

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

SÉRGIO TEODORO DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO
POLIMÉRICO COM PEAD RECICLADO E BAGAÇO DE CANA
TRATADO HIDROTERMICAMENTE**

VOLTA REDONDA

2017

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO
POLIMÉRICO COM PEAD RECICLADO E BAGAÇO DE CANA
TRATADO HIDROTERMICAMENTE**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato, na área de Processamentos e Caracterização de Materiais reciclados, compósitos, nanomateriais e biomateriais, linha de pesquisa Materiais Compósitos.

Aluno:

Sérgio Teodoro de Oliveira

Orientador:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

VOLTA REDONDA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

O48o Oliveira, Sérgio Teodoro de.
Obtenção e caracterização de um compósito polimérico com PEAD reciclado e bagaço de cana tratado hidrotermicamente. / Sérgio Teodoro de Oliveira. - Volta Redonda: UniFOA, 2017.

64 p. : II

Orientador(a): Bruno Chaboli Gambarato

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2017

1. Materiais - dissertação. 2. PEAD reciclado. 3. Compósito. I. Gambarato, Bruno Chaboli. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Sérgio Teodoro de Oliveira

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO POLIMÉRICO COM
PEAD RECICLADO E BAGAÇO DE CANA TRATADO
HIDROTERMICAMENTE**

Orientador:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

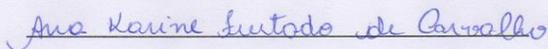
Banca Examinadora



Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato



Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago



Profa. Dra. Ana Karine Furtado de Carvalho

AGRADECIMENTOS

A Deus que é a minha fonte de luz, guia, inspiração e esperança de um dia sempre melhor.

Ao meu orientador Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato pelo apoio, orientação e paciência durante essa longa jornada.

A minha família por ter me ajudado nos momentos mais difíceis.

Ao grande amigo técnico Luciano Monteiro Rodrigues, pela sua grande colaboração, ajudando no desenvolvimento da realização dos ensaios no laboratório da UniFOA.

Ao corpo docente do MEMAT.

A digníssima secretária do MEMAT Sra. Ana Maria, pela sua delicadeza, atenção e disposição, sempre solucionando minhas dúvidas referentes à parte administrativa do curso de Mestrado.

A toda equipe técnica e colaboradores que ajudaram e contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao nosso coordenador do MEMAT: Roberto de Oliveira Magnago.

OLIVEIRA, S.T. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM COMPÓSITO POLIMÉRICO COM PEAD RECICLADO E BAGAÇO DE CANA TRATADO HIDROTERMICAMENTE. 2017. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha – Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

RESUMO

O objetivo geral desse estudo foi desenvolver e caracterizar um compósito polimérico de matriz de polietileno de alta densidade reciclado reforçado com bagaço de cana de açúcar tratado via tratamento hidrotérmico. O bagaço de cana é uma fibra natural, de baixo custo e boas propriedades mecânicas. Por meio da Difratometria de Raios X (DRX), foi possível observar que o tratamento hidrotérmico foi capaz de remover parte dos compostos amorfos presentes na biomassa (hemicelulose e lignina) e proporcionou um índice de cristalinidade de 31,5%. Os ensaios mecânicos (tração e flexão) mostraram que a adição de bagaço de cana ao PEAD reciclado torna-o mais rígido, com um aumento no Módulo de Young de 145,1 MPa (PEAD reciclado) para 193,8 MPa (CP 10% de bagaço de cana), além de um aumento de 76,8% no Módulo de Flexão (de 642 para 1135 MPa). Os materiais foram submetidos, ainda, à análise térmica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), que mostrou não haver diferenças significativas na temperatura de fusão dos compósitos, comparados ao PEAD reciclado. Foi verificado, ainda, que a adição de bagaço promove uma diminuição na cristalinidade do material. Dessa forma, neste trabalho foram desenvolvidos materiais compósitos obtidos a partir de reciclagem e aproveitamento de resíduos da agroindústria, o que contribui para uma redução na utilização de produtos derivados do petróleo e para uma melhor destinação de resíduos sólidos.

PALAVRAS CHAVES: PEAD; reciclagem; compósitos; bagaço de cana.

ABSTRACT

This study aimed to develop and characterize a polymeric composite using recycled high density polyethylene (HDPE) matrix reinforced with sugarcane bagasse treated by hydrothermal processing. Sugarcane bagasse is a natural fiber, low cost and gives good mechanical properties. XRD analysis showed that the hydrothermal treatment was able to remove some of the amorphous compounds present in biomass (hemicellulose and lignin) and provided a crystallinity index of 31.5%. Mechanical tests (tensile and flexure) showed that the addition of cane bagasse to the recycled HDPE makes it more rigid, with an increase in the Young's Modulus from 145.1 MPa (recycled HDPE) to 193.8 MPa (CP 10% of sugarcane bagasse), in addition to a 76.8% increase in the Flexural Module (from 642 to 1135 MPa). The materials were also subjected to the thermal analysis of Differential Scattering Calorimetry (DSC), which showed no significant differences in the melt temperature of the composites, compared to the recycled HDPE. It was also verified that the addition of bagasse promotes a decrease in the crystallinity of the materials. Thus, in this work were developed composite materials obtained from recycling mixed with an important waste from the agroindustry, which contributes to a reduction in the use of oil-derivative products and to a better destination of solid waste.

Keywords: HDPE; recycling; composites; sugarcane bagasse

LISTA DE FIGURAS

1: Diferentes tipos de cadeias poliméricas.....	20
2: Estrutura da cadeia dobrada de um cristalito de polietileno em forma de plaquetas.....	22
3: Estrutura molecular do PEAD.....	23
4: Comportamento físico-mecânico de um polímero como função de sua massa molar e das temperaturas características Tg e Tm.....	26
5: Representação da curva tensão deformação sob tração de náilon 6,6 (seco, isto é, com 0,2% de umidade).....	28
6: Representação do comportamento dúctil e frágil observados em uma curva de tensão deformação sob tração.....	29
7: Representação gráfica da influência do raio da ponta do entalhe na resistência ao impacto de alguns termoplásticos (notar as escalas logartimicas usadas para expressar o raio.....	30
8: Bagaço de cana seco e moído 50 MESH.....	35
9: PEAD reciclado e triturado.....	36
10: PEAD reciclado e homogeneizado.....	36
11: Autoclave.....	37
12: Homogeneizador de plásticos.....	38
13: Moinho de facas – Plastimix.....	38
14: Injetora RAY RAM modelo TSMP.....	40
15: Difratômetro de Raios X.....	41
16: Analisador térmico simultâneo Perkin Elmer STA 6000.....	42
17: Máquina universal de ensaios mecânicos.....	43
18: Gráficos dos resultados obtidos do Difratômetro de Raios X do bagaço de cana.....	44
19: Estrutura cristalina da celulose.....	45
20: Gráfico dos resultados obtidos de tração do PEAD virgem; PEAD reciclado.....	46
21: Gráfico dos resultados obtidos de tração das misturas de PEAD virgem; PEAD reciclado com diferentes porcentagens.....	47
22: Gráfico dos resultados obtidos de tração referentes aos compósitos com 5% e 10% de bagaço de cana e PEAD reciclado.....	48

23: Gráfico dos resultados obtidos dos compósitos com PEAD virgem; PEAD reciclado e bagaço de cana.....	49
24: Gráfico dos resultados obtidos dos ensaios de flexão referentes aos compósitos com 5% e 10% de bagaço de cana + PEAD virgem e PEAD reciclado.....	51
25: Gráfico dos resultados obtidos dos ensaios de flexão dos compósitos contendo diferentes teores de PEAD reciclado e 10% de bagaço de cana.....	53
26: Curva de (DSC) PEAD – virgem.....	54
27: Curva de (DSC) PEAD – reciclado.....	54
28: Curva de (DSC) compósito com 5 % de bagaço de cana.....	54
29: Curva de (DSC) compósito com 10% de bagaço de cana.....	55
30: Curva de (DSC) compósito com 30REC10BAG.....	55
31: Curva de (DSC) compósito com 50REC10BAG.....	55
32: Curva de (DSC) compósito com 70REC10BAG.....	56

LISTA DE TABELAS

1: Propriedades dos polietilenos.....	24
2: Composição das misturas de PEAD virgem e PEAD reciclado.....	38
3: Formulação de compósitos com bagaço de cana com 5% e 10%.....	39
4: Compósitos com PEAD virgem, bagaço de cana e PEAD reciclado com diferentes percentuais.....	39
5: Resultados dos ensaios das amostras de PEAD virgem e PEAD reciclado.....	46
6: Resultados dos ensaios de tração das misturas de PEAD virgem e PEAD reciclado.....	47
7: Resultados dos ensaios de tração referentes aos compósitos com 5% e 10% de bagaço de cana e PEAD reciclado.....	48
8: Resultados dos compósitos com PEAD virgem, PEAD reciclado e bagaço de cana.....	49
9: Valores obtidos por BEDIN(2014) nos ensaios de tração do PEBD.....	50
10: Resultados dos ensaios de flexão dos compósitos com 5% e 10% de bagaço de cana.....	51
11: Resultados dos ensaios de flexão com todos os compósitos contendo 10% de bagaço de cana; PEAD virgem; PEAD reciclado com diferentes porcentagens.....	52
12: Parâmetros obtidos na análise de DSC.....	56

LISTA DE SIGLAS

- 1:** PEAD – Polietileno de alta densidade
- 2:** PVA – Poli acetato de vinila
- 3:** PVC – Poli cloreto de vinila
- 4:** MPa – Mega Pascoal
- 5:** Gpa – Giga Pascoal
- 6:** g/cm³ – Grama por centímetro cúbico
- 7:** LDPE – Polietileno de baixa densidade
- 8:** HDPE – Polietileno de alta densidade
- 9:** T_g – Temperatura de transição vítrea
- 10:** T_m – Temperatura de fusão cristalina
- 11:** E – Módulo de elasticidade
- 12:** ν – Coeficiente de poisson
- 13:** T_K – Temperatura de cristalização
- 14:** HC7260-LS – Polietileno virgem fabricado na Braskem
- 15:** DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória
- 16:** Kn – Kilo Newton
- 17:** I_c – índice ou grau de cristalização de percentual
- 18:** I (002) – Pico de intensidade de difração que representa a fração cristalina
- 19:** I (am) – Índice de intensidade de difração que representa a fração amorfa
- 20:** PEBD – Polietileno de baixa densidade.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 JUSTIFICATIVA	16
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1 Contexto geral	17
4.2 Polímeros	18
4.3 Estrutura molecular do estado sólido de polímeros termoplásticos.....	22
4.4 Polietileno de alta densidade (PEAD)	23
4.5 Compósitos poliméricos	25
4.6 Comportamento térmico de polímeros	26
4.7 Considerações sobre ensaios mecânicos em polímeros.....	28
4.7.1 Ensaios com registro de curvas tensão deformação	28
4.7.2 Ensaios com solicitações sob impacto.....	29
4.8 Propriedades mecânicas	31
4.9 Métodos de processamento	33
4.9.1 Moldagem por extrusão	33
4.9.2 Moldagem por Injeção	34
5 MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1 Materiais	35
5.1.1 PEAD	35
5.1.2 Obtenção da biomassa	35
5.2 Processamento dos materiais	36
5.2.1 Homogeneização dos materiais.....	36
5.2.2 Tratamento hidrotérmico.....	37
5.2.3 Processamento dos compósitos.....	37
5.3 Métodos analíticos	41
5.3.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	41
5.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	41
5.3.3 Ensaio mecânico de tração.....	42

5.3.4 Ensaio mecânico de flexão.....	43
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
6.1 Difractometria de Raios X.....	44
6.2 Ensaio de tração.....	46
6.3 Ensaio de flexão.....	51
6.4 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	54
7 CONCLUSÕES.....	58
8 TRABALHOS FUTUROS.....	59
9 REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, ocorre no mundo inteiro uma grande preocupação com o meio ambiente. Neste contexto, um dos grandes problemas é o acúmulo de resíduos sólidos urbanos, como é o caso dos plásticos, que, ao serem descartados, demoram décadas para que ocorra sua degradação. Em face a este problema, nas últimas décadas, um número crescente de estudos vem sendo desenvolvidos com o intuito do reaproveitamento de resíduos plásticos, como os resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD), um polímero bastante comum utilizado nas mais diversas aplicações (CRUZ, *et al.* 2008; COSTA *et al.* 2016; SPINACI; VALIM; DI PAOLI, 2016; LIGOWSKY; SANTOS; FUJIWARA, 2015; CANDIAN, 2007).

Os polímeros termoplásticos, como PEAD, têm como vantagem a possibilidade de reprocessamento por simples aquecimento e nova conformação. Dentre as estratégias para o seu reaproveitamento, o desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais se mostra como uma excelente alternativa, pois combina a reutilização de um material plástico com o reaproveitamento de um resíduo da agroindústria (DANFRÉ, 2007).

O Brasil figura entre os maiores produtores de cana-de-açúcar mundiais. As safras brasileiras da última década produziram, em média, mais de 600 milhões de toneladas por ano (ÚNICA, 2017). O processamento da cana gera em torno de 28% de resíduos sólidos (bagaço e palha) em base seca. O aproveitamento desses resíduos, também chamados de subprodutos da indústria sucro-alcooleira, representa oportunidades para a indústria, que pode produzir energia (ROCHA; ALMEIDA; CRUZ, 2017), etanol de segunda-geração (BORDIGNON JR, 2017) e compósitos com matriz polimérica (JESUS *et al.*, 2015).

Diante do exposto, pretende-se neste trabalho, apresentar um estudo com foco na utilização do bagaço de cana na obtenção de compósitos com PEAD reciclado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo teve como objetivo geral desenvolver e caracterizar um compósito polimérico de matriz de polietileno de alta densidade reciclado reforçado com bagaço de cana tratado via tratamento hidrotérmico. E como objetivos específicos:

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas do PEAD reciclado e compará-las com um material virgem, disponível no mercado;
- Avaliar a influência da adição do PEAD reciclado nas propriedades mecânicas de misturas de PEAD virgem e PEAD reciclado;
- Avaliar as propriedades mecânicas e térmicas do compósito produzido a partir do PEAD reciclado com bagaço de cana tratado;

3 JUSTIFICATIVA

A indústria da cana de açúcar tem grande expressividade no cenário nacional, principalmente no Brasil onde sua safra chega a milhões de toneladas anuais e ainda é uma planta que se adapta em quase em todo território nacional, gerando em média, durante o seu processamento, mais de vinte e cinco toneladas de resíduos sólidos (bagaço e a casca) anuais. Se essa grande produção de resíduos sólidos não forem aproveitados podem causar grandes impactos no meio ambiente como: queimadas, poluição dos recursos hídricos gerando a proliferação de vetores de doenças. Se aproveitarmos esses resíduos sólidos gerando energia (Nipe/Unicamp, 2009) e (Emerick, 2006), ou utilizar essa aplicação em trabalhos científicos como por exemplo a utilização do bagaço como o desenvolvimento de compósitos, além de estarmos contribuindo para a despoluição do meio ambiente, estamos motivando a criação de novos estudos e assim assegurando a sustentabilidade que é hoje uma busca infinita de soluções para salvar o meio ambiente.

Sendo assim este trabalho se justifica, pois, utiliza-se fibras naturais ao invés da utilização de fibras sintéticas, contribuindo para minimizar os impactos ambientais na geração de fibras sintéticas.

No âmbito científico, esse trabalho tem como justificativa pelo entendimento das propriedades mecânicas, físicas e térmicas da utilização desse material natural, no caso as fibras do bagaço da cana de açúcar e como matriz o polietileno de alta densidade reciclado, que a sua utilização também contribui para a despoluição ambiental. Além disso, baseado neste estudo podem ser obtidos materiais compósitos com elevado desempenho mecânico podendo ser aplicados no desenvolvimento de novas embalagens para produtos de limpeza e higiene em geral, pois, apresenta baixo custo se fizermos a comparação com as fibras sintéticas. Estes materiais utilizam menores teores de derivados de petróleo, reaproveitam resíduos importantes da sociedade e ainda possuem boas propriedades mecânicas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Contexto geral

As crescentes aplicações do PEAD, principalmente no setor de embalagens de rápido descarte, vêm tornando-o um dos plásticos mais consumidos no mercado mundial. Cruz *et al.* (2008) afirmam que estudos realizados sobre a composição dos resíduos sólidos urbanos no Brasil, indicaram que o PEAD se encontra em aproximadamente 30% do total dos plásticos rígidos coletados, perdendo o primeiro lugar apenas para o poli (tereftalato de etileno), (PET), com 60% do total dos plásticos rígidos coletados.

Apesar do plástico ter conquistado aos poucos seus espaços como material de grande importância para a sociedade, atualmente seu descarte é um problema para o mundo e principalmente para o Brasil. A falta de gerenciamento adequado para os resíduos urbanos, pode resultar em descartes inapropriados, e tem contribuído para entupimentos da rede de esgoto e para a formação de enchentes, propiciando a proliferação de vetores e gerando graves problemas ambientais (GARCIA; RAMOS, 2004).

Vários problemas surgem devido ao descarte inadequado provocando poluição de rios e nascentes. Uma alternativa para realizar o descarte de forma adequada é a reutilização, sendo uma estratégia opcional, contribuindo para diminuir o impacto ambiental (GAO *et al.*, 2012) e (FRANCHETTI, 2003).

Nesse sentido, a baixíssima degradabilidade desses resíduos e o seu elevado volume fazem com que os rejeitos plásticos ocupem vastos espaços por tempo muito longo, diminuindo o tempo de vida útil dos aterros sanitários. Assim sendo, o estudo do resíduo sólido urbano, de seus componentes e da viabilidade técnica e econômica da sua reciclagem é de fundamental importância. (CONCEIÇÃO; SILVA, 2009).

Samarco (2010) afirma que estudos estão sendo realizados no sentido da utilização de resíduos, visando assegurar a sustentabilidade e incentivar novas ideias.

4.2 Polímeros

A expressão polímero foi criada em 1832 por Berzelius, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos, ou de mesmo peso molecular, respectivamente. Nos dias atuais, esse conceito não é utilizado, consideram-se polímeros, as moléculas relativamente grandes de massas molares da ordem de 10^3 a 10^6 , sendo que em sua estrutura encontram-se repetidas unidades químicas simples conhecidas como meros (MANO, 1999).

A origem da palavra polímero, segundo (CANEVAROLO, 2010) vem do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Para tanto, um polímero é uma macromolécula composta por unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligações covalentes. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma unidade de repetição.

Os polímeros são classificados de acordo com a sua origem, o grau de cristalinidade, a estrutura química, as características tecnológicas, o comportamento mecânico, tipo de aplicação, dentre outros.

De acordo com CLARINVAL (2005) *apud* RHIM *et al.* (2013), de acordo com o grupo funcional a qual pertencem os meros na cadeia polimérica, os polímeros podem ser classificados em:

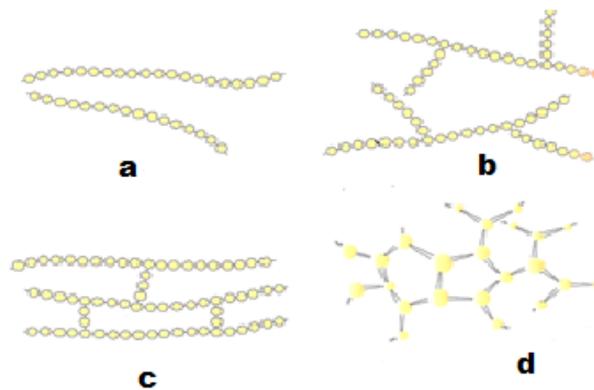
- a) Poliolefinas: são os polímeros obtidos pelo processo de polimerização radicalizada das olefinas, que por sua vez são materiais poliméricos obtidos a partir dos hidrocarbonetos não-saturados. Elas possuem pouca polaridade, devido à falta de um grupo funcional, o que resulta uma baixa adesividade. São exemplos de poliolefinas: o polipropileno e o polietileno (COUTINHO, 2003)
- b) Poliésteres: são os polímeros em forma de fibras sintéticas, obtidos por meio de uma reação de condensação entre um poli álcool e um ácido poli carboxílico. São altamente cristalinos, além de possuírem propriedades como dureza, resistência abrasiva e mecânica, baixa absorção de umidade e baixo custo. São exemplos de poliésteres: o poli (tereftalato de etileno), o Policarbonato e o poli (butileno tereftalato) (SANCHES, 2000);

- c) Poliéteres: poli (óxido de etileno) que são polímeros sintéticos de grande utilização comercial e poli (óxido de fenileno) que é um poliéster saturado (SANCHES, 2000);
- d) Poliamidas: são polímeros sintéticos termoplásticos, obtidos por meio da reação de dimerização de aminas alifáticas. Conhecidas como náilons, elas possuem boa resistência à água, boa flexibilidade, boa adesividade, boa resistência à abrasão, porém possuem baixa resistência térmica e química. Os náilons são exemplos de poliamidas (FACTORI, 2009);
- e) Polímeros celulósicos: são os polímeros com estrutura celular derivadas de polímeros naturais, como nitrato de celulose e o acetato de celulose. O processamento desses polímeros é feito por moldagem por injeção e a vácuo. Eles são muito utilizados em isolantes e brinquedo (SANTOS, 2004);
- f) Polímeros acrílicos: são os polímeros obtidos a partir do monômero ácido acrílico. Possuem elevada dureza, fragilidade e resistência ao intemperismo. São exemplos de polímeros acrílicos: o poli (metacrilato de metila) e o poliacrilonitrila (GOOCH, 2007);
- g) Polímeros vinílicos: são polímeros sintetizados a partir do monômero vinílico, tais como poli (acetato de vinila) (PVA) e poli (cloreto de vinila) (PVC) um dos polímeros mais utilizados, devido a sua ampla diversidade em cores e propriedades conseguidas com utilização de estabilizantes, lubrificantes, plastificantes, dentre outros (CALLISTER, 2013);
- h) Poliuretano: é um polímero obtido a partir de uma reação de um diisocianato aromático com um composto rico em hidroxílicos, originando um produto sólido, com textura de espuma, que pode ser rígido ou flexível. Ele possui vantagens, como isolamento térmico ou acústico, leveza e impermeabilidade (ZECK, 2004);

- i) Resinas formaldeídicas: são materiais sintéticos obtidos pela reação entre fenol e formol. No ensaio de tração, esses materiais apresentam elevado módulo de elasticidade e baixa alongação na ruptura. São exemplos de plásticos fenólicos: a resina fenolformol e a resina uréias formol (CANEVAROLO, 2010).

A cadeia de um polímero é linear quando não possui ramificações, ou seja, a sequência de meros é contínua. Já uma cadeia ramificada possui cadeias laterais ligadas à cadeia principal e devido a essa ramificação os polímeros possuem um menor grau de cristalinidade. A cadeia é dita reticulada quando a estrutura polimérica é tridimensional, com as cadeias unidas por ligações covalentes ou quando possuem muitas ligações cruzadas de acordo com a Figura 1 (FERNANDES, LONA, 2004).

Figura 1: Diferentes tipos de cadeias poliméricas: a) cadeia linear; b) cadeia ramificada; c) cadeia com ligações cruzadas e d) cadeia em rede (tridimensional)



Fonte: CALLISTER, 2013.

FERNANDES e LONA (2004) afirmam ainda que o comportamento térmico dos polímeros permite classificar esses materiais em dois grandes grupos: termoplásticos e termorrígidos (ou termofixos).

- a) Termoplásticos: são materiais que necessitam de calor para se tornarem moldáveis e, quando resfriados, adquirem a forma geométrica na qual foram moldados. O que torna esse material flexível é o enfraquecimento das forças intermoleculares, provocadas pelo aquecimento. A maior vantagem desse material é a possibilidade de repetição do ciclo de aquecimento e resfriamento, o que torna possível sua reciclagem;
- b) Termorrígidos: são plásticos que, após o processo de cura, providos ou não de aquecimento, não podem ser reamolecidos por outro aquecimento, devido à formação de ligações cruzadas. Portanto não podem ser reciclados.

De acordo com CANEVAROLO (2010), quanto ao comportamento mecânico, os polímeros podem dar origem aos plásticos, às fibras poliméricas e aos elastômeros (ou borrachas), descritos a seguir:

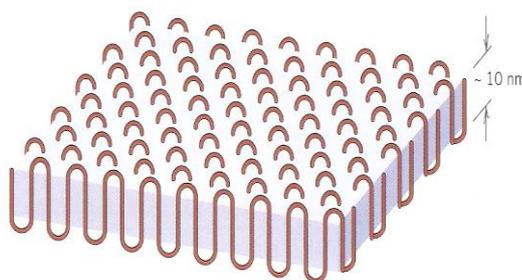
- a) Plásticos: São materiais que em algum estágio, durante a sua fabricação, adquirem condição plástica a fim de serem moldados;
- b) Fibras poliméricas: são termoplásticos orientados longitudinalmente, sendo que uma dimensão predomina sobre as demais. A razão de aspecto, isto é, o quociente entre o comprimento e o diâmetro da fibra, geralmente é maior ou igual a cem;
- c) Elastômeros ou borrachas: São materiais poliméricos amorfos, de origem natural ou sintética, que exibem elasticidade em longas faixas de deformação, à temperatura ambiente.

4.3 Estrutura molecular do estado sólido de polímeros termoplásticos

No estado sólido, os termoplásticos apresentam dois tipos de morfologia diferentes: amorfo e cristalino. As moléculas de um polímero amorfo estão ordenadas aleatoriamente. Os polímeros cristalinos possuem fortes interações moleculares, sendo mais duros e resistentes. Os polímeros são considerados semicristalinos quando possuem em torno de 20% de cristalinidade (CANEVAROLO, 2010).

CANEVAROLO (2010) destaca ainda que o grau de cristalinidade afeta muitas propriedades dos polímeros, assim como algumas características, e o tipo de processamento afetam o grau de cristalinidade. À medida que características como a massa molar e ramificações poliméricas aumentam, o grau de cristalinidade diminui. O tempo, a tensão, a direção da extrusão e o posicionamento das garras na extrusora também são características que interferem no grau de cristalinidade. A Figura 2 apresenta um exemplo de estrutura de cadeia dobrada de um cristalito de polietileno em forma de plaqueta.

Figura 2: Estrutura da cadeia dobrada de um cristalito de polietileno em forma de plaquetas



Fonte: CALLISTER, 2013.

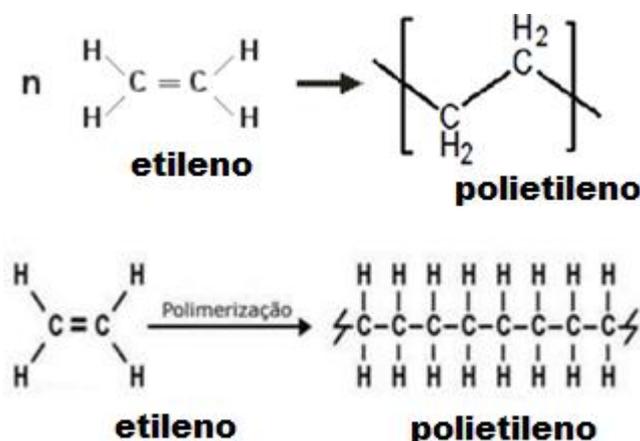
À medida que o grau de cristalinidade de um polímero cresce, o módulo elástico, a resistência ao escoamento e a dureza também aumentam. Este efeito pode ser observado se compararmos o comportamento tensão-deformação de polietilenos com várias densidades (CALLISTER, 2013).

A massa molar dos polímeros influencia em suas propriedades finais, com um aumento da massa molar espera-se que propriedades do polímero sob ruptura tais como: resistência na ruptura, deformação na ruptura e resistência ao impacto, sejam diretamente afetadas.

4.4 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O PEAD, representado pela cadeia $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$, mostrada na Figura 3, apresenta baixo custo e é usado a nível mundial. Quimicamente, é inerte e obtido por meio da polimerização do etileno, podendo ser produzido por diferentes reações de polimerização, como por radicais livres, aniônica, por coordenação de íons ou polimerização catiônica. As resinas de polietileno de alta densidade têm densidades na faixa de 0,94-0,97 g/cm³. Devido ao nível muito baixo de ramificação, o polietileno de alta densidade é por vezes chamado de polietileno linear (PEACOCK, 2000).

Figura 3: Estrutura molecular do polietileno



Fonte: MANRICH, 2007.

Esse polímero possui boas características como a durabilidade, impermeabilidade, resistência à corrosão e ductilidade; entrando para a lista dos plásticos mais resistentes e utilizados do mercado. Por conta da sua flexibilidade, é menos vulnerável a danos causados por oscilações extremas, como vibração e choques (PEACOCK, 2000).

O polietileno possui excelente resistência à água sem prender o oxigênio ou o gás carbônico. A reciclagem desse material provém de distintos utensílios, como embalagens plásticas, brinquedos, sacolas, dentre outros. Esses produtos passam

por um processo de seleção para depois serem limpos, moídos, secos e triturados (MANO, 1999).

Em função de suas características estruturais, verificadas pela densidade, o polietileno pode ser classificado com: Polietileno de baixa densidade (PEBD) e o de alta densidade (PEAD). O primeiro tem uma estrutura ramificada, enquanto que o segundo tem essencialmente uma estrutura em cadeia linear, com menos ramificações.

Algumas propriedades dos polietilenos de baixa e alta densidade demonstrados na Tabela 1:

Tabela 1: Propriedades dos polietilenos

Propriedades	Polietileno de baixa densidade	Polietileno de alta densidade
Densidade, (g/cm ³)	0,92-0,93	0,95-0,96
Resistência a tração, (MPa)	6,2-17,3	20,0-37,3
Alongamento, %	550-600	20-120
Cristalinidade, %	65	95

Fonte: CANEVAROLO, 2006

O PEBD foi produzido comercialmente pela primeira vez na Grã-Bretanha em 1939, usando uma autoclave, pressões que ultrapassavam 100 MPa e uma temperatura de cerca de 300° C. O polietileno de alta densidade foi produzido comercialmente, pela primeira vez, pelos processos Phillips e Ziegler, em 1956-1957, recorrendo a catalisadores especiais. Nestes processos, a pressão e a temperatura da reação de conversão do etileno em polietileno é consideravelmente mais baixa (PACHECO, 2009).

A estrutura do PEBD é de cadeia ramificada, o que lhe diminui o grau de cristalinidade e a densidade. A estrutura ramificada também faz baixar a resistência mecânica, porque reduz as forças de ligações intermoleculares. Já o PEAD tem poucas ramificações da cadeia principal, uma estrutura que permite às cadeias se empilharem de maneira mais compacta, o que aumenta a cristalinidade e a resistência mecânica.

4.5 Compósitos poliméricos

Segundo CALLISTER (2013), compósito é “qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constitui de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades”. São materiais em que sua origem é de cargas minerais ou fibras em uma matriz. Portanto, um compósito é um material formado pela combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes, diferentes na forma e na composição química, além de serem, na maioria dos casos, insolúveis um no outro. Geralmente, são formados por uma fase contínua, que é a matriz e por outra fase dispersa, que é o reforço (CALLISTER, 2013).

Considerando-se que a distribuição de esforços ou tensão em uma matriz polimérica em todos os seus pontos, a presença de uma segunda fase, dispersa nesta matriz também sentirá a solitação aplicada no conjunto. Se o módulo de elasticidade desta segunda fase for mais alto que a matriz, o resultado final será um aumento nas propriedades mecânicas do composto, principalmente o módulo de elasticidade e a resistência ao escoamento ou ruptura (CALLISTER, 2013).

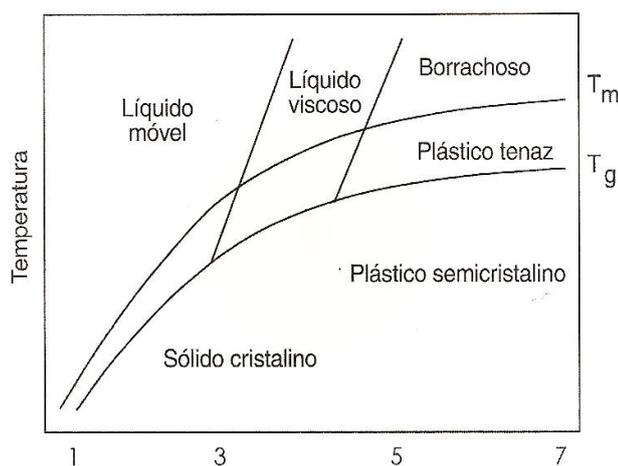
Este efeito é conhecido como “reforçamento por adição de fibras” e é muito utilizado comercialmente para melhorar o desempenho mecânico de polímeros e permitir sua utilização em aplicações nas quais o polímero puro, correria grande risco de falhar. Termoplásticos, como o náilon, o polipropileno, dentre outros e termofixos como poliéster insaturado e resina epóxi, encontram grande aplicação quando reforçados com fibras (principalmente de vidro) (ROSÁRIO *et al.* 2011; PETCHWATTANA *et al.* 2012; SOBCZAK *et al.* 2012).

4.6 Comportamento térmico de polímeros

A viscoelasticidade dos polímeros é definida como o fenômeno pelo qual o polímero apresenta característica de um fluido e de um sólido concomitantemente. A fração elástica da deformação aparece devido às variações do ângulo e à distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica, tanto da principal quanto de grupos laterais. A fração plástica ocorre devido ao atrito entre as cadeias poliméricas, fazendo com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação gerando uma defasagem entre a solicitação e a resposta (FERNANDES, 2004).

O comportamento físico-mecânico de um polímero ao ser analisado, alguns fatores devem ser considerados, de modo especial, a massa molar, as temperaturas características, temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m), e a temperatura na qual a medida está sendo feita. Com este conjunto de dados, é possível construir um gráfico como o apresentado na Figura 4 (CANEVAROLO, 2010).

Figura 4: Comportamento físico-mecânico de um polímero em função de sua massa molar e das temperaturas características, T_g e T_m .



Fonte: CANEVAROLO, 2010.

Na Figura 4, pode-se observar a variedade de comportamentos físico-mecânicos em que um polímero pode se apresentar, desde um sólido cristalino, uma borracha ou um líquido.

De acordo com HOLMES (2017), de maneira simplificada, é comum classificar em três estados, com relação à temperatura, os estados físico-mecânicos que um polímero semicristalino pode apresentar:

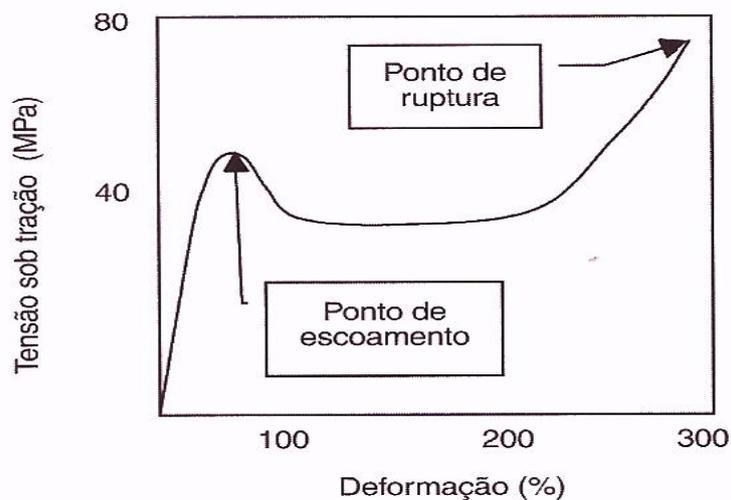
- a) Vítreo: acontece em temperaturas abaixo de T_g . Neste baixo nível energético as cadeias poliméricas não têm energia suficiente para apresentar mobilidade, respondendo preferencialmente de forma elástica às solicitações. A componente viscosa (deformação plástica) existe, mas sua contribuição é minoritária. O polímero é rígido e frágil;
- b) Borrachoso: acontece em temperaturas entre T_g e T_m . Nesta faixa de temperatura, o nível energético é suficientemente para dar mobilidade somente à fase amorfa, mantendo a fase cristalina rígida. A flexibilidade da massa polimérica é função da mobilidade gerada pela fase amorfa, restrita pela da fase cristalina. Quanto maior a fração volumétrica cristalina (porcentagem de cristalinidade), maior será a contribuição elástica. O polímero apresenta um comportamento semelhante ao da borracha vulcanizada;
- c) Viscoso: acontece em temperatura acima de T_m . O termo “fundido” é restrito apenas aos polímeros semicristalinos e, portanto, não é usado por não ser geral. Este alto nível energético é caracterizado por apresentar todas as cadeias poliméricas altamente móveis, com uma forte contribuição da resposta plástica à deformação. Desta forma que anteriormente, a contribuição elástica está presente, mas é minoritária. É neste estado que os polímeros são processados, pois apresentam a máxima capacidade de mudança de conformação.

Se para o caso de polímeros semicristalinos, os três estados são possíveis, isto não acontece para os polímeros amorfos, que apresentam apenas os estados vítreo e viscoso (CANEVAROLO, 2010).

4.7 Considerações sobre ensaios mecânicos em polímeros

Existem vários tipos de ensaios para caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros, eles podem ser: estáticos, dinâmicos, destrutivos, não destrutivos, de curta duração, de longa duração, dentre outros. As solicitações podem ocorrer na forma de tensão ou de deformação. Grande parte dos ensaios mecânicos pode ser registrada por meio de curvas de tensão versus deformação, de acordo com a Figura (VASSOLER, 2007).

Figura 5: Representação da curva tensão deformação sob tração de náilon 6,6.

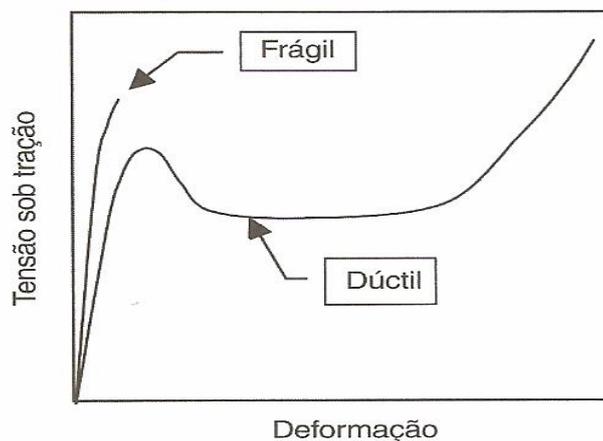


Fonte: CANEVAROLO, 2010

4.7.1 Ensaio com registro de curvas tensão-deformação

Existem várias formas para solicitar um polímero de forma estática, dentre eles: tração, compressão, flexão, cisalhamento, dentre outros. Os ensaios de tração são os mais populares entre todos. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão-deformação são: módulo de *Young* ou de Elasticidade; tensão e deformação no escoamento; tensão máxima; tensão e deformação de ruptura, e tenacidade (Figura 6) (CALLISTER, 2013).

Figura 6: Representação do comportamento dúctil e frágil observados em uma curva de tensão-deformação sob tração



Fonte: CANEVAROLO, 2010

4.7.2 Ensaios com solicitações sob impacto

O estudo sobre o comportamento sob impacto de materiais poliméricos é de grande relevância, haja vista o grande número de aplicações práticas sujeitas a solicitações desta ordem, como, por exemplo, choques mecânicos em quedas, batidas, dentre outras (DALCIN, 2007).

Assim sendo, a resistência ao impacto é frequentemente utilizada como um fator de decisão na seleção de materiais. Muitos plásticos considerados satisfatórios em algumas situações são rejeitados para outras por apresentarem tendência à fratura frágil sob impacto. Trata-se de materiais, que normalmente podem ser considerados dúcteis em testes nos quais a taxa de deformação é baixa ou moderada, quando tem um agente concentrador de tensão (devido a defeitos ou ao próprio design da peça), apresentam fratura frágil (REIS, 2013).

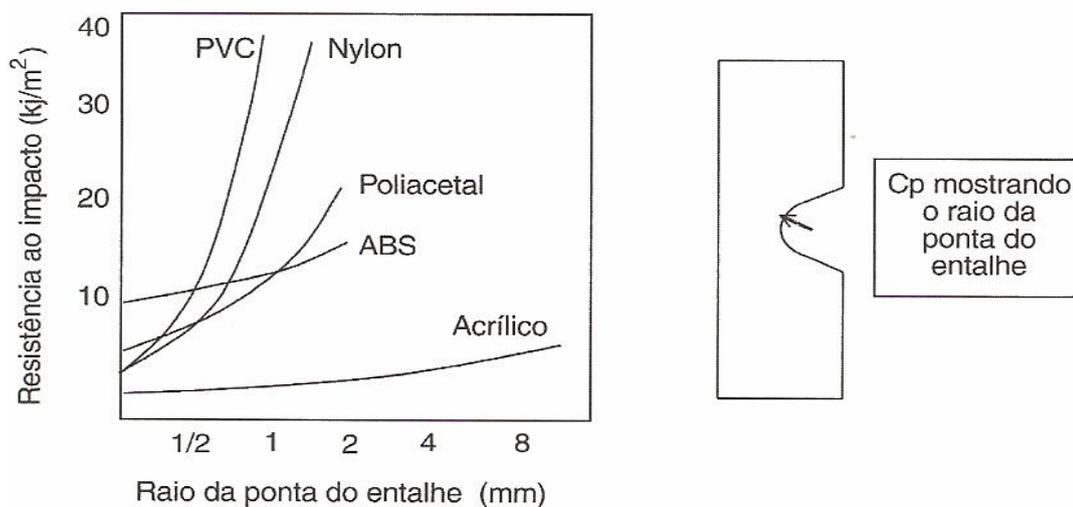
Nesse sentido, o principal parâmetro para quantificar a resistência ao impacto é a energia de impacto. Métodos de ensaio utilizam o impacto de um pêndulo. A queda de dardo usa a amostra na forma de placas, e um peso ajustável é deixado cair sobre elas de uma altura fixa. O peso que quebrar 50% dos corpos de prova pode ser considerado como a resistência ao impacto. O teste de impacto sob tração faz com que o pêndulo deforme o corpo de prova como se fosse um ensaio de tração a elevadas velocidades (CALDAS, 2012).

Esse teste é especificado nas normas BS 272 e ASTM D-256 e consiste em um pêndulo liberado de uma altura fixa, que oscila para bater e quebrar uma amostra posicionada no ponto mais baixo da oscilação, e que depois continua seu movimento até uma altura no final da primeira oscilação. Um entalhe com dimensões controladas é feito no corpo de prova, imitando uma trinca (CANTO, 2004).

A fratura se inicia nas vizinhanças da ponta do entalhe e se propaga através da seção transversal da amostra. Este se comporta como um agente concentrador de tensão, minimizando a deformação plástica e reduzindo o espalhamento de energia para a fratura. A energia necessária para romper o corpo de prova é a soma das energias para iniciar e propagar a trinca (GRASSI, 2001).

Em alguns casos, a resistência ao impacto depende mais da energia para a criação da trinca do que da energia para propaga-la (Figura 7). Variações no ângulo da ponta de entalhe permitem caracterizar quanto o polímero é sensível ao entalho (trinca) (PEACOK, 2000).

Figura 7: Representação gráfica da influência do raio da ponta do entalhe na resistência ao impacto de alguns termoplásticos (notar as escalas logarítmicas usadas para expressar o raio).



Fonte: NIELSEN, 1994

4.8 Propriedades mecânicas

A substituição dos polímeros por outros materiais é normalmente baseada no conjunto de propriedades e características apresentadas por eles. É fundamental que um material polimérico apresente um desempenho mecânico satisfatório, durante a vida útil projetada para uma determinada aplicação. O comportamento característico dos plásticos difere do comportamento dos materiais metálicos usuais (CALLISTER, 2013).

Nesse seguimento, apresentam não linearidade física, isto é, a relação força versus deslocamento não linear, embora o material ainda não tenha ultrapassado seu limite de escoamento, mesmo para forças supostamente pequenas, pois os plásticos possuem grande flexibilidade, conforme o tipo de polímero e os aditivos usados na sua formulação. Portanto, não se deve assumir que uma peça plástica responderá como uma mola linear. Esse comportamento é alterado mais ainda devido às alterações da temperatura (CALLISTER, 2013).

O comportamento mecânico de um material é dado pela sua resposta, ao serem submetidos a tensões ou deformações. As tensões e deformações não são simplesmente relacionadas por constantes de proporcionalidade. As respostas dos polímeros às solicitações mecânicas são dependentes de fatores estruturais tais como: composição química, peso molecular, cristalinidade, orientação molecular ou reforços e outras variáveis como condições de preparação e fabricação das amostras poliméricas, temperatura, velocidade de deformação, tipo de solicitação, intempéries, dentre outros (CANEVAROLO, 2010).

MARCZAK (2004) afirma que as propriedades mais importantes para o processamento e aplicação de polímeros são:

- a) Módulo de elasticidade E : tem um papel importante durante a seleção do material, por influir diretamente na rigidez do elemento. No caso dos plásticos, deve-se levar em conta que o módulo de elasticidade é muito mais suscetível a variações de temperatura nos metais, além de depender do tempo de carregamento;
- b) Resistência: a resistência dos polímeros também é altamente dependente da temperatura, no entanto, essa dependência não é a mesma para polímeros amorfos e para cristalinos. Outros aspectos que podem

influenciar na resistência de um plástico são: velocidade de carregamentos e fatores ambientais, como a umidade;

- c) Coeficiente de poisson (ν): é muito dependente da temperatura e do tempo de aplicação da carga. Sua faixa de variação é de 0,2 até 0,4, para a maioria dos plásticos à temperatura ambiente, embora o fenômeno seja muito influenciado pela temperatura. Materiais termorrígidos resistem melhor à fluência dos plásticos;
- d) Relaxação: é a diminuição da tensão ao longo do tempo, sob deformação constante. Este comportamento reflete um rearranjo das cadeias do polímero para se adaptar à força aplicada. Esta variável tem grande importância em aplicações como vedações, espessadores de elementos compostos por materiais poliméricos. As transições térmicas são duas propriedades que se destacam, pois estão relacionadas com a mudança do estado físico dos materiais;
- e) Temperatura de transição vítrea (T_g): também conhecida por transição termodinâmica de 2ª ordem, é caracterizada por ocorrer nas regiões amorfas. Devido a essa temperatura estar relacionada com a temperatura limite de trabalho dos materiais poliméricos, ela interfere em algumas propriedades, como módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica, índice de retração, calor específico, etc.;
- f) Temperatura de fusão cristalina (T_m): também conhecida por transição termodinâmica de 1ª ordem, é caracterizada por ocorrer nas fases cristalinas, portanto só faz sentido para polímeros semicristalinos. Durante o aquecimento, a T_m é dada pela média da faixa de temperatura em que desaparecem as regiões cristalinas, com a fusão dos cristalitos, ela afeta propriedades como volume específico e entalpia. No caso de termoplástico cristalizável, a cristalização ocorre entre a T_g e a T_m , a um nível máximo conhecida por temperatura de cristalização T_k .

4.9 Métodos de processamento

São utilizados diversos processos para transformar os granulados e paletes de plástico em produtos de várias formas, tais como folha fina, varão, seções extrudidas, tubo ou peças acabadas. O processo utilizado depende, em certa medida, do tipo de plástico: se é um termoplástico ou termoendurecível (HARPER, 2000).

Os termoplásticos são normalmente aquecidos até amolecerem e, em seguida, reenformados antes de arrefecerem. Por outro lado, nos materiais termoendurecíveis, que não polimerizam completamente antes do processamento na forma final, utiliza-se um processo em que ocorre uma reação química que conduz a formação de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas, originando um material polimérico reticulado (CARVALHO, 2007).

A polimerização final pode ocorrer por aplicação de calor e pressão ou por ação de um catalisador, à temperatura ambiente ou a temperaturas mais elevadas. Existem vários métodos de processamento para a fabricação de produtos plásticos. Os quatro mais usados são: extrusão; moldagem por injeção; moldagem por sopro e moldagem por compressão, para fabricar produtos de uso cotidiano, como filmes plásticos, garrafas, sacolas e embalagens (BEHRAVESH, 2009).

A extrusão é um dos métodos mais importantes utilizados no processamento de termoplásticos. Os produtos obtidos pelo processo de extrusão incluem tubos, varões, filmes e formas de todos os tipos (MANRICH, 2005).

4.9.1 Moldagem por extrusão

Neste processo, o termoplástico previamente aquecido é compactado, amolecido e, na forma de fluido viscoso, em seguida é inserido em uma matriz, onde se solidifica por meio de ventiladores ou água. Este método permite a fabricação de peças plásticas de boa qualidade, sendo a técnica mais utilizada atualmente (SCHNEIDER, 2008).

É um processo contínuo, com alta produtividade. Filmes plásticos e sacolas são fabricados pelo processo de extrusão. A máquina de extrusão serve também para produzir de formas primárias, tais como paletes, e na recuperação de desperdícios de materiais termoplásticos (MANTOVANI, 2002).

No processo de extrusão, a resina é introduzida num cilindro aquecido, e o material plástico amolecido é forçado, por um veio roscado ou parafuso rotativo, ao

entrar através de uma abertura (ou aberturas) numa matriz cuidadosamente maquinada, obtendo formas contínuas. Depois de sair do molde, a peça extrudida deve ser arrefecida abaixo da temperatura de transição vítrea, de modo a assegurar a estabilidade dimensional. O arrefecimento é geralmente feito com jato de ar ou com um sistema de arrefecimento a água (PIRES, 2009).

4.9.2 Moldagem por injeção

A parte mais relevante da máquina é o molde, que tem a forma oca do objeto a ser formado. O termoplástico, usualmente na forma de grânulos, é aquecido e empurrado por alta pressão para dentro do molde. O contato com as paredes resfriadas do molde provoca a solidificação do material na forma desejada. Quando o plástico resfria, o molde é aberto e o objeto pronto é ejetado. Este processo é usado para fabricar produtos como embalagens de manteiga, potes de iogurtes e tampas (RODRIGUES, 2010).

A moldagem por injeção é um dos métodos de processamento mais importantes usados para dar forma aos materiais termoplásticos. Os equipamentos mais recentes de moldagem por injeção utilizam um mecanismo de parafuso móvel para fundir o plástico e injetá-lo (GALDAMEZ, 2003).

No processo de moldagem por injeção, os granulados do plástico contidos numa tremonha alimentam, através de uma abertura no cilindro de injeção, a superfície de um parafuso em rotação que os empurra em direção ao molde. A rotação do parafuso faz com que os granulados entrem em contato com as paredes aquecidas do cilindro, provocando o seu amolecimento devido ao calor de compressão, do atrito e das paredes quentes do cilindro (COUTO, 2008).

Quando na extremidade do parafuso se atinge uma quantidade suficiente de material plástico fundido, o parafuso para e, com o movimento tipo empurrão introduz um jato de plástico fundido, através de um sistema de gitagem, nas cavidades de um molde fechado. O parafuso mantém a pressão aplicada ao material plástico introduzido no molde, durante um curto intervalo de tempo, permitindo que este solidifique, sendo depois recolhido. O molde é arrefecido com água, de modo a baixar rapidamente a temperatura de peça de plástico. Finalmente o molde é aberto e a peça é ejetada por meio de ar ou pela ação de molas ejetoras. O molde é depois fechado e fica pronto para outro ciclo (BEAUMONT, 2007).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

5.1.1 PEAD

O PEAD utilizado neste trabalho foi obtido por meio de coleta doméstica de utensílios como potes e vasilhas de cozinha e também produtos de limpeza. O material coletado foi higienizado, seco em estufa a 105°C, triturado e armazenado.

Para efeito de comparação, utilizou-se ainda, o PEAD HC7260-LS, fabricado pela Braskem. Trata-se de um material com diversas aplicações no segmento de injeção, como caixaria, caixas para uso industrial, capacetes, assentos sanitários, utilidades domésticas, brinquedos, tampas e paletes (JOHN, 2008). Este material foi denominado PEAD VIRGEM.

5.1.2 Obtenção da biomassa

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi gentilmente doado pelo produtor da Fazenda da Pedra Bonita, na cidade de Barra do Piraí – RJ.

Esse produto foi recebido, desmedulado e lavado com água até total remoção dos açúcares da cana. Procedeu-se, então, a secagem do material em estufa à uma temperatura em torno de 100°C durante 4 horas. Posteriormente, o material foi moído e armazenado.

A Figura 8 abaixo mostra o bagaço de cana seco e moído a 50 mesh.

Figura 8: Bagaço de cana seco e moído 50 mesh



Fonte: Autor, 2017.

5.2 Processamento dos materiais

5.2.1 Homogeneização do plástico reciclado

Para a obtenção de um material homogêneo, todo o PEAD coletado foi misturado em um homogeneizador para plásticos, conforme as condições apresentadas no item 4.2.3.

Os ciclos de mistura foram repetidos partindo do material coletado e triturado, até a obtenção de um material de coloração homogênea, conforme mostram as Figuras 9 e 10. Este material foi denominado PEAD reciclado.

Figura 9: PEAD reciclado triturado.



Fonte: AUTOR, 2017

Figura 10: PEAD reciclado homogeneizado.



Fonte: AUTOR, 2017.

5.2.2 Tratamento hidrotérmico

Para a utilização do bagaço de cana na obtenção dos compósitos, inicialmente a biomassa foi submetida a um tratamento hidrotérmico, com o objetivo de remover os extrativos e compostos de baixa massa molar (hemiceluloses e extrativos, principalmente).

O processo ocorreu no Laboratório de Biotecnologia do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), em erlenmeyers de 500 mL, contendo bagaço de cana moído (50 mesh) e água destilada (relação sólido: líquido de 1:10), em autoclave, conforme mostra a Figura 11:

Figura 11: Autoclave



Fonte: Autor, 2017

O tratamento ocorreu sob temperatura de 121°C por 45 min. Após o resfriamento, o material foi filtrado, seco e armazenado.

5.2.3 Processamento dos compósitos

Com o objetivo de caracterizar o plástico coletado, foram preparadas misturas deste material com PEAD virgem. As misturas ocorreram em um homogeneizador para plásticos (Dryser) da MH Equipamentos, modelo MH-50H, em temperatura

ambiente, conforme mostra na (Figura 12), disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA).

Figura12: Homogeneizador de plásticos



Fonte: AUTOR, 2017

Após a mistura, o material foi moído em temperatura ambiente, no moinho de facas da Plastimix, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13: Moinho de facas - Plastimix



Fonte: AUTOR, 2017

A Tabela 2 representa as composições das misturas de PEAD virgem e reciclado, demonstrando os respectivos percentuais utilizados.

Tabela 2: Composição das misturas de PEAD virgem e PEAD reciclado.

Amostra	PEAD virgem	PEAD reciclado
PEAD virgem	100%	-
30% reciclado	70%	30%
50% reciclado	50%	50%
70% reciclado	30%	70%

PEAD reciclado - 100%

Fonte: AUTOR, 2017

Foram preparados, ainda, compósitos utilizando como matriz o PEAD reciclado e como reforço o bagaço de cana (50 mesh) obtido no item 4.2. As composições são mostradas na Tabela 3.

O bagaço utilizado nesta etapa foi seco em estufa a 100°C durante 4 horas antes do processamento.

Tabela 3: Formulação de compósitos com bagaço de cana 5% e 10%

Amostra	PEAD reciclado	Bagaço
CP 5% bagaço	95%	5%
CP 10% bagaço	90%	10%

Fonte: AUTOR, 2017

Foram preparadas também, formulações de compósitos com PEAD virgem, PEAD reciclado e bagaço de cana, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Compósitos com PEAD virgem, bagaço de cana e PEAD reciclado com diferentes percentuais

Amostra	PEAD virgem	PEAD reciclado	Bagaço
CP 30REC + 10BAG	60%	30%	10%
CP 50REC + 10BAG	40%	50%	10%
CP 70REC + 10BAG	20%	70%	10%

Fonte: AUTOR, 2017

As misturas de PEAD e os compósitos, previamente secos, foram injetados a 300°C utilizando uma injetora RAY RAM - modelo TSMP, mostrada na Figura 14,

disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA. Foram obtidos corpos de prova para os ensaios de tração (Norma ASTM D 63803, com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3 mm de espessura) e flexão (Norma ASTM D79003, com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6 mm de espessura).

Figura 14: Injetora RAY RAM MODELO TSMP



Fonte: AUTOR, 2017.

5.3 Métodos analíticos

5.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)

O bagaço de cana foi submetido à análise de Difractometria de Raios X (DRX) para avaliar o percentual de cristalinidade das biomassas, utilizando a metodologia descrita por Segall (1959).

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca Shimadzu modelo XRD 6100, conforme mostra na (Figura 15), disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, e voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 ($2\theta/5\text{s}$) para valores de 2θ entre 10 e 50°.

Figura 15: Difratorômetro de Raios X

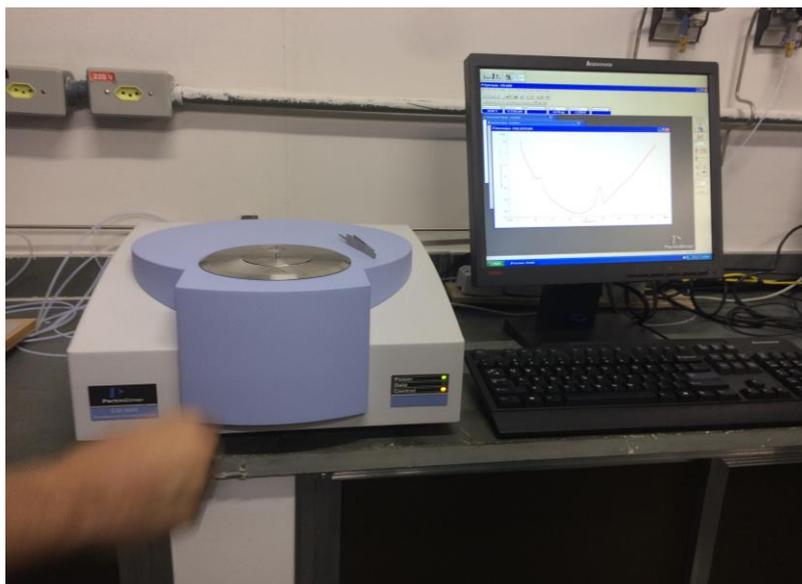


Fonte: AUTOR, 2017

5.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os materiais obtidos neste trabalho foram submetidos à análise de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) para a avaliação da cristalinidade e da temperatura de fusão. As análises se processaram em um Analisador Térmico Simultâneo Perkin Elmer STA 6000, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, conforme mostra a Figura 16.

Figura 16: Analisador Térmico Simultâneo Perkin Elmer STA 6000



Fonte: AUTOR, 2017

A análise ocorreu sob fluxo de nitrogênio de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando cerca de 15 mg de amostra. Para o estudo da fusão e da cristalinidade as amostras foram submetidas a um aquecimento de 30 a 220°C , sob taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5.3.3 Ensaio mecânico de tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca EMIC DL-10000, conforme mostra a Figura 17:

Figura 17: Máquina universal de ensaios mecânicos - EMIC DL-10000



Fonte: AUTOR, 2017

O procedimento ocorreu com célula de carga de 5 kN, em temperatura ambiente e a uma velocidade de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Para cada compósito avaliado, foram ensaiados cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 – 03 com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3 mm de espessura.

5.3.4 Ensaio mecânico de flexão

Nos ensaios de flexão foi utilizado em temperatura ambiente, uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca EMIC DL-10000, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA, com célula de carga de 100 kN, distância entre apoios de 80 mm, em temperatura ambiente, a uma velocidade de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

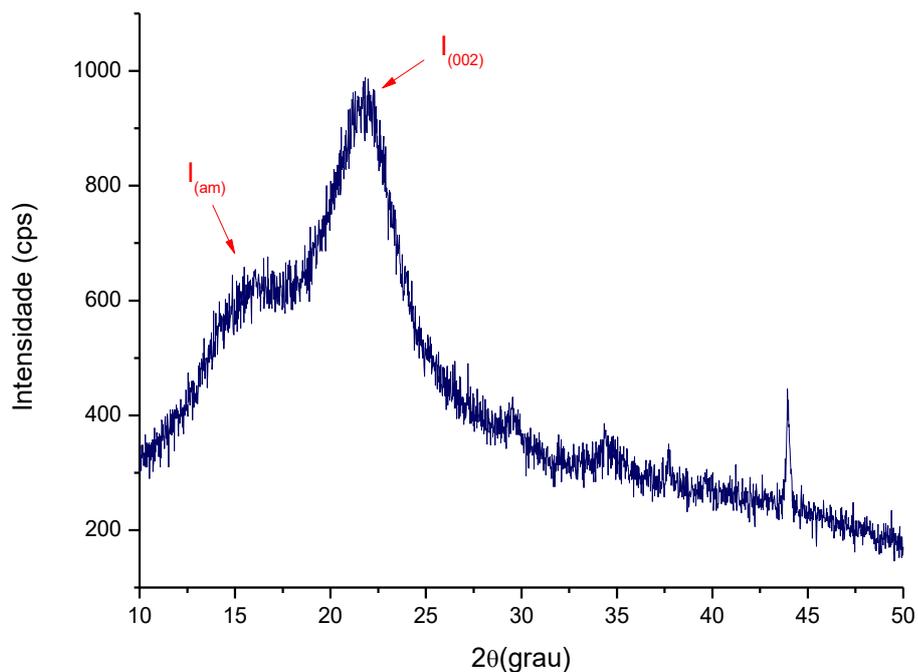
Foram analisados no Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA, em temperatura ambiente, cinco corpos de prova, com dimensões em milímetros de acordo com a norma ASTM D 790-03, com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6 mm de espessura.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Difratometria de raios X

Na Figura 18, é apresentado o difratograma de Raios X do bagaço de cana tratado hidrotermicamente. Trata-se de um difratograma típico de um material semicristalino (SEGAL, 1959), que contém regiões que representam a fração amorfa (perto de $2\Theta=16^\circ$) e a fração cristalina (perto de $2\Theta=22^\circ$).

Figura 18: Gráfico dos resultados obtidos do difratômetro de Raios X do bagaço de cana de açúcar



Fonte: AUTOR, 2017

O índice de cristalinidade foi determinado por meio da metodologia descrita por Segall (1959), que relaciona os picos referentes às fases amorfa ($2\Theta = 16^\circ$) e cristalina ($2\Theta = 22^\circ$) do material, de acordo com a Equação 1.

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

I_C – Índice ou grau de cristalinidade percentual;

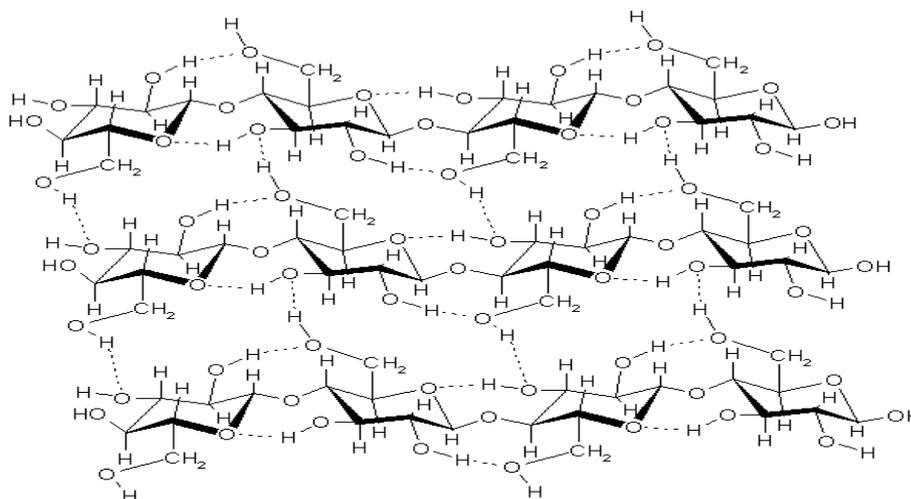
$I_{(002)}$ – Pico de intensidade da difração que representa a fração cristalina (perto de $2\theta=22^\circ$);

$I_{(am)}$ – Pico de intensidade da difração que representa a fração amorfa (perto de $2\theta=16^\circ$);

Para o bagaço tratado hidrotêrmicamente, foi obtido o valor de índice de cristalinidade de 31,5%. Comparando-se esse valor ao obtido por SILVA (2016) para o bagaço de cana *in natura* (27,9%), verifica-se que o tratamento hidrotérmico foi capaz de remover parte dos extrativos e compostos amorfos de baixa massa molar, uma vez que o material tratado apresenta uma maior cristalinidade.

Sabe-se que a cristalinidade das biomassas se deve principalmente à contribuição da celulose, que forma cristais por meio de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares nas longas cadeias lineares desse polissacarídeo, mostradas na Figura 19.

Figura 19: Estrutura cristalina da celulose



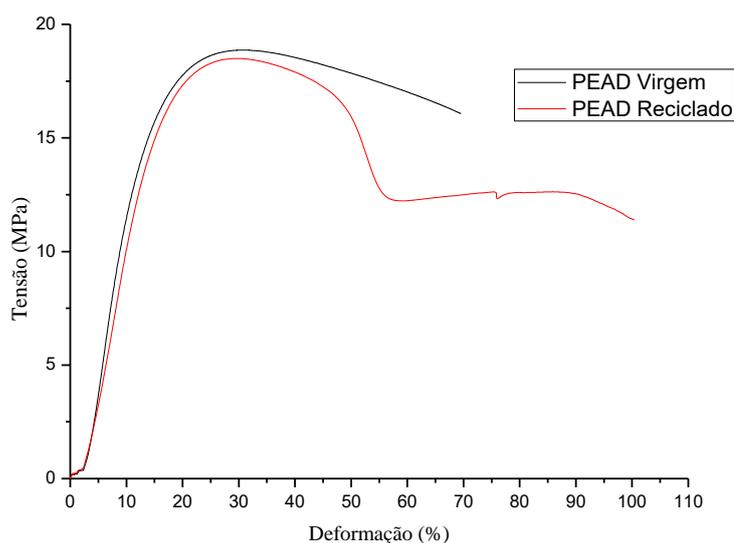
Fonte: HENRIKSSON e LENNOLM, 2009

Diversos estudos apontam que o índice de cristalinidade dos materiais lignocelulósicos aumenta após as etapas de pré-tratamento e deslignificação, justificado pela diminuição nos teores de hemicelulose, lignina e extrativos, os quais apresentam estruturas amorfas (CAO; TAN, 2002; ZAO; WANG; LIU, 2008). Como resultado, ocorre uma redução na recalcitrância do material lignocelulósico, uma vez que, durante o tratamento, há um rompimento da estrutura rígida da parede celular vegetal, diminuindo a barreira física ao transporte de massa (HIMMEL et al., 2007).

6.2 Ensaio de tração

Todos os materiais estudados neste trabalho foram submetidos ao ensaio de tração. Na Figura 20 e na Tabela 5 estão representados os resultados deste ensaio referentes às amostras de PEAD virgem + PEAD reciclado.

Figura 20: Gráfico dos resultados obtidos de tração do PEAD virgem e PEAD reciclado.



Fonte: AUTOR, 2017.

Tabela 5: Resultados dos ensaios de tração das amostras de PEAD virgem e PEAD reciclado

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
PEAD virgem	$157,3 \pm 9,0$	$18,8 \pm 0,3$
PEAD reciclado	$145,1 \pm 5,5$	$18,5 \pm 0,1$

Fonte: AUTOR, 2017

Verifica-se que não há diferença significativa entre as propriedades mecânicas em tração dos dois materiais na região elástica da curva. O comportamento verificado para o PEAD reciclado sob deformações acima de 45% pode ser explicado pela composição heterogênea do material, que combina plásticos

de diferentes origens. Contudo, verifica-se que as sucessivas misturas para homogeneizar o plástico reciclado foram eficientes, uma vez que os ensaios apresentaram baixos valores de desvio padrão, mostrados na Tabela 6.

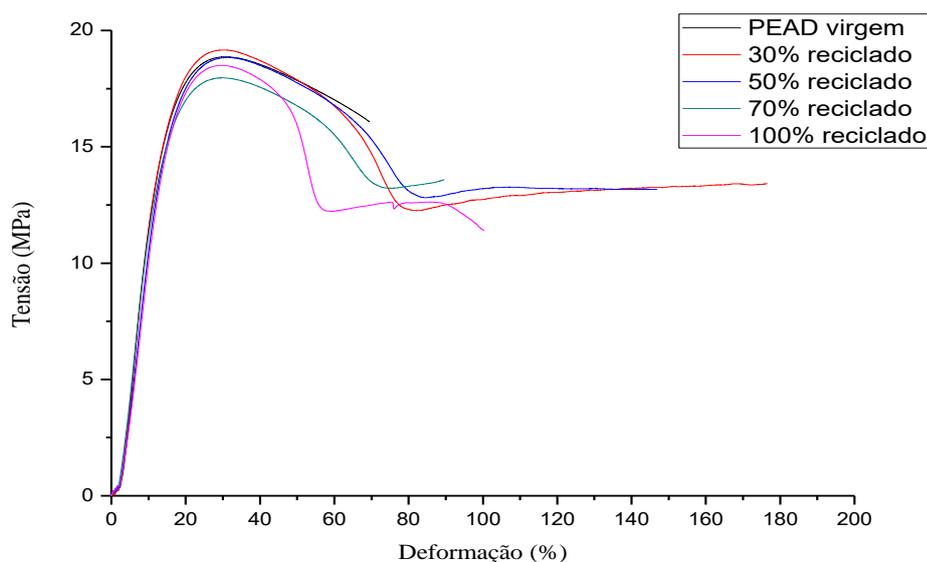
Os resultados obtidos no ensaio de tração das misturas de PEAD virgem e reciclado são mostrados na Tabela 6 e na Figura 21.

Tabela 6: Resultados dos ensaios de tração das misturas de PEAD virgem e PEAD reciclado com diferentes porcentagens

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
PEAD virgem	157,3 ± 9,0	18,8 ± 0,3
30% reciclado	152,8 ± 13,2	19,6 ± 0,4
50% reciclado	148,8 ± 8,1	18,5 ± 0,7
70% reciclado	153,8 ± 7,5	18,1 ± 0,3
PEAD reciclado	145,1 ± 5,5	18,5 ± 0,1

Fonte: AUTOR, 2017

Figura 21: Gráfico dos resultados obtidos dos ensaios de tração das misturas de PEAD virgem + PEAD reciclado, com diferentes porcentagens



Fonte: AUTOR, 2017.

Uma vez que o PEAD virgem e o reciclado apresentaram propriedades mecânicas semelhantes, esperava-se que não houvesse diferença significativa nas

propriedades das misturas. Em partes, este foi o comportamento verificado. Todas as misturas apresentaram comportamento mecânico semelhante na região elástica, com Módulo de Young variando de 145,1 a 157,3 MPa. Foram verificadas pequenas diferenças na Tensão Máxima, que variou de 18,1 a 19,6 MPa.

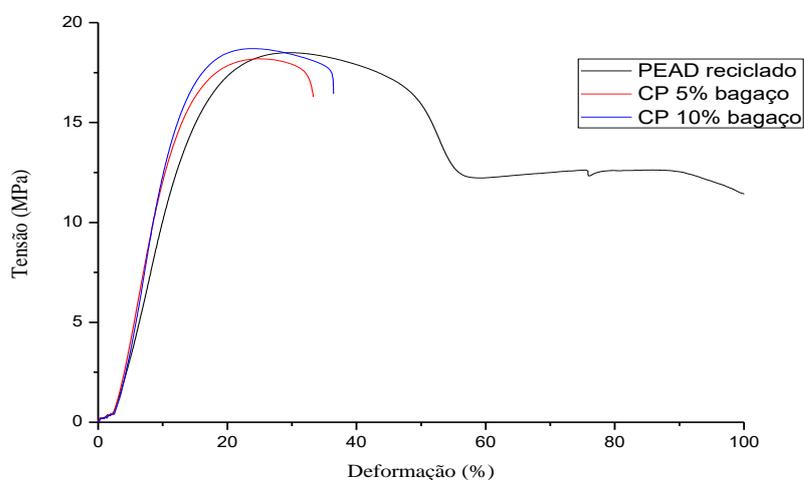
Na Tabela 7 e na Figura 22, são apresentados os resultados do ensaio de tração referentes aos compósitos com 5 e 10% de bagaço de cana utilizando PEAD reciclado.

Tabela 7: Resultados dos ensaios de tração referentes aos compósitos com 5% e 10% de bagaço de cana e PEAD reciclado

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
PEAD reciclado	145,1 ± 5,5	18,5 ± 0,1
CP 5% bagaço	173,0 ± 8,1	18,3 ± 0,5
CP 10% bagaço	193,8 ± 6,1	18,4 ± 0,2

Fonte: AUTOR, 2017

Figura 22: Gráfico dos resultados obtidos dos ensaios de tração referentes aos compósitos com 5% e 10% de bagaço de cana e PEAD reciclado



Fonte: AUTOR, 2017.

Analisando estes resultados, verifica-se que a adição de bagaço de cana ao material reciclado (PEAD) torna o material mais rígido, com aumento no Módulo de

Young de 145,1 MPa (PEAD reciclado) para 193,8 MPa (CP 10% bagaço). A tensão máxima suportada pelo material, também chamada de resistência à tração, parece não se alterar significativamente com a adição de bagaço de cana.

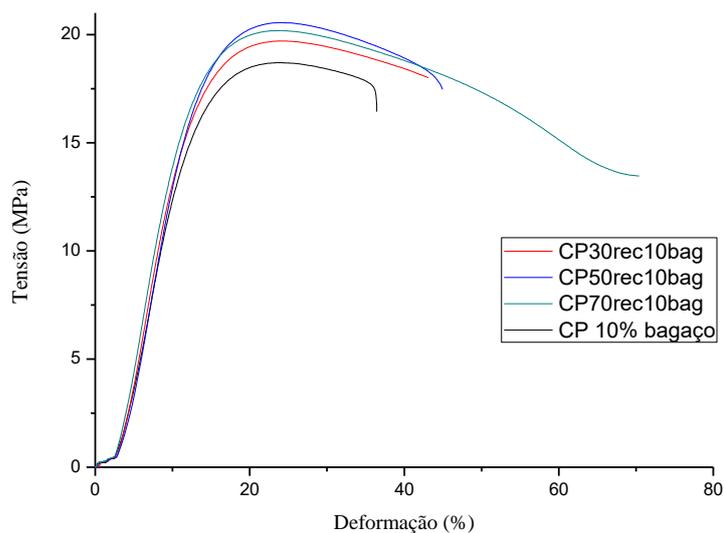
Tais resultados podem ser comparados com os obtidos para as amostras de compósitos utilizando PEAD virgem, reciclado e bagaço de cana, mostrados na tabela 8 e Figura 23.

Tabela 8: Resultados dos compósitos com PEAD virgem, PEAD reciclado e bagaço de cana.

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
CP 30REC + 10BAG	204,7 ± 1,2	19,5 ± 0,2
CP 50REC +10BAG	206,9 ± 4,7	20,5 ± 0,1
CP 70REC + 10BAG	210,1 ± 7,2	20,2 ± 0,2
CP 10% bagaço	193,8 ± 6,1	18,4 ± 0,2

Fonte: AUTOR, 2017

Figura 23: Gráfico dos resultados obtidos dos compósitos com PEAD virgem, PEAD reciclado e bagaço de cana



Fonte: AUTOR, 2017.

A análise da Tabela 8 e Figura 23 mostram que todos os compósitos contendo frações de PEAD virgem apresentaram valores de Módulo de Young e Tensão Máxima ligeiramente maiores que o compósito contendo somente PEAD

reciclado e bagaço de cana. Esse aumento pode estar relacionado à homogeneidade do material comercial (PEAD virgem), que parece permitir uma melhor interação entre a fase dispersa e a matriz polimérica.

Em estudos realizados com compósitos de matriz de PEBD reciclado reforçados com fibra de coco, BEDIN (2014) observou resultados semelhantes. Ocorreu um aumento parcial na rigidez dos materiais com a adição da fibra. O mesmo autor verificou que a aplicação de um tratamento à fibra promove um aumento na interação entre as fases do compósito, devido ao aumento na rugosidade da superfície das fibras, de acordo com a tabela 9.

Tabela 9: Valores obtidos por BEDIN (2014) nos ensaios de tração do polietileno de baixa densidade (PEBD)

Material	Conteúdo de fibras (%)	Resistência a Tração (MPa) Média	Módulo de Tração (GPa) Média
PEBD Processado	0	13.09 ± 0.22	0,15 ± 0,035
PEBD-FC-10% IN NATURA	10	11.41 ± 0.11	0,29 ± 0,012
PEBD-FC-10% MODIFICADA	10	12.46 ± 0.12	0,31 ± 0,003
PEBD-FC-20% IN NATURA	20	12.98 ± 0.33	0,49 ± 0,006
PEBD-FC-20% MODIFICADA	20	13.77 ± 0.31	0,50 ± 0,025
PEBD-FC-30% IN NATURA	30	14.74 ± 0.17	0,67 ± 0,046
PEBD-FC-30% MODIFICADA	30	16.08 ± 0.23	0,77 ± 0,026

Fonte: Autor, 2017.

CURY (2017) também observou aumento nas propriedades mecânicas em tração com a adição de bagaço de cana tratado a formulações com PEAD virgem. A autora obteve valores de Módulo de Young superiores a 200 MPa para formulações utilizando 10% de bagaço de cana tratado via polpação organosolv.

Comparando-se todos os ensaios de tração, verifica-se que a adição de bagaço de cana promove uma diminuição na ductilidade (grau de deformação suportado até a fratura) e na tenacidade (capacidade de o material absorver energia até sua fratura) dos materiais compósitos. Essa redução é mais proeminente nos compósitos com bagaço contendo somente PEAD reciclado.

6.3 Ensaios de flexão

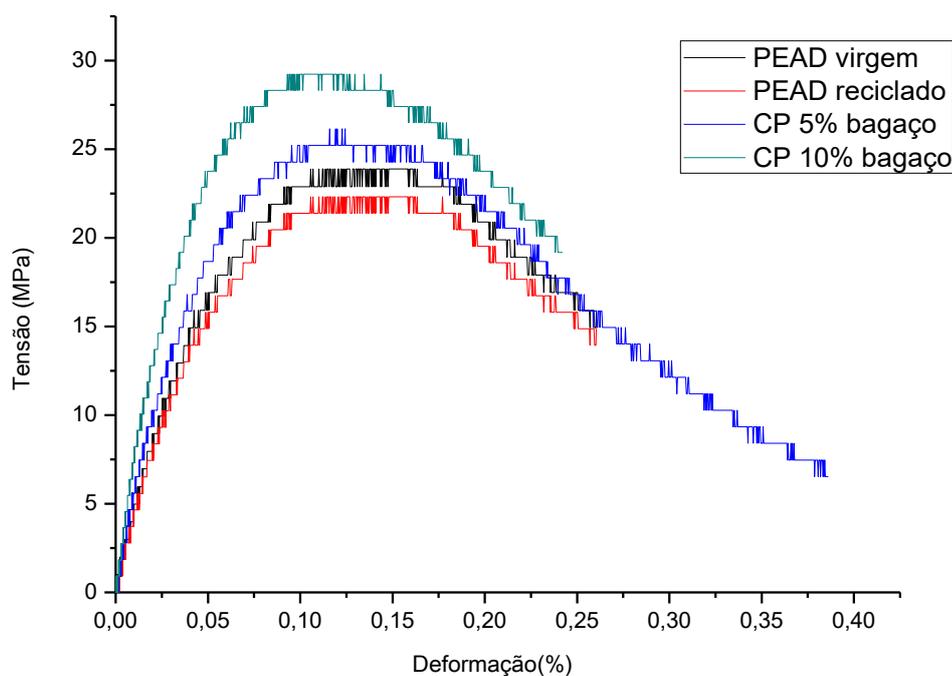
Todos os materiais estudados neste trabalho foram submetidos ao ensaio de flexão. Na Tabela 10 e na Figura 24 estão representados os resultados deste ensaio referentes às amostras de PEAD virgem, PEAD reciclado e compósitos de PEAD reciclado com 5% e 10% de bagaço de cana.

Tabela 10: Resultados dos ensaios de flexão dos compósitos com 5% e 10% de bagaço de cana

Amostra	Módulo de Flexão (MPa)	Resistência à Flexão (MPa)
PEAD virgem	697 ± 33	23,1 ± 0,4
PEAD reciclado	642 ± 84	22,3 ± 0,9
CP 5% bagaço	858 ± 9	25,2 ± 0,7
CP 10% bagaço	1135 ± 64	28,6 ± 1,3

Fonte: AUTOR, 2017

Figura 24: Gráfico dos resultados obtidos dos ensaios de flexão referentes aos compósitos com 5% e 10% de bagaço de cana + PEAD virgem e PEAD reciclado



Fonte: AUTOR, 2017.

A adição de bagaço de cana promove um aumento nas propriedades em flexão. Verifica-se que o PEAD virgem e o PEAD reciclado possuem propriedades semelhantes. Com a adição de 10% de bagaço de cana à formulação com PEAD reciclado, ocorrem aumentos no Módulo de Flexão (de 642 para 1135 MPa) e de 28,3% na Resistência à Flexão (de 22,3 para 28,6 MPa).

O mesmo comportamento foi verificado no trabalho de CURY (2017) utilizando matriz de PEAD virgem com bagaço tratado via polpação organosolv. A autora verificou um aumento de 47% no Módulo de Flexão para os compósitos utilizando bagaço de cana tratado e um aumento de 32% nas formulações com bagaço in natura. O aumento nas propriedades em flexão também foi verificado no trabalho de ARAÚJO (2009), em compósitos de PEAD reforçados com fibras de curauá, onde os compósitos formulados com fibra tratada apresentaram melhores resultados. TORRES e UBILAS (2005) também obtiveram resultados semelhantes aplicando um tratamento químico à fibra de sisal.

Dessa forma, entende-se que a aplicação de um tratamento à fibra promove uma melhora na interação entre a matriz e o reforço, que se traduz num aumento nos valores das propriedades mecânicas.

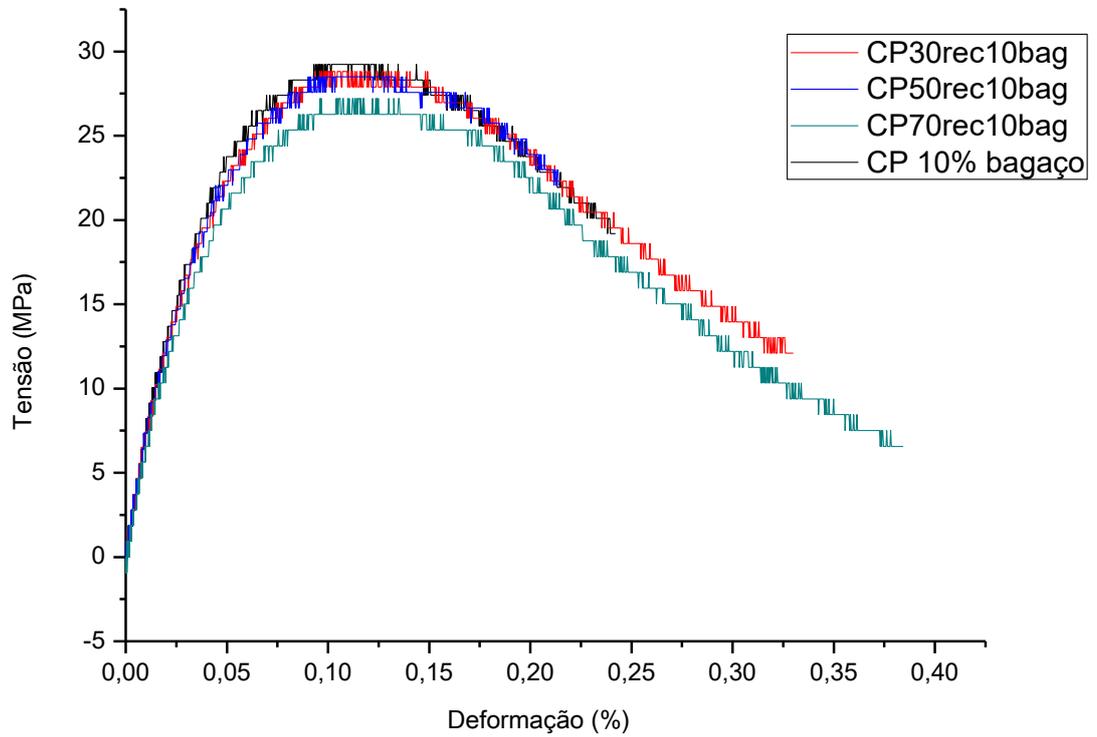
Na Tabela 11 e na Figura 25 são apresentados os resultados do ensaio de flexão para os compósitos contendo as misturas de PEAD virgem e reciclado, reforçados com 10% de bagaço de cana.

Tabela 11: Resultados dos ensaios de flexão com todos os compósitos contendo 10% de bagaço de cana, PEAD virgem e PEAD reciclado com diferentes porcentagens

Amostra	Módulo de Flexão (MPa)	Tensão máxima (MPa)
CP30REC10BAG	1124 ± 81	28,5 ± 0,7
CP50REC10BAG	1156 ± 73	28,1 ± 0,6
CP70REC10BAG	1044 ± 19	28,2 ± 0,9
CP 10% bagaço	1135 ± 64	28,6 ± 1,3

Fonte: AUTOR, 2017.

Figura 25: Gráfico dos resultados obtidos dos ensaios de flexão dos compósitos contendo diferentes teores de PEAD reciclado e 10% de bagaço de cana



Fonte: AUTOR, 2017.

Os resultados demonstram que a natureza da matriz (PEAD virgem ou reciclado) parece não interferir nas propriedades mecânicas em flexão.

6.4 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As Figuras 26 a 32 apresentam as curvas de DSC para cada amostra analisada.

Figura 26: Curva de DSC – PEAD virgem

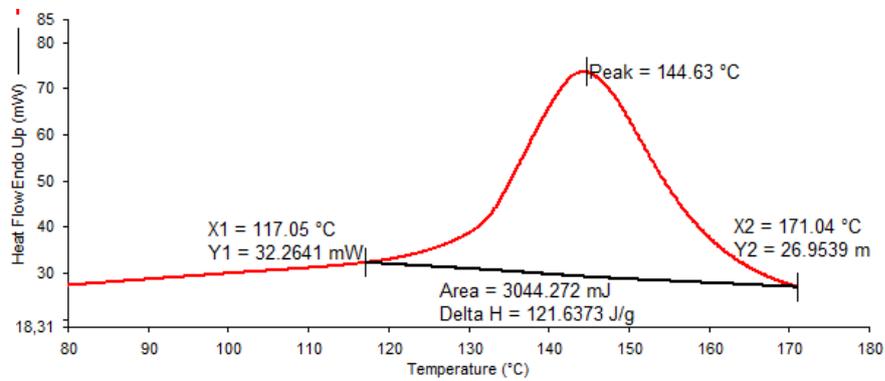


Figura 27: Curva de DSC – PEAD reciclado

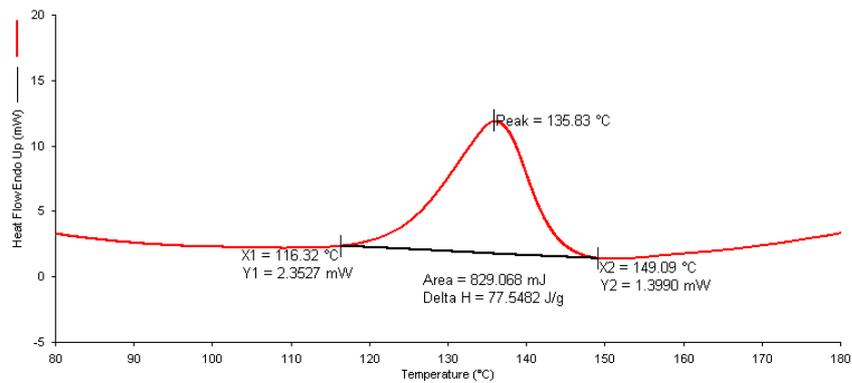


Figura 28: Curva de DSC – CP 5% bagaço de cana

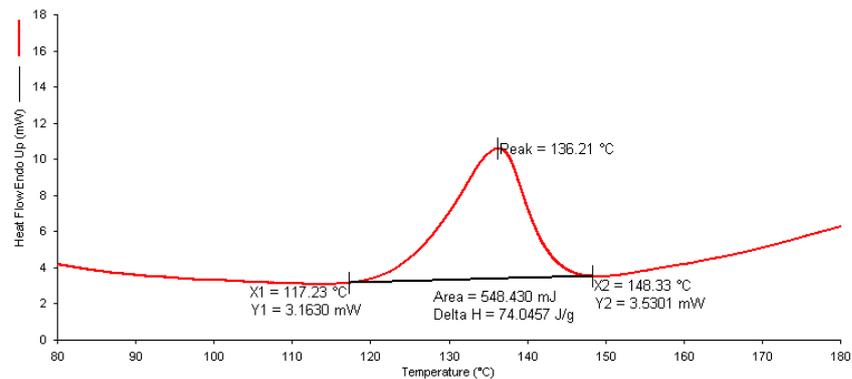


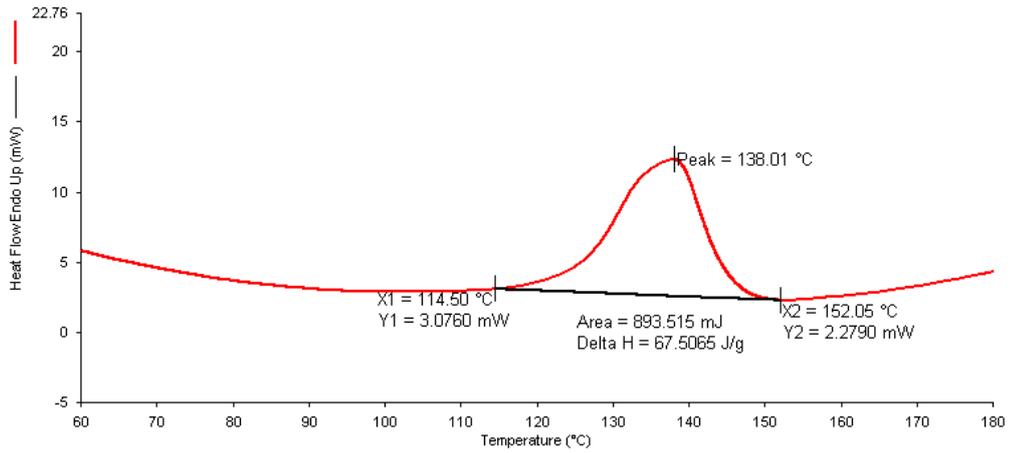
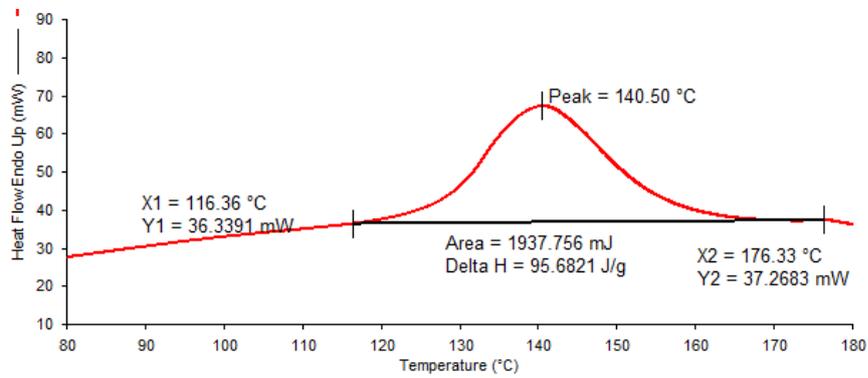
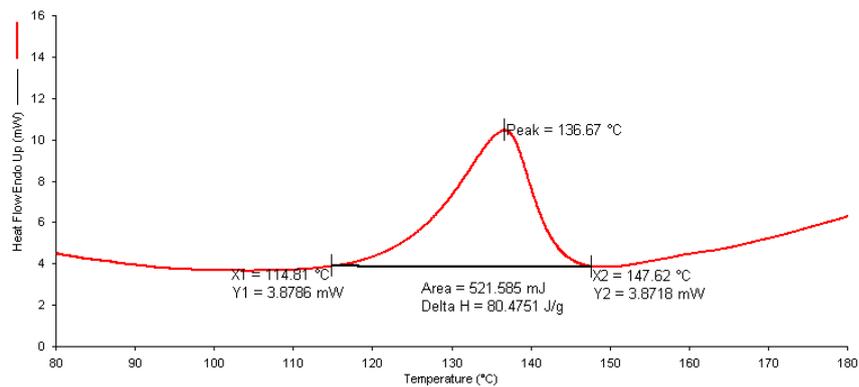
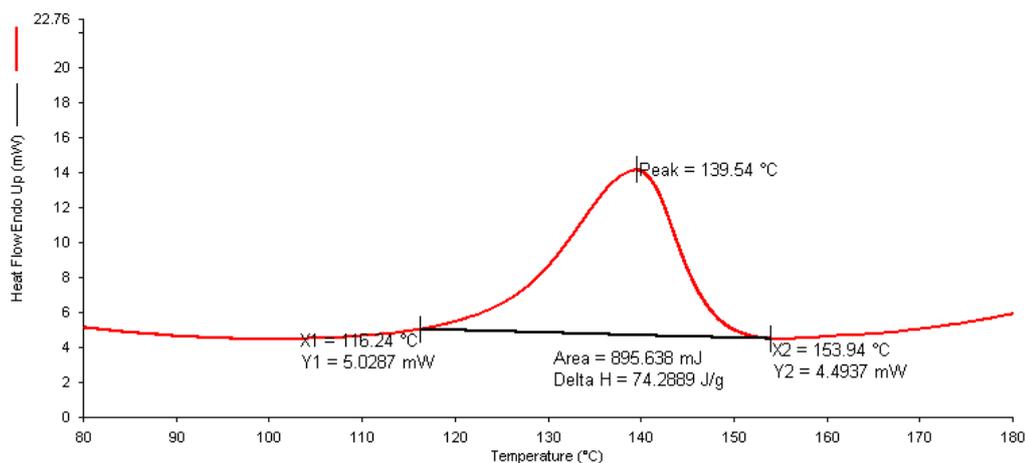
Figura 29: Curva de DSC – CP 10% bagaço de cana**Figura 30:** Curva de DSC – CP 30REC10BAG**Figura 31:** Curva de DSC – CP 50REC10BAG

Figura 32: Curva de DSC – CP 70REC10BAG

Fonte das figuras 26 a 32: AUTOR, 2017.

A tabela 12 exhibe os parâmetros obtidos a partir da análise térmica para cada amostra.

Tabela 12: Parâmetros obtidos na análise de DSC

Amostra	Temperatura Fusão, T _m (°C)	Entalpia Fusão, ΔH (J.g ⁻¹)	Cristalinidade (%)
PEAD virgem	144,63	121,63	41,5%
PEAD reciclado	135,83	77,55	26,5%
CP 5% bagaço	136,21	74,05	25,3%
CP 10% bagaço	138,01	67,51	23,0%
CP 30REC10BAB	140,50	95,68	32,7%
CP 50REC10BAG	136,67	80,48	27,5%
CP 70REC10BAG	139,54	74,29	25,4%

Fonte: AUTOR, 2017.

Verifica-se nos resultados que o PEAD virgem apresenta um índice de cristalinidade bastante superior aos demais materiais. Por se tratar de um material virgem e homogêneo, é esperado que este apresente um maior teor de cristalinidade (41,5%) e, conseqüentemente, uma maior temperatura de fusão (144,63°C) que os demais materiais.

Quanto aos materiais contendo o PEAD reciclado, a temperatura de fusão (T_m) apresentou uma variação de 135,83°C para o PEAD reciclado a 140,5°C para a amostra CP30REC10BAG. Uma vez que o erro associado à análise, segundo o fabricante do equipamento, é de cerca de 3%, admite-se que não houve diferença significativa na T_m dos materiais promovida pela adição de bagaço de cana.

Quanto à cristalinidade dos materiais contendo PEAD reciclado, verifica-se que a adição de bagaço de cana promove uma redução no índice de cristalinidade. Tal fato sugere que o bagaço de cana interage com a matriz polimérica, dificultando a nucleação dos cristais. Esse comportamento foi também verificado por outros autores (CURY, 2017; SILVA, 2016).

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que:

- O tratamento hidrotérmico aplicado ao bagaço de cana removeu parte dos compostos amorfos presentes na biomassa, como a hemicelulose e a lignina, evidenciado pelos resultados de DRX;
- Após as sucessivas misturas do PEAD reciclado, foi possível obter um material homogêneo que não apresentou diferença significativa nas propriedades mecânicas em tração quando comparado ao PEAD virgem;
- A introdução do bagaço de cana na composição do material promoveu um aumento no módulo de Young dos compósitos, evidenciado nos resultados do ensaio de tração. Este aumento ocorreu nas formulações utilizando o PEAD reciclado (de 145,1 MPa para 193,8 MPa), quanto nas misturas do PEAD virgem com reciclado (210,1 MPa para o CP70REC10BAG).
- Quanto às propriedades mecânicas em flexão, o PEAD virgem e reciclado apresentaram, respectivamente, módulo de flexão de 697 e 642 MPa. A adição de bagaço de cana à formulação promoveu um aumento significativo nesta propriedade e os compósitos com 10% de bagaço de cana atingiram valores superiores a 1000 MPa.
- As análises térmicas mostraram que o PEAD virgem possui uma maior cristalinidade (41,5%) e temperatura de fusão (144,63°C) que o PEAD reciclado (26,5% e 135,83°C). A adição do bagaço de cana às formulações promoveu uma redução na cristalinidade dos compósitos, associada à interação entre o bagaço de cana e a matriz polimérica durante a nucleação dos cristais.

Dessa forma, neste trabalho foram obtidos, a partir do reaproveitamento do PEAD de embalagens domésticas, compósitos reforçados com bagaço de cana de açúcar. Estes materiais utilizam menores teores de derivados de petróleo, reaproveitam resíduos importantes da sociedade e ainda possuem boas propriedades mecânicas.

8 TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a utilização de aditivos disponíveis no mercado;
- Determinar as alterações morfológicas sofridas com a adição de fibra;
- Análise de viabilidade econômica;
- Utilização do bagaço de cana de açúcar tratado hidrotermicamente com as seguintes proporções: 15%; 20%; 25% e 30%.

9 REFERÊNCIAS

ADENESKY FILHO, E. **Resíduos agroindustriais da Palmeira Real da Austrália Archontophoenix alexandrae H. Wendl. & Drude como componente para substratos de espécies ornamentais.** 2007, 134 f. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, SC.

ARAÚJO, J.R..**Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de carauá obtidos por extrusão e injeção.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química – SP, 2009.

BAIARDO M, ZINI E, SCANDOLA M. **Flax fiber-polyester composites.** Compos.Part A 35, p. 703-710, 2004.

BEDIN, G.M. **Compósito com polietileno de baixa densidade e fibra de coco in natura e modificada.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2014.

BEAUMONT, J.P. Runner and Gate Designer Handbook: **Tools for successful injection molding.** Carl Hanser Verlag, 2ª Ed., Munich.

BEHRAVESH, A.H. **Design and manufacture of an extrusion die for wood-plastic composite.** Iran: Tarbit Modares University.

BORDIGNON JR, S.E. **Bioprocesso de produção de etanol celulósico via tratamento com ozônio e hidrotérmico.** Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo. 2017.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução.** 7ª Ed. Nova York: Ed. LTC, 2013.

CALDAS, L.H. R et al. **Caracterização mecânica de compósitos preparados a partir do PEAD reciclado utilizando-se como reforço a fibra de baneira.** In: Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville, SC, Nov., 2012.

CANDIAN, L. M. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CANEVAROLO Jr, S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 3ª edição. São Paulo: Artilber Editora, 2010.

CANTO, L.B.; PESSAN, L.A. **Resistência à tração, flexão e compressão.** In Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo, SP. Editora Artilber, 2004.

CAO, Y.; TAN.H. Effects of cellulase on the modification of cellulase. **Carbohydrate Research**, v.337, p. 1291, 2002.

CARVALHO, J.; VOLPATO, N. **Prototipagem rápida como processo de fabricação**. In: Prototipagem rápida: tecnologia e aplicações. São Paulo, SP. Ed. Volpato, N. Editora Blucher, 2007.

COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS. Disponível em: <http://www3.fsa.br.br/materiais/comp_mec_polsll.pdf>. Acesso em 10 de fev. de 2017.

CONCEIÇÃO, M. SILVA, O. R. Da. **A Reciclagem dos Resíduos Sólidos Urbanos e o uso das Cooperativas de Reciclagem** – Uma alternativa aos problemas do Meio Ambiente. Centro Científico Conhecer - ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Goiânia, vol.5, n.8, 2009.

COSTA, H.M. et al. Cinética de cristalização de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) efeito da radiação uv. **Acta Scientiae et Technicae**, v.3, n.2, 2016.

COUTINHO, F.M.B., MELLO, I.L., SANTA MARIA, L. C., **Polietileno: Principais tipos propriedades e aplicações**. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.13, nº 1, 2003.

COUTO, ROBERTO J.A. **Estudo de implementação do método smed e do método de taguchi no processo de injeção de plásticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, 2010.

CRUZ, S. A. et al. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 144-151, 2008.

CURY, T.R.P.C. **Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com bagaço de cana tratado via polpação organosolv**. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais). Centro Universitário de Volta Redonda, 2017.

DALCIN, G.B., **Ensaio dos Materiais**. Curso de engenharia industrial mecânica, URI – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Santo Ângelo, Rio Grande do Sul, Brasil, 2007.

DALFRÉ, G. M. **Cruzetas de polímeros reciclados: caracterização dos materiais, análise numérica e ensaios de modelos reduzidos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

DOW. Empresas Investem em Reciclagem e Novos Materiais. **Revista Dow Notícias**, São Paulo, nº 93, p. 4-9, 2000.

FABIYI, J.S.; MACDONALD A.G.; WOLCOTT M.P.; Griffiths PR Wood plastic composites weathering: **Visual appearance, and chemical changes**. **Polym.Degrad.Stab.** 93, p.1405-1414, 2008.

FACTORY, I.M.; **Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado**. Dissertação (Mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

FARIA, F.P.; PACHECO, E.B.A.V. **Aplicação da ferramenta produção mais limpa na reciclagem de plástico**, In: 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, 20 a 22 de maio de 2009.

FERNANDES. F. A. N. LONA, L. M. F. **Introdução à modelagem de Sistemas de Polimerização**. ISBN 85-98130-01-X.1a Edição. 2004.

FRANCHETTI, F.M.; MARCONATO J.C., **Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**, Química nova, 2006.

GALDAMEZ, E.V.; CARPINETTI, L.C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de injeção plástica**. Escola de Engenharia de São Carlos (USP), São Carlos, 2003.

GAMBARATO, Bruno Chaboli; SILVA, Fernanda Rodrigues da. **Tratamento organosolv aplicado ao bagaço de cana para utilização na descontaminação de soluções contendo zinco**. Cadernos UniFOA, Volta Redonda, n. 33, p. 37-48, abr. 2016.

GAO, H.; XIE, Y. J.; OU, R. X.; WANG, Q. W. **Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood-plastic composites**. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, v. 43, n. 1, p. 150-157, 2012.

GARCIA, L. G.; ZANETTI-RAMOS, B. G. Gerenciamento dos resíduos de serviços de saúde: uma questão de biossegurança. **Caderno Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 20, n.3, p.744 - 752, 2004.

GOOCH, J.W. (Ed.) **Encyclopedic dictionary of polymers**. Springer science, New York, USA, 1ª edition, 2007.

GRASSI, V.G. e FORBE, M.M.C., **Aspectos morfológicos e relação estrutural e propriedades de alto impacto**. Polímeros: Ciência e tecnologia, v 11, nº3, p. 158-168, 2001.

HARPER, C.A., **Modern Plastics Handbook**. New York, McGraw-Hill, 2000.

HARADA, J., **Moldes para a injeção de termoplásticos**. Projetos e princípios básicos. São Paulo, SP. Editora Artiber, 2004.

HIMMEL, M.E.; DING, S.Y.; JONSHON, D.K.; ADNEY, W.S.; NIMLOS, M.R.; BRADY, J.W.; FOUST, T.D. **Biomass Recalcitrance Plants and Enzymes for Biofuels Production**. SCIENCE, v. 315, p. 804-807, 2007.

HOLMES, C. **Thermal Analysis. Aspen Research Science Series**. Disponível em: <www.aspenresearch.com>. Acesso em 20 de fev. 2017.

Introdução. 8ª edição. Rio de Janeiro. **Livros Técnicos Científicos**. LTC. 2013.

JESUS, L.C.C., LUZ, S.M., LEITÃO, R.M., AMICO, S.C., ZATTER, A.J. propriedades mecânicas de compósitos de poliestireno reforçado com celulose de bagaço de cana. **Revista Interdisciplinar de Pesquisa em Engenharia - RIPE**, 1(1). 2015

JOHN, M. J.; THOMAS, S. **Biofibres and biocomposites. Carbohydrate Polymers**, v.71, p.343-364, 2008.

LIGOWSKI, Ezequiel; DOS SANTOS, Benedito Cláudio; FUJIWARA, Sérgio Toshio. **Composite materials based on fibers from sugar cane and recycled polymers. Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 70-75, 2015.

LUTZ J.T. **Polymer modifiers and additives**, MARCEL DEKKER, New York, 2001.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**: Edgar Blücher, 1999.

MANRICH, S.E.C.- **Identificação de Plásticos** - Uma ferramenta para reciclagem. Edufscar, 2007

MANRICH, S., **Processamento de termoplásticos**. Artilber editora, 2005.

MARCZAK, R. J. **Polímeros como materiais de Engenharia**. Porto Alegre. UFRGS. 2004.

PEACOCK, A. **Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications**: Taylor & Francis, 2000.

PIRES, E.N., **Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2009.

REIS, J.M.L; PACHECO, L.J.; MATTOS, H.S.C., **Tensile behavior of post-consumer recycled high-density polyethylene at different strain rates**. Polymer testing volume 32, Issue 2, p.338-342, april, 2008.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. **Bio-nanocomposites for food packaging applications**. Progress in Polymer Science, Vol. 38, p. 1629– 1652, 2013.

ROCHA, M.S.R.D.S.; ALMEIDA, R.M.R.G.; CRUZ, A.J.G. **Avaliação do potencial energético de resíduos agroindustriais provenientes de diferentes regiões brasileiras**. Engevista, 19(1), 217-235. 2017.

RODRIGUES, F.D.N. **Estudo teórico experimental do fabrico de peças poliméricas por injeção**. Dissertação (Mestrado). Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.

ROSÁRIO, F.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P. J.; SANTOS, S. F. D.; JÚNIOR, H. S.; CASARIN, S. A. **Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado**. *Polímeros*, v. 21, n., p. 90-97, 2011.

SANCHES, E.M., ZAVAGLIA, C^a.C; FELISBERTI, M.I.; **Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and properties**; *polymer* 41, 765-769, 2000.

SANTOS, A.S.F., AGNELLI, J.A.M., MANRICH, S., **Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.5, 2004.

SCHNEIDER, C.G., **Utilização de crisolita modificada quimicamente como carga em polietileno de alta densidade**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2008.

SEGAL, L. et al. **An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer**. *Textile Research Journal*, v. 29, p. 786-794, 1959.

SILVA, F.R. **Aplicação de tratamento organosolv ao bagaço para utilização na descontaminação de águas contendo metais pesados**. Dissertação (Mestrado em Materiais). Centro Universitário de Volta Redonda, 2016.

SPINACÉ, *et al.* **Poliiolefinas Reforçadas com Fibras Vegetais Curtas: Sisal x Curauá**. Centro de Ciências Naturais e Humanas. UNICAMP. 2009.

SPINACE, M; VALLIM, M. R.; DE PAOLI, M. A. **Morfologia e propriedades de blenda de poliamida-6 com polietileno de alta densidade reciclado processada por injeção**. *Sínteses: Revista Eletrônica do SIMTEC*, n. 2, p. 186-186, 2016.

TORRES F.G., UBILLAS M.L. **Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene**. *Polym Test*; 24(6): 694-8, 2005.

ÚNICA. **União das Indústrias de Cana-de-Açúcar**. Disponível em www.unicadata.com.br. Acesso em 10/03/2017.

VASSOLER, J.M., **Modelos constitutivos variacionais de viscoelasticidade para materiais termoplásticos submetidos a deformação finitas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ZECK, S.E., **Utilização de espumas uretânicas no tratamento de óleo mineral isolante contaminado com PCB**. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós Graduação em Química). Universidade do Paraná – Curitiba, 2004.

ZHAO, X.B.; WANG, L.; LIU, D.H. **Peracetic acid pretreatment of sugar cane bagasse for enzymatic hydrolysis: a continued work**. *Jornal of Chemical. Technology and Biotechnology*, v. 83, p. 950-956, 2008.