



PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO E FOLHAS VEGETAIS

Bianca Rolim Alves da Silva

Projeto de Final de Curso

Orientadoras:

Cheila Gonçalves Mothé, DSc.

Michelle Gonçalves Mothé, DSc.

Novembro de 2013

PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO E FOLHAS VEGETAIS

Bianca Rolim Alves da Silva

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Carla Reis de Araújo, DSc.

Claudinei de Souza Guimarães, DSc.

Izabel Cristina Grem, MSc.

Orientado por:

Cheila Gonçalves Mothé, DSc.

Michelle Gonçalves Mothé, DSc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2013

Silva, Bianca Rolim Alves da

Produção de compósitos de polipropileno reciclado e folhas vegetais / Bianca Rolim Alves da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013

X p, 40 p.; il.

(Projeto de Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadoras: Cheila Gonçalves Mothé e Michelle Gonçalves Mothé.

1. Compósitos. 2. Folhas Vegetais. 3. Análise Térmica. 4. Projeto de Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Cheila Gonçalves Mothé e Michelle Gonçalves Mothé. I. Título

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pelo suporte e apoio.

Agradeço aos professores da Escola de Química que foram imprescindíveis na minha formação, em especial às professoras Cheila e Michelle por seus valiosos ensinamentos, dedicação e apoio aos seus alunos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial.

PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO RECICLADO E FOLHAS VEGETAIS

Bianca Rolim Alves da Silva

Novembro, 2013

Orientadoras: Prof^{as}: Cheila Gonçalves Mothé, DSc.

Prof^a: Michelle Gonçalves Mothé, DSc.

Uma grande preocupação da sociedade atual refere-se à enorme geração de resíduos, os quais não tendo um destino adequado se acumulam e geram um grande potencial poluidor. Os resíduos plásticos representam uma grande parcela dessa problemática, portanto sua reciclagem tem estado cada vez mais em evidência. O polipropileno (PP), um dos termoplásticos commodities mais importantes, tem uma vasta gama de uso, a qual pode ser aumentada com a incorporação de cargas reforçadoras, como fibras vegetais. A incorporação de fibras vegetais em compósitos tem sido impulsionada graças ao seu baixo custo, biodegradabilidade e ao fato de serem de fontes renováveis. O objetivo deste trabalho foi a obtenção e caracterização de compósitos poliméricos de rejeito de PP com fibras vegetais. Para a preparação dos corpos de prova foi utilizado um equipamento de mistura, no qual se adicionou como matriz polimérica os copos de PP descartados e coletados no Centro de Triagem do CT/UFRJ e como carga reforçadora utilizou-se folhas caídas coletadas de amendoeira e palmeira localizadas no CT/UFRJ. Para cada amostra de corpo de prova do compósito obtido, variou-se de 1 a 15% a quantidade de fibras vegetais. Posteriormente realizou-se a moldagem por compressão. A caracterização, tanto das fibras vegetais quanto dos compósitos, foi realizada por análise térmica (TG – Termogravimetria, DTG – Termogravimetria Derivada, DTA – Análise Térmica Diferencial e DMA – Análise Mecânica Dinâmica), sendo esta última utilizada para avaliar a resistência dos compósitos desenvolvidos. A avaliação morfológica das amostras de folhas de amendoeira e palmeira foi realizada por microscopia de força atômica (AFM). A obtenção dos compósitos foi feita em corpos de prova com dimensões de 13mm de largura, 37 mm de comprimento e 2 mm de espessura. Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização mostraram que a incorporação de carga foi possível, sendo os teores de 15% de folhas de amendoeira e 5% de folhas de palmeira os mais promissores, pois apresentaram melhores propriedades térmicas e mecânicas dentre os compósitos.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introdução.....	1
Capítulo 2: Objetivo.....	3
Capítulo 3: Revisão Bibliográfica.....	4
3.1. Polímeros.....	4
3.1.1. Polipropileno.....	4
3.2. Compósitos.....	6
3.2.1. Matriz Polimérica.....	8
3.2.2. Fibras.....	8
3.2.2.1. Fibras Sintéticas.....	9
3.2.2.2. Fibras Naturais.....	9
3.3. Análise Térmica.....	12
3.3.1. Termogravimetria (TG).....	12
3.3.2. Termogravimetria Derivada (DTG).....	13
3.3.3. Análise Térmica Diferencial (DTA)/ Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	13
3.3.4. Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	14
3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	15
Capítulo 4: Materiais e Métodos.....	17
4.1. Materiais.....	17

4.2. Caracterização das Fibras Vegetais.....	18
4.2.1. Análise Térmica.....	18
4.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	19
4.3. Produção dos Compósitos.....	19
4.4. Caracterização dos Compósitos Obtidos.....	21
4.4.1. Análise Térmica.....	21
4.4.1.1. Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial.....	21
4.4.1.2. Análise Mecânica Dinâmica (DMA).....	22
Capítulo 5: Resultados e Discussão.....	23
5.1. Caracterização das Fibras Vegetais.....	23
5.1.1. Análise Térmica.....	23
5.1.2. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	26
5.2. Produção dos Compósitos.....	27
5.3. Caracterização dos Compósitos Obtidos.....	30
5.3.1. Análise Térmica.....	30
5.3.1.1 Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial.....	30
5.3.1.2. Análise Dinâmica Mecânica (DMA).....	35
Capítulo 6: Conclusão.....	42
Capítulo 7: Referências Bibliográficas.....	43

Apêndice A1: Curvas em duplicata de tan delta, módulo de armazenamento e módulo de perda dos compósitos PP 15% amendoeira e PP 5% palmeira.....45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema da reação de polimerização para formação do polipropileno.....	4
Figura 3.2: Diagrama de blocos de classificação dos compósitos.....	7
Figura 3.3: Fórmula química da celulose.....	10
Figura 3.4: Esquema do equipamento de AFM.....	16
Figura 4.1: Fotografia de (a) amendoeira e (b) folha de palmeira desprendida naturalmente no CT/UFRJ.....	17
Figura 4.2: Fotografia de (a) amendoeira e (b) folha de amendoeira desprendida naturalmente no CT/UFRJ.....	18
Figura 4.3: Fotografia de copos de polipropileno reciclados.....	18
Figura 4.4: Diagrama de blocos do processamento das folhas de amendoeira e palmeira.....	19
Figura 4.5: Diagrama de blocos do processamento dos copos usados de polipropileno.....	20
Figura 4.6: Diagrama de blocos do processo de produção dos compósitos a partir do polipropileno reciclado e das fibras vegetais.....	21
Figura 4.7: Fotografia do forno do equipamento DMAQ800.....	22
Figura 5.1: Curvas TG/DTG e DTA da folha de amendoeira.....	23
Figura 5.2: Curvas TG/DTG e DTA da folha de palmeira.....	24
Figura 5.3: Comparação das curvas TG das folhas de amendoeira e palmeira.....	25
Figura 5.4: Comparação das curvas DTG das folhas de amendoeira e palmeira.....	25
Figura 5.5: Comparação das curvas DTA das folhas de amendoeira e palmeira.....	26
Figura 5.6: Micrografia da folha de amendoeira.....	27
Figura 5.7: Micrografia da folha de palmeira.....	27

Figura 5.8: Fotografia dos corpos de prova.....	29
Figura 5.9: Curvas TG/DTG e DTA do polipropileno puro.....	30
Figura 5.10: Curvas TG/DTG e DTA do compósito de polipropileno com 15% de folha de amendoeira.....	31
Figura 5.11: Curvas TG/DTG e DTA do compósito de polipropileno com 5% de folha de palmeira.....	32
Figura 5.12: Comparação das curvas TG do PP puro e compósitos PP palmeira 5% e PP amendoeira 15%.....	32
Figura 5.13: Comparação das curvas DTG do PP puro e compósitos PP palmeira 5% e PP amendoeira 15%.....	33
Figura 5.14: Comparação das curvas DTA do PP puro e compósitos PP palmeira 5% e PP amendoeira 15%.....	34
Figura 5.15: Comparação das curvas DSC do PP puro e compósitos PP palmeira 5% e PP amendoeira 15%.....	35
Figura 5.16: Comparação das curvas módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de amendoeira.....	36
Figura 5.17: Comparação das curvas módulo de perda (E'') em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de amendoeira.....	36
Figura 5.18: Comparação das curvas tangente delta ($\tan \delta$) em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de amendoeira.....	38
Figura 5.19: Comparação das curvas módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de palmeira.....	39
Figura 5.20: Comparação das curvas módulo de perda (E'') em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de palmeira.....	30

Figura 5.21: Comparação das curvas tangente delta ($\tan \delta$) em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de palmeira.....	31
Figura A1: Curvas em duplicata de tan delta, módulo de armazenamento e módulo de perda para o compósito PP 15% amendoeira.....	40
Figura A2: Curvas em duplicata de tan delta, módulo de armazenamento e módulo de perda para o compósito PP 5% palmeira.....	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Propriedades do polipropileno.....	5
Tabela 3.2: Produção de polipropileno no Brasil entre 2007 e 2011.....	6
Tabela 3.3: Comparação de propriedades de fibras naturais e fibras de vidro.....	11
Tabela 3.4: Principais técnicas de análise térmica e parâmetros medidos nelas.....	12
Tabela 5.1: Valores de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') a 25°C para os compósitos com amendoeira.....	37
Tabela 5.2: Valores de temperatura de transição vítrea obtidos pelas curvas do módulo de perda (E'') e tangente delta ($\tan \delta$) para o PP puro e compósitos com folhas de amendoeira.....	38
Tabela 5.3: Valores de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') a 25°C para os compósitos com palmeira.....	40
Tabela 5.4: Valores de temperatura de transição vítrea obtidos pelas curvas do módulo de perda (E'') e tangente delta ($\tan \delta$) para o PP puro e compósitos com folhas de amendoeira.....	41

Capítulo 1: Introdução

Há uma crescente preocupação global com o meio ambiente, a qual tem trazido uma maior importância ao destino dado aos resíduos e ao estudo de materiais que reduzam o impacto ambiental. Neste contexto os materiais plásticos sintéticos têm recebido especial atenção por originarem várias questões que devem ser focalizadas, principalmente a não biodegradabilidade e a dificuldade de reciclagem, o que acaba por gerar um grande acúmulo deste tipo de material em depósitos, lixões e na própria natureza [MARINELLI, 2008]. Assim, a incorporação de resíduos em matrizes poliméricas pode ser uma solução, pois previne a poluição do meio ambiente pelos resíduos ao mesmo tempo em que diminui a necessidade de matérias-primas de fontes não renováveis para fabricação desses materiais poliméricos.

A incorporação de fibras em compósitos poliméricos já tem sido amplamente utilizada e tem havido uma tendência de diminuição do uso de fibras sintéticas para o uso de fibras naturais. O uso de fibras naturais, como reforço em matriz polimérica, possui grande importância em aspectos ambientais e socioeconômicos. Com o reaproveitamento de fibras que seriam comumente descartadas têm-se as vantagens destas serem materiais renováveis com disponibilidade ilimitada, menos abrasivas, biodegradáveis, possuem baixa densidade, apresentarem baixo custo em relação aos reforços atualmente empregados e representarem uma nova fonte de renda para a população rural [MARINELLI, 2008].

Vários tipos de polímeros podem ser utilizados como matrizes em compósitos reforçados com fibras vegetais. Os mais comuns são os polímeros termoplásticos como polietileno, poliestireno, polipropileno, entre outros, e termorrígidos como os poliésteres insaturados, resina epóxi e resina fenólica [RAZERA, 2006].

O desenvolvimento de novos compósitos a partir de materiais renováveis tem um grande potencial na geração de novos materiais biodegradáveis e/ou recicláveis para as indústrias automotivas e de embalagens, assim substituindo polímeros/plásticos feitos a partir de combustíveis fósseis não renováveis [MALKAPURAM, 2009].

Este trabalho surge então dessa preocupação com a geração de resíduos pelo Centro de Tecnologia, o qual investe na busca de tecnologias de aproveitamento, recuperação e tratamento desses resíduos como forma de minimizar a problemática da questão.

Assim, houve a coleta de folhas de amendoeira e de palmeira, das árvores localizadas no próprio Centro de Tecnologia - UFRJ, após o seu desprendimento natural, e dos copos descartáveis já utilizados, fabricados a partir de polipropileno reciclado, cedidos pelo Centro de Triagem do CT/UFRJ. Os corpos de prova dos compósitos de polipropileno reciclado com folhas de amendoeira e palmeira tiveram suas propriedades térmicas e mecânicas avaliadas e comparadas com as do polipropileno puro.

Capítulo 2: Objetivo

Objetivo geral:

O trabalho proposto tem como objetivo principal o desenvolvimento de novos compósitos feitos a partir de copos descartáveis de polipropileno reciclado e fibras vegetais provindas de folhas caídas das árvores de amendoeira e palmeira presentes no Centro de Tecnologia - UFRJ.

Objetivos específicos:

1. Caracterização das folhas vegetais recolhidas no Centro de Tecnologia – UFRJ por Análise Térmica (TG/DTG e DTA);
2. Avaliação da morfologia das folhas vegetais recolhidas por AFM;
3. Obtenção de corpos de prova de compósitos a partir de polipropileno reciclado com folhas de amendoeira e palmeira;
4. Caracterização dos corpos de prova dos compósitos obtidos por Análise Térmica (TG/DTG/DTA e DMA).

Capítulo 3: Revisão Bibliográfica

3.1. Polímeros

Um composto químico B é polímero de outro composto A, quando B tem a mesma fórmula mínima que A e tem a fórmula molecular múltipla da de A. O peso molecular de B é também múltiplo do de A, e na mesma proporção [BERZELIUS, 1832].

São considerados polímeros, moléculas relativamente grandes de massas moleculares da ordem de 10^3 a 10^6 , e cuja estrutura consiste da repetição de pequenas unidades químicas simples.

3.1.1. Polipropileno

O polipropileno é uma resina termoplástica obtida a partir da polimerização do monômero propileno, como mostrado no esquema da Figura 3.1.

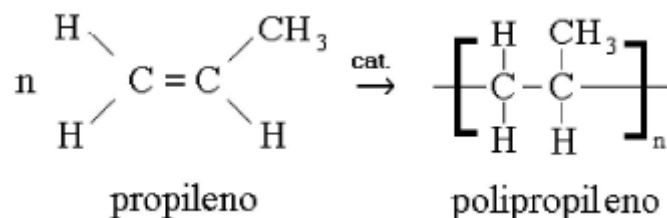


Figura 3.1: Esquema da reação de polimerização para formação do polipropileno [MONDARDO, 2006]

Antes de 1950, os oligômeros de propileno eram apenas alguns óleos de baixa massa molar sem nenhum valor comercial. Sua importância começa a aumentar após a descoberta dos catalisadores *Ziegler-Natta* os quais permitiram a produção de um polipropileno estereoespecífico [MONDARDO, 2006].

Dependendo da posição do grupo metila na cadeia polimérica do polipropileno, determina-se sua taticidade como isotático, sindiotático ou atático. A forma mais regular

é a do polipropileno isotático, onde os grupos metila estão dispostos em apenas um lado em relação ao plano que contém a cadeia principal do polímero. No sindiotático os grupos metila estão posicionados alternadamente de um lado e de outro em relação ao plano que contém a cadeia principal. Já no polipropileno atático os grupos metilas estão dispostos aleatoriamente em relação ao plano da cadeia principal [BRYDSON, 1982]. A estereoregularidade da cadeia polimérica do polipropileno permite a cristalização. O PP isotático, por possuir uma cadeia mais regular permite uma cristalização mais eficiente e, conseqüentemente, melhores propriedades químicas e mecânicas. Logo, o PP isotático possui maior valor comercial.

O polipropileno é um dos termoplásticos “commodities” mais importantes devido à alta temperatura de fusão, alta resistência química, baixa densidade, com propriedades físicas e mecânicas adequadas para substituir materiais mais nobres, fácil processamento e baixo custo [PIGATTO, 2009]. Algumas propriedades do polipropileno encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Propriedades do polipropileno [CALLISTER, 2012]

Propriedades do polipropileno	
Densidade (g/cm ³)	0,90 - 0,91
Temperatura de Transição Vítreia (oC)	-10
Temperatura de Fusão (oC)	175
Cristalinidade	60 a 70
Massa Molar (g/mol)	80.000 - 500.000

O polipropileno é um termoplástico usado mundialmente e pode ser processado por injeção, extrusão, sopro, moldagem e termoformagem. Por estes tipos de processamento com o polipropileno se consegue produzir diversos produtos, como embalagens para venda e transporte de alimentos e produtos, utensílios pessoais, ferramentas para agricultura, utensílios para construção civil, e como partes para a indústria automobilística, particularmente devido a sua baixa densidade [MORAES, 2013].

Tal a importância do polipropileno, a sua produção no Brasil em 2011 foi de 1.565.493,2 toneladas, tendo tido um aumento de 21% entre 2007 e 2011 (vide Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Produção de polipropileno no Brasil entre 2007 e 2011 [ABIQUIM, 2012]

Ano	Produção (t/ano)
2007	1.293.389,60
2008	1.262.252,90
2009	1.485.531,00
2010	1.596.212,60
2011	1.565.493,20

O polipropileno é um material muito utilizado na indústria devido às inúmeras qualidades, tais como facilidade de produção, boas características mecânicas, devido, em grande parte, a sua natureza semicristalina e sua inércia química, sendo possível sua aplicação mesmo em meios corrosivo [TANCREZ, RIETSCH & PABIOT, 1996].

O PP é um material que pode ser combinado com altos teores de carga, reforço e outros materiais poliméricos.

3.2. Compósitos

Os compósitos são materiais multifásicos sintetizados, cujas fases constituintes podem ser de origens químicas diferentes e estarem separadas por uma interface distinta. Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são funções das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa [CALLISTER, 2012].

Os materiais compósitos são resultantes da combinação de dois ou mais materiais de modo a formar um novo produto com características diferentes dos seus constituintes originais [PIGATTO, 2009].

A crescente utilização de materiais compósitos deve-se ao fato de que os materiais compósitos possibilitam uma boa sinergia na interação entre os diferentes componentes que o formam, oferecendo melhores características estruturais para determinadas aplicações que seus constituintes não ofereceriam individualmente [LEÃO, 2008].

Os compósitos podem ser classificados de acordo com a composição química dos constituintes e com a geometria ou a forma das fases presentes. Os materiais compósitos tem sido convencionalmente classificados de acordo com a sua natureza química e física em: cerâmicos, metálicos e poliméricos. Os materiais cerâmicos são inorgânicos e têm como características principais a elevada resistência ao calor e sua extrema fragilidade; os materiais metálicos apresentam como características gerais a ductilidade e excelentes condutividade térmica e elétrica. A grande limitação do uso de metais em compósitos é a sua elevada densidade e custo do processo de fabricação. Os materiais poliméricos, por sua vez destacam-se pela sua baixa densidade, fácil conformação e elevada resistividade elétrica [CAVALCANTI, 2006]. O componente de reforço no compósito pode estar na forma particulada, na forma de laminados ou de fibras, como mostrado na Figura 3.2.

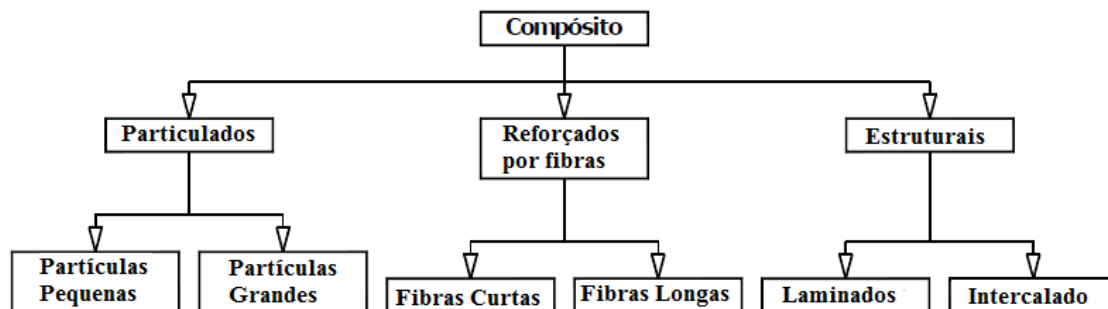


Figura 3.2: Diagrama de blocos de classificação dos compósitos [CALLISTER, 2012]

Os compósitos mais importantes são aqueles onde a fase dispersa está na forma de uma fibra. As propriedades desses compósitos são influenciadas pelo comprimento, orientação e concentração das fibras [CALLISTER, 2012].

Os compósitos com matriz polimérica consistem em uma resina polimérica como a matriz e com fibras como o meio de reforço [CALLISTER, 2012]. No presente trabalho, a matriz é o polipropileno e a fase dispersa são as folhas de amendoeira e palmeira.

3.2.1. Matriz Polimérica

Os compósitos poliméricos podem ser termoplásticos ou termorrígidos. A principal diferença entre estes dois tipos está no comportamento característico quando aquecidos, isto é, os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e depois se solidificarem quando há um decréscimo de temperatura. Por outro lado, os termorrígidos não se tornam fluidos com o aquecimento ou pressão devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (reticulação) [PIGATTO, 2009].

A maioria das resinas utilizadas nos compósitos industriais é termorrígida. Atualmente, o consumo de compósitos termoplásticos está aumentando em relação aos compósitos termorrígidos devido à questão ecológica. A combinação de baixa densidade, resistência química, custo baixo e um balanço entre rigidez e tenacidade permite que termoplásticos ocupem espaço de outros materiais em muitas aplicações importantes [PIGATTO, 2009].

As mais atrativas características oferecidas pelos compósitos termoplásticos são o potencial de produção a baixo custo, alta tenacidade à fratura, boa resistência ao impacto, boa resistência à propagação de micro trincas, fácil controle de qualidade e a possibilidade de reciclagem de matéria-prima [FERRERA, COSTA & REIS, 1999].

3.2.2. Fibras

As fibras, embora possuam alta resistência, não podem ser empregadas isoladamente para se ter um componente moldado, pois precisam de um meio para segurá-las. Em vista disso, embebe-se as fibras em uma matriz contínua suficientemente rígida para manter a forma, prevenir distorções e o colapso das fibras [OLIVEIRA, 2009].

A fim de se aumentar o uso de polímeros utiliza-se a adição de outros elementos ao material original, visando melhorias de processamento e/ou de propriedades desejadas [MORAES, 2013].

A função principal das fibras ao serem incorporadas é a de exercer o reforço mecânico da região matriz.

As fibras utilizadas podem ser classificadas em contínuas ou descontínuas, sintéticas ou naturais. O tipo de fibra utilizada na fabricação do compósito está ligado à aplicação do material final.

3.2.2.1. Fibras Sintéticas

As fibras sintéticas são aquelas produzidas pelo homem, sejam elas de materiais naturais ou artificiais.

As fibras utilizadas como reforços em compósitos são geralmente de origem sintética (vidro, carbono, boro, etc.) e, portanto, trazem consigo preocupações de caráter ambiental.

As fibras de vidro são muito utilizadas para produzir compósitos poliméricos, pois apresentam menor custo em relação às outras fibras sintéticas e oferecem ganhos de propriedades mecânicas. Porém, as fibras de vidro apresentam algumas desvantagens, principalmente no que se refere aos malefícios à saúde dos profissionais que as produzem.

3.2.2.2. Fibras Naturais

O interesse nos materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais está crescendo rapidamente em termos de aplicações industriais e a pesquisa referente a esta área do conhecimento é fundamental. Elas são renováveis, baratas, completa ou parcialmente recicláveis e biodegradáveis. Estas fibras são incorporadas em um material que serve de matriz, tais como plásticos termorrígidos, termoplásticos, biopolímeros ou borrachas [KOZLOWSKI & WLADYKA-PRZYBYLAK, 2003].

As fibras naturais podem ser classificadas como animais, vegetais e minerais. As vantagens de se utilizar fibras naturais em relação a materiais tradicionais reforçantes, tais como fibras de vidro, talco e mica, são: baixo custo, alta tenacidade, boas

propriedades mecânicas e térmicas, redução do desgaste de máquina, facilidade de separação e biodegradabilidade, dentre outras [LEÃO, 2008].

As fibras usadas nesse trabalho são vegetais, ou também chamadas de fibras lignocelulósicas, uma vez que são formadas por celulose (cuja fórmula química está indicada na Figura 3.3), hemicelulose e lignina, e com menores percentuais de outros componentes como pectina, cera e substâncias solúveis em água. A composição química varia ligeiramente de acordo com a região de cultivo, tipo de solo e condições climáticas.

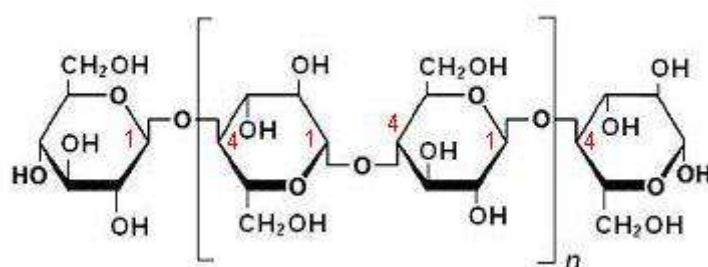


Figura 3.3: Fórmula química da celulose

[www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/introducao_carboidratos/polissacarideos.htm]

As fibras naturais, além de serem uma fonte renovável de matéria prima, se usadas como reforço de compósitos, levam à redução da geração de lixo decorrente das mesmas, e podem fornecer novas oportunidades de empregos, ajudando a melhorar as condições de vida, especialmente no setor rural. A substituição das fibras minerais, especialmente da fibra de vidro, por fibras naturais vem se tornando atrativa do ponto de vista ecológico e econômico, principalmente para o setor de embalagens e automotivo. Está apresentada na Tabela 3.3 uma comparação entre fibras naturais e fibras de vidro, assim pode-se notar que as fibras naturais apresentam menor densidade, custo, são renováveis, recicláveis, apresentam menor consumo de energia, neutralidade de emissão de CO₂, não são abrasivas ao maquinário, não apresentam riscos ao inalamento e são biodegradáveis.

Tabela 3.3: Comparação de propriedades de fibras naturais e fibras de vidro [MORAES, 2013]

Propriedade	Fibras Naturais	Fibra de Vidro
Densidade	Menor	O dobro das fibras naturais
Custo	Menor	Baixo, mas maior que das fibras naturais
Renovabilidade	Sim	Não
Reciclagem	Sim	Não
Consumo de energia	Menor	Alto
Distribuição	Ampla	Ampla
CO2 neutro	Sim	Não
Abrasividade às máquinas	Não	Sim
Alto risco ao inalar	Menor	São
Biodegradável	Sim	Não

As fibras lignocelulósicas utilizadas foram as folhas de amendoeira e palmeira coletadas no CT/UFRJ.

A palmeira, nome científico *Roystonea Oleracea*, apresenta as seguintes características:

- . Nativa das Antilhas e trazida ao Brasil por Dom João em 1809.
- . Apreciam climas quentes.
- . Apresentam crescimento lento.
- . Demandam locais expostos e espaçosos para seu cultivo.

A amendoeira, nome científico *Terminalia catappa L.*, apresenta as seguintes características:

- . Originária da Ásia, trazida ao Brasil no período de colonização.
- . Altura variável entre quatro e doze metros.
- . Ramos esparsos, lisos, alguns com espinhos no ápice.
- . Folhas alternas, ovais, lanceoladas, com a superfície superior brilhante.
- . O clima sub-tropical, seco e quente é ideal para sua cultura.

3.3. Análise Térmica

Conceitua-se Análise Térmica como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [MOTHÉ & AZEVEDO, 2009].

As principais técnicas pertencentes a este grupo e as informações obtidas em cada uma delas estão ilustradas na Tabela 3.4, mostrando a gama de possibilidades de atuação da mesma.

Tabela 3.4: Principais técnicas de análise térmica e parâmetros medidos nelas

Técnica	Parâmetro medido
TG (termogravimetria)	Varição de massa
DTG (termogravimetria derivada)	Varição de massa (dm/dt)
DTA (análise térmica diferencial)	Varição da temperatura
DSC (calorimetria exploratória diferencial)	Varição da entalpia
TMA (análise mecânica térmica)	Varição do comprimento ou volume
DMA (análise mecânica dinâmica)	Varição da frequência
EGD/EGA (detecção de gás desprendido/análise de gás desprendido)	Condutividade térmica
TVA (análise de volatilização térmica)	Volatilização térmica

3.3.1. Termogravimetria (TG)

Baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura [MOTHÉ & AZEVEDO, 2009].

É uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de diversos materiais. A curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil de estabilidade térmica do material quando submetido a uma varredura de temperatura.

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais [MOTHÉ & AZEVEDO, 2009].

3.3.2. Termogravimetria Derivada (DTG)

Consiste na derivada da curva termogravimétrica, com objetivos de auxiliar na visualização das curvas de TG, uma vez que uma série de picos é obtida no lugar da curva degrau, onde a área dos picos é proporcional à perda de massa da amostra.

Algumas informações sobre a curva de DTG podem ser listadas [MOTHÉ & AZEVEDO, 2009]:

- . As informações da curva de DTG são visualmente mais acessíveis, porém esta não contém mais informações do que a TG;
- . A curva DTG permite a determinação rápida da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo;
- . A área da curva DTG é diretamente proporcional à perda de massa;
- . A curva DTG permite visualização de diferentes estágios de decomposição que possam estar sobrepostos na curva da TG.

3.3.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) / Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura, aquecimento ou resfriamento [MOTHÉ & AZEVEDO].

Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas por eventos endotérmicos ou exotérmicos decorrentes de mudanças de fase, inversões da estrutura cristalina, reações de desidratação, oxidação, dentre outras.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica derivada da DTA. Mede a diferença de energia necessária à substância e a um material de referência, inerte de modo térmico, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra.

A DSC é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica.

A DSC é uma das técnicas mais empregadas para medir a temperatura de transição vítrea de diversos materiais. A temperatura de transição vítrea (T_g) de um polímero é a temperatura na qual as cadeias moleculares começam a adquirir energia suficiente para vencer as forças atrativas e mover-se de forma translacional e vibracional [MOTHÉ & AZEVEDO, 2009].

Embora as curvas de DTA e DSC sejam similares na aparência, a DTA monitora e mede a diferença entre as temperaturas da amostra e referência, enquanto que a DSC mede a diferença entre o fluxo de calor da amostra em relação à referência.

3.3.4. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A análise mecânica dinâmica (DMA) fornece informações sobre propriedades viscoelásticas dos materiais, desmembrando o módulo em duas componentes: a parte elástica e a viscosa. Pode-se utilizar este método em três modos de carga: compressão, tração ou cisalhamento [MOTHÉ & AZEVEDO, 2009].

A DMA consiste na aplicação de uma tensão ou deformação oscilatória ou tensão de pequena amplitude em um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida ou a tensão, sob variação de frequência ou temperatura [ARAÚJO, 2003]. A DMA é uma extensão da TMA baseada na aplicação periódica da tensão e no

esforço do material com variação da temperatura, revelando a natureza mecânica do material.

O módulo de armazenamento (E') é uma medida de energia mecânica que é armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda (E'') representa a energia mecânica convertida em calor produzido pelas relaxações que o material pode sofrer. A tangente de perda ou $\tan \delta$, é definida como a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, resultando no balanço da capacidade de dissipação de energia através das relaxações e capacidade de armazenar energia mecânica na forma de energia elástica. Assim, materiais mais rígidos deverão apresentar valores de $\tan \delta$ menores que materiais mais flexíveis [ARAÚJO, 2003].

Seguem as equações para módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$:

$$E' = \frac{\sigma_o \cdot \text{sen}(wt)}{\gamma_o \cdot \text{sen}(wt)} \cdot \cos \delta \qquad E'' = \frac{\sigma_o \cdot \cos(wt)}{\gamma_o \cdot \text{sen}(wt)} \cdot \text{sen} \delta$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

$$\text{se } 0 \leq \delta \leq \pi/2$$

É possível a obtenção da temperatura de transição vítrea (T_g) de um material pela DMA e os critérios de seleção são geralmente a curva do módulo de perda (E'') ou $\tan \delta$.

3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

A AFM permite a obtenção de imagens reais, em três dimensões, da topografia das superfícies, com uma resolução espacial que se aproxima das dimensões atômicas. Traz informações importantes sobre a morfologia da superfície de um material.

O microscópio de força atômica consiste de uma ponteira localizada na extremidade livre de uma haste que varre a superfície da amostra em estudo, permitindo uma visão da superfície desta amostra [DOURADO, 2011].

Na microscopia de força atômica (AFM), uma sonda que consiste de uma agulha fina localizada próxima à extremidade de uma haste varre a superfície. À medida que a ponta se aproxima da superfície, os átomos da ponta interagem com os átomos e as moléculas da superfície do material, causando a deflexão do braço de AFM. Essa deflexão da haste depende da intensidade da força de interação ponta-superfície que varia de acordo com a morfologia da superfície da amostra. Essa deflexão é então detectada por um sistema óptico, no qual um feixe de laser é refletido da haste até o fotodetector. Durante a deslocação da agulha pela superfície o computador analisa, em cada posição na superfície, a força de interação entre a ponta de AFM e a amostra e traça o diagrama das alturas, construindo a topografia da amostra [BASTOS, 2007]. Um esquema de um aparelho de AFM pode ser visto na Figura 3.6.

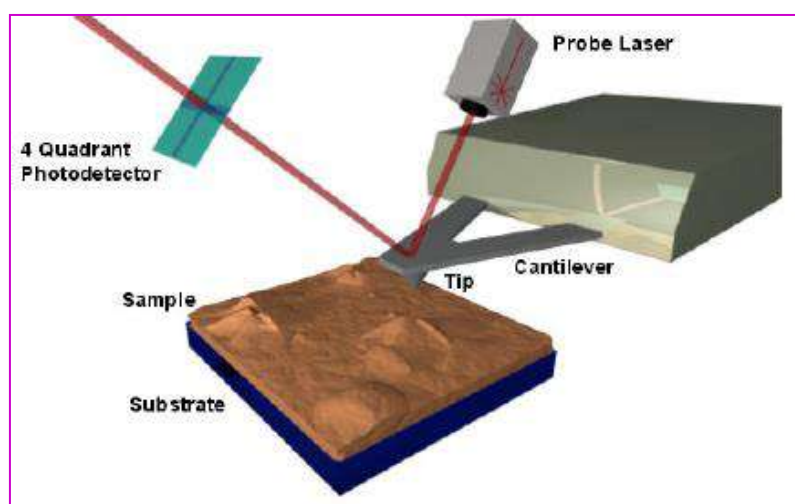


Figura 3.4: Esquema do equipamento de AFM [Material de aula da disciplina Análise Orgânica Instrumental, 2012]

Dependendo das características de superfície da amostra, pode-se operar o AFM de três modos: modo contato (região de forças repulsivas), modo contato intermitente (região de forças atrativas e repulsivas) e modo não-contato (região de forças atrativas) [BASTOS, 2007].

Capítulo 4: Materiais e Métodos

Foram obtidos compósitos a partir de polipropileno reciclado, na forma de copos descartáveis cedidos pelo programa Recicla CT, e fibras vegetais, na forma de folhas de amendoeira e palmeira recolhidas após queda de suas respectivas árvores no Centro de Tecnologia/UFRJ. Posteriormente, foi realizada a caracterização das folhas de amendoeira e palmeira pelo método de Análise Térmica (TG/DTG/DTA) e Microscopia de Força Atômica (AFM) e caracterização dos compósitos obtidos pelas técnicas de Análise Térmica – Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Mecânica Dinâmica (DMA).

4.1. Materiais

Os materiais utilizados foram: folhas de amendoeira e palmeira, recolhidas no Centro de Tecnologia/UFRJ, pelo programa CT verde, e copos descartáveis usados de polipropileno reciclado, cedidos pelo programa Recicla CT, como mostrados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.



(a)



(b)

Figura 4.1: Fotografias de (a) palmeira e (b) folha de palmeira desprendida naturalmente no CT/UFRJ



(a)



(b)

Figura 4.2: Fotografia de (a) amendoeira e (b) folha de amendoeira desprendida naturalmente no CT/UFRJ



Figura 4.3: Fotografia de copos de polipropileno reciclados

4.2. Caracterização das Fibras Vegetais

4.2.1. Análise Térmica

A caracterização das fibras vegetais coletadas foi realizada pelas técnicas de Análise Térmica (TG/DTG/DTA) em um equipamento SDT Q600 - TA Instruments, na faixa de temperatura ambiente até 800°C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

4.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As amostras de folha de amendoeira e palmeira tiveram suas morfologias analisadas em escala micrométrica por um microscópio de força atômica modelo 1 M *plus* da JPK Instruments, à temperatura ambiente.

As imagens foram obtidas no modo de contato interminente.

4.3. Produção dos Compósitos

Para a obtenção dos compósitos foram realizados inicialmente os procedimentos descritos nos diagramas de blocos ilustrados nas Figuras 4.4 e 4.5:

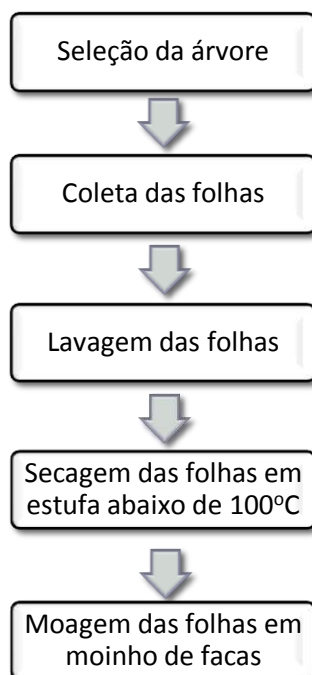


Figura 4.4: Diagrama de blocos do processamento das folhas de amendoeira e palmeira

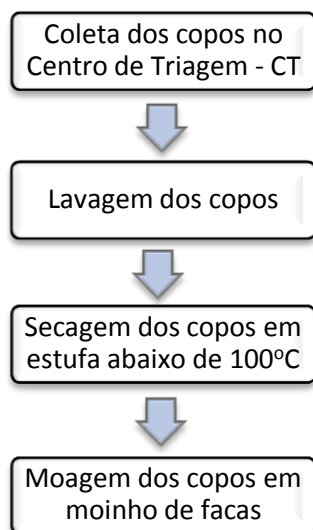


Figura 4.5: Diagrama de blocos do processamento dos copos usados de polipropileno

Para obtenção dos corpos de prova para a Análise Mecânica Dinâmica (DMA) foi utilizada a técnica de mistura por fusão. Após a obtenção de ambas as matérias-primas moídas (polipropileno e as fibras vegetais), houve a realização de uma mistura de ambos, variando-se a quantidade de fibras vegetais de 1 a 15% do total adicionado em massa, em um misturador Haake polylab QC – Thermo Scientific, a 200°C por 8 minutos. A mistura (massa) obtida foi então moldada por compressão em uma prensa Carver, a 180°C com pressão de 14 toneladas por 5 minutos, para a obtenção dos corpos de prova dos compósitos para serem realizadas caracterizações das amostras, seguindo o diagrama de blocos mostrado na Figura 4.6.

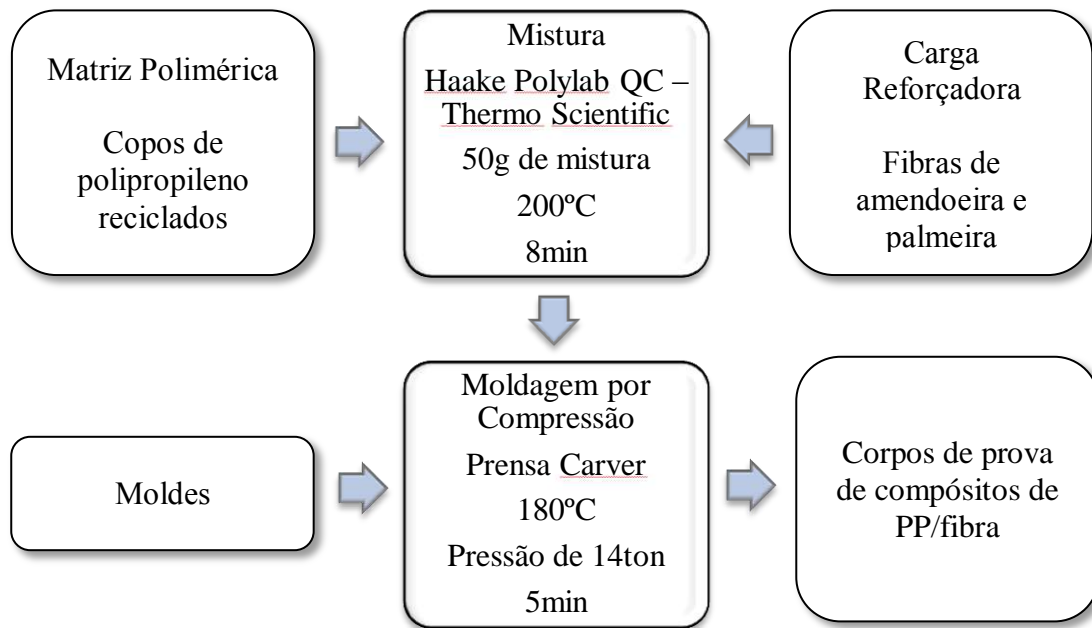


Figura 4.6: Diagrama de blocos do processo de produção dos compósitos a partir do polipropileno reciclado e das fibras vegetais

4.4. Caracterização dos Compósitos Obtidos

4.4.1. Análise Térmica

4.4.1.1. Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A caracterização das amostras dos compósitos de PP reciclado/fibras obtidos foi realizada pelas técnicas da Análise Térmica (TG/DTG/DTA/DSC) em um equipamento SDTQ600 - TA Instruments, na faixa de temperatura ambiente a 800°C, com uma razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

4.4.1.2. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A caracterização das amostras dos compósitos de PP reciclado/fibras obtidos também foi realizada por Análise Mecânica Dinâmica (DMA) em um equipamento DMA Q800, com uma razão de aquecimento de 3°C/min, com frequência de 1Hz e deformação de 0,1% na faixa de temperatura de -40°C a 150°C.

Na Figura 4.7 observa-se o forno do equipamento DMA Q800 usado para caracterização das amostras.

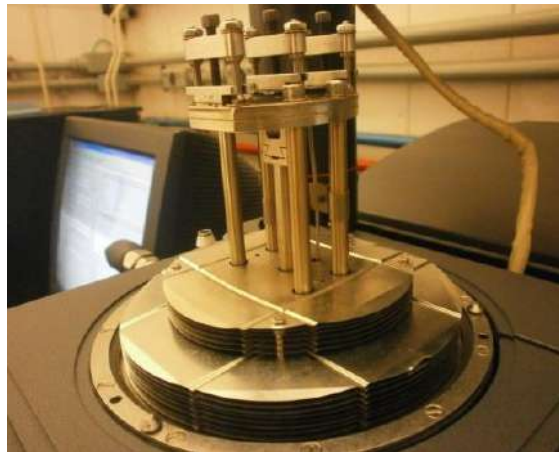


Figura 4.7: Fotografia do forno do equipamento DMA Q800

Capítulo 5: Resultados e Discussão

5.1. Caracterização das Fibras Vegetais

5.1.1. Análise Térmica

A partir das análises, obtiveram-se as curvas TG, DTG e DTA das fibras de amendoeira e palmeira. De acordo com a Figura 5.1, nota-se que a curva de TG da folha de amendoeira apresentou três estágios de decomposição pela curva termogravimétrica, com 29% de resíduo na temperatura de 800°C, porém a curva da DTG possibilita melhor visualização e mostra que houve na realidade seis diferentes estágios de decomposição, que se sobrepõem em alguns momentos, nas temperaturas de: 58°C, 155°C, 270°C, 330°C, 480°C e 660°C. A curva de DTA ilustra a presença de três eventos endotérmicos, nas temperaturas de: 58°C, 160°C e 660°C, referentes à evaporação de umidade, extratos orgânicos e aos carbonatos.

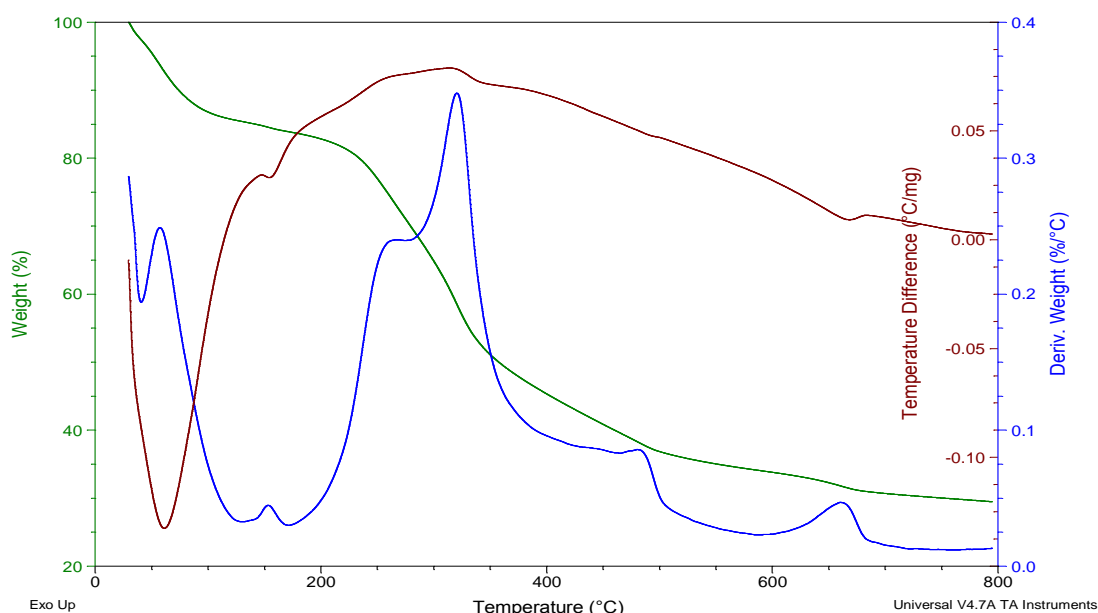


Figura 5.1: Curvas TG/DTG e DTA da folha de amendoeira

Quanto às folhas de palmeira, a Figura 5.2 mostra a presença de quatro estágios de decomposição na curva termogravimétrica, fato que se confirma pela presença de quatro picos na curva da derivada, nas temperaturas de: 55°C, 140°C, 270°C e 330°C. Já na curva da análise térmica diferencial nota-se a presença de um evento endotérmico a 55°C. Ao final da análise, as folhas de palmeira apresentam um resíduo de 25%, a 800°C.

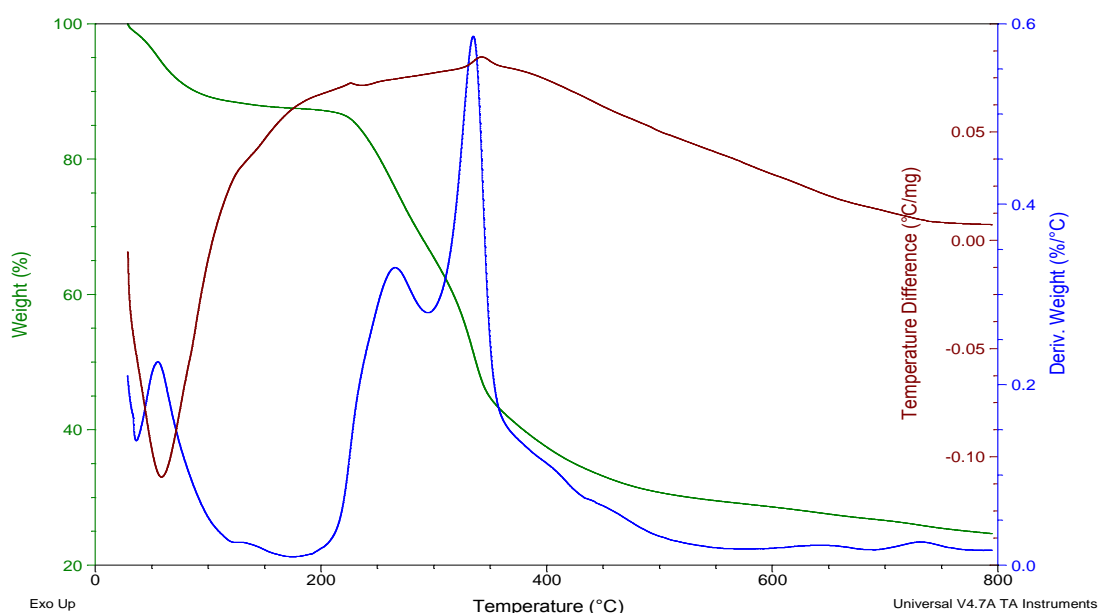


Figura 5.2: Curvas TG/DTG e DTA da folha de palmeira

De modo a realizar uma comparação do comportamento térmico com as folhas vegetais, foram analisadas amostras de amendoira, palmeira e bananeira. Na Figura 5.3, é observada uma sobreposição das curvas TG das folhas e verificou-se que a folha de bananeira apresentou maior teor de resíduos a 800°C e uma estabilidade térmica ligeiramente maior.

Em uma etapa preliminar do estudo haviam sido feitas caracterizações por A **Terminalia catappa L.** análise Térmica (TG/DTG e DTA) de folhas de amendoira, bananeira e palmeira, porém foram selecionadas somente as folhas de amendoira e palmeira pois estas apresentavam menor teor de resíduos, a 800°C.

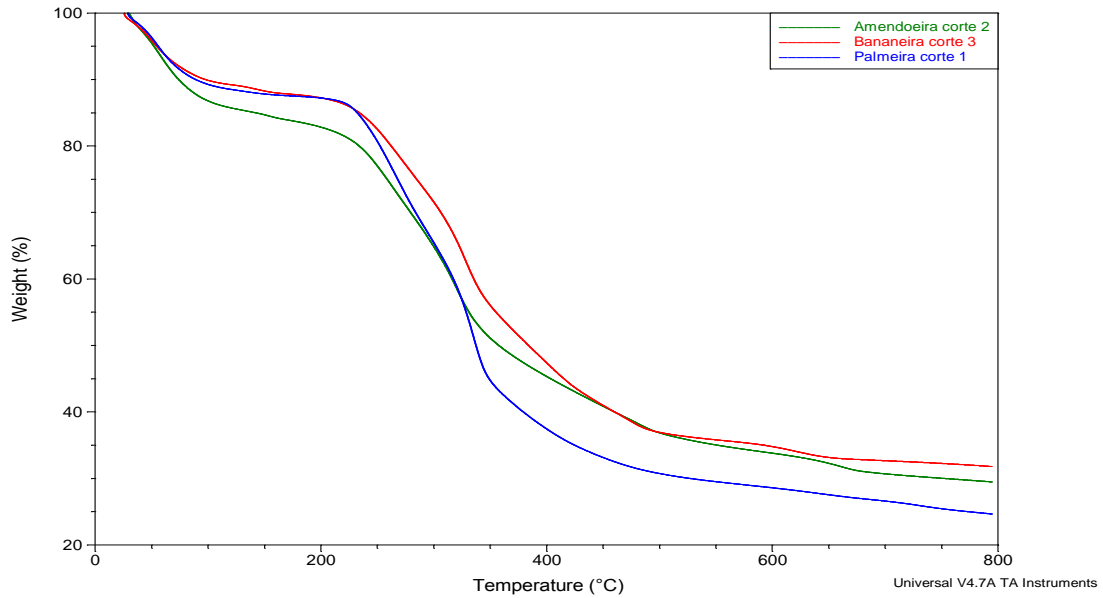


Figura 5.3: Comparação das curvas TG das folhas de amendoeira e palmeira

A derivada da termogravimetria (DTG), Figura 5.4, mostra a presença de múltiplos estágios de decomposição para as três folhas, referentes à decomposição principalmente de extratos orgânicos, hemicelulose, celulose, lignina e carbonatos, na faixa de temperatura de 50 a 400°C.

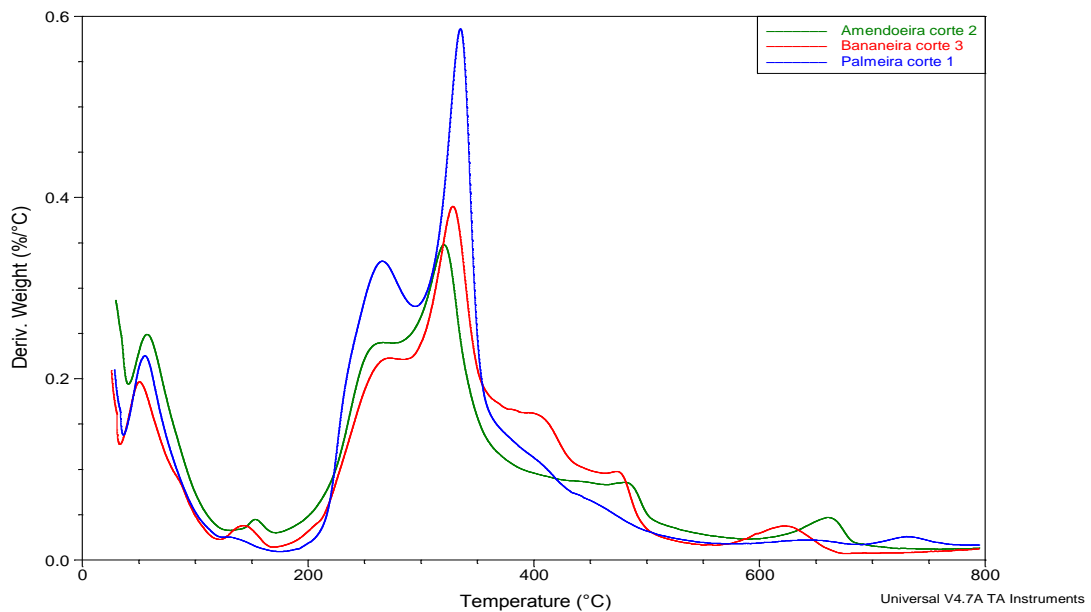


Figura 5.4: Comparação das curvas DTG das folhas de amendoeira e palmeira

Já pela análise térmica diferencial (DTA), Figura 5.5, observa-se a presença de um evento endotérmico principal referente à saída de umidade das amostras de folhas estudadas, a 55°C.

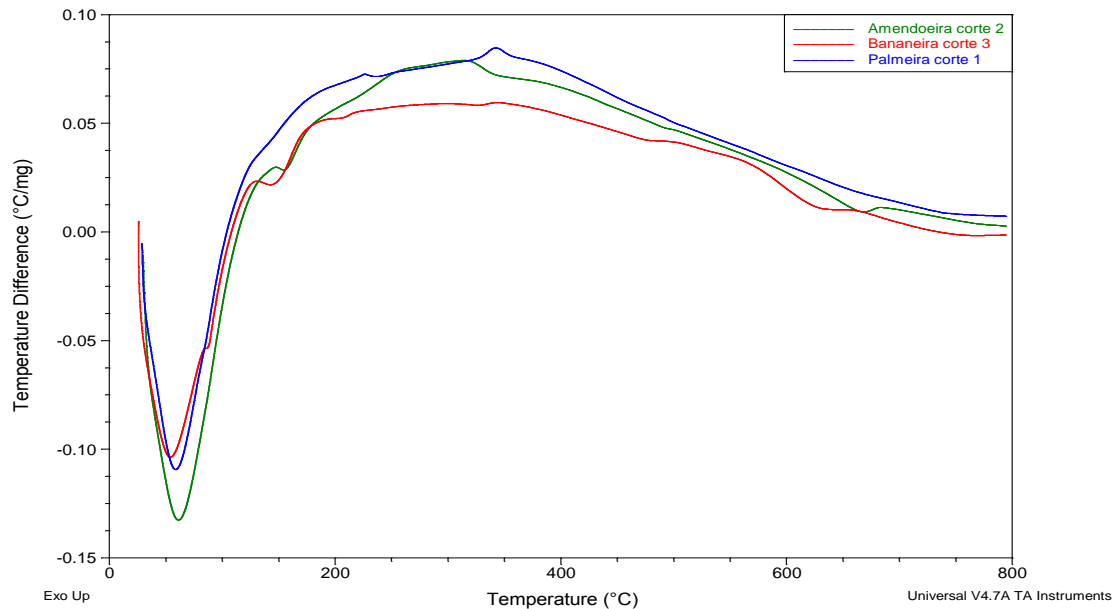


Figura 5.5: Comparação das curvas DTA das folhas de amendoieira e palmeira

5.1.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para análise morfológica dos resíduos de folhas a serem incorporados nos compósitos foi realizada a microscopia de força atômica das folhas de amendoieira e palmeira.

A Figura 5.6 mostra a micrografia da folha de amendoieira, onde nota-se heterogeneidade e a presença de relevo na superfície da folha.

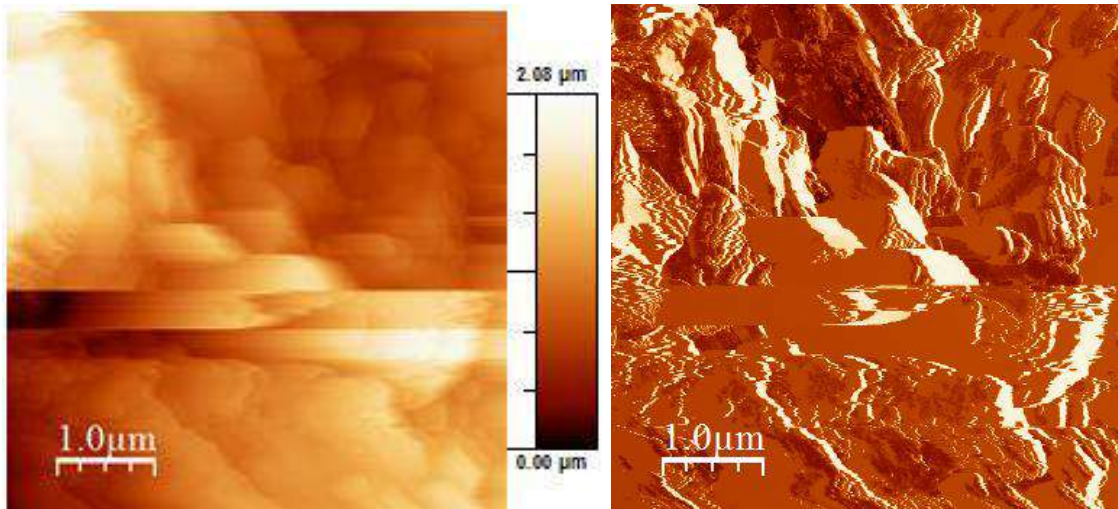


Figura 5.6: Micrografia da folha de amendoeira

A Figura 5.7 mostra a micrografia da folha de palmeira, onde nota-se a presença de alta rugosidade na superfície da folha.

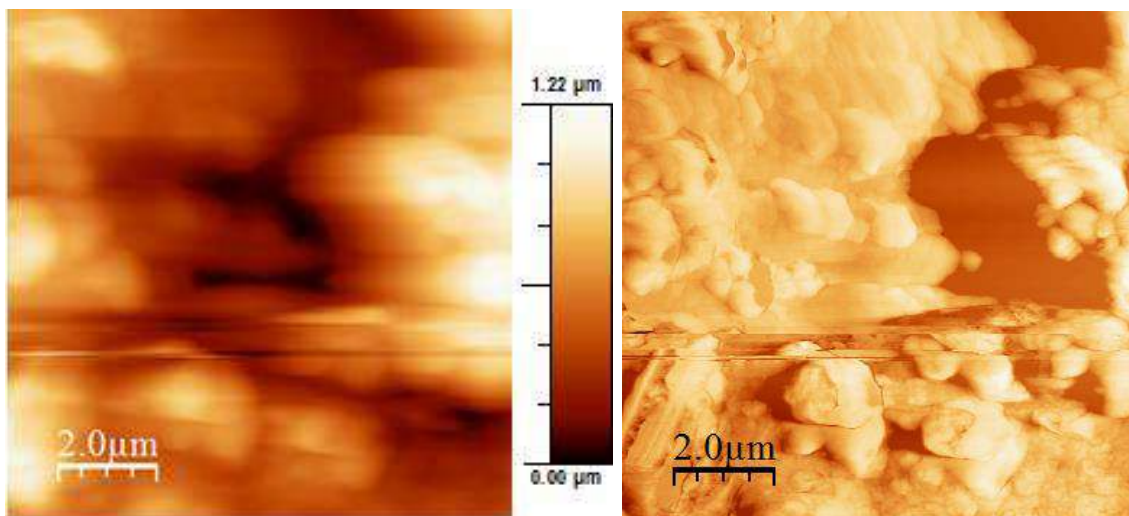


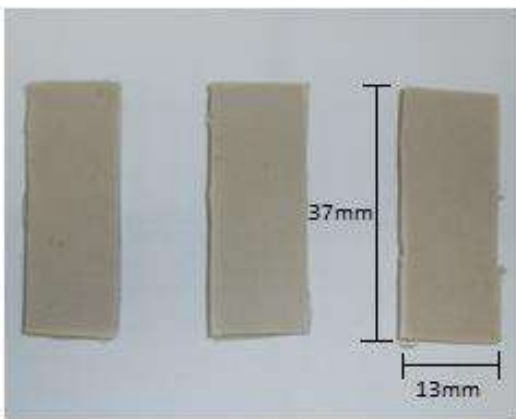
Figura 5.7: Micrografia da folha de palmeira

5.2. Produção dos Compósitos

Através do processo de produção dos compósitos, obtiveram-se corpos de prova com dimensões médias de 13mm de largura, 37mm de comprimento e 2mm de

espessura, com diferentes teores de fibras vegetais para ambas as folhas de amendoieira e palmeira.

Na Figura 5.8, observa-se que o PP puro (a) apresenta aspecto mais claro, enquanto que, há um aumento gradativo da coloração do corpo de prova com o aumento da incorporação de carga, como pode ser visto na sequência: PP puro (a), PP amendoieira 1% (b), PP amendoieira 5% (c), PP amendoieira 10% (d) e PP amendoieira 15% (e). Tal constatação repete-se para os compósitos com as folhas de palmeira, havendo um aumento da tonalidade na seguinte sequência: PP puro (a), PP palmeira 1% (f), PP palmeira 5% (g), PP palmeira 10% (h) e PP palmeira 15% (i). Assim, como pode ser observado, a incorporação de carga das folhas moídas de amendoieira e palmeira de 1% até 15% apresentou corpos de prova promissores, com variação no aspecto visual de acordo com o aumento da incorporação de carga no polipropileno.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 5.8: Fotografias dos corpos de prova: (a) PP reciclado puro; (b) PP reciclado 1% amendoeira; (c) PP reciclado 5% amendoeira; (d) PP reciclado 10% amendoeira; (e) PP reciclado 15% amendoeira; (f) PP reciclado 1% palmeira; (g) PP reciclado 5% palmeira; (h) PP reciclado 10% palmeira; (i) PP reciclado 15% palmeira

5.3. Caracterização dos Compósitos Obtidos

5.3.1. Análise Térmica

5.3.1.1. Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A partir da Análise Térmica obtiveram-se as curvas TG, DTG, DTA e DSC dos compósitos de polipropileno reciclado e fibras vegetais. A técnica de Análise Térmica foi utilizada para avaliação do comportamento térmico dos compósitos para fins de comparação com o polímero PP puro. Pela Figura 5.9, nota-se a presença de somente um estágio de decomposição na curva TG, o que é confirmado pela presença de somente um pico na curva DTG, a 450°C. Também pela curva TG nota-se a ausência de resíduo de amostra ao fim da análise, em 800°C. Já na curva DTA observa-se a presença de três eventos endotérmicos, 160°C, 425°C e 450°C, referentes a fusão (T_m) e decomposição sobreposta do polipropileno, respectivamente.

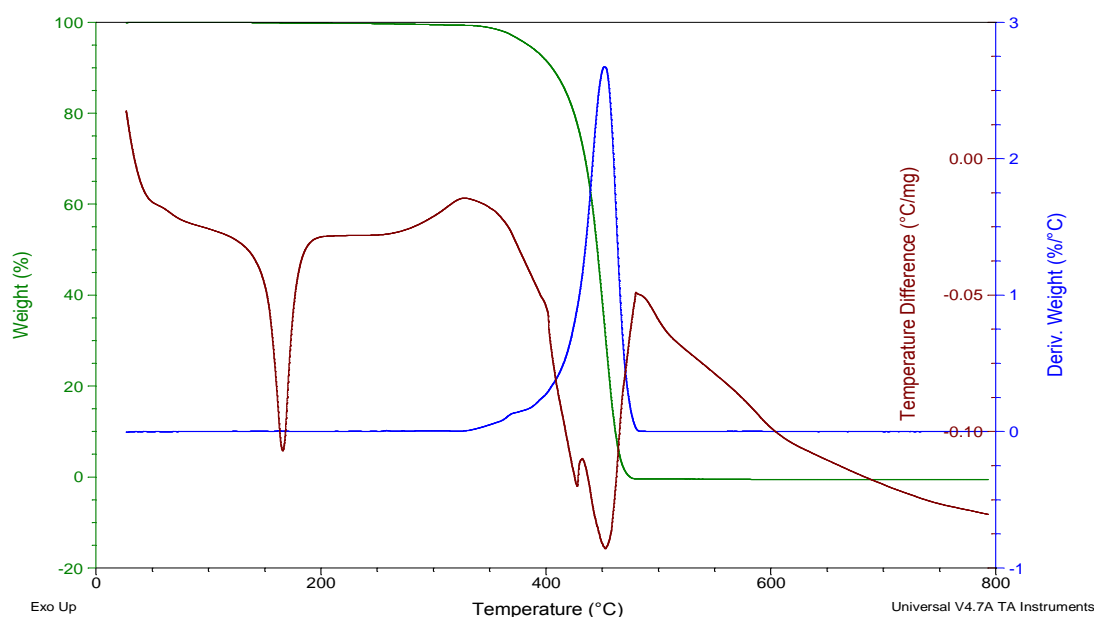


Figura 5.9: Curvas TG/DTG e DTA do polipropileno puro

As curvas TG/DTG e DTA do compósito de polipropileno com 15% de folha de amendoeira, mostrada na Figura 5.10, possibilita a observação de dois estágios de decomposição na curva TG, confirmado pela curva DTG apresentando um suave pico entre 220°C e 370°C e o outro pico em 450°C. A amostra apresentou resíduo de aproximadamente 3%, a 800°C, fato que pode ser atribuído à presença de 15% de fibras em sua composição. Já a curva DTA mostra a presença de três eventos endotérmicos, em 160°C, 425°C e 450°C, similar ao PP puro.

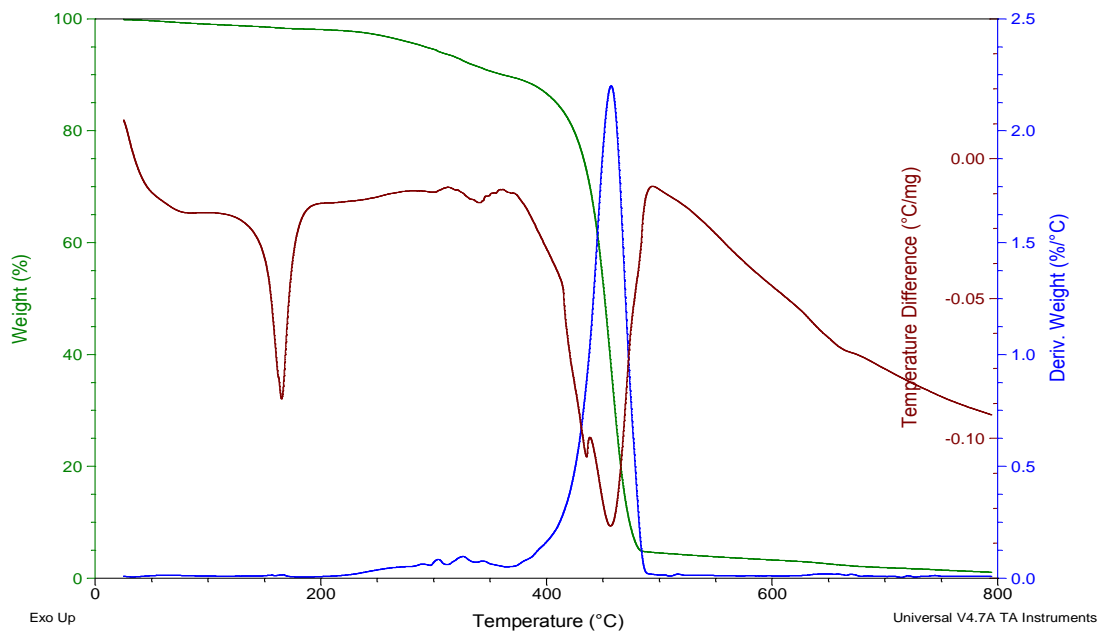


Figura 5.10: Curvas TG/DTG e DTA do compósito de polipropileno com 15% de folha de amendoeira

As curvas TG/DTG e DTA do compósito de polipropileno com 5% de folha de palmeira são exibidas na Figura 5.11. A curva de TG mostrou a presença de um estágio de decomposição na curva da TG, confirmado pela existência de somente um pico a 450°C na curva da DTG. Ao final da análise, obtém-se um resíduo de aproximadamente 5%, a 800°C, correspondente às fibras presentes no compósito. Ainda na Figura 5.17, a curva DTA possibilita a observação de três eventos endotérmicos, em 160°C, 425°C e 450°C, referentes à fusão e decomposição dupla do polipropileno, semelhantemente ao polipropileno puro.

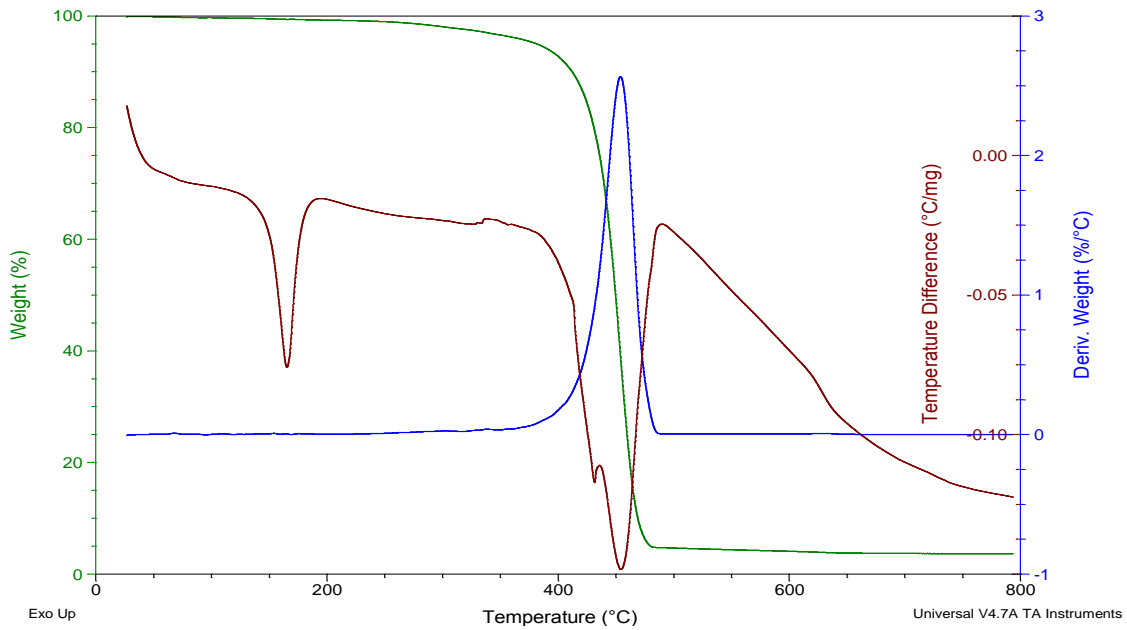


Figura 5.11: Curvas TG/DTG e DTA do compósito de polipropileno com 5% de folha de palmeira

Para comparação das curvas obtidas, efetuou-se a sobreposição das mesmas separadamente.

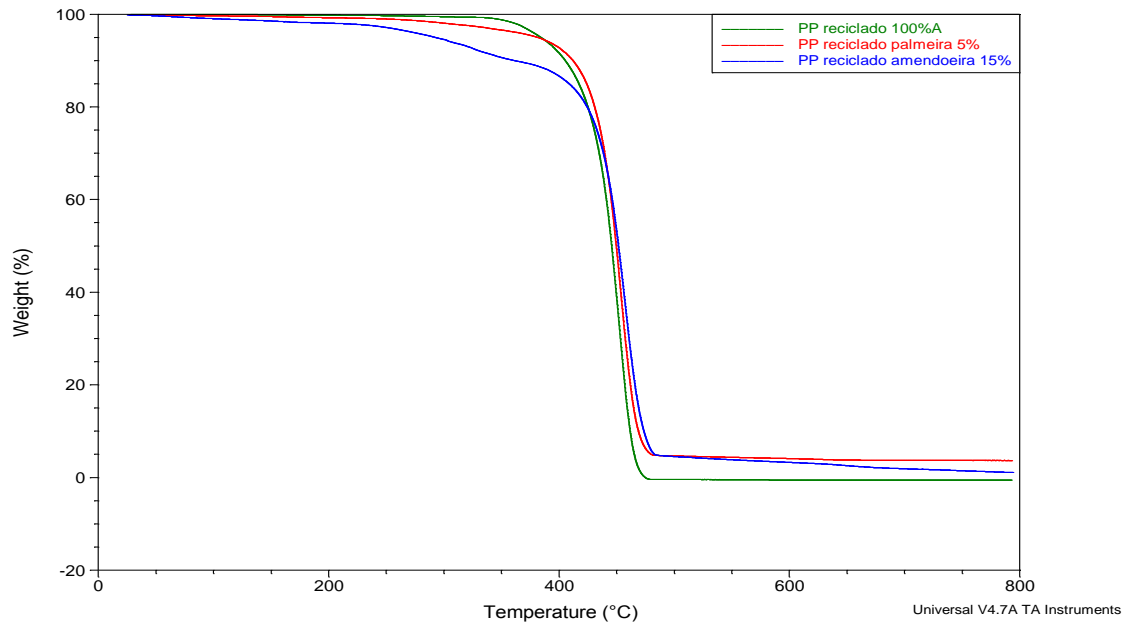


Figura 5.12: Comparação das curvas TG do PP puro e compósitos PP palmeira 5% e PP amendoeira 15%

A curva TG, na Figura 5.12, permite observar que a adição de carga não proporcionou um aumento significativo e sim um pequeno aumento na estabilidade térmica em torno de 420°C para o PP palmeira 5%, porém a adição de 15% de amendoeira faz com que a degradação do compósito comece a temperaturas mais baixas que o polipropileno puro e que o compósito com 5% de folha de palmeira apresenta a maior quantidade de resíduos, 5% a 800°C.

Já na curva DTG, Figura 5.13, percebe-se um estágio de decomposição principal, a 450°C, referente ao polipropileno presente em todas as amostras, porém de maior pico no polipropileno puro e menor no compósito com 15% de folha de amendoeira, o que sugere uma relação entre a quantidade de massa de polipropileno presente na amostra e a altura do pico na DTG, como esperado.

Ainda na Figura 5.13, nota-se a presença de um pequeno pico entre 220°C e 370°C na curva do compósito com 15% de folha de amendoeira, referente à decomposição das fibras incorporadas.

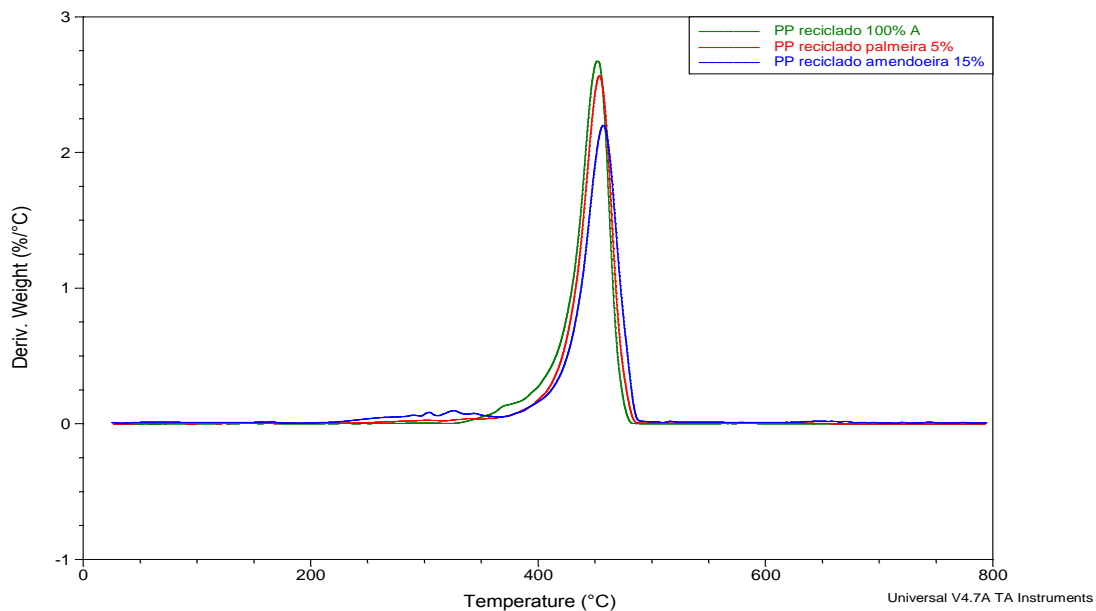


Figura 5.13: Comparação das curvas DTG do PP puro e compósitos PP palmeira 5% e PP amendoeira 15%

E na curva DTA, Figura 5.14, nota-se a presença de quatro eventos endotérmicos, nas temperaturas de 160°C, 340°C, 425°C e 450°C, referentes, respectivamente, à temperatura de fusão (T_m) do polipropileno, decomposição das fibras incorporadas (pequeno evento) e decomposição dupla do polipropileno.

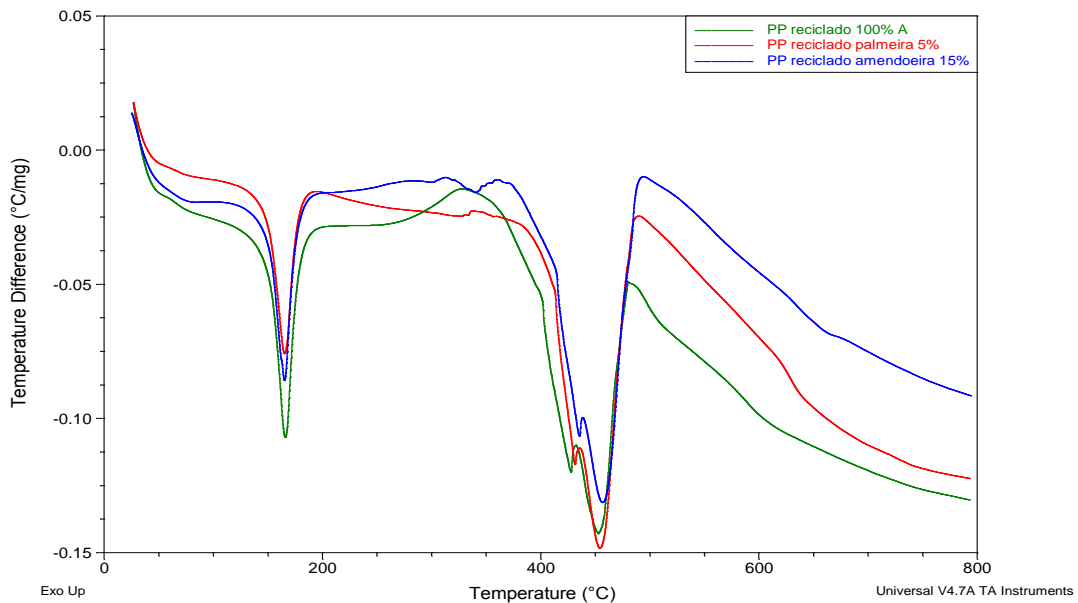


Figura 5.14: Comparação das curvas DTA do PP puro e compósitos PP palmeira 5% e PP amendoeira 15%

A sobreposição das curvas de DSC está ilustrada na Figura 5.15, onde nota-se a presença de quatro eventos endotérmicos.

Na Figura 5.15, o evento endotérmico referente à T_m do polipropileno pode ser encontrado em aproximadamente 165°C e os eventos endotérmicos referentes à decomposição do polipropileno encontram-se em 425°C e 450°C, sendo ambos presentes em todas as amostras. Já o evento endotérmico referente à decomposição das fibras está em aproximadamente 340°C e não pode ser encontrado para o polipropileno puro.

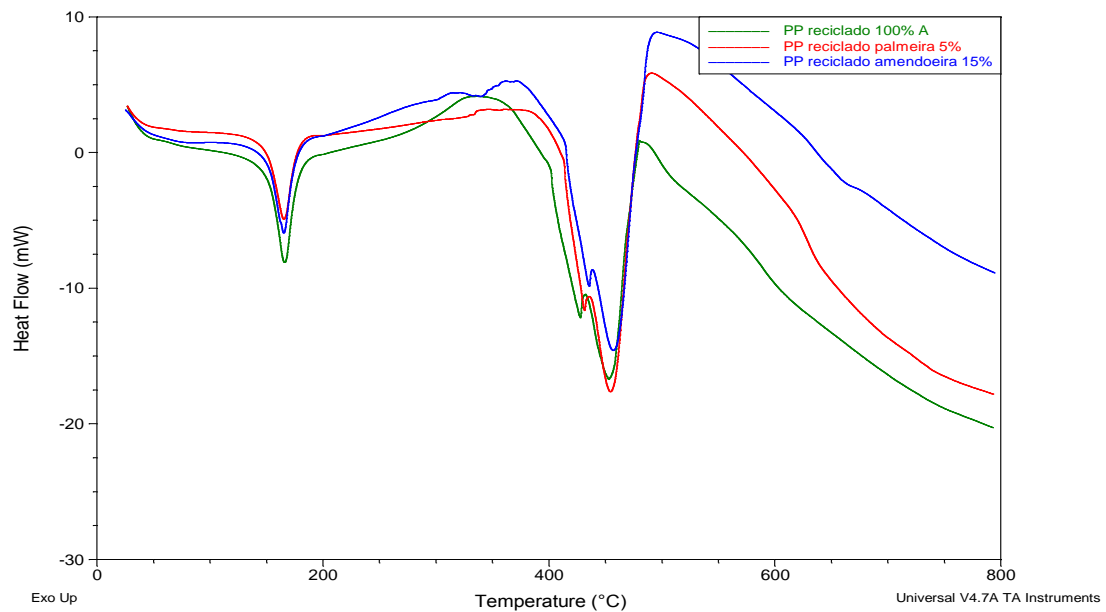


Figura 5.15: Comparação das curvas DSC do PP puro e compósitos PP palmeira 5% e PP amendoeira 15%

5.3.1.2. Análise Mecânica Dinâmica (DMA)

A partir da Análise Mecânica Dinâmica obtiveram-se as curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente delta ($\tan \delta$).

Para analisar os compósitos de polipropileno reciclado com folhas de amendoeira, a Figura 5.16 mostra que, a 25°C , o módulo de armazenamento (E') é maior para o PP puro, 2200MPa, seguido do PP 15% amendoeira, PP 1% amendoeira, PP 5% amendoeira e por último PP 10% amendoeira, o que mostra que a incorporação de carga no polipropileno teve efeitos de diminuição do comportamento elástico, entretanto a incorporação de 15% de folhas de amendoeira foi a que mais se aproximou do comportamento de sólido elástico do PP puro, um resultado promissor.

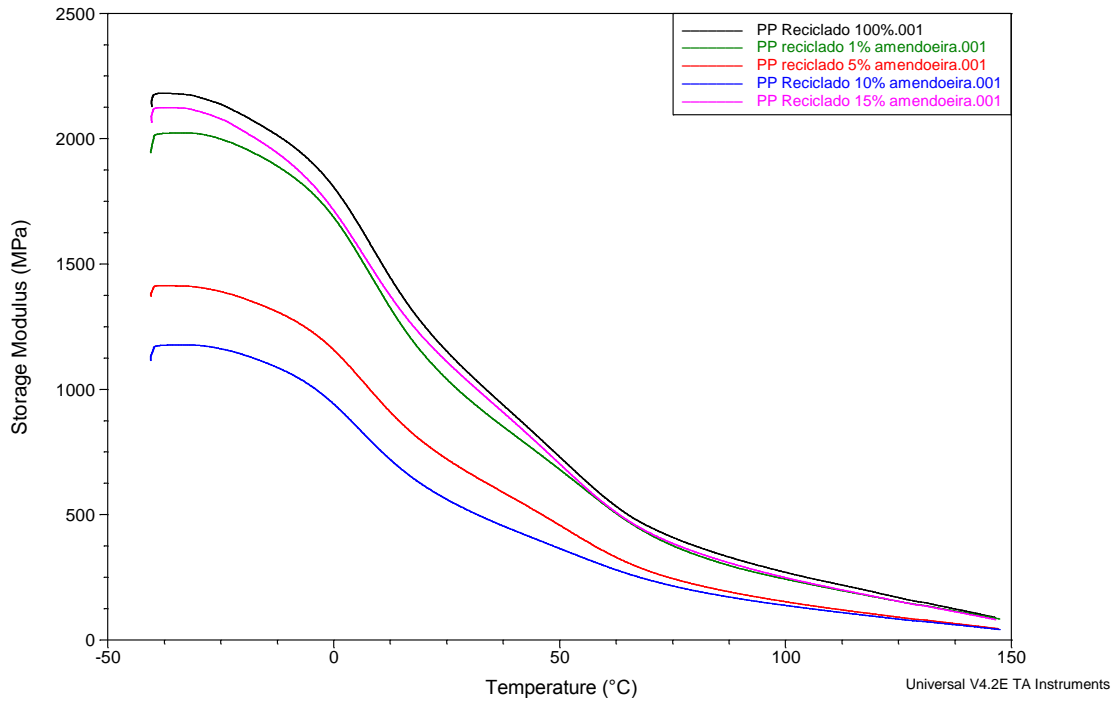


Figura 5.16: Comparação das curvas módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de amendoeira

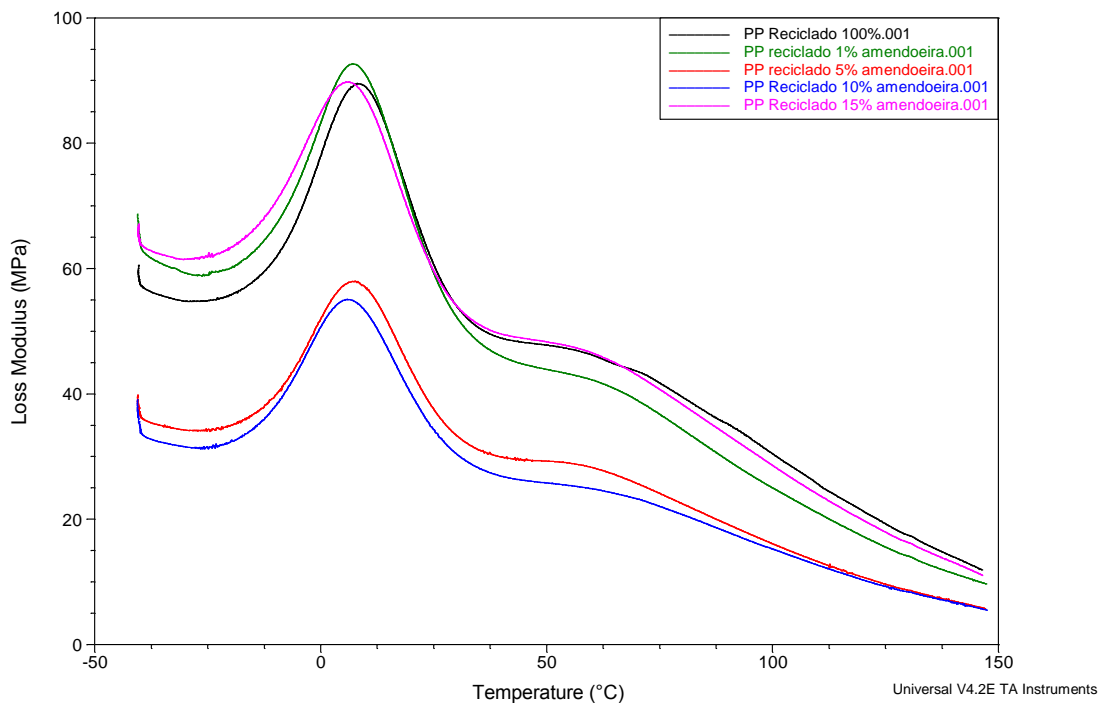


Figura 5.17: Comparação das curvas módulo de perda (E'') em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de amendoeira

A Figura 5.17 mostra que, a 25°C, os valores dos módulos de perda (E'') do PP 1% amendoeira e PP 15% amendoeira foram muito próximos do PP puro, mostrando um comportamento similar ao mesmo. Assim, percebe-se que o PP 15% amendoeira foi o que permitiu maior incorporação de carga e apresentou melhores resultados, visto a similaridade do comportamento viscoelástico com a amostra de PP puro, pois mesmo apresentando maior valor de módulo de perda, foi o que também obteve o maior valor de módulo de armazenamento entre os compósitos, como pode ser observada na Tabela 5.1. Cabe ressaltar que a ordem de grandeza dos valores do módulo de armazenamento (E') são aproximadamente 20 vezes maior do que os valores para o módulo de perda (E'').

Tabela 5.1: Valores de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') a 25°C para os compósitos com amendoeira

	E' (MPa)	E'' (MPa)
PP puro	1150	58
PP 1% amendoeira	1050	56
PP 5% amendoeira	750	36
PP 10% amendoeira	550	34
PP 15% amendoeira	1125	57

Na Figura 5.18, são exibidas as curvas referentes aos valores da tangente delta ($\tan \delta$) para o PP puro e compósitos com folhas de amendoeira. Pode-se observar um pico na faixa de 0 e 20°C, temperatura de relaxação das regiões amorfas do componente PP, relativo à transição vítrea. Os picos nas curvas do módulo de perda também correspondem à T_g do PP. Na Tabela 5.2 constata-se que os valores obtidos para a temperatura de transição vítrea nos compósitos com folhas de amendoeira com as curvas do módulo de perda e com as curvas da tangente delta foram próximos, com uma diferença de 4°C. Além disso, nota-se que os valores da T_g não modificaram significativamente com a adição de carga.

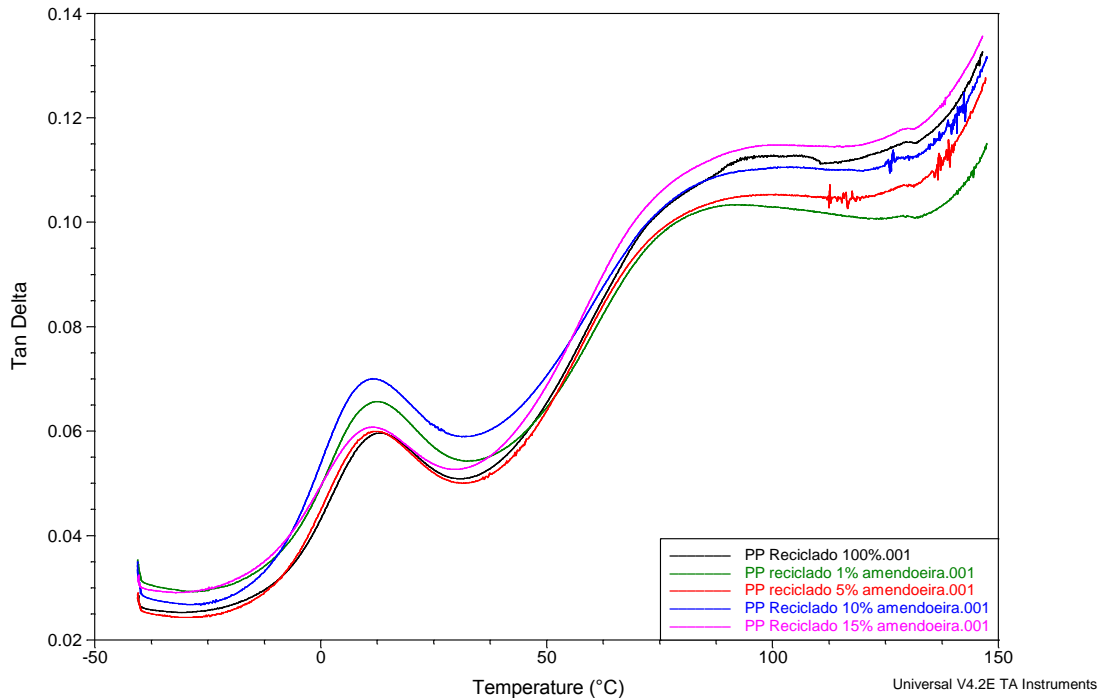


Figura 5.18: Comparação das curvas tangente delta ($\tan \delta$) em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de amendoeira

Tabela 5.2: Valores de temperatura de transição vítrea obtidos pelas curvas do módulo de perda (E'') e tangente delta ($\tan \delta$) para o PP puro e compósitos com folhas de amendoeira

	Tg (°C)	
	Módulo de perda (E'')	Tan Delta
PP puro	8	12
PP 1% amendoeira	8	12
PP 5% amendoeira	8	11
PP 10% amendoeira	7	11
PP 15% amendoeira	7	11

Para a análise dos compósitos de polipropileno reciclado com folhas de palmeira, a Figura 5.19 mostra que, a 25°C, o módulo de armazenamento para o PP 5% palmeira é o maior, seguido do PP puro, PP 1% palmeira, PP 10% palmeira e PP 15% palmeira, mostrando que a incorporação de 5% de folhas de palmeira no polipropileno proporcionou melhorias no comportamento mecânico do compósito PP 5% palmeira em relação ao PP puro.

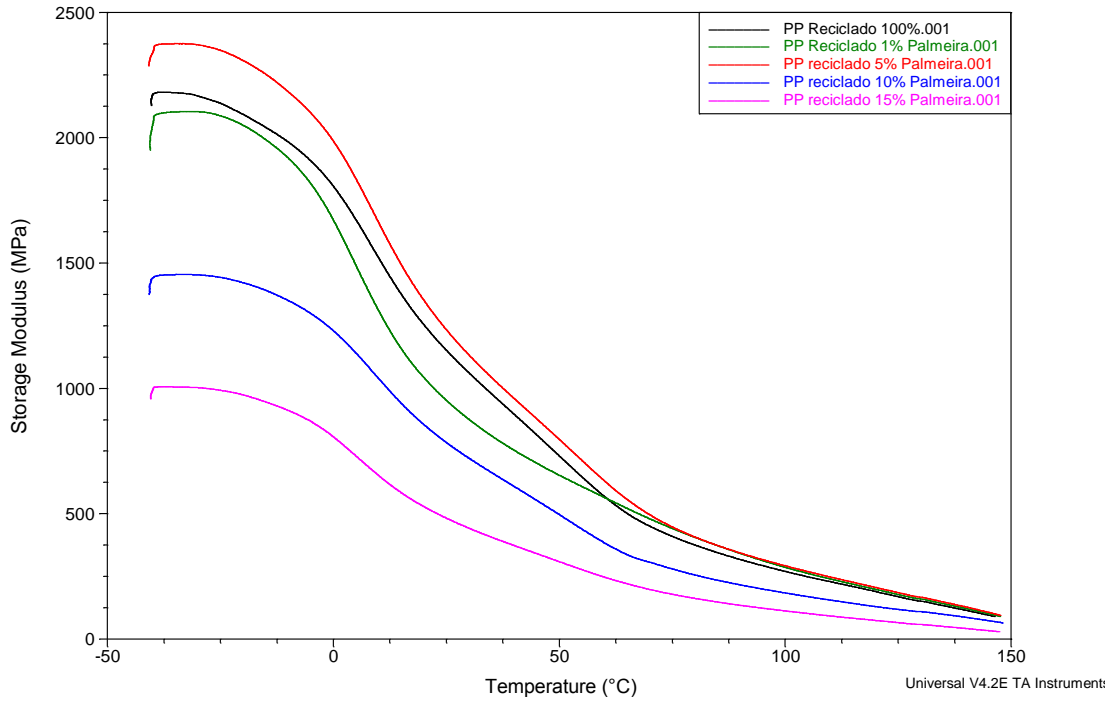


Figura 5.19: Comparação das curvas módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de palmeira

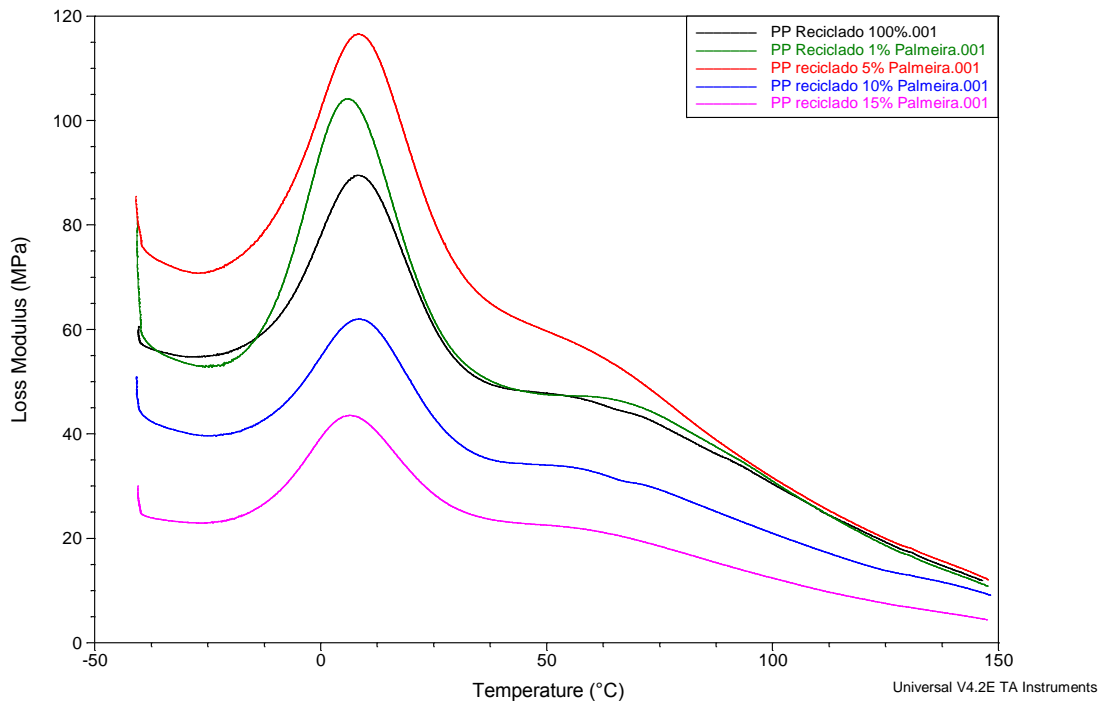


Figura 5.20: Comparação das curvas módulo de perda (E'') em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de palmeira

Na Figura 5.20, nota-se que os valores dos módulos de perda, a 25°C, são maiores para o PP 5% palmeira, seguido pelo PP 1% palmeira, PP puro, PP 10% palmeira e PP 15% palmeira. Portanto, observa-se que o PP 5% palmeira permitiu certa quantidade de incorporação de carga e apresentou os melhores resultados, já que apesar de ter tido o maior valor do módulo de perda entre os compósitos, também apresentou maior valor do módulo de armazenamento, e como pode ser visto na Tabela 5.3, a ordem de grandeza dos valores do E' é até 20 vezes do que de E'' .

Tabela 5.3: Valores de módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') a 25°C para os compósitos com palmeira

	E' (MPa)	E'' (MPa)
PP puro	1150	58
PP 1% palmeira	950	61
PP 5% palmeira	1250	80
PP 10% palmeira	800	44
PP 15% palmeira	500	30

Quanto às curvas de tangente delta ($\tan \delta$), Figura 5.21, observa-se um pico na faixa de 0 a 20°C, referente à transição vítrea do material, presente nas curvas do PP puro e dos compósitos. Picos nas curvas do módulo de perda também correspondem à T_g do polímero e como observado na Tabela 5.4, os valores para a temperatura de transição vítrea obtidos pelas curvas de $\tan \delta$ e módulo de perda foram próximos, com uma diferença de 5°C. Também nota-se que os valores obtidos foram semelhantes para compósitos com diferentes composições, o que indica que os valores de T_g não foram modificados significativamente com a incorporação de carga.

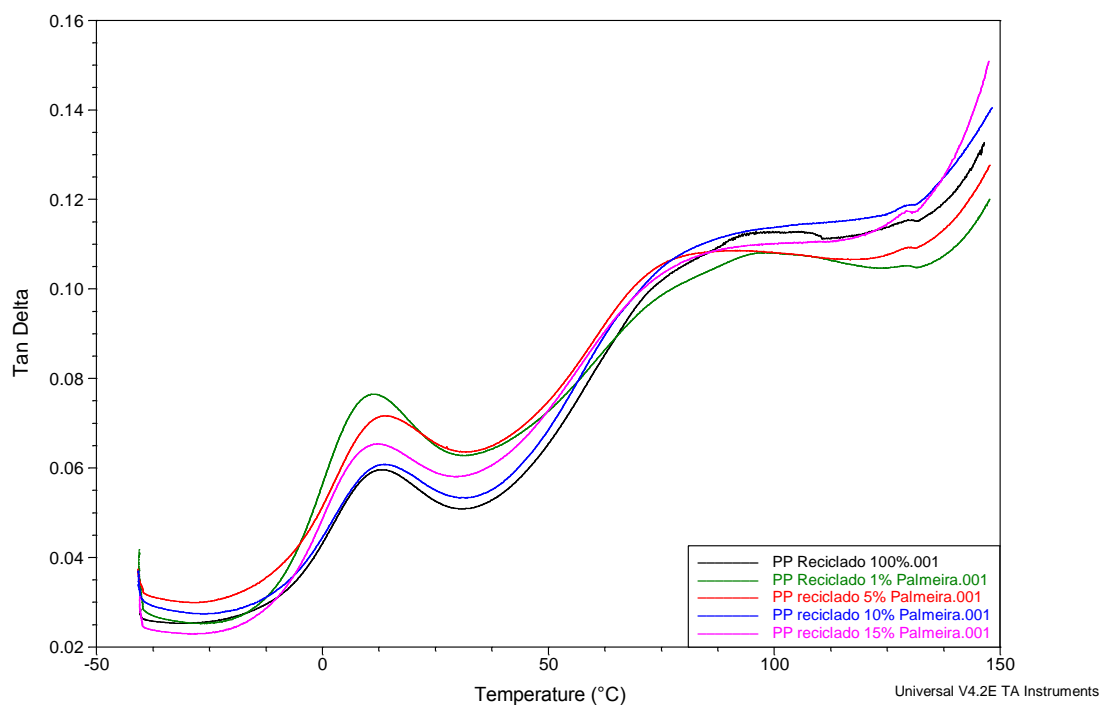


Figura 5.21: Comparação das curvas tangente delta ($\tan \delta$) em função da temperatura para compósitos PP reciclado com diferentes teores de folhas de palmeira

Tabela 5.4: Valores de temperatura de transição vítrea obtidos pelas curvas do módulo de perda (E'') e tangente delta ($\tan \delta$) para o PP puro e compósitos com folhas de amendoeira

	Tg (°C)	
	Módulo de perda (E'')	Tan Delta
PP puro	8	12
PP 1% palmeira	7	12
PP 5% palmeira	8	12
PP 10% palmeira	8	12
PP 15% palmeira	7	12

Capítulo 6: Conclusão

- Foi possível a obtenção de compósitos a partir de resíduos de copos descartáveis de polipropileno e fibras vegetais provenientes de resíduos de folhas de amendoeira e palmeira recolhidas das árvores no CT/UFRJ.
- Na caracterização das folhas pela Termogravimetria (TG) pode-se notar que as folhas de palmeira e bananeira apresentaram maior estabilidade térmica que as folhas de amendoeira.
- As temperaturas de transição vítrea (T_g) dos compósitos não apresentaram alterações com a incorporação de carga, tanto pelos valores obtidos nas curvas de tangente delta quanto pelos valores obtidos nas curvas de módulo de perda do DMA.
- Os compósitos PP com 15% de folha de amendoeira e PP com 5% de folha de palmeira apresentaram os resultados mais promissores, já que seus módulos de armazenamento foram os mais próximos do PP puro com a incorporação de carga.
- Pela técnica de TG, a medida que aumenta a incorporação de fibras vegetais nos compósitos de PP, há uma redução da estabilidade térmica, em torno de 400°C, diminuindo a quantidade de resíduos a partir de 500°C, e assim, diminuindo o impacto ambiental.

Referências Bibliográficas

Anuário da Indústria Química Brasileira, São Paulo, Ano 39, p240, 2012: Associação Brasileira da Indústria Química. ABIQUIM, 1967.

ARAÚJO, C. R. Cinética de Decomposição Térmica de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá, Rio de Janeiro, 2003. Tese (Doutorado em Ciências) EQ/UFRJ.

BASTOS, D. C. Processamento e Caracterização de Filmes de Amido Termoplástico Reforçados com Fibras de Bananeira e Tratados Por Plasma, Rio de Janeiro, 2007.

BERZELIUS, J. J. Isomeri, dess distinktion från dermed analoga förhållanden, *Årsberättelse om Framstegen i Fysik och Kemi*, pages 65-70, 1832.

BRYDSON, J. A. *Plastics Materials.*; Boston: Butterworth Scientific, 1982.

CALLISTER, Jr., William D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAVALCANTI, W. S. *Compósitos Poliéster/Tecidos Tramados Vegetal-Vidro: Caracterização Mecânica e Simulação da Sorção de Água*, Campina Grande, 2006, 122p.

DOURADO, E. R. *Análise de Superfícies de Ligantes Asfálticos Convencionais e Modificados*. Rio de Janeiro, 2011.

FERREIRA, J. A.; COSTA J. D.; REIS P. N. B. *Static and fatigue behaviour of glassfibre-reinforced polypropilene composites*, Elsevier Science, Portugal, 1999.

KOZLOWSKI, R.; WLADYKA-PRZYBYLAK, M. *Recent developments in composites from natural fibers and polymers*, 2003.

LEÃO, M. A. *Fibras de Licuri: Um Reforço Alternativo de Compósitos Poliméricos*, Natal, 2008, 97p.

MALKAPURAM, R. et al. *Recent Development in Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites*, *Journal of REINFORCED PLASTICS AND COMPOSITES*, Vol. 28, No. 10/2009.

MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.

Material de aula da disciplina *Análise Orgânica Instrumental*, 2012.

MONDARDO, F. H. *Compósitos de Polipropileno e Farinha de Madeira*, Porto Alegre, 2006, 122p.

MORAES, D. V. O. *Avaliação de Propriedades de Fadiga de Compósitos de Polipropileno Reforçado com Fibras de Coco*, São Bernardo do Campo, 2013, 218p.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. *Análise Térmica de Materiais*, São Paulo: Artliber, 2009.

OLIVEIRA, F. L. *A Adição de Fibras Vegetais a Composição do Polipropileno Com Ênfase no Polipropileno Adicionado a Fibra de Sisal*, São Paulo, 2009, 47p.

PIGATTO, C. *Polipropileno e Blendas PP/EPDM Reforçadas com Fibras Curtas de Sisal*, Porto Alegre, 2009, 84p.

RAZERA, I. A. T. *Fibras Lignocelulósicas Como Agente de Reforço de Compósitos de Matriz Fenólica e Lignofenólica*, São Carlos, 2006, 167p.

SANTOS, A. M. *Estudo de Compósitos Híbridos Polipropileno/Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia*, Curitiba, 2006, 75p.

TANCREZ, J. P; RIETSCH, F; PABIOT, J. Characterization of fiber length indifferent types of short-glass-fiber-reinforced polypropylene composites. 1. Methodology, study on materials before injection, *European Polymer Journal*, 30 (7): 803-808, 1994.96.

www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/introducao_carboidratos/polissacarideos.htm. Acesso em 05 de novembro de 2013.

APÊNDICE A1

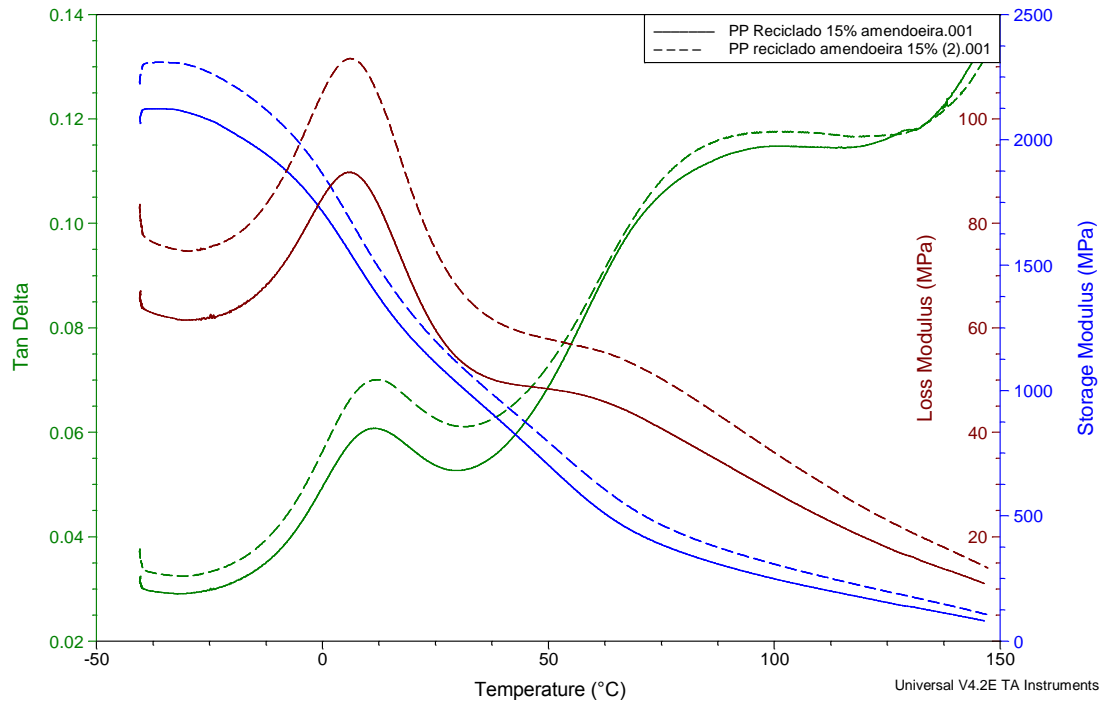


Figura A1: Curvas em duplicata de tan delta, módulo de armazenamento e módulo de perda para o compósito PP 15% amendoeira.

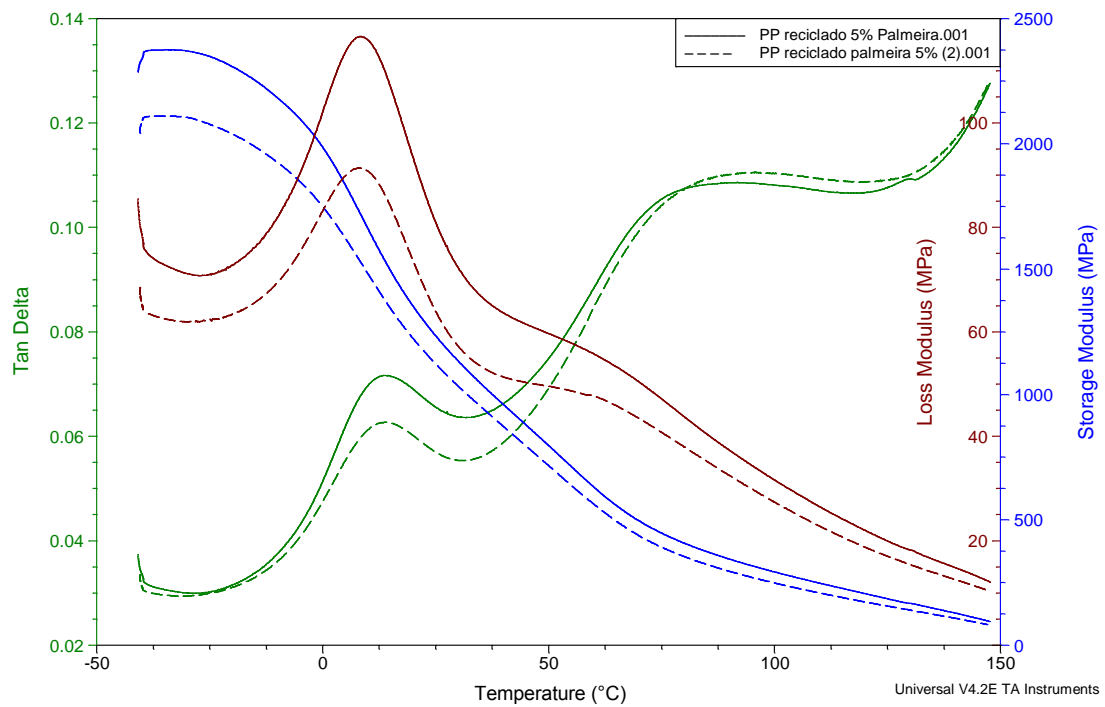


Figura A2: Curvas em duplicata de tan delta, módulo de armazenamento e módulo de perda para o compósito PP 5% palmeira.