

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

Desenvolvimento de Compósitos com Base em Rejeito de Tecidos de
Algodão e Acrílico em Matriz de Polietileno de Alta Densidade

Maira Finkler

Orientadores:

Profª Drª Regina Célia Reis Nunes

Profº Dr. Ademir José Zattera

Caxias do Sul, 2005

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	v
SIGLAS E ABREVIACÕES.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Compósitos.....	7
2.1.1 Tipos de compósitos.....	8
2.1.1.1 Compósitos particulados.....	8
2.1.1.2 Compósitos com fibras descontínuas.....	10
2.1.1.3 Compósitos com fibras contínuas.....	10
2.1.2 Matriz.....	11
2.1.2.1 Matriz polimérica.....	11
2.1.3 Nanocompósitos.....	12
2.1.4 Compósitos com matriz polimérica e fibras naturais.....	13
2.1.5 Compósitos com matriz polimérica e fibras têxteis.....	15
2.2 Fibras.....	16
2.2.1 Fibras têxteis.....	17
2.2.1.1 Fibras têxteis de algodão.....	18
2.2.1.2 Fibras têxteis acrílicas.....	20
2.3 Polietileno (PE).....	23
2.3.1 Polietileno de alta densidade (HDPE).....	26

2.4 Agente compatibilizante em misturas imiscíveis	28
2.5 Agente compatibilizante em compósitos	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 Lista de materiais e equipamentos usados para a realização deste trabalho.....	32
3.2 Materiais, especificação e origem.....	33
3.2.1 Matriz - Polietileno de alta densidade (HDPE).....	33
3.2.2 Resíduo da indústria têxtil.....	34
3.2.3 Aditivo utilizado como agente compatibilizante.....	35
3.3 Preparação do resíduo têxtil para a elaboração dos compósitos.....	37
3.4 Estudo Preliminar - Elaboração das misturas de HDPE com o resíduo têxtil para a escolha do agente compatibilizante.....	38
3.5 Elaboração das misturas de HDPE com o resíduo da indústria têxtil.....	41
3.6 Preparação dos corpos de prova.....	44
3.6.1 Usinagem dos corpos de prova.....	44
3.6.2 Condicionamento dos corpos de prova.....	44
3.7 Técnicas termoanalíticas.....	44
3.7.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	45
3.7.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	46
3.7.3 Análise termo dinâmico-mecânica (DMTA).....	48
3.8 Ensaio mecânicos normalizados.....	50
3.8.1 Resistência à tração.....	50
3.8.2 Resistência à flexão.....	51
3.8.3 Resistência ao impacto IZOD.....	52
3.8.4 Resistência à abrasão.....	53
3.9 Caracterização reológica	54

3.9.1 Índice de fluidez (IF)	54
3.10 Caracterização óptica	55
3.10.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Resultados do estudo preliminar para a escolha do agente compatibilizante	56
4.2 Avaliação das características térmicas dos polímeros	58
4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)	58
4.2.2 Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	66
4.2.3 Análise termo dinâmico-mecânica (DMTA)	73
4.3 Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos	81
4.3.1 Análise de resistência à tração	81
4.3.2 Análise de resistência à flexão	83
4.3.3 Análise de resistência ao impacto IZOD	86
4.3.4 Análise de resistência à abrasão	87
4.4 Avaliação das propriedades reológicas dos compósitos	88
4.4.1 Análise de índice de fluidez (IF)	88
4.5 Avaliação das propriedades ópticas dos compósitos	89
4.5.1 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	89
5. CONCLUSÕES	98
6. SUGESTÕES	99
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

Maira Finkler

Desenvolvimento de Compósitos com Base em Rejeito de Tecidos de Algodão e Acrílico em Matriz de Polietileno de Alta Densidade. “Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Materiais”, com a orientação da Profª Drª Regina Célia Reis Nunes, e a co-orientação do Profº Dr. Ademir José Zattera.

Caxias do Sul, 2005

Maira Finkler

Desenvolvimento de Compósitos com Base em Rejeito de Tecidos de Algodão e Acrílico em Matriz de Polietileno de Alta Densidade. “Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Materiais”, com a orientação da Profª Drª Regina Célia Reis Nunes, e a co-orientação do Profº Dr. Ademir José Zattera;

“DISSERTAÇÃO APROVADA EM 17 DE OUTUBRO DE 2005”

Profª Drª Regina Célia Reis Nunes, IMA/UFRJ

Profº Dr. Ademir José Zattera, UCS

Profª Drª Élen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, IMA/UFRJ

Profª Drª Janaína da Silva Crespo, UCS

Profª Drª Valquíria Villas Boas Gomes Missell, UCS

TRABALHOS PUBLICADOS

Congresso: XVIII Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia, 2003, Itajaí.

Título: Avaliação de misturas de poliolefinas e resíduos de malharia

Autores: Maira Finkler, Patrícia Scapini, Estevão Freire, Ademir J. Zattera e Mara Zeni

Congresso: 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, 2003

Título: Compósitos de HDPE com resíduos de malha – Parte I – Caracterização

Autores: Maira Finkler, Patrícia Scapini, Estevão Freire, Ademir J. Zattera e Mara Zeni

Periódico: Polímeros - Ciência e Tecnologia, vol. 15, n. 3, p. 171-175, 2005

Título: Compósitos de HDPE com Resíduos de Fibras Têxteis. Parte 1: Caracterização Mecânica

Autores: Maira Finkler, Patrícia Escapini, Estevão Freire, Ademir J. Zattera e Mara Zeni

ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO EM 2006

Periódico: *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*

Título: Incorporation of waste textile fabric in high density polyethylene matrix

Autores: Maira Finkler, Regina C. R. Nunes, Ademir J. Zattera e Mara Zeni

Dedico esta dissertação aos meus pais,
Antonio Clóvis Finkler e Jurema
Orlandin Finkler, as minhas irmãs
Cassiana Orlandin Finkler e Marla
Finkler e ao meu namorado Luciano
Sangali

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, fonte de minha existência, pela realização desta dissertação.

À Prof^ª. Dr^ª. Regina Célia Reis Nunes agradeço, não apenas pela orientação desta dissertação, mas principalmente pela amizade, paciência, e por ser um exemplo de pessoa e profissional. Ficam aqui registrados meu respeito, admiração e orgulho como sua orientada.

Ao meu co-orientador Prof^º Dr. Ademir José Zattera pelo apoio e motivação que tornou possível a realização desta dissertação.

Ao Prof^º. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol, não apenas pela competência de coordenação deste curso de Pós-Graduação, mas principalmente pela amizade e confiança.

Ao Prof^º. Ms. Estevão Freire pela revisão desta dissertação.

Às Prof^{ªs}. Dr^{ªs}. Janaína da Silva Crespo, Valquíria Villas Boas Gomes Missell, Élen Beatriz Acordi Vasques Pacheco pelas correções e contribuições que enriqueceram essa dissertação.

A todos os professores e colegas dos Laboratórios de Polímeros e de Tecnologia da Universidade de Caxias do Sul, que contribuíram através de seus conhecimentos, para que este trabalho fosse possível de ser realizado, em especial à Prof^ª. Dr^ª. Mara Zeni de Andrade.

Aos bolsistas do Laboratório de Polímeros pelas horas de descontração que tornam as atividades diárias fáceis de serem realizadas, em especial, ao Otávio Bianchi, por toda a ajuda na formatação desta dissertação.

Ao Prof^º Dr^º Marcos Roberto Farias Soares, pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

À Malharia Stumpf Ltda de Caxias do Sul pela separação e doação das amostras de tecidos.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu agradecimento.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo Mundial de Fibras Têxteis	4
Figura 2 - Principais tipos de compósitos	9
Figura 3 - Diferenças entre polímeros termorrígidos (a) e termoplásticos (b)	12
Figura 4 - Classificação das fibras têxteis	17
Figura 5 - Estrutura molecular da celulose	18
Figura 6 - Fluxograma para a obtenção das fibras de algodão.....	19
Figura 7 - Estrutura química da poliácridonitrila.....	21
Figura 8 - Fluxograma para a obtenção das fibras acrílicas.....	22
Figura 9 - Configuração do polietileno.....	24
Figura 10 - Estruturas dos polietilenos comerciais - polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE).....	25
Figura 11 - Representação gráfica da compatibilização interfacial a nível molecular.....	30
Figura 12 - Aspecto do polietileno de alta densidade (HC 7260 LS).....	34
Figura 13 - Aspecto do resíduo têxtil.....	35
Figura 14 - Aglomerador utilizado para processar o resíduo têxtil.....	37
Figura 15 - Aspecto do resíduo têxtil desfibrado.....	37
Figura 16 - Misturador do tipo Drais.....	39
Figura 17 - Aspecto do compósito após processamento no Drais.....	43
Figura 18 - Prensa com aquecimento (a) e prensa sem aquecimento (b).....	43
Figura 19 - Balança termoanalítica, Shimadzu, modelo TGA-50.....	45
Figura 20 - Exemplo de um termograma de DSC.....	46
Figura 21 - Equipamento para análises de DSC, Shimadzu, modelo DSC-50.....	47

Figura 22 - Equipamento para ensaios de análise de DMA modelo 2980 da TA <i>Instruments</i>	49
Figura 23 - Equipamento para análise de resistência à tração e à flexão	51
Figura 24 - Equipamento para análise de resistência ao impacto Izod	52
Figura 25 - Equipamento para análise de resistência à abrasão	53
Figura 26 - Equipamento para a medição do índice de fluidez (IF).....	54
Figura 27 - Termograma de TGA do HDPE.....	58
Figura 28 - Termograma de TGA do <i>Polybond 3009</i> ®	59
Figura 29 - Termograma de TGA do resíduo têxtil	59
Figura 30 - Termograma de TGA da fibra de algodão	60
Figura 31 - Termograma de TGA da fibra acrílica.....	60
Figura 32 - Termograma de TGA das amostras A	62
Figura 33 - Primeira derivada do termograma de TGA das amostras A	62
Figura 34 - Termograma de TGA das amostras B	64
Figura 35 - Primeira derivada do termograma de TGA das amostras B.....	64
Figura 36 - Termograma de DSC para o HDPE.....	66
Figura 37 - Termograma de DSC para o <i>Polybond 3009</i> ®.....	67
Figura 38 - Termograma de DSC do resíduo têxtil.....	67
Figura 39 - Termograma de DSC da fibra de algodão.....	68
Figura 40 - Termograma de DSC da fibra acrílica.....	68
Figura 41 - Termograma de DSC das amostras A – (indicativo da cristalização).....	69
Figura 42 - Termograma de DSC das amostras A – (indicativo da fusão).....	70
Figura 43 - Termograma de DSC das amostras B – (indicativo da cristalização).....	72
Figura 44 - Termograma de DSC das amostras B – (indicativo da fusão).....	72
Figura 45 - Módulo de armazenamento das amostras A	74
Figura 46 - Módulo de perda das amostras A	75

Figura 47 - Tangente de delta ($\tan \delta$) das amostras A	76
Figura 48 - Módulo de armazenamento das amostras B	78
Figura 49 - Módulo de perda das amostras B	78
Figura 50 - Tangente de delta ($\tan \delta$) das amostras B	79
Figura 51 - Resistência à tração das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil	81
Figura 52 - Alongamento na tensão máxima das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil	82
Figura 53 - Módulo de elasticidade em tração das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil.....	82
Figura 54 - Resistência à flexão das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil	84
Figura 55 - Alongamento na flexão máxima das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil	84
Figura 56 - Módulo de elasticidade em flexão das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil	85
Figura 57 - Resistência ao impacto Izod das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil	86
Figura 58 - Resistência à abrasão das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil	87
Figura 59 - Índice de fluidez das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil	88
Figura 60 - Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofaturadas A1 e B1.....	90
Figura 61 - Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofaturadas A2 e B2.....	91
Figura 62 - Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofaturadas A3 e B3.....	92

Figura 63 - Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofraturadas A4 e B4	93
Figura 64 - Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofraturadas A5 e B5	94
Figura 65 - Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofraturadas A6 e B6	95
Figura 66 – Exemplo de compósito com boa interação entre a matriz e as fibras.....	96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos diversos tipos de polietileno normatizados segundo ASTM 1248.....	25
Tabela 2 - Características do polietileno de alta densidade (HC 7260 LS)	33
Tabela 3 - Propriedades das fibras que compõem o resíduo têxtil	35
Tabela 4a - Características do <i>Surlyn 2601</i> ®	36
Tabela 4b - Características do <i>Polybond 1009</i> ®	36
Tabela 4c - Características do <i>Polybond 3009</i> ®	36
Tabela 5 - Valores médios das condições de processamento e da temperatura final no processamento das misturas	42
Tabela 6 - Características dos polietilenos.....	48
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de impacto, tração e flexão dos compósitos HDPE/resíduo têxtil com diferentes agentes compatibilizantes	56
Tabela 8 - Resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência à flexão dos compósitos com resíduo têxtil variando o teor de <i>Polybond 3009</i>	57
Tabela 9 – Resultados da análise de TGA dos materiais usados nos compósitos desenvolvidos	61
Tabela 10 – Resultados de TGA das amostras A	63
Tabela 11 – Resultados de TGA das amostras B	65
Tabela 12 – Resultados de DSC das amostras A	70
Tabela 13 – Resultados de DSC das amostras B	71
Tabela 14 - Valores das temperaturas e da tangente de δ para as relaxações das amostras A	77

Tabela 15 - Valores das temperaturas e da tangente de δ para as relaxações das amostras B	79
Tabela 16 - Comparação entre algumas das principais propriedades de chapas de madeira aglomeradas em relação ao compósito A6.	97

SIGLAS E ABREVIATURAS

μm - micrometros

ASTM - American Society for Testing and Materials

atm - atmosferas

$^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - graus Celsius por minuto

DMA - Análise termo dinâmico-mecânica

DMF - Dimetilformamida

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental

G' - Módulo de armazenamento

G'' - Módulo de perda

$\text{g}/10\text{min}$ - gramas por 10 minutos

HDPE - polietileno de alta densidade

HDPE-g-MAH - polietileno de alta densidade graftizado com anidrido maleico

Hz - hertz

IEMI - Instituto de Estudos e Marketing Industrial

IF - Índice de fluidez

ITMF - Federação Internacional da Indústria Têxtil

J - joules

J/m - joule por metro

kgf - quilograma força

kN - 10^3 newtons

kP - 10^3 pascal

LDPE - polietileno de baixa densidade

LLDPE - polietileno linear de baixa densidade

MA - anidrido maleico

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

mg/min - 10^{-3} gramas por minuto

nm - nanômetros

MPa - 10^6 pascal

M_n - Massa molecular numérica média

M_w - Massa molecular ponderal média

N - newton

N/m - número métrico

PA - poliamida

PE - polietileno

phr - partes por cem de resina

PIB - Produto Interno Bruto

rpm - rotações por minuto

SBR - elastômero de butadieno/estireno

Tg - temperatura de Transição Vítrea

TGA - Análise Termogravimétrica

Tm - temperatura de Fusão

RESUMO

Compósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) com resíduos de fibras têxteis com propriedades mecânicas otimizadas foram desenvolvidos buscando viabilizar o reaproveitamento desses resíduos. Para tanto, foram utilizados resíduos contendo fibras de algodão e fibra acrílica, provenientes do setor de tecelagem da indústria de malharia, e três tipos de agentes compatibilizantes para melhorar a interação do HDPE com o resíduo têxtil. Os compósitos foram preparados em misturador tipo Drais e posteriormente moldados por compressão, de onde foram retirados corpos de prova para análises posteriores. Misturas aditivadas e sem aditivos foram elaboradas com diferentes percentuais de resíduos (0-50%). A influência do agente compatibilizante (*Polybond 3009*®) nas propriedades dos compósitos foi analisada, bem como, o máximo teor de resíduo possível de ser incorporado no HDPE, considerando o tipo de processamento escolhido. O desempenho dos compósitos foi avaliado através de técnicas de análises para a determinação das propriedades mecânicas (resistência à tração, ao impacto Izod, à flexão, bem como a abrasão), propriedades térmicas (temperatura de fusão cristalina e de transição vítrea, por análise de calorimetria diferencial de varredura – DSC; temperatura de degradação, análise termogravimétrica – TGA), análise termo dinâmico mecânica - DMA, análise reológica (índice de fluidez - IF) e análise óptica (microscopia eletrônica de varredura - MEV). Os resultados mostraram que o agente compatibilizante que apresentou melhor desempenho foi o *Polybond 3009*®, que o teor limite para obtenção das melhores propriedades mecânicas foi de 20 a 30% em peso de resíduo e o agente compatibilizante atuou mais efetivamente na matriz, não afetando a interação polímero-fibra.

ABSTRACT

Composites of high density polyethylene (HDPE) with waste textile fiber (WTF) with optimized mechanical properties were developed in order to make possible the recycling these residues. In order to accomplish this goal, it was used WTF with cotton and acrylic fiber from the weaving sector of knitting industry and three kinds of compatibilizing agent, used to improve the HDPE/WTF interaction. The composites were prepared in a Drais mixer and compression molded samples were cut for mechanical analysis. Compositions with and without additives, with different WTF content (0-50%) were done. The influence of compatibilizing agent (*Polybond 3009*®) in the composite properties were evaluated as well as the maximum WTF content to be incorporated in the HDPE, regarded the processing conditions. The performance of the composites was evaluated through experimental techniques to determine mechanical properties (tensile, impact Izod, flexural and abrasion strength), thermal properties (melting temperature and glass transitions temperature, by differential scanning calorimetry – DSC; degradation temperature – thermogravimetric analysis - TGA), thermo-dynamic-mechanical analysis - DMA), rheological analysis (melt flow index - MFI) and optical analysis (scanning electron microscopy - SEM). The results showed that the performance was achieved with Polybond 3009, the maximum WTF content in order to obtain the best mechanical properties was in the range of 20 and 30% w/w and the compatibilizing agent act more effectively in the matrix, not affecting the polymer-fiber interaction.

1. INTRODUÇÃO

O setor têxtil é um dos ramos de maior tradição dentro do segmento industrial, tendo uma posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos. Ele também é o carro-chefe do desenvolvimento de muitos dos chamados países emergentes, que devem à sua indústria têxtil o papel de destaque que hoje exercem no comércio mundial de manufaturas. No Brasil, a sua importância não é menor, tendo desempenhado um papel de grande relevância no processo de desenvolvimento do país, sendo as regiões Sul e Sudeste as principais produtoras de artigos têxteis e confeccionados, respondendo por mais de dois terços da produção total brasileira.^[1,2]

O processo de industrialização no Brasil teve seu início com a indústria têxtil, e suas raízes precedem à chegada e à ocupação do país pelos portugueses. Os índios que aqui habitavam já exerciam atividades artesanais, utilizando-se de técnicas primitivas de entrelaçamento manual de fibras vegetais e produzindo telas grosseiras para diversas finalidades, inclusive para proteção corporal.^[1]

As fibras naturais serviram para o desenvolvimento da química de polímeros na obtenção de materiais sintéticos semelhantes. As fibras sintéticas e as artificiais são provenientes do desenvolvimento químico e representam uma alternativa para as necessidades de diversas indústrias têxteis, antes dependentes exclusivamente das fibras encontradas na natureza. Em razão de suas qualidades e excelente aceitação pelo mercado, as fibras sintéticas e/ou artificiais tiveram sua utilização expandida e, atualmente, podem substituir algumas fibras naturais, tais como seda, algodão, entre outros.^[3]

Define-se como fibras artificiais as fibras produzidas a partir da celulose^a, daí serem também conhecidas por fibras celulósicas. A primeira fonte de fibra celulósica purificada foi

^a Celulose: principal polissacarídeo estrutural, largamente distribuído nas plantas superiores e, em quantidades menores, em algas, fungos, bactérias, invertebrados e protistas.

o “linter” de algodão, que é um tipo de fibra curta que resta na semente do algodão após o descaroçamento. No grupo das fibras artificiais há basicamente dois tipos de raions^b; o raion viscoso^c e o raion acetato^d. As fibras sintéticas, como a fibra acrílica, as de poliamida^e, as de poliéster^f, as de polipropileno^g, por exemplo, são originárias da petroquímica.^[4,5]

Em 1910, o raion foi a primeira fibra artificial produzida em escala comercial, coroando as experiências que haviam se iniciado nos Estados Unidos no século anterior. Antes disso, os produtos têxteis somente podiam ser obtidos através das fibras naturais, tais como: algodão, linho, lã, juta, seda e rami. Vinte anos mais tarde, também nos Estados Unidos, se iniciava a produção, em escala comercial, da primeira fibra sintética com base na poliamida^h, mais conhecida pelo nome comercial de náilon. As fibras sintéticas foram desenvolvidas inicialmente com o objetivo de copiar e melhorar as características e propriedades das fibras naturais. À medida que suas aplicações foram crescendo, elas se tornaram uma necessidade, principalmente devido ao crescimento da população mundial, que passou a demandar vestuários confeccionados com rapidez e a um custo mais baixo, reduzindo, ao mesmo tempo, a vulnerabilidade da indústria têxtil às eventuais dificuldades da produção agrícola. Nenhuma fibra isoladamente, seja sintética, artificial ou natural, preenche todas as necessidades da

^b Raion: fibra que resulta de um processo de solubilização da celulose e sua posterior regeneração por precipitação.

^c Raion viscoso: tipo de raion obtido pela reação dos grupos hidroxila da celulose com dissulfeto de carbono em presença de alcali para formar um xantato, e regeneração da celulose sob forma de fio por precipitação em meio ácido. Este tipo de fibra é também denominado simplesmente viscoso.

^d Raion acetato: tipo de raion obtido pela passagem do acetato em banho de ácido sulfúrico, diluição em acetona, extrusão e, finalmente, por operação de evaporação da acetona.

^e Fibras de Poliamida: polímero que contém grupos amida em sua cadeia principal e cuja geometria é caracterizada pela razão comprimento/diâmetro alta, isto é, superior a cem.

^f Fibras de Poliéster: polímero que contém grupos éster em sua cadeia principal e cuja geometria é caracterizada pela razão comprimento/diâmetro alta, isto é, superior a cem.

^g Fibras de Polipropileno: polímero obtido pela polimerização por adição de poliolefinas e cuja geometria é caracterizada pela razão comprimento/diâmetro alta, isto é, superior a cem.

^h Poliamida: polímero que contém grupos amida em sua cadeia principal, obtido frequentemente por policondensação de um diácido e uma diamina, ou de um aminoácido.

indústria têxtil. No entanto, a mistura de fibras com predominância do algodão, trouxe melhor desempenho, resistência, durabilidade e apresentação dos tecidos. Desta forma, o uso das fibras sintéticas é atualmente bastante difundido, abrangendo todos os segmentos da indústria têxtil.^[1-3]

As fibras artificiais foram introduzidas no Brasil quase simultaneamente ao seu aparecimento no exterior. As empresas nacionais e estrangeiras que se dedicaram à produção desse tipo de fibra tiveram um rápido crescimento no Brasil, favorecidas pela abundância de “linter” de algodão, matéria-prima para a produção de viscose, além da mão-de-obra e energia elétrica terem custos compatíveis ao desenvolvimento. A produção em escala comercial começou em 1931, pela Companhia Brasileira Rhodiaceta, atual Rhodia, com o filamento têxtil de acetato. Após a Segunda Guerra Mundial surgiram as fibras sintéticas de origem petroquímica, fazendo intensa concorrência às fibras artificiais que, em decorrência do contínuo desenvolvimento tecnológico reduziram drasticamente os problemas de poluição ambiental da sua produção. As primeiras gradativamente sendo retiradas do mercado. Em 1955, as fibras sintéticas começaram a ser produzidas no Brasil pela Rhodia e, a partir da década de 60, tiveram um crescimento constante, até superarem, por volta de 1965, as artificiais, cujo desenvolvimento se havia estagnado, tanto em produção quanto em consumo. A primeira fibra sintética produzida no Brasil foi a poliamida (náilon), sob a forma de filamento contínuo. No ano de 1961 foi introduzida a fibra de poliéster em filamentos e fibras cortadas, e em 1968 a fibra acrílicaⁱ, também sob a forma de fibras cortadas.^[3]

Conforme ilustrado na Figura 1, em 2002 o consumo geral de fibras têxteis no mundo foi de 62,7 milhões de toneladas, das quais 26,2 milhões de fibras naturais (algodão, lã, linho, rami, seda) e o restante (36,5 milhões de toneladas) de fibras artificiais e sintéticas. Como país produtor de artigos têxteis, o Brasil exerce um papel importante no cenário mundial,

ⁱ Fibra acrílica: fibra de copolímero constituída de acrilonitrila, em quantidades superior a 85%, e de um outro comonômero.

mantendo-se em sétimo lugar na produção de fios e filamentos, em oitavo lugar nos tecidos planos, em terceiro lugar no que se refere aos tecidos de malha e em sexto em artigos confeccionados, considerando-se as informações fornecidas pelos países membros da ITMF (*International Textile Manufacturers Federation*), combinadas com outras fontes pesquisadas pelo IEMI (Instituto de Estudos e Marketing Industrial). Entretanto, em termos de comércio internacional, a presença do Brasil ainda é muito pequena, estando o país apenas entre os 44 maiores exportadores e importadores de artigos têxteis e confeccionados do mundo. Os artigos confeccionados (bens acabados) superam os valores registrados pelo comércio de têxteis (fios, tecidos e malhas), representando 57% do montante comercializado.^[2]

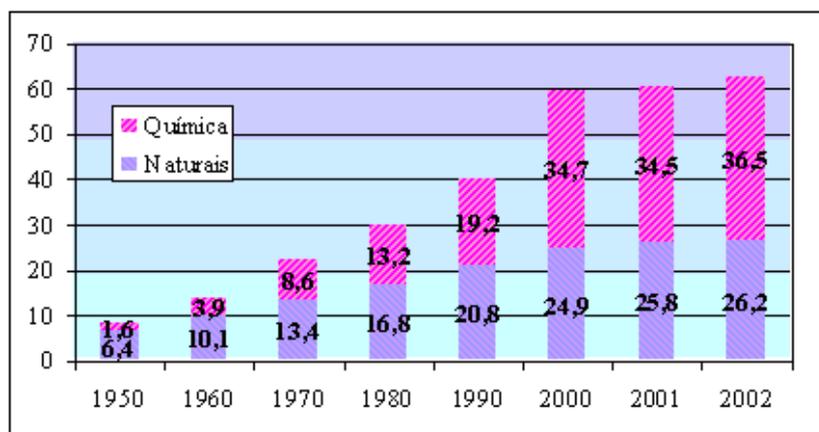


Figura 1 – Consumo Mundial de Fibras Têxteis ^[2]

O mercado têxtil mundial vem registrando uma expansão significativa nos últimos anos. O valor de produção da cadeia têxtil em 2003 foi de US\$ 20,1 bilhões, equivalente à 4% do PIB total brasileiro e 17% do PIB da indústria de transformação. A partir de 2005, com o término do sistema de cotas para têxteis, é provável que o comércio mundial possa se expandir ainda mais. Outro fator importante é o uso de novas matérias primas e processos de acabamento, possibilitando maior uso de fibras artificiais e sintéticas, que tem sua produção livre de problemas relativos às safras e às intempéries.^[2]

O algodão, por ser a planta de aproveitamento mais completo e oferecer os mais variados produtos e utilidades, é considerado a mais importante das fibras têxteis. No Brasil, em 2003, 945.028 toneladas de algodão foram utilizados na fiação, 704.024 toneladas na tecelagem e 301.085 toneladas nas malharias.^[2,6]

Registros encontrados em 2003, no setor de malharia, mostraram que a região Sul produziu 58,6% do total de malhas produzidas no país. A produção de algodão na região Sul, neste mesmo setor foi de 72,3% e a de malhas sintéticas foi de 26,4%. O consumo de malhas de fibra acrílica em relação ao total de malhas artificiais e sintéticas foi de 12,6% e, em relação ao total foi de 33,5%^[2]. Esta produção gera resíduos sólidos industriais provenientes de sobras de fibras, fios e rebarbas de peças cortadas para a confecção de vestuário e outros artefatos.^[7]

Em pesquisa realizada pelo Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, onde foram entrevistadas 29 empresas da Serra Gaúcha, foi constatado que cerca de 80% das fibras utilizadas nesta região são de algodão e acrílica e que grande parte dos resíduos gerados pela utilização dessas fibras são doados ou depositados em aterros, contribuindo para a poluição do meio ambiente. Os resíduos doados são utilizados na confecção de cobertores confeccionados por retalhos, na produção de estopas e outros artefatos. As fibras naturais, como o algodão, se decompõem num período de tempo entre 1 a 5 anos dispostas em aterros^[8] e as fibras sintéticas num período de 30 a 40 anos^[9]. A fibra acrílica ocupa espaço próprio no setor de confeccionados têxteis como o melhor substituto da lã^[3], e por este motivo, é muito utilizada na região nordeste do Rio Grande do Sul.^[10]

Segundo o relatório de resíduos sólidos industriais não perigosos gerados pelo setor da indústria têxtil, fornecido pela FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental), o Rio Grande do Sul produz 11.789 toneladas/ano de resíduos sólidos^[7]. Esses dados motivaram a realização deste trabalho, visando o reaproveitamento dos resíduos de algodão e fibra acrílica

gerados pela indústria têxtil, através da incorporação desse em polietileno de alta densidade (HDPE). A escolha do HDPE se deve ao fato deste ser um polímero que permite a incorporação de carga, facilidade de processamento e baixo custo ^[11]. A justificativa para a utilização deste resíduo se dá pelo fato de o algodão ser a fibra natural mais utilizada no mundo, e a fibra acrílica ser amplamente utilizada em regiões frias como substituto da lã, devido ao seu preço e às suas propriedades semelhantes à lã natural. ^[1-3]

O presente trabalho tem como objetivo o reaproveitamento do resíduo da indústria têxtil, mais especificamente do resíduo de fibras de algodão e acrílicas, através do desenvolvimento de compósitos com polietileno de alta densidade, minimizando problemas causados ao meio ambiente pelo acúmulo de resíduos dispostos. Como aplicação dos compósitos desenvolvidos propõem-se a utilização dos mesmos como um material alternativo em tampos de mesas, para mobiliário.

Na tentativa de aumentar as interações entre a matriz e a fibra, foi usado um agente compatibilizante (aditivo composto por polietileno de alta densidade graftizado com 1% de anidrido maleico). Todos os compósitos desenvolvidos foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas, térmicas, termo dinâmico-mecânicas, reológicas e ópticas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compósitos

Os compósitos estão entre os materiais mais antigos utilizados pelo homem. Nos tempos primitivos, o homem descobriu empiricamente, que quando dois ou mais materiais de natureza diferente eram utilizados em conjunto se obtinha um novo material, cujo desempenho muitas vezes pode ser superior e por vezes muito diferente dos componentes que lhe haviam dado origem. Foi assim que os antigos arquitetos egípcios desenvolveram compósitos utilizando tijolos de argila misturados com palha, material que apresentava um significativo aumento de resistência à abrasão em comparação aos tijolos feitos somente de argila. A metodologia utilizada pelos egípcios é similar a que hoje se pratica com os plásticos reforçados com fibra de vidro. ^[12]

Materiais compósitos podem ser definidos como uma mistura física de dois ou mais materiais para formar um novo material com propriedades diferentes aos componentes puros, podendo ser obtidos por combinações entre metais, cerâmicos ou polímeros. Os compósitos são constituídos por duas ou mais fases separadas por uma interface, que são física e quimicamente distintas. Muitos compósitos são formados por duas fases: uma é chamada matriz, a qual é contínua e envolve a outra fase, denominada fase dispersa. As propriedades destes materiais são função das propriedades das fases constituintes, suas quantidades relativas, forma, tamanho, distribuição e orientação da fase dispersa. ^[13-16]

2.1.1 Tipos de compósitos

Os compósitos podem ser divididos em três classes gerais, sendo elas: compósitos carregados com partículas, também chamados de compósitos particulados; compósitos carregados com fibras descontínuas, sendo que essas fibras podem ser unidirecionais ou dispostas aleatoriamente e compósitos carregados com fibras contínuas que também podem ser fibras contínuas unidirecionais, bidirecionais ou multidirecionais ^[15,16]. Os principais tipos de compósitos estão ilustrados na Figura 2. ^[15]

2.1.1.1 Compósitos particulados

Esse tipo de compósito é resultado da introdução de componentes que apresentam uma razão menor que três entre a maior e menor dimensão do corpo L/D (comprimento/diâmetro). Esses componentes são denominados de cargas particuladas ou não fibrosas, podendo estar na forma de partículas, aglomerados de partículas, escamas ou flocos. ^[16]

As cargas particuladas podem ser definidas como materiais sólidos que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para reduzir custos e/ou alterar as suas propriedades físicas e/ou mecânicas. ^[17]

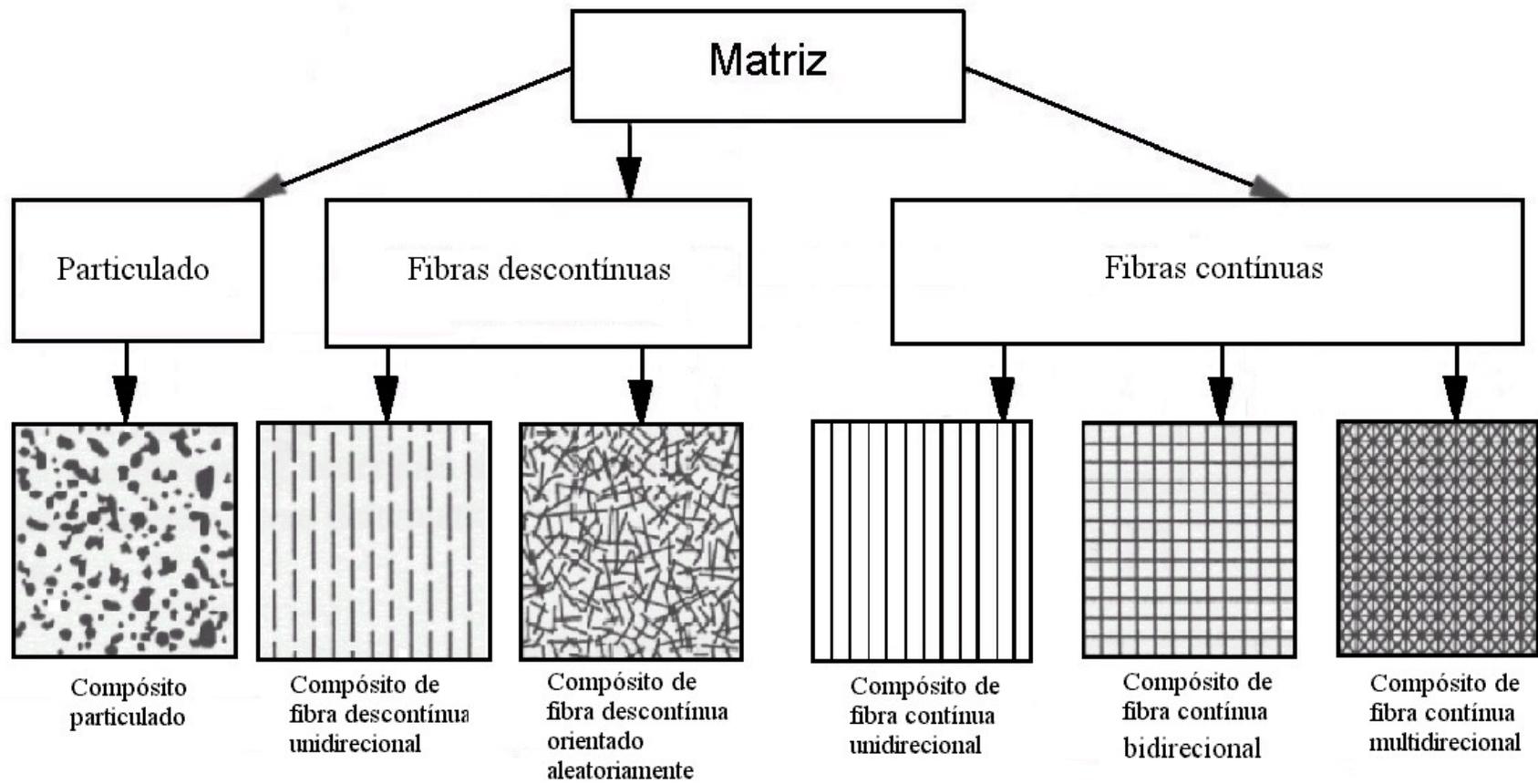


Figura 2 - Principais tipos de compósitos ^[15]

2.1.1.2 Compósitos com fibras descontínuas

Esses materiais são constituídos por fibras cortadas, que correspondem à fase descontínua do compósito. Essas fibras podem estar dispostas no compósito aleatoriamente ou de maneira orientada e são responsáveis pela resistência mecânica (componente estrutural), sendo a matriz o “meio” de transferência do esforço mecânico sofrido (componente matricial). [16]

Os compósitos carregados com fibras descontínuas, embora não sendo capazes de suportar níveis de esforços similares aos de fibras contínuas, apresentam grande versatilidade, podendo ser processados via injeção^a e extrusão^b, e oferecem a possibilidade de produção de materiais com propriedades isotrópicas^c. [16,18]

2.1.1.3 Compósitos com fibras contínuas

Nos compósitos com fibras contínuas, as tensões aplicadas são preferencialmente suportadas pelas fibras, enquanto que a matriz, além de manter as fibras unidas, atua como elemento transferidor de tensões. Esses compósitos suportam tensões maiores em relação aos que possuem fibras descontínuas, porém não podem ser processados por métodos comumente usados, como injeção e extrusão; normalmente esses compósitos são moldados por compressão. Os compósitos com fibras contínuas unidirecionais são anisotrópicos^d, enquanto que os multidirecionais com fibras dispostas em orientações projetadas são isotrópicos. [16,19]

^a Injeção: processo de transformação no qual um material polimérico termoplástico é fundido por ação de calor e pressão e, por meio de um êmbolo, chega a um molde com o formato desejado.

^b Extrusão: processo contínuo de transformação, no qual um material polimérico é fundido por ação de calor e pressão e, conduzido por meio de parafuso, passa por uma matriz que tem a forma geométrica do perfil desejado.

^c Isotropia: característica geral de um meio em que uma ou mais propriedades independem da direção em que são observadas.

^d Anisotropia: característica geral de um meio em que uma ou mais propriedades dependem da direção em que são observadas.

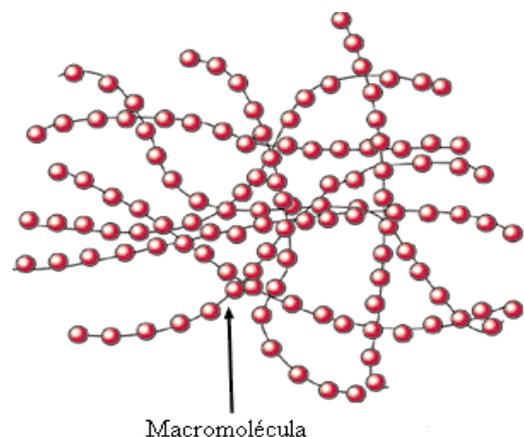
2.1.2 Matriz

O elemento matricial é responsável por manter a integridade estrutural do compósito através da ligação simultânea com a fase dispersa em virtude de suas características coesivas e adesivas. Sua função também é de transferir o carregamento para a fase dispersa e protegê-la contra o ataque ambiental. ^[16,19]

2.1.2.1 Matriz polimérica

A escolha da matriz polimérica dependerá das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para uma determinada aplicação, como também do processo de fabricação escolhido e do custo associado ^[16].

Os polímeros mais usados em compósitos poliméricos são os termoplásticos e os termorrígidos. A principal diferença entre os dois compósitos poliméricos está no comportamento característico quando aquecidos, isto é, os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes, devido à característica de tornarem-se fluidos sob ação do aumento da temperatura e depois se solidificarem quando há um decréscimo da temperatura. Por outro lado, os termorrígidos, não se tornam fluidos durante o aumento da temperatura devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares, tais ligações são denominadas de reticulação ^[20,21]. As diferenças entre polímeros termorrígidos e termoplásticos estão ilustradas na Figura 3. ^[22]



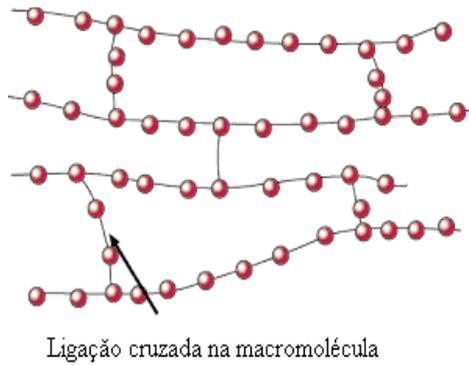


Figura 3 - Diferenças entre polímeros termorrígidos (a) e termoplásticos (b)^[22]

As resinas termoplásticas podem ser processadas de diversas maneiras, tais como: injeção, extrusão, sopro^e, termoformação^f, entre outras. A principal vantagem dos polímeros termoplásticos em relação aos termorrígidos é a facilidade de reciclagem.^[5]

2.1.3 Nanocompósitos

Nanocompósitos são materiais bifásicos, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica. Desta maneira, as propriedades destes materiais não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase, e sim um sinergismo entre elas.

Um nanocompósito pode ser formado entre duas fases orgânicas, duas fases inorgânicas ou entre uma fase orgânica e outra inorgânica.

Diferentemente dos materiais compósitos tradicionais, que apresentam domínios na escala de micrometro a milímetros, os materiais nanocompósitos possuem domínios de alguns nanômetros, como tamanho mínimo dos componentes ou fases que o constitui.

^e Moldagem por sopro: processo descontínuo, pelo qual artefatos ocas são moldados por injeção de gás na parte interna da peça (parison ou pré-forma), localizada no interior do molde.

^f Moldagem por termoformação: processo descontínuo, pelo qual placas não espessas de material termoplástico são amolecidas pela ação de calor e tomam forma do molde pela aplicação de vácuo.

Segundo Gonsalves^[23], materiais nanoestruturados (também conhecidos como nanocristalinos, nanofásicos ou materiais em nanoescala) são definidos como materiais que possuem um tamanho médio de fase ou grão inferior a 100nm. De forma geral, qualquer material que contém grãos, agregados, camadas ou filamentos abaixo de 100nm, pode ser considerado nanoestruturado.^[23, 24]

2.1.4 Compósitos de matriz polimérica e fibras naturais

Estudos recentes têm mostrado grande utilização de fibras naturais como fase dispersa em compósitos com matriz de polímeros termoplásticos e termorrígidos^[25-29]. Essas fibras podem atuar como carga de enchimento ou reforço de baixo custo, melhorando algumas características da matriz, tais como: estabilidade dimensional, módulo elástico^g, aumento da resistência ao impacto^h, entre outros; porém as fibras naturais vegetais são utilizadas em compósitos onde não há a necessidade de alta resistência e rigidez. Outra característica dessas fibras é que as mesmas apresentam densidade inferior às fibras de vidro comumente usadas, possibilitando a obtenção de compósitos com baixa densidade.^[30-32]

A incorporação de fibras naturais em polímeros termoplásticos e termorrígidos no desenvolvimento de compósitos, além de proporcionar um material reforçado com baixo custo, contribui para a solução de problemas ambientais causados pela disposição de grandes volumes de resíduos de materiais não biodegradáveis.^[33]

Na literatura, vários compósitos contendo fibras naturais são citados, tais como: resina fenólica com serragem, polipropileno com fibras de linho, polietileno com fibras de juta, poliéster com fibras de algodão entre outros.^[34]

^g Módulo elástico: medida de Rigidez de um material expressa pela razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante, na região de deformação elástica.

^h Resistência ao impacto: resistência de um material à quebra, quando submetido a ensaio de impacto padrão.

Compósitos termoplásticos com fibras vegetais naturais possuem versatilidade durante a escolha do processo de fabricação, podendo ser confeccionados pelos processos convencionais de moldagem de termoplásticos, tais como: injeção, extrusão, compressão, entre outros ^[35]. Outra vantagem desses compósitos é a possibilidade de reciclagem. Como desvantagem, possuem compatibilidade limitada no sistema com uma matriz hidrofóbicaⁱ, causando baixa dispersão no polímero termoplástico fundido.^[36-37]

As fibras naturais apresentam um grande potencial de aplicação na indústria automobilística, na área de revestimento interno de automóveis, ônibus e caminhões. Outras aplicações para os compósitos reforçados com fibras naturais encontram-se no desenvolvimento de artefatos para a indústria de construção civil e também na utilização em substituição aos polímeros biologicamente degradáveis, já que estes são muito caros ou possuem baixo desempenho. ^[33,38,39]

Herrera-Franco e Valadez-Gonzálves^[34] estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade (HDPE) com fibras naturais tratadas com agentes de acoplamento do tipo silano. A resistência à tração^j dos compósitos aumentou quando foi usado um teor de 0,15% (massa) de silano, acima deste teor a resistência à tração diminuiu. Os autores atribuem este comportamento à formação de polisiloxano que inibe o processo de adsorção de silano. Em compósitos com 46% de fibra, o uso de agente de acoplamento fez aumentar a resistência à tração em 10% em relação ao compósito não tratado. As propriedades relativas à flexão também aumentaram. ^[34]

Balasuriya e colaboradores ^[27] estudaram compósitos com flocos de madeira em matriz de polietileno. Dois tipos de polietilenos com fluidez diferentes foram estudados através de misturas com flocos de madeira em diferentes proporções. Análises de resistência à tração,

ⁱ Hidrofóbico: diz-se de substância que não absorve ou adsorve água.

^j Resistência à tração: resistência de um corpo de prova em ensaio de tração, expresso pelo valor da tensão máxima.

flexão e impacto foram realizadas. Os resultados obtidos mostraram que o melhor “molhamento” das fibras ocorria com polietileno que apresentava maior fluidez (7 g/10min), melhorando as propriedades mecânicas em relação aos compósitos que eram constituídos pelo polietileno de baixa fluidez (0,15 g/10min).

2.1.5 Compósitos de matriz polimérica e fibras têxteis

Compósitos utilizando rejeitos de fibras têxteis como fase dispersa estão sendo desenvolvidos com o objetivo de reaproveitamento dos resíduos gerados pelas indústrias têxteis, minimizando problemas causados ao meio ambiente, já que o descarte deste resíduo representa um grande desafio ambiental. ^[40]

Bateman e Wu ^[40] desenvolveram materiais compósitos utilizando polietileno de baixa densidade como matriz e resíduos de carpetes à base de fibras de poliamida (PA) e juta como fase dispersa. Nesse estudo, os compósitos foram obtidos por moldagem por compressão à quente e extrusão. Os resultados mostraram que o módulo de elasticidade aumentou com o aumento do teor de resíduo na mistura devido ao aumento de rigidez com a incorporação das fibras, enquanto que o alongamento e a resistência à tração diminuíram. Os autores sugerem que essa diminuição das propriedades ocorre devido à compatibilidade química limitada entre a matriz e as fibras, desta maneira as fibras de carpete agiriam apenas como uma carga de enchimento com baixa transferência de tensões entre a interface matriz-fibra. Neste estudo também foram adicionados aos compósitos cinco tipos diferentes de agentes compatibilizantes com a finalidade de melhorar a adesão interfacial. Todos os compatibilizantes testados eram compostos por polietileno tratado com anidrido maleico. O agente compatibilizante que apresentou os melhores resultados na resistência à tração foi o polietileno graftizado com 1% de anidrido maleico.

2.2 Fibras

Fibra é um termo geral que designa um corpo flexível, de seção transversal reduzida e elevada razão entre o comprimento e o diâmetro (superior a 100). As fibras podem ser orgânicas ou inorgânicas, poliméricas ou não. ^[5]

As fibras industriais, naturais e sintéticas, representam uma vasta proporção do total de polímeros consumidos no mundo; à medida que aumenta a população crescem paralelamente as necessidades básicas de alimentação, vestuário e habitação. Assim, as fibras abastecem um mercado de demanda garantida e de exigências de qualidade crescentes. ^[5]

As fibras podem ser classificadas de três maneiras diferentes, sendo elas: fibras naturais, fibras artificiais e fibras sintéticas. ^[4,5]

As fibras naturais são aquelas oriundas da natureza, sendo que as mais importantes são de origem vegetal ou animal. As fibras naturais se dividem em animais, minerais e vegetais, sendo essas últimas todas de natureza celulósica^k. Como exemplo de fibras naturais tem-se o algodão, lã, seda, linho, juta, asbesto, entre outras. ^[4,5]

As fibras artificiais são produzidas a partir da celulose e as principais matérias-primas utilizadas são o “linter” de algodão e a polpa de madeira. A produção de fibras artificiais praticamente se estagnou, em parte pelo predomínio crescente das fibras sintéticas e em parte porque seu processo produtivo é altamente poluente devido ao uso intensivo da soda cáustica. As principais fibras artificiais de base celulósica são o raiom acetato e o raiom viscose. ^[3]

As fibras sintéticas são produzidas a partir de resinas derivadas do petróleo. Alguns exemplos de fibras sintéticas são: fibras de poliéster, carbono, poliamida, polipropileno, entre outras. ^[5]

^k Celulose: A celulose é encontrada na natureza como fibras altamente organizadas e insolúveis nos solventes comuns.

2.2.1 Fibras têxteis

Todo material passível de ser fiado ou tecido é definido como fibra têxtil ^[41]. As fibras têxteis são convertidas em fios por meio de processos que possibilitam a fiação. Fibras de tipos diferentes podem ser fiadas conjuntamente. Poliéster e algodão, lã e poliamida são algumas combinações possíveis ^[41]. Fibras conjuntas de algodão e acrílico foram objeto de estudo no presente trabalho.

As fibras têxteis classificam-se em naturais e químicas, sendo que as químicas dividem-se em artificiais e sintéticas. As principais fibras sintéticas de interesse têxtil são as fibras de poliéster, polipropileno, poliamida e acrílica ^[4,3,6]. A classificação das fibras têxteis está ilustrada na Figura 4.

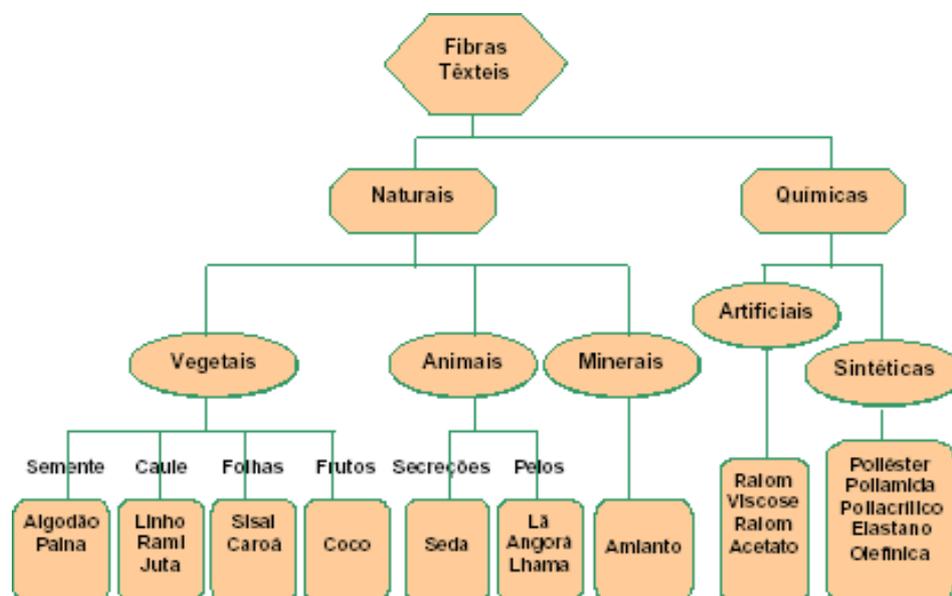


Figura 4 - Classificação das fibras têxteis ^[42]

2.2.1.1 Fibras têxteis de algodão

O algodão é uma fibra branca obtida dos frutos de algumas espécies do gênero *Gossypium*, família *Malvaceae* ^[43], esta fibra constitui uma das principais fibras têxteis de produção, com comercialização e uso em larga escala mundial. No Brasil, é a principal fibra têxtil, tendo suas fontes de produção localizada nas regiões Nordeste, Sul e Centro-Oeste do país ^[44,45]. A fibra de algodão consiste de celulose praticamente pura e pode ser descrita quimicamente como poli(1,4-β-D-anidroglicopirranose). A celulose é um carboidrato com fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é alguns milhares. A estrutura molecular da celulose está ilustrada na Figura 5. ^[46]

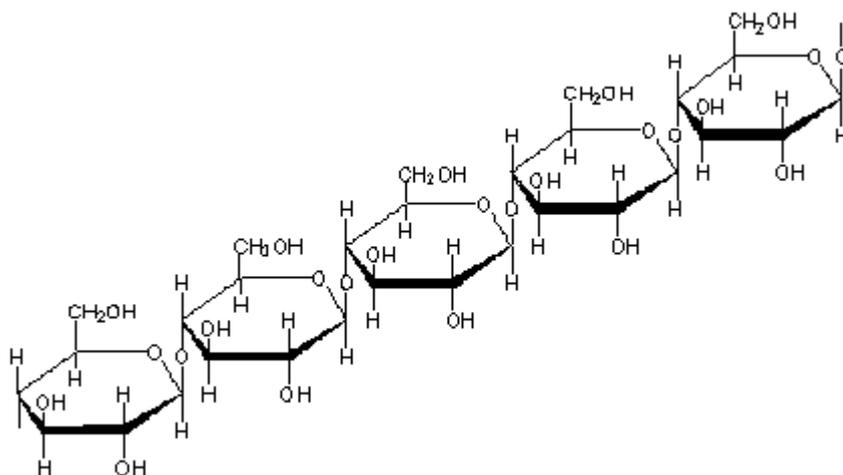


Figura 5 - Estrutura molecular da celulose^[47]

A regularidade da cadeia da celulose e a grande quantidade de ligações entre o hidrogênio e os grupos hidroxilas das cadeias adjacentes fazem com que a celulose seja um material cristalino, insolúvel e infusível. Por isso, não pode ser processada em solução ou no estado fundido. ^[46,48,49]

A fibra de algodão é constituída, aproximadamente, pelos seguintes elementos: 94 % celulose; 1,3 % proteínas; 1,2 % cinzas; 0,9 % substâncias pécnicas; 0,8 % ácidos; 0,6 % cera; 0,3 % açúcares e 0,9 % não dosados. [43]

A fibra de algodão deve ser transformada em fio, para poder ser trabalhada. Depois da coleta, as fibras estão dispostas aleatoriamente. É preciso então cardar o algodão, ou seja, pentear as fibras e colocá-las todas na mesma direção. Esta operação permite também retirar as poeiras e eliminar as fibras demasiadamente curtas. Quando as fibras são cardadas, pode-se então torcê-las para fazer um fio. O algodão está então pronto para ser tecido [50]. O fluxograma para a obtenção das fibras de algodão está ilustrada na Figura 6.

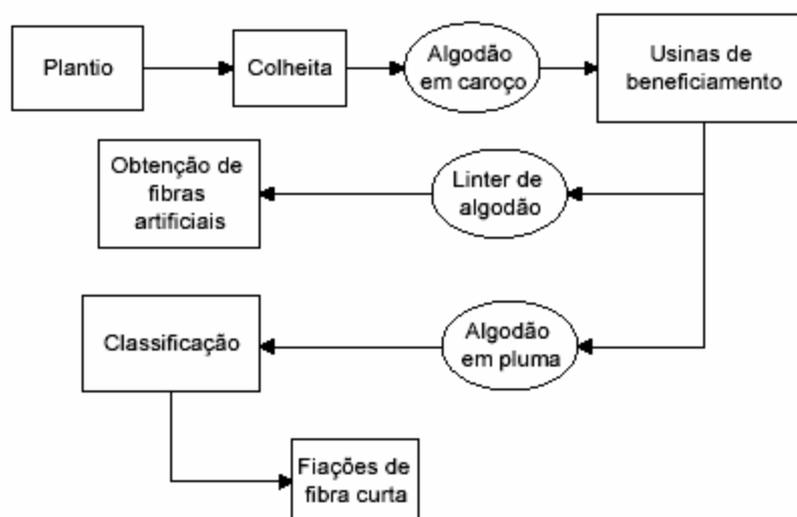


Figura 6 - Fluxograma para a obtenção das fibras de algodão [41]

As usinas de beneficiamento fornecem às indústrias têxteis o algodão em pluma, em fardos prensados pesando ao redor de 200 kg. O processamento desse algodão, até a obtenção de tecidos acabados, compreende quatro etapas principais: a fiação, a tecelagem ou malharia, o alveijamento e/ou tingimento e o acabamento. [45]

A fibra de algodão pode ser utilizada de várias formas, dependendo da aplicação desejada, em contraste com outras fibras têxteis. As principais estão listadas a seguir:

- a) Fios – em linhas de costura e de bordar, fabricação de cordas, barbantes, confecção de ataduras, etc.
- b) Tecidos – tricoline, organdi, cretone, cetim, filó, morim, riscado, atoalhado, cambraia, toalha, brim, lonita, voil, flanela, algodãozinho, talagarça, etc.
- c) Malharia – em camisas, camisetas, cuecas, pijamas, vestido de malha, etc.

O algodão confere aos tecidos características notáveis de maciez, baixa densidade, beleza, adsorvência, frescor, dificilmente imitáveis pelos fios sintéticos. [45]

2.2.1.2 Fibras têxteis acrílicas

A poliacrilonitrila e seus copolímeros¹ têm largo uso na indústria têxtil. Esses polímeros e copolímeros dão origem às fibras acrílicas. O desenvolvimento das fibras acrílicas teve início em 1930 na Alemanha. Em 1950, os Estados Unidos foram os primeiros a produzir comercialmente essas fibras, através da Du Pont (Orlon) e da Monsanto (Acrilan). [48]

A poliacrilonitrila é um polímero produzido pela reação de polimerização por adição^m em lamaⁿ da acrilonitrila, apresentando densidade de 1,18g/cm³, temperatura de transição vítrea (T_g) de 105°C e temperatura de fusão (T_m) de 317°C. As principais propriedades deste polímero são a alta resistência a solventes, alta resistência à tração após estiramento, baixa estabilidade térmica. A principal aplicação deste polímero é na produção de fibras acrílicas

¹ Copolímeros: polímero derivado de mais de uma espécie de monômero.

^m Polimerização por adição: polimerização em que o crescimento da cadeia de polímero se dá pela adição seqüencial de moléculas de monômeros aos terminais de cadeias em crescimento.

ⁿ Polimerização em lama: técnica de polimerização que se inicia como um processo em solução e que, com o processo da reação, ocorre a precipitação do polímero, insolúvel no meio. Esse tipo de polimerização é também conhecido como polimerização com precipitação, polimerização em pó ou ainda polimerização granular.

para a indústria têxtil^[46,48,51]. A estrutura química da poliacrilonitrila que é constituída por átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio está ilustrada na Figura 7.

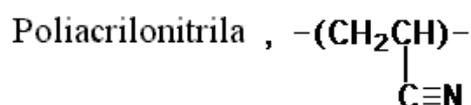
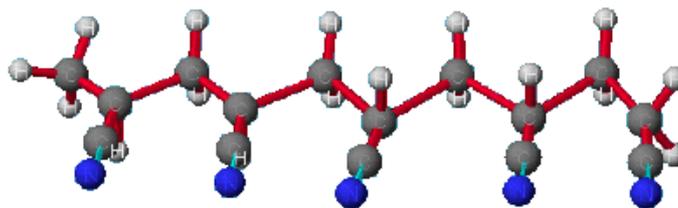


Figura 7 - Estrutura química da poliacrilonitrila ^[51]

A fibra acrílica é um polímero com no mínimo 85% em peso, de poliacrilonitrila. O processo de obtenção das fibras acrílicas a partir da poliacrilonitrila, geralmente é combinada com pequenas quantidades de outros produtos químicos, com o objetivo de tornar a fibra acrílica mais suscetível ao tingimento. Alguns tipos de fibras acrílicas são fiadas a úmido, outras a seco. A maior parte delas, contudo, é utilizada na forma de fibras cortadas. O fluxograma para a obtenção das fibras acrílicas está ilustrado na Figura 8 ^[41]. O polímero acrílico é dissolvido em dimetilformamida (DMF), formando um colóide^o que é filtrado e enviado às feiras. Essas feiras estão imersas em uma solução de DMF e água. Os filamentos que saem das feiras são secos, unidos e frisados formando um cabo. Em seguida, o cabo é cortado por facas em comprimentos referentes ao tipo de fiação de fibras (curtas ou longas), do qual ele constituirá matéria-prima^[41].

^o Colóide: sistema sólido, líquido e gasoso, aparentemente homogêneo, que contém uma fase dispersante e outra dispersa, com partículas de tamanho intermediário entre as de uma solução verdadeira e as de uma suspensão, e que lhe conferem propriedades peculiares de dispersão de luz, passagem através de membranas, etc.

Solubilização da Poliacrilonitrila

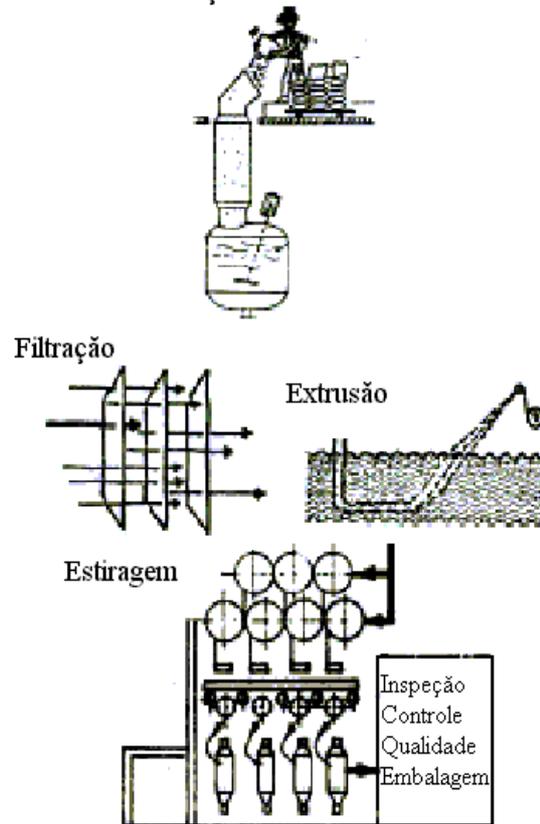


Figura 8 - Fluxograma para a obtenção das fibras acrílicas ^[41]

As fibras acrílicas apresentam forças eletrostáticas que ocorrem entre os dipolos dos grupos nitrilas adjacentes, na mesma molécula polimérica. Isto restringe a rotação da ligação, levando a uma estrutura rígida da cadeia polimérica. Como resultado, as fibras acrílicas apresentam altíssima cristalinidade e alto ponto de fusão e são solúveis somente em poucos solventes, como dimetilformamida, dimetilacetamida, e em soluções aquosas concentradas de sais inorgânicos, como tiocianato de cálcio, perclorato de sódio, e clorato de zinco. As fibras acrílicas não podem ser processadas no estado fundido porque sua temperatura de decomposição é próxima à 250°C, ou seja, estas fibras degradam antes da temperatura de fusão. [46,48,51]

A fibra acrílica, embora sendo a menos consumida dentre as fibras químicas têxteis, ocupa espaço próprio no setor de confeccionados têxteis como o melhor substituto da lã, devido às suas propriedades de bom isolante térmico, baixa densidade, alta resistência à ação dos raios solares (radiação ultra-violeta) e aos agentes químicos, não amassamento e secagem rápida. Essas fibras apresentam larga aplicação na fabricação de artigos de inverno: agasalhos em geral, meias, gorros, cobertores, mantas e tecidos felpudos; além disso, por ser não-alérgica, é muito utilizada na produção desses mesmos artigos para uso infantil [3]. As fibras acrílicas são mais resistentes ao envelhecimento do que o algodão, sendo também produzidas para uso em carpetes. [46]

2.3 Polietileno (PE)

A primeira polimerização de polietileno foi realizada em 27 de março de 1933, pelo pesquisador R. O. Gibson. O experimento foi conduzido utilizando-se benzaldeído e etileno a 170 °C e 1400 atmosferas, obtendo-se polietileno de baixa densidade (LDPE). A produção industrial iniciou-se em 1939 em uma planta industrial com capacidade de 200 toneladas/ano. O mercado consumidor na época era restrito a aplicações militares, em isolamento elétrico de fiação de submarinos e radares durante a Segunda Guerra Mundial. [52]

Os polietilenos apresentam, em sua estrutura química, somente átomos de carbono e hidrogênio, e são os materiais poliméricos mais comumente utilizados pelas indústrias transformadoras de resinas. Existem três grandes famílias de polietilenos: os de baixa, os de média e os de alta densidade^[11]. A configuração do polietileno e seus ângulos de ligação^[19] estão ilustrados na Figura 9. Na Figura 10 estão ilustradas as diferentes estruturas de polietilenos comerciais (polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE)) e polietileno de baixa densidade (LDPE) [5]. Os polietilenos de baixa

densidade são flexíveis e tenazes; os de média e alta são mais resistentes e mais rígidos. Alguns polietilenos apresentam baixa resistência a impactos, enquanto outros são virtualmente inquebráveis. As temperaturas de serviço do polietileno podem variar de -40°C a $+96^{\circ}\text{C}$. De maneira genérica, estes materiais caracterizam-se por sua alta tenacidade^p, excelente resistência química, baixo coeficiente de atrito^q, adsorção de umidade praticamente nula, facilidade de processamento, além de apresentarem baixo custo em relação aos demais tipos de polímeros. [5,11,53]

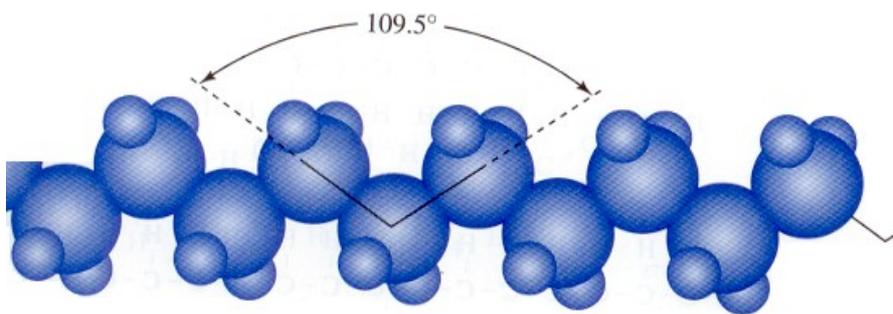


Figura 9 – Configuração do Polietileno [19]

^p Tenacidade: quantidade de energia absorvida pelo material ao sofrer fratura. A tenacidade é dada pela área total sob a curva de tensão *versus* deformação de um material.

^q Coeficiente de fricção: tensor que relaciona a força de fricção (força de atrito), que se opõe ao movimento de uma partícula em um fluido viscoso, com a velocidade desta partícula em relação ao fluido. O coeficiente de fricção é também denominado coeficiente de atrito.

10 -
Estruturas

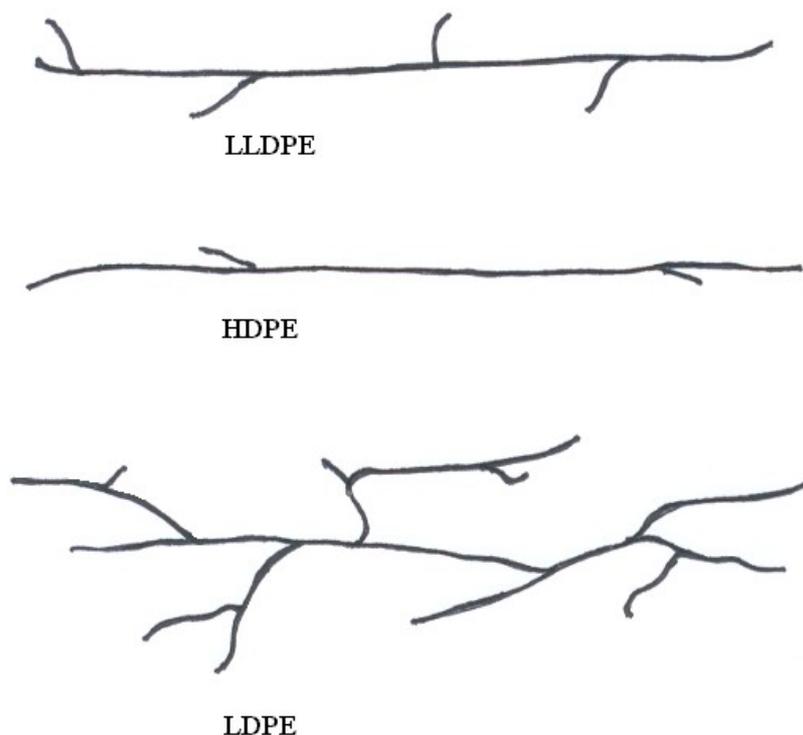


Figura
dos

polietilenos comerciais - polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE) [5]

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) normatizou a classificação do polietileno, segundo a sua densidade [54], em três classes ou tipos conforme apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação dos diversos tipos de polietileno normatizados segundo ASTM 1248 [54]

Tipo	Densidade g/cm ³
I – Baixa Densidade	0,910 a 0,925
II – Média Densidade	0,926 a 0,940
III – Alta Densidade	0,941 a 0,959

As propriedades básicas do polietileno, sem a atuação de aditivos, são determinadas pela sua estrutura molecular (Figura 10). As principais variáveis são:

- grau de cristalinidade do polímero;

- massa molar ponderal média (M_w)^r e massa molar numérica média (M_n)^s;
- distribuição da massa molar.

A ramificação das cadeias curtas tem efeito predominante sobre o grau de cristalinidade e por conseqüência sobre a densidade dos polietilenos. As propriedades dependentes da cristalinidade, tais como a rigidez, a resistência ao rasgamento, a dureza, a resistência química e o limite da deformação (em tração), crescem com o aumento da densidade ou diminuição das ramificações das cadeias curtas do polímero. Entretanto, a permeabilidade aos líquidos e gases e a resistência à flexão diminuem nas mesmas condições.^[52]

Os polietilenos, devido à versatilidade de tipos que possibilitam diferentes propriedades, podem ser aplicados em vários setores da indústria, sendo muito empregados na fabricação de filmes para a produção de toalhas, cortinas, invólucros, embalagens, entre outros. Outras aplicações consistem em, baldes, canos plásticos, brinquedos infantis, isolamento de fios elétricos, peças automobilísticas, e outros.^[5,11,53]

2.3.1 Polietileno de alta densidade (HDPE)

O polietileno de alta densidade é produzido através da reação de polimerização do eteno, a baixa pressão, por dois métodos distintos. O método Ziegler-Natta utiliza catalisador a base de haletos de titânio, ésteres de titânio e alquil-alumínio. O método Philips utiliza catalisador a base de óxido de cromo. No método Ziegler a pressão de trabalho pode variar de 1 a 50 atm e a temperatura pode variar de 20 a 150°C. No método Philips a pressão utilizada varia de 30

^r Massa molar mássica média (M_w): massa molar média obtida por meio de técnicas experimentais que consideram o número de partículas e a sua massa respectiva. A massa molar mássica média é também denominada massa molecular relativa mássica média ou peso molecular ponderal médio.

^s Massa molar numérica média (M_n): massa molar média obtida por meio de técnicas experimentais, que consideram o número de partículas em solução. A massa molar numérica média é também denominada massa molecular relativa numérica média ou peso molecular numérico médio.

a 40 atm e a temperatura varia de 85 a 180°C. As moléculas do etileno, sob estas condições de operação, são polimerizadas anionicamente, gerando predominantemente macromoléculas lineares. O baixo grau de ramificação do HDPE permite um melhor empacotamento das moléculas e, como consequência, um alto grau de cristalinidade (60 a 80 %) e densidade maior (0,942 a 0,965 g/cm³). [20]

A rigidez e a resistência à tração destas resinas são consideravelmente maiores do que as correspondentes aos tipos de baixa e média densidades. A resistência a impactos é ligeiramente menor, como seria de se esperar em materiais rígidos, mas, mesmo assim, são altos os valores em comparação com outros termoplásticos, especialmente em baixas temperaturas. [11]

As aplicações vão desde filmes até grandes recipientes industriais. Por meio de processamento por sopro, são produzidos artefatos para o mercado de embalagens, para o empacotamento de leite, sucos de frutas, água e produtos líquidos industriais. Outras utilizações importantes estão em produtos moldados por injeção e extrusão, tais como: garrafas industriais, recipientes para alimentos, caixas para transporte; tubos extrusados para distribuição de água e gás, isolamentos de fios e caixas de estrutura de espuma. Resinas de HDPE também são usadas no processo de moldagem rotacional para a fabricação de produtos de grande porte e com formas complexas, tais como: tanque para combustíveis, recipientes para materiais descartáveis, reboques, tanques de armazenamento para a agricultura, entre outros. [11]

2.4 Agente compatibilizante em misturas imiscíveis

Uma das técnicas utilizadas para aumentar a compatibilidade entre os elementos matricial e estrutural de um compósito é a utilização de um agente compatibilizante no tratamento do componente estrutural. Por exemplo, fibras de vidro são tratadas usualmente com silanos, para melhorar a compatibilização às matrizes de poliéster ou de resina epoxídica. Pode-se considerar os compósitos dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis, já que são materiais heterogêneos e multifásicos. [55]

A compatibilidade entre os componentes de misturas poliméricas imiscíveis é de grande importância para o desempenho da mistura. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca; é o local onde ocorre a falha do material. [55]

A compatibilização de misturas poliméricas imiscíveis resulta de um processo de modificação da situação interfacial dos componentes a fim de se obter sinergia máxima. Do ponto de vista tecnológico, a compatibilização de uma mistura polimérica pode ser definida como o resultado de um processo ou técnica para melhorar as propriedades finais da mistura. [55]

Quando as misturas são imiscíveis, as propriedades mecânicas estão relacionadas intimamente à morfologia de fases da mistura, ou seja, podem ser atribuídas às dimensões dos domínios de cada componente, ao grau de dispersão das fases e à adesão interfacial. [52]

Dentre os métodos mais importantes para se obter compatibilização em misturas poliméricas, destacam-se:

- adição de um polímero não reativo à mistura, copolímero em bloco^t ou enxertado^u, capaz de interagir com ambas as fases do sistema heterogêneo, aumentando a interação interfacial (Figura 11);

^t Copolímero em bloco: polímero em bloco derivado de mais de uma espécie de monômero.

^u Copolímero graftizado: polímero graftizado derivado de mais de uma espécie de monômero. Esse tipo de copolímero é também denominado copolímero enxertado.

- adição de um polímero reativo capaz de promover interações específicas, covalente ou iônica, entre as fases. [52]

Do ponto de vista comercial, compatibilização é o processo de conversão de uma mistura polimérica multifásica em um produto comercial útil. Como consequência do processo de compatibilização, a mistura deve apresentar:

- uma morfologia de fases estável a processamentos posteriores;
- uma morfologia que irá melhorar as propriedades do produto final;
- uma interação entre as fases que irá garantir a transferência de tensão entre as fases poliméricas. [52]

Para se conseguir uma morfologia adequada a partir de misturas imiscíveis, isto é, para se obter uma boa dispersão e distribuição final de um componente em outro da mistura, vários métodos têm sido desenvolvidos buscando redução da energia interfacial, redução da taxa de coalescência^v das fases poliméricas e melhoramento da adesão interfacial. Entre os métodos mais utilizados para conseguir a compatibilização entre os dois polímeros imiscíveis destaca-se o uso de polímeros funcionalizados, também chamados de agentes compatibilizantes. [52]

De forma resumida, o papel do agente compatibilizante é reduzir a energia interfacial e a taxa de coalescência das fases poliméricas, melhorando a adesão entre as fases poliméricas. Esses são requisitos básicos para o refinamento e estabilização da morfologia de fases e melhoria das propriedades físico-mecânicas de misturas poliméricas. A localização preferencial do agente compatibilizante na interface é o desafio do processo de compatibilização de misturas poliméricas e depende da massa molar, da estrutura química e da interação dos polímeros compatibilizantes com os polímeros constituintes da mistura. [55]

^v Coalescência: qualidade de coalescente, aderência, junção, soldadura de partes que se acham separadas.

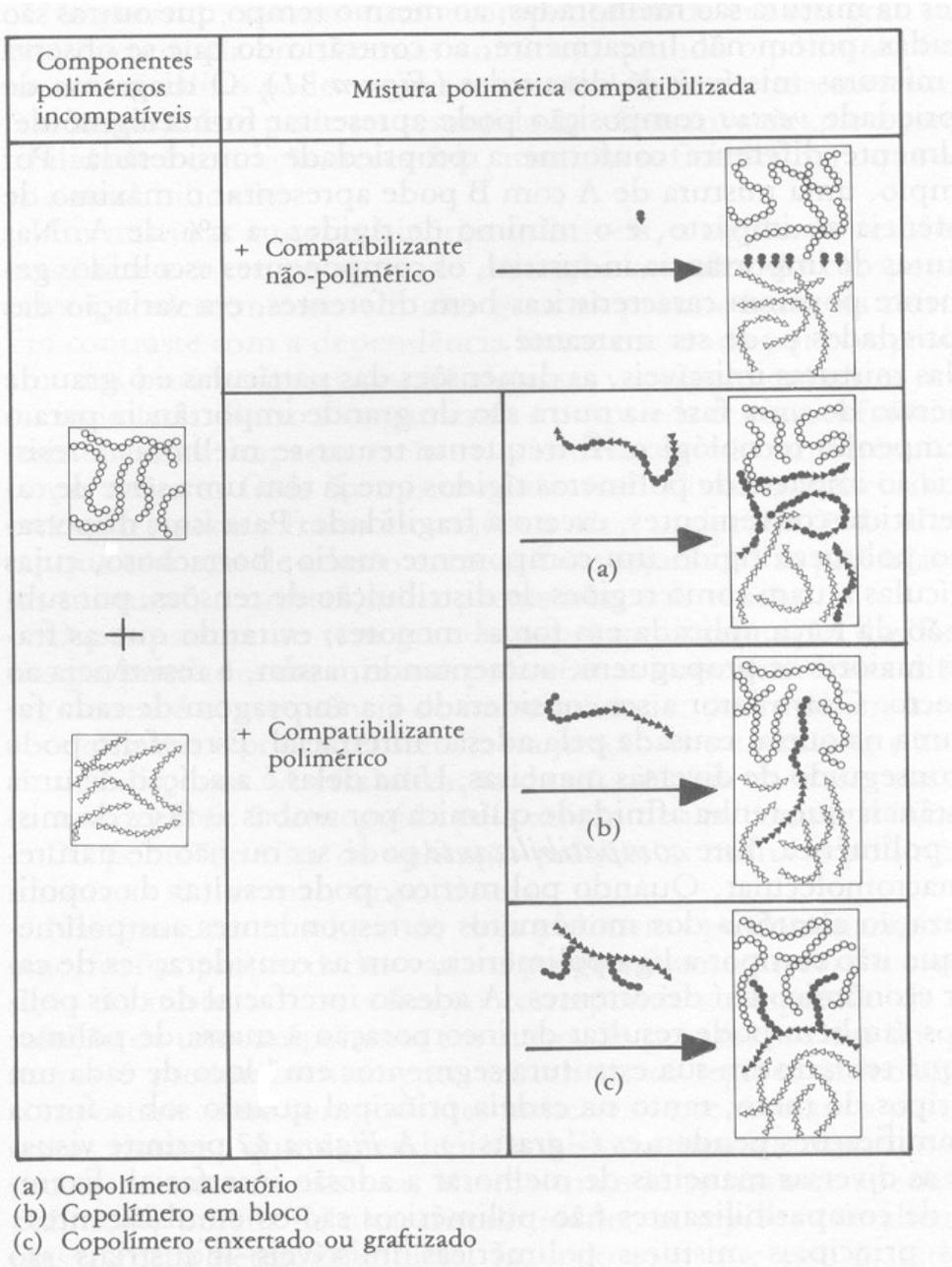


Figura 11 – Representação gráfica da compatibilização interfacial em nível molecular [55]

2.5 Agente compatibilizante em compósitos

A utilização de fibras baseadas em celulose tem ganhado importância significativa na produção de compósitos para aplicações na indústria automotiva, na indústria de embalagens e aplicações que requerem baixa resistência. [33,38]

A desvantagem da utilização de fibras naturais como reforço em compósitos é a falta de adesão interfacial entre a matriz e a fibra, o que resulta em produtos finais com propriedades mecânicas pobres. Para o desenvolvimento de compósitos com boas propriedades, é necessário diminuir o grau de hidrofília^w das fibras por meio do uso de um compatibilizante ou de modificação química, tais como, acetilação^x e graftização. [36,37]

Outra maneira efetiva para promover a interação entre a fibra e a matriz é o uso de compatibilizantes, que normalmente são copolímeros graftizados obtidos através da reação de uma matriz polimérica com anidrido maleico (MA). Esses reagentes são compatíveis com a matriz polimérica e podem reagir com os grupos hidroxila da fibra através de ligações covalentes. [33]

Ambos os métodos, modificação de fibras e uso de compatibilizantes, promovem a transferência do esforço mecânico entre os dois componentes, melhorando as propriedades mecânicas e físicas na produção de compósitos. [33]

O uso de pequenas quantidades de agentes compatibilizantes durante o processamento de misturas poliméricas, ou compósitos, pode melhorar o desempenho do material resultante. Esta melhoria ocorre devido a uma redução na tensão interfacial e ao aumento da adesão entre as fases, o que permite maior eficiência na transferência de tensões entre os domínios poliméricos ou através da interface matriz-fibra. [40]

^w Hidrofília: qualidade do que é hidrófilo. Hidrófilo: que gosta de água

^x Acetilação: processo ou efeito de acetilar, introduzir o radical acetila.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os procedimentos experimentais para a obtenção dos compósitos e os métodos utilizados para a caracterização das propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas dos mesmos. Todo o trabalho experimental e de caracterização foi realizado no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (UCS), com exceção das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e das análises termo dinâmico-mecânicas (DMA). As análises de MEV foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e na empresa Frastle S/A, e as análises de DMA foram realizadas na UFRGS.

3.1 Lista de materiais e equipamentos usados para a realização deste trabalho

- polietileno de alta densidade, marca HC 7260 LS, fornecido pela Ipiranga Petroquímica;
- resíduo de composição $50\pm 3\%$ algodão e $50\pm 3\%$ poliácridonitrila, fornecido pela Malharia Stumpf Ltda (Caxias do Sul);
- aditivo compatibilizante *Surlyn 2601*®, fornecido pela Du Pont Co;
- aditivo compatibilizante *Polybond 1009*®, fornecido pela Crompton Co;
- aditivo compatibilizante *Polybond 3009*®, fornecido pela Crompton Co;
- equipamento do tipo desfibrador, marca M. H. Equipamentos Ltda, UCS;
- misturador do tipo Drais, marca M. H. Equipamentos Ltda, UCS;
- prensa marca Schulz, modelo PHS 15 T, UCS;
- balança termoanalítica, Shimadzu, modelo TGA-50, UCS;
- equipamento para análises de DSC, Shimadzu, modelo DSC-50;
- equipamento para análise de DMA, modelo 2980 da TA Instruments, UFRGS;

- equipamento de ensaios universais da fabricante EMIC, modelo DL 3000, UCS;
- máquina de ensaios da CEAST, modelo 6545/000, UCS;
- máquina de abrasão da *Veb Thüringer Industriewerk Rauestein*, modelo AGPi, UCS;
- plastômetro de extrusão, marca Kayness com capilar L/D 4, UCS;
- microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM-5800, UFRGS e Fras-le S/A.

3.2 Materiais, especificação e origem

3.2.1 Matriz - Polietileno de alta densidade (HDPE)

O polímero escolhido para ser utilizado como a matriz do compósito desenvolvido neste trabalho foi o HDPE (Figura 12), tipo HC 7260 LS para injeção, aditivado contra a radiação ultravioleta, fornecido pela Ipiranga Petroquímica. As propriedades dessa resina são apresentadas na Tabela 2. ^[56]

Tabela 2 - Características do polietileno de alta densidade (HC 7260 LS) ^[56]

Propriedades	Norma	Unidade	Valor
Densidade	ASTM D 792 - 98	g/cm ³	0,95
Índice de fluidez (190°C / 2,16kgf)	ASTM D 1238 - 00	g/10 min	8,0
Tensão no escoamento (em placa)	ASTM D 638 - 97	MPa	30
Alongamento no escoamento (em placa)	ASTM D 638 - 97	%	6,6
Módulo de flexão secante a 2% (em placa)	ASTM D 790 - 02	MPa	105
Dureza Shore D/15	ASTM D 2240 - 95	-	64
Resistência ao impacto IZOD a 23°C	ASTM D 256 - 97	J/m	35
Temperatura de deflexão sob carga a 455 kPa	ASTM D 648 - 97	°C	76
Temperatura de amolecimento VICAT a 9,8 N	ASTM D 1525 - 97	°C	126



Figura 12 – Aspecto do polietileno de alta densidade (HC 7260 LS)

3.2.2 Resíduo da indústria têxtil

Através do levantamento dos principais tipos de resíduos gerados pelas indústrias têxteis e malharias da região nordeste do Rio Grande do Sul citados anteriormente, foi constatado que cerca de 80% das fibras utilizadas nesta região são de algodão e acrílico (poliacrilonitrila) e que grande parte dos resíduos gerados pela utilização dessas fibras são doados ou depositados em aterros contribuindo para a poluição do meio ambiente. Após este levantamento foi escolhido o resíduo de composição $(50\pm 3)\%$ poliacrilonitrila e $(50\pm 3)\%$ algodão para ser estudado no presente trabalho (Figura 13). O resíduo foi doado pela Malharia Stumpf Ltda (Caxias do Sul), sendo escolhidos somente os de coloração branca e rosa na tentativa de imitar um mármore, conferindo um aspecto visual agradável. A justificativa para a utilização deste resíduo se dá pelo fato de o algodão ser a fibra natural mais utilizada no mundo, e a fibra acrílica ser amplamente utilizada em regiões frias como substituto da lã, devido ao seu baixo preço e às suas propriedades, semelhantes a da lã natural. Na Tabela 3 estão ilustradas algumas características das fibras que compõem o resíduo têxtil.^[57]

Tabela 3 – Propriedades das fibras que compõem o resíduo têxtil ^[57]

Composição	(50±3)%(algodão) e (50± 3)% (poliacrilonitrila)
Resistência mínima (N)	4,22
Alongamento na ruptura mínimo (%)	5,0
Título ^a (Nm)	² /29 a ² /32



Figura 13 – Aspecto do resíduo têxtil

3.2.3 Aditivos utilizados como agente compatibilizante

Os aditivos compatibilizantes escolhidos para fazerem parte deste estudo foram: *Surlym 2601*®, que é um ionômero do copolímero etileno ácido metacrílico neutralizado com sódio, fornecido pela Du Pont Co.; *Polybond 1009*®, que é um composto à base de HDPE graftizado com ácido acrílico, fornecido pela Crompton Co.; e o *Polybond 3009*®, que é um composto de HDPE graftizado com anidrido maleico, recomendado para compósitos de fibras

^a Título: relação entre a massa e o comprimento do fio, ou seja, título = ²/29 Nm, significa que 29 metros do fio pesam 2 gramas

de polímeros polares com HDPE, produzido pela Crompton Co. As características desses aditivos são apresentados nas Tabelas 4a , 4b e 4c.

Tabela 4a- Características do *Surlym 2601*®

Propriedades	Valores Típicos	Método
Tipo do íon	sódio	-
Índice de fluidez (190°C/2,16kgf)	1,4 g/10 min	ASTM D 1238
Ponto de amolecimento VICAT	71 °C	ASTM D 1525
Ponto de fusão	87°C	ASTM D3418(DSC)

Tabela 4b- Características do *Polybond 1009*®^[58]

Propriedades	Valores Típicos	Método
Forma física	Pellets	-
Índice de fluidez (190°C/2,16kgf)	6 g/10 min	ASTM D 1238
Densidade à 23°C	0,95 g/cm ³	ASTM D720
Quantidade de ácido acrílico	6,0 % em peso	-
Ponto de fusão	127°C	(DSC)

Tabela 4c- Características do *Polybond 3009*®^[58]

Propriedades	Valores Típicos	Método
Forma física	Pellets	-
Índice de fluidez (190°C/2,16kgf)	5 g/10 min	ASTM D 1238
Densidade à 23°C	0,95 g/cm ³	ASTM D720
Quantidade de anidrido maleico	1,0 % em peso	-
Ponto de fusão	127°C	(DSC)

3.3 Preparação do resíduo têxtil para a elaboração dos compósitos

O resíduo têxtil foi doado em forma de rebarbas e, para aumentar a área superficial, facilitando sua incorporação ao HDPE, esse resíduo foi desfibrado durante oito minutos, em equipamento do tipo desfibrador de alta velocidade marca M. H. Equipamentos Ltda (misturador para plástico nº 1486), mostrado na Figura 14. O resíduo após o processamento no desfibrador está ilustrado na Figura 15.



Figura 14 - Desfibrador utilizado para processar o resíduo têxtil



Figura 15 – Aspecto do resíduo têxtil desfibrado

3.4 Estudo Preliminar - Elaboração das misturas de HDPE com o resíduo têxtil para a escolha do agente compatibilizante

Um estudo preliminar foi realizado para a escolha do agente compatibilizante mais adequado para a utilização nos compósitos a serem desenvolvidos com variação do teor de resíduo têxtil. Para isso, foram testados três tipos de agentes compatibilizantes, cuja eficácia foi avaliada através da determinação dos valores de resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto IZOD.

Os agentes compatibilizantes utilizados foram *Polybond 1009*®, composto à base de HDPE graftizado com ácido acrílico, *Surlyn 2601*®, sal de sódio do copolímero etileno/ácido metacrílico e o *Polybond 3009*®, composto à base de HDPE graftizado com anidrido maleico.

A metodologia experimental seguiu as seguintes etapas:

a) confecção das misturas polímero-resíduo têxtil utilizando diferentes tipos de agentes compatibilizantes.

As composições investigadas foram as seguintes:

Amostra 1 – HDPE;

Amostra 2 – 90% HDPE/10% resíduo têxtil;

Amostra 3 – 90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr (partes por cem de resina) *Surlyn 2601*®;

Amostra 4 – 90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr *Polybond 3009*®;

Amostra 5 – 90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr *Polybond 1009*®.

O procedimento de mistura e obtenção dos corpos de prova foi o seguinte: as amostras de resíduo têxtil compostas por 50% de algodão e 50% de fibra acrílica foram processadas durante 8 minutos em um equipamento, do tipo desfibrador, marca Seibt AS30/500 (Figura

14), com o objetivo de desfibrar as fibras e, conseqüentemente, facilitar a mistura com a matriz polimérica. As misturas de HDPE com o resíduo têxtil, nas proporções testadas, foram preparadas em misturador de alta velocidade, do tipo Drais, marca M.H. Equipamentos Ltda. (Figura 16), por aproximadamente 1 minuto.

O tempo de processamento foi definido através de testes, durante 2 meses, onde foram processadas várias misturas afim de obtermos compósitos com o resíduo têxtil sem aspecto e odor de material degradado.

O equipamento do tipo Drais funciona com duas velocidades de rotação, a primeira (velocidade 1) corresponde a fase de pré mistura e sua velocidade é 2.506 rpm, já a segunda (velocidade 2), é a fase de homogeneização e sua velocidade é 5.145 rpm.

A mudança da primeira para a segunda velocidade foi definida através da amperagem do equipamento. Os compósitos foram inicialmente processados na velocidade 1, para a obtenção da pré-mistura; quando a amperagem do equipamento do tipo Drais estabilizava entre 10 e 15A o processamento passava a ser realizado na segunda velocidade. Considerou-se o tempo final da mistura quando o equipamento atingiu 30 A na segunda velocidade.

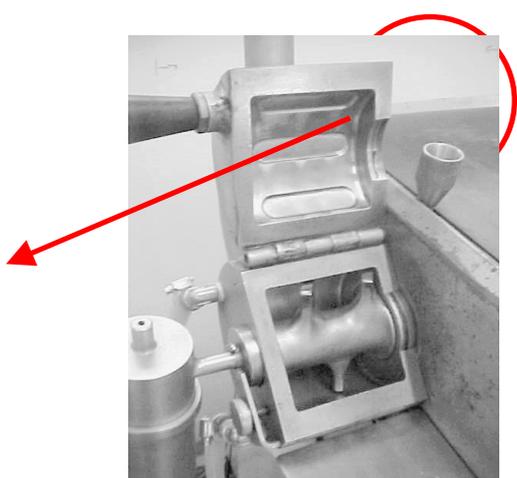


Figura 16 - Misturador do tipo Drais

A partir do material processado foram obtidas chapas de 16,5 cm x 14,0 cm, com 3 mm de espessura, por meio de moldagem por compressão, durante cinco minutos a 5,94 MPa e 150°C. A partir das chapas obtidas, foram usinados corpos de prova para ensaios de tração, flexão e impacto segundo métodos ASTM D638 ^[59], ASTM D790 ^[60] e ASTM D256 ^[61], respectivamente.

Os ensaios mecânicos de resistência à tração e flexão foram realizados em máquina de ensaios universais, marca EMIC, modelo DL 2000, e os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento marca Ceast, modelo Resil 25, utilizando pêndulo de 4 J, segundo os métodos ASTM D 638 ^[59], ASTM D 790 ^[60] e ASTM D 256^[61], respectivamente. Os ensaios foram realizados a 23°C e 50% de umidade relativa do ar e os corpos de prova foram condicionados segundo método ASTM D 618 ^[62]. Para a análise de resistência à tração foram ensaiados 10 corpos de prova de cada amostra, para a flexão foram sete e para os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram ensaiados 6 corpos de prova. Através da análise dos resultados dos ensaios de resistência à tração, flexão e impacto IZOD foi observado que os melhores resultados foram obtidos com o agente compatibilizante *Polybond 3009*®, por este motivo, utilizou-se este aditivo na confecção das misturas elaboradas com variação do teor de resíduo.

- b) misturas polímero-resíduo têxtil utilizando diferentes teores do agente compatibilizante

Este procedimento teve como objetivo a determinação do teor ótimo de compatibilizante no desempenho mecânico dos compósitos.

Considerando os resultados obtidos com 5 phr de agente compatibilizante *Polybond 3009*[®], foi realizado um estudo sobre o efeito de outros teores como 3 e 7 phr, nas propriedades dos compósitos. Para esse fim, foram elaboradas novas misturas polímero-resíduo têxtil, fixando o teor de resíduo em 10% em peso.

As composições elaboradas foram as seguintes:

Amostra 6 - 90% HDPE/10% resíduo têxtil/3phr *Polybond 3009*[®];

Amostra 7 - 90% HDPE/10% resíduo têxtil/7phr *Polybond 3009*[®].

3.5 Elaboração das misturas de HDPE com o resíduo têxtil

A resina de HDPE foi misturada com teores de 0, 10, 20, 30, 40 e 50% de resíduo têxtil, tendo massa total 65 gramas. Estas composições estão identificadas nesta dissertação pela letra A. Para melhorar a dispersão e distribuição das fibras na matriz, foram adicionados 5 phr de agente compatibilizante *Polybond 3009*[®]. Estes últimos compósitos estão identificados nesta dissertação pela letra B. As proporções testadas foram processadas em duas velocidades: pré-mistura (velocidade 1 – 2.506 rpm) e fusão e homogeneização da mistura (velocidade 2 - 5.145 rpm) em equipamento misturador do tipo Drais (Figura 16). Os tempos e as temperaturas das misturas após processamento estão apresentados na Tabela 5. Com o aumento do teor de resíduo, foi necessário aumentar o tempo de processamento no

Drais na velocidade 1 e diminuir na velocidade 2 para minimizar possíveis efeitos da degradação do resíduo têxtil, mantendo um intervalo de tempo máximo de 50 segundos.

O procedimento usado para definir o tempo total de processamento da mistura no equipamento do tipo Drais foi o mesmo citado anteriormente, considerando a amperagem medida no equipamento.

Tabela 5 - Valores médios das condições de processamento e da temperatura final no processamento das misturas

Amostra	Teor de resíduo (%)	Tempo de processamento na velocidade 1 (s)	Tempo de processamento na velocidade 2 (s)	Tempo de processamento total (s)	Temperatura da mistura após processamento (°C)
A1	0	10	30	40	160
A2	10	10	40	50	147
A3	20	15	35	50	152
A4	30	15	35	50	133
A5	40	25	15	40	136
A6	50	30	15	45	155
B1	0	10	30	40	150
B2	10	10	40	50	147
B3	20	15	35	50	136

B4	30	20	30	50	144
B5	40	30	15	45	150
B6	50	20	15	45	140

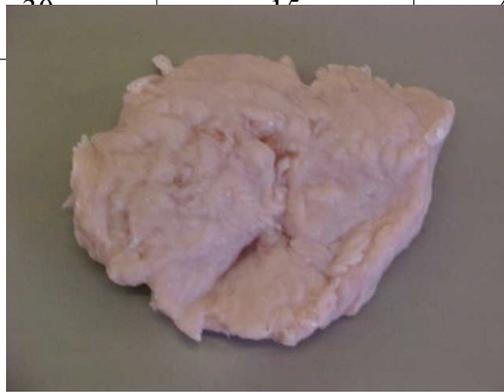


Figura 17 – Aspecto do compósito após processamento no Drais

A partir do material processado (Figura 17) foram obtidas, através de moldagem por compressão em prensa com aquecimento (Figura 18 – imagem à esquerda), chapas de 16,5 cm de comprimento por 14,0 cm de largura e 3 mm de espessura. As amostras foram prensadas durante cinco minutos em uma prensa marca Schulz modelo PHS 15 T, à 150°C com uma pressão de 5,94 MPa. Foram feitas degasagens nos dois e quatro minutos iniciais, para garantir boa compactação da mistura e evitar o aparecimento de bolhas de ar. As chapas moldadas foram transferidas para uma prensa que opera (Figura 18 – imagem à direita) à temperatura ambiente, e durante dez minutos foram submetidas a uma pressão de 2,23 MPa para evitar empenamentos.



Figura 18 – Prensa com aquecimento (lado esquerdo) e prensa sem aquecimento (lado direito)

3.6 Preparação dos corpos de prova

3.6.1 Usinagem dos corpos de prova

A partir das chapas prensadas foram cortados os corpos de prova, por meio de usinagem, com dimensão segundo normas ASTM D 638 ^[59] (tração), ASTM D 790 ^[60] (flexão) e ASTM D 256 ^[61] (impacto IZOD). Os corpos de prova dos ensaios de impacto foram entalhados em forma de “V”, conforme as dimensões exigidas pela norma de ensaio de impacto IZOD.

3.6.2 Condicionamento dos corpos de prova

Previamente às análises, os corpos de prova foram expostos às condições padrão, ou seja, temperatura de 23°C e umidade relativa de 50% durante 48 horas, conforme método ASTM D 618. ^[62]

3.7 Técnicas termoanalíticas

Técnicas termoanalíticas foram utilizadas para a análise das temperaturas de degradação (TGA), das temperaturas de fusão e porcentagem de cristalinidade (DSC). A

temperatura de transição vítrea e os módulos de perda e armazenamento foram determinados por análise termo dinâmico-mecânica (DMA).

3.7.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo que envolve a medida de variação contínua de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) [63]. Essa técnica é utilizada para a determinação das temperaturas de degradação dos componentes do material.

Neste trabalho, a perda de massa dos compósitos em função do aumento da temperatura foi determinada usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, para o intervalo de temperatura de 23 até 800°C. A massa das amostras avaliadas foi de cerca de 10 mg, e as medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min. Foi usada uma balança termoanalítica da Shimadzu, modelo TGA 50 (Figura 19).

Foram analisados; o resíduo e seus componentes, o HDPE, o Polybond 3009® e todos os compósitos desenvolvidos.

As temperaturas de degradação dos materiais analisados foram determinadas como sendo correspondentes aos valores máximos dos picos obtidos na primeira derivada.



Figura 19 – Balança termoanalítica, Shimadzu, modelo TGA-50

3.7.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base da técnica conhecida como calorimetria diferencial de varredura. ^[63]

A técnica de DSC pode ser utilizada para a determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m) dos materiais. Essas temperaturas de transição podem ser observadas num termograma de DSC através da mudança da linha base, como está ilustrado na Figura 20.

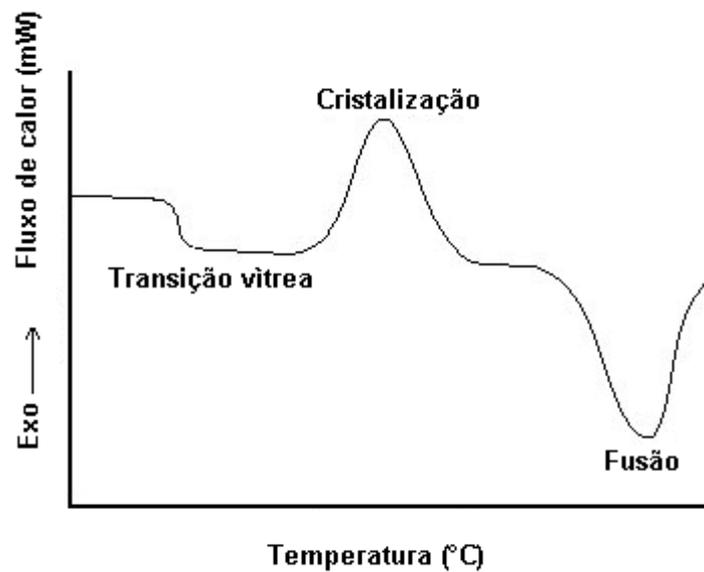


Figura 20 – Exemplo de um termograma de DSC

Neste trabalho foram analisados; o resíduo e seus componentes, o HDPE, o Polybond 3009® e todos os compósitos desenvolvidos. As análises foram realizadas em equipamento da Shimadzu, modelo DSC 50 (Figura 21). A massa de amostra utilizada foi de (10 ± 1) mg e a taxa de aquecimento e resfriamento utilizada durante a análise foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Foram feitas isotermas de 10 minutos entre cada ciclo de aquecimento-resfriamento-aquecimento, com variação de temperatura de -100 a 250°C . O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio com fluxo de $50 \text{ ml}/\text{min}$.



Figura 21 - Equipamento para análises de DSC, Shimadzu, modelo DSC-50

As temperaturas de fusão e cristalização dos materiais analisados corresponderam aos valores máximos dos picos relativos às respectivas transições térmicas dos termogramas de DSC. O percentual de cristalinidade (X_c) do HDPE e da matriz de cada compósito desenvolvido foi determinada através da equação 1, sendo:

Equação 1: $X_c = 100 \cdot (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ)$, onde:

ΔH_f é o calor de fusão da amostra, obtido pela integração da área do pico de fusão abaixo da linha base;

ΔH_f° é o calor de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino.

Neste trabalho foi utilizado, para o HDPE 100% cristalino, o valor de 293 Jg^{-1} ^[64]. A Tabela 6 apresenta dados de fusão e cristalinidade dos polietilenos.^[64]

Tabela 6 - Características dos polietilenos^[64]

Polímero	Abreviatura	Faixas de temperaturas de fusão (°C)	ΔH_f° (J/g)	Faixas de Cristalinidade (%)
Polietileno de baixa densidade	LDPE	83 - 105	140	40 - 68
		105 - 120	140	45 - 75
		120 - 130	140	65 - 85
Polietileno de alta densidade	HDPE	≥ 130 141*	218 - 310 293*	75 - 95

(*) Valor mais frequentemente mencionado na literatura

3.7.3 Análise termo dinâmico-mecânica (DMA)

A análise termo dinâmico-mecânica (DMA) é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a contribuição elástica e a viscosa. O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação, G' , é denominado de módulo de armazenamento. E o módulo oriundo da componente de tensão resposta 90° fora de fase com a deformação, G'' , é denominado módulo de perda. Assim, um material viscoelástico será caracterizado por dois valores de módulo, o G' e o G'' .

O ensaio termo dinâmico-mecânico mede a resposta de um material a uma deformação senoidal ou a outro tipo de tensão periódica. Este tipo de teste permite a determinação dos fenômenos associados a processos de relaxação e transição de fase, que são essenciais em processamento e na previsão de propriedades dos materiais durante o uso.^[63]

O equipamento modelo 2980 da TA *Instruments* (Figura 22) foi utilizado no ensaio de DMA. Para a obtenção dos módulos de perda e de armazenamento e a tangente de δ , as amostras foram submetidas a esforços de flexão, visando a aplicação dos compósitos desenvolvidos em tampos de mesa. Os corpos de prova com dimensões de 17 X 12,5 X 3 mm foram ensaiadas num intervalo de temperatura de -120°C até 110°C , com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. A frequência utilizada no ensaio foi de 1 Hz.

A tangente de delta ($\tan \delta$) é a relação entre o módulo de perda ou viscoso (G'') e o módulo de armazenamento ou elástico (G') conforme a equação 2:

$$\text{Equação 2: } \tan \delta = G''/G'$$



Figura 22 – Equipamento para ensaios de análise de DMA modelo 2980 da TA *Instruments*

3.8 Ensaio mecânicos normalizados

Os ensaios mecânicos realizados seguiram total ou parcialmente os procedimentos indicados em normas internacionais. Para a aplicação em tampos de madeira, as principais propriedades mecânicas a serem avaliadas são: resistência à flexão, impacto e abrasão. Porém a resistência à tração, também foi avaliada.

Se uma carga é estática ou se ela se altera de uma maneira relativamente lenta ao longo do tempo e é aplicada uniformemente sobre uma seção reta ou superfície de um membro, o comportamento mecânico pode ser verificado mediante um simples ensaio de tensão-deformação. ^[19]

3.8.1 Resistência à tração

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns é executado sob tração. O ensaio de tração pode ser usado para avaliar diversas propriedades mecânicas dos materiais que são importantes em projetos. Uma amostra é deformada, geralmente até a sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente que é aplicada uniaxialmente ao longo do eixo mais comprido de um corpo de prova.

Os ensaios para a determinação da resistência à tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638-99 ^[59] em equipamento de ensaios universais da fabricante EMIC, modelo EMIC DL 3000 (Figura 23), com capacidade de até 30 kN. A velocidade aplicada durante o ensaio foi de 50 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 20 kN. Os corpos de prova analisados foram retirados de placas diferentes e os dados obtidos nesse ensaio foram a resistência à tração, a deformação e o módulo de elasticidade.



Figura 23 – Equipamento para análise de resistência à tração e à flexão

3.8.2 Resistência à flexão

Neste ensaio os corpos de prova, em formato de barras, são apoiados nas extremidades e uma força é aplicada no centro, submetendo o corpo de prova à esforços de tração e compressão.

No presente trabalho, os ensaios para a determinação da resistência à flexão foram realizados segundo a norma ASTM D 790-99^[60] no mesmo equipamento do ensaio de tração (Figura 23). A velocidade aplicada durante o ensaio foi de 2 mm/min e a célula de carga utilizada foi de 20 kN. Os corpos de prova analisados foram retirados de placas diferentes e os dados obtidos nesse ensaio foram a resistência à flexão, a deformação e o módulo de elasticidade.

3.8.3 Resistência ao impacto Izod

O teste de resistência ao impacto, método IZOD, visa medir a energia necessária para romper um corpo de prova sob condições padronizadas. Tal energia é calculada em joule por metro, de acordo com o sistema internacional de unidades.^[19]

No presente trabalho, os ensaios para a determinação da resistência ao impacto Izod foram realizados segundo a norma ASTM D 256-97 ^[61] em máquina de ensaios da CEAST, modelo 6545/000 (Figura 24). O ensaio foi realizado com martelo para energia de 4,0 J e velocidade de impacto de 3,46 m/s. O entalhe foi do tipo B em forma de “V” com ângulo de 45°. A resistência ao impacto foi medida a 23°C e expressa na unidade de J/m. Os corpos de prova ensaiados foram retirados de placas diferentes.



Figura 24 – Equipamento para análise de resistência ao impacto IZOD

3.8.4 Resistência à abrasão

A resistência à abrasão é a capacidade de um material resistir ao desgaste produzido por fricção, geralmente medida por comparação com o desempenho de padrões.

O ensaio de abrasão foi executado em máquina de abrasão da *Veb Thüringer Industriewerk Rauenstein*, modelo AGPi (Figura 25), segundo a norma DIN 53516 ^[65]. Ao invés da porcentagem de perda de volume, conforme a norma estabelece, foi calculada a porcentagem de perda de massa do material em relação à massa inicial.

O corpo de prova foi pressionado sobre uma lixa P60 de marca Alçar, através de uma carga compressiva de 5 N, percorrendo por uma distância de 40 m. A porcentagem de perda de massa foi calculada segundo a equação 3.

Equação 3:
$$[(M_{cpi} - M_{cpe}) / M_{cpi}] * 100$$

onde: M_{cpi} – massa inicial do corpo de prova

M_{cpe} – massa do corpo de prova ensaiado



Figura 25 – Equipamento para análise de resistência à abrasão

3.9 Caracterização reológica

3.9.1 Índice de fluidez

O resultado do ensaio de índice de fluidez é um indicativo de quais tipos de processamento o material poderá ser moldado, por este motivo é muito utilizado na indústria como um método de controle de qualidade.

O índice de fluidez corresponde à quantidade de polímero fundido, em gramas, que é forçado a fluir através de um capilar, com dimensões padronizadas, devido ao peso de uma carga padrão. ^[53]

O índice de fluidez (IF) dos compósitos e do agente compatibilizante foi determinado em um plastômetro de extrusão, marca Kayness (Figura 26) com capilar L/D 4, a 190°C e, utilizando-se uma carga de 10 kgf, conforme a norma ASTM D 1238 ^[66]. O resultado é dado em gramas por 10 minutos. Foram realizadas três análises de cada amostra.



Figura 26 – Equipamento para a medição do índice de fluidez (IF)

3.10 Caracterização óptica

3.10.1 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

Todos os compósitos obtidos foram analisados através da microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 80, 300 e 1400 vezes. As amostras foram obtidas a partir da fratura criogênica em nitrogênio líquido de corpos de prova retirados do meio de cada placa prensada, na direção transversal. As análises foram realizadas em um equipamento Jeol modelo JSM-5800 do Centro de Microscopia da UFRGS e na empresa Fras-le S/A. As amostras foram metalizadas com ouro previamente às análises de MEV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados do estudo preliminar para a escolha do agente compatibilizante ^[67]

Na tentativa de promover uma melhor interação entre o resíduo têxtil e a matriz, três diferentes agentes compatibilizantes foram usados. Na Tabela 7 estão apresentados os valores de resistência à tração, à flexão e ao impacto, respectivamente, obtidos dos ensaios mecânicos das misturas preparadas com 10% de resíduo têxtil, com os diferentes agentes compatibilizantes na concentração de 5 phr. Os efeitos, tanto da adição de resíduo têxtil, quanto dos diferentes compatibilizantes, foram comparados aos valores do HDPE puro.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de impacto, tração e flexão dos compósitos HDPE/resíduo têxtil com diferentes agente compatibilizantes

Amostra	Resistência ao impacto (J/m)
HDPE	30,3 ± 1,1
90% HDPE/10% resíduo têxtil	56,9 ± 5,3
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Surlyn 2601</i> ®	39,5 ± 4,0
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Polybond 3009</i> ®	47,9 ± 3,0
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Polybond 1009</i> ®	42,5 ± 2,6
Amostra	Resistência à tração (MPa)
HDPE	31,1 ± 1,4
90% HDPE/10% resíduo têxtil	28,2 ± 1,7
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Surlyn 2601</i> ®	27,4 ± 0,9
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Polybond 3009</i> ®	30,6 ± 3,6
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Polybond 1009</i> ®	28,4 ± 0,7
Amostra	Resistência à flexão (MPa)
HDPE	30,7 ± 1,3
90% HDPE/10% resíduo têxtil	32,3 ± 3,6
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Surlyn 2601</i> ®	27,9 ± 0,9
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Polybond 3009</i> ®	36,4 ± 4,0
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Polybond 1009</i> ®	27,9 ± 0,6

Analisando somente a adição de 10% de resíduo têxtil no HDPE quanto às propriedades mecânicas, pode-se concluir que os melhores resultados encontrados foram para a resistência ao impacto e à flexão, que são propriedades importantes para a sugestão de aplicação em tampos de móveis. As demais propriedades não sofreram variação significativa quando o resíduo têxtil foi incorporado. Estes resultados permitem concluir que as fibras provavelmente estão atuando como carga de enchimento.

Dos compatibilizantes estudados, o que mostrou melhor desempenho foi o *Polybond 3009*®, principalmente quanto à resistência à flexão de compósitos de HDPE com 10% de resíduo têxtil. Por este motivo, este compatibilizante foi o escolhido nas formulações dos compósitos. A definição do teor de 5phr a ser utilizado teve como base os estudos preliminares descritos no item 3.3 b) ^[67] e cujos resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência à flexão dos compósitos com resíduo têxtil variando o teor de *Polybond 3009*®

Amostra	Resistência à tração (MPa)
HDPE	31,1 ± 1,4
90% HDPE/10% resíduo têxtil	28,2 ± 1,7
90% HDPE/10% resíduo têxtil/3 phr <i>Polybond3009</i> ®	29,8 ± 0,3
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Polybond 3009</i> ®	30,6 ± 3,6
90% HDPE/10% resíduo têxtil/7 phr <i>Polybond 3009</i> ®	29,3 ± 0,8
Amostra	Resistência à flexão (MPa)
HDPE	30,7 ± 1,3
90% HDPE/10% resíduo têxtil	32,3 ± 3,6
90% HDPE/10% resíduo têxtil/3 phr <i>Polybond 3009</i> ®	27,5 ± 0,5
90% HDPE/10% resíduo têxtil/5 phr <i>Polybond 3009</i> ®	36,4 ± 4,0
90% HDPE/10% resíduo têxtil/7 phr <i>Polybond 3009</i> ®	25,6 ± 1,0

4.2 Avaliação das características térmicas dos polímeros e compósitos

4.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As Figuras 27 a 31 correspondem, respectivamente, aos termogramas de TGA do HDPE, compatibilizante *Polybond 3009*®, resíduo têxtil, fibra de algodão e fibra acrílica. Os resultados estão resumidos na Tabela 9.

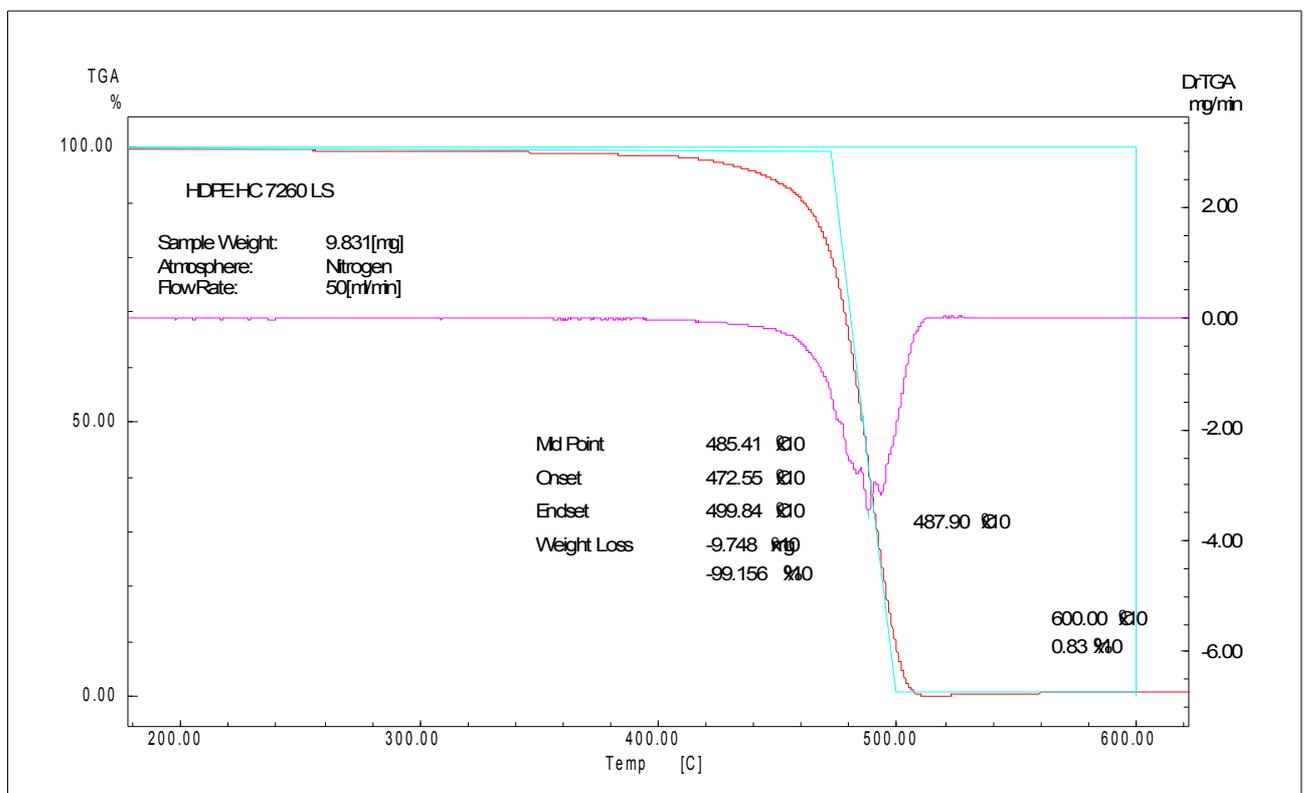


Figura 27 – Termograma de TGA do HDPE

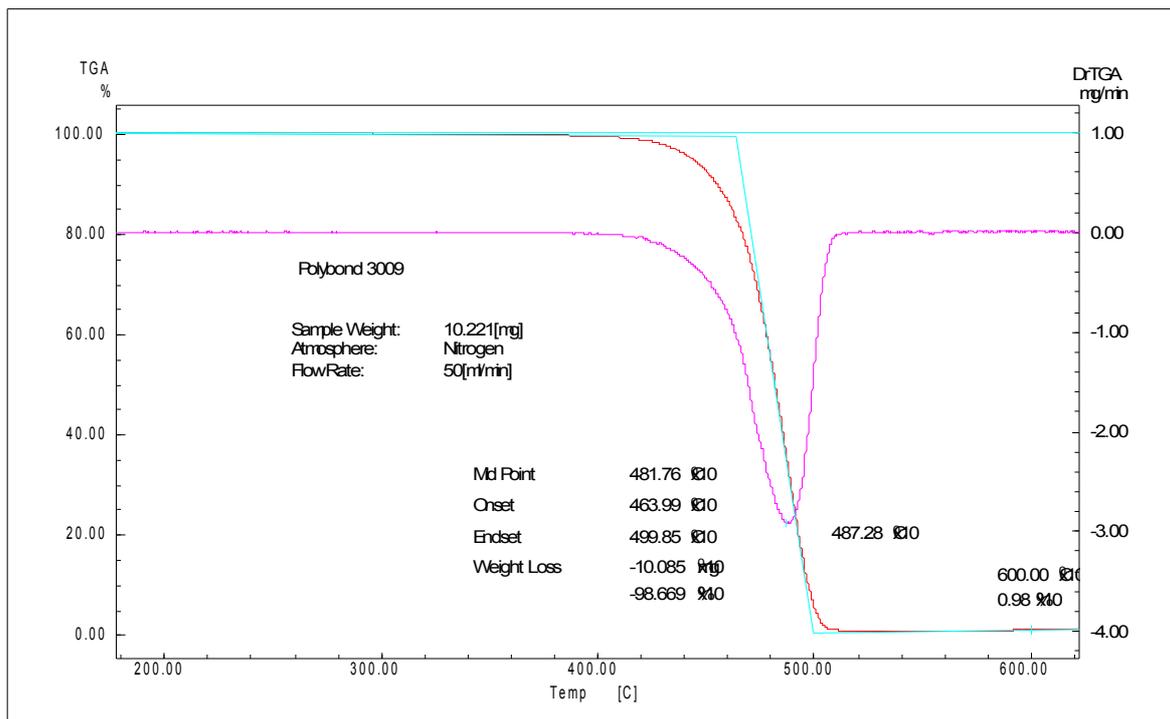


Figura 28 – Termograma de TGA do *Polybond 3009*®

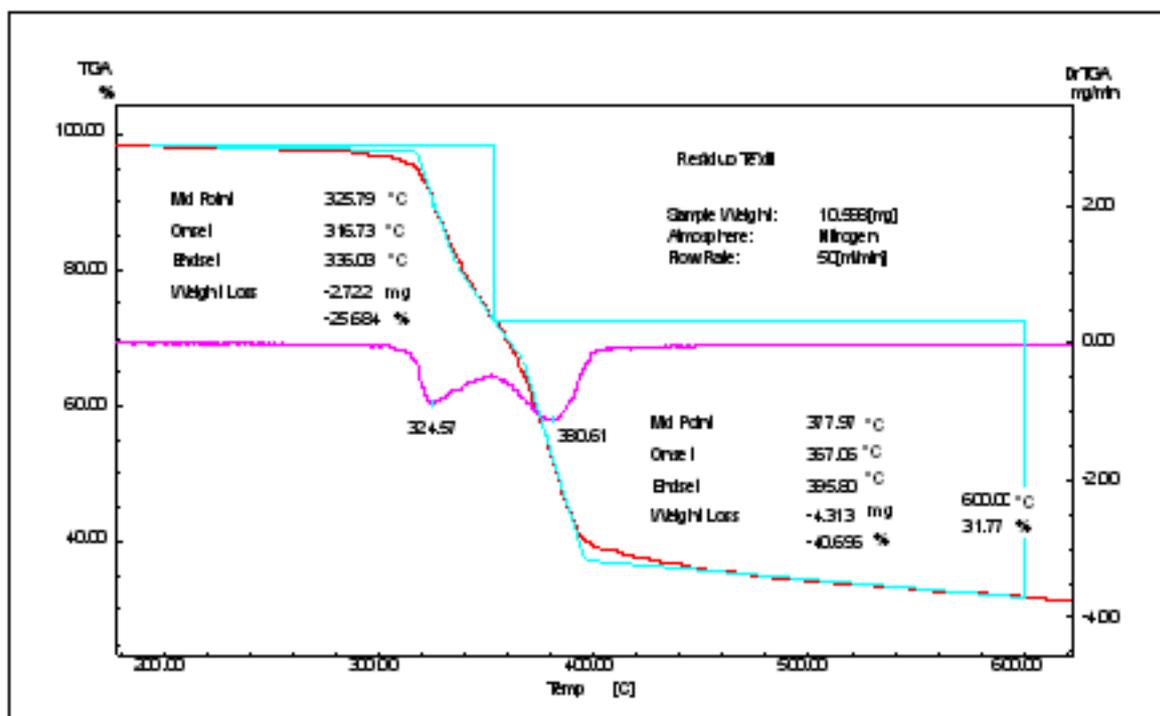


Figura 29 – Termograma de TGA do resíduo têxtil ((50±3)% acrílico e (50±3)% algodão)

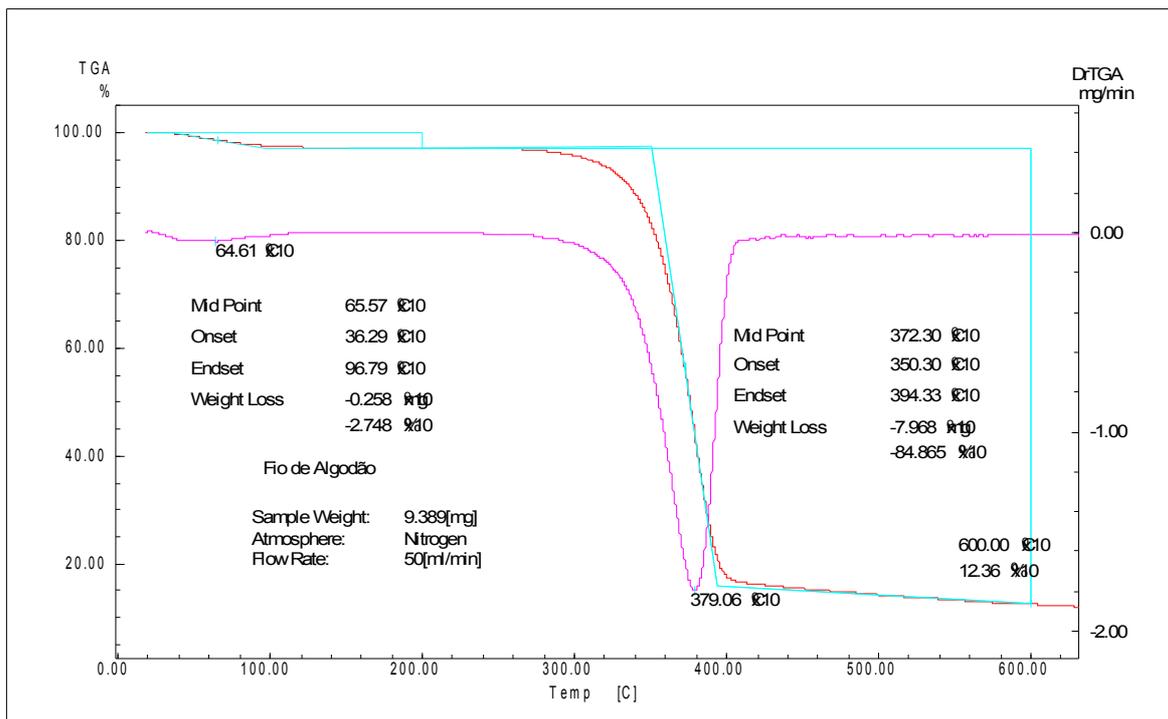


Figura 30 – Termograma de TGA da fibra de algodão

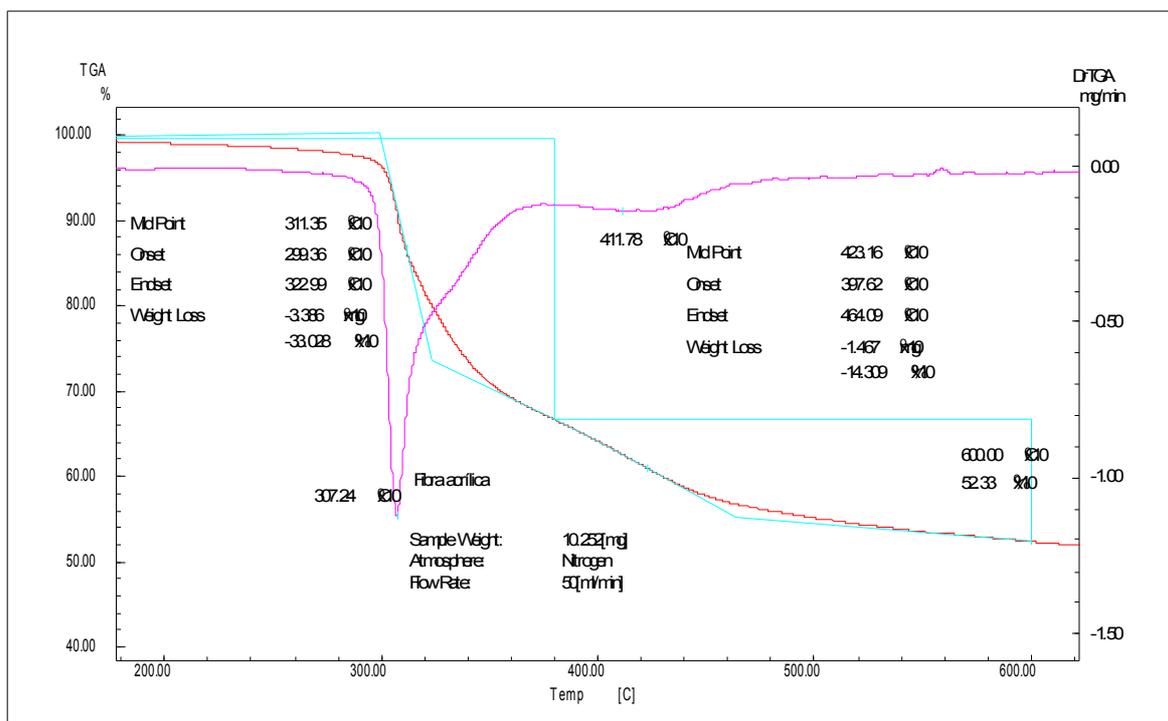


Figura 31 – Termograma de TGA da fibra acrílica

Tabela 9 – Resultados da análise de TGA dos materiais usados nos compósitos desenvolvidos

Amostra	Primeira perda mássica		Segunda perda mássica	
	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda mássica (%)	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda mássica (%)
HDPE	485,4	99,2	-	-
<i>Polybond 3009</i> ®	481,8	98,7	-	-
Resíduo têxtil	325,8	25,7	377,9	40,7
Fibra de algodão	372,3	87,3	-	-
Fibra acrílica	311,4	32,9	423,2	14,3

Os resultados mostraram que o HDPE e o agente compatibilizante *Polybond 3009*® se decompõem em temperaturas semelhantes; que o algodão é mais resistente termicamente do que a fibra acrílica e que esta influência é positiva no resíduo têxtil, fazendo com que o primeiro pico de decomposição relativo à fibra acrílica, se desloque para temperaturas mais elevadas devido à mistura das duas fibras.

Em relação à perda de massa, os resultados mostram que, o HDPE e o agente compatibilizante não apresentaram resíduo a 600°C. Porém, a análise termogravimétrica da fibra acrílica virgem resultou em um resíduo de 52,3%, a do algodão, de 12,4%, e a do resíduo, 31,8%.

As curvas de perdas de massa e os picos de degradação máxima provenientes da primeira derivada das amostras A estão ilustrados, respectivamente, nas Figuras 32 e 33. Os valores percentuais das perdas de massa e as temperaturas de degradação máxima para essas amostras estão apresentados na Tabela 10.

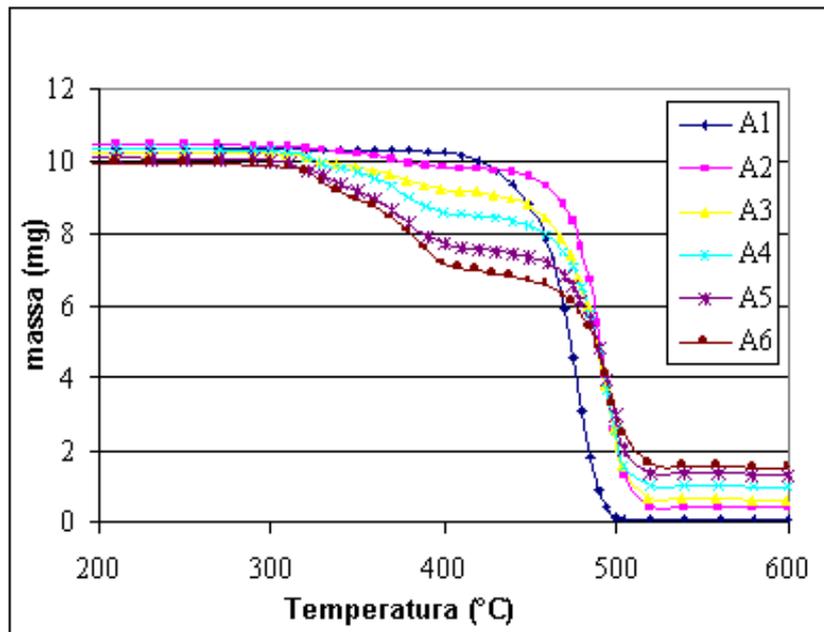


Figura 32 – Termograma de TGA das amostras A

A1 (100%HDPE); A2 (90%HDPE/10%Resíduo têxtil); A3 (80%HDPE/20% Resíduo têxtil);
 A4 (70%HDPE/30% Resíduo têxtil); A5 (60%HDPE/40% Resíduo têxtil) e A6 (50%HDPE/50% Resíduo têxtil)

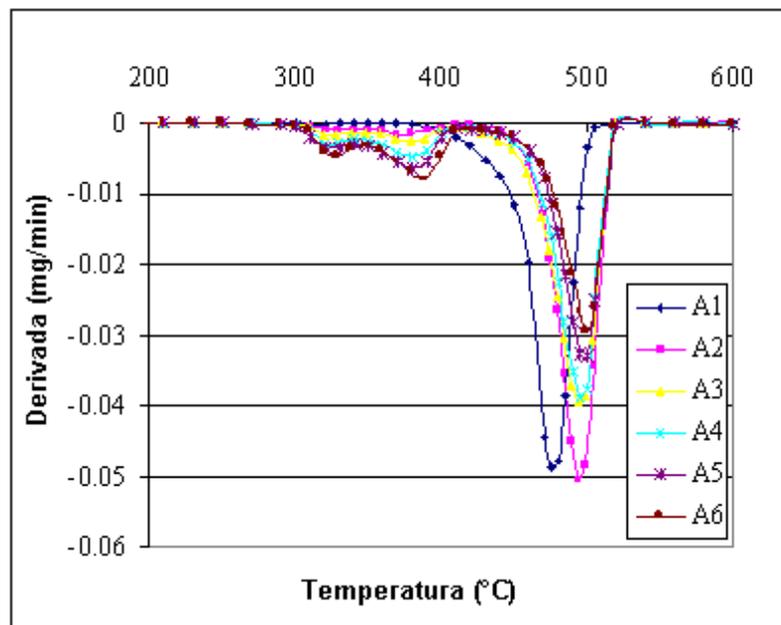


Figura 33– Primeira derivada do Termograma de TGA das amostras A

A1 (100%HDPE); A2 (90%HDPE/10%Resíduo têxtil); A3 (80%HDPE/20% Resíduo têxtil);
 A4 (70%HDPE/30% Resíduo têxtil); A5 (60%HDPE/40% Resíduo têxtil) e A6 (50%HDPE/50% Resíduo têxtil)

Tabela 10 – Resultados de TGA das amostras A

A1 (100%HDPE); A2 (90%HDPE/10%Resíduo têxtil); A3 (80%HDPE/20% Resíduo têxtil);
A4 (70%HDPE/30% Resíduo têxtil); A5 (60%HDPE/40% Resíduo têxtil) e A6 (50%HDPE/50% Resíduo têxtil)

Amostra	Primeira perda mássica		Segunda perda mássica		Terceira perda mássica	
	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda mássica (%)	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda mássica (%)	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda mássica (%)
A1	476,6	99,2	-	-	-	-
A2	329,4	2,3	380,5	4,1	495,9	89,9
A3	321,6	3,5	383,7	6,7	496,7	83,7
A4	323,6	5,8	381,3	11,7	497,3	72,9
A5	324,7	7,9	380,6	16,6	497,1	62,2
A6	331,1	9,2	386,1	20,4	500,7	54,9

Os resultados obtidos permitem concluir que nos compósitos (amostras A2 a A6), a primeira decomposição térmica é referente à fibra acrílica e o pico seguinte à fibra de algodão. A perda de massa é função da quantidade de resíduo têxtil incorporado, sendo o percentual de perda menor para a fibra acrílica devido à transformação química que ocorreu durante a degradação gerando estruturas cíclicas. ^[68]

Pode ser observado que o pico de decomposição da matriz de HDPE se desloca para temperaturas ligeiramente superiores com a incorporação do resíduo têxtil, aumentando a resistência térmica do HDPE. A perda de massa nessa região diminuiu como consequência da menor quantidade relativa da resina.

As curvas de perdas de massa e os picos de máxima degradação provenientes da primeira derivada para as amostras B estão ilustradas nas Figuras 34 e 35, respectivamente.

Na Tabela 11 são apresentados os valores percentuais das perdas de massa e as temperaturas de degradação máxima para essas amostras.

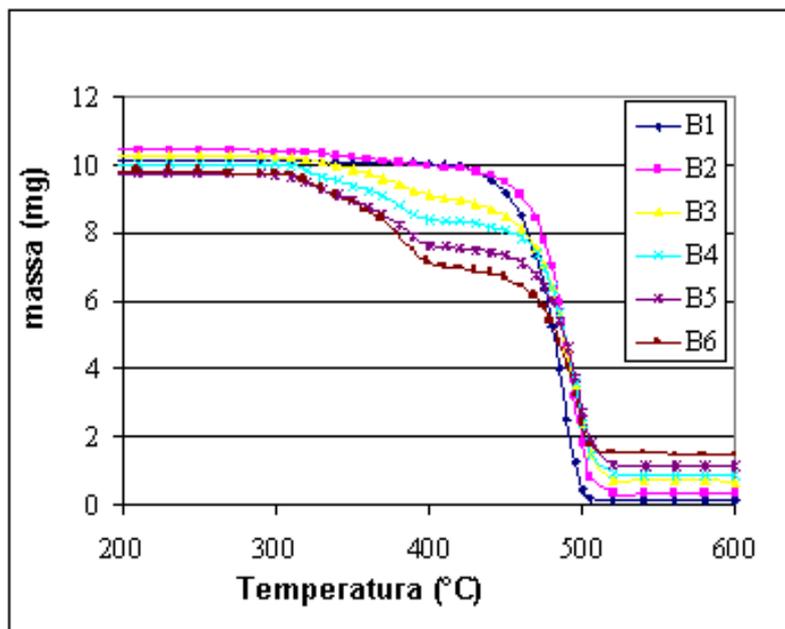


Figura 34 – Termograma de TGA das amostras B

B1 (100%HDPE/5phr Polybond 3009); B2 (90%HDPE/10% Resíduo têxtil/5phr Polybond 3009); B3 (80%HDPE/20%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009); B4 (70%HDPE/30%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009); B5 (60%HDPE/40%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009) e B6 (50%HDPE/50%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009)

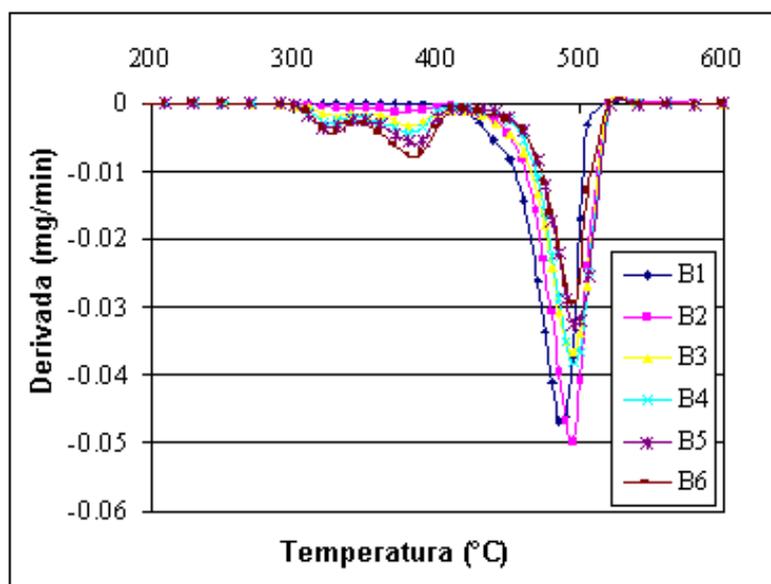


Figura 35 – Primeira Derivada do Termograma de TGA das amostras B

B1 (100%HDPE/5phr Polybond 3009); B2 (90%HDPE/10% Resíduo têxtil/5phr Polybond 3009);

B3 (80%HDPE/20%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009); B4 (70%HDPE/30%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009); B5 (60%HDPE/40%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009) e B6 (50%HDPE/50%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009)

Tabela 11 – Resultados de TGA das amostras B

B1 (100%HDPE/5phr Polybond 3009); B2 (90%HDPE/10% Resíduo têxtil/5phr Polybond 3009); B3 (80%HDPE/20%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009); B4 (70%HDPE/30%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009); B5 (60%HDPE/40%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009) e B6 (50%HDPE/50%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009)

Amostra	Primeira Perda de Mássica		Segunda Perda Mássica		Terceira Perda Mássica	
	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda mássica (%)	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda mássica (%)	Temperatura de degradação máxima (°C)	Perda mássica (%)
B1	480,7	98,8	-	-	-	-
B2	333,6	1,5	388,2	3,3	494,3	91,9
B3	329,1	3,9	381,8	8,6	494,3	80,9
B4	323,6	5,7	381,2	11,3	497,1	74,2
B5	320,1	7,6	385,2	15,2	498,1	65,7
B6	327,6	8,2	384,2	20,5	496,4	56,3

Os resultados obtidos dos termogramas das amostras B permitem afirmar que comportamento térmico na degradação das amostras A e B são semelhantes. Pode ser observado que a amostra B1, composta de HDPE/*Polybond 3009*® é ligeiramente mais resistente termicamente do que o HDPE puro (A1), mostrando uma interação do agente compatibilizante mais efetiva na matriz do que nas fibras.

Com a incorporação do resíduo e do agente compatibilizante na matriz não houve variação significativa dos resultados na análise de TGA. Portanto, sugere-se que as fibras não apresentam interação com a matriz de HDPE, e que o agente compatibilizante usado nos

compósitos B influenciou pouco nas decomposições térmicas, levando a resultados semelhantes aos da decomposição das amostras A.

4.2.2 Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As Figuras 36 a 40 correspondem, respectivamente, aos termogramas de DSC do HDPE, do aditivo compatibilizante *Polybond 3009*®, do resíduo têxtil, da fibra algodão e da fibra acrílica, referentes à segunda corrida térmica. Foram considerados somente os dados da segunda corrida para serem evitadas possíveis transições decorrentes da história térmica dos materiais.

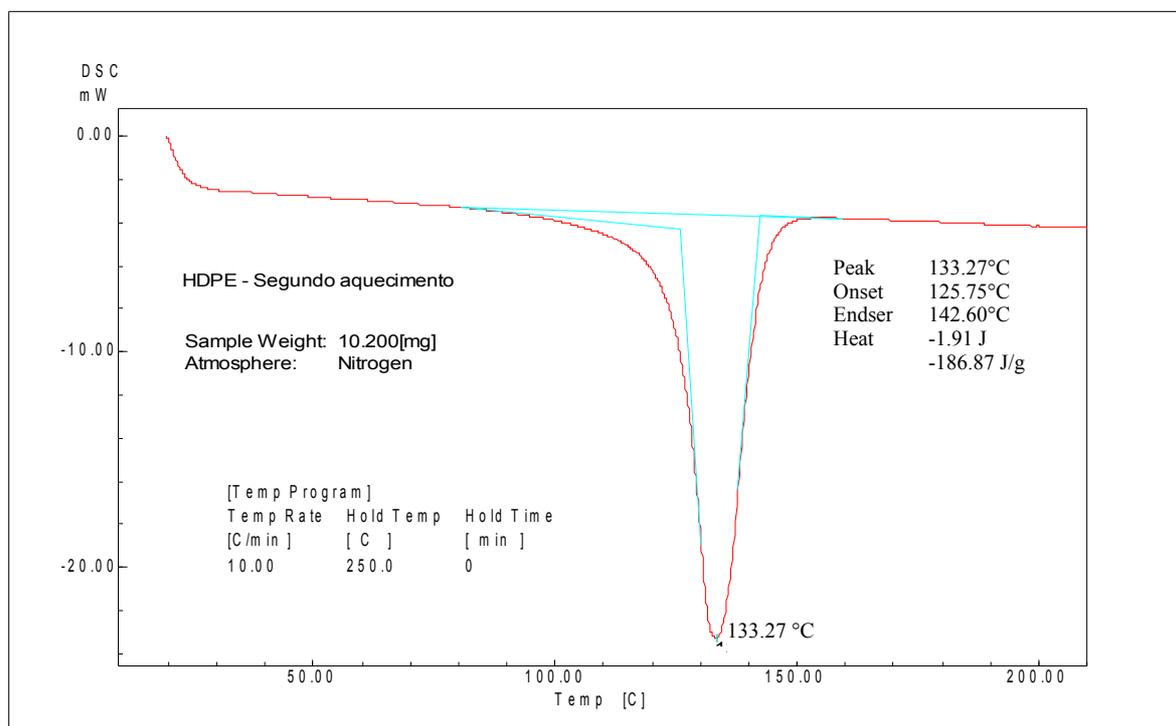


Figura 36 – Termograma de DSC para o HDPE

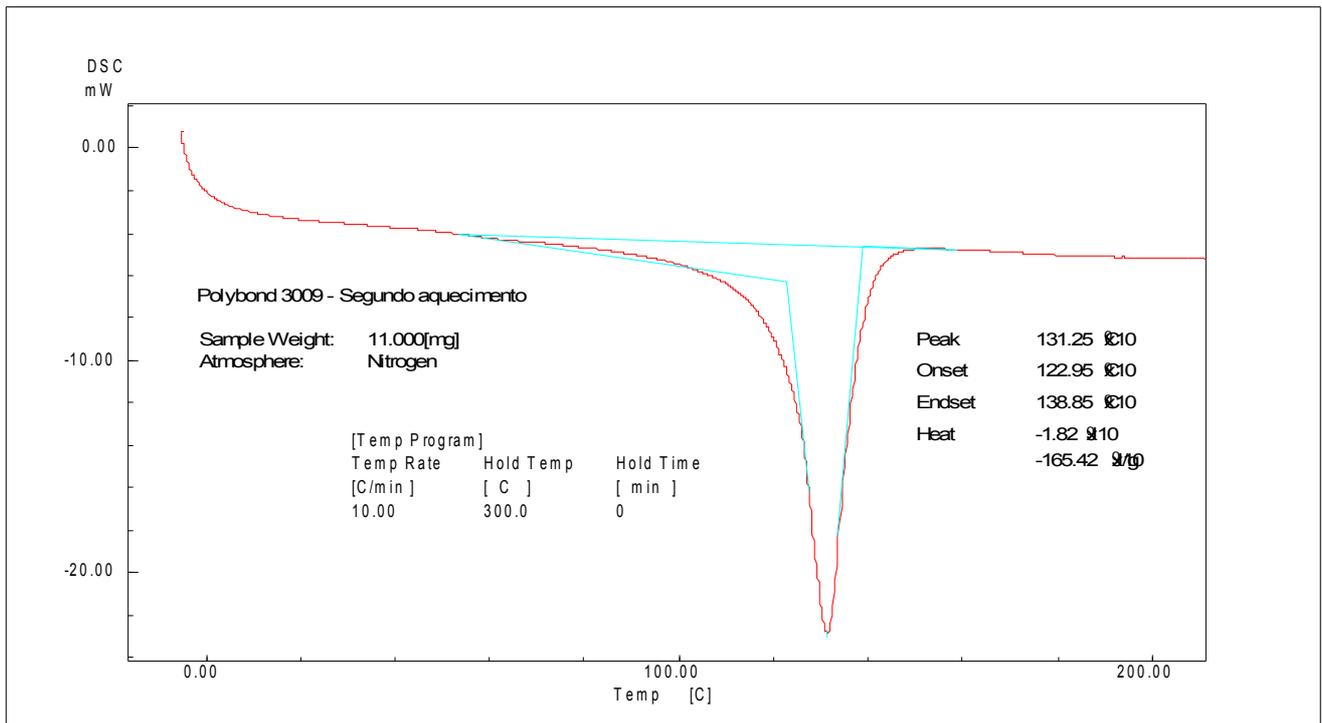


Figura 37 – Termograma de DSC para o *Polybond 3009*®

Peak	319.74 °C
Onset	304.67 °C
Endset	330.63 °C
Heat	1.82 J
	176.62 J/g

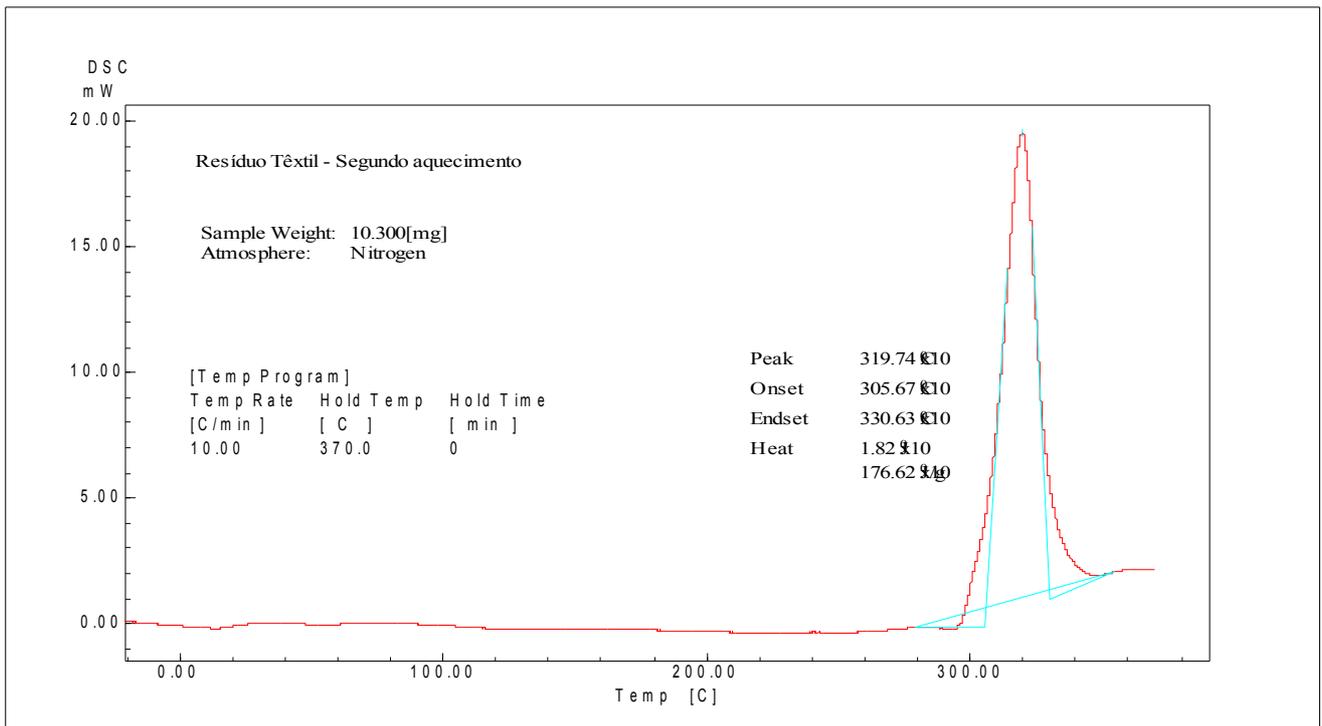


Figura 38 – Termograma de DSC do resíduo têxtil

Figura 39 – Termograma de DSC da fibra de algodão

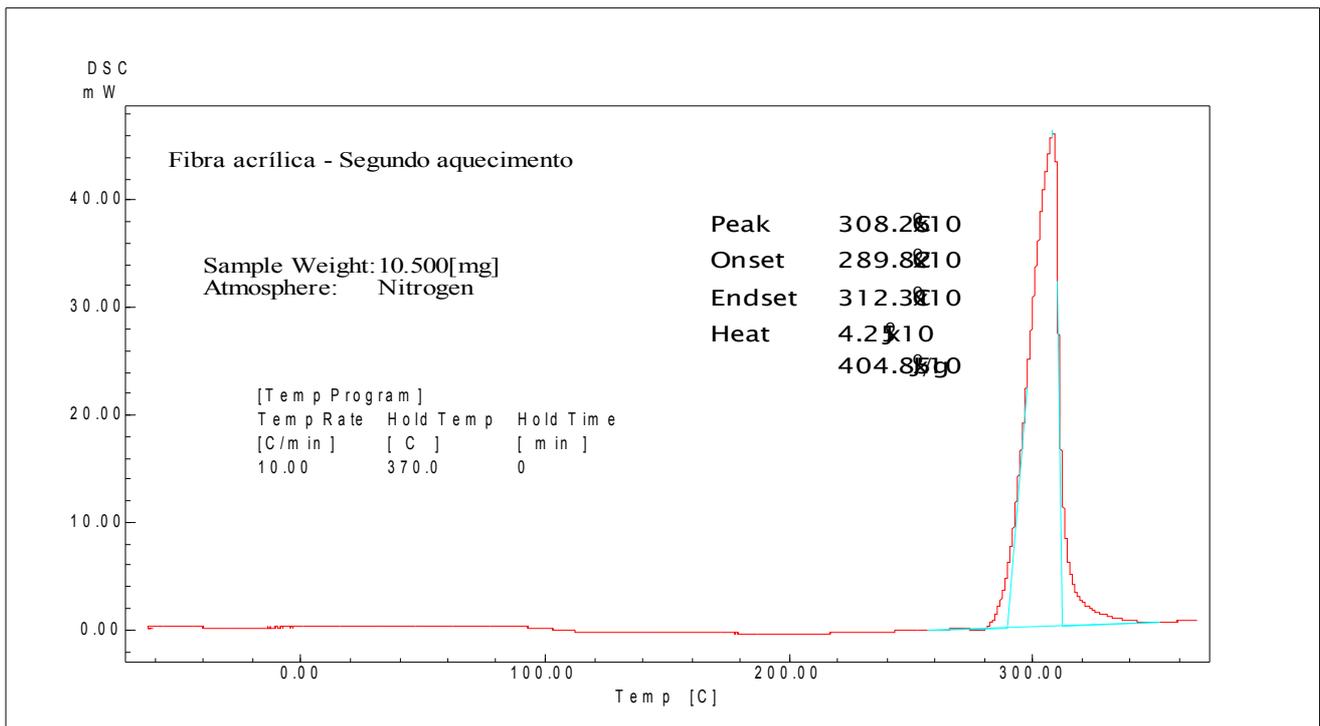


Figura 40 – Termograma de DSC da fibra acrílica

Os resultados das análises de DSC mostraram que as temperaturas de fusão encontradas para o HDPE e *Polybond 3009*® foram respectivamente 133,3°C e 131,3°C

A temperatura de decomposição encontrada do resíduo têxtil foi de 319,7 °C, que é próximo ao valor da média aritmética das temperaturas de decomposição dos componentes, que são 356,9 °C para o algodão e 308,3 °C para a fibra acrílica.

Os termogramas de DSC para a cristalização no primeiro resfriamento e de fusão no segundo aquecimento das amostras A, relativas à segunda corrida térmica, estão ilustrados, respectivamente, nas Figuras 41 e 42. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 12.

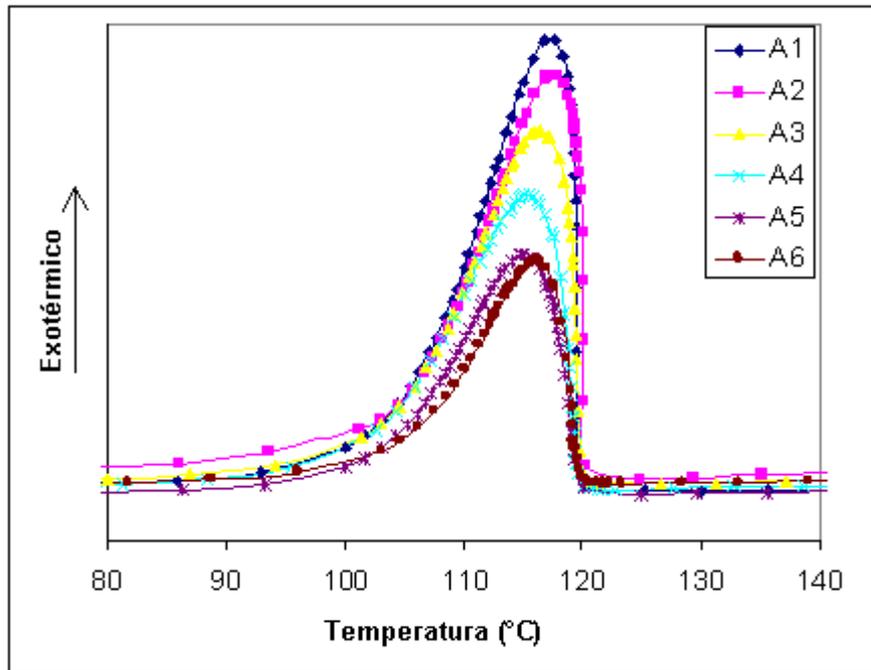


Figura 41 – Termograma de DSC das amostras A – indicativo da Tc no primeiro resfriamento

A1 (100%HDPE); A2 (90%HDPE/10%Resíduo têxtil); A3 (80%HDPE/20% Resíduo têxtil);
 A4 (70%HDPE/30% Resíduo têxtil); A5 (60%HDPE/40% Resíduo têxtil) e A6 (50%HDPE/50% Resíduo têxtil)

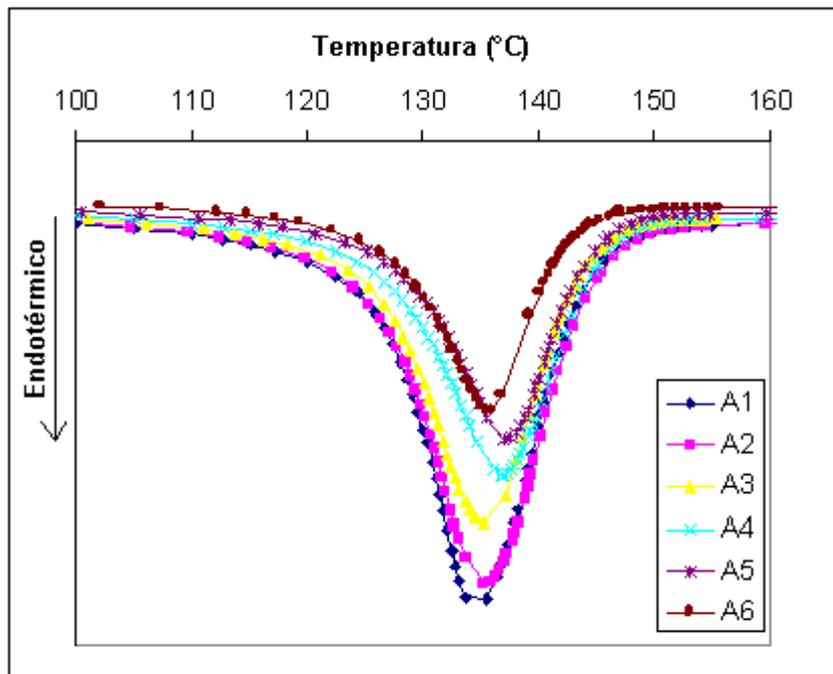


Figura 42 – Termograma de DSC das amostras A – indicativo da T_m no segundo aquecimento

A1 (100%HDPE); A2 (90%HDPE/10%Resíduo têxtil); A3 (80%HDPE/20% Resíduo têxtil);
A4 (70%HDPE/30% Resíduo têxtil); A5 (60%HDPE/40% Resíduo têxtil) e A6 (50%HDPE/50% Resíduo têxtil)

Tabela 12 – Resultados de DSC das amostras A

A1 (100%HDPE); A2 (90%HDPE/10%Resíduo têxtil); A3 (80%HDPE/20% Resíduo têxtil);
A4 (70%HDPE/30% Resíduo têxtil); A5 (60%HDPE/40% Resíduo têxtil) e A6 (50%HDPE/50% Resíduo têxtil)

Amostra	Cristalização no primeiro resfriamento		Fusão no segundo aquecimento		
	Temperatura (°C)	ΔH (J/g)	Temperatura (°C)	ΔH (J/g)	Índice de Cristalinidade*
A1	117,4	212,7	134,7	-213,9	73,1
A2	117,5	200,7	135,4	-201,7	76,4
A3	116,3	172,5	135,3	-170	72,5
A4	115,4	150,1	136,9	-151,4	73,9
A5	115,1	127,6	137,2	-127,2	72,1
A6	116,2	101,4	135,7	-101,4	69,2

* valores calculados a partir da Equação 1.

A análise dos resultados das Figuras 41 e 42 e da Tabela 12 permite afirmar que as temperaturas de fusão cristalina e de cristalização, próximas a 136°C e 115°C, respectivamente, são praticamente comuns a todas as composições A, sendo as entalpias de fusão e cristalização função da quantidade de HDPE presente no compósito. Isto permite concluir que, como não houve variação significativa da cristalinidade na matriz, não houve interação das fibras com a matriz de HDPE.

A entalpia é dada através do termograma de DSC, sendo a integral das áreas do pico de fusão e do pico de cristalização em relação a linha base.

Os termogramas de DSC para a cristalização e para a fusão das amostras B referentes à segunda corrida térmica, estão ilustrados nas Figuras 43 e 44, respectivamente. Os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados de DSC das amostras B

B1 (100%HDPE/5phr Polybond 3009); B2 (90%HDPE/10% Resíduo têxtil/5phr Polybond 3009); B3 (80%HDPE/20%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009); B4 (70%HDPE/30%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009); B5 (60%HDPE/40%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009) e B6 (50%HDPE/50%Resíduo têxtil /5phr Polybond 3009)

Amostra	Cristalização no primeiro resfriamento		Fusão no segundo aquecimento		
	Temperatura (°C)	ΔH (J/g)	Temperatura (°C)	ΔH (J/g)	Índice de cristalinidade*
B1	117,8	217,6	133,4	-217,6	74,3
B2	115,8	190,1	135,6	-190,6	72,2
B3					76,8
B4					75,1
B5					74,3
B6					74,1

* valores calc

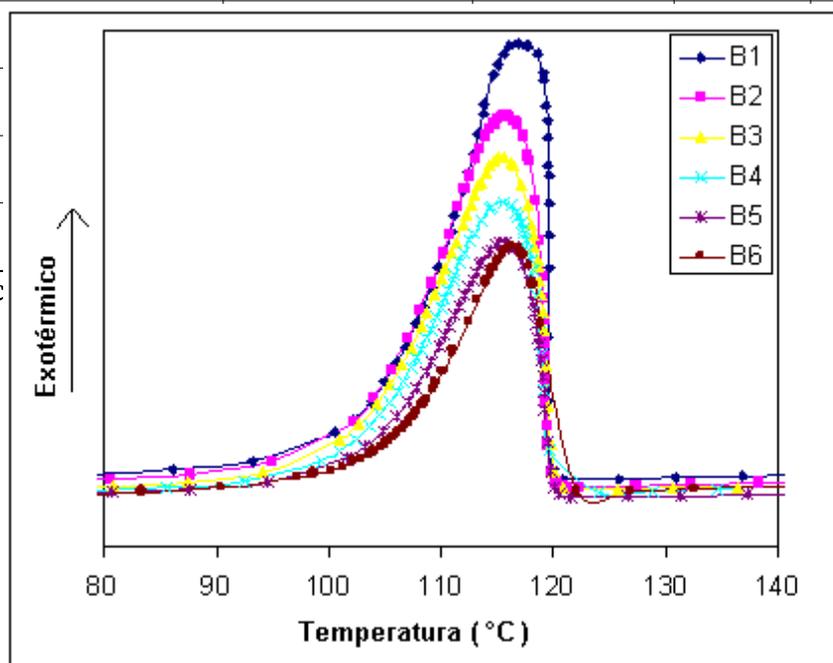


Figura 43 – Termograma de DSC das amostras B – indicativo da Tc no primeiro resfriamento
 B1 (100%HDPE/5phr Polybond 3009); B2 (90%HDPE/10% Residuo têxtil/5phr Polybond 3009);
 B3 (80%HDPE/20%Residuo têxtil /5phr Polybond 3009); B4 (70%HDPE/30%Residuo têxtil /5phr Polybond 3009);
 B5 (60%HDPE/40%Residuo têxtil /5phr Polybond 3009) e B6 (50%HDPE/50%Residuo têxtil /5phr Polybond 3009)

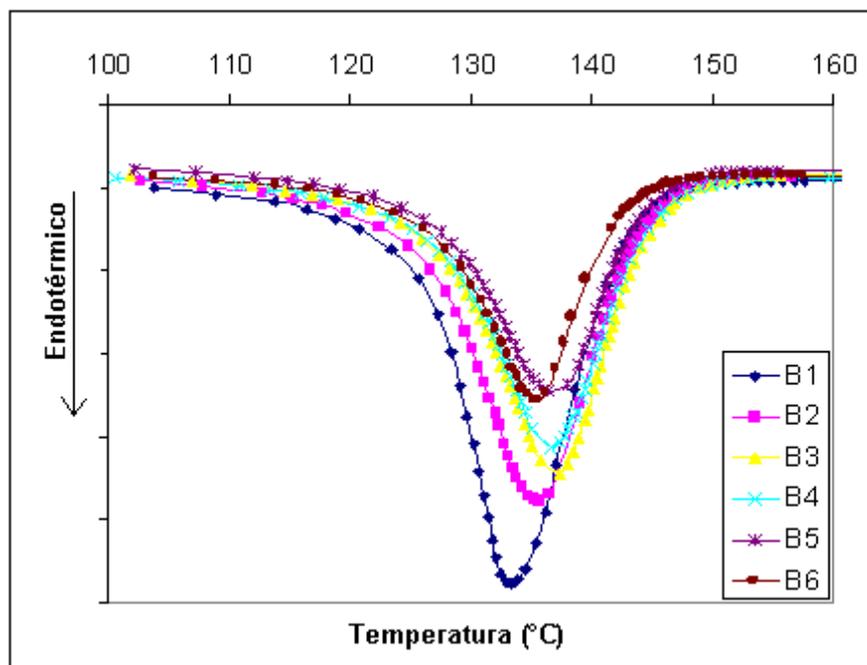


Figura 44 – Termograma de DSC das amostras B – indicativo da Tm no segundo aquecimento
 B1 (100%HDPE/5phr Polybond 3009); B2 (90%HDPE/10% Residuo têxtil/5phr Polybond 3009);
 B3 (80%HDPE/20%Residuo têxtil /5phr Polybond 3009); B4 (70%HDPE/30%Residuo têxtil /5phr Polybond 3009);
 B5 (60%HDPE/40%Residuo têxtil /5phr Polybond 3009) e B6 (50%HDPE/50%Residuo têxtil /5phr Polybond 3009)

O comportamento térmico das amostras A é semelhante aos das amostras B, e é um indicativo da ausência da interação resíduo têxtil-matriz, mesmo na presença do agente compatibilizante.

A análise dos resultados da Tabela 13 e das Figuras 43 e 44 permitem afirmar que a temperatura de fusão cristalina, próxima a 136°C, é praticamente comum a todas as composições B, sendo a entalpia de fusão função da quantidade de HDPE presente nos compósitos. O mesmo ocorre com a temperatura de cristalização, próxima a 115°C, praticamente comum a todas as composições de B, e com a entalpia de cristalização, que é função da quantidade de HDPE presente no compósito.

4.2.3 Análise termo-dinâmico-mecânica (DMA)

Três relaxações principais são identificadas no PE e nas amostras estudadas e estão melhores definidas pelos resultados de módulo de perda. A relaxação γ , próxima a -120 °C, está relacionada à fase amorfa do PE e corresponde à temperatura de transição vítrea (T_g); a relaxação β , abaixo de 0 °C, atribuída a movimentos de cadeias em liberdade (mais característica para o polietileno de baixa densidade); e uma relaxação α , numa faixa de temperatura entre 50 a 120°, que está associada à cristalinidade. ^[69]

O módulo de armazenamento, o módulo de perda e a tangente delta ($\tan \delta$) para as amostras A estão ilustrados nas Figuras 45, 46 e 47.

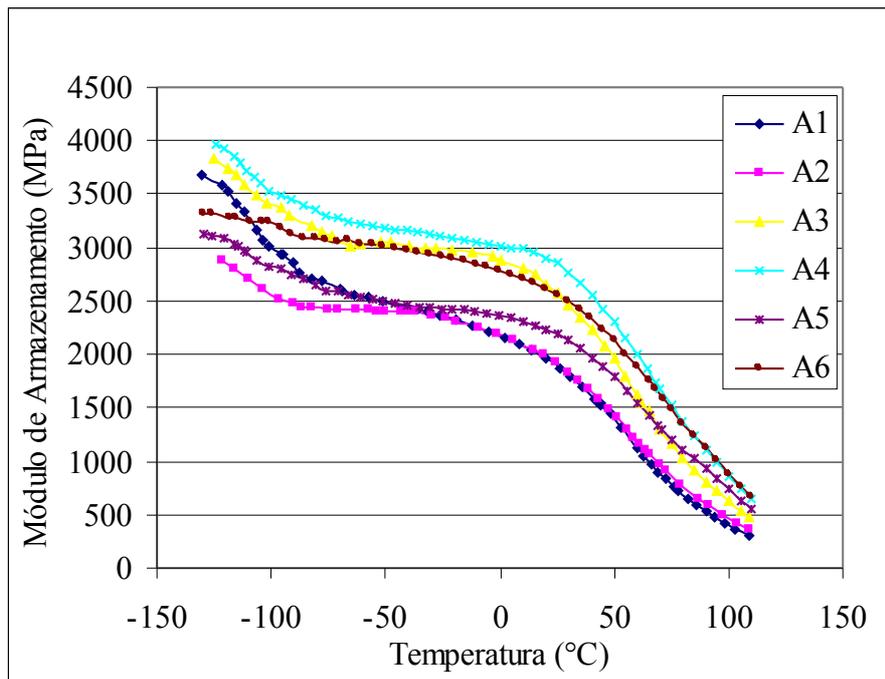


Figura 45 – Módulo de armazenamento das amostras A

A1 (100%HDPE), A2 (90%HDPE/10%Resíduo), A3 (80%HDPE/20% Resíduo),
 A4 (70%HDPE/30% Resíduo), A5 (60%HDPE/40% Resíduo), A6 (50%HDPE/50% Resíduo)

Os valores do módulo de armazenamento dos compósitos em relação ao HDPE puro (Figura 45), a temperaturas próximas a -100°C , são mais elevados para os compósitos com 20 e 30 % de fibras, indicando que estes deverão ser os teores ótimos de resíduo têxtil na matriz estudada. A temperaturas acima de zero, todos os compósitos com resíduo têxtil apresentam propriedades superiores ao do HDPE, com destaque para o compósito com 30% de resíduo têxtil.

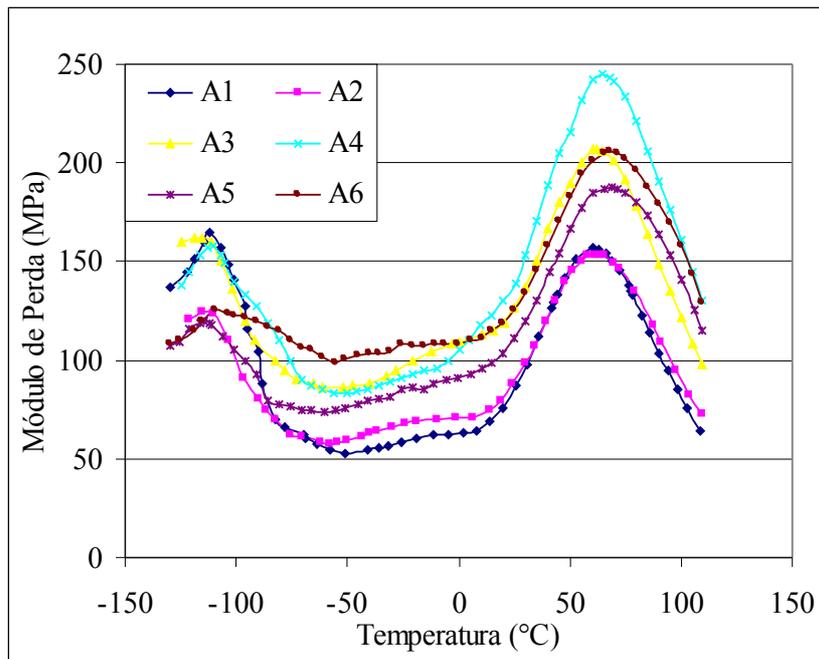


Figura 46 – Módulo de perda das amostras A

A1 (100%HDPE), A2 (90%HDPE/10%Resíduo), A3 (80%HDPE/20% Resíduo),
A4 (70%HDPE/30% Resíduo), A5 (60%HDPE/40% Resíduo), A6 (50%HDPE/50% Resíduo)

Quanto aos resultados encontrados para o módulo de perda (Figura 46), duas relaxações se destacam: uma em temperaturas abaixo de -100°C e outra entre 40 e 100°C . Os maiores valores na relaxação a temperaturas menores que -100°C são para o HDPE puro e para os compósitos com 20 e 30% de resíduo têxtil, indicando que esses apresentam melhor desempenho quando submetidos à esforços mecânicos. A temperaturas acima de zero, os valores mais baixos encontrados foram para o HDPE puro e para a composição com 10% em resíduo têxtil. Novamente os valores maiores foram encontrados para o compósito com 30% de resíduo têxtil.

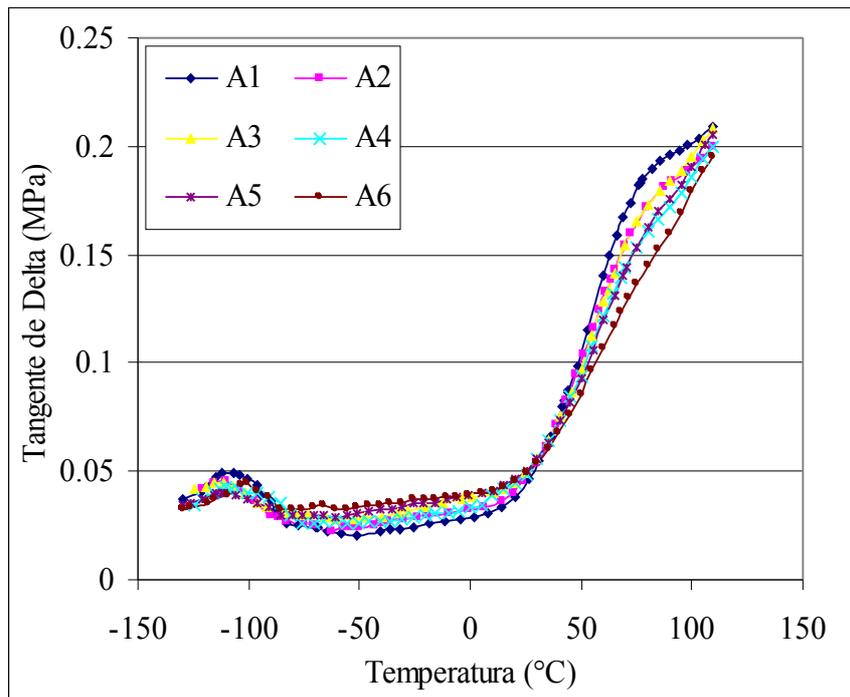


Figura 47 – Tangente de delta ($\tan \delta$) das amostras A

A1 (100%HDPE), A2 (90%HDPE/10%Resíduo têxtil), A3 (80%HDPE/20% Resíduo têxtil), A4 (70%HDPE/30% Residuo têxtil), A5 (60%HDPE/40% Residuo têxtil), A6 (50%HDPE/50% Residuo têxtil)

Um máximo na curva de $\tan \delta$ indica o aparecimento de um processo de relaxação; com o aumento do teor de fibra, a área sob a curva de $\tan \delta$ se torna menor, já que somente a fase amorfa do polímero está envolvida na transição vítrea.^[70]

Os valores referentes a $\tan \delta$ (Figura 47) estão apresentados na Tabela 14. Estes resultados permitem concluir que a temperatura de transição vítrea (T_g), próxima a -110°C é comum a todas as amostras estudadas e não é função do teor do resíduo têxtil, corroborando os resultados obtidos nas análises de DMA anteriores quanto à não interação polímero-fibra. Se tivesse ocorrido interações entre o polímero e o resíduo, os valores da T_g deveriam aumentar com o aumento da quantidade de resíduo incorporada na matriz polimérica, já que os valores de T_g para as fibras são maiores.

Como a $\tan \delta$ é a razão entre os módulos de perda e de armazenamento, há um decréscimo com o aumento do teor de fibras, significando melhor desempenho mecânico dos compósitos nas condições analisadas. Com referência à $\tan \delta$ nas relaxações próximas a 80°C, que corresponde à fase cristalina do HDPE, ocorre uma diminuição com o teor de resíduo têxtil, embora essa temperatura seja aproximadamente constante para todos os compósitos. Estes valores estão de acordo com os resultados provenientes da análise térmica por DSC, pois como as fibras não contribuem para o aumento da cristalinidade, o decréscimo da $\tan \delta$ em função do teor de resíduo têxtil é devido à diminuição do teor de HDPE no compósito.

Tabela 14 - Valores das temperaturas e da $\tan \delta$ para as relaxações ocorridas nas amostras A1 (100%HDPE), A2 (90%HDPE/10%Resíduo têxtil), A3 (80%HDPE/20% Resíduo têxtil), A4 (70%HDPE/30% Resíduo têxtil), A5 (60%HDPE/40% Resíduo têxtil), A6 (50%HDPE/50% Resíduo têxtil)

Amostra	Temperatura (°C)	$\tan \delta$	Temperatura (°C)	$\tan \delta$
A1	-106,7	$4,9 \times 10^{-2}$	90	$1,9 \times 10^{-2}$
A2	-110,2	$4,5 \times 10^{-2}$	90	$1,8 \times 10^{-2}$
A3	-111,3	$4,4 \times 10^{-2}$	90	$1,8 \times 10^{-2}$
A4	-110,5	$4,2 \times 10^{-2}$	90	$1,7 \times 10^{-2}$
A4	-114,4	$3,9 \times 10^{-2}$	90	$1,7 \times 10^{-2}$
A6	-109,4	$3,8 \times 10^{-2}$	90	$1,5 \times 10^{-2}$

O módulo de armazenamento, o módulo de perda e a tangente delta ($\tan \delta$) para as amostras B estão ilustrados nas Figuras 48, 49 e 50, respectivamente.

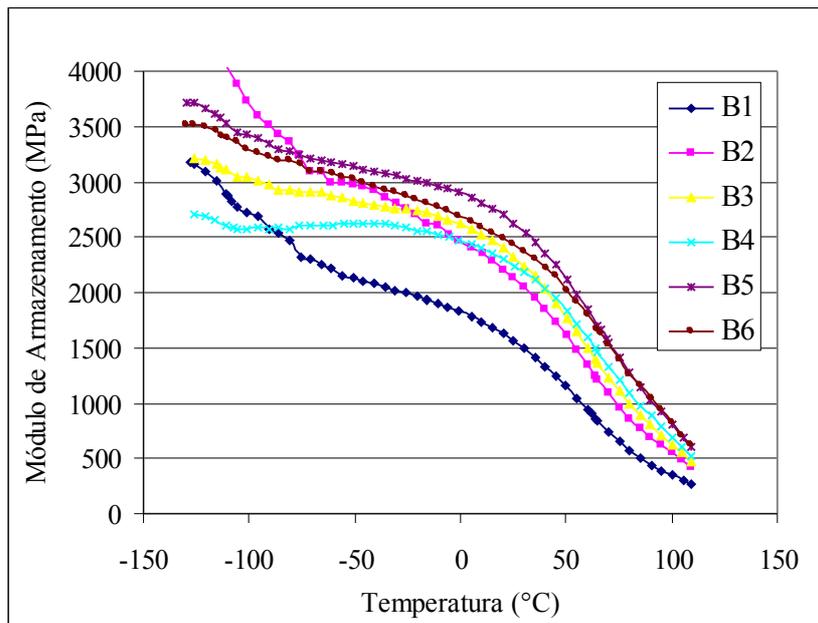


Figura 48 – Módulo de armazenamento das amostras B

B1 (100%HDPE/5phr compatibilizante), B2 (90%HDPE/10% Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B3 (80%HDPE/20%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B4 (70%HDPE/30%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B5 (60%HDPE/40%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B6 (50%HDPE/50%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante)

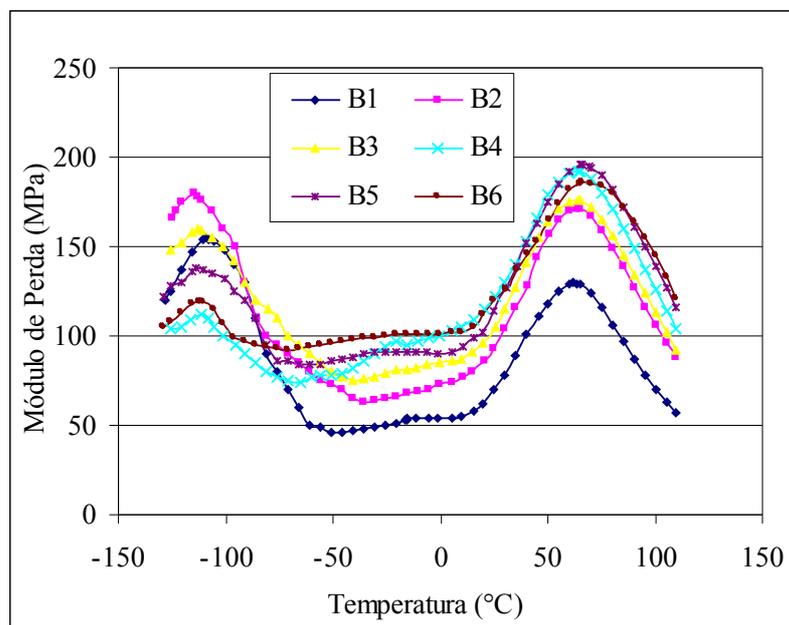


Figura 49 – Módulo de perda das amostras B

B1 (100%HDPE/5phr compatibilizante), B2 (90%HDPE/10% Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B3 (80%HDPE/20%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B4 (70%HDPE/30%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B5 (60%HDPE/40%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B6 (50%HDPE/50%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante)

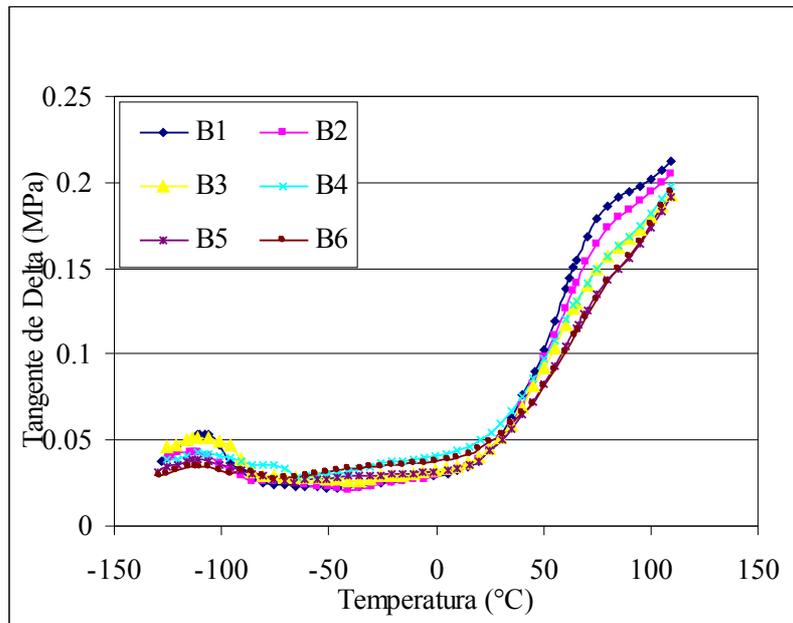


Figura 50 – Tangente de delta ($\tan \delta$) das amostras B

B1 (100%HDPE/5phr compatibilizante), B2 (90%HDPE/10% Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B3 (80%HDPE/20%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B4 (70%HDPE/30%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B5 (60%HDPE/40%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B6 (50%HDPE/50%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante)

Tabela 15 - Valores das temperaturas e da $\tan \delta$ para as relaxações das amostras B

B1 (100%HDPE/5phr compatibilizante), B2 (90%HDPE/10% Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B3 (80%HDPE/20%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B4 (70%HDPE/30%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B5 (60%HDPE/40%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante), B6 (50%HDPE/50%Resíduo têxtil/5phr compatibilizante)

Amostra	Temperatura (°C)	$\tan \delta$	Temperatura (°C)	$\tan \delta$
B1	-109,9	$5,3 \times 10^{-2}$	90	$1,9 \times 10^{-2}$
B2	-110,9	$4,3 \times 10^{-2}$	90	$1,8 \times 10^{-2}$
B3	-110,9	$5,1 \times 10^{-2}$	90	$1,6 \times 10^{-2}$
B4	-111,1	$4,2 \times 10^{-2}$	90	$1,6 \times 10^{-2}$
B5	-113,5	$3,8 \times 10^{-2}$	90	$1,5 \times 10^{-2}$
B6	-110,1	$3,4 \times 10^{-2}$	90	$1,5 \times 10^{-2}$

Os resultados encontrados para o módulo de armazenamento (Figura 48) das amostras B foram ligeiramente diferentes das amostras A e, de maneira geral, as melhores propriedades encontradas foram para os compósitos com o resíduo têxtil, tanto para as amostras A, como para as amostras B. Em relação aos valores encontrados a baixas temperaturas, os compósitos com menores teores de resíduo se destacaram com propriedades melhores. A temperaturas acima de zero, os valores do módulo foram função do resíduo têxtil adicionado.

Os módulos de perda das amostras B (Figura 49) são comparáveis aos das amostras A. A temperaturas acima de -50°C , devido à proximidade das curvas obtidas, os compósitos provavelmente apresentaram uma melhor homogeneidade. A baixas temperaturas, os maiores valores foram encontrados para os compósitos com menores teores de fibras (10 e 20%).

Em relação a $\tan \delta$, (Tabela 15 e Figura 50) que está relacionada à temperatura de transição vítrea (T_g), verifica-se que a T_g é semelhante para todas as amostras A e B. Os valores da $\tan \delta$ nesta temperatura são semelhantes aos das amostras A. O mesmo comportamento é verificado na relaxação próxima a 100°C onde as amostras A e B se equiparam. Estes resultados permitem concluir que o agente compatibilizante não interferiu na interação polímero-fibra. Se tivesse ocorrido interações entre o polímero e o resíduo, os valores da T_g deveriam aumentar com o aumento da quantidade de resíduo incorporada na matriz polimérica, já que os valores de T_g para as fibras são maiores.

4.3 Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos.

4.3.1 Análise de resistência à tração

Os resultados das análises de resistência à tração, o alongamento na tensão máxima e o módulo de elasticidade em tração para as amostras A e B, estão ilustrados nas Figuras 51, 52 e 53, respectivamente.

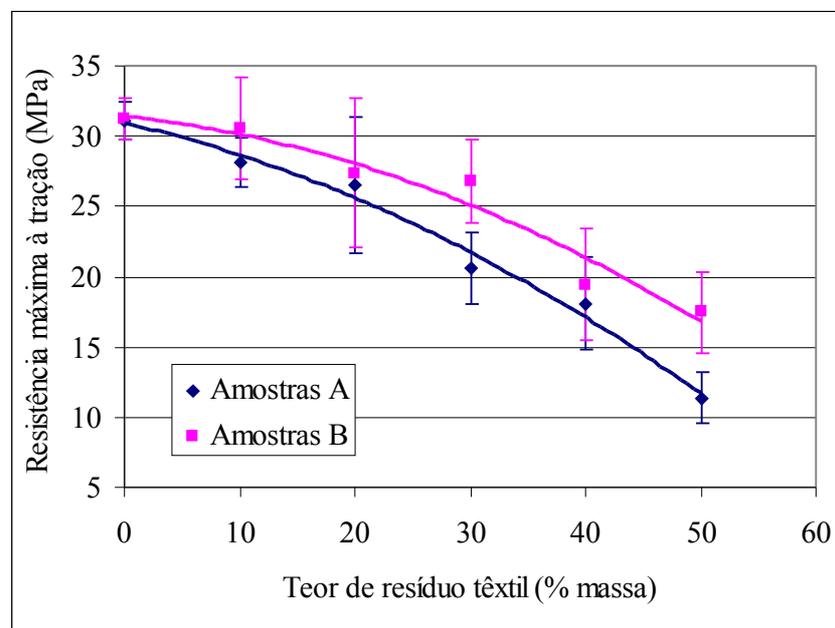


Figura 51 – Resistência à tração das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil
(amostras A sem compatibilizante e amostras B com 5 phr de compatibilizante)

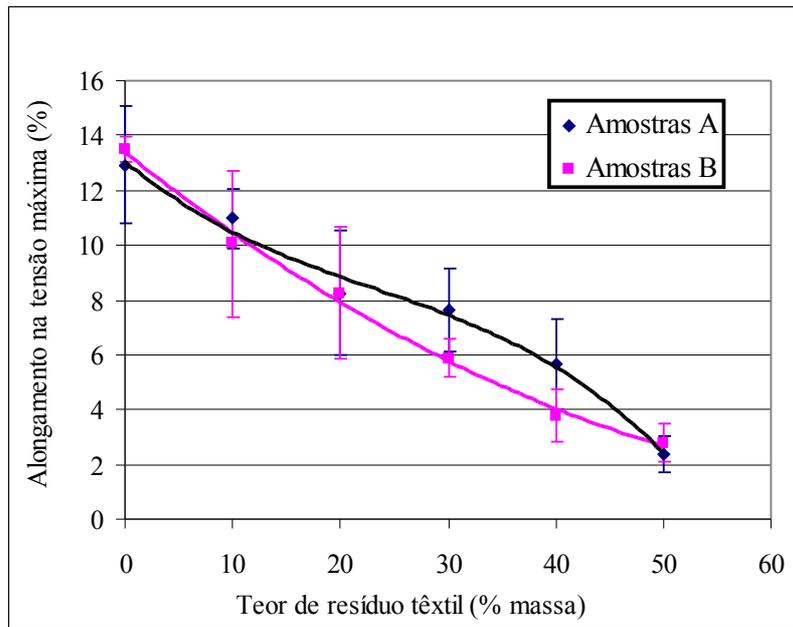


Figura 52 – Alongamento na tensão máxima das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil

(amostras A sem compatibilizante e amostras B com 5 phr de compatibilizante)

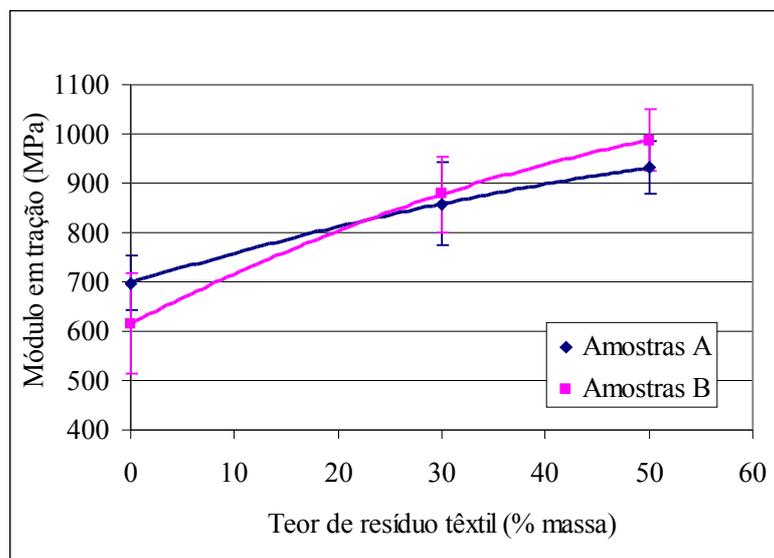


Figura 53 – Módulo de elasticidade em tração das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil

(amostras A sem compatibilizante e amostras B com 5 phr de compatibilizante)

Os valores da resistência à tração dos compósitos são fortemente influenciados pelas propriedades da matriz e pela interação fibra-matriz [27]. A resistência à tração diminuiu com o aumento do teor de fibra, mesmo nos compósitos com agente compatibilizante, porém, para estes compósitos, a perda de propriedades foi menor. O alongamento na tensão máxima também diminuiu com o aumento do teor de resíduo têxtil na matriz, devido ao aumento da rigidez ocasionado pela incorporação do resíduo têxtil. Este resultado já era previsto com base nos dados das análises anteriores, onde foi verificado a não interação do resíduo têxtil com a matriz polimérica. O aumento do módulo de elasticidade com a incorporação dos resíduos pode ser justificado pelo maior módulo das fibras que compõem o resíduo têxtil, em relação ao módulo de elasticidade da matriz polimérica.

De um modo geral as amostras B apresentam o melhor desempenho nas propriedades mecânicas de resistência à tração, em relação às amostras A. Esses resultados podem indicar a influência do agente compatibilizante na melhoria da dispersão das fases.

4.3.2 Análise de resistência à flexão

A resistência à flexão é uma avaliação importante no caso da aplicação desejada, visando a utilização dos compósitos desenvolvidos em tampos de mesas, devido ao fato que tampos de mesas são freqüentemente submetidos à esforços de flexão.

Os resultados das análises de resistência à flexão, o alongamento na flexão máxima e o módulo em flexão das amostras A e B estão ilustrados nas Figuras 54, 55 e 56, respectivamente.

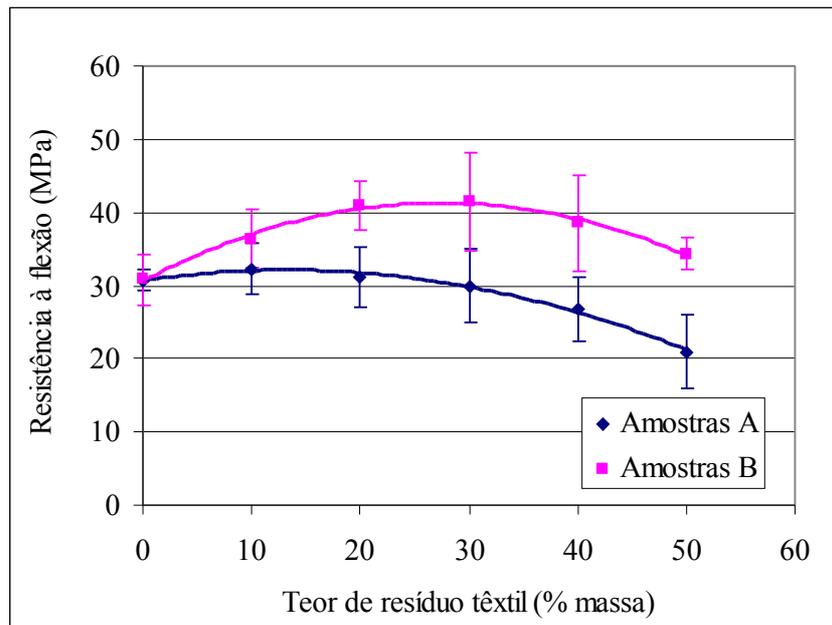


Figura 54 – Resistência à flexão das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil
(amostras A sem compatibilizante e amostras B com 5 phr de compatibilizante)

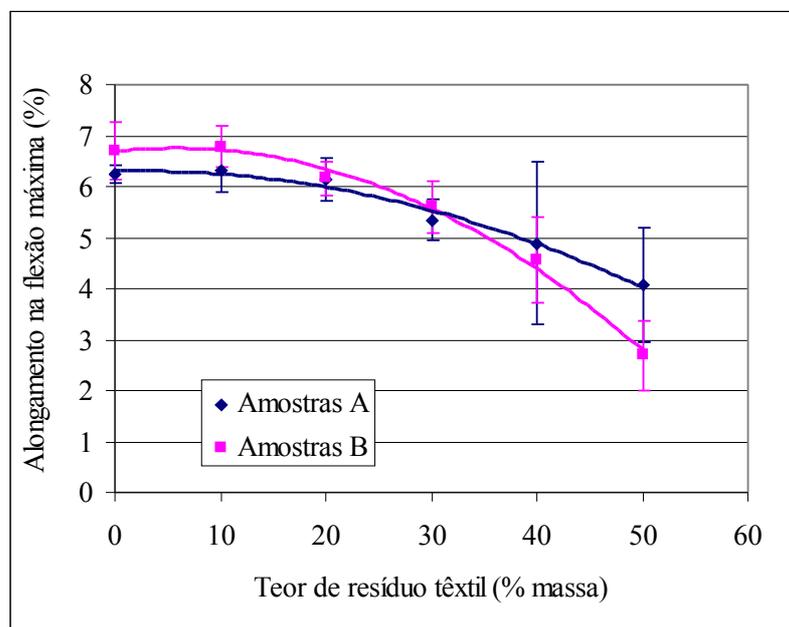


Figura 55 – Alongamento na flexão máxima das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil

(amostras A sem compatibilizante e amostras B com 5 phr de compatibilizante)

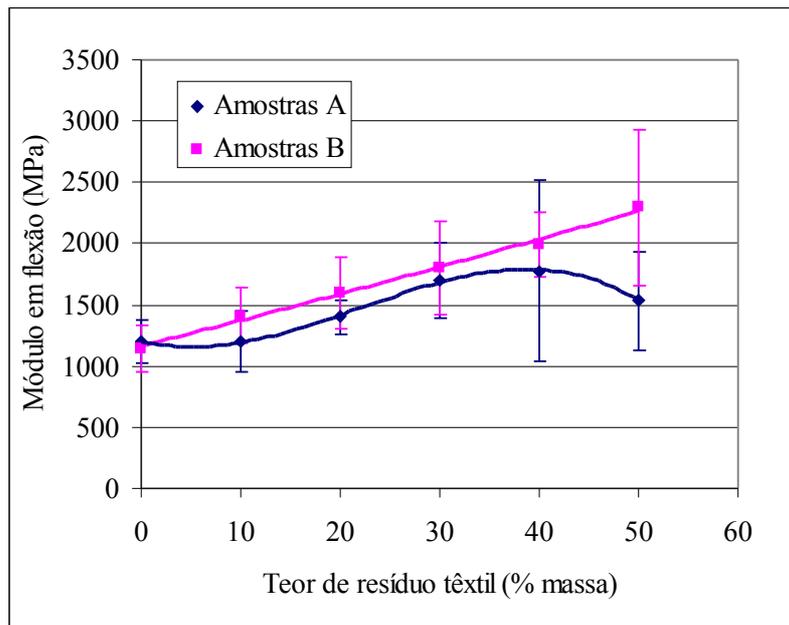


Figura 56 – Módulo de elasticidade em flexão das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil

(amostras A sem compatibilizante e amostras B com 5 phr de compatibilizante)

As propriedades de flexão dos compósitos desenvolvidos neste trabalho são influenciadas pela quantidade de resíduo da indústria têxtil adicionado, pela utilização de agente compatibilizante e pelas condições experimentais usadas. Pode ser observado pela Figura 54 que as amostras B apresentaram melhor desempenho do que as amostras A. Também pode ser observado, pela Figura 54, que o limite máximo de teor de resíduo de fibra têxtil para a obtenção dos maiores valores de propriedades é de 30% em massa, corroborando os resultados de DMA. A diminuição da deformação dos compósitos com o aumento do teor de resíduo têxtil, conforme mostra a Figura 55, é consequência da presença das fibras que aumentam a rigidez dos compósitos.

Os compósitos apresentaram módulo de elasticidade em flexão maior em relação ao HDPE puro e ao HDPE puro com agente compatibilizante, conforme ilustrado na Figura 56. Os resultados de resistência à flexão e do alongamento na flexão máxima para os compósitos sem compatibilizante não foram afetados significativamente até 20% de resíduo têxtil. A

adição posterior dos resíduos começa a influenciar negativamente as propriedades, indicando a faixa de 20 a 30% como próximo ao limite de fibra aceitável na matriz polimérica.

4.3.3 Análise de resistência ao impacto IZOD

Os resultados das análises de resistência ao impacto IZOD para as amostras A e B estão ilustrados na Figura 57.

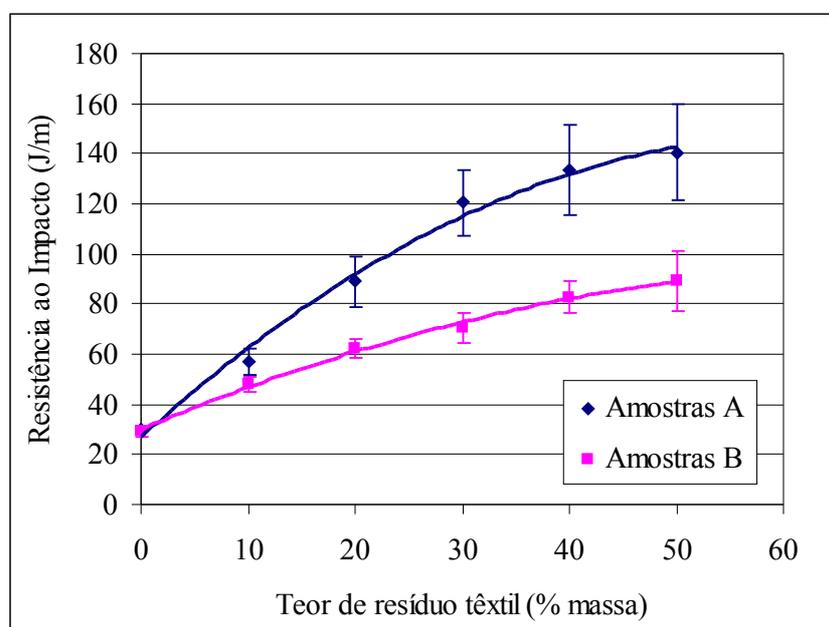


Figura 57 – Resistência ao impacto Izod das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil

(amostras A sem compatibilizante e amostras B com 5 phr de compatibilizante)

O aumento do teor de resíduo têxtil nos compósitos sem agente compatibilizante produziu um aumento da resistência ao impacto, de 30 J/m (resistência ao impacto do HDPE virgem) para 140 J/m (nos compósitos com 50% de resíduo). Para os compósitos contendo agente compatibilizante, o aumento nas propriedades de impacto não foi tão drástico em

relação aos compósitos sem agente compatibilizante. Estes resultados ocorreram provavelmente devido à pouca adesão matriz-resíduo.

4.3.4 Análise de resistência à abrasão

Os resultados das análises de resistência à abrasão para as amostras A e B estão ilustrados na Figura 58.

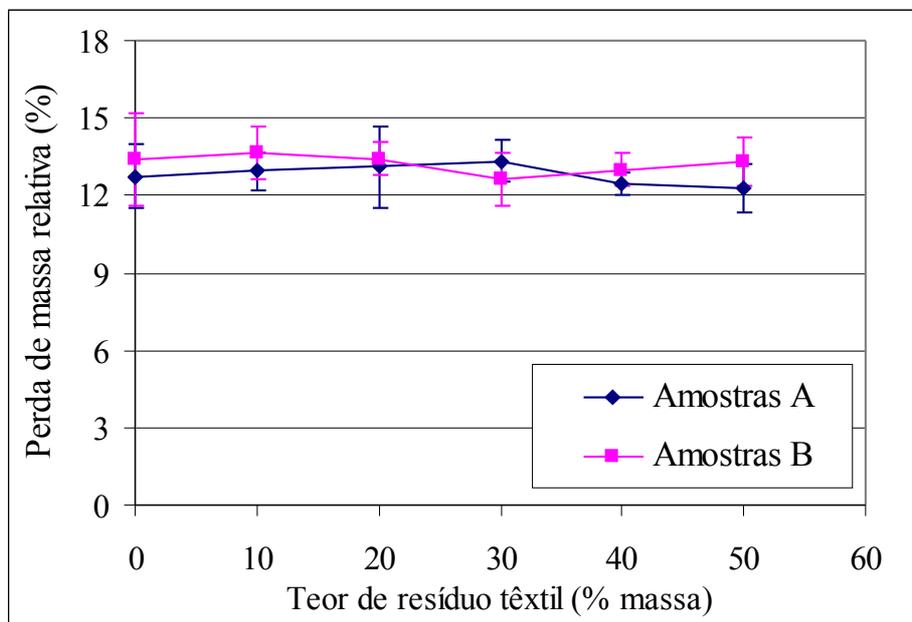


Figura 58 – Resistência à abrasão das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil (amostras A sem compatibilizante e amostras B com 5 phr de compatibilizante)

Os resultados apresentados na Figura 57 mostram que a resistência à abrasão não foi influenciada pela adição de resíduo têxtil, tanto para as amostras A, quanto para as amostras B. Este resultado é bastante promissor para a confecção de peças para tampos de mesa, oferecendo a possibilidade de se usar até 50% de resíduo têxtil na matriz de HDPE, através da metodologia utilizada.

4.4 Avaliação das propriedades reológicas dos compósitos.

4.4.1 Análise de índice de fluidez

A Figura 59 ilustra os resultados das análises de índice de fluidez para as amostras A e B.

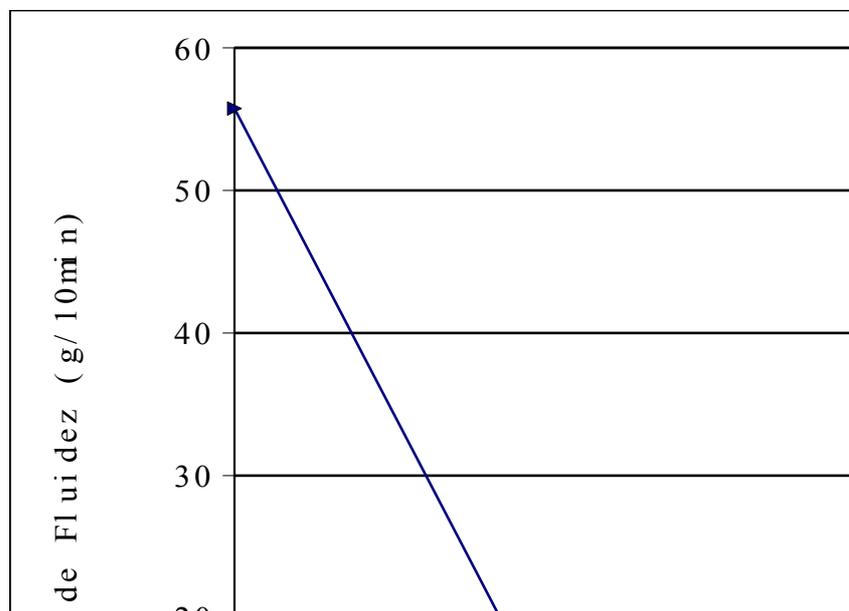


Figura 59 – Índice de fluidez das amostras A e B em função do teor de resíduo têxtil (amostras A sem compatibilizante e amostras B com 5 phr de compatibilizante)

O valor do índice de fluidez determinado para o agente compatibilizante foi de $(43,2 \pm 4,6)$ g/10min. Pode-se observar que com o aumento do teor de resíduo de fibra têxtil, ocorreu uma diminuição dos valores de índice de fluidez devido à presença das fibras no polímero fundido, que dificultam o seu escoamento na matriz, impedindo a mobilidade das cadeias moleculares, com conseqüente aumento da viscosidade do sistema. Os valores indicam que as

misturas contendo até 20% de fibras podem ser processadas, sem dificuldade, por métodos de moldagem tais como injeção e extrusão, entre outros.

Com a adição do agente compatibilizante, não houve variação significativa nos valores do índice de fluidez dos compósitos, sugerindo que o agente compatibilizante está atuando de maneira efetiva somente na matriz, não havendo interação entre a matriz e a fibra.

4.5 Avaliação das propriedades ópticas dos compósitos.

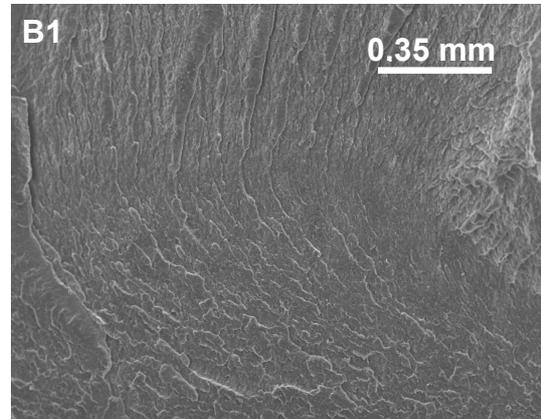
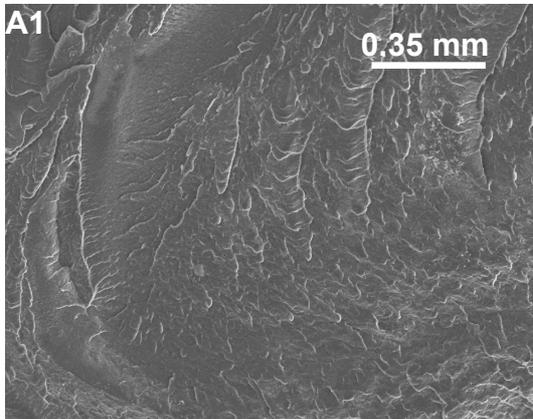
4.5.1 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias para as amostras A e B, em três ampliações diferentes, estão ilustrados nas Figuras 60 á 65.

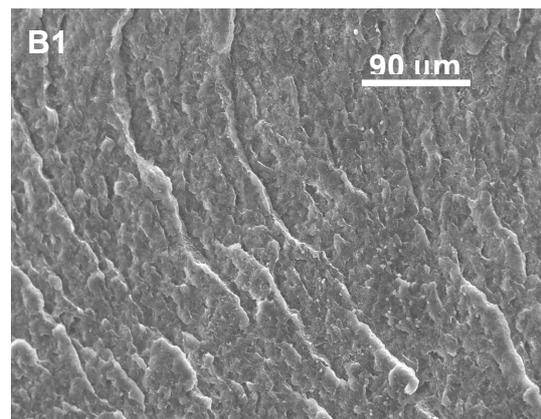
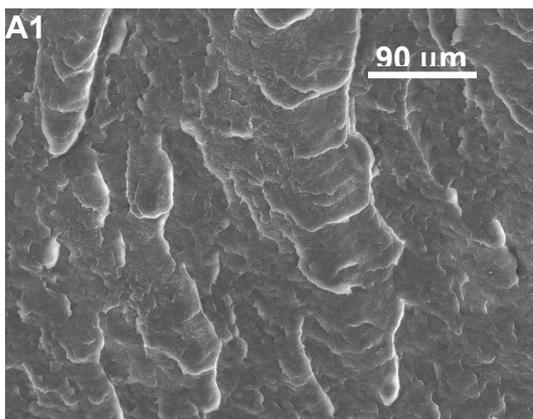
Os padrões gerais observados nas micrografias eletrônicas dos materiais analisados mostram buracos na matriz, com espaços deixados pelas fibras (Figura 61), diferentes orientações das fibras (Figura 61 a 65 a e b), fibras aparecendo para fora da matriz (Figura 62 a 65 b e c), ausência de matriz na superfície das fibras, para ambas as amostras A e B (Figura 62 a 65 c). Estes padrões encontram-se explicitados a seguir.

O HDPE puro e com 5phr de *Polybond 3009*® podem ser comparados nas Figura 60 (a, b e c) em diferentes ampliações. Observa-se que as amostras A1 e B1 em menores aumentos (80x) apresentam topografias semelhantes, facetadas em forma de escamas, o que mostra um modo similar de deformação. Com maiores aumentos (60b e 60c) verifica-se ocorrência de trincas diferenciadas nas superfícies de fratura dos dois tipos de materiais, indicando fragilidade distinta quando em serviço. Este resultado indica uma compatibilidade da matriz com o *Polybond 3009*®.

(a)



(b)



(c)

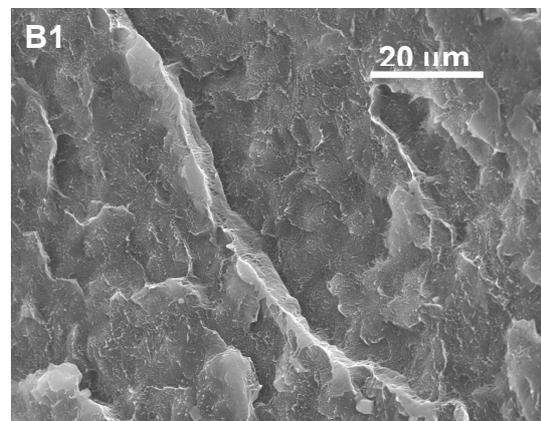
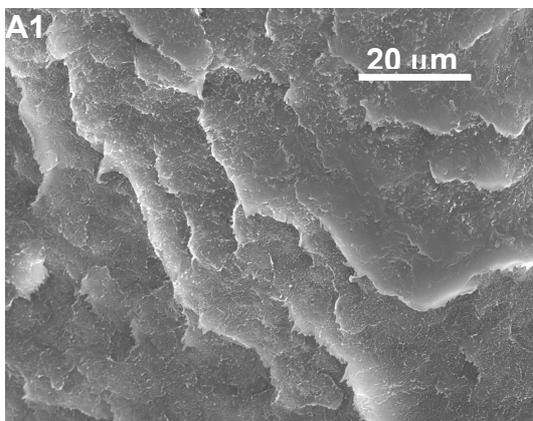
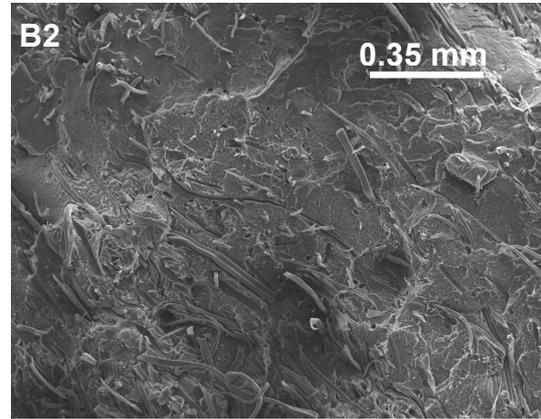
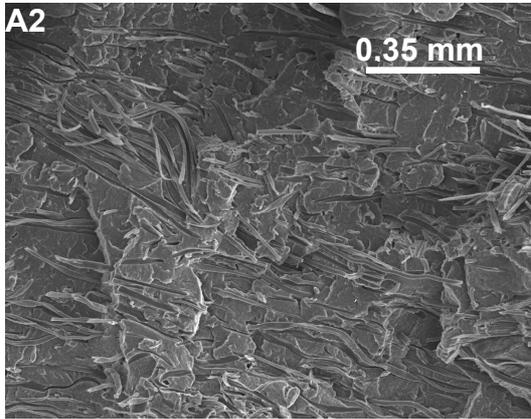


Figura 60 – Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofraturadas

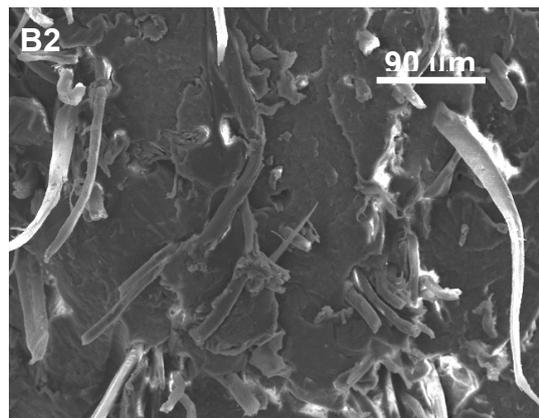
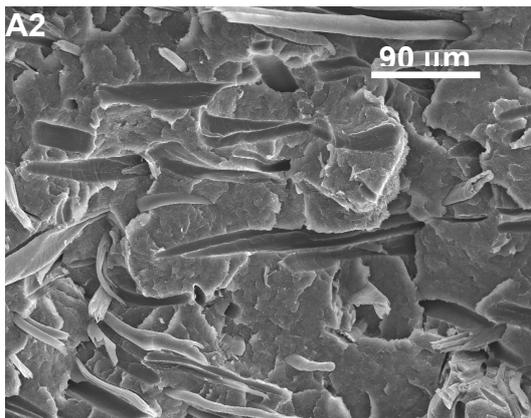
a) aumento de 80 vezes; b) de 300 vezes; c) de 1400 vezes

Amostra A1 (100% HDPE) e amostra B1 (100% HDPE com 5phr de Polybond)

(a)



(b)



(c)

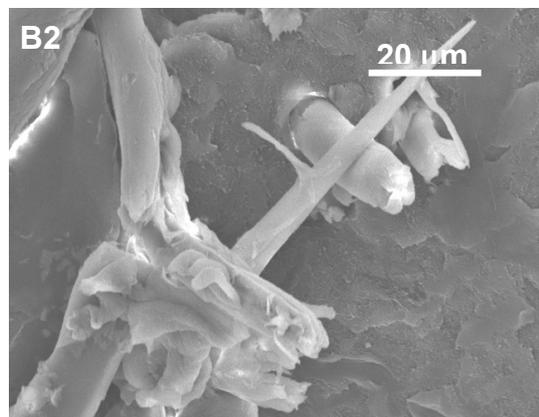
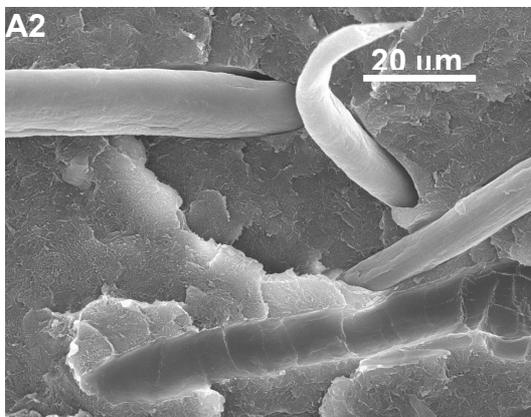
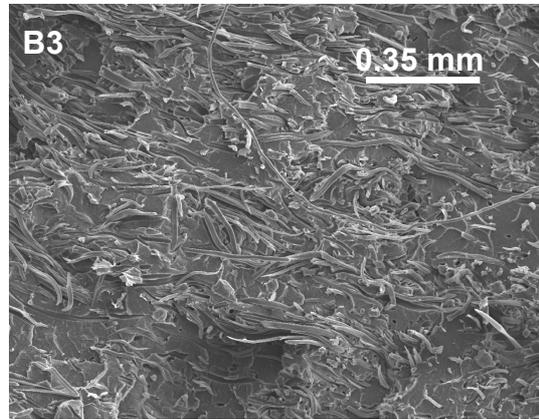
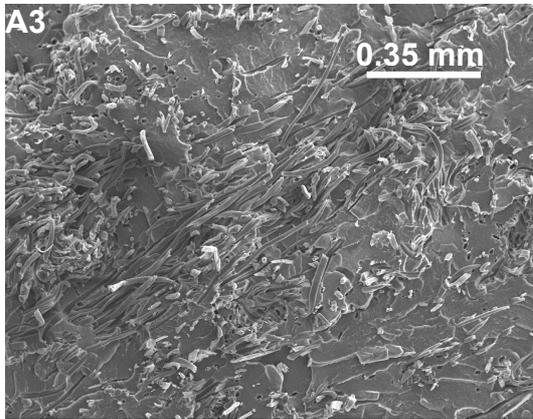


Figura 61 – Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofraturadas

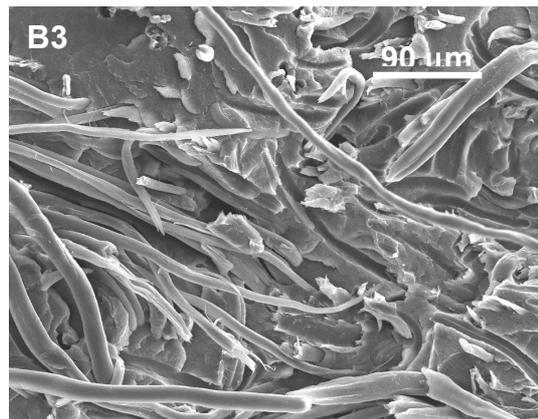
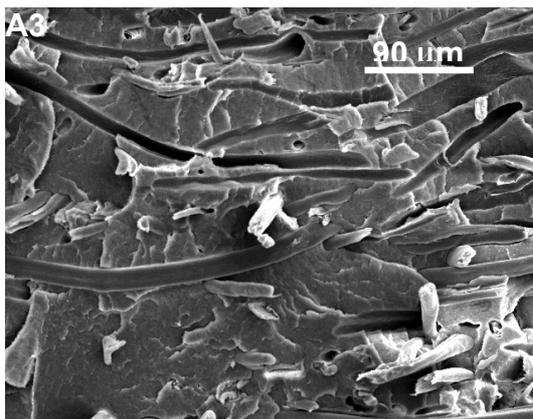
a) aumento de 80 vezes; b) de 300 vezes; c) de 1400 vezes

Amostra A2 (90%HDPE/10% de resíduo têxtil) e amostra B2 (90% HDPE/10% resíduo têxtil/5phr de Polybond 3009)

(a)



(b)



(c)

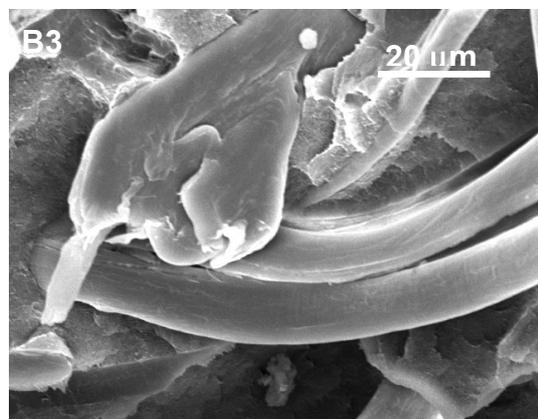
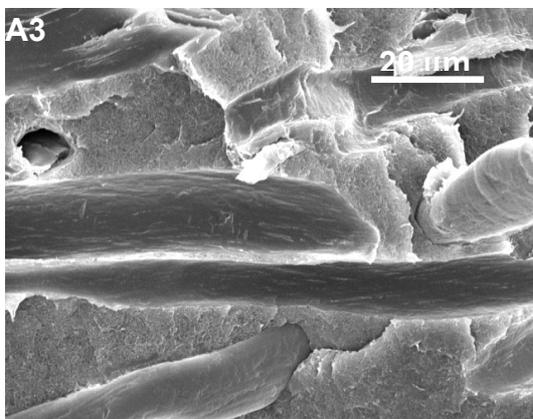
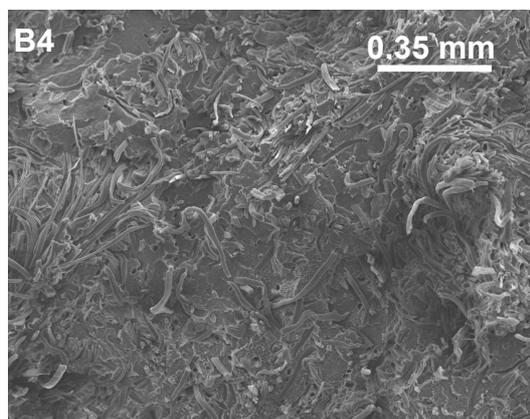
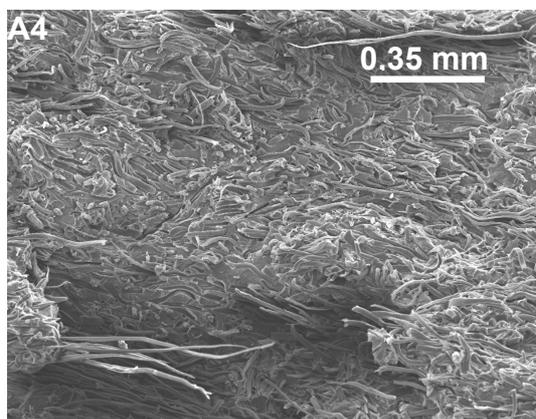


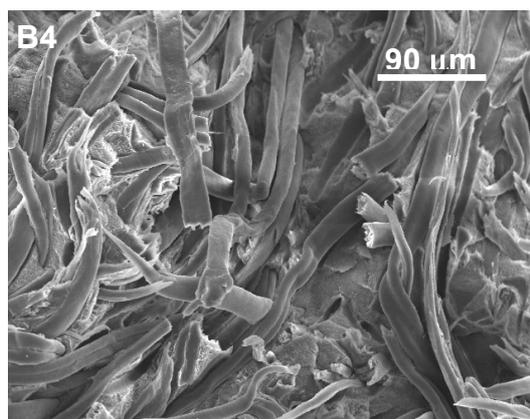
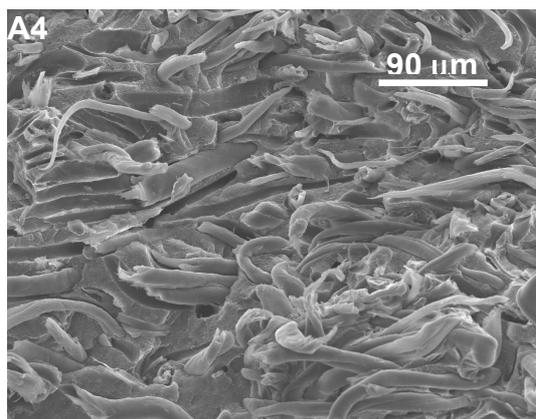
Figura 62 – Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofraturadas a) aumento de 80 vezes; b) de 300 vezes; c) de 1400 vezes

Amostra A3 (80%HDPE/20% de resíduo têxtil) e amostra B3 (80%HDPE/20% de resíduo têxtil /5phr de Polybond 3009)

(a)



(b)



(c)

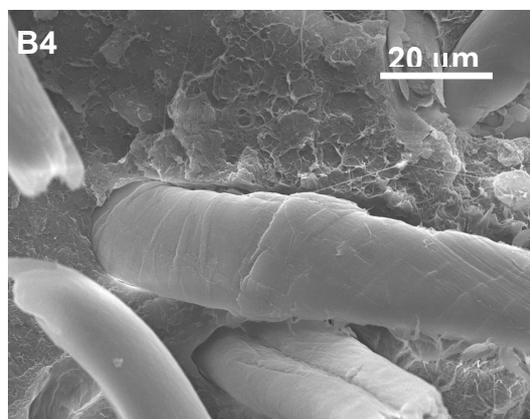
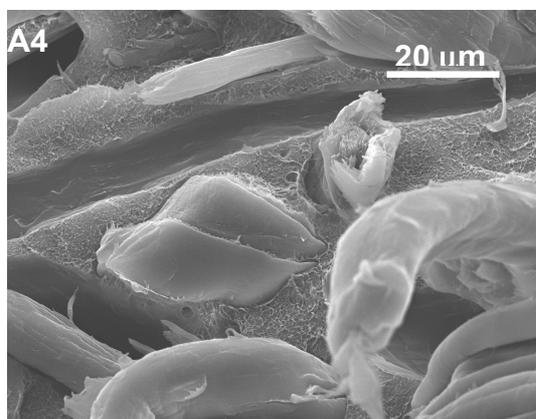
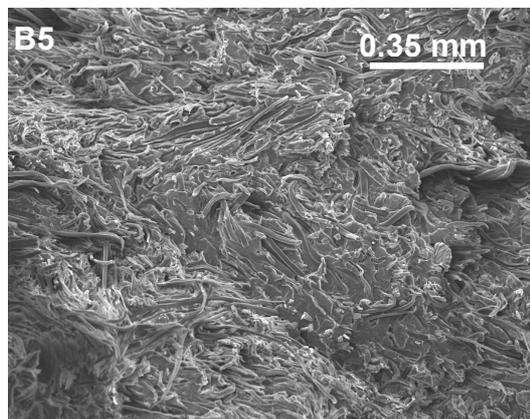
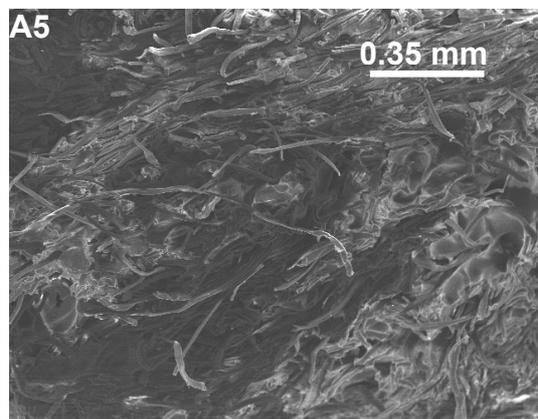


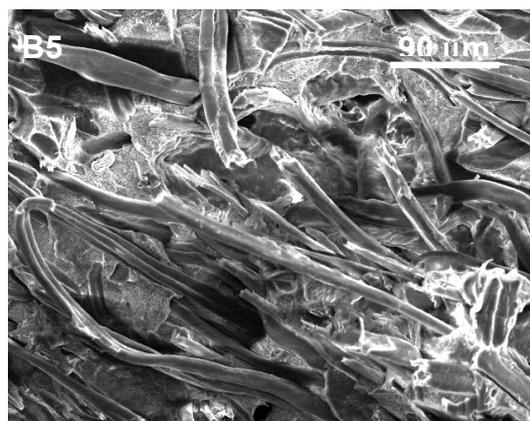
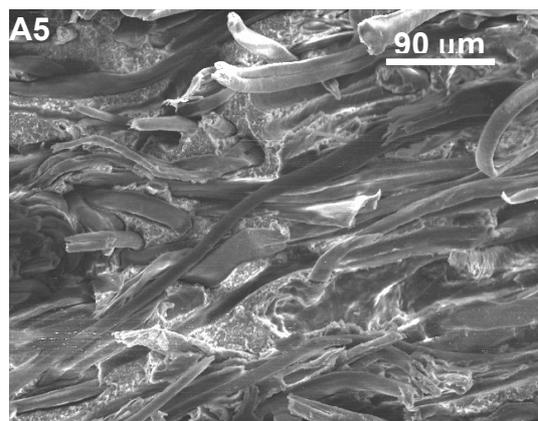
Figura 63 – Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofraturadas a) aumento de 80 vezes; b) de 300 vezes; c) de 1400 vezes

Amostra A4 (70%HDPE/30% de resíduo têxtil) e amostra B4 (70%HDPE/30% de resíduo têxtil /5phr de Polybond 3009)

(a)



(b)



(c)

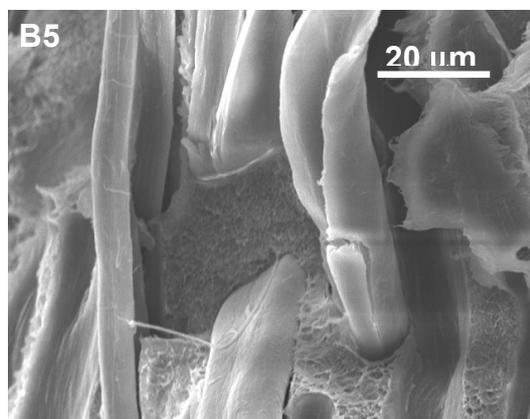
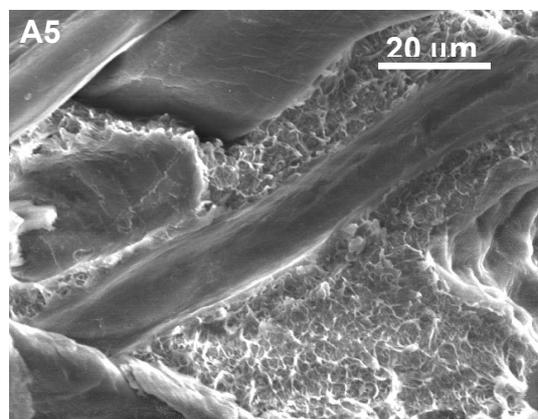
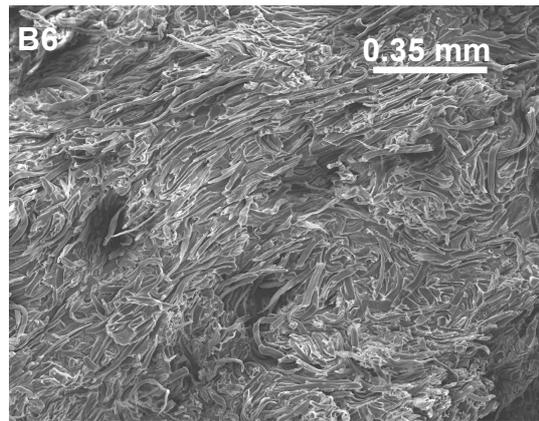
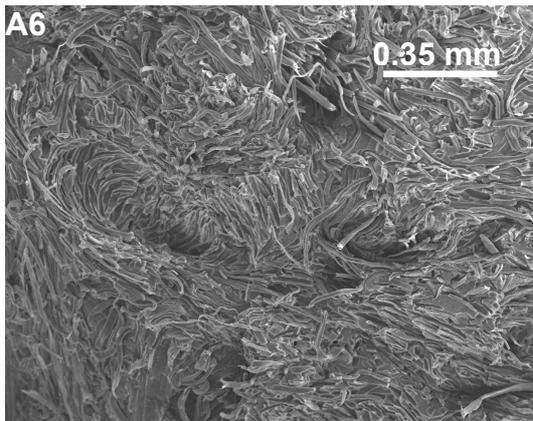


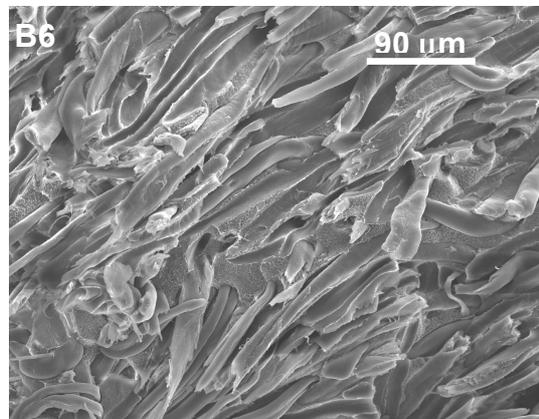
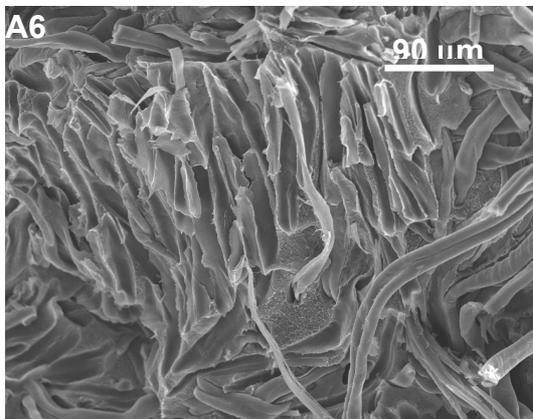
Figura 64 – Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras criofraturadas a) aumento de 80 vezes; b) de 300 vezes; c) de 1400 vezes

Amostra A5 (60%HDPE/40% de resíduo têxtil) e amostra B5 (60%HDPE/40% de resíduo têxtil/5phr de Polybond 3009)

(a)



(b)



(c)

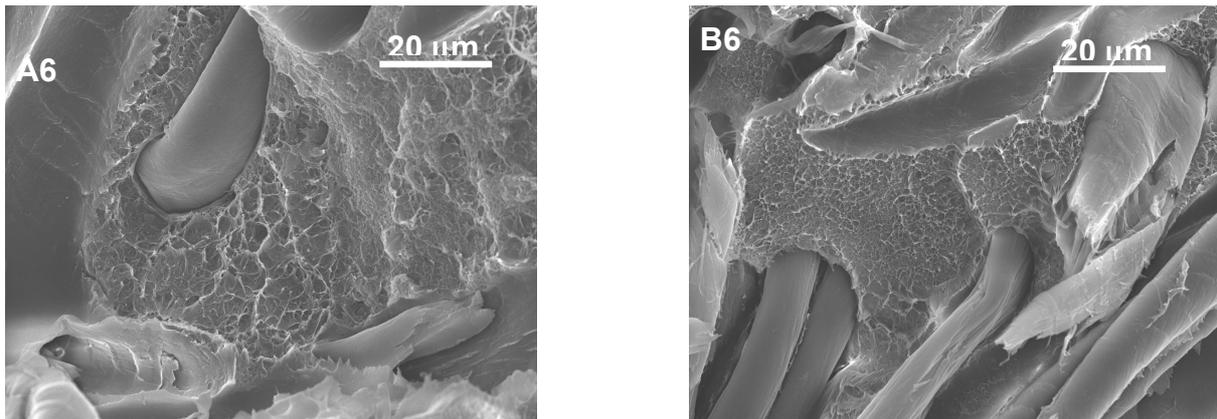


Figura 65 – Micrografias por MEV das superfícies de fratura das amostras crioquebradas a) aumento de 80 vezes; b) de 300 vezes; c) de 1400 vezes

Amostra A6 (50%HDPE/50% de resíduo têxtil) e amostra B6 (50%HDPE/50% de resíduo têxtil/5phr de Polybond 3009)

Os aspectos das superfícies de fratura dos compósitos com resíduo têxtil estão ilustrados nas Figuras 61 a 65. Na Figura 61, correspondente ao compósito com 10% de resíduo têxtil, a menor ampliação (Fig. 61a) permite uma observação da distribuição e dispersão das fibras na matriz. Observa-se que na amostra B2 o resíduo têxtil parece estar melhor distribuído neste aumento, mas na ampliação a 300% é constatado que a maioria das fibras ou foram arrancadas ou encontram-se partidas (Figuras 61b). As fotomicrografias na Figura 60c permitem observar a falta de adesão matriz-resíduo têxtil. Esta afirmação é justificada pelos espaços (vazios) entre a superfície das fibras e a matriz de HDPE.

Nas Figuras 62 a 65 está ilustrada a morfologia da superfície de fratura com aumento gradativo do teor de resíduo têxtil na matriz de HDPE. Observa-se que a heterogeneidade do compósito aumenta com o teor de resíduo têxtil. Mesmo a ampliações elevadas (1400x) não se percebeu a influência do compatibilizante na interação resíduo têxtil-matriz, corroborando os resultados das análises mecânicas, térmicas, reológicas e termo dinâmico-mecânicas.

Um exemplo de compósito com boa interação entre a fibra e a matriz está ilustrado na Figura 66. A composição deste compósito é 70% polipropileno (PP) com 30% de fibras de vidro e agente compatibilizante.

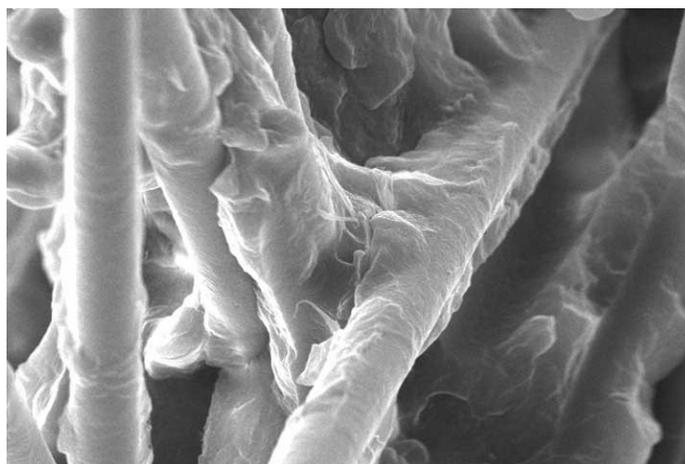


Figura 66 – Exemplo de compósito com boa interação entre a matriz e as fibras.

Para verificarmos, a viabilidade da aplicação dos compósitos desenvolvidos em tampos de mesa, foi realizada uma comparação entre algumas das principais propriedades de chapas de madeira aglomeradas em relação ao compósito A6 (50/50 HDPE/resíduo) desenvolvido. Essa comparação está ilustrada na Tabela 16.

Tabela 16 - Comparação entre algumas das principais propriedades de chapas de madeira aglomeradas em relação ao compósito A6^[72]

Propriedades	Faixa de valores para chapas de partículas de madeira aglomerada	Valores para o compósito A6
Densidade (g/cm ³)	Alta: 0,8 – 1,12	1,1
Absorção de água (%)	15 – 40	3,5 ± 0,35
Resistência à tração (MPa)	Direção: paralela à fibra 6,9 - 34,5 perpendicular à fibra 0,96 - 3,10	11,39 ± 1,83
Resistência à flexão (MPa)	16,5 – 52,0	21,95 ± 4,63

5. CONCLUSÕES

O reaproveitamento do resíduo da indústria têxtil, através do desenvolvimento de compósitos com polietileno de alta densidade, mostrou-se possível. Estes novos compósitos poderão ser aplicados na indústria moveleira em bancadas e tampos de mesas, minimizando os problemas causados ao meio ambiente pelo acúmulo de resíduos de fibras têxteis.

Com base na análise dos resultados mecânicos, térmicos, ópticos, termo dinâmico-mecânicos e reológicos, as seguintes conclusões foram possíveis:

- a metodologia utilizada para a incorporação do resíduo têxtil no polietileno de alta densidade permitiu a confecção de misturas com até 50% do resíduo têxtil;
- as condições de processamento no misturador tipo Drais não induziu a interação matriz-fibra, mesmo com a adição do agente compatibilizante;
- o agente compatibilizante que mostrou melhor desempenho foi o *Polybond 3009®* em um teor de 5phr no compósito; comparando ao *Surlyn 2601®* e ao *Polybond 1009®*.
- o agente compatibilizante parece estar atuando mais efetivamente na matriz do HDPE do que no resíduo têxtil e na interface;
- o teor limite de resíduo têxtil para o melhor desempenho mecânico encontra-se na faixa de 20-30%;
- a cristalinidade da matriz de HDPE não foi influenciada pela adição do resíduo têxtil;
- a temperatura de transição vítrea (T_g) manteve-se aproximadamente constante em todos os materiais (A e B).

6. SUGESTÕES

1) Utilizar matrizes poliméricas polares com a finalidade de melhorar a interação resíduo têxtil-matriz.

2) Realizar tratamento superficial das fibras que compõem o resíduo têxtil com agentes químicos, antes da incorporação na matriz, para promover a compatibilidade química entre o componente estrutural (resíduo têxtil) e o componente matricial (HDPE).

3) Estudar as propriedades reológicas dos compósitos desenvolvidos através de misturas em reômetro de torque.

4) Verificar a influência do tamanho das fibras nas propriedades dos compósitos com resíduo têxtil e HDPE.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira – História da Indústria Têxtil no Brasil, 2004. Disponível em <<http://www.textilia.net/>>. Acesso em: abril 2005.
- [2] INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. **Relatório Setorial da Cadeia Têxtil Brasileira**. Brasil Têxtil, São Paulo, v.4, n.4, ago. 2004.
- [3] ROMERO, L. L.; VIEIRA J. O. W. M.; MARTINS, R. A.; MEDEIROS L. A. R. **Relato Setorial – Fibras Artificiais e Sintéticas**. Junho 1995.
- [4] COOK, J. G. **Handbook of Textile Fibres – Man-made Fibres**. 5º Edição, p. xi-xxvii, 1984.
- [5] MANO, E. B; MENDES, L. C. **Introdução à Polímeros**. 2º Edição, Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999.
- [6] AGROPECUÁRIOS. O Algodão. Disponível em: <<http://temas.buscaki.com.br/agronegocios>>. Acesso em: abril 2005.
- [7] FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER. Relatório sobre a geração de resíduos sólidos industriais no Estado do Rio Grande do Sul. Maio 2003. Disponível em <www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/rsi.asp>. Acesso em: maio de 2004.
- [8] Tempo de decomposição. Disponível em: <<http://matematikos.psico.ufrgs.br/Paradigmas>>. Acesso em: junho 2005.
- [9] ESTEVES, B. Bioespuma pode substituir isopor – Empresa brasileira desenvolve espuma poliuretana biodegradável. **Ciência Hoje**, v. 25, n. 146. Janeiro, 1999.

- [10] Pesquisa realizada pelo professor Estevão Freire no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul através de entrevistas com 29 empresas da região nordeste do Rio Grande do Sul.
- [11] ALBUQUERQUE, J. A. C. **Planeta Plástico – Tudo o que você precisa saber sobre plásticos**. Porto Alegre: Sagra, p. 97-99, 2001.
- [12] VIZINHA, J. Introdução aos materiais compósitos. Instituto Superior Autônomo de Estudos Politécnicos. Disponível em: <<http://www.ipa.univ.pt/Eventos/JVizinha.asp>>. Acesso em: maio 2005.
- [13] CHARRIER, J. M. **Polymeric Materials and Processing – Plastics, Elastomers and Composites**. Munich: Hanser Publishers, p. 496-497, 1990 .
- [14] NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical Properties of Polymers and Composites - second edition, revised and expanded**. New York: L. L. Faulkner, p. 377-378, 1994.
- [15] PANZERA, T. H.; RUBIO, J. C. C. Estudo do Comportamento Mecânico de um Compósito Particulado de Matriz Polimérica. Disponível em: <www.demec.ufmg/Grupos/Usinagem/composito.html>. Acesso em: julho 2005.
- [16] BARRA, G. Portal Materiais - Compósitos Poliméricos EMC 5706. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5706/>>. Acesso em: julho 2005.
- [17] RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.
- [18] JONES, R. F. Guide to Short Fiber Reinforced Plastics. Munich: Hanser Publishers, p. 5-12, 1998.
- [19] SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers. Fifth Edition**, p. 499-541, 2000.
- [20] STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry an Introduction**. 3º edição: Oxford, p. 3-15, 1999.

- [21] TAGER, A. **Physical Chemistry of Polymers**. Moscow: Mir, p. 15-20, 1978.
- [22]Disponível em: <<http://www.ider.herts.ac.uk/school/courseware/materials/plastics>>. Acesso em: julho de 2005.
- [23] GONSALVES, K. E. **Inorganic Nanostructured Materials**. In: Concise Polymeric Materials Encyclopedia. London: CRC Press, p. 676-677, 1999.
- [24] HUGUENIN, F.; TORRESI, R. M. Transporte de Carga em Compósitos de Polianilina/V₂O₅. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 393-398, 2004.
- [25] HORNSBY, P. R.; HINRICHSSEN, E.; TARVERDI K. Preparation and Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Wheat and Flax Straw Fibres – Part I Fibre Characterization. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 443-449, 1997.
- [26] KAJAKS, J.; REIHMANE, S. Thermal and Water Sorption Properties of Polyethylene and Linen Yarn Production Waste Composites. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 272, n. 4755, p. 24-26, 1999.
- [27] BALASURIYA, P. W.; YE, L.; MAI, Y, W. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix melt flow behaviour. **Composites: Part A**, v. 32, p. 619-629, 2001.
- [28] LAM, S. W.; TAO, X. M.; YU, T. X. Comparison of different thermoplastic cellular textile composites on their energy absorption capacity. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 2177-2184, 2004.
- [29] BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J.. Properties and Modification Methods for Vegetable Fibers for Natural Fiber Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 59, p. 1329-1336, 1996.
- [30] CROOKSTON, J. J.; LONG, A. C.; JONES, A. Modelling effects of reinforcement deformation during manufacture on elastic properties of textile composites. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 31, n.2, 2002.

- [31] JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of Aging on the Physical and Mechanical Properties of Sisal-fiber-reinforced Polyethylene Composites. **Composites Science and Technology**, v. 53, p. 99 – 110, 1995.
- [32] LI, G.; YU, Y.; ZHAO, Z.; LI, J.; LI, C. Properties Study of Cotton Stalk Fiber/gypsum Composite. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 43-46, 2003.
- [33] TSERKI, V.; MATZINOS, P.; PANAYIOTOU, C. Effect of Compatibilization on the Performance of Biodegradable Composites using Cotton Fiber Waste as Filler. **Journal of Applied Polymer Science**, v 88, p. 1825-1835, 2003.
- [34] HERRERA-FRANCO, P. J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. Mechanical Properties of Continuous Natural Fibre-reinforced Polymer Composites. **Composites: Part A** v. 35, p. 339-345, 2004.
- [35] XIE, X. L.; FUNG, K. L.; TJONG, S. C.; MAI, Y. W. Structural and Mechanical Behavior of Polypropylene/Maleated Styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene/Sisal Fiber Composites Prepared by Injecting Molding. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 1214-1222, 2002.
- [36] MWAIKAMBO, L. Y.; MARTUSCELLI, E.; AVELLA, M. Kapok/cotton fabric-polypropylene composites. **Polymer Testing**, n. 19, p. 905-918, 2000.
- [37] CAUNFIELD, D. F.; FENG, D.; PRABAWA, S.; YOUNG, R. A.; SANADI, A. R.. Interphase Effects on the Mechanical and Physical Aspects of Natural Fiber Composites. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 272, n. 4757, p. 57-64, 1999.
- [38] MAGURNO, A. Vegetable Fibres in Automotive Interior Components. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 272, n. 4751, p. 99-107, 1999.
- [39] FLAKE, M.; FLEISSNER T.; HANSEN, A. Ecological Assessment of Natural Fibre Reinforced Components and Thermoplastics for Automotive Parts. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, v. 18, n.4, 2002.

[40] BATEMAN, S. A.; WU, D. Y. Composite Materials Prepared from Waste Textile Fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p. 3178-3185, 2001.

[41] Disponível em: http://ucsnews.ucs.br/ccet/denq/prof/glaucio/aulas/mat_pol_2/fibras.pdf. Acesso em: agosto de 2004.

[42] Disponível em: <http://www.casapinto.com.br/ClassificaçãoTextil.gif>. Acesso em: junho de 2005.

[43] Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Algod%C3%A3o>. Acesso em: julho de 2005.

[44] Disponível em: <http://www.hering.com.br/canais/glossario>. Acesso em: agosto de 2004.

[45] L. Y. **Manual do Produtor de Algodão**. São Paulo: Bolsa de Mercadorias & Futuros, p.137-139, 1992.

[46] KARMAKAR, S. R.. **Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles**. Elsevier, p. 1-25, 1999.

[47] Disponível em: <http://www.chemsoc.org/networks/learnnet/cfb/images/cellulose.gif>. Acesso em: setembro de 2005.

[48] ROY, M. C. S. K. **Plastics Technology Handbook - Third Edition, Revised and Expanded**, p. 580 – 716, 1997.

[49] FROLLINI, E.; LEÃO, A.; M. L. H. C. **Natural Polymers and Agrofibras Based Composites**. Brasil: São Carlos, p. 159-172, 2000.

[50] Disponível em: http://www.ceja.educagri.fr/por/enseignant/livret3/fruitpt_5.pdf. Acesso em: julho de 2005.

[51] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymers Hanbook - Third Edition**, p. v/57, 1989

- [52] ZATTERA, A. J. **Caracterização de misturas de Resíduos de EVA do Setor Coureiro-Calçadista e de Polietileno Pós-Consumo Preparadas com Misturador Tipo Drais**. 2004. 191 f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, UFRGS, Porto Alegre.
- [53] ROMAN, A. **Transformação do Polietileno – PEBD**. São Paulo: Editora Érica, p. 43 – 45, 2000.
- [54] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard specification for polyethylene plastics molding and extrusion materials**. ASTM D 1248, 1989.
- [55] MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Editora Edgar Blüchaer Ltda., 2000.
- [56] IPIRANGA PETROQUÍMICA S.A. Catálogo de produtos. Disponível em: <<http://www.ipg.com.br>>. Acesso em: maio de 2005.
- [57] DEPARTAMENTO DE QUALIDADE. Empresa Paramount Lansul S/A (São Leopoldo – RS) – Matriz. Dados do fio Seridó, fornecidos pela empresa no dia 07 de junho de 2004.
- [58] Disponível em: <www.cromptoncorp.com>. Acesso em: agosto de 2003.
- [59] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of plastics**: ASTM D 638-99, v.08.01, p.46-48, 2000.
- [60] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating material**: ASTM D 790-99, v.08.01. p.150-158, 2000.
- [61] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics**: ASTM D 256-97, v. 08.01. p. 1-20, 2000.
- [62] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing**: ASTM D 618-99, v.08.01, 2000.

- [63] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, p. 217-307, 2001.
- [64] CANEVAROLO, S. V. JR. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Editora Artliber, p. 246, 2004.
- [65] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **Bestimmung des Abriebs**. DIN 53516. Berlin, 6 p., 1987.
- [66] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer**: ASTM D 1238-99, v. 08.01, p.261-270, 2000.
- [67] FINKLER M.; SCAPINI, P.; FREIRE, E.; ZATTERA, A. J.; ZENI M. Compósito de HDPE com Resíduo de Fibras Têxteis. Parte 1: Caracterização Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 171-175, 2005.
- [68] DALTON, S.; HEATLEY, F.; BUDD, P. M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres. **Polymers**, v. 40, p. 5531-5543, 1999.
- [69] PEGORETTI, A.; ASHKAR, M.; MIGLIARESI, C.; MAROM, G. Relaxation process in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 60, p. 1181-1189, 2000.
- [70] WIELAGE, B.; LAMPKE, T.; UTSCHICK, H.; SOERGEL, F. Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 139, p. 140-146, 2003.
- [71] Disponível em: <www.equistar.com/html/polymer> Acesso em: dezembro de 2005.
- [72] U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE. **Wood Handbook: Wood as an Engineering Material, Agriculture Handbook**, Washington, 1987.