais submetidos aos ensaios. Através da entalpia de fusão foi possível calcular o grau de cristalinidade (X_c) para o polipropileno e para os compósitos através da equação 2.

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H^\circ \times W_{pp}} \times 100\% \quad (2)$$

Onde, ΔH° é a entalpia de fusão do material 100% cristalino, sendo que para o polipropileno equivale à 190 J/g (valor tabelado), ΔH a entalpia de fusão encontrada para cada ensaio, e W_{pp} a fração em massa de PP presente no material.[3]

Tabela 8: Temperatura de Fusão dos Compósitos sem compatibilizante.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia Média de Fusão – ΔH (J/g)	Cristalinidade Média (%)
EPURO	165,92	65,2	34,3
E525	169,82	46,7	24,6
E550	170,31	35,0	18,4
E1025	170,92	20,6	27,4
E1050	171,26	36,6	19,2

A medida em que se aumenta a quantidade de fibra no compósito há uma variação no ponto de fusão.

Na figura 30, é notável que nas temperaturas acima de 250 °C apresentam uma descontinuidade em sua linha base. Isso se deve pelo fato que nestas temperaturas elevadas, ocorre a degradação da fibra de bananeira, causando assim esses distúrbios na leitura do gráfico de DSC, e/ou devido ao histórico térmico das amostras, visto que o gráfico da figura 30 é referente ao primeiro aquecimento de todas as amostras, após o seu processamento.

Na questão de cristalinidade, a adição da fibra de bananeira no polímero apresentou um decréscimo da cristalinidade média do polipropileno, onde a amostra EPURO obteve a maior média com 34,3% e a menor média foi de 18,4% com o E550. As amostras de diâmetro menor apresentaram menor média de cristalinidade quando comparadas com amostras de diâmetro maior, tanto nas quantidades de 5% de fibra, quanto nas de 10%. Uma possível causa para isso é o fato das fibras de 50ABNT terem menor diâmetro e comprimento, quando comparadas com as fibras de 25ABNT; isto resulta em uma menor quantidade em mols, ou seja, as fibras ficam “menos nucleantes”, gerando uma menor cristalização no compósito.

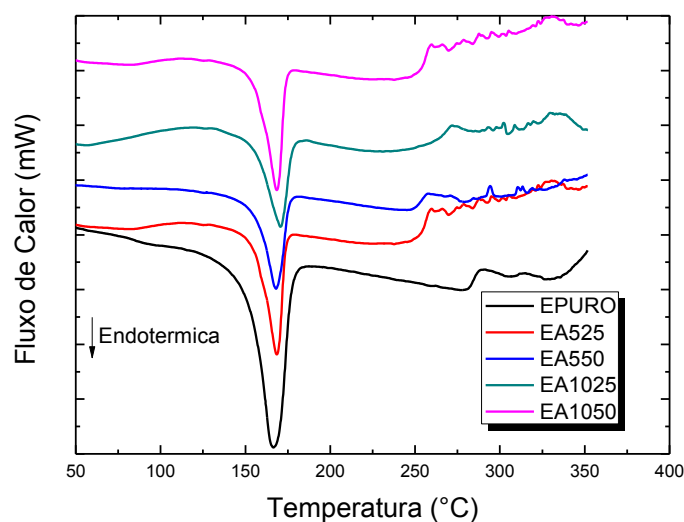


Figura 34: Gráfico de DSC das amostras com anidrido maleico.

Assim como na análise da figura 33, os compósitos com o anidrido maleico, apresentaram também uma diferença no ponto de fusão, onde as quatro amostras apresentam um valor acima do ponto de fusão da amostra EPURO. A fim de investigar este comportamento mais detalhadamente, mais análises de DSC com diferentes taxas de aquecimento poderiam ser realizadas. Estas análises não foram realizadas neste trabalho, mas poderão ser realizadas em estudos futuros.

Tabela 9: Temperatura de Fusão dos Compósitos com compatibilizante.

Amostra	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia Média de Fusão – ΔH (J/g)	Cristalinidade Média (%)
EPURO	165,92	65,2	34,3
EA525	168,44	21,5	11,3
EA550	168,06	20,9	11,0
EA1025	170,68	20,6	10,9
EA1050	168,45	20,1	10,6

Igualmente aos compósitos sem compatibilizante, a adição do anidrido maleico nos compósitos resultou também em um aumento na temperatura de fusão em relação ao EPURO, porém, a medida que é aumentado a quantidade de fibras no compósito não há um aumento no ponto de fusão e sim uma certa estabilidade das amostras em torno de 168°C.

No caso da cristalinidade média, o compatibilizante diminuiu a valor dos compósitos em relação ao polímero puro. Assim como em seu ponto de fusão, a cristalinidade média apresentou ter pequenas variações sendo o menor e maior valor 10,6% e 11,3%, para as amostras EA1050 e EA525, respectivamente.

4.5 Resultados do MEV

As Figuras 35 e 36 a seguir mostram as fotos tiradas do MEV.

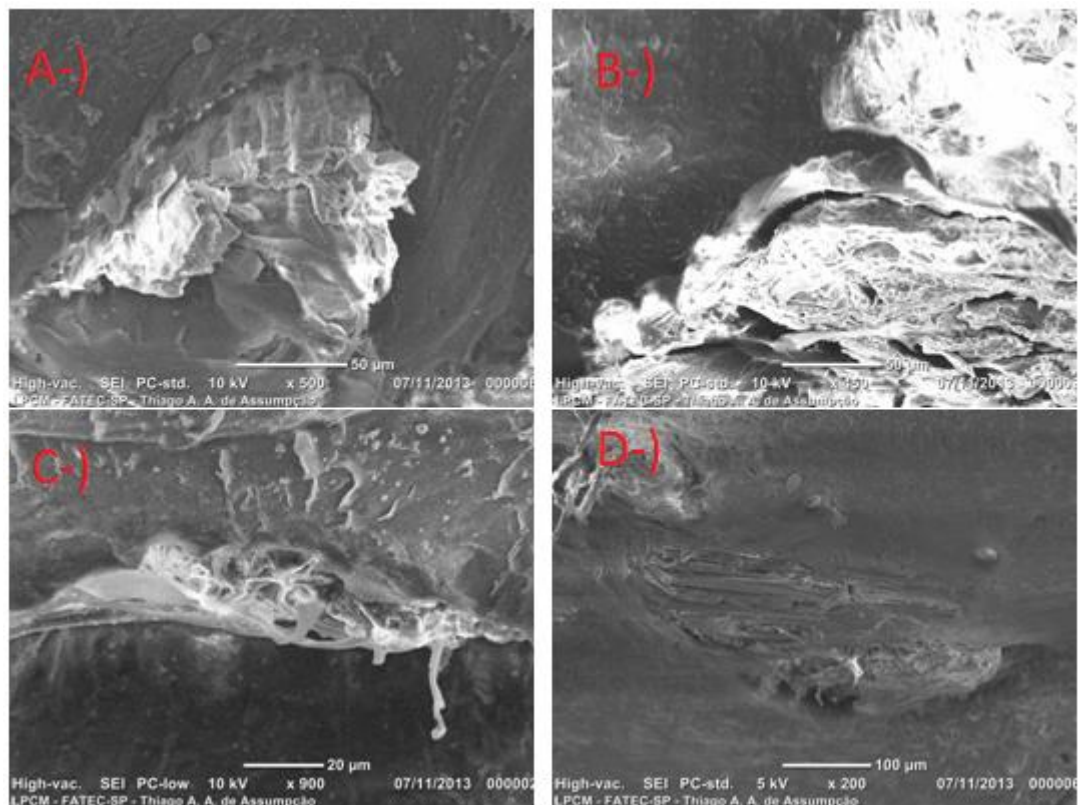


Figura 35: MEV das amostras: A-)E525 B-)E1025 C-)EA525 D-)EA1025

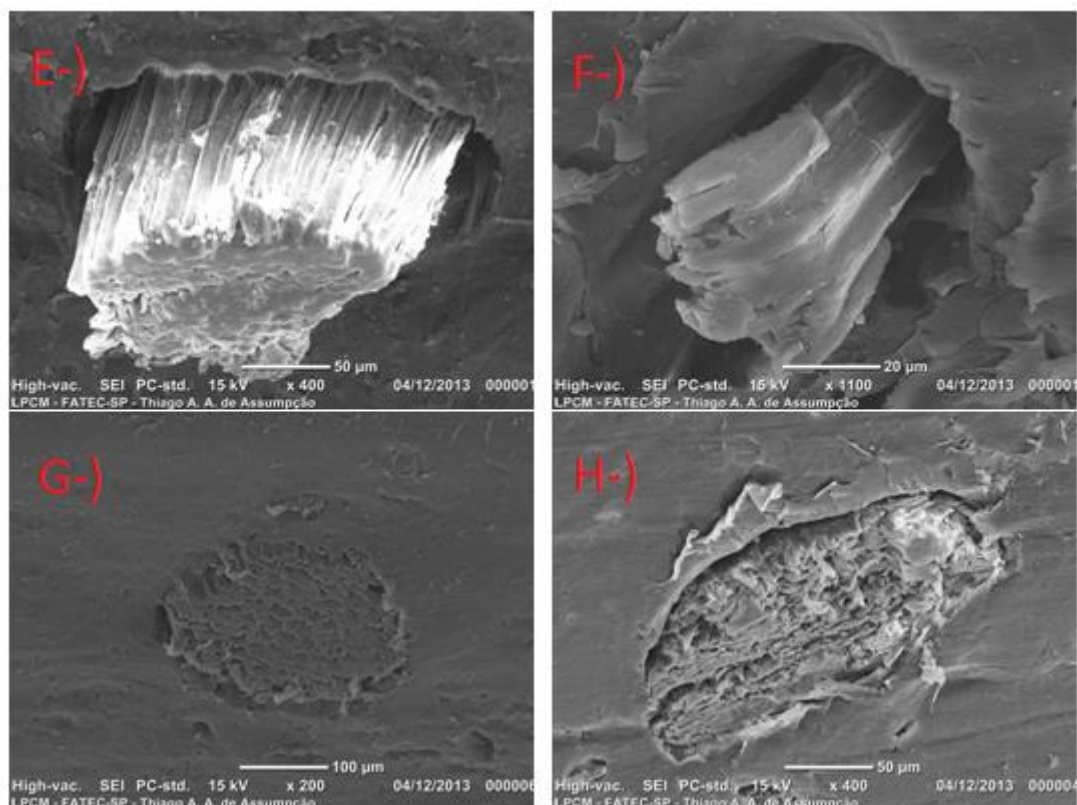


Figura 36: MEV das amostras: E-)E550 F-)E1050 G-)EA550 H-)EA1050

Em ambas as figuras é evidenciado que a adição do AM no compósito resultou sempre em uma melhora adesão do reforço com a matriz em relação ao compósito sem anidrido, pelo fato, dos espaçamentos entre a fibra e o polímero sempre serem de menor proporção. É possível reparar também que mesmo com a melhora da adesão, devido à presença do compatibilizante AM, é possível observar um espaçamento de delaminação, mas sempre em menor proporção que os compósitos sem anidrido. Neste trabalho a adição do compatibilizante AM foi mantida constante, em 3 % em peso, mas trabalhos futuros podem ser realizados para estudar a influência da concentração de AM na região de interface, no compósito.

As imagens, E, A e B apresentam um “clarão” na região da fibra, devido a saturação de elétrons nas mesmas, fato ocorrido, devido a uma fraca ou nenhuma adesão de ouro, assim os elétrons emitidos na fibra não tem para onde escoar, resultando na saturação e conseqüentemente no clarão na imagem.

Essa diferença de adesão nos compósitos comprova os diferentes resultados encontrados e discutidos, tanto nos ensaios mecânicos quanto nos ensaios térmicos, ficando evidente que a adesão da matriz com o reforço é um fator determinante para

muitas das características desejadas para o compósito, como no caso do limite de resistência à tração, no módulo de elasticidade dos compósitos, na diferença de valores na tenacidade dos compósitos no ensaio de impacto, nos diferentes pontos de fusão e médias de cristalinidade.

5 Conclusão

Este trabalho consistiu na reciclagem dos copos plásticos de PP, através de sua mistura com as fibras de bananeira e anidrido maleico, gerando compósitos com diferentes concentrações de fibras e anidrido maleico, em porcentagem de seu peso total, sendo elas de 5% ou 10% no caso das fibras e 0% ou 3% para o anidrido. A partir da obtenção dos compósitos foram feitas uma série de caracterizações, térmicas, mecânicas e morfológicas. Assim conclui-se:

- **Com os ensaios térmicos**, foi possível determinar a temperatura para o processamento para a extrusão do compósito adotado a temperatura de 190°C; calcular a cristalinidade média das amostras que apresentaram um decréscimo em relação ao PP puro e que a adição de fibra de bananeira ao polímero resultou em uma variação no ponto de fusão nos compósitos, resultando em um aumento de até 6 °C.
- **Com os ensaios mecânicos**, evidenciou-se que a adição de fibra de bananeira no PP tende ao aumento do módulo de elasticidade, do limite de resistência à tração, mas torna o compósito menos tenaz e dúctil. Assim com o controle da quantidade de concentração de fibras, da adesão do reforço com a matriz e da mistura do polímero com a fibra, é possível manipular muitas propriedades mecânicas do compósito, podendo assim produzir um material com especificações mecânicas específicas para diferentes usos.
- **Com os ensaios morfológicos**, foi possível averiguar o nível de adesão da matriz com o reforço, onde as amostras que apresentaram fracas interações na região superficial foram as mesmas que apresentaram menor módulo elástico, limite de resistência e maior tenacidade e ductilidade. Já as amostras com maior adesão apresentaram um aumento no módulo elástico e limite de resistência e um decréscimo na tenacidade e ductilidade.

As caracterizações feitas neste trabalho apresentaram bons resultados, mostrando que a adição de fibra de bananeira no polipropileno reciclado pode ser uma boa opção para o mercado de plásticos. Entretanto, mais estudos devem ser conduzidos no futuro, de forma a garantir a reprodutibilidade do processo e

viabilidade tecnológica relacionada à reciclagem do PP e da posterior adição de fibras naturais para a obtenção de materiais compósitos.

6 Etapas Futuras

Para as próximas etapas, caracterizações específicas para a obtenção das características físico-químicas das de bananeira e do PP puro, obtido através do reaproveitamento de copos plásticos podem ser conduzidas. Técnicas como a Fluorescência de Raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), análise dinâmico-mecânica (DMA) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) poderiam ser empregadas em trabalhos futuros, por exemplo. A observação microestrutural com auxílio de microscopia eletrônica de varredura, nas amostras de resistência ao impacto após os ensaios também poderiam ser conduzidas. Além disso, compósitos com novas composições, apresentando diferentes concentrações de fibra e de anidrido maleico poderiam ser produzidos. A degradação do material após sua passagem pelos processos de extrusão e injeção também poderia ser verificada, através das técnicas de caracterização citadas. Por fim, a mercerização poderia ser aplicada como etapa de tratamento das fibras, para a obtenção de novos compósitos, como forma adicional de melhorar a força de ligação interfacial.

7 Referências Bibliográficas

- [1] ANDRE PETRY – Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico; Trabalho de conclusão, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [2] Callister, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- [3] MAURIZIO ANDRE BIZZO – Produção e caracterização de compósitos de polipropileno reciclado e fibra de cana de açúcar, Trabalho de conclusão, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2012.
- [4] Reciclagem de plástico - http://www.foxreciclagem.com.br/reciclagem_plastico.php, Acesso em: 13/11/2013.
- [5] Associação brasileira da indústria do plástico – disponível em: <http://www.abiplast.org.br/> Acesso em: 13/11/2013.
- [6] FABIO TOMCZAK – Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil; dissertação doutorado; Setor de Tecnologia; Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [7] SHERELY ANNIE PAUL, KURUVILLA JOSEPH, G.D. GEM MATHEW, LALY A. POTHEN, SABU THOMAS – Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber; Composites Part: A, 2010.
- [8] B. DEEPA, ELDHO ABRAHAM, BIBIN MATHEW CHERIAN, ALEXANDER BISMARCK, JONNY J. BLAKER, LALY A. POTHAN, ALCIDES LOPES LEO, SIVONEY FERREIRA DE SOUZA, M. KOTTAISAMY - Structure, morphology, and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion; Bioresourc Technology; 2011.
- [9] LEÃO, A. L., CARVALHO, F. X., FROLLINI, E. *Lignocellulosic -Plastics Composites*. São Paulo : Usp/Unesp, 1997.

[10] ANDRÉ LUÍS SOUSA PEREIRA – Extração de nanocelulose de fibras vegetais; monografia para a obtenção de graduação em Engenharia Química; Universidade Federal do Ceará, 2010.

[11] Embrapa – Produção Brasileira de Banana, Disponível em: http://www.cnpmf.embrapa.br/planilhas/Banana_Brasil_2010.pdf, Acesso em: 28/01/2013.

[12] E. J. PADILHA JR., C. L. ZARD – Comportamento mecânico e reológico de compósitos de polipropileno e fibras de bananeira; Revista Eletrônica de Materiais e Processos, V.5.1, 2010.

[13] JORGE ANTÔNIO VIERA GONÇALVES – Compósitos à base de resina epóxi reforçados com fibra de côco; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2010.

[14] UFRGS, Processamento de Polímeros - Capítulo 4 Extrusão – Disponível em: http://www.ufrgs.br/lapol/processamento/frame_mapa.html Acesso em: 15/11/2013

[15] Processamento de Polímeros Capítulo 2 – Disponível em: <http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/parte%20%20revisada.pdf>, Acesso em: 15/11/2013.

[16] Karla I. Redighieri; Dilma A. Costa, Compósitos de polietileno reciclado e partículas de madeira de reflorestamento tratadas com polietileno modificado, Polímeros, 18 (1), 2008.

[17] Caracterização termofísica de materiais por calorimetria diferencial de varredura (DSC) – EDUARDO KIRINUS TENTARDINI, TOSELI de FARIAS MATOS - http://www.propfis.org/index_arquivos/lectures/e1p12.pdf, Acesso em: 03/12/2013.