UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS programa de pós-graduação em engenharia de processos e tecnologias

COMPÓSITOS DE POLIESTIRENO E POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO REFORÇADO COM FIBRAS DE CURAUÁ: PROPRIEDADES E DEGRADAÇÃO

Cleide Borsoi

Caxias do Sul, 2012

Cleide Borsoi

COMPÓSITOS DE POLIESTIRENO E POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO REFORÇADO COM FIBRAS DE CURAUÁ: PROPRIEDADES E DEGRADAÇÃO

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de título de Mestre em Engenharia de Processos, orientada pelo Prof. Dr. Ademir José Zattera e co-orientada pela Prof^a. Dr^a. Lisete Cristine Scienza.

Caxias do Sul, 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Universidade de Caxias do Sul UCS - BICE - Processamento Técnico

B738c Borsoi, Cleide

Compósitos de poliestireno e poliestireno expandido reciclado reforçado com fibras de curauá: propriedades e degradação / Cleide Borsoi. - 2012. 118 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2012. "Orientação: Prof. Dr. Ademir José Zattera"

 Poliestireno – Compósitos. 2. Fibras de curauá. 3. Materiais reciclavéis. 4. Reciclagem. I. Título.

CDU 2.ed. : 678.746.2

Índice para o catálogo sistemático:

 Poliestireno – Compósitos 	678.746.2
2. Fibras de curauá	677.19
 Materiais reciclavéis 	620.284
4. Reciclagem	678.028.6

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária Márcia Servi Gonçalves – CRB 10/1500

COMPÓSITOS DE POLIESTIRENO E POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO REFORÇADO COM FIBRAS DE CURAUÁ: PROPRIEDADES E DEGRADAÇÃO

Cleide Borsoi

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 04 de junho de 2012.

Banca Examinadora:

Dr. Ademir José Zattera (orientador) Universidade de Caxias do Sul

Dra. Lisete Cristine Scienza (co-orientadora) Universidade de Caxias do Sul

inou marre Dra. Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Universidade Federal do ABC

Ruth Campomanes

Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana Universidade de Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Rosmay Nichele Brandalise) Universidade de Caxias do Sul

Vening des Jants Dra. Venina Dos Santos Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

BORSOI, C.; ANGRIZANI, C. C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Mechanical properties and morphology of polystyrene composites reinforced with waste cotton fibers of the textile industry. **In**: PPS-27, WORLD CONGRESS OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY, 27, may 10-14, Marrakech, Morocco, 2011.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Utilização de resíduos de algodão da indústria têxtil na obtenção de compósitos poliméricos. **In**: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26, set 25-29, Porto Alegre, 2011.

POLETTO, M.; BORSOI, C.; DEMORE, P. R.; SCHNEIDER, V. E.; ZATTERA, A. J. Informações sobre as dificuldades enfrentadas nas centrais de triagem obtidas de catadores durante a realização de cursos de capacitação: estudo de caso em Caxias do Sul. **In**: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 26, set 25-29, Porto Alegre, 2011.

BORSOI, C.; ALBARELLO, G. C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito da adição de diferentes fibras vegetais em compósitos: Parte I - Propriedades mecânicas. **In**: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11, out 16-20, Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

BORSOI, C.; ALBARELLO, G. C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito da adição de diferentes fibras vegetais em compósitos: Parte II - Propriedades térmicas. **In**: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11, out 16-20, Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

ALBARELLO, G. C.; BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Influência do agente de acoplamento nas propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos com fibras de curauá. **In**: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11, out 16-20, Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

ARTIGOS PUBLICADOS

BORSOI, C.; ANGRIZANI, C. C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. **Polímeros:** Ciência e tecnologia, v. 21, n 4, p. 271-279, 2011.

BORSOI, C.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Characterisation of composites based on recycled expanded polystyrene reinforced with curaua fibres. Journal of Applied Polymer Science, DOI#38236.

"Não ame pela beleza, pois um dia ela acaba. Não ame por admiração, pois um dia você se decepciona...Ame apenas, pois o tempo nunca pode acabar com um amor sem explicação."

Madre Tereza de Calcutá

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela vida e por me proporcionar mais essa oportunidade.

Aos professores Dr. Ademir José Zattera e Dr^a. Lisete Cristine Scienza pela orientação, amizade e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

Ao meu amor Jaime e a toda minha família pelo amor, dedicação, incentivo e apoio.

A Associação de Recicladores de Caxias do Sul pela doação do poliestireno expandido e a Sartomer Company pela doação do copolímero, materiais indispensáveis neste trabalho.

Aos amigos Gean Carlos Albarello e Karina Hammel Berwing, acadêmicos da UCS, pelo auxilio em todas as etapas deste trabalho.

As minhas amigas e colegas de sala Daiane Romanzini e Lilian Rossa Beltrame pelo companheirismo e lealdade em todos os momentos fáceis e difíceis.

Aos técnicos do LPol Jorge Gomes e Damiane Büdke pelo auxilio nas etapas de processamento e análise dos matérias.

A todos os colegas do LPol pela amizade e pelos bons momentos de descontração.

Aos colegas e professores do programa de pós-graduação PGEPROTEC que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Fibras Naturais	21
3.1.1 Fibra de Curauá	24
3.2 Poliestireno/Poliestireno Expandido	25
3.2.1 Reciclagem do Poliestireno Expandido	27
3.3 Materiais Compósitos	29
3.4 Compósitos com Fibra de Curauá	32
3.5 Degradação	
3.5.1 Degradação do Poliestireno	
4 MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1 Materiais	
4.1.1 Fibra de Curauá	
4.1.2 Poliestireno Virgem e Pós-Consumo	
4.1.3 Agente de Acoplamento	40
4.1.4 Tecido de Algodão	40
4.2 Métodos	40
4.2.1 Preparação da Fibra de Curauá	41
4.2.2 Reciclagem do Poliestireno Expandido	41
4.2.3 Obtenção dos Compósitos por Extrusão	43
4.2.4 Obtenção dos Corpos-de-Prova por Injeção	43
4.3 Identificação dos Compósitos	44
4.4 Avaliação da Degradação dos Compósitos em Solo Simulado	46
4.5 Avaliação da Degradação dos Compósitos ao Envelhecimento Acelerado em	ı Câmara de
UV	
4.6 Caracterização	49
4.6.1 Ensaios Mecânicos	
4.6.2 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	49

4.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	50
4.6.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
4.6.5 Índice de Fluidez (IF)	50
4.6.6 Análise Reológica	51
4.6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.6.8 Análise Microbiológica da Água de Lavagem dos Corpos-de-Prova Após os	Testes
em Solo Simulado	
4.6.9 Diagnóstico Fitossanitário do Solo Simulado Após Maturação	52
4.6.10 Análise de Micronutrientes do Solo	52
4.6.11 Massa das Amostras	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Caracterização dos Materiais	54
5.1.1 Caracterização das Fibras de Curauá	54
5.1.1.1 Propriedades Térmicas	54
5.1.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	55
5.1.1.3 Propriedade Morfológica	56
5.1.2 Caracterização das Matrizes Poliméricas	57
5.1.2.1 Propriedades Mecânicas	57
5.1.2.2 Propriedades Térmicas	
5.1.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	59
5.1.2.4 Índice de Fluidez	61
5.1.2.5 Propriedade Morfológica	61
5.2 Compósitos com Diferentes Teores de Fibra de Curauá em Matriz Virgem	62
5.2.1 Propriedades Mecânicas	62
5.2.2 Propriedades Térmicas	65
5.2.3 Propriedade Morfológica	67
5.3 Compósitos com Diferentes Teores de Agente de Acoplamento em Matriz Virgem .	69
5.3.1 Propriedades Mecânicas	69
5.3.2 Propriedades Térmicas	70
5.3.3 Propriedade Morfológica	71
5.4 Avaliação das Propriedades dos Compósitos com Fibra de Curauá Moída em	Matriz
Virgem	72
5.4.1 Propriedades Mecânicas	72
5.4.2 Propriedades Térmicas	74

5.4.3 Propriedade Morfológica75
5.5 Avaliação das Propriedades das Amostras em Matriz Reciclada76
5.5.1 Propriedades Mecânicas77
5.5.2 Propriedades Térmicas
5.5.3 Propriedade Morfológica82
5.5.4 Propriedade Reológica
5.6 Avaliação da Degradação em Solo Simulado87
5.6.1 Caracterização do Solo
5.6.2 Caracterização das Amostras
5.6.2.1 Massa Média e Massa Residual das Amostras
5.6.2.2 Propriedades Mecânicas
5.6.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier91
5.6.2.4 Avaliação Visual das Amostras93
5.6.2.5 Propriedade Morfológica93
5.6.2.6 Análise Microbiológica da Água de Lavagem dos Corpos-de-Prova Após os
Testes em Solo Simulado96
5.7 Avaliação da Degradação ao Envelhecimento Acelerado em Câmara de UV97
5.7.1 Propriedades Mecânicas97
5.7.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier100
5.7.3 Avaliação Visual das Amostras104
5.7.4 Propriedade Morfológica105
6 CONCLUSÕES
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de algumas fibras. 22
Tabela 2. Propriedades do poliestireno virgem fornecido pela Innova S/A40
Tabela 3. Identificação das diferentes amostras. 45
Tabela 4. Porcentagem de perda de massa em cada faixa de temperatura. 55
Tabela 5. Índice de fluidez para o poliestireno virgem (PS) e reciclado (rEPS)61
Tabela 6. Temperatura de deflexão térmica das amostras com diferentes teores de fibra de
curauá em matriz PS65
Tabela 7. Temperaturas obtidas com ensaio de HDT para as amostras com matriz virgem e
reciclada80
Tabela 8. Efeito da utilização do agente de acoplamento na viscosidade das amostras con
matriz de poliestireno reciclado
Tabela 9. Efeito da utilização do agente de acoplamento na viscosidade das amostras con
matriz de poliestireno virgem
Tabela 10. Resultados da análise química do solo simulado87
Tabela 11. Média mensal da umidade, pH e temperatura do solo e temperatura da estufa88
Tabela 12. Média da resistência à tração do tecido de algodão antes e após 5 dias de teste en
solo simulado88
Tabela 13. Massa média das amostras antes e após exposição ao solo simulado88
Tabela 14. Índice de carbonila das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição en
solo simulado92
Tabela 15. Bandas de absorção do poliestireno e da fibra de curauá. 102
Tabela 16. Índice de carbonila das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição ad
envelhecimento acelerado em câmara de UV103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da fibra natural	21
Figura 2. Modelo de microfibrilas de celulose	23
Figura 3. Estrutura química da celulose	23
Figura 4. A) planta de curauá, B) fibra de curauá após a remoção do material não fil	oroso da
folha e secagem (curauá branco)	25
Figura 5. Fórmula estrutural do monômero de estireno e do poliestireno	25
Figura 6. Processo de transformação do PS para o EPS	26
Figura 7. Modelo hipotético empregando PS graftizado com anidrido maleico como a	gente de
acoplamento em compósito PS/fibra de curauá	
Figura 8. Representação das equações de Norrish tipo I e II em cadeia de carbonila	34
Figura 9. Foto-oxidação do PS via radical livre e em duas etapas	36
Figura 10. Ciclo de degradação térmica e/ou por radiação	37
Figura 11. Fibra de curauá bruta	
Figura 12. Estrutura química do poli(estireno-co-anidrido maleico)	40
Figura 13. Diferentes preparações da fibra de curauá: (A) FC e (B) FCM	41
Figura 14. Processo utilizado para reciclagem do EPS	42
Figura 15. Perfil da rosca utilizada no processo de extrusão em duplarrosca	43
Figura 16. Sequência das etapas empregadas para obtenção dos compósitos	44
Figura 17. Aspecto dos materiais utilizados para preparação do solo simulado	46
Figura 18. Estufa construída para o acondicionamento do solo simulado, (A) cai	i xa para
acondicionamento do solo e (B) cobertura plástica	46
Figura 19. Teste de degradação do tecido de algodão no solo simulado	47
Figura 20. Disposição das amostras no solo simulado	48
Figura 21. Disposição das amostras na câmara de UV	49
Figura 22. (A) TGA E (B) DTGA da casca e das fibras FC e FCM	55
Figura 23. Espectro FTIR-ATR da fibra de curauá	56
Figura 24. Micrografia por MEV das diferentes preparações das fibras de curauá	57
Figura 25. Resistência à tração para o poliestireno virgem (PS) e reciclado (rEPS)	57
Figura 26. TGA e DTGA para o poliestireno virgem (PS) e reciclado (rEPS)	58
Figura 27. Espectro FTIR-ATR para o poliestireno virgem (PS) e reciclado (rEPS)	59

Figura 28. Espectro FTIR-ATR na região 1800 cm ⁻¹ a 1500 cm ⁻¹ para o poliestireno virgem
(PS) e reciclado (rEPS)60
Figura 29. Micrografia por MEV do poliestireno expandido: (A) antes do processamento
(EPS), (B) após o primeiro processamento e (C) após o segundo processamento (rEPS)62
Figura 30. Resistência à tração das amostras com diferentes teores de fibra de curauá em
matriz PS63
Figura 31. Módulo de elasticidade por tração das amostras com diferentes teores de fibra de
curauá em matriz PS64
Figura 32. Resistência ao impacto das amostras com diferentes teores de fibra de curauá em
matriz PS65
Figura 33. TGA para as amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz PS e
para fibra de curauá
Figura 34. DTGA para as amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz PS e
para fibra de curauá
Figura 35. Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração das amostras com
diferentes teores em massa de fibra de curauá: (A) PS, (B) PS/FC10, (C) PS/FC20 e (D)
PS/FC30
Figura 36. Resistência à tração e resistência ao impacto dos compósitos com 20% em massa
de fibra de curauá e diferentes teores de AA em matriz PS69
Figura 37. TGA E DTGA de compósitos com 20% em massa de fibra de curauá e diferentes
teores de AA em matriz PS71
Figura 38. Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração dos compósitos com 20%
em massa de fibra de curauá e diferentes teores de AA: (A) PS/FC20; (B) PS/FC20/AA1; (C)
PS/FC20/AA2 e (D) PS/FC20/AA3. Ampliação de 1200x72
Figura 39. Resistência à tração e módulo de elasticidade dos compósitos com 20% em massa
de FCM ou FC e 2% em massa de AA em matriz PS73
Figura 40. Resistência ao impacto dos compósitos com 20% em massa de FCM ou FC e 2%
em massa AA em matriz PS74
Figura 41. TGA E DTGA dos compósitos com 20% em massa de FCM ou FC e 2% em massa
de AA em matriz PS75
Figura 42. Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração dos compósitos com
diferentes preparações da fibra de curauá: (A e C) PS/FC20 e (B e D) PS/FCM2076
Figura 43. Resistência à tração para as amostras com matriz virgem e reciclada

Figura 44. Módulo de elasticidade por tração para as amostras com matriz virgem e
reciclada78
Figura 46. TGA para as amostras com matriz virgem e reciclada e para fibra de curauá (A) até
600 °C e (B) na faixa de temperatura de 250 a 450 °C
Figura 47. DTGA para as amostras com matriz virgem e reciclada e para fibra de curauá82
Figura 48. Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração dos compósitos com matriz
virgem e reciclada: (A) PS/FC20, (B) PS/FC20/AA2, (C) REPS/FC20 e (D)
REPS/FC20/AA2. Ampliação de 1200x83
Figura 49. Variação da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento para as amostras em
matriz virgem e reciclada
Figura 50. Massa residual das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição em solo
simulado
Figura 51. Resistência à tração das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição
em solo simulado
Figura 52. Módulo de elasticidade por tração das amostras com matriz reciclada antes e após a
exposição em solo simulado90
Figura 53. FTIR-ATR das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição em solo
simulado91
Figura 54. Fotografia das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição em solo
simulado por 0 e 90 dias: (A) rEPS, (B) rEPS/AA2, (C) rEPS/FC20 E (D) rEPS/FC20/AA2
Figura 55. Micrografia por MEV dos compósitos com matriz reciclada, antes e após a
exposição em solo simulado: (A) rEPS/FC20 0 dias (B) rEPS/FC20/AA2 0 dias; (C)
rEPS/FC20 90 dias e (D) rEPS/FC20/AA2 90 dias94
Figura 56. Micrografia por MEV da superfície das amostras com matriz reciclada após a
exposição em solo simulado por 90 dias: (A) rEPS, (B) rEPS/AA2, (C) rEPS/FC20 e (D)
rEPS/FC20/AA295
Figura 57. Fotografia das colônias de fungos após: (A) 30 dias, (B) 60 dias e (C) 90 dias de
teste para todas as amostras96
Figura 58. Resistência à tração das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição ao
envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas97
Figura 59. Módulo de elasticidade por tração das amostras com matriz reciclada antes e após a
exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas

Figura 60. Alongamento na ruptura das amostras com matriz reciclada antes e após a
exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas99
Figura 61. FTIR-ATR da face exposta das amostras com matriz reciclada antes e após a
exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV101
Figura 62. FTIR-ATR para a face exposta da amostra reps após a exposição ao
envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas103
Figura 63. Fotografia das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição ao
envelhecimento acelerado em câmara de UV por 0 e 6 semanas: (A) rEPS, (B) rEPS/AA2, (C)
rEPS/FC20 e (D) rEPS/FC20/AA2
Figura 64. Micrografia por mev da superfície exposta das amostras com matriz reciclada após
a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas: (A) rEPS, (B)
rEPS/AA2, (C) rEPS/FC20 e (D) rEPS/FC20/AA2106

LISTA DE SIGLAS

- ABIQUIM Associação Brasileira da Indústria Química
- ABRAPEX Associação Brasileira de Poliestireno Expandido
- ARCS Associação de Recicladores de Caxias do Sul
- ATR Refletância total atenuada
- CEAPAC Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária
- CODECA Companhia de Desenvolvimento de Caxias do Sul
- DTGA Análise da derivada termogravimétrica
- EPS Poliestireno expandido
- FC Fibra de curauá
- FCM Fibra de curauá moída
- FTIR Infravermelho com Transformada de Fourier
- HDT Temperatura de deflexão térmica
- IC Índice de carbonila
- IF Índice de fluidez
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- PE Polietileno
- PEAD Polietileno de alta densidade
- PP Polipropileno
- PS Poliestireno
- rEPS Poliestireno expandido reciclado
- SMA3000 Poli(estireno-co-anidrido maleico)
- T_g Temperatura de transição vítrea
- TGA Análise termogravimétrica
- γw Taxa de cisalhamento
- $\eta a Viscosidade$ aparente
- τw Tensão de cisalhamento

RESUMO

O uso de fibras vegetais como carga de reforço em compósitos de matriz polimérica está recebendo crescente atenção devido às propriedades obtidas no produto final, podendo substituir cargas convencionais como fibras de vidro. Associado a isto, o emprego de polímeros pós-consumo em produtos com maior valor agregado desperta o interesse econômico, social e ambiental. Neste sentido, o presente estudo tem por objetivo avaliar a reciclagem do poliestireno expandido (EPS) para obtenção de compósitos com a incorporação de fibra de curauá. Inicialmente foram desenvolvidos compósitos de poliestireno virgem (PS) reforçado com fibras de curauá, considerando a influência do teor de fibra, da adição de agente de acoplamento (à base de anidrido maleico) e o efeito da remoção da casca da fibra, a fim de selecionar a melhor formulação. O poliestireno expandido, proveniente das centrais de triagem do município de Caxias do Sul, foi reciclado em um equipamento que consiste de moagem e passagem por uma rosca aquecida a 100 °C, sendo avaliado o efeito deste processo nas suas propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas e reológicas. A formulação previamente selecionada com matriz de PS foi empregada para a matriz de poliestireno reciclado (rEPS). Os compósitos foram obtidos por meio de uma pré-mistura em extrusora monorrosca, seguida de extrusão em duplarrosca e moldagem por injeção. Os compósitos obtidos foram avaliados com relação a sua morfologia (MEV), identificação dos grupos funcionais (FTIR), resistência mecânica (tração e impacto), comportamento térmico (TGA e HDT), reológico (viscosidade e índice de fluidez) e degradação em solo simulado e sob radiação UV. Os resultados demonstraram que a reciclagem do EPS não tem influência significativa nas propriedades do material em comparação com o PS utilizado como referência, viabilizando assim o processo de reciclagem empregado. Melhores propriedades foram obtidas para o compósito em matriz virgem utilizando 20% em massa de fibra de curauá sem casca, contendo 2% em massa de agente de acoplamento. Com a utilização da matriz reciclada constatou-se uma diminuição da resistência à tração em relação aos compósitos com matriz virgem, já as demais propriedades (resistência ao impacto, TGA, HDT e reologia) os compósitos com matriz reciclada apresentaram propriedades superiores. A morfologia dos compósitos com matriz virgem ou reciclada foi similar, porém, em presença do agente de acoplamento foi possível constatar uma maior interação fibra/matriz empregando a matriz virgem. Nos ensaios de biodegradação em solo simulado e sob radiação UV constatou-se que a presença da fibra, juntamente com o agente de acoplamento, não impediu a degradação do material, caracterizada pela existência de bandas na região da carbonila no spectros de FTIR. Entretanto, pela análise morfológica não foi observado formação de trincas, fissuras e de biofilme nas amostras submetidas à biodegradação em solo, contudo, trincas e fissuras foram constatadas durante o envelhecimento sob radiação UV, sendo este efeito menos pronunciado em presença do agente de acoplamento. Em ambos os ensaios de degradação foi verificado que a presença da fibra de curauá retarda o processo de degradação da matriz, quando avaliada por meio da sua resistência à tração. Concluiu-se que a reciclagem do EPS viabiliza sua utilização na obtenção de compósitos com fibras vegetais, diminuindo os impactos ambientais gerados com seu descarte. Adicionalmente ficou comprovado que compósitos de poliestireno reforçados com fibra de curauá apresentam boas propriedades, podendo ser utilizados como material de engenharia.

Palavras-chave: Compósitos, fibra de curauá, poliestireno, reciclagem.

ABSTRACT

The use of vegetable fibers as a reinforcing filler in polymer composites is receiving increased attention because of the good properties obtained in the final material and they are able to substitute conventional fillers such as glass fibers. Associated with this, the use of postconsumer polymers in products with higher value aggregate has economic, social and environmental interest. In this regard, this study aims to evaluate the recycling of expanded polystyrene (EPS) to obtain composites with the incorporation of curaua fiber. Virgin polystyrene composites (PS) reinforced with curaua fiber were initially developed considering the influence of the fiber content, the addition of coupling agent (based on anhydride maleic) and the effect of removing the shell fiber in order to select the best formulation. Expanded polystyrene from the central from the triage of the city of Caxias do Sul, was recycled into a device that consists of grinding and pass through screw heated to 100 °C, and the effects of this process in their morphological, thermal, mechanical and rheological properties were evaluated. The formulation previously selected to the PS matrix was used for the recycled polystyrene (rEPS) matrix. The composites were obtained using a pre-mixing in a single-screw extruder, followed by a twin-screw extruder and injection molding. The composites were evaluated in relation to their morphology (SEM), identification of functional groups (FTIR), mechanical strength (tensile and impact), thermal behavior (TGA and HDT), rheological (viscosity and melt flow index) and degradation in simulated soil and under UV radiation. The results showed that the recycling of EPS has no significant influence the material properties in comparison with the PS used as reference, thus enabling recycling process employed. Best properties were obtained for composite with virgin matrix using 20wt% curaua fiber shelled, containing 2wt% of coupling agent. With the use the recycled matrix noted a decrease in tensile strength compared to virgin matrix composite, since the other properties (impact strength, TGA, HDT and rheology) the composites with recycled matrix showed superior properties. The morphology of the composite was similar for virgin and recycled matrices, but in the presence of coupling agent it was possible to see more interaction fiber/matrix using the virgin matrix. In the biodegradability test in simulated soil and under UV radiation it was found that the presence of fiber, together with the coupling agent, did not prevent the degradation of the material, characterized by the presence of bands in the region of the carbonyl in the FTIR spectrum. However, morphological analysis was not observed crack formation, fissures and biofilm in the samples subjected to biodegradation in soil, however, at cracks were observed in the UV aging, this effect was less pronounced in the presence of coupling agent. In both trials of degradation was found that the presence of curaua fiber retards the degradation of the matrices when evaluated by measuring tensile strength. It was found that the recycling of EPS enables their use in obtaining vegetable fiber composite, reducing the environmental impact created disposal. Additionally it was proved that composite fiber curaua reinforced polystyrene has good properties and can be used as an engineering material.

Keywords: Composites, curaua fiber, polystyrene, recycling.

1 INTRODUÇÃO

A quantidade de resíduos sólidos que vem sendo gerada pela humanidade nos últimos anos desperta a atenção para a problemática associada ao seu descarte, desafiando a academia e as empresas a buscarem soluções eficazes para a questão, aliadas à conscientização social. A disposição em aterros e a incineração são os métodos mais baratos para a destinação de produtos poliméricos pós-consumo, porém esta destinação gera um grave problema para o meio ambiente (SHIN, 2006).

Devido à grande versatilidade de aplicação dos polímeros, à baixa massa específica e demais propriedades físicas e químicas, estes vêm gradativamente substituindo materiais como vidros e metais, sendo assim considerados os materiais que tem maior contribuição para o impacto ambiental (FILHO *et al.*, 2008). As poliolefinas utilizadas para acondicionamento de material são muitas vezes descartadas após um único uso, resultando em uma grande quantidade de resíduos poliméricos (ASHORI & NOURBAKHSH, 2009). Em decorrência dessa problemática são necessários métodos alternativos para reciclagem dos resíduos poliméricos tais como, reciclagem química, térmica ou mecânica (SHIN, 2006). A reciclagem apresenta-se como um fenômeno urbano, social e econômico tão relevante que merece uma investigação interdisciplinar. A perspectiva de uma nova fonte de renda faz com que pessoas transformem parte dos resíduos em um novo produto de valor.

O município de Caxias do Sul gera uma quantidade diária de resíduos sólidos domésticos que se aproxima de 410 toneladas. Destas, 70 toneladas são de resíduo sólido seletivo, sendo esses destinados as Associações de Recicladores da Cidade de Caxias do Sul para serem segregados e comercializados. Dentre estes resíduos encontra-se o poliestireno expandido (EPS), sendo geradas mensalmente 28 toneladas (CODECA, 2010). Porém, em virtude da falta de demanda do mercado, devido aos baixos preços praticados pelos compradores, quantidades cada vez maiores de EPS acumulam nas centrais de triagem (POLETTO *et al.*, 2008). No ano de 2008 foram produzidos 62,9 mil toneladas de EPS, com crescimento de aproximadamente 13% em relação a 2007 (ABIQUIM, 2010). De acordo com a Abrapex - Associação Brasileira de Poliestireno Expandido, estima-se que do total de EPS produzido no Brasil apenas 5 mil toneladas são destinadas corretamente (ABRAPEX, 2010).

O Brasil, que concentra uma das mais ricas biodiversidades do planeta, se destaca na produção de fibras vegetais, como sisal, rami, juta, algodão, ente outras (SANTOS *et al.*, 2010). Dentre as fibras naturais com potencial de aplicação destaca-se o curauá, que produz

uma fibra de alta resistência que, quando adicionada a polímeros, pode dar origem a produtos com menor densidade. O uso de matérias-primas provenientes de fontes renováveis tem sido foco de interesse em muitos trabalhos devido ao seu grande potencial em substituir materiais tradicionais, como a fibra de vidro. O uso destas pode ser visto como uma prática econômica, mas o mais importante é a tendência de reduzir a utilização de produtos de difícil decomposição (SANTOS *et al.*, 2007; ARAÚJO *et al.*, 2010). Um dos inconvenientes associados ao uso de fibras naturais como carga de reforço em matriz termoplástica é a fraca ligação interfacial e a molhabilidade entre a fibra e a matriz. Vários métodos podem ser utilizados para superar o problema da compatibilidade, como por exemplo, o uso de agente de acoplamento e/ou a realização de um pré-tratamento químico nas fibras.

A maioria dos estudos para obtenção de compósitos com matriz termoplástica e fibras vegetais utiliza matriz virgem (JOSEPH *et al.*, 2003; HABIBI *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2008; DOBIRCAU *et al.*, 2009). A incorporação de fibras vegetais em termoplásticos pode alterar as características de degradação dos compósitos, facilitando sua decomposição ao ser descartado. Os materiais poliméricos pós-consumo representam uma das maiores categorias de resíduos, tendo importância econômica e ambiental sua reutilização na obtenção de compósitos (COLOM *et al.*, 2003).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo é avaliar a viabilidade técnica da utilização de reforço de fonte renovável (fibra de curauá) na preparação de compósitos poliméricos utilizando como matriz o poliestireno virgem (PS) e o poliestireno expandido reciclado (rEPS).

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar o efeito da reciclagem mecânica do EPS nas propriedades do rEPS;
- Avaliar a influência de diferentes teores de fibra de curauá nas propriedades (mecânicas, térmicas e morfológicas) dos compósitos;
- Verificar a influência de diferentes teores de agente de acoplamento nas propriedades dos compósitos desenvolvidos;
- Avaliar o efeito da preparação da fibra de curauá (com e sem a retirada do material não fibroso que reveste a fibra) nas propriedades dos compósitos;
- Comparar os compósitos obtidos com matriz de poliestireno virgem e com matriz reciclada, a fim de verificar a influência da matriz nas propriedades do compósito;
- Avaliar o efeito do processo de degradação em solo simulado nas propriedades dos compósitos desenvolvidos com matriz reciclada;
- Avaliar o efeito do processo de degradação ao envelhecimento acelerado em câmara de UV nas propriedades dos compósitos desenvolvidos com matriz reciclada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fibras Naturais

As fibras naturais são classificadas de acordo com sua origem em:

- Fibras de origem animal: são constituídas de proteína (seda, cabelo, lã);
- Fibras de origem vegetal: são constituídas de celulose (algodão, linho, rami, sisal, curauá, buriti, entre outras);
- Fibras de origem mineral: como vidro e amianto (JOHN & THOMAS, 2008).

Existem diferentes fontes das fibras naturais como madeira, cascas de nozes, bagaço de cana, sabugo de milho, palhas de cereais, entre outras. As fibras naturais podem ser obtidas de diferentes partes da planta: de sementes ou frutas (coco, algodão, buriti, paina), da folha (abacaxi, sisal, banana, caroá) e da entrecasca (juta, madeira, linho, cânhamo) (GEORGE *et al.*, 2001; THOMAS & POTHAN, 2009). Na Figura 1 observa-se a estrutura da fibra natural.



Figura 1. Estrutura da fibra natural (adaptado de JOHN & THOMAS, 2008).

A composição das fibras naturais varia de acordo com sua origem, porém são essencialmente compostas por celulose, hemicelulose, lignina, pectina e ceras (GEORGE *et al.*, 2001; JOHN & THOMAS, 2008; THOMAS & POTHAN, 2009), a combinação desses

compostos na fibra constitui suas diferentes camadas (PACHECO-TORGAL & JALALI, 2011). A fibra apresenta uma cavidade central chamada de lúmen, o qual é responsável pela elevada absorção de água e confere a baixa massa específica aparente das fibras. A celulose é um polímero constituído de diferentes unidades de glicose, a hemicelulose é um polímero constituído de diversos polissacarídeos e a lignina é uma mistura amorfa e heterogênea de polímeros aromáticos e monômeros de fenil-propano (PACHECO-TORGAL & JALALI, 2011). A Tabela 1 apresenta a composição química de algumas fibras naturais.

Fibras	a-Celulose	Hemicelulose	Lignina	Cinzas	Extratos
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Rami	80 - 85	3 - 4	0,5	-	6,4
Curauá	70,7 - 73,6	21,1	7,5 - 11,1	0,79-0,9	2,5 - 2,8
Sisal	74 - 75,2	10 - 13,9	7,6 - 7,98	-	-
Algodão	90	6	-	-	4
Coco	43,4 - 53	14,7	38,7 - 40,77	-	3,5
Bagaço de	54,3 - 55,2	16,8 - 29,7	25,3 - 24,3	1,1	0,7 - 3,5

 \sim

Variáveis importantes devem ser consideradas como, a composição química, a estrutura, o ângulo microfibrilar, a idade da planta, as condições de cultivo e climáticas, e os defeitos nas células, pois estes afetam as propriedades das fibras naturais bem como as propriedades dos compósitos obtidos (MALKAPURAM et al., 2009). As fibras naturais podem ser consideradas como um compósito natural, constituído de microfibrilas de celulose envolto por uma matriz de lignina (JOHN & THOMAS, 2008). As fibrilas estão alinhadas ao longo do comprimento da fibra fornecendo rigidez e resistência. Se as microfibrilas tem orientação espiral ao longo das fibras esta será mais dúctil, e se a orientação for paralela será mais rígida (MALKAPURAM et al., 2009). Um modelo das microfibrilas de celulose pode ser observado na Figura 2.



Figura 2. Modelo de microfibrilas de celulose (adaptado de JOHN & THOMAS, 2008).

A celulose é um polissacarídeo (C₆H₁₁O₅), sendo o componente orgânico mais abundante da natureza. É uma macromolécula linear composta de D-anidridoglucose ligadas por unidades repetidas de β -1,4-glicosídica (Figura 3) (MOHANTY *et al.*, 2005). A eficiência do reforço das fibras está relacionada à natureza da celulose, pois cada tipo de celulose tem sua geometria e cristalinidade própria (BLEDZKI & GASSAN, 1999; JOHN & THOMAS, 2008). Há seis estruturas cristalinas de celulose conhecidas como celulose I e II, celulose III1 e III2 e celulose IV1 e IV2 (CORRÊA *et al.*, 2010).



Figura 3. Estrutura química da celulose (MOHANTY et al., 2005).

As fibras vegetais apresentam muitas vantagens em relação às fibras de vidro, tais como: baixo custo, resistência elevada devido a sua baixa massa específica, matéria-prima proveniente de fonte renovável, biodegradabilidade, são menos abrasivas tanto na reciclagem como no processamento, no final do ciclo de vida a quantidade de dióxido de carbono (CO₂)

liberada em relação à consumida no seu crescimento é neutra (ciclo de carbono zero) e podem ser obtidos compósitos ambientalmente amigáveis utilizando matrizes biodegradáveis (BLEDZKI & GASSAN, 1999; WAMBUA *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2008).

3.1.1 Fibra de Curauá

Curauá (*Ananas erectifolius*) é uma planta da família das bromélias, da qual as fibras são extraídas de suas folhas. É uma planta amazônica, reconhecida desde os tempos pré-Colombianos pela qualidade de suas fibras (TOMCZAK *et al.*, 2007). A região do Baixo Amazonas no estado do Pará, mais precisamente em Santarém há aproximadamente 50 comunidades que cultivam o curauá sendo uma fonte de renda para pequenos agricultores. As folhas podem ser colhidas manualmente após um ano da sua plantação, sendo que em cada hectare pode ser produzido cerca de 10.000 plantas com uma produção de 50-60 folhas por ano por planta (SATYANARAYANA *et al.*, 2007). As folhas passam pelo processo de desfibrilamento e após são transportadas para centrais de beneficiamento onde são lavadas e secas em varais e estufas. O composto viscoso que sobra do processo de desfibrilação permite a fabricação de papel, ração animal, adubo orgânico e um anestésico produzido a partir de uma toxina do soro de curauá (PICANÇO, 2005).

As fibras de curauá possuem propriedades semelhantes às fibras inorgânicas, sendo considerada uma alternativa na substituição à fibra de vidro na utilização em compósitos termoplásticos. A fibra de curauá possui boa resistência à flexão e à tração, com propriedades mais elevadas em relação ao sisal e a juta, competindo em propriedades e preço com as fibras de linho e vidro (ZAH *et al.*, 2007).

Devido a sua boa resistência mecânica, as fibras de curauá podem ser utilizadas como matéria-prima na indústria têxtil, no setor automotivo (SILVA & AQUINO, 2008), e para confecção de linhas de pesca, cordas e redes. As fibras de curauá estão entre as fibras lignocelulósicas mais resistentes, com uma resistência à tração acima de 400 MPa (MONTEIRO *et al.*, 2008).

Existem quatro espécies da planta de curauá: branco, branco brilhante, roxo e vermelho. Os mais comuns são o curauá roxo e o branco (Figura 4) (SILVA & AQUINO, 2008).



Figura 4. A) Planta de curauá, B) Fibra de curauá após a remoção do material não fibroso da folha e secagem (curauá branco).

3.2 Poliestireno/Poliestireno Expandido

O poliestireno (PS) é um material polimérico termoplástico inicialmente em forma sólida, duro e quebradiço, com transparência semelhante ao vidro (BADU *et al.*, 2006). Após a temperatura de transição vitrea (T_g) o PS apresenta movimentos na cadeia, o qual são responsáveis pela dissipação da energia aplicada. Com isso abaixo da T_g apresenta fraca absorção de energia ao impacto devido a ausência de mobilidade da cadeia (GRASSI *et al.*, 2001).

A fórmula estrutural do poliestireno e do monômero de estireno podem ser observadas na Figura 5 onde observa-se que este polímero apresenta três tipos de ligações CH não equivalentes: CH₂, CH e CH aromático (DE ARAÚJO & KAWANO, 2001).



Figura 5. Fórmula estrutural do monômero de estireno e do poliestireno (AKCELRUD, 2007).

Devido a sua versatilidade de aplicações o PS é produzido em grandes quantidades (LI & SUN, 2009), tendo como principal vantagem o fácil processamento (extrusão, moldagen

por injeção ou termo moldagem). Em geral apresenta boa estabilidade dimensional, baixo encolhimento e é facilmente processado com baixo custo.

Apresenta boa resistência a água, a compostos inorgânicos e a álcoois, e algumas limitações consistem na sua baixa resistência química a óleos e solventes orgânicos (HARPER, 2002).

Os polímeros expandidos apresentam propriedades importântes tais como a baixa densidade aparente, melhores propriedades dielétricas e maior isolação térmica e acústica (RABELLO, 2000). O poliestireno expandido (EPS) é obtido sob a forma de pérolas muito pequenas de poliestireno, com peso molecular que varia de 160.000 a 260.000. No processo de expansão é adicionado um agente expansor, que contém 4-7% de pentano ou butano (SHIN, 2006; SAMPER *et al.*, 2008). O processo consiste primeiramente da impregnação de um agente expansor, após o processo de pré-expansão é iniciado por meio do aquecimento com vapor a 100 °C, em um tanque de armazamento. Durante o resfriamento o expansor e o vapor condensam dentro das células causando uma pressão parcial, no qual o armazenamento por 24 h permite a difusão do ar para dentro das células. A etapa final é a moldagem a vapor, onde as pérolas pré-expandidas são introduzidas no molde e vapor a uma temperatura acima da T_g é soprado para amolecer as pérolas que ao se tocarem unem-se dando forma ao molde (RABELLO, 2000). O modelo do processo de expansão pode ser observado na Figura 6.



Figura 6. Processo de transformação do PS para o EPS (GROTE & SILVEIRA, 2002).

O PS e o EPS compreendem uma importante classe de produtos poliméricos que são encontrados nos resíduos sólidos urbanos. São produzidos mundialmente 13 milhões de tonelas por ano de PS (LITHNER *et al.*, 2011), sendo usado em artigos de baixo custo, peças descartáveis, tais como copos e pratos, bem como em peças internas de geladeira, chapas

para box, embalagens transparentes, utilidades domésticas, lacres de barril de chope, ventiladores, caixas para CDs, dentre outras aplicações. O PS também é encontrado em aplicações onde a abrasão, resistência química e estabilidade térmica são necessárias, como no encapsulamento de fios para componentes elétricos, sensores piezoelétricos, canos inertes quimicamente e mangueiras em refinaria química (FILHO *et al.*, 2008; LI & SUN, 2009).

As indústrias de bens e serviços são responsáveis por consumirem 54% da produção mundial de EPS que é de 3 milhões de toneladas por ano e as empresas de construção consomem 46% da produção (LITHNER *et al.*, 2011; SCHMIDTA *et al.*, 2011). O EPS é amplamente utilizado para obtenção de materiais de isolamento, como material de transporte, em embalagens para alimentos, produtos eletrônicos, construção de materiais de isolamento em ar condicionado, entre outras (FILHO *et al.*, 2008; LI & SUN, 2009). Os produtos do EPS tem um ciclo de vida relativamente curto em relação aos produtos de PS, com isso um grande volume de EPS é gerado com resíduo, tornando-se um inconveniente devido a sua densidade, pois é relativamente baixa, variando de 10 a 25 kg/m³ (SAMPER *et al.*, 2008).

3.2.1 Reciclagem do Poliestireno Expandido

O aumento do descarte dos produtos após o primeiro uso, motivado pelo consumismo e por não existir uma política de distribuição reversa pós-consumo devidamente estruturada provoca uma grande disparidade entre quantidades descartadas e reaproveitadas.

A reciclagem está diretamente relacionada com o meio ambiente, tendo como objetivo a redução de custos diretos e indiretos e a quantidade de poluição gerada durante a produção (CHAGAS *et al.*, 2011). No processo de reciclagem fica evidente a importância da destinação do reciclado pois, o processo de reciclagem ocorre de acordo com a aplicação a qual será destinado o material. Os métodos de reciclagem permitem a redução do volume de lixo no meio ambiente, ecomonia de energia e redução de recursos naturais.

Por ser um material leve o EPS se espalha facilmente por ação eólica ao ser depositado sem controle em aterros e lixões, porém não contamina quimicamente o solo, a água e o ar (SCHMIDTA *et al.*, 2011). Segundo Chauhan *et al.* (2008) o EPS não pode ser depositado em aterros e nem incinerado, pois causa problema de carregamento em aterro devido sua irregularidade e ao ser incinerado alguns gases são liberados como o benzeno, hidrocarbonetos leves, óxidos nitroso e de enxofre, dioxinas e outras toxinas são geradas, podendo causar graves danos a saúde.

O EPS reciclado pode ser novamente utilizado para moldagem de blocos, injetados em embalagens, usados como melhoramento em solo, drenagens, na construção civil (GROTE & SILVEIRA, 2002) e como matriz em materiais compósitos, entre outras aplicações.

Para aumentar a densidade aparente, sem a degradação do EPS, Poletto *et al.* (2011), utilizaram o método de compressão em prensa quente a 130 °C durante 5 minutos, onde a densidade do material aumentou 25 vezes em relação à densidade inicial e, após o processo de injeção, a densidade aparente aumentou 48 vezes. Os autores propuseram que o material reciclado pode ser utilizado para a obtenção de compósitos com altas propriedades mecânicas e de baixa densidade sendo utilizado após ser prensado e moido sem outro processamento adicional.

Em estudo realizado por Kan & Demirboga (2009) o poliestireno expandido foi reciclado utilizando tratamento térmico. A técnica desenvolvida consiste em reduzir o volume do resíduo em aproximadamente 20 vezes do original. Após variação de tempo e temperatura, os autores chegaram a melhor condição de tratamento, 130 °C e 15 minutos. Foram analisados parâmetros tais como: densidade média, condutividade térmica e resistência à compressão. Os autores concluíram que a técnica de tratamento térmico é eficiente para reduzir o volume dos resíduos de EPS em aproximadamente 1/10 a 20 vezes do original.

Samper *et al.*, (2008) avaliaram a redução do volume do EPS utilizando um processo termomecânico, o qual consistia na passagem dos resíduos por cilindros aquecidos a 110 °C, podendo ser utilizados, após a moagem, em processos de extrusão e injeção. Observaram através da análise de FTIR que o EPS não apresentou bandas características de fotodegadação e concluíram ainda que o EPS reciclado apresentou melhores características térmicas e mecânicas em relação as do PS virgem.

Grote & Silveira (2002) analisaram o processo de uma empresa e compararam energéticamente e exergeticamente¹ a reciclagem do EPS em relação a processos que utilizam matéria-prima virgem. O processo consistiu em adicionar o poliestireno expandido na bloqueira com material virgem em fase de pré-expansão. Após, foi realizada a expansão para permitir a união do resíduo ao material virgem formando um único bloco. A metodologia utilizada tem por princípio a primeira e segunda Lei da Termodinâmica sendo aplicada em comparação de processo com e sem a utilização de material reciclado. Os autores concluíram que há uma redução do consumo energético sendo possível a incorporação de 30% de resíduo limpo e 40% de resíduo sujo. Sendo evidente o fato de evitar o descarte de resíduos no meio

¹ A análise exergética de um sistema permite caracterizar as limitações energéticas de diferentes processos.

ambiente proporcionando redução de consumo energético e poluentes associados aos processos de produção de matéria-prima.

3.3 Materiais Compósitos

Os compósitos são constituídos por dois ou mais materiais, formando uma classe de materiais heterogêneos que diferem nas propriedades físicas e químicas de cada um. A finalidade da composição de diferentes materiais é criar um novo material adequado as diversas situações de uso. Trata-se de uma matriz (ligante) que dá forma à peça e transfere os esforços para o material de reforço. A matriz pode ser composta por material metálico, cerâmico ou polimérico, bem como a fase de reforço (NETO & PARDINI, 2006).

O uso de fibras naturais como reforço em materiais compósitos apresenta um grande potencial para melhorar o desempenho de polímeros em aplicações tecnológicas, além do fato das fibras naturais apresentarem baixo custo, abundância e biodegradabilidade (NAIR *et al.*, 1996; CORRADINI *et al.*, 2009; MACHADO *et al.*, 2010). Uma condição fundamental para produzir compósitos com matriz termoplástica é a qualidade da fibra natural. Esses materiais combinam boas propriedades mecânicas com baixa massa específica e boa estabilidade dimensional (BOURMAUD & BALEY, 2007) e geram menor impacto ambiental na sua produção (GARCIA *et al.*, 2008). A incorporação de fibras vegetais em termoplásticos vem sendo estudada em decorrência do aumento do módulo de elasticidade e da resistência mecânica, podendo reduzir o peso do produto final e alterar as características de degradação dos compósitos com elas incorporadas (COUTINHO & COSTA, 1999).

Os compósitos processados por extrusão podem sofrer tensões de cisalhamento durante o processamento e essas tensões podem causar danos à fibra e a matriz. Durante a extrusão do compósito ocorre a redução no comprimento e diâmetro da fibra, dependendo do tempo de residência, da temperatura, do perfil e velocidade da rosca. O processo de fibrilação ocorre durante o processo de extrusão fazendo com que haja uma maior área de contato e interação entre a matriz e a fibra (ALVAREZ *et al.*, 2005).

As fibras podem ser curtas ou longas, contínuas ou descontínuas na matriz polimérica. Em compósitos com reforço de fibras curtas existe um comprimento de fibra crítico necessário para a fibra desenvolver plenamente sua condição de reforço na matriz. O comprimento crítico da fibra pode ser definido como o comprimento da fibra mínimo para que o esforço máximo admissível da fibras possa ser alcançado (JOSEPH *et al.*, 2003). Para compósitos com dispersão descontínua das fibras na matriz é muito importante o comprimento da fibra e sua adesão na matriz. As tensões da matriz são transferidas para as fibras por suas extremidades, e como as extremidades suportam menos tensão do que o meio da fibra quanto menor for o tamanho da fibra maior será o número de extremidades para uma mesma concentração e diâmetro (RABELLO, 2000).

Nas etapas de processamento das fibras naturais alguns fatores são importantes, como a lavagem das fibras, pois removem os resíduos provenientes do beneficiamento, como mucilagem e ceras. Os processos de secagem são necessários para remoção da água presente nas fibras vegetais, sendo a celulose amorfa e a lignina os responsáveis pela absorção da água. A umidade provoca inchamento através da parede celular da fibra até que esteja saturada, após a umidade migra para os espaços vazios da fibra prejudicando as propriedades de resistência mecânica (SPINACÉ *et al.*, 2009).

Os materiais lignocelulósicos apresentam em sua superfície grupos polares, hidroxilas, devido à presença de celulose e lignina (TRINDADE *et al.*, 2008), são hidrofílicos e geralmente incompatíveis com matrizes poliméricas hidrofóbicas (NAIR & THOMAS, 2003). A compatibilidade entre os materiais lignocelulósicos e a matriz polimérica é fundamental no desempenho mecânico dos compósitos (TRINDADE *et al.*, 2008). Um modelo hipotético para a interface da fibra de curauá e PS, empregando poliestireno graftizado com anidrido maleico (PSgAM) como agente de acoplamento é mostrado na Figura 7.



Figura 7. Modelo hipotético empregando PS graftizado com anidrido maleico como agente de acoplamento em compósito PS/fibra de curauá (adaptado NAIR *et al.*, 2001).

Assim, é fundamental o tratamento das fibras e/ou a utilização de agentes de acoplamento que promovam ligações químicas entre a matriz e o reforço, ou alterem a tensão superficial do reforço para permitir um molhamento eficiente, melhorando a adesão entre o reforço e a matriz (NAIR *et al.*, 1996; SUMMERSCALES *et al.*, 2010). O agente de acoplamento é uma molécula de baixa massa molecular, sendo mais comumente utilizadas as poliolefinas graftizadas com anidrido maleico, usado na mistura de polímeros e fibras para a obtenção dos compósitos (GARCIA *et al.*, 2008).

Colom *et al.* (2003) estudaram o efeito de diferentes agentes de acoplamento (um a base de silano e um de etileno maleico), em matriz de polietileno de alta densidade com carga de reforço de fibra de madeira, nos teores de 0 a 40% em massa. Embora não tenham sido evidenciadas mudanças significativas pelo FTIR com a utilização de diferentes agentes de acoplamento ficou constatado pela análise morfológica que a utilização dos agentes de silano melhoram a dispersão das fibras na matriz e o agente de acoplamento à base de silano mostrou melhor interação na interface fibra/matriz. Comprovaram que a resistência à tração depende do teor de fibras e do tipo de agente de acoplamento, já as outras propriedades (módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e tenacidade) dependem principalmente do teor de fibras e em menor grau do agente de acoplamento.

Franco-Marques *et al.* (2011) avaliaram o efeito da adição de diferentes teores de fibra de celulose proveniente da reciclagem de jornal (0 a 50% em massa) em matriz de polipropileno. Como agente de acoplamento foi utilizado 6% em massa de polipropileno maleato com diferentes concentrações ácidas e peso molecular. As propriedades mecânicas melhoraram com a utilização dos agentes de acoplamento independente do número ácido ou do peso molecular, porém o agente de acoplamento com menor peso molecular mostrou-se mais eficiente. Por outro lado a resistência ao impacto sem entalhe melhorou muito quando utilizado o agente de acoplamento com maior peso molecular. A capacidade de absorção de água diminuiu quando foi utilizado um agente de acoplamento com o peso molecular e o número ácido em equilíbrio, ocorrendo o estabelecimento de ligações éster entre a matriz e a fibra.

Sun *et al.* (2010) estudaram o efeito da incorporação de 0 a 30% e massa de fibra de sisal e juta em matriz de polipropileno com e sem a utilização de 5% em massa do agente de acoplamento de polipropileno com anidrido maleico (MAPP). A análise térmica demonstrou que a fibra de sisal é termicamente mais estável do que a fibra de juta. Os compósitos foram obtidos com fibra de sisal sendo seu comprimento crítico obtido de 2,27 mm e 22,03 MPa de resistência ao cisalhamento com MAPP. Os autores concluíram que é possível obter

compósitos com alto desempenho com a utilização de agente de acoplamento, fibras longas e uniformes na matriz através da moldagem por injeção. O agente de acoplamento para 30% em massa de fibra teve influência positiva sobre as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos.

3.4 Compósitos com Fibra de Curauá

Compósitos utilizando fibra de curauá como carga de reforço tem sido estudados em matrizes poliméricas como: poliuretano, poliamida, polipropileno, polietileno (ARAUJO *et al.*, 2008; MOTHÉ *et al.*, 2009; MANO *et al.*, 2010).

Spinacé *et al.* (2009a) desenvolveram compósitos utilizando fibra de curauá como carga de reforço em matriz de polipropileno reciclado. Foram utilizados diferentes tratamentos para melhorar a interface fibra/matriz. As fibras foram lavadas em máquina convencional de lavar, a 80 °C por 1 h em água destilada e secas ao ar por 48 h. Utilizaram variações de 10 a 40% de fibra sem tratamento, 10% de fibra com tratamento em hidróxido de sódio (NaOH) e 20% de fibra com 2% em massa de polipropileno graftizado com anidrido maleico (MAPP). Os autores observaram que as propriedades dos compósitos desenvolvidos são semelhantes às da matriz de polipropileno virgem. Contudo, as propriedades de resistência melhoraram com a utilização de 20% em massa de fibra de curauá e 3% em massa MAPP.

Araujo *et al.* (2010) estudaram a obtenção de compósitos utilizando polietileno de alta densidade e fibra de curauá. Foram analisados diferentes teores em massa de fibra de curauá, de 5 a 30%, sendo o melhor teor utilizado para avaliar diferentes agentes de acoplamento. Os agentes de acoplamento foram: poli(etileno-co-vinil acetato) e dois polietilenos graftizados com anidrido maleico de diferentes concentrações ácidas, 40-60 e 100-130 mg KOH/g. Os melhores resultados foram obtidos utilizando 20% em massa de fibra de curauá e 2% em massa do compatibilizante com anidrido maleico com a maior concentração de grupos ácidos. Os autores ressaltaram que os compósitos foram obtidos por extrusão e moldados por injeção sendo estes compósitos candidatos à substituição dos reforçados com fibra de vidro.

Mano *et al.* (2010) avaliaram as condições de processamento na obtenção de compósitos com matriz de polipropileno ou polietileno de alta densidade com 20% em massa de fibras de curauá. Os compósitos foram obtidos por extrusão em duplarrosca, com diferentes velocidades de rotação da rosca (250 a 500 rpm). Os autores observaram que o aumento da rotação da rosca promove degradação das matrizes e, por consequência,

diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos. A matriz de polipropileno foi menos afetada, com menores alterações nos parâmetros dimensionais da fibra e nas propriedades mecânicas dos compósitos em relação à matriz de polietileno de alta densidade.

Egute *et al.* (2009) avaliaram o comportamento de compósitos utilizando polipropileno reforçado com fibra de curauá tratadas com 10% de NaOH, utilizando 2% em massa de polipropileno graftizado com anidrido maleico como agente de acoplamento. Os compósitos produzidos foram irradiados com uma fonte de raios gama com 5, 15 e 30 kGy. Os compósitos foram avaliados pelas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, onde observaram que não houve mudanças significativas nas propriedades dos compósitos com a irradiação. Contudo, foram constatadas mudanças no alongamento na ruptura do polipropileno irradiado em relação ao polipropileno puro e ao compósito reforçado com fibra de curauá.

3.5 Degradação

Para garantir a durabilidade de um produto polimérico é necessário um estudo de estabilidade e degradação (PANDEY *et al.*, 2005). Os ensaios para se avaliar a eficiência dos componentes na formulação podem ser realizados por exposição em ambiente natural e em atmosfera simulada. A exposição natural está diretamente relacionada com as condições reais, porém é muito difícil a reprodução dessas análises. Em meios artificiais podem ser realizados por fontes de radiação UV ou em câmaras de intemperismo com rapidez nos resultados e a possibilidade de reprodução do ensaio, porém há dificuldade em se relacionar os resultados obtidos com as condições naturais. A degradação é caracterizada de acordo com a sua causa: térmica, mecânica, fotoquímica, hidrólise, oxidação, biológica, entre outras (RABELLO, 2000). A degradação é constatada pelas alterações nas propriedades do material, tais como propriedades mecânicas, químicas, reológicas, aspectos superfíciais e outros (SINGH & SHARMA, 2008).

A biodegradação é caracterizada pela degradação por meio de micro-organismos como bactérias e fungos (AMMALA *et al.*, 2011). É necessário condições específicas de pH, umidade e oxigênio para que os micro-organismos creçam usando como nutriente o material a ser degradado, produzindo enzimas adequadas para quebrar as ligações químicas do polímero (DE PAOLI, 2008).

As poliolefinas, como o poliestireno, polipropileno e polietileno são polímeros de alto peso molecular não sendo facilmente degradados por micro-organismos. A avaliação da degradação de poliolefinas, por fungos e bactérias, é verificada por mudanças na aparência física, pela perda de massa, pelo crescimento microbiano sobre a superfície do polímero após exposição e pelas propriedades mecânicas (AMMALA *et al.*, 2011). Não são classificados como polímeros biodegradáveis os termoplásticos ou termorrígidos que usam fibras vegetais como carga de reforço, pois possuem a matriz intacta e a carga biodegradável consumida após o descarte (DE PAOLI, 2008). Com isso, a degradação não ocorre apenas individualmente mas também pela perda de interação entre a fibra e a matriz (JOSEPH *et al.*, 2002a).

A degradação resulta na cisão das ligações dando origem a várias reações que levam à formação de reticulações, despolimerização, transformações químicas e perda de massa molecular (RABELLO, 2000; SINGH & SHARMA, 2008). A foto-oxidação é a degradação promovida pela exposição a luz UV, onde as radiações UV próximas a 290 – 400 nm geram energia suficiente para romper as ligações C-C e determinam a vida útil de um material em aplicações externas (PANDEY *et al.*, 2005; SINGH & SHARMA, 2008). A foto-oxidação das poliolefinas geram grupos carbonila, hidroxila, hidroperóxidos via formação de radicais (KUMAR *et al.*, 2005). O mecanismo de fotodegradação envolve a absorção de luz UV que leva à geração de radicais livres, em seguida um processo de auto-oxidação ocorre, ocasionando à degradação do material (AMMALA *et al.*, 2011). Os fótons de ultravioleta solar e o oxigênio atmosférico causam a quebra de cadeias moleculares podendo ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo sol e pela presença de tensões residuais de conformação ou tensões externas.

Os polímeros podem sofrer dois tipos de reações fotoquímicas após a formação dos grupos carbonílicos: reações Norrish tipo I, onde ocorre a formação de pares de radicais, ou Norrish tipo II ,com a formação de cadeia saturada e insaturada (Figura 8) (MUASHER & SAIN, 2006; SINGH & SHARMA, 2008; ARAÚJO *et al.*, 2009).



Figura 8. Representação das equações de Norrish tipo I e II em cadeia de carbonila (ARAÚJO *et al.*, 2009).
Os materiais poliméricos podem sofrer degradação durante o processamento pois fatores como a temperatura e os efeitos mecânicos podem modificar a estrutura ao longo do tempo devido a cisão da cadeia principal (BORRELLY, 2002). A resistência à tração dos compósitos com fibras naturais diminui de acordo com o tempo de exposição à irradiação UV. Com isso, as características de durabilidade em compósitos contendo fibras lignocelulósicas devem ser avaliadas (ABU-SHARKH & HAMID, 2004).

A degradação e durabilidade de compósitos reforçados com fibras naturais devem ser consideradas dependendo das aplicações desse compósito. Nas madeiras plásticas, compósitos formados por reforço de madeira e matriz polimérica, a degradação da madeira na superfície não pode ser evitada devido à fraca adesão entre a carga e a matriz ocasionando a descoloração do compósito (MATUANA *et al.*, 2011).

Matuana *et al.* (2011) avaliaram o efeito do revestimento de polietileno de alta densidade (PEAD) em compósitos de PEAD/pó de madeira. As amostras foram expostas a ciclos de radiação, aspersão e condensação de água, simulando a luz solar, chuva e orvalho respectivamente. Observaram que uma camada hidrofóbica diminuiu significativamente a descoloração e a taxa de fotodegradação durante o envelhecimento acelerado.

Abu-Sharkh & Hamid (2004) estudaram o efeito da degradação de compósitos de fibra de palma/PP em condições naturais e artificiais. Os compósitos com fibra de palma apresentaram-se mais estáveis em relação a matriz PP e as amostras não compatibilizadas também apresentaram-se mais estáveis devido a menor estabilidade do polipropileno maleato.

Joseph *et al.* (2002a) observaram que as propriedades de tração diminuem em compósitos sisal/PP, sendo maior para compósitos quimicamente tratados, após exposição a radiação UV devido à cisão de cadeias na foto-oxidação. Em relação a absorção d'agua esta diminui com tratamento químico das fibras devido à melhora da interface fibra/matriz.

Nair & Thomas (2003a) avaliaram o comportamento dos compósitos de poliestireno reforçado com fibra curta de sisal com diferentes agentes de acoplamento, quanto à absorção de água e os efeitos de envelhecimento nas propriedades mecânicas. Ficou constatado que adição do agente de acoplamento os compósitos obtidos apresentaram melhor estabilidade dimensional e resistência à tração em relação aos compósitos isentos de agente de acoplamento.

3.5.1 Degradação do Poliestireno

As interações com o meio ambiente determinam o desempenho durante o uso dos materiais compósitos, sendo características fundamentais, pois definem a vida útil, manutenção e reposição (PANDEY *et al.*, 2005). A taxa e o inicio da degradação são influenciados pelas condições de polimerização. A degradação do PS é caracterizada pelo processo de despolimerização, gerando como produto principal o monômero que deu origem ao polímero, podendo ser classificada como reverso do processo de polimerização (DE PAOLI, 2008).

A foto-oxidação do PS ocorre via radical livre e em duas etapas: na etapa 1 ocorre a formação de hidroperóxidos e na etapa 2 a decomposição desses hidroperóxidos, conforme indicado na Figura 9.



Figura 9. Foto-oxidação do PS via radical livre e em duas etapas (SINGH & SHARMA, 2008).

Na formação dos hidroperóxidos inicialmente ocorre a formação de radicais alquila (retirada de um hidrogênio (H) de um hidrocarboneto saturado) a partir do polímero (RH) que pode reagir de forma rápida com o oxigênio e gerar os radicais peróxi (ROO[•]). Esse radicais abstraem o hidrogênio do polímero e formam hidroperóxidos (ROOH). Com mais energia (temperatura ou radiação) os ROOH decompõem-se rapidamente e formam radicais alcoxi (RO[•]) e hidroxi ([•]OH). Esses radicais abstraem H do polímero e formam novos radicais alquila. Ocorre o desproporcionamento de radicais livres para formar cetonas ou grupos insaturados ao longo da cadeia polimérica (MESQUITA, 2010).

O ciclo de degradação térmica e/ou por radiação é mostrado na Figura 10.



Figura 10. Ciclo de degradação térmica e/ou por radiação (MESQUITA, 2010).

Os grupos hidroperóxidos (ROOH) podem estar presentes, inicialmente, como resultado do processamento e armazenamento de uma amostra polimérica (WALDMAN & DE PAOLI, 2008; SINGH & SHARMA, 2008), atuando como iniciadores da fotodegradação

sendo chamados de cromóforos² (RABELLO, 2000). A reação é iniciada com a absorção de energia pelo anel aromático seguida da remoção, via foto reação, do hidrogênio do carbono ligado ao anel aromático. Assim, são formados radicais livres com baixa reatividade devido à estabilização de ressonância, com isso os radicais livres formados reagem com o oxigênio para formar os peróxidos que se ligam a um próton de uma ligação instável para formar um hidroperóxido e um novo radical. O hidroperóxido formado está sujeito a decomposição e clivagem da cadeia em cetonas e olefinas (WALDMAN & DE PAOLI, 2008; SINGH & SHARMA, 2008).

As moléculas orgânicas absorvem a radiação na região infravermelho do espectro em comprimentos de ondas diferentes, dependendo da natureza química das ligações envolvidas. Compósitos reforçados com fibras de celulose são mais suscetíveis ao envelhecimento acelerado devido à presença de anéis heteroalifáticos na unidade de glicose (KUMAR *et al.*, 2005).

A técnica utilizada para analisar a evolução do processo de foto-oxidação (grupos funcionais da carbonila) é a espectroscopia de infravermelho e as alterações mecânicas também podem ser acompanhadas, sendo estas as análises mais utilizadas para monitorar a evolução da degradação em polímeros (KUMAR *et al.*, 2005; VILAPLANA *et al.*, 2006).

² Cromóforos são grupos sensibilizadores fotoquímicos e absorvem a radiação UV, causando a fotodegradação. Os cromóforos são: as insaturações, os anéis aromáticos, as carbonilas, entre outros.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Fibra de Curauá

As fibras de curauá foram obtidas da CEAPAC (Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária) do município de Santarém, estado do Pará. As fibras de curauá utilizadas são da espécie de curauá branco, as quais chegam de forma aglomerada, ou seja, revestidas por uma casca (restos de mucilagem, casca e material não fibroso), com comprimento aproximado de 50 cm. Na Figura 11 pode ser observado o aspecto da fibra de curauá bruta.



Figura 11. Fibra de curauá bruta.

4.1.2 Poliestireno Virgem e Pós-Consumo

Para obtenção dos compósitos foram utilizadas duas matrizes de poliestireno de diferentes origens. O poliestireno expandido pós-consumo foi fornecido pela Associação dos Recicladores de Caxias do Sul (ARCS) e reciclado em uma empresa na cidade de Caxias do Sul, onde apenas a massa específica do material foi diminuída por meio do processo de moagem e passagem por uma rosca aquecida, conforme será apresentado na metodologia. O poliestireno virgem foi fornecido pela empresa Innova S/A, com grade N1921, na Tabela 2 observa-se algumas propriedades do poliestireno virgem utilizado.

Propriedade	Valor	
Índice de fluidez (200 °C, 5 kg)	20 g/10 min	
Temperatura de deflexão térmica (1,8 MPa, 120 °C/h)	81 °C	
Massa específica	$1,05 \text{ g/cm}^3$	
Resistência à tração na ruptura	40 MPa	

Tabela 2. Propriedades do poliestireno virgem fornecido pela Innova S/A [adaptado INNOVA, 2011].

4.1.3 Agente de Acoplamento

O copolímero de poliestireno graftizado com anidrido maleico - poli(estireno-coanidrido maleico), utilizado como agente de acoplamento foi fornecido pela empresa Sartomer Company, na forma de pó, com o nome comercial de SMA3000. O poli(estireno-coanidrido maleico) apresenta número ácido igual a 281 mg KOH/g e concentração de anidrido maleico aproximadamente 25%. Sua estrutura química é demonstrada na Figura 12.



Figura 12. Estrutura química do poli(estireno-co-anidrido maleico) (SARTOMER, 2010).

4.1.4 Tecido de Algodão

O tecido de 100% algodão utilizado para o teste do solo simulado foi fornecido pela ITM Indústria Têxtil H. Milagre com gramatura de $460 \pm 5 \text{ g/cm}^2$. O tecido não passou por nenhum pré-tratamento, sendo fornecido pela empresa após ser confeccionado.

4.2 Métodos

A seguir estão descritos os métodos e técnicas utilizadas neste trabalho para obtenção e caracterização dos compósitos desenvolvidos com diferentes teores de fibra de curauá, preparações da fibra de curauá e teores de agente de acoplamento em matriz de poliestireno virgem. A melhor formulação obtida foi processada empregando a matriz de poliestireno reciclado.

4.2.1 Preparação da Fibra de Curauá

O efeito da preparação das fibras de curauá foi avaliado de duas formas: uma forma penteada (FC) e outra moída (FCM). A Figura 13 demonstra o aspecto das fibras: (A) da fibra penteada – FC e (B) da fibra moída – FCM. A FC foi submetida a uma limpeza para remoção da casca que reveste as fibras, após, foi cortada no comprimento de 2,5 cm e lavada em água destilada à temperatura de aproximadamente 20 °C por 1 h e seca em estufa por 12 h a 70 °C para remover a umidade presente nas fibras. A FCM foi lavada em água destilada à temperatura de aproximadamente 20 °C por 1 h e seca em estufa por 12 h a 70 °C, após, foi moída em moinho de facas, do fabricante Primotecnica modelo 1001, utilizando uma peneira com diâmetro de 9,5 mm. Após lavagem as fibras foram secas em estufas do fabricante Quimis Aparelhos Científicos Ltda modelo B252.



Figura 13. Aspecto da fibra de curauá: (A) FC e (B) FCM.

4.2.2 Reciclagem do Poliestireno Expandido

O poliestireno expandido pós-consumo foi reciclado em um equipamento do fabricante Recycletech, constituído de uma única unidade com moinho e rosca sem fim acoplada. O EPS passa pelo moinho e segue para a rosca aquecida a uma temperatura máxima de 100 °C. Após o poliestireno expandido reciclado (rEPS) passa por um processo de moagem em moinho de facas do fabricante Primotecnica modelo 1001, seguido do segundo processamento em extrusora monorrosca modelo ES 35FR, do fabricante SEIBT, sendo

peletizado ao final da extrusão. As temperaturas nas diferentes zonas de aquecimento variam conforme o seguinte perfil: 140 °C, 160 °C e 180 °C, com velocidade de rotação da rosca de 60 rpm. O processo utilizado para reciclagem do EPS está representado na Figura 14.

EPS



Figura 14. Processo utilizado para reciclagem do EPS.

4.2.3 Obtenção dos Compósitos por Extrusão

Foi realizada uma mistura prévia do agente de acoplamento com a fibra de curauá e a matriz de PS ou rEPS antes do processamento em extrusora monorrosca. Foi realizada uma pré-mistura da matriz e da fibra de curauá em extrusora monorrosca, visando à diminuição do volume das fibras assim, melhorando a uniformidade das fibras no compósito. Os materiais foram processados em extrusora monorrosca, modelo ES 35FR, do fabricante SEIBT. As temperaturas nas diferentes zonas de aquecimento foram: 140 °C, 160 °C e 180 °C, com velocidade de rotação da rosca de 40 rpm.

O compósito foi triturado no moinho de facas do fabricante Primotecnica modelo 1001 e seco em estufa por 12 h a 70 °C. Após, o material foi processado em extrusora duplarrosca, modelo COR 20-32-LAB, co-rotacional com L/D = 32 e D = 20 mm, do fabricante MH Equipamentos. A extrusora possui oito zonas de aquecimento: 115 °C, 150 °C, 185 °C, 185 °C, 180 °C, 175 °C, 175 °C e 170 °C, com velocidade de rotação da rosca de 200 rpm. Na Figura 15 observa-se o perfil da rosca utilizada.



Figura 15. Perfil da rosca utilizada no processo de extrusão em duplarrosca.

4.2.4 Obtenção dos Corpos-de-Prova por Injeção

Os corpos-de-prova foram obtidos por moldagem por injeção em injetora modelo LHS 150-80, fabricante Himaco Hidráulicos e Máquinas Ltda. Foram utilizadas três diferentes temperaturas nas zonas de aquecimento: 150 °C, 165 °C e 180 °C. A velocidade de rotação da rosca foi de 100 rpm e temperatura do molde de aproximadamente 20 °C. Foram confeccionados corpos-de-prova para realização de ensaios de impacto e tração. Os compósitos foram secos por 24 h a 70 °C, em estufa do fabricante Quimis Aparelhos Científicos Ltda modelo B252, antes do processo de moldagem por injeção. Na Figura 16 observa-se a sequência das etapas empregadas na obtenção dos compósitos.



Figura 16. Sequência das etapas empregadas para obtenção dos compósitos.

4.3 Identificação dos Compósitos

A Tabela 3 apresenta a codificação das formulações obtidas para a avaliação dos compósitos. De acordo com a Tabela 3 temos: PS – matriz poliestireno, rEPS – matriz

poliestireno expandido reciclado, FC – fibra de curauá penteada, FCM – fibra de curauá moída, agente de acoplamento - AA. Para avaliar o efeito de diferentes teores das fibras de curauá nas propriedades dos compósitos foram desenvolvidas formulações que variam de 10, 20 e 30% em massa de fibra de curauá penteada. O efeito da adição do agente de acoplamento nas propriedades dos compósitos foi verificado com formulações de 1, 2 e 3% em massa de agente de acoplamento, com o melhor teor de fibras avaliado anteriormente. Para avaliar o efeito da moagem e não retirada da casca das fibras de curauá nas propriedades dos compósitos compósitos com fibra de curauá moída (FCM) e comparados com os compósitos com fibra penteada (FC). Com o melhor teor de fibra de curauá, do agente de acoplamento e com a melhor forma da fibra de curauá na matriz de PS foram desenvolvidos compósitos em matriz de rEPS para verificar a influência da matriz reciclada nas propriedades dos compósitos.

Etapas	Código das	Teor de matriz	Teor de matriz	Teor de	Teor de	Teor de
	amostras	PS (%)	rEPS (%)	FC (%)	FCM (%)	AA (%)
1	PS	100	-	-	-	-
	PS/AA2	98	-	-	-	2
	PS/FC10	90	-	10	-	-
	PS/FC20	80	-	20	-	-
	PS/FC30	70	-	30	-	-
2	PS/FC20/AA1	79	-	20	-	1
	PS/FC20/AA2	78	-	20	-	2
	PS/FC20/AA3	77	-	20	-	3
3	PS/FCM20	80	-	-	20	-
	PS/FCM20/AA2	78	-	-	20	2
4	rEPS	-	100	-	-	-
	rEPS/AA2	-	98	-	-	2
	rEPS/FC20	-	80	20	-	-
	rEPS/FC20/AA2	-	78	20	-	2

Tabela 3. Identificação das diferentes amostras.

4.4 Avaliação da Degradação dos Compósitos em Solo Simulado

Os compósitos desenvolvidos em matriz reciclada foram avaliados em solo simulado conforme adaptações da ASTM G160-03 (2003). O solo foi preparado utilizando partes iguais de terra, esterco de cavalo e areia, sendo utilizado 20 kg de cada componente. Peneirou-se a terra e areia em peneira de 10 mesh Tyler. Visto que o esterco encontrava-se úmido e de difícil passagem pela peneira o mesmo não passou pela etapa de peneiramento. O solo foi preparado em betoneira durante 30 minutos obtendo-se uma mistura homogênea. A Figura 17 mostra os materiais utilizados para preparação do solo simulado.



Figura17. Aspecto dos materiais utilizados para preparação do solo simulado.

Montou-se uma estufa para o acondicionamento do solo não só durante o período de maturação como também durante o período de teste. A estufa consiste em uma caixa de madeira devidamente forrada com plástico preto e posteriormente coberta com plástico transparente, conforme mostrado na Figura 18.



Figura 18. Estufa construída para o acondicionamento do solo simulado, (A) caixa para acondicionamento do solo e (B) cobertura plástica.

O solo simulado foi deixado para envelhecimento durante 3 meses, à temperatura e umidade ambiente. Durante o período de maturação do solo simulado o mesmo foi remexido manualmente dentro da própria estufa com intervalos de 2 semanas. Amostras de solo foram retiradas aleatoriamente, de diferentes regiões para monitoramento dos parâmetros de pH e umidade no intervalo de 2 semanas e diariamente foi verificada a temperatura do solo e da estufa. De acordo com a norma ASTM G160-03 (2003) deve ser realizado um controle de viabilidade do solo antes da exposição das amostras. Para este teste foram utilizadas amostras de tecido de algodão com gramatura 460 ± 5 g/cm², cortadas em corpos-de-prova com 4 cm de largura no sentido da trama e 20 cm de comprimento no sentido do urdume. Os corpos-deprova foram enterrados no solo, conforme demonstrado na Figura 19 e após 5 dias foram retirados, secos em estufa a 70 °C com circulação de ar por 3 h antes da realização dos ensaios de tração. Antes de enterrar os corpos-de-prova, foram realizados 5 ensaios de resistência à tração em corpos-de-prova semelhantes aos enterrados no solo preparado. Os ensaios de resistência à tração dos tecidos de algodão foram realizados seguindo adaptação da norma ABNT NBR 11912-1 (2001). Segundo a norma ASTM G160-03 (2003), 5 dias após serem enterrados no solo simulado, os corpos-de-prova devem apresentar perda de resistência à tração superior a 50%.



Figura 19. Teste de degradação do tecido de algodão no solo simulado.

As amostras ficaram dispostas no solo conforme demonstrado na Figura 20 por um período de teste de 30, 60 e 90 dias. Os corpos-de-prova utilizados foram os de resistência à tração com dimensões aproximadas de 165 x 13 x 3,2 mm. Após o período de teste os corpos-de-prova foram removidos do solo simulado, conforme determinação da norma ASTM G160-03 (2003), foram lavados com água destilada a fim de remover o excesso de solo aderido à

superfície. Após lavagem, os corpos-de-prova foram colocados em um dessecador por 4 dias para remoção da umidade.



Figura 20. Disposição das amostras no solo simulado.

4.5 Avaliação da Degradação dos Compósitos ao Envelhecimento Acelerado em Câmara de UV

Os compósitos desenvolvidos em matriz reciclada foram avaliados ao envelhecimento acelerado em câmara de UV do fabricante ComExim Matérias Primas Indústria e Comércio Ltda, modelo UV COM - 1999. O envelhecimento acelerado por UV foi realizado conforme a norma ASTM G154-03 (2003), utilizando radiação UVB-313 com ciclos de exposição de 4 h ao UV a 60 °C \pm 3 °C e 4 h de condensação a 50 °C \pm 3 °C. A utilização das lâmpadas de UVB 313 inclui uma região de 280 a 315 nm sendo responsável por causar danos consideráveis aos polímeros.

As amostras utilizadas foram os corpos-de-prova para ensaio de resistência à tração e foram dispostas no equipamento de forma que apenas uma face do corpo-de-prova ficasse exposta a radiação, conforme mostra a Figura 21. As análises foram realizadas num total de 1008 h (6 semanas) de exposição, sendo analisadas em: 1, 2, 3, 4, 5 e 6 semanas de exposição.



Figura 21. Disposição das amostras na câmara de UV.

4.6 Caracterização

As amostras para os ensaios foram acondicionadas à temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa do ar de $50 \pm 5\%$ por um período de 48 h, sendo os testes realizados na mesma condição de acondicionamento.

4.6.1 Ensaios Mecânicos

Os ensaios de resistência à tração máxima foram realizados em máquina universal de ensaio EMIC DL 2000. A velocidade utilizada para o ensaio foi de 5 mm/min. Os ensaios para as matrizes e para os compósitos foram realizados de acordo com a ASTM D638-10 (2010) e para o tecido de algodão foram realizados de acordo com a ABNT NBR 11912-1 (2001). Os ensaios de resistência ao impacto IZOD sem entalhe com pêndulo de 1 J em equipamento da CEAST modelo Resil 25, conforme a norma ASTM D256-10 (2010).

4.6.2 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

As análises de HDT foram realizadas em equipamento CEAST, modelo HDT/6 VICAT. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 120 °C/h com uma carga aplicada de 1,82 MPa, de acordo com o método A da ASTM D648-07 (2007). Durante o ensaio o corpode-prova suporta uma carga transferindo a tensão aplicada ao material que está submerso em um banho térmico em óleo de silicone. A HDT é medida quando o corpo-de-prova sofre uma deflexão igual a 0,25 mm.

4.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas por termogravimetria foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50, em atmosfera de N_2 com fluxo de 50 mL/min. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com faixa de temperatura de 23 a 600 °C. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

4.6.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi obtida pela técnica de refletância total atenuada (ATR) em equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific. Cada espectro foi obtido pelo desempenho de 32 varreduras entre 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, com espessura da amostra de 3,3 mm. Para avaliação dos processos de degradação, em solo simulado e ao UV, foi calculado o índice de carbonila (IC) conforme Equação 1. Para cálculo do IC foi utilizada a razão entre a área da banda do grupamento da carbonila em 1722 cm⁻¹ e a área da banda de referência do estiramento do C-H em 1600 cm⁻¹, permanecendo esta banda inalterada durante a degradação de acordo com a literatura (VILAPLANA *et al.*, 2006; WALDMAN & DE PAOLI, 2008; BRANDALISE *et al.*, 2009; OJEDA *et al.*, 2009).

$$IC = \frac{I_{1722}}{I_{1600}}$$
(Equação 1)

4.6.5 Índice de Fluidez (IF)

O teste de índice de fluidez foi realizado conforme norma ASTM D1238-04 (2004), na condição de 200 °C/5kg, com tempo de corte de 10 segundos. O equipamento utilizado foi o Kayeness modelo D400 1HV, do fabricante Adinisco Company.

4.6.6 Análise Reológica

O comportamento reológico com compósitos com 20% de fibra de curauá com e sem a utilização do agente de acoplamento em matriz virgem e reciclada foi realizada empregando um reômetro capilar marca Galaxi III, modelo 9052. O reômetro possui L/D igual a 20 com isso o L/D > 10 e a correção de Bagley não se fazem necessário. Os ensaios foram realizados em triplicata na temperatura de 190 °C, com medidas para 14 taxas de cisalhamento entre 100 a 2500 s⁻¹.

Os valores da taxa de cisalhamento (γ_w), tensão de cisalhamento (τ_w) e viscosidade (η) foram obtidas diretamente e após foi realizada a correção de Rabinowitsch com o fator (3n+1)/4n que segue a lei das potências. De acordo com Bretas & D'Avila (2000) a correção é aplicada devido o comportamento dos compósitos ser de um fluido não-Newtoniano que segue a lei das potências como observado no gráfico do log τ_w versus log γ_w . O valor de n foi obtido pela inclinação da reta ln τ_w versus ln γ_w (Equação2) (KUMAR *et al.*, 2000).

$$n = \frac{d(\ln \tau \omega)}{d(\ln \gamma \omega)}$$
(Equação2)

A correção da taxa de cisalhamento na parede, para materiais pseudoplásticos, foi calculada de acordo com a Equação 3:

$$\gamma \omega a = \gamma \omega \times \frac{3n+1}{4n}$$
(Equação 3)

Com isso, a viscosidade aparente foi calculada de acordo com a Equação 4:

$$\eta a = \frac{\tau \omega}{\gamma \omega a}$$
(Equação 4)

4.6.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a análise de MEV foi utilizado dois microscópios eletrônicos de varredura conforme disponibilidade. Microscópio eletrônico de varredura marca SHIMADZU modelo Superscan SS-500 disponível no Laboratório de caracterização de Materiais I – LCMat I, na UCS e microscópio eletrônico de varredura marca JEOL modelo JSM 6060 disponível no Centro de Microscopia Eletrônica – CEM, na UFRGS, com uma tensão de aceleração de 10 kV. Os corpos-de-prova utilizados foram fraturados no ensaio de resistência à tração, sendo as superfícies fraturadas recobertas com uma fina camada de ouro antes de serem analisadas.

4.6.8 Análise Microbiológica da Água de Lavagem dos Corpos-de-Prova Após os Testes em Solo Simulado

Após o período de exposição às amostras foram lavadas em água destilada, para remoção do solo da superfície dos compósitos conforme especificado na ASTM G130-03 (2003). Esta água de lavagem foi armazenada em frascos estéreis para posteriores análises de identificação de fungos e bactérias presentes no solo. As análises foram realizadas no Laboratório de Micologia da Universidade de Caxias do Sul.

4.6.9 Diagnóstico Fitossanitário do Solo Simulado Após Maturação

O diagnóstico fitossanitário do solo simulado, após a maturação de 4 meses, foi realizado no Laboratório de Fitopatologia da Universidade de Caxias do Sul, para identificação dos micro-organismos presentes no solo.

4.6.10 Análise de Micronutrientes do Solo

Com a análise de micronutrientes do solo, realizada no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade de Caxias do Sul, foi verificada a porcentagem de argila na terra utilizada para preparação do solo.

4.6.11 Massa das Amostras

As amostras foram pesadas previamente sua disposição em solo simulado. Após a retirada das amostras do solo estas foram lavadas com água destilada e permaneceram em dessecador por 4 dias antes de serem novamente pesadas para o cálculo da massa residual, conforme a Equação 5.

 $Massa\ residual = \frac{mf}{mi} \times 100$

(Equação 5)

Onde:

Massa residual = % mf = massa final (g) mi = massa inicial (g)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Materiais

5.1.1 Caracterização das Fibras de Curauá

5.1.1.1 Propriedades Térmicas

A Figura 22 apresenta o comportamento térmico (TGA e DTGA) das fibras de curauá moída (FCM), penteada (FC) e da casca que reveste a fibra. Na Figura 22 (a) observou-se que o primeiro evento de perda de massa ocorre entre 23 e 110 °C para todas as amostras e pode ser atribuído à perda de umidade presente na fibra. O segundo evento de perda de massa foi observado para as amostras FC e FCM, ocorrendo entre 220 e 310 °C e está associada à degradação térmica da hemicelulose e da celulose. De 310 a 380 °C ocorre à degradação da celulose presente na fibra e a degradação da lignina que ocorre de forma complexa e lenta em toda a faixa de temperatura. Para a casca a degradação tem início em 200 °C e término em 380 °C não apresentando pico em 310 °C.

Por meio da DTGA (Figura 22 (b)) observou-se que ocorre um ombro com inflexão máxima em 286 °C para as amostras FC e FCM, e um pico com inflexão máxima em 309 °C para a casca. O segundo pico em aproximadamente 357 °C para todas as amostras e um terceiro evento ocorre com um ombro em aproximadamente 420 °C para todas as amostras sendo mais evidente para a casca. Estes picos podem ser atribuídos à degradação da hemicelulose, da celulose e à lenta degradação da lignina (KIM *et al.*, 2006; DA ROSA *et al.*, 2010). De acordo com Spinacé *et al.*, (2009) a temperatura onde a degradação é máxima para os principais componentes da fibra de curauá ocorre em: 268 °C para a hemicelulose, 335 °C para a celulose e 439 °C para a lignina. Assim, os eventos observados neste trabalho estão de acordo com os descritos na literatura.

A porcentagem de perda de massa em cada faixa de temperatura está representada na Tabela 4. Constatou-se que a fibra de curauá permanece estável até 220 °C e após a perda de massa ocorre de forma rápida até 380 °C perdendo 66% da massa nesta faixa de temperatura.

Em aproximadamente 600 °C (em atmosfera inerte) pode ser observado um residual de 6% para a fibra penteada e de 9% para a fibra moída e 16% para a casca, sendo que os produtos finais da degradação das fibras lignocelulósicas consistem em resíduos e impurezas não degradados (HABIBI *et al.*, 2008). De acordo com Moran *et al.* (2007), as fibras vegetais são uma mistura de materiais orgânicos que apresentam uma variedade de alterações químicas e físicas ao serem submetidas a tratamentos térmicos.



Figura 22. (A) TGA e (B) DTGA da casca e das fibras FC e FCM.

Amostro	Perda de massa para	erda de massa para Perda de massa para	
Amostra	23 – 110 °C (%)	220 – 310 °C (%)	310 – 380 °C (%)
FC	3	11	66
FCM	3	15	65
Casca	5	-	65*

Tabela 4. Porcentagem de perda de massa em cada faixa de temperatura.

^{*}a segunda perda de massa para a casca inicia em 220 °C e estende-se até 380 °C.

5.1.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A estrutura química dos componentes da fibra de curauá foi analisada utilizando a técnica FTIR-ATR, sendo as principais bandas de absorção mostradas na Figura 23, onde são observadas as bandas características das fibras vegetais compostas por celulose, hemicelulose e lignina. O espectro mostra as bandas de absorções em: 3400-3200 cm⁻¹ representando o estiramento O-H da celulose e da água; aproximadamente em 2950 cm⁻¹ típico estiramento C-H; 1776-1715 cm⁻¹ correspondente ao grupo carbonila (C=O) pertencente a vibrações de

alongamento das ligações de ácido carboxílico ou grupo éster da hemicelulose; 1384 cm⁻¹ e 1242 cm⁻¹ correspondem ao alongamento C-O do grupo acetil presente na lignina e hemicelulose; as bandas de 1370 cm⁻¹ e 1320 cm⁻¹ indicam as vibrações dos grupos C-H e C-O do anel aromático em polissacarídeos; 1035 cm⁻¹ atribuído a vibração CO e O-H dos polissacarídeos na celulose; 897 cm⁻¹ é atribuído à presença de ligações β -glicosídicas entre monossacarídeos. As bandas de absorção apresentadas estão relacionadas com a literatura e de acordo com (SILVA & AQUINO, 2008; SPINACÉ *et al.*, 2009; DE ROSA *et al.*, 2010).



Figura 23. Espectro FTIR-ATR da fibra de curauá.

5.1.1.3 Propriedade Morfológica

A análise morfológica da fibra de curauá (FC e FCM) encontra-se ilustrada nas micrografias da Figura 24. Observou-se que a FCM apresenta material não fibroso e impurezas sobre a superfície da fibra. Constatou-se que no processo de moagem as fibras sofrem fibrilação, pois as microfibrilas estão mais separadas do que FC (região destacada). Segundo Mano *et al.* (2010), a razão de aspecto é a relação entre o comprimento e o diâmetro da fibra, sendo um parâmetro importante pois afeta as propriedades mecânicas do compósito. A razão de aspecto pode mudar dependendo da geometria da fibra afetada durante o processamento. O processo de fibrilação faz com que a razão de aspecto aumente melhorando as propriedades mecânicas do compósito (TOMCZAK *et al.*, 2007; SPINACÉ *et al.*, 2009).

Porém, um alto grau de fibrilação pode comprometer as propriedades de resistência mecânica das fibras.



Figura 24. Micrografia por MEV das diferentes preparações das fibras de curauá.

5.1.2 Caracterização das Matrizes Poliméricas

5.1.2.1 Propriedades Mecânicas

A análise de resistência à tração das matrizes de poliestireno, virgem e reciclada, é mostrada na Figura 25.



Figura 25. Resistência à tração para o poliestireno virgem (PS) e reciclado (rEPS).

Constatou-se uma diminuição na resistência à tração da matriz reciclada (rEPS) de aproximadamente 15%, em relação a da matriz de poliestireno virgem (PS). Este comportamento pode ocorrer devido aos processos de reciclagem mecânica pelo qual o EPS foi submetido, pela possível presença de impurezas no material reciclado e pelas condições inadequadas de armazenamento do EPS.

De acordo com Boubakri *et al.* (2010) as condições naturais, como sol, umidade e variação de temperatura, influenciam diretamente nas propriedades mecânicas, físicas e químicas dos polímeros tornando-se fatores críticos em certas aplicações.

5.1.2.2 Propriedades Térmicas

A Figura 26 mostra as análises térmicas de TGA e DTGA para as matrizes virgem e reciclada. Observou-se que o rEPS apresenta estabilidade térmica semelhante a matriz virgem pois, a perda de massa ocorre a uma temperatura aproximadamente 5 °C acima da temperatura de degradação do PS virgem. Pela análise da derivada (DTGA) observa-se que a temperatura de degradação máxima para o PS e o rEPS ocorre em 417 °C, o que confirma que o poliestireno expandido não sofreu processo de degradação térmica durante a reciclagem.



Figura 26. TGA e DTGA para o poliestireno virgem (PS) e reciclado (rEPS).

Samper *et al.* (2008) avaliaram a redução do volume do EPS a partir da reciclagem mecânica à temperatura de 110 °C. Por meio da TGA observaram que o processo aplicado

não ocasionou degradação pois a temperatura de degradação foi similar em relação a matriz de PS virgem.

Rosário *et al.* (2011) avaliaram o comportamento de compósitos com matriz de polipropileno virgem e reciclado. Observaram que a matriz virgem apresenta aumento de 7 °C na temperatura inicial de degradação em relação à matriz reciclada, relacionando este fato à degradação prévia sofrida nas várias etapas de processamento em que o polímero foi submetido ao ser reciclado.

5.1.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

As bandas de absorção para o PS e o rEPS estão demostradas na Figura 27, sendo estas relacionadas com a literatura (CHAUHAN *et al.*, 2008; MIELCZARSKI *et al.*, 2011; PATOLE *et al.*, 2012; RIYAJANA *et al.*, 2012). Observou-se as absorções em: 3026 cm⁻¹ relacionada à deformação C-H do anel aromático; 2928 e 2851 cm⁻¹ relacionadas às vibrações de estiramento asimétrico e simétrico do CH₂ respectivamente; 1600 e 1493 cm⁻¹ correspondentes ao estiramento C-C do anel aromático; 1445 cm⁻¹ está relacionado à vibração de flexão do CH₂, 1069 e 1028 cm⁻¹ vibração de flexão do C-H do anel no plano e 760 e 698 cm⁻¹ corresponde à deformação em CH dos aromáticos para fora do ângulo do plano.



Figura 27. Espectro FTIR-ATR para o poliestireno virgem (PS) e reciclado (rEPS).

A região do espectro de 1800 a 1500 cm⁻¹ está representada na Figura 28. Constatouse em 1744 cm⁻¹ que o rEPS apresentou surgimento da banda correspondente ao grupo carbonila (C=O) com a reciclagem do poliestireno expandido. As bandas em 1600 cm⁻¹ e 1580 cm⁻¹ correspondentes ao estiramento do C-C do anel aromático também apresentaram incremento na intensidade da banda na matriz reciclada.



Figura 28. Espectro FTIR-ATR na região 1800 cm⁻¹ a 1500 cm⁻¹ para o poliestireno virgem (PS) e reciclado (rEPS).

Contudo, o surgimento dessas bandas não compromete de forma significativa as propriedades do material reciclado conforme observado nas análises apresentadas. Os materiais reciclados apresentam perda em suas propriedades devido aos processos de degradação que podem ocorrer durante o processamento, vida útil e reciclagem mecânica (VILAPLANA *et al.*, 2006). Durante o processamento pode ocorrer degradação térmica, mecânica-oxidativa, já a degradação foto-oxidativa, termo-oxidativa, hidrólise e por ozonólise pode ocorrer durante a exposição natural (RABELLO, 2000). Com isso, ao analisar os materiais reciclados é importante determinar se ocorreu degradação durante o processo de reciclagem ou se os resíduos sofreram fotodegradação durante o ciclo de vida (SAMPER *et al.*, 2008).

5.1.2.4 Índice de Fluidez

A Tabela 5 apresenta o índice de fluidez (IF) para as matrizes virgem e reciclada. Constatou-se para a matriz reciclada uma variação não significativa no valor do IF em relação à matriz virgem utilizada como referência. Os processamentos sucessivos ocasionados durante o processo de reciclagem podem causar cisão nas cadeias poliméricas diminuindo sua massa molecular. O aumento da fluidez em condições padrão é uma indicação indireta e superficial da diminuição da massa molecular, ou seja, o IF é inversamente proporcional à massa molecular. Esta é uma importante propriedade utilizada para controle da qualidade da reciclagem para posterior aplicação em produtos secundários (VILAPLANA *et al.*, 2006). A pequena variação observada no IF indica a processabilidade do EPS durante a reciclagem mecânica.

Tabela 5. Índice de fluidez para o poliestireno virgem (PS) e reciclado (rEPS).

Amostra	Valor (g/10 min)
PS	$18,2 \pm 1,3$
rEPS	$17,2\pm0,8$

5.1.2.5 Propriedade Morfológica

A análise morfológica nas diferentes etapas da reciclagem do EPS está mostrada na Figura 29. Observou-se para as amostras de EPS (Figura 29 a) a presença de células abertas devido ao processo de expansão. Pode ser constatado que após o primeiro processamento, de retirada parcial do gás, (Figura 29 b) e o segundo processamento em extrusora monorrosca, (rEPS) (Figura 29 c), ocorre a redução do volume do resíduo de poliestireno expandido, o que ocasiona o aumento da densidade levando à deformação nas células de modo a originar uma estrutura mais compacta. Assim, o material extrusado (rEPS) apresenta estrutura uniforme, sem espaços vazios e frágeis, podendo ser utilizado como matriz para obtenção de compósitos poliméricos.



Figura 29. Micrografia por MEV do poliestireno expandido: (A) antes do processamento (EPS), (B) após o primeiro processamento e (C) após o segundo processamento (rEPS).

Contudo, é importante salientar que o poliestireno reciclado utilizado não possui um *grade* conhecido, de modo que outras partidas deste material podem resultar em um comportamento diferenciado do obtido neste estudo.

5.2 Compósitos com Diferentes Teores de Fibra de Curauá em Matriz Virgem

As comparações realizadas entre os compósitos com fibra de curauá e a amostras sem sua utilização é feita com a matriz PS que passou por todas as etapas do processamento (extrusão, moagem e injeção), não sendo os compósitos comparados com a matriz apenas injetada.

5.2.1 Propriedades Mecânicas

Os resultados da resistência à tração das amostras com diferentes teores da fibra de curauá em matriz de poliestireno virgem estão demonstrados na Figura 30.



Figura 30. Resistência à tração das amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz PS.

Observou-se que a resistência à tração aumenta com a incorporação de fibras de curauá até 20% após permanece constante. Houve um aumento de aproximadamente 34% na resistência à tração com a adição de 20% em massa de fibra de curauá em relação a não utilização da fibra. Este aumento é referente ao efeito de reforço proporcionado pela fibra e pela distribuição uniforme observada pela análise morfológica (conforme Figura 35). A incorporação de 30% de fibra de curauá não proporcionou um aumento significativo na resistência do compósito provavelmente devido à aglomeração das fibras na matriz durante o processamento, o que leva a formação de pontos frágeis (SPINACÉ *et al.*, 2009a).

Segundo Antich *et al.* (2006) com o aumento do teor de fibras as tensões passam a ser mais uniformemente distribuídas, com isso a incorporação de fibras descontínuas na matriz polimérica termoplástica melhora as propriedades de rigidez e resistência dos compósitos obtidos por meio do processo de injeção.

Ashori & Nourbakhsh (2009) observaram que as propriedades mecânicas dos materiais compósitos são influenciadas por vários fatores como: a razão de aspecto da fibra, a interação fibra/matriz e as temperaturas de processamento.

Na Figura 31 observou-se que o módulo de elasticidade por resistência à tração aumentou de acordo com a incorporação de fibras aumenta. Para o teor de 30% em massa de fibra de curauá constatou-se um aumento de 117% no módulo em relação à amostra sem reforço. O módulo de elasticidade está relacionado com a rigidez do material, assim, quanto maior o valor do módulo mais rígido será o material.

De acordo com Spinacé *et al.* (2009a) o módulo deve aumentar linearmente com o aumento do teor de fibras, refletindo a capacidade de fibra e matriz de transferirem as pequenas deformações elásticas sem fratura na interface.



Figura 31. Módulo de elasticidade por tração das amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz PS.

Os resultados de resistência ao impacto das amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz de poliestireno virgem podem ser observados na Figura 32. Constatou-se que a energia de absorção diminuiu com a adição de fibras. A adição de fibras pode provocar a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas e agir como concentradoras de tensão na matriz polimérica, reduzindo à energia de iniciação de fissuras e consequentemente a capacidade do compósito em absorver energia. Este resultado está de acordo com o observado na literatura por Bengtsson *et al.* (2007) e Poletto *et al.* (2011). O compósito com 20% em massa de fibra de curauá apresentou uma tendência de aumento em relação ao compósito com 10% e 30% em massa de fibra de curauá.

Em estudo realizado por Spinacé *et al.* (2009a) a incorporação de 20% de fibra de curauá em matriz de polipropileno reciclado aumenta linearmente a resistência ao impacto dos compósitos em relação a matriz. Após 20% de fibra de curauá a resistência decresce devido à formação de regiões com concentração de tensões que requerem menos energia para iniciar ou propagar uma fissura.



Figura 32. Resistência ao impacto das amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz PS.

5.2.2 Propriedades Térmicas

Na Tabela 6 observa-se a temperatura de deflexão térmica para as amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz de poliestireno virgem. Constatou-se que a incorporação de fibra de curauá provoca aumento no HDT. Para o compósito com 30% em massa de fibra de curauá observou-se um aumento de 15 °C na temperatura de deflexão térmica em comparação à amostra sem fibra. O HDT auxilia na seleção de materiais quando necessária a utilização em temperaturas mais elevadas para determinados processos. De acordo com Huda *et al.* (2006) o HDT de um polímero pode ser aumentado por três opções: aumento da T_g, aumento da cristalinidade e utilização de reforço. Neste estudo acredita-se que o aumento observado no HDT está relacionado com a utilização de fibra de curauá como carga de reforço.

 Tabela 6. Temperatura de deflexão térmica das amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz PS.

Amostra	HDT (°C)
PS	$70,2 \pm 1,1$
PS/FC10	$73,0 \pm 1,0$
PS/FC20	$76,9 \pm 1,2$
PS/FC30	$84,1\pm0,7$

Os resultados das análises de TGA para a fibra de curauá e para as amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz de poliestireno virgem estão representadas na Figura 33.



Figura 33. TGA para as amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz PS e para fibra de curauá.

Os compósitos apresentam um comportamento intermediário entre o PS e a fibra de curauá. Observou-se que a perda de massa é mais pronunciada conforme o teor de fibra aumenta. As amostras apresentam o primeiro evento de perda de massa em aproximadamente 265 °C para a amostra sem fibra e 10% de fibra de curauá; 260 °C para 20 e 30% de fibra de curauá. Um segundo evento de perda de massa foi observado para os compósitos com 20 e 30% de fibra de curauá, com início em aproximadamente 370 °C e término em 450 °C para ambos.

De acordo com Summerscales *et al.* (2010) as fibras de celulose iniciam a perda de massa em aproximadamente 200 °C, iniciando na região amorfa, dependendo do tempo de residência nessa temperatura e a interação com o polímero (matriz).

Os resultados das análises de DTGA para a fibra de curauá e para as amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz de poliestireno virgem estão representadas na Figura 34.



Figura 34. DTGA para as amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz PS e para fibra de curauá.

Conforme verificado o primeiro pico onde a temperatura de degradação é máxima ocorre em 356 °C sendo atribuído a degradação da hemicelulose, celulose e lenta degradação da lignina, constituintes da fibra de curauá. O segundo pico em 413 °C é referente à degradação da matriz PS, também observado em estudo realizado por Kim *et al.* (2006).

Constatou-se um aumento na temperatura de degradação máxima de 8 °C para o compósito com 20% de fibra de curauá e 13 °C para o compósito com 30% de fibra em relação à matriz polimérica pura. Assim, a temperatura de degradação máxima se deslocou para valores mais elevados de acordo com o aumento do teor de fibra. Conforme relatado por Spinacé *et al.* (2009a) os fenóis presentes na lignina podem atuar como eliminadores de radicais livres, retardando a degradação térmica do polímero.

5.2.3 Propriedade Morfológica

A morfologia das amostras com diferentes teores de fibra de curauá em matriz de poliestireno virgem está representada na Figura 35. Observou-se que a distribuição das fibras de curauá para o compósito com 10% em massa de fibras (Figura 35 (B)) apresentou muitos espaços vazios, sem fibras, o que se torna insuficiente como carga de reforço, corroborando com a análise de resistência à tração. Para os compósitos com 30% de fibra (Figura 35 (D)) observou-se vazios onde as fibras foram arrancadas durante o ensaio de resistência à tração e

para os compósitos com 20% de fibra (Figura 35 (C)) poucos vazios foram verificados. A adição de 20 e 30% em massa de fibra de curauá proporcionou melhor uniformidade e dispersão das fibras nos compósitos, aumentando a resistência à tração do compósito.

Comportamento semelhante foi observado por Kim *et al.* (2008) no qual a adição de 20 e 30% em massa de fibra de algodão provocou aumento na resistência à tração e pela morfologia foi observado entrelaçamento das fibras.



Figura 35. Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração das amostras com diferentes teores em massa de fibra de curauá: (A) PS, (B) PS/FC10, (C) PS/FC20 e (D) PS/FC30.

Com os resultados obtidos verificou-se que a melhor formulação utilizando fibra de curauá em matriz de poliestireno virgem foi de 20% em massa de FC. Este compósito apresenta de uma forma geral melhores propriedades e melhor processabilidade em extrusora monorrosca e duplarrosca. Assim, ficou definida a incorporação de 20% em massa da fibra de

curauá para proceder à avaliação do teor de agente de acoplamento e o efeito da não retirada da casca das fibras nas propriedades do compósito.

5.3 Compósitos com Diferentes Teores de Agente de Acoplamento em Matriz Virgem

Para a escolha do melhor teor de agente de acoplamento em matriz de poliestireno virgem foi realizada a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas.

5.3.1 Propriedades Mecânicas

A resistência à tração e resistência ao impacto dos compósitos com 20% em massa de fibra de curauá em matriz de poliestireno virgem com diferentes teores do agente de acoplamento estão representadas na Figura 36.



Figura 36. Resistência à tração e resistência ao impacto dos compósitos com 20% em massa de fibra de curauá e diferentes teores de AA em matriz PS.

O compósito com 2% em massa de AA apresenta resistência à tração superior em 9 e 15% em relação aos teores de 1 e 3% em massa de AA, respectivamente. Em relação a sua não utilização (compósito PS/FC20) o compósito PS/FC20/AA2 apresentou 16% de aumento na resistência à tração.

Em estudo realizado por Adhikary *et al.* (2008) ao adicionar 3% de MAPP em matriz de polietileno de alta densidade com 50% em massa de pó de madeira observaram um aumento de 60% no valor da resistência à tração dos compósitos em comparação ao mesmo compósito sem a utilização do agente de acoplamento. Esta melhora se deve a formação de ligações éster entre os grupos carbonilas do MAPP e os grupos hidroxilas da fibra de madeira.

A energia de impacto é importante, pois as limitações de resistência ao impacto são muito frequentes em polímeros rígidos durante sua utilização (ROSARIO *et al.*, 2011). Constatou-se que a resistência ao impacto para os compósitos diminui com a adição do agente de acoplamento, sendo que o compósito com 2% de AA (PS/FC20/AA2) apresentou o maior valor em relação a 1 e 3% de AA. Assim, observou-se que a melhora na resistência à tração, causada por uma maior interação na interface reforço/matriz, tem efeito contrário para a resistência ao impacto, pois esta diminui com a adição do agente de acoplamento. Comportamento também observado por Sun *et al.* (2010) ao obterem compósitos em matriz de polipropileno reforçados com fibra de sisal e agente de acoplamento de polipropileno maleato.

De acordo com Sun *et al.* (2010), a resistência ao impacto dos compósitos depende da interação entre a fibra e a matriz, assim a absorção da energia aplicada depende da deformação da matriz, das ligações fibra/matriz e do *pull out* das fibras, entre outras.

Os grupos de anidrido maleico formam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila das fibras naturais enquanto que a parte não polar do agente de acoplamento (PS) tornou-se compatível com a matriz, o que leva ao equilíbrio de diferentes energias encontradas na superfície das fibras naturais e das matrizes poliméricas, proporcionando boa molhabilidade das fibras, melhorando as propriedades dos compósitos. Conforme constatado em estudos realizados por Bengtsson et al. (2007), Kim et al. (2008) e Chattopadhyay et al. (2010).

5.3.2 Propriedades Térmicas

As análises de TGA e DTGA para os compósitos com diferentes teores de AA, estão representadas na Figura 37. Os compósitos apresentam um primeiro evento de perda de massa em aproximadamente 265 °C, e um segundo evento de perda de massa com inicio em 374 °C e término em 453 °C. A análise da DTGA mostra duas temperaturas de degradação, um pico em aproximadamente 356 °C e outro em 420 °C, para todos os compósitos. Assim, constatouse que a estabilidade térmica não varia com a adição de diferentes teores de agente de
acoplamento. Observou-se que a 600 °C com o aumento da incorporação de agente de acoplamento aumenta a porcentagem de resíduos do processo de degradação térmica dos compósitos.



Figura 37. TGA e DTGA de compósitos com 20% em massa de fibra de curauá e diferentes teores de AA em matriz PS.

5.3.3 Propriedade Morfológica

A análise morfológica dos compósitos com 20% em massa de fibra de curauá e diferentes teores de agente de acoplamento está representada na Figura 38. A adição de 2% em massa de agente de acoplamento promoveu melhores resultados, como verificado pela melhora na interface fibra/matriz. Constatou-se uma redução do arrancamento da fibra durante a análise de resistência à tração, diminuindo os vazios deixados pelas fibras arrancadas. Por meio da melhora na interação observou-se que as fibras rompem mais próximas da superfície da matriz (Figura 38 C). Conforme indicado na figura, pelas setas, observou-se um indicativo de fraca adesão da fibra na matriz. Em todos os compósitos foi observado fibras de diâmetros diferentes e microfibras individuais dispersas na matriz.



Figura 38. Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração dos compósitos com 20% em massa de fibra de curauá e diferentes teores de AA: (A) PS/FC20; (B) PS/FC20/AA1; (C) PS/FC20/AA2 e (D) PS/FC20/AA3. Ampliação de 1200x.

Com os resultados obtidos constatou-se que o teor de 2% em massa de agente de acoplamento foi que proporcionou os melhores resultados, sendo este teor adotado para as análises com diferentes preparações da fibra de curauá e para os compósitos com matriz reciclada.

5.4 Avaliação das Propriedades dos Compósitos com Fibra de Curauá Moída em Matriz Virgem

5.4.1 Propriedades Mecânicas

A resistência à tração e módulo de elasticidade dos compósitos com diferentes preparações da fibra de curauá estão demonstradas na Figura 39.



Figura 39. Resistência à tração e módulo de elasticidade dos compósitos com 20% em massa de FCM ou FC e 2% em massa de AA em matriz PS.

Constatou-se que as fibras que passaram pelo processo de remoção da casca (fibras penteadas) apresentaram melhores resultados de resistência à tração. A utilização do agente de acoplamento melhorou em 19% a resistência à tração dos compósitos com a preparação da fibra penteada em relação à preparação da fibra moída. As amostras FCM foram submetidas a forças de cisalhamento durante a moagem no processo de preparação das fibras, com isso, seu comprimento e diâmetro foram reduzidos em relação à preparação FC.

Em relação ao módulo de elasticidade os melhores resultados foram obtidos com a utilização da fibra penteada e com adição de 2% em massa do agente de acoplamento obtendo-se um aumento de 15% em relação ao compósito com fibra moída.

De acordo com Silva & Aquino (2008) a fibrilação torna a superfície da fibra mais enrugada podendo beneficiar a interface fibra/matriz, porém, o alto grau de fibrilação pode comprometer as propriedades de resistência mecânica da fibra.

A Figura 40 apresenta os resultados da resistência ao impacto para os compósitos com diferentes preparações da fibra de curauá. Constatou-se que a resistência ao impacto para os compósitos obtidos com fibras de curauá penteadas (FC) apresenta uma tendência de aumento

em relação aos obtidos com a fibra moída (FCM). Com uma melhor adesão da fibra na matriz ocorre um aumento na rigidez do compósito e por consequência diminuição da resistência ao impacto.

Segundo Moran *et al.* (2007) a fibrilação ajuda a manter a razão de aspecto alta, porém quando a redução do comprimento é maior do que a do diâmetro ocorre uma redução global das propriedades da fibra, sendo este comportamento constatado neste estudo.



Figura 40. Resistência ao impacto dos compósitos com 20% em massa de FCM ou FC e 2% em massa AA em matriz PS.

5.4.2 Propriedades Térmicas

A Figura 41 mostra os resultados da análise térmica para os compósitos com diferentes preparações da fibra de curauá. Por meio da TGA constatou-se que o primeiro evento de perda de massa ocorre em aproximadamente 260 °C e estende-se até 455 °C para todos os compósitos.

A análise da DTGA mostra duas temperaturas de máxima degradação, um pico em aproximadamente 354 °C para todos os compósitos. O segundo pico, referente á máxima degradação ocorre em aproximadamente 420 °C para as preparações FCM e 417 °C para as preparações FC da fibra de curauá (estes picos já foram discutidos na seção 5.2.2).

Com isso, observou-se que não houve influência significativa na estabilidade térmica dos compósitos com as diferentes preparações da fibra de curauá. Conforme verificado na

caracterização da fibra de curauá não foi verificado diferença significativa no comportamento térmico da fibra de curauá com e sem a casca protetora (seção 5.1.1.1).



Figura 41. TGA e DTGA dos compósitos com 20% em massa de FCM ou FC e 2% em massa de AA em matriz PS.

5.4.3 Propriedade Morfológica

A Figura 42 ilustra a morfologia dos compósitos PS/fibra de curauá, com as diferentes preparações da fibra de curauá (FCM ou FC), sem a utilização do agente de acoplamento. Observou-se na preparação moída da fibra de curauá (B com aumento de 40 vezes e D com aumento de 600 vezes) a presença de material não fibroso (casca) disperso no compósito. Este comportamento foi observado com a utilização do agente de acoplamento. A presença de material não fibroso está relacionada às baixas propriedades mecânicas observadas, pois estes se tornam pontos frágeis nos compósitos.

Segundo Mano *et al.* (2010) as fibras vegetais são compostas por várias fibras de menor diâmetro unidas em uma única fibra, assim, durante o processamento ocorre a fibrilação, resultando em fibras de menor diâmetro (microfibrilas) dispersas na matriz.



Figura 42. Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração dos compósitos com diferentes preparações da fibra de curauá: (A e C) PS/FC20 e (B e D) PS/FCM20.

De acordo com as variáveis analisadas ficou definida a melhor formulação em matriz de poliestireno virgem, como sendo: 20% em massa de fibra de curauá penteada com 2% em massa de agente de acoplamento. Assim, as propriedades dos compósitos obtidos matriz de poliestireno virgem serão avaliadas em matriz de poliestireno expandido reciclado.

5.5 Avaliação das Propriedades das Amostras em Matriz Reciclada

As comparações realizadas entre os compósitos com matriz virgem e reciclada com adição de fibra de curauá foi realizada com as amostras de PS e rEPS que passaram por todas as etapas do processamento (extrusão, moagem e injeção) não sendo os compósitos comparados com as matrizes apenas injetadas.

5.5.1 Propriedades Mecânicas

A Figura 43 apresenta a resistência à tração das amostras com matriz virgem (PS) e reciclada (rEPS). Observou-se que a utilização da matriz reciclada na obtenção dos compósitos provoca diminuição na resistência à tração em relação à matriz virgem. Para as amostras, sem adição de fibras e agente de acoplamento, constatou-se um aumento da resistência da matriz virgem de 26% em relação à reciclada, porém essa diferença cai para 9% com a adição de 20% de fibra de curauá. Para os compósitos com 20% de fibra de curauá e 2% de agente de acoplamento observou-se que utilizando matriz virgem ocorre um aumento da 22% na resistência à tração em relação aos compósitos com matriz reciclada.

Constatou-se que a utilização de fibra de curauá em matriz reciclada provoca um aumento de 64% na resistência à tração em relação à amostra sem fibra, porém a adição de agente de acoplamento não tem influência no compósito com fibra de curauá.



Figura 43. Resistência à tração para as amostras com matriz virgem e reciclada.

Adhikary *et al.* (2008) avaliaram os compósitos utilizando matriz de polietileno de alta densidade virgem e reciclado com incorporação de pó de madeira. Observaram que os compósitos com matriz reciclada apresentaram valores de resistência à tração superior aos compósitos com matriz virgem. Os autores relacionaram este comportamento à possível

presença de impurezas químicas e mistura deste polímero (*grades* diferentes), ocasionando melhora na interface.

A Figura 44 apresenta o módulo de elasticidade para as amostras com matriz virgem e reciclada. Constatou-se que o módulo de elasticidade com incorporação de fibra de curauá aumentou em relação às amostras sem fibra, porém a utilização de matriz reciclada não influenciou na propriedade do módulo de elasticidade em compósitos utilizando fibra de curauá com e sem a adição de agente de acoplamento em comparação a matriz virgem. Com a utilização de fibras de curauá as tensões passam a ser mais uniformemente distribuídas aumentando a resistência do compósito e, consequentemente, a rigidez do material.



Figura 44. Módulo de elasticidade por tração para as amostras com matriz virgem e reciclada.

Comportamento semelhante foi observado por Poletto *et al.* (2011) ao adicionar 40% em massa de pó de madeira em matriz de poliestireno reciclado, constatando um aumento de duas vezes no módulo de elasticidade em relação a amostra sem reforço. Assim, a adição de reforço vegetal, tanto na forma de fibras como particulado, foi capaz de promover o aumento da rigidez do compósito polimérico, mesmo com emprego de matriz reciclada.

Adhikary *et al.* (2008) observaram que a reciclagem do polietileno de alta densidade para utilização em compósitos poliméricos reforçados com pó de madeira, não tem efeito sobre a propriedade do módulo de elasticidade em comparação com as mesmas formulações em polímero virgem. A Figura 45 demonstra a resistência ao impacto para as amostras com matriz virgem e reciclada. Observou-se que a resistência ao impacto para as amostras com matriz virgem, sem fibra de curauá, foi maior em relação à matriz reciclada. Para os compósitos com matriz virgem e fibra de curauá houve uma diminuição significativa na resistência ao impacto. Porém com a utilização da matriz reciclada observou-se uma tendência de aumento na resistência ao impacto com a utilização de fibra de curauá e agente de acoplamento. A utilização de agente de acoplamento diminui a resistência ao impacto de todas as amostras.



Figura 45. Resistência ao impacto para as amostras com matriz virgem e reciclada.

Analisando a resistência ao impacto, percebeu-se que o comportamento dos compósitos polímero/curauá não é semelhante, pois para os compósitos de matriz virgem com agente de acoplamento e para todos os compósitos com matriz reciclada ocorreu um aumento da resistência ao impacto, mas para a matriz virgem sem agente de acoplamento a resistência diminui.

Rosario *et al.* (2011) utilizando resíduo de fibra de sisal em matriz de polipropileno virgem e reciclado observaram que a resistência ao impacto aumentau com a adição de resíduo de fibra de sisal para as matrizes reciclada e virgem, tendo comportamento e valores semelhantes.

5.5.2 Propriedades Térmicas

A Tabela 7 apresenta a análise de HDT para as amostras com matriz virgem e reciclada. Pode ser observado que a presença da fibra e/ou do agente de acoplamento produz um aumento no valor da temperatura de deflexão térmica para todos os compósitos, sendo o HDT mais pronunciado com a utilização da matriz reciclada.

Amostra	HDT (°C)	Amostra	HDT (°C)
rEPS	$77,6\pm0,8$	PS	$70,2 \pm 1,1$
rEPS/AA2	$87,1\pm0,3$	PS/AA2	$70{,}8\pm0{,}6$
rEPS/FC20	$86,6\pm1,8$	PS/FC20	$76{,}9\pm1{,}2$
rEPS/FC20/AA2	$86{,}9\pm0{,}6$	PS/FC20/AA2	$78{,}8\pm0{,}8$

Tabela 7. Temperaturas obtidas com ensaio de HDT para as amostras com matriz virgem e reciclada.

Comportamento semelhante foi observado por Chattopadhyay *et al.* (2010) no qual avaliaram a utilização de agente de acoplamento a base de anidrido maleico e tratamento alcalino na fibra de banana para obtenção de compósitos com matriz de polipropileno, com diferentes volumes de fibra de banana. Com relação à análise da HDT os autores observaram que ocorreu um aumento para todos os compósitos, sendo mais pronunciado com a utilização do agente de acoplamento e/ou tratamento alcalino da fibra. Relacionaram este aumento devido à melhora na adesão química da fibra de banana na matriz polimérica e pelas restrições na mobilidade das cadeias da fase amorfa do polímero.

Conforme observado neste estudo e constatado por Garcia *et al.* (2008) a adição das fibras naturais em polímeros aumenta a rigidez do material, ocasionando um aumento da temperatura de deflexão térmica. Conforme a HDT aumenta a temperatura de processamento do material também aumentam. Assim, a HDT representa a temperatura máxima que um material pode ser submetido sem se deformar, sendo os materiais poliméricos com altas HDT candidatos para substituir metais em uma série de aplicações.

A Figura 46 mostra a análise de TGA para a fibra de curauá e para as amostras com matriz virgem e reciclada e para os compósitos com 20% de fibra de curauá com e sem a utilização do agente de acoplamento.



Figura 46. TGA para as amostras com matriz virgem e reciclada e para fibra de curauá (A) até 600 °C e (B) na faixa de temperatura de 250 a 450 °C.

Para as amostras sem fibra, a degradação tem início em aproximadamente 305 °C, e término em 435 °C. Os compósitos apresentam um comportamento intermediário entre matriz e a fibra de curauá. A adição da fibra de curauá em matriz PS ou rEPS acarreta uma redução da estabilidade térmica do material, fazendo com que o processo de degradação térmica inicie em aproximadamente 260 °C. O segundo evento de perda de massa tem início em 385 °C e término em 460 °C para matriz rEPS e inicio em 376 °C e término em 450 °C para matriz PS. Assim, constatou-se que os compósitos em matriz reciclada apresentam uma melhor estabilidade térmica em relação à matriz virgem. Observou-se que a perda de massa é mais pronunciada com a adição de fibras de curauá e do agente de acoplamento. Isto pode estar associado a uma maior interação interfacial devido às reações entre os grupos ácidos do anidrido maleico e dos grupos hidrofílicos presentes na superfície da fibra.

Na Figura 47 observou-se a DTGA para a fibra de curauá e para as amostras em matriz virgem e reciclada. A máxima taxa de degradação para as amostras sem fibra ocorreu em 411 °C para o rEPS e em 408 °C para o PS. A análise da DTGA mostra duas temperaturas de degradação para os compósitos, a primeira em aproximadamente 355 °C para todas as amostras e a segunda em 427 °C e 416 °C para rEPS/FC20 e PS/FC20, respectivamente, demonstrando uma maior estabilidade térmica do compósito obtido com matriz reciclada.

Comportamento semelhante foi observado para os compósitos com a utilização do agente de acoplamento.



Figura 47. DTGA para as amostras com matriz virgem e reciclada e para fibra de curauá.

5.5.3 Propriedade Morfológica

A Figura 48 mostra as análises morfológicas para os compósitos em matriz virgem (PS) e reciclada (rEPS). Comportamento semelhante pode ser observado para os compósitos com matriz PS e rEPS sem a utilização do agente de acoplamento, pois constatou-se vazios deixados pelas fibras arrancadas da matriz no momento da fratura por resistência à tração.

Com a adição do agente de acoplamento na matriz virgem observou-se que as fibras de curauá rompem mais próximas da superfície do polímero devido à melhora na adesão fibra/matriz. Porém, para a matriz reciclada não se observou diferença significativa com a utilização do agente de acoplamento, corroborando com as análises de resistência à tração. Por meio da análise morfológica não foi possível observar a presença de impurezas nos compósitos com a utilização da matriz rEPS devido o processo de reciclagem.



Figura 48. Micrografia por MEV da superfície de fratura de tração dos compósitos com matriz virgem e reciclada: (A) PS/FC20, (B) PS/FC20/AA2, (C) rEPS/FC20 e (D) rEPS/FC20/AA2. Ampliação de 1200x.

5.5.4 Propriedade Reológica

A Figura 49 mostra o comportamento da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento para as amostras em matriz virgem e reciclada a temperatura de 190 °C. Observou-se que a viscosidade diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento para todas as amostras. De acordo com Joseph *et al.* (2002) este comportamento é característico de materiais pseudoplásticos, devido a orientação das moléculas do polímero e da fibra ao longo da direção do fluxo. Onde as moléculas ou partículas assimétricas orientadas aleatoriamente ao serem submetidas ao cisalhamento tendem a alinhar-se com o eixo do cisalhamento

reduzindo os pontos de entrelaçamento, resultando na diminuição da viscosidade. Segundo Nair *et al.* (2000) a diminuição da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento, com a incorporação de fibras, pode ser explicada devido à contato entre fibra-fibra ou entre fibra-matriz. Para taxas de cisalhamento mais baixas as fibras estão distribuídas de forma mais desordenada assim ocorrerá mais contato entre fibra-fibra, aumentando a viscosidade.



Figura 49. Variação da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento para as amostras em matriz virgem e reciclada.

Em relação à adição de fibra de curauá a matriz de poliestireno virgem ou reciclada observou-se que a viscosidade aumentou em relação à amostra sem fibra. De acordo com Nair *et al.* (2000) a adição de fibra ao polímero perturbará o fluxo normal e dificultar a mobilidade dos segmentos poliméricos aumentando a viscosidade em relação ao polímero. O aumento ocorrerá até um nível de concentração crítico ser atingido após, o aumento da incorporação de fibras diminuirá progressivamente a viscosidade do sistema.

As amostras com matriz de poliestireno reciclado apresentaram aumento na viscosidade em relação às amostras com matriz virgem, assim com o aumento da viscosidade mais energia seria necessária para moldar os materiais por injeção, porém a diferença não foi significativa e não foi necessário utilizar diferentes parâmetros na moldagem usando esse processo.

Com uma taxa de cisalhamento de log 2,9 s⁻¹ foi possível observar uma queda na viscosidade para todos os compósitos. De acordo com Kumar *et al.* (2000) a não-linearidade do sistema pode ser devido à orientação da fibra na matriz e pelo efeito de deslizamento da parede.

Para Joseph *et al.* (2007) a alta viscosidade observada em baixas taxas de cisalhamento fornecem integridade ao material durante o processo de extrusão e baixa vicosidade observada a altas taxas de cisalhamento permitem injetar o material a baixa pressão e tempo de injeção.

Em estudo realizado por Ramos *et al.* (2004) foi observado que a viscosidade diminui com o aumento dos ciclos de extrusão para o polipropileno em diferentes temperaturas. Com isso, os autores concluiram que a reciclagem deva ser observada desde a separação do material até as etapas de processamento pois, as etapas de multiplos processamentos em extrusora alteraram as propriedades reológicas reduzindo a viscosidade e elasticidade do polipropileno. Assim, fatores importantes no processamento devem ser levados em consideração, tais como: taxa de cisalhamento, perfil de temperatura e tempo de residência.

Assim, as propriedades elásticas e o comportamento dos polímeros fundidos durante a extrusão são de extrema importância no processamento e fabricação de materiais poliméricos (NAIR *et al.*, 2000; JOSEPH *et al.*, 2002).

O efeito da utilização do agente de acoplamento nas propriedades reológicas das amostras com e sem fibra de curauá em matriz virgem e reciclada a 190 °C está apresentada nas Tabelas 8 e 9. Observou-se que não houve um aumento no valor da viscosidade com a utilização do agente de acoplamento com anidrido maleico para a matriz virgem e reciclada.

Em estudo realizado por Joseph *et al.* (2002) a viscosidade dos compósitos com polipropileno e fibra de sisal apresentaram aumento na viscosidade com a utilização de tratamento químico, onde o incremento na viscosidade está relacionado a melhora na interação fibra matriz resultado da formação de ligações covalentes entre o –OH da celulose e os grupos reacionais dos tratamentos utilizados. A alteração observada por Joseph *et al.* (2002) ocorre na maioria das taxas de cisalhamento apenas na segunda casa decimal.

	rEPS	rEPS/AA2	rEPS/FC20	rEPS/FC20/AA2
log (taxa de cisalhamento) (s ⁻¹)		log (Vi	iscosidade (Pa.	s))
2	2,80496	2,80879	3,02737	3,02120
2,3010	2,60825	2,61205	2,82188	2,82647
2,4771	2,50351	2,49057	2,70852	2,70153
2,6020	2,41456	2,40786	2,62300	2,61898
2,6989	2,34777	2,34020	2,55769	2,55031
2,7781	2,33056	2,32852	2,53659	2,53734
2,8451	2,28258	2,27891	2,48565	2,48342
2,9030	2,24027	2,23622	2,44052	2,43807
3,0413	2,12956	2,12773	2,33443	2,31768
3,1139	2,08770	2,08681	2,28117	2,27126
3,1760	2,06893	2,06849	2,25437	2,24125
3,2552	2,02266	2,03203	2,21310	2,19408
3,3324	1,96717	1,98685	2,17511	2,16247
3,3979	1,93923	1,85813	2,11163	2,09737

Tabela 8. Efeito da utilização do agente de acoplamento na viscosidade das amostras com matriz de poliestireno reciclado.

Tabela 9. Efeito da utilização do agente de acoplamento na viscosidade das amostras com matriz de poliestireno virgem.

	PS	PS/AA2	PS/FC20	PS/FC20/AA2
log (taxa de cisalhamento) (s ⁻¹)		log (V	iscosidade (Pa	s))
2	2,73129	2,72822	2,90154	2,43385
2,3010	2,52671	2,51739	2,73729	2,69437
2,4771	2,38801	2,37428	2,61096	2,60457
2,6020	2,29689	2,29038	2,52201	2,51848
2,6989	2,21639	2,21751	2,44224	2,45173
2,7781	2,19728	2,20309	2,42789	2,43320
2,8451	2,14263	2,15283	2,37177	2,38800
2,9030	2,09879	2,10847	2,32242	2,34720
3,0413	1,99047	1,99736	2,20758	2,22601
3,1139	1,94317	1,95512	2,16182	2,18994
3,1760	1,91794	1,92787	2,12969	2,14357
3,2552	1,87021	1,87712	2,08096	2,10127
3,3324	1,82613	1,83010	2,03985	2,05265
3,3979	1,76789	1,76872	1,98007	1,99881

Kumar *et al.* (2000) também observaram um aumento da viscosidade em compósitos sisal/SBR com tratamento químico relacionando esse aumento a melhora das ligações entre a fibra e a matriz.

A utilização da matriz reciclada na obtenção dos compósitos apresentou-se viável nas condições avaliadas. Com isso, o efeito da degradação foram avaliados nos compósitos com matriz reciclada.

5.6 Avaliação da Degradação em Solo Simulado

5.6.1 Caracterização do Solo

Com a análise de micronutrientes do solo, constatou-se que antes da maturação o solo apresentou 15% m/v de argila, e após o período de maturação o mesmo continha 18% m/v. Assim, o solo está de acordo com a ASTM G160:03 (2003) a qual indica que solos com altos teores de argila não sejam utilizados para este teste.

A Tabela 10 apresenta os resultados das análises química do solo simulado antes e após o período de maturação. A norma ASTM G160:03 (2003) determina que o pH do solo deve ser mantido entre 6,5 a 7,5 e a umidade de 20 a 30%, entretanto, como a atmosfera não era controlada, a umidade do solo permaneceu superior a especificada pela norma, porém não comprometendo a proliferação de micro-organismos.

Tabela 10. Resultados da a	Tabela 10. Resultados da análise química do solo simulado.					
Ensaio	Antes da maturação	Após maturação				
pH a 25°C	6,7	7,4				
Umidade (%)	44,9	43,9				
Carbono orgânico	10.0	6 1				
(% em base seca)	10,9	0,1				
Nitrogênio	0.11	0.10				
(% em base seca)	0,11	0,10				
Fósforo	0.26	0.23				
(% em base seca)	0,20	0,23				

O início da maturação do solo foi no mês de abril de 2011, permanecendo em maturação por quatro meses. As amostras submetidas ao ensaio de biodegradação foram

coletadas nos meses de agosto, setembro e outubro de 2011. Durante todo o período a temperatura do solo e da estufa de teste foram monitoradas diariamente e o teor de umidade e pH a cada quinzena. Na Tabela 11 encontra-se a média mensal dos resultados.

Mês (ano 2011)	pН	Umidade (%)	Temperatura do solo (°C)	Temperatura da estufa (°C)
Abril	$6,2\pm0,3$	$50,0 \pm 14,1$	$21{,}9\pm2{,}6$	$24,5\pm6,1$
Maio	$6{,}8\pm0{,}2$	$33,0 \pm 4,2$	$16,4 \pm 2,4$	$17,5 \pm 2,2$
Junho	$5,8\pm0,1$	$31,3 \pm 0,4$	$11,\!9\pm4,\!1$	$13,1 \pm 4,1$
Julho	$6,8 \pm 1,3$	$30,1 \pm 2,1$	$11,4 \pm 5,4$	$12{,}9\pm5{,}7$
Agosto	$7,4\pm0,1$	$36,8\pm5,3$	$13.6 \pm 4,0$	$16,1 \pm 4,6$
Setembro	$7{,}5\pm0{,}3$	$37,1 \pm 0,3$	$19,4 \pm 4,1$	$31,2 \pm 11,7$
Outubro	$7,\!4 \pm 0,\!1$	$34,6 \pm 0,5$	$24,1 \pm 4,3$	$41,3 \pm 10,5$

Tabela 11. Média mensal da umidade, pH e temperatura do solo e temperatura da estufa.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados das análises de resistência à tração antes e após os cinco dias de teste no algodão (norma ASTM G160:03 (2003)).

 Tabela 12. Média da resistência à tração do tecido de algodão antes e após 5 dias de teste em solo simulado.

Propriedade	Antes	Após 5 dias
Resistência à tração (kgf)	$103,4 \pm 3,9$	85,7 ± 2,6

Observou-se que o algodão perdeu 16% da resistência à tração após três meses de maturação, assim o solo foi deixado maturar por mais um mês e novamente foi avaliada a degradação do algodão, constatando-se que a perda de resistência permaneceu constante, em 17%. Foi realizado um diagnóstico fitossanitário do solo, para identificação dos microorganismos presentes no solo. A partir desta análise identificaram-se os seguintes fungos: *Aspergillus* spp, *Penicillium* spp, *Verticillium* spp, *Fusarium* spp, *Mucor* spp, *Trichoderma* spp e bactérias, viabilizando a continuidade do ensaio.

5.6.2 Caracterização das Amostras

5.6.2.1 Massa Média e Massa Residual das Amostras

A Tabela 13 apresenta as médias das massas de cada amostra antes e após exposição em solo simulado e na Figura 50 a massa residual das amostras. Observou-se que não houve variação da massa média das amostras e massa residual para todos os compósitos.

A perda de massa em corpos-de-prova poliméricos é amplamente utilizada em testes de degradação, contudo nenhuma prova de biodegradação foi obtida por essa técnica, pois podem surgir problemas como a limpeza incorreta das amostras, o crescimento dos fungos sobre a superfície dos polímeros os quais podem penetrar na amostra acarretando alterações da massa das amostras. Estas constatações também foram observadas em estudos realizados por Shah *et al.* (2008).

Tabela 13. Massa média das amostras antes e após exposição ao solo simulado.

Amostra	Antes (g)	30 dias (g)	60 dias (g)	90 dias (g)
rEPS	$11,\!88 \pm 0,\!01$	$11,\!87\pm0,\!04$	$11,\!89\pm0,\!01$	$11,\!89\pm0,\!01$
rEPS/AA2	$11,\!91\pm0,\!02$	$11,\!90\pm0,\!03$	$11,\!91\pm0,\!02$	$11,\!91\pm0,\!02$
rEPS/FC20	$13,\!00\pm0,\!04$	$12,\!94\pm0,\!07$	$13,\!02\pm0,\!08$	$12,\!86\pm0,\!05$
rEPS/FC20/AA2	$12,\!92\pm0,\!06$	$12,\!95\pm0,\!10$	$13,\!07 \pm 0,\!06$	$13,02 \pm 0,10$



Figura 50. Massa residual das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição em solo simulado.

5.6.2.2 Propriedades Mecânicas

Quando ocorrem pequenas mudanças na massa do corpo-de-prova as mudanças nas propriedades mecânicas podem ser utilizadas como um indicativo direto de degradação, sendo a resistência à tração muito sensível a mudança na massa molecular dos polímeros (SHAH *et al.*, 2008).

A Figura 51 apresenta a resistência à tração para todas as amostras com matriz reciclada, antes e após exposição em solo simulado por 30, 60 e 90 dias.



Figura 51. Resistência à tração das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição em solo simulado.

Observou-se para as amostras sem a utilização da fibra de curauá uma diminuição mais significativa na resistência à tração após 90 dias em solo simulado, de 12% para a amostra rEPS e 28% para a amostra rEPS/AA2. De acordo com estudos realizados por De Paoli (2008) e Araújo *et al.* (2008), uma explicação para este fato é que a enxertia de anidrido maleico em termoplásticos utiliza peróxido como iniciador da reação, com isso, possíveis resíduos desse processo podem atuar como pró-degradantes da matriz polimérica.

Para os compósitos, com a utilização da fibra de curauá, observou-se uma diminuição da resistência à tração após 90 dias em solo simulado, de 8% para o compósito rEPS/FC20 e sem alteração para o compósito rEPS/FC20/AA2. Com a utilização da fibra de curauá e

agente de acoplamento não foi observado variação significativa da resistência à tração dos compósitos, pois a utilização do agente de acoplamento minimiza a absorção de umidade pela fibra quando ocorre uma boa interação fibra/matriz (BLEDZKI & GASSAN, 1999), a qual poderia reduzir as propriedades mecânicas dos compósitos (JOSEPH *et al.*, 2002). Para os compósitos com a utilização do agente de acoplamento melhores propriedades mecânicas foram observadas devido à melhora na adesão fibra/matriz, conforme discutido anteriormente. Segundo Joseph *et al.* (2002), a falta de interação entre a fibra e a matriz pode levar à formação de porosidade e facilitar degradação do material.

Constatou-se que a adição da fibra de curauá além de atuar como carga reforço na matriz de poliestireno, após a exposição de 90 dias ao solo simulado, atua retardando a degradação biológica, pois as propriedades dos compósitos permanecem mais integras do que as amostras sem a utilização da fibra de curauá.

A Figura 52 mostra o módulo de elasticidade para todas as amostras com matriz reciclada, antes e após exposição em solo simulado por 30, 60 e 90 dias.



Figura 52. Módulo de elasticidade por tração das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição em solo simulado.

Constatou-se que o módulo de elasticidade diminui após 30 dias de exposição e permanecendo constante após 60 e 90 dias. De acordo com Nair & Thomas (2003a), o decréscimo no módulo de elasticidade está associado com a absorção de água pela fibra,

devido sua natureza hidrofílica, sendo atribuído ao efeito de plasticidade pela água no qual a rigidez da fibra diminui significativamente.

5.6.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 53 ilustra os espectros das amostras com matriz reciclada antes e após o envelhecimento por 90 dias em solo simulado. Pode ser observado, para as amostras, com e sem a adição do agente de acoplamento, as bandas características do poliestireno (2928 – 2851 cm⁻¹, 1600-1493 cm⁻¹) com diminuição da intensidade dos picos com a adição da fibra de curauá. No entanto, não foram observadas alterações significativas no espectro das amostras após 90 dias de exposição em solo simulado assim, o cálculo do índice de carbonila se fez necessário para observar de forma quantitativa as alterações nas amostras.



Figura 53. FTIR-ATR das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição em solo simulado.

De acordo com Schlemmer *et al.* (2010) não existem enzimas capazes de promover a quebra das ligações C-C dos hidrocarbonetos, pois estes são muito resistentes à biodegradação. Contudo, os mecanismos envolvidos na biodegradação do PS são complexos devido aos processos oxidativos causados pelo oxigênio e pelos micro-organismos.

Ojeda *et al.* (2009) observaram que o ataque enzimático no PS é muito difícil, pois apresenta característica não polar, moléculas com massa molecular elevada, estado vítreo a temperatura ambiente e possui anel aromático.

A presença de grupos carbonila, por exemplo, ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, num polímero degradado indicam que houve oxidação e que o material está mais vulnerável à degradação (GULMINE *et al.*, 2003).

A Tabela 14 apresenta o índice de carbonila (IC) para todas as amostras com matriz reciclada, antes e após exposição em solo simulado por 30, 60 e 90 dias. Observou-se um aumento no IC após 30 dias para todas as amostras e para os compósitos com fibra de curauá após 60 dias também observou-se um acréscimo no IC. Um decréscimo no IC foi observado em todas as amostras após 90 dias de exposição, sendo mais acentuado quando utilizado fibra de curauá.

Tabela 14. Índice de carbonila das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição em solosimulado.

A		Índice de	e carbonila	
Amostra	0 dia	30 dias	60 dias	90 dias
rEPS	0,13	0,58	0,31	0,12
rEPS/AA2	0,11	0,56	0,27	0,10
rEPS/FC20	0,35	0,65	0,77	0,26
rEPS/FC20/AA2	0,40	0,67	0,72	0,23

De acordo com Sudhakar *et al.* (2008) inicialmente ocorre o aumento do IC devido a oxidação (fator abiótico) e após exposição prolongada a micro-organismos, conduzem a diminuição do IC provavelmente devido a fatores bióticos, através de mecanismos de Norrish ou pela formação de ésteres. Segundo Konduri *et al.* (2011) a diminuição nos valores do IC se deve ao consumo dos grupos carbonilas pelos micro-organismos, indicando a quebra das cadeias dos polímeros por meio da biodegradação.

As cadeias de hidrocarbonetos do PS são biodegradadas apenas por enzimas oxigenase enquanto que os grupos carbonilas como: peróxidos, aldeídos, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, entre outros são biodegradados por um número maior de enzimas (OJEDA *et al.*, 2009).

5.6.2.4 Avaliação Visual das Amostras

A Figura 54 apresenta a avaliação visual das amostras durante exposição em solo simulado por 0 e 90 dias. As amostras apresentaram um embranquecimento após a exposição ao solo simulado sem intensificação com o aumento do tempo de exposição. No entanto, não foi possível distinguir nenhuma diferença nas amostras com a utilização do agente de acoplamento, nem o aparecimento de trincas ou fissuras, o que corrobora com a análise morfológica da superfície das amostras com 90 dias de exposição.



Figura 54. Fotografia das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição em solo simulado por 0 e 90 dias: (A) rEPS, (B) rEPS/AA2, (C) rEPS/FC20 e (D) rEPS/FC20/AA2.

5.6.2.5 Propriedade Morfológica

A Figura 55 apresenta a morfologia para os compósitos com matriz reciclada, antes e após exposição em solo simulado por 90 dias. Não foram observadas modificações significativas na morfologia das amostras sem a utilização do agente de acoplamento. Para os

compósitos rEPS/FC20/AA2 foi possível observar o aumento do número de vazios deixados pelas fibras arrancadas no ensaio de resistência à tração.

Figura 55. Micrografia por MEV dos compósitos com matriz reciclada, antes e após a exposição em solo simulado: (A) rEPS/FC20 0 dias (B) rEPS/FC20/AA2 0 dias; (C) rEPS/FC20 90 dias e (D) rEPS/FC20/AA2 90 dias.

De acordo com Stromberg & Karlsson (2009) as hifas dos fungos e a umidade penetram no compósito provocando grandes danos, pois a celulose é uma fonte de nutrição para os micro-organismos. Porém, a biodegradação dos compósitos é inibida devido ao encapsulamento das fibras pela matriz polimérica.

A Figura 56 mostra a análise morfológica da superfície das amostras após 90 dias de exposição em solo simulado. A análise morfológica pode evidenciar alguns aspectos importantes na biodegradação como formação do biofilme na superfície das amostras. Observou-se que as superfícies não apresentam irregularidades, fissuras e furos,

características das etapas de formação do biofilme, assim não foi evidenciada a formação de biofilme.



Figura 56. Micrografia por MEV da superfície das amostras com matriz reciclada após a exposição em solo simulado por 90 dias: (A) rEPS, (B) rEPS/AA2, (C) rEPS/FC20 e (D) rEPS/FC20/AA2. Ampliação de 1200x.

Segundo Gu (2003) biofilmes são estruturas de micro-organismos, seus produtos e depósitos de minerais e materiais orgânicos na superfície do substrato. A formação do biofilme depende das propriedades da superfície, das condições ambientais, assim toda a superfície do biofilme pode reagir com a superfície dependendo dos micro-organismos. Para que ocorra uma taxa de biodegradação alguns fatores são importantes como: composição e massa molecular do material, ligações químicas, características físicas e químicas.

Para Sudhakar *et al.* (2007) a biodegradação ocorre devido à ação das enzimas secretadas pelos fungos e bactérias, porém a taxa de biodegradação depende de muitos fatores

como: a população microbiana, umidade, temperatura e oxigênio. Para as poliolefinas, a degradação por oxidação é o passo inicial para que a biodegradação inicie e o ataque por micro-organismos ocorra.

5.6.2.6 Análise Microbiológica da Água de Lavagem dos Corpos-de-Prova Após os Testes em Solo Simulado

A Figura 57 ilustra após 30, 60 e 90 dias de teste em solo simulado a fotografia do crescimento microbiano da água de lavagem das amostras.



Figura 57. Fotografia das colônias de fungos após: (A) 30 dias, (B) 60 dias e (C) 90 dias de teste para todas as amostras.

Foi observado a presença de larvas de nematóides, protozoários, esporos e hifas de fungos para a água de lavagem de todas as amostras.

Para 30 e 60 dias foram identificadas colônias brancas cremosas sugestivas de levedura *Geotrichum*, colônias cinza e brancas sugestivas de *Rhizopus spp* e *Mucor spp*, colônias negras sugestivas de *Aspergillus níger*, colônias amarelo esverdeada sugestivas de *Aspergillus flavus*, colônias verdes sugestivas de *Aspergillus ssp*, colônias filamentosas branca e bactérias não identificadas.

Após 90 dias de teste em solo simulado foram identificados colônias verdes sugestivas de *Aspergillus spp*, colônias cinza e brancas sugestivas de *Rhizopus spp*, colônias negras sugestivas de *Aspergillus níger*, colônias verdes sugestivas de *Trichoderma spp* e bactérias não identificadas.

5.7 Avaliação da Degradação ao Envelhecimento Acelerado em Câmara de UV

5.7.1 Propriedades Mecânicas

A Figura 58 mostra a resistência à tração das amostras com matriz reciclada antes e após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por no máximo 6 semanas.



Figura 58. Resistência à tração das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas.

Observou-se para as amostras rEPS/AA2 uma diminuição de 28% na resistência à tração com a utilização do agente de acoplamento após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas. Na amostra rEPS não foi observado alteração na

resistência à tração após 6 semanas de exposição considerando o desvio padrão. Segundo Araujo *et al.* (2009) o agente de acoplamento pode atuar com um pró-degradante da matriz polimérica. Alguns materiais retardam a degradação, mas podem atuar como aceleradores do processo degradativo do outro componente (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

De acordo com Oliveira *et al.* (2012) a diminuição na resistência à tração ocorre pela formação de uma camada degradada frágil na superfície do corpo-de-prova devido às cisões moleculares formadas durante a degradação com exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV, esta camada facilita a propagação da trinca para o interior da amostra.

Chauhan *et al.* (2008) relatam que o mecanismo e a cinética da degradação do poliestireno são complexos pois pode ocorrer clivagem da cadeia, recombinação de radical carbono, clivagem da ligação hidrogênio, abstração do hidrogênio, cisão no final da cadeia, transferência do (1,5)-hidrogênio e desproporcionamento.

Entretanto com a utilização da fibra de curauá, houve uma diminuição de 10% na resistência à tração para os compósitos rEPS/FC20, e o compósito com agente de acoplamento (rEPS/FC20/AA2) é capaz de manter sua resistência original, sem perdas significativas após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas.

Para Rahman (2009) a degradação da celulose, presente nas fibras vegetais, ocorre com tempos de exposição prolongados ao envelhecimento acelerado em câmara de UV, o que ocasionará alterações na sua estrutura morfológica e diminuição da resistência mecânica.

A Figura 59 apresenta o módulo de elasticidade por tração das amostras com matriz reciclada antes e após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por no máximo 6 semanas.

Constatou-se que o módulo de elasticidade diminui consideravelmente após a primeira semana de exposição e após permanece constante até a sexta semana de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV. O módulo de elasticidade está relacionado com a rigidez dos compósitos (ARAUJO *et al.*, 2009) assim, a rigidez diminui com o processo de degradação corroborando com a análise de alongamento na ruptura (Figura 60).

Joseph *et al.* (2002a) avaliaram o efeito de diferentes tratamentos químicos nos compósitos com fibra de sisal e matriz de polipropileno. Em relação à degradação com exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV observaram que o módulo de elasticidade diminuiu de acordo com o aumento do tempo de exposição à irradiação, relacionando a redução do módulo de elasticidade diretamente com a degradação por cisão da cadeia.



Figura 59. Módulo de elasticidade por tração das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas.

A Figura 60 apresenta a análise do alongamento na ruptura das amostras em função do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por no máximo 6 semanas. Observou-se que o alongamento na ruptura aumentou desde a primeira semana de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV para todas as amostras sendo mais pronunciada com a utilização da fibra de curauá.



Figura 60. Alongamento na ruptura das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas.

De acordo com Abu-Sharkh & Hamid (2004) a interface fibra/matriz é a região mais fraca no compósito, sendo que esta melhora quando o compósito é submetido à degradação, após ocorre à formação de grupos carbonila no polímero, melhorando a compatibilidade entre as fibras de celulose e a matriz polimérica.

Segundo Nair & Thomas (2003a) a incorporação de fibras torna o compósito mais rígido em decorrência da diminuição da mobilidade das cadeias, diminuindo com isso o alongamento na ruptura. Assim, após a primeira semana de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV os compósitos tornam-se mais flexíveis, como observado pelo aumento no alongamento na ruptura.

5.7.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 61 ilustra o espectro da superfície exposta das amostras, com matriz reciclada antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por no máximo 6 semanas.

Constatou-se para todas as amostras o aparecimento de uma banda na região de 3620 a 3130 cm⁻¹ relacionado à presença do grupo hidroxila e outra banda em 1722 cm⁻¹ devido ao aparecimento dos grupos carbonilas. Para os compósitos rEPS e rEPS/AA2 observou-se o incremento da região 1390 a 851 cm⁻¹ e para os compósitos com fibra de curauá constatou-se incremento da região 1455 a 833 cm⁻¹.

Seldén *et al.* (2004) avaliaram o efeito da degradação ao envelhecimento acelerado em câmara de UV nos compósitos PP/fibra de madeira. Constataram que o pico da carbonila formado está associado à foto-oxidação do PP e o pico em 3400 cm⁻¹ está associado ao grupo hidroxila e hidroperóxido sendo originários da fibra de madeira. Estes grupos (hidroxila e hidroperóxido) atuam como cromóforos acelerando a foto-oxidação do PP, pois a degradação ao envelhecimento acelerado em câmara de UV das fibras de madeira ocorre pela quebra da lignina conduzindo a formação de cromóforos.

Segundo Araujo *et al.* (2008) a melhora na interação entre a fibra/matriz promove uma maior interação entre os processos de degradação dos dois componentes, ou seja, a degradação de um componente pode acelerar a degradação do outro componente.





Figura 61. FTIR-ATR da face exposta das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV.

A Tabela 15 apresenta as bandas observadas na Figura 61, correspondentes ao poliestireno e à fibra de curauá. Conforme suas respectivas atribuições vibracionais, constatase a predominância das bandas correspondentes ao poliestireno em relação às bandas da fibra de curauá.

Absorção	Atribuição				
Poliestireno					
3026 cm ⁻¹	Deformação C-H do anel aromático				
2928 e 2851 cm ⁻¹	Vibrações de estiramento C-C do anel aromático				
1722 cm^{-1}	Grupo carbonila				
1600 e 1493 cm ⁻¹	Estiramento C-C do anel aromático				
1445 cm^{-1}	Vibração de flexão do CH ₂				
1069 e 1028 cm ⁻¹	Vibração de flexão do C-H				
760 e 698 cm ⁻¹	Deformação CH dos aromáticos fora do ângulo do plano				
	Fibra de curauá				
340-320 cm ⁻¹	Estiramento OH da água e da celulose				
2950 cm ⁻¹	Estiramento C-H				
1776 1715 am ⁻¹	Vibrações de alongamento das ligações de ácido carboxílico ou grupo				
1770-1713 CIII	éster da hemicelulose				
1384 e 1242 cm ⁻¹	Alongamento C-O do grupo acetil presente na lignina e hemicelulose				
1370 e 1320 cm ⁻¹	Vibrações dos grupos C-H e C-O do anel aromático dos polissacarídeos				
1035 cm^{-1}	Vibrações CO e OH dos polissacarídeos da celulose				
897 cm ⁻¹	Presença de ligações β-glicosídicas entre monossacarídeos				

 Tabela 15. Bandas de absorção do poliestireno e da fibra de curauá.

A Figura 62 apresenta a região do grupo carbonila com a formação de grupos cetona para a face exposta do rEPS após 6 semanas de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV.

Conforme constatado a degradação do PS ocorre pelo processo de despolimerização obtendo como principal produto o monômero de estireno, caracterizado pela insaturação na cadeia do PS. Observou-se o aparecimento do grupo da carbonila em todas as amostras desde a primeira semana de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV. Segundo Waldman & De Paoli (2008) a cisão da cadeia do PS leva a formação de hidroperóxidos, que durante o processo de degradação está sujeito a decomposição e clivagem da cadeia em grupos cetona e olefinas.



Figura 62. FTIR-ATR para a face exposta da amostra rEPS após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas.

A Tabela 16 apresenta o índice de carbonila para as amostras para cada semana de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV.

	Índice de carbonila						
Amostra	0	1	2	3	4	5	6
	semana	semana	semana	semana	semana	semana	semana
rEPS	0,13	0,71	0,51	2,06	2,42	1,79	1,72
rEPS/AA2	0,11	1,11	1,70	1,93	1,82	1,80	1,66
rEPS/FC20	0,35	1,58	1,40	2,92	2,43	3,49	3,40
rEPS/FC20/AA2	0,40	1,87	2,47	2,08	2,65	2,95	2,32

 Tabela 16. Índice de carbonila das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV.

Observou-se um aumento do IC para todas as amostras, sendo que todas apresentaram diminuição do IC após certo tempo de exposição. A amostra rEPS apresenta aumento até quarta semana de exposição, já a amostra rEPS/AA2 apresenta máximo na terceira semana e as amostras com fibra apresentam máximo na quinta semana de exposição. Comportamento

semelhante foi observado por Fabiyi *et al.* (2004) que avaliaram a degradação de compósitos com fibra de madeira em matriz de PP e PEAD. Constataram que o índice de carbonila e vinila chegaram a um ponto máximo até um período de exposição e após diminuem.

Constatou-se que o IC é maior para as amostras com a adição de fibra de curauá do que para a amostra de polímero (rEPS) puro, sem adição de fibra. Comportamento semelhante foi observado por Stark e Matuana (2004) ao avaliarem o comportamento ao envelhecimento acelerado do PEAD e dos compósitos de fibra de madeira/PEAD. Os autores constataram que o IC foi maior para os compósitos de fibra de madeira do que para o PEAD puro. Os autores observaram que a adição da fibra de madeira no PEAD aumenta a quantidade de oxigênio na amostra. Assim, conforme o tempo de exposição ao envelhecimento aumenta a cisão na cadeia do polímero também aumenta sendo que a cisão ocorre imediatamente após exposição.

Em estudo realizado por La Mantia & Morreale (2008) as análises de FTIR mostraram que o aumento das bandas de bandas de absorção de carbonila são devido à presença de farinha de madeira, utilizada como reforço, em compósitos de polipropileno. Porém, o aumento das bandas não está relacionado com a velocidade de degradação, pois com o aumento do tempo de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV a lignina, presente na farinha de madeira, atua como estabilizador, retardando a foto-oxidação.

5.7.3 Avaliação Visual das Amostras

A Figura 63 apresenta o aspecto das amostras antes e após exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas. Observou-se amarelecimento em todas as amostras, sendo que os compósitos com fibra de curauá a coloração foi mais intensa.

Mohanty *et al.* (2000) observaram que a celulose e a hemicelulose são menos afetadas pela degradação ao envelhecimento acelerado em câmara de UV, porém, são mais suscetíveis a degradação a altas temperaturas assim, a degradação ao UV da fibra vegetal ocorre principalmente na lignina que é a responsável pela alteração de cor.

De acordo com Muasher & Sain (2006) na fotodegradação da lignina leva a formação de grupos cromóforos como ácido carboxílico, quinonas e radicais hidroperóxidos, sendo estes grupos cromóforos os principais responsáveis pela coloração amarela após o processo de degradação por exposição ao UV.

Com a exposição dos materiais compósitos a radiação solar, diferentes reações químicas oxidativas levam à degradação do material com alteração da cor e perda de brilho. Não foi observado diferença na coloração com a incorporação do agente de acoplamento.



Figura 63. Fotografia das amostras com matriz reciclada antes e após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 0 e 6 semanas: (A) rEPS, (B) rEPS/AA2, (C) rEPS/FC20 e (D) rEPS/FC20/AA2.

5.7.4 Propriedade Morfológica

A Figura 64 mostra a morfologia da superfície exposta ao envelhecimento acelerado em câmara de UV das amostras após 6 semanas. Observou-se que a amostra rEPS/AA2 apresenta fissuras em quase toda a superfície sendo mais extensas do que em relação a amostra rEPS, o que está relacionado com a análise de resistência à tração onde a amostra rEPS/AA2 perdeu 28% na resistência à tração após 6 semanas de exposição enquanto a amostra rEPS manteve sua resistência à tração. De acordo com Joseph *et al.* (2002) o processo de foto-oxidação ocorre principalmente nas regiões amorfas do polímero devido a maior permeabilidade do oxigênio. As fissuras observadas podem ser causadas por tensões térmicas ou tensões residuais na superfície do polímero causadas pela exposição ao interperismo (JOSEPH *et al.*, 2002).

Constatou-se que os compósitos com a utilização de 20% em massa de fibra de curauá apresentam fissuras em toda a superfície. De acordo com Matuana *et al.* (2011) a exposição do compósito à umidade (água em forma de névoa) ocasionou inchamento na fibra provocando microfissuras na matriz, acelerando as reações de oxidação e facilitando a
penetração da luz. As microfissuras são formadas pelo aumento da concentração de grupos polares (carbonilas e hidroxilas) provocando tensões localizadas devido a proximidade das cadeias poliméricas (WALDMAN & DE PAOLI, 2008).

Observou-se que a utilização do agente de acoplamento diminui aparentemente a profundidade das fissuras na superfície dos compósitos corroborando com as análises de resistência à tração onde esta propriedade não sofreu alterações.

Joseph *et al.* (2002) ao avaliar o comportamento dos compósitos com fibra de sisal e matriz de polipropileno observaram que a propagação das fendas na matriz PP podem ser controladas pela adição de fibras de sisal assim, a extensão da degradação do PP durante a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV pode ser reduzida.



Figura 64. Micrografia por MEV da superfície exposta das amostras com matriz reciclada após a exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV por 6 semanas: (A) rEPS, (B) rEPS/AA2, (C) rEPS/FC20 e (D) rEPS/FC20/AA2. Ampliação de 1200x.

6 CONCLUSÕES

- ✓ O processo de reciclagem do poliestireno ocasionou modificações nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas do mesmo. Houve redução de 15% na resistência à tração, um aumento na estabilidade térmica, a formação de uma estrutura mais densa sem modificar o índice de fluidez. O efeito de degradação provocado pela reciclagem foi observado por meio do aumento da intensidade na banda correspondente ao grupo funcional da carbonila, sem, contudo, afetar de forma significativa as propriedades do material reciclado.
- ✓ Diferentes teores de fibra de curauá foram incorporados na matriz de poliestireno virgem sendo que o melhor teor observado pelas propriedades mecânicas foi de 20% em massa de fibra de curauá. O módulo de elasticidade e o HDT aumentam conforme o teor de fibras aumenta. Porém, a estabilidade térmica do poliestireno diminui e a máxima temperatura de degradação se desloca para valores maiores de acordo com o aumento da incorporação de fibras. Pela análise morfológica observou-se que o compósito com 20% em massa de fibra de curauá apresentou fibras uniformemente distribuídas na matriz e poucos vazios deixados pelas fibras arrancadas no momento da fratura.
- ✓ A adição de 2% em massa poli(estireno-co-anidrido maleico) promoveu melhorias nas propriedades mecânicas, porém não foram observadas alterações significativas na estabilidade térmica dos compósitos. Pela análise morfológica constatou-se melhorias na interface fibra/matriz através da redução do arrancamento das fibras durante a análise de resistência à tração, fazendo com que as fibras rompessem mais próximas da superfície.
- ✓ Constatou-se que as fibras que passaram pelo processo de remoção da casca apresentaram melhores resultados nas propriedades mecânicas, sendo mais eficaz com a utilização do agente de acoplamento. Não foi observada diferença significativa na estabilidade térmica dos compósitos a utilização de fibras com casca, porém pela morfologia verificou-se a presença de material não fibroso disperso na matriz polimérica.
- ✓ Concluiu-se que a melhor formulação, considerando melhores propriedades e melhor processabilidade, desenvolvida em matriz de PS foi o compósito obtido utilizando 20% em massa de fibra de curauá sem casca e 2% em massa de agente de acoplamento.

- ✓ Na avaliação da influência do processo de reciclagem, constatou-se que as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos com matriz de poliestireno virgem apresentaram uma maior tendência de aumento em relação à matriz reciclada. Já os compósitos com matriz reciclada apresentaram uma maior estabilidade térmica e maiores valores de viscosidade que o compósito obtido com polímero virgem. Em ambos os casos a adição da fibra ocasionou aumento da viscosidade. Pela análise morfológica, comportamento semelhante foi observado empregando ambas as matrizes.
- ✓ Em relação à degradação concluiu-se que a adição da fibra de curauá, além de atuar como carga de reforço, retardou os processos de degradação avaliados promovendo melhora nas propriedades mecânicas. O agente de acoplamento promoveu uma maior interação fibra/matriz e, por consequência, melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas, auxiliando na retardação dos processos de degradação. Porém, sua utilização sem a adição de fibra de curauá promoveu aceleração do processo de degradação da matriz polimérica. O espectro não apresentou variação para as amostras expostas ao solo simulado, contudo, considerando o índice de carbonila, variações foram observadas indicando processos de biodegradação, evidenciados pela presença de fungos e bactérias na água de lavagem das amostras. A partir da primeira semana de exposição ao envelhecimento acelerado em câmara de UV as amostras apresentaram aumento do índice de carbonila e aparecimento das bandas da carbonila e hidroxila nos espectros. Pela análise morfológica observou-se que superfície não apresentou indícios de formação de biofilme nas amostras expostas ao solo simulado e, aparentemente, a utilização do agente de acoplamento diminuiu a profundidade das fissuras na superfície dos compósitos com fibra de curauá expostos ao envelhecimento acelerado em câmara de UV.
- ✓ De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho conclui-se que a reciclagem do poliestireno expandido com a incorporação de fibras de curauá para obtenção de compósitos é uma alternativa tecnicamente viável para a utilização destes resíduos em produtos com maior valor agregado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-SHARKH, B. F.; HAMID, H. Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis. **Polymer Degradation and Stability**, n. 85, p. 967-973, 2004.

ADHIKARY, K. B.; PANG, S.; STAIGER, M. P. Dimensional stability and mechanical behaviour of wood–plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). **Composites:** Part B, n. 39, p. 807–815, 2008.

AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. São Paulo: Manole, 2007. 288 p.

ALVAREZ, V.; IANNONI, A.; KENNY, J. M.; VAZQUEZ, A. Influence of twin-screw processing conditions on the mechanical properties of biocomposites. **Journal of Composite Materials**, n. 39, p. 2023-2040, 2005.

AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUAN, Q.; YU, L.; PATRICK, C.; LEONG, K. H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in Polymer Science**, n. 36, p.1015–1049, 2011.

ANTICH, P.; VAZQUEZ, A.; MONDRAGON, I.; BERNAL, C. Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. **Composites:** Part A, n. 37, p. 139–150, 2006.

ARAÚJO, J. R.; MANO, B.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de compósitos de polietileno e polipropileno reforçados com fibras de curauá, In: CONCRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - CBPol, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...**Foz do Iguaçu, 2009.

ARAUJO, J. R.; MANO, B.; TEIXEIRA, G. M.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Biomicrofibrilar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties. **Composites Science and Technology**. n. 70, p. 1637-1644, 2010.

ARAUJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Thermal properties of hight density polythylene composites with natural fiber: Coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, n. 93, p. 1770-1775, 2008.

ASHORI, A.; NOURBAKHSH, A. Characteristics of wood–fiber plastic composites made of recycled materials. **Waste Management**, n. 29, p.1291–1295, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA QUÍMICA – ABIQUIM. **Relatório anal 2008:** Poliestireno expansível. Disponível em:http://www.abiquim.org.br/relatorioanual/ poliestireno.asp>. Acesso em setembro de 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE POLIESTIRENO EXPANDIDO. **Poliestireno expandido**. Disponível em: http://cienciaesaude.uol.com.br/ultnot/2008/05/19ult4477u644. jhtm. Acesso em setembro de 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 11912: Materiais têxteis - Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos (tira), Br, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D1238**: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, EUA, 2004.

_____. **ASTM D256**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, EUA, 2010.

_____. ASTM D638: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, EUA, 2010.

_____. **ASTM D648**: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position, EUA, 2007.

_____. **ASTM G154**: Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials, EUA, 2003.

_____. **ASTM G160**: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetalic Materials by Laboratory Soil Burial. EUA, 2003.

BADU, D. S.; BADU, K. G.; TIONG-HUAN, W. Effect of polystyrene aggregate size on strength and moisture migration characteristics of lightweight concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, p. 520 – 527, 2006.

BENGTSSON, M.; LE BAILLIF, M.; OKSMAN, K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre–polypropylene composites. **Composites:** Part A, n. 38, p. 1922–1931, 2007.

BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Progress** in **Polymer Science**. n. 24, p. 221–274, 1999.

BORRELLY, D. F. Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial. 2002, 108 f. Mestrado (Mestrado em Engenharia)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

BOUBAKRI, A.; GUERMAZI, N.; ELLEUCH, K.; AYEDI, H. F. Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material. **Materials Science and Engineering A**, n. 527, p. 1649-1654, 2010.

BOURMAUD, A.; BALEY, C. Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, n. 92, p. 1034-1045, 2007.

BRANDALISE, D. L.; RIBEIRO, A. P., PINHEIRO, L. A. Estudo do comportamento termooxidativo do poliestireno reprocessado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...**Foz do Iguaçu, 2009. BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCAR, 2000. 196p.

CHAGAS, F. H. C.; BERRETTA-HURTADO, A. L.; GOUVÊA, C. A. K. Logística reversa: Destinação dos resíduos de poliestireno expandido (isopor®) pós- consumo de uma indústria catarinense. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION "CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD", 3., 2011, São Paulo. **Anais...**São Paulo, 2011.

CHATTOPADHYAY, S. K.; KHANDAL, R. K.; UPPALURI, R.; GHOSHAL, A. K. Mechanical, thermal, and morphological properties of maleic anhydride-g-polypropylene compatibilized and chemically modified banana-fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, p. 1731–1740, 2010.

CHATTOPADHYAY, S. K.; SINGH, S.; PRAMANIK, N.; NIYOGI, U. K.; KHANDAL, R. K.; UPPALURI, R.; GHOSHAL, A. K. Biodegradability studies on natural fibers reinforced polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 121, p. 2226–2232, 2011.

CHAUHAN, R. S.; GOPINATH, S.; RAZDAN, P.; DELATTRE, C.; NIRMALA, G. S.; NATARAJAN, R. Thermal decomposition of expanded polystyrene in a pebble bed reactor to get higher liquid fraction yield at low temperatures. **Waste Management**, n. 28, p. 2140–2145, 2008.

COLOM, X.; CARRASCO, F.; PAGES, P.; CANAVATE, J. Effects of different treatments on the interface of HDPE/lignocellulosic fiber composites. **Composites Science and Technology**, n. 63, p. 161–169, 2003.

COMPANHIA DE DESENVOLVIMENTO DE CAXIAS DO SUL (CODECA). **Resíduo** sólido. Disponível em ">http://www.codeca.com.br/. Acesso em 29 set. 2010.

CORRADINI, E.; ITO, E. N.; MARCONCINI, J. M.; RIOS, C. T.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Interfacial behavior of composites of recycled poly(ethyelene terephthalate) and sugarcane bagasse fiber. **Polymer Testing**, n. 28 p. 183–187, 2009.

CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA, E. M.; PESSAN, L. A.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. **Cellulose**, n. 17, p.1183–1192, 2010.

COUTINHO, F. M. B., COSTA T. H. S. Performance of polypropylene–wood fiber composites. **Polymer Testing**, v. 18, p. 581–587, 1999.

DE ARAÚJO, S. C.; KAWANO, Y. Espectro vibracional no infravermelho próximo dos polímeros poliestireno, poli(metacrilato de metila) e policarbonato. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 4, p. 213-221, 2001.

DE PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros - 2ª versão on-line, 2008.

DE ROSA, I. M.; KENNY, J. M.; PUGLIA, D.; SANTULLI, C.; SARASINI F. Morphological, thermal and mechanical characterization of okra (*Abelmoschus esculentus*)

fibres as potential reinforcement in polymer composites. Composites Science and Technology, n. 70, p.116–122, 2010.

DOBIRCAU, L.; SREEKUMAR, P. A.; SAIAH, R.; LEBLANC, N.; TERRIÉ, C.; GATTIN, R.; SAITER, J. M. Wheat flour thermoplastic matrix reinforced by waste cotton fiber: Agrogreen-composites. **Composites:** Part A, n. 40, p.329–334, 2009.

EGUTE, N. S.; FORSTER, P. L.; PARRA, D. F.; FERMINO, D. M.; SANTANA, S.; LUGÃO, A. B. Mechanical and thermal properties of polypropylene composites with curaua fibre irradiated with gamma radiation. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE – INAC, 2009, Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro, 2009.

FABIYI, J. S.; MCDONALD, A. G.; WOLCOTT, M. P.; GRIFFITHS, P. R. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. **Polymer Degradation and Stability**, n. 93, p. 1405–1414, 2008.

FILHO, G. R.; DE ASSUNÇÃO, R. M. N.; MARQUES, F. C. A.; CORRENTE, N. G.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; LANDIM, A. S. Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2004-2008, 2008.

FRANCO-MARQUÈS, E.; MÉNDEZ, J. A.; PÈLACH, M. A.; VILASECA, F.; BAYER, J.; MUTJÉ, P. Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers. **Chemical Engineering Journal**, n.166, p. 1170–1178, 2011.

GARCIA, M.; GARMENDIA, I.; GARCIA, J. Influence of natural fiber type in ecocomposites. Journal of Applied Polymer Science, v. 107, p. 2994-3004, 2008.

GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. Review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, v.41, p. 1471-1485, 2001.

GRASSI, V. G.; FORTE, M. M. C.; DAL PIZZOL, M. F. Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 3, p. 158-168, 2001.

GROTE, Z. V.; SILVEIRA, J. L. Análise energética e exergética de um processo de reciclagem de poliestireno expandido (isopor). **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, n. 3, p. 9-27, 2002.

GU, J.-D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n.52, p. 69 – 91, 2003.

GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. **Polymer Degradation and Stability**, n.79, p. 385-397, 2003.

HABIBI, Y.; EL-ZAWAWY, W. K.; IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from

Egyptian agro-industrial residues. **Composites Science and Technology**, n. 68, p.1877–1885, 2008.

HARPER, C. A. Handbook of plastics, elastomers and composites. New York: McGraw-Hill, 2002.

HUDA, M. S.; DRZAL, L. T.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study. **Composites Science and Technology**, n. 66, p. 1813–1824, 2006.

INNOVA. **Poliestireno**. Disponível em: http://www.innova.ind.br/portal/site/PB-eInnova/. Acesso em 19 mar. 2011.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Review-biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, n.71, p. 343–364, 2008.

JOSEPH P. V.; MATHEW, G.; JOSEPH, K.; GROENINCKX, G.; THOMAS, S. Dynamic mechanical properties of short sisal fiber reinforced polypropylene composites. **Composites:** Part A, n.34, p. 275-290, 2003.

JOSEPH, S.; MENON, A. R. R.; JOSEPH, A.; THOMAS, S. Melt rheology and extrudate morphology studies of polystyrene/polybutadiene blends in the presence and absence of compatibilisers. **Journal Materials Science**, n. 42, p. 2054–2063, 2007.

JOSEPH, P. V.; RABELLO, M. S.; MATTOSO, L. H. C.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Environmental effects on the degradation behaviour of sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1357-1372, 2002a.

JOSEPH, P. V.; OOMMEN, Z.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Melt rheological behaviour of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 15, p.89 – 114, 2002.

KAN, A.; DEMIRBOGA, R. A new technique of processing for waste-expanded polystyrene foams as aggregates. **Journal of Materials Processing Technology**, n. 209, p. 2994–3000, 2009.

KIM, H.-S.; KIM, S.; KIM, H.-J.; YANG, H.-S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, v. 451, p. 181–188, 2006.

KIM, S.-J.; MOON, J.-B.; KIM, G.-N.; CHANG-SIK, H. A. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: Comparison of wood fiber and cotton fiber. **Polymer Testing**, n. 27, p.801 – 806, 2008.

KONDURI, M. K. R.; KOTESWARAREDDY, G.; KUMAR, D. B. R.; REDDY, B. V.; NARASU, M. L. Effect of pro-oxidants on biodegradation of polyethylene (LDPE) by indigenous fungal isolate, *aspergillus oryzae*. Journal of Applied Polymer Science, v.120, p. 3536–3545, 2011.

KUMAR, R. P.; NAIR, K. C. M.; THOMAS, S.; SCHIT, S. C.; RAMAMURTHY, K. Morphology and melt rheological behaviour of short-sisal-fibre-reinforced SBR composites. **Composites Science and Technology**, n. 60, p. 1737-1751, 2000.

KUMAR, A. P.; SINGH, R. P.; SARWADE, B. D. Degradability of composites, prepared from ethylene–propylene copolymer and jute fiber under accelerated aging and biotic environments. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 458-469, 2005.

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M. Accelerated weathering of polypropylene/wood flour composites. **Polymer Degradation and Stability**, n. 93, p.1252–1258, 2008.

LI, J.; SUN, F. F. The effect of maleic anhydride graft on the interfacial adhesion of carbon fiber. reinforced thermoplastic polystyrene composite. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 23, p. 2717-2725, 2009.

LITHNER, D.; LARSSON, A.; DAVE, G. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. Science of the Total Environment, n. 409, p. 3309–3324, 2011.

MACHADO, M. L. C.; PEREIRA, N. C.; MIRANDA, L. F.; TERENCE, M. C.; PRADELLA, J. G. C. Estudo das propriedades mecânicas e térmicas do polímero poli-3hidroxibutirato (PHB) e de compósitos PHB/pó de madeira. **Polímero:** Ciência e Tecnologia, v. 20, n.1, p. 65-71, 2010.

MALKAPURAM, R.; KUMAR, V.; NEGI, Y. S. Recent development in natural fiber reinforced polypropylene composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 28, n. 10, p.1169-1189, 2009.

MANO, B.; ARAÚJO, J. R.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Polyolefin composites with curaua fibers: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibers dimensions. **Composites Science and Technology**, n. 70, p. 29-35, 2010.

MATUANA, L. M.; JIN, S.; STARK, N. M. Ultraviolet weathering of HDPE/wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 97-106, 2011.

MESQUITA, F. A. **Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão**. 2010, 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

MIELCZARSKI, J. A.; JEYACHANDRAN, Y. L.; MIELCZARSKI, E.; RAI, B. Modification of polystyrene surface in aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, n. 362, p. 532–539, 2011.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276/277, p. 1–24, 2000.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites: an introduction. In:

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. (Org.). Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, Boca Raton, Taylor and Francis, 2005. p. 15-51.

MONTEIRO, S. N.; AQUINO, R. C. M. P.; LOPES, F; P. D. Performance of curaua fibers in pullout tests. Journal Materials Science, n. 43, p.489-493, 2008.

MORAN, J.; ALVAREZ, V.; PETRUCCI, R.; KENNY, J.; VAZQUEZ, A. Mechanical properties of polypropylene composites based on natural fibers subjected to multiple extrusion cycles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 228–237, 2007.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R.; WANG, S. H.; Thermal and mechanical characteristics of Polyurethane/curaua fiber composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, p.181–185, 2009.

MUASHER, M.; SAIN, M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. **Polymer Degradation and Stability**, n. 91, p. 1156-1165, 2006.

NAIR, K. C. M.; DIWAN, Z. S. M.; THOMAS, S. Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 1483-1497, 1996.

NAIR, K. C. M.; THOMAS, S. Effect of interface modification on the mechanical properties of polystyrene-sisal fiber composites. **Polymer Composite**, v. 24, n. 3, p. 332-342, 2003.

NAIR, K. C. M.; THOMAS, S., Effect of ageing on the mechanical properties of short sisal fibre reinforced polystyrene composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 16, p.248-271, 2003a.

NAIR, K. C. M.; THOMAS, S.; GROENINCK, G. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. **Composites Science and Technology**, n. 61, p. 2519–2529, 2001.

NAIR, K. C. M.; KUMAR, R. P.; THOMAS, S.; SCHIT, S. C.; RAMAMURTHY, K. Rheological behavior of short sisal fiber-reinforced polystyrene composites. **Composites:** Part A, n. 31, p.1231–1240, 2000.

NETO, L. F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais**: ciência e tecnologia. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

OJEDA, T.; FREITAS, A.; DALMOLIN, E.; DAL PIZZOL, M.; VIGNOL, L.; MELNIK, J.; JACQUES, R.; BENTO, F.; CAMARGO, F. Abiotic and biotic degradation of oxobiodegradable foamed polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, n. 94, p. 2128–2133, 2009.

OLIVEIRA, C. F. P.; DEMARQUETTE, N. R.; CARASTAN, D. J.; FECHINE, G. J. M. Fotodegradação de compósitos de poliestireno/argila montmorilonita: efeito do tipo de argila e presença de sal. **Polímeros**: ciência e tecnologia, v. 22, n. 1, p. 13-21, 2012

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. **Construction and Building Materials**, n. 25, p. 575–581, 2011.

PANDEY, J. K.; REDDY, K. R.; KUMAR, A. P.; SINGH, R. P. An overview on the degradability of polymer nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 234-250, 2005.

PATOLE, A. S.; PATOLE, S. P.; JUNG, SO-YOUNG; YOO, JI-BEOM; AN, JEONG-HO; KIM, TAE-HO. Macromolecular Nanotechnology. Self assembled graphene/carbon nanotube/polystyrene hybrid nanocomposite by in situ microemulsion polymerization. **European Polymer Journal**, n. 48, p. 252–259, 2012.

PICANÇO, M. S. **Compósitos cimentícios reforçados com fibras de curauá.** 2005, 101 f. Mestrado (Mestrado em Engenharia Civil)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

POLETTO, M.; DETTENBORN, J.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. **Waste Management**, n. 31, p. 779–784, 2011.

POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; SCHINEIDER, V. E. Gerenciamento de resíduos recilcáveis: a problemática associada ao poliestireno expandido pós-consumo. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAI, 6., 2008, Porto Alegre. Anais...Porto Alegre, 2008.

RABELLO, M. Aditivação de polímeros. São Paulo: Artliber, 2000. 242 p.

RAHMAN, M. M. UV-cured henequen fibers as polymeric matrix reinforcement: Studies of physico-mechanical and degradable properties. **Materials and Design**, n. 30, p. 2191–2197, 2009.

RAMOS, V. D.; DA COSTA, H. M.; ROCHA, M. C. G. – "Estudo da degradação do polipropileno por extrusões múltiplas". In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL, 2004, Costão do Santinho. **Anais...** Costão do Santinho, 2004.

RIYAJANA, SA-AD; INTHARIT, I.; TANGBORIBOONRAT, P. Physical properties of polymer composite: Natural rubber glove waste/polystyrene foam waste/cellulose. **Industrial Crops and Products**, n. 36, p. 376–382, 2012.

ROSARIO, F.; PACHEKOSKI, W. M.; SILVEIRA, A. P. J.; DOS SANTOS, S. F.; JÚNIOR, H. S.; CASARIN, S. A. Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, v. 21, n. 2, p. 90-97, 2011.

SAMPER, M. D.; RICO, M. I.; FERRANDIZ, S.; LÓPEZ, J.- "Reducción y Caracterización del Residuo de Poliestireno Expandido". In: SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE INGENIERÍA DE RESIDUOS, 1., 2008, Castellón. **Anais...** Castellón, 2008.

SANTOS, E. F.; MORESCO, M.; ROSA, S. M. L.; NACHTIGALL, S. M. B. Extrusão de compósitos de PP com fibras curtas de coco: Efeito da temperatura e agente de acoplamento. **Polímeros:** Ciência e tecnologia, v. 20, n. 3, p. 215-220, 2010.

SANTOS, P. A.; SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molding. **Composites:** Part A, n. 38, p. 2404–2411, 2007.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites:** Part A, n.38, p. 1694–1709, 2007.

SARTOMER COMPANY, INC. **Technical data sheet**. Disponível em http://www.signaaldrich.com/catalog/productDetail.do?lang=en&N4=426946. Acesso em: 19 set. 2010.

SCHLEMMER, D., SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, v. 20, n. 1, p. 6-13, 2010.

SCHMIDTA, P. N. S.; CIOFFIA, M. O. H.; VOORWALDA, H. J. C.; SILVEIRA, J. L. Flexural test on recycled polystyrene. **Procedia Engineering**, n. 10, p. 930–935, 2011.

SELDÉN, R.; NYSTRÖM, B.; LÅNGSTRÖM, R. UV aging of poly(propylene)/wood-fiber composites. **Polymer Composite**, v. 25, n. 5, p. 543-553, 2004.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, n. 26, p. 246–265, 2008.

SHIN, C. Filtration application from recycled expanded polystyrene. Journal of Colloid and Interface Science, v. 302, p. 267–271, 2006.

SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F. Curauá fiber: A new alternative to polymeric composites. **Journal of Reinforced Plastic and Composites**, n.1, p. 103-112, 2008.

SINGH, B.; SHARMA, N. Review article. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, n. 93, p.561-584, 2008.

SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3686-3694, 2009a.

SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibers. **Carbohydrate Polymers**, n. 77, p. 47-53, 2009.

STARK, N. M.; MATUANA, L. M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, n. 86, p. 1–9, 2004.

STROMBERG, E.; KARLSSON, S. The effect of biodegradation on surface and bulk property changes of polypropylene, recycled polypropylene and polylactide biocomposites. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 63, p.1045–1053, 2009.

SUDHAKAR, M.; TRISHUL, A.; DOBLE, M.; KUMAR, K. S.; JAHAN, S. S.; INBAKANDAN, D,; VIDUTHALAI, R. R.; UMADEVI, V. R.; MURTHY, P. S.; VENKATESAN, R. Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters. **Polymer Degradation and Stability**, n. 92, p.1743-1752, 2007.

SUDHAKAR, M.; DOBLE, M.; MURTHY, P. S.; VENKATESAN, R. Marine microbemediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 61, p. 203–213, 2008.

SUMMERSCALES, J.; DISSANAYAKE, N. P. J.; VIRK, A. S.; HALL, W. A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. **Composites:** Part A, n. 41, p. 1329–1335, 2010.

SUN, Z.-Y.; HAN, H.-S.; DAÍ, G.-C. Mechanical properties of injection-molded natural fiber-reinforced polypropylene composites: Formulation and compounding processes. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, p. 637-650, 2010.

THOMAS, S.; POTHAN, L. Cellulose fibre reinforced polymer composites. Philadelphie: Old City Publishing; 2009.

TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morfology and properties of brazilian curaua fibers. **Composites:** Part A, n. 38, p. 2227-2236, 2007.

TRINDADE, W. G.; DE PAIVA, J. M. F.; LEÃO, A. L.; FROLLINI, E. Ionized-air-treated curaua fibers as reinforcement for phenolic matrices. **Macromolecular Materials Enginnering**, n. 293, p. 521–528, 2008.

VILAPLANA, F.; RIBES-GREUS, A.; KARLSSON, S. Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation. **Polymer Degradation and Stability**, n. 91, p. 2163-2170, 2006.

WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene e butadiene estyrene compatibilisation effect. **Polymer Degradation and Stability**, n. 93, p.273-280, 2008.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST. I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, n. 63, p.1259–1264, 2003.

ZAH, R.; HISCHIER, R.; LEAO, A. L.; BRAUN, I. Curaua fibers in the automobile industry – a sustainability assessment. **Journal of Cleaner Production**, n. 15, p. 1032-1040, 2007.