

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PAMELA GALERA PRESTES PIRES

**ADIÇÃO DE RESÍDUO TERMOFIXO EM MATRIZ DE POLIPROPILENO
RECICLADO: ANÁLISE DE PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS**

Sorocaba
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PAMELA GALERA PRESTES PIRES

**ADIÇÃO DE RESÍDUO TERMOFIXO EM MATRIZ DE POLIPROPILENO
RECICLADO: ANÁLISE DE PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Jane Maria Faulstich de Paiva

Co-orientador: Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro

Sorocaba
2017

PRESTES PIRES, PAMELA GALERA

ADIÇÃO DE RESÍDUO TERMOFIXO EM MATRIZ DE
POLIPROPILENO RECICLADO: ANÁLISE DE PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS / PAMELA GALERA PRESTES PIRES. --
2017.

98 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Sorocaba, Sorocaba

Orientador: PROFª DRª JANE MARIA FAULSTICH DE PAIVA

Banca examinadora: PROF DR DIOGO APARECIDO LOPES SILVA,
PROF DR DANIEL KOMATSU

Bibliografia

1. COMPÓSITO FORMADO A PARTIR DE RESÍDUOS. 2.
UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO TERMOFIXO. 3. UTILIZAÇÃO DE
RESÍDUO TERMOPLÁSTICO. I. Orientador. II. Universidade Federal de
São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

FOLHA DE APROVAÇÃO

PÂMELA GALERA PRESTES PIRES

“ADIÇÃO DE RESÍDUO TERMOFIXO EM MATRIZ DE
POLIPROPILENO RECICLADO: ANÁLISE DE PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS”.

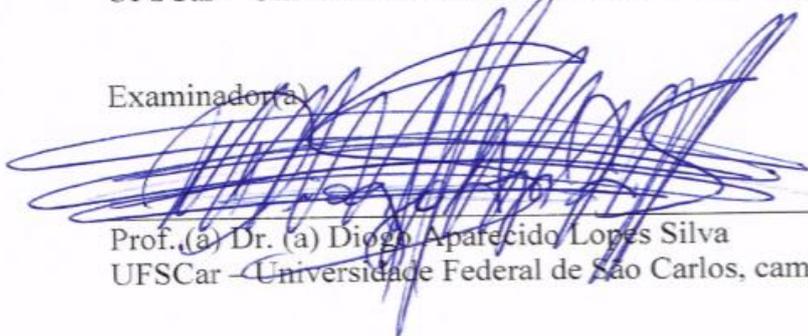
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 15 de dezembro de 2017.

Orientador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Diogo Aparecido Lopes Silva
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a) Dr. (a) Daniel Komatsu
FATEC – Faculdade de Tecnologia de Sorocaba



DEDICATÓRIA

Este trabalho dedico a Deus pelas tantas portas que tem aberto em minha vida e pelas infinitas bênçãos que tenho recebido. Aos meus pais, Jaime e Cleide, aos meus irmãos, Graziela e Jaime, ao meu marido, Cristiano e a minha filha Heloise que sempre estão ao meu lado nos momentos mais difíceis e nos mais felizes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela grande oportunidade de conhecimento concedida através deste curso e por estar sempre presente em minha vida me guiando e protegendo.

Aos meus pais, Jaime de Moraes Prestes e Cleide Aparecida Galera Prestes, aos meus irmãos, Graziela Galera Prestes e Jaime de Moraes Prestes Filho, aos meus avós Nair Souza Miranda, Serafim Galera, Maria Aparecida Fogaça Prestes (em memória) e João de Moraes Prestes (em memória) pelo apoio, amor e paciência desprendidos não apenas neste período de estudo, mas em todos os dias de minha vida.

Ao meu marido, Cristiano Ribeiro Pires, por trilhar junto comigo este caminho sempre me dando forças para continuar e à minha filha Heloise Prestes Pires que veio para fechar com chave de ouro este período tão importante da minha vida.

Aos meus orientadores, a professora Dr^a. Jane M. F. de Paiva e o professor Dr. Vagner R. Botaro, que tem me instruído de forma perfeita sempre compartilhando o grande conhecimento de que são detentores e a todos os professores do programa.

Aos meus amigos Adriano Gomes, Alessandra Lemos, Anna Melero, Ana Sasamori, Caroline Tirolla, Cristiane Mauss, Felipe Costa, Fernanda Harnnecker, Isis Pires, Karina Palmezani, Karina Hennemann, Keila Arruda, Melina dos Anjos, Marcelo Albuquerque, Meire Hosokawa, Monalisa Caloni, Nei Domingues, Roberta Ranielle, Thiago Consul e Wellington Trindade pelo constante compartilhamento de conhecimento, auxílio na utilização de diversos equipamentos, na preparação dos materiais estudados e, principalmente, pela amizade.

Ao programa de pós graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) que tem sido grande fonte de conhecimento desde o início da minha trajetória fazendo parte do mesmo.

A Artecôla Química pela disponibilização dos equipamentos para preparação dos materiais deste estudo e para realização dos ensaios mecânicos e térmicos. Também, pelas matérias-primas de PP reciclado, óleo de soja epoxidado e, principalmente, por ter tornado possível a minha participação no PPGCM.

A Formiline pela disponibilização do resíduo de laminado de alta pressão (RLAP).

“O senhor é meu pastor e nada me faltará.”

Salmo 23

RESUMO

PRESTES PIRES, Pamela Galera. Adição de resíduo de termofixo em matriz de polipropileno reciclado: Análise de propriedades térmicas e mecânicas. 2017. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

A destinação correta de resíduos sólidos tem impulsionado estudos para viabilizar a utilização de materiais reciclados e de resíduos. Assim, neste trabalho foram moldados compósitos utilizando matérias-primas provenientes de resíduos industriais e avaliadas diversas propriedades mecânicas e térmicas destes compósitos desenvolvidos. Como matriz termoplástica foi utilizado um polipropileno (PP) reciclado e como carga um resíduo contendo termofixo em pó, proveniente do processo de fabricação de laminados de alta pressão (RLAP) nas proporções de 10%, 14%, 20%, 30% e 40% em massa, obtendo-se os compósitos. Para avaliar as propriedades mecânicas do PP reciclado e respectivos compósitos foram realizados ensaios de tração, flexão e impacto do tipo Charpy. Para avaliar as propriedades térmicas foram realizadas análises de temperatura de amolecimento, temperatura de deflexão térmica, análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), comportamento térmico através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e grau de cristalinidade. Adicionalmente, foram realizadas análises de densidade e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que o alongamento, a resistência à tração e à flexão reduziram com a adição da carga de RLAP. O módulo de elasticidade não sofreu alteração até a adição de 20%, e apresentou aumento de rigidez com a adição de 30% e 40% do RLAP, o qual contém termofixo. A temperatura de amolecimento em relação ao PP reciclado aumentou com a adição de 40% do RLAP. Em relação à temperatura de deflexão térmica a adição de 40% do resíduo ocasionou aumento quando comparado ao PP reciclado. A presença do resíduo termofixo reduziu a tenacidade da matriz reciclada a partir de 14% do RLAP. A densidade apresentou aumento a partir da adição de 10% de RLAP. O módulo de armazenamento por DMTA melhorou com a adição da carga. Não ocorreram alterações na temperatura de fusão e de cristalização. O grau de cristalinidade da matriz reciclada aumentou com o aumento do percentual de carga de RLAP presente no compósito; e a adição da carga apresentou boa dispersão na matriz de PP reciclado. Em geral, considera-se que os melhores resultados de propriedades mecânicas (flexão e tração) e térmicas dos compósitos foram obtidos com a adição de 40% do RLAP, de modo que, a utilização do RLAP como carga em compósitos é viável, podendo ser utilizados, por exemplo, na fabricação de caixas de supermercado, *pallets*, cadeiras, revestimento interno de veículos e entre outros.

Palavras-chave: *Compósito, polipropileno reciclado, resíduo de laminado, resíduo termofixo, RLAP.*

ABSTRACT

The proper disposal of solid waste has driven studies to enable the use of recycled materials and waste. So, in this work were molded composites using raw materials from industrial waste and evaluated several mechanical and thermal properties of composites developed. As thermoplastic matrix was used recycled polypropylene (PP) and as filler was used the residue containing thermosetting powder from high-pressure laminate manufacture process (HPL) in the proportions 10%, 14%, 20%, 30% and 40% by weight, obtaining the composites. In order to evaluate the mechanical properties of recycled PP and their composites were performed test of tensile, flexural and Charpy impact. In order to evaluate the thermal properties were performed test of softening temperature, thermal deflection temperature, dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA), thermal behavior by differential scanning calorimetry (DSC) and degree of crystallinity. In addition, were performed analyzes of density and morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM). The elongation, tensile and flexural strength reduced with the addition of the HPL. The flexural modulus did not change until an addition of 20%, however, the stiffness increased with 30% and 40% of HPL which contains thermosetting. The softening temperatures in relation to the recycled PP increased with the addition of 40% of the HPL. In the temperature of thermal deflection the addition of 40% of the residue caused increase when compared to the recycled PP. The presence of thermoset residue reduced tenacity of the recycled matrix from addition of 14% of HPL. The density showed increase from adding 10% of HPL. The storage modulus improved with the addition of filler. There was no change in the melting and crystallization temperature. The degree of crystallinity of recycled matrix increases with increasing amount of HPL present in the composite; and an addition of HPL showed good dispersion in the recycled PP matrix. In general, it is considered that the best results of mechanical properties (flexion and tensile) and thermal properties of composites were obtained with addition of 40% of HPL. So the use of HPL as reinforcing filler in composites is feasible and can be used for example in the manufacture of supermarket boxes, pallets, chairs, internal coating of vehicles and among others.

Keywords: *Composite, recycled polypropylene, laminate waste, thermosetting residue, HPL.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1A	Destinação final dos resíduos sólidos em 2016 (t/ano)	16
FIGURA 1B	Destinação final dos resíduos sólidos em 2016 por tipo de destinação (t/dia)	17
FIGURA 2	Monômero e mero do polipropileno	28
FIGURA 3	Estrutura química óleo de soja epoxidado	29
FIGURA 4	Laminado de alta pressão	30
FIGURA 5	A – Polipropileno reciclado; B – Resíduo em pó de laminado de alta pressão (RLAP)	32
FIGURA 6	Esquema da preparação da mistura PP + OSE + RLAP	33
FIGURA 7	Extrusora Extrusão Brasil utilizada no processo de fabricação dos compósitos.	34
FIGURA 7	Cabeçote formato fita	34
FIGURA 7	Dupla-rosca co-rotante	34
FIGURA 8	Moldagem por compressão no formato de placa	35
FIGURA 9	A) Fresa; B) Molde corpo de prova impacto e tração; C) Serra circular.	36
FIGURA 10	Representação do ensaio de tração	38
FIGURA 11	Curva tensão – deformação	39
FIGURA 12	A) Máquina universal de ensaios EMIC; B) Garras para ensaio de tração; C) Corpo de prova nas garras de tração com o extensômetro.	40
FIGURA 13	Representação do ensaio flexão	41
FIGURA 14	A) Máquina universal de ensaios EMIC; B) Pistão e apoios para flexão e C) Corpo de prova durante o ensaio.	42
FIGURA 15	Representação do ensaio VICAT	43
FIGURA 16	Representação do ensaio de HDT	44
FIGURA 17	A) Ceast VICAT/HDT Junior; B) Corpo de prova VICAT e C) Corpo de prova HDT	45
FIGURA 19	A) Equipamento Ceast para impacto Charpy e B) Corpo de prova	47
FIGURA 20	A) Equipamento DMTA; B) Garra do tipo dual cantilever, modo flexão.	49
FIGURA 21	A) Equipamentos utilizados no ensaio de densidade; B), C) e D) Corpo de prova durante o ensaio.	50
FIGURA 22	A) Equipamento MEV; B) Corpos de prova analisados.	51
FIGURA 23	Equipamento DSC utilizado	54
FIGURA 24	Curvas resultantes das análises de DSC	55
FIGURA 25	Resultados do ensaio de densidade	57
FIGURA 26	Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) da superfície do compósito de PP40R, ampliações de 100 X e 200 X, respectivamente	59
FIGURA 27	Resultados de Resistência à tração do PP reciclado e respectivos compósitos moldados com RLAP (abreviado como R no eixo x).	61
FIGURA 28	Resultados de resistência à flexão do PP reciclado e respectivos compósitos moldados com RLAP (abreviado	61

	como R no eixo x).	
FIGURA 29	Resultados do ensaio de Módulo de elasticidade em flexão.	64
FIGURA 30	Resultados módulo de elasticidade obtido sob flexão e sob tração	65
FIGURA 31	Resultados de Alongamento do ensaio em tração.	66
FIGURA 32	Imagens obtidas por MEV: A) PP, B) PP10R, C) PP14R, D) PP20R, E) PP30R e F) PP40R	67
FIGURA 33	Resultados de resistência ao impacto Charpy.	68
FIGURA 34	Resultados do ensaio de Temperatura de amolecimento – VICAT	70
FIGURA 35	Resultados do ensaio de Temperatura de deflexão térmica – HDT	70
FIGURA 36	Resultado da análise térmica dinâmico-mecânica: Módulo de armazenamento (E').	72
FIGURA 37	Resultado da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) – Log do Módulo de armazenamento (E').	72
FIGURA 38	Resultado da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) – Tan delta	73
FIGURA 39	Resultado geral: resistência à Tração, resistência à Flexão e resistência ao impacto Charpy.	74
FIGURA 40	Resultado geral: Densidade, Módulo de elasticidade em flexão, Módulo de armazenamento em DMTA, Alongamento e Grau de cristalinidade.	74
FIGURA 41	Resultado geral: Temperatura de fusão, Temperatura de cristalização, HDT, VICAT e Densidade	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Distribuição granulométrica do Resíduo laminado de alta pressão (RLAP)	32
TABELA 2	Composições dos compósitos estudados.	33
TABELA 3	Dimensões dos corpos de prova para os ensaios de Tração.	36
TABELA 4	Dimensões dos corpos de prova para os ensaios de Flexão, Resistência ao impacto, Densidade, VICAT, HDT, DMTA e MEV.	37
TABELA 5	Temperatura de fusão e de cristalização dos compósitos	56
TABELA 6	Grau de cristalinidade dos compósitos	56
TABELA 7	Resultados do ensaio de densidade e Análise estatística	58
TABELA 8	Resultados de Resistência à Tração e Análise estatística	62
TABELA 9	Resultados de Resistência à Flexão e Análise estatística	62
TABELA 10	Resultados do módulo de elasticidade em flexão e análise estatística	64
TABELA 11	Resultados do módulo de elasticidade em tração e análise estatística	65
TABELA 12	Resultados de alongamento e análise de variância (ANOVA)	66
TABELA 13	Resultados do ensaio de Resistência ao impacto Charpy e Análise estatística	69
TABELA 14	Resultados do ensaio VICAT e Análise estatística	70
TABELA 15	Resultados do ensaio HDT e Análise de variância (ANOVA).	71
TABELA 16	Módulo de armazenamento (E'): 35°C 65°C 95°C	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ABS	Copolímero acrilonitrila butadieno estireno
ANOVA	Análise de variância
CaSt	Estearato de cálcio
Cm	Centímetro
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E'	Módulo de armazenamento
g/cm³	Gramas por centímetro cúbico
GPa	Giga pascal
HDT	Heat Deflection Temperature
HPL	High pressure laminate
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
KJ/m²	Quilo Joule por metro quadrado
LAP	Laminados de alta pressão
MDF	Medium Density Fiberboard
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Mega pascal
OSE	Óleo de Soja Epoxidado
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PLA	Poli (ácido láctico)
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PP	Polipropileno
PP10R	Polipropileno reciclado + 10% de RLAP + 0,50% OSE
PP14R	Polipropileno reciclado + 14% de RLAP + 0,50% OSE
PP20R	Polipropileno reciclado + 20% de RLAP + 0,50% OSE
PP30R	Polipropileno reciclado + 30% de RLAP + 0,50% OSE

PP40R	Polipropileno reciclado + 40% de RLAP + 0,50% OSE
OS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RLAP	Resíduo Laminado de alta pressão
RSU	Resíduos sólidos urbanos
SSSP	Solid-state shear pulverization
Tc	Temperatura de cristalização
Tm	Temperatura de fusão
WPC	Wood Plastic Composite (Compósito plástico- madeira)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	15
2 OBJETIVO.....	18
2.1 OBJETIVO ESPECÍFICO	18
3 JUSTIFICATIVA	18
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
4.1 ESTUDOS CIENTÍFICOS: RECICLAGEM E UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS	19
4.2 POLIPROPILENO	27
4.3 ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO.....	28
4.4 RESÍDUO LAMINADO DE ALTA PRESSÃO	29
4.5 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	30
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
5.1 MATERIAIS.....	31
5.2 MÉTODOS.....	32
5.2.1 EXTRUSÃO DOS COMPÓSITOS.....	32
5.2.2 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO: PLACA	34
5.2.3 PREPARAÇÃO CORPOS DE PROVA.....	35
5.2.4 ENSAIO DE TRAÇÃO	37
5.2.5 ENSAIO DE FLEXÃO	40
5.2.6 ENSAIO DE TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO (VICAT) E TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT).....	43
5.2.7 ENSAIO DE IMPACTO - CHARPY.....	45
5.2.8 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	48
5.2.9 ENSAIO DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE.....	49
5.2.10 ANÁLISE POR MICROSCOPIA	50
5.2.11 CALOROMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	52
5.2.12 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	54
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
6.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	54
6.1.1 TEMPERATURA DE FUSÃO E TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO	55
6.1.2 GRAU DE CRISTALINIDADE	56

6.2 DENSIDADE	57
6.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA por MICROSCOPIA ÓTICA.....	58
6.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E RESISTÊNCIA À FLEXÃO	59
6.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO	62
6.5.1 MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO <i>versus</i> MÓDULO DE ELASTICIDADE EM TRAÇÃO	64
6.6 ALONGAMENTO EM TRAÇÃO	65
6.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA por MEV.....	66
6.8 RESISTÊNCIA AO IMPACTO - CHARPY	68
6.9 TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO (VICAT) E TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)	69
6.10 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA (DMTA).....	71
6.11 COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS.....	73
7 CONCLUSÕES	76
PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
REFERÊNCIAS.....	78
APÊNDICES.....	87

1 INTRODUÇÃO

1.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

A utilização de resíduos com geração de valor cresce constantemente impulsionada pela necessidade de destinação correta dos mesmos, visando menor impacto ambiental.

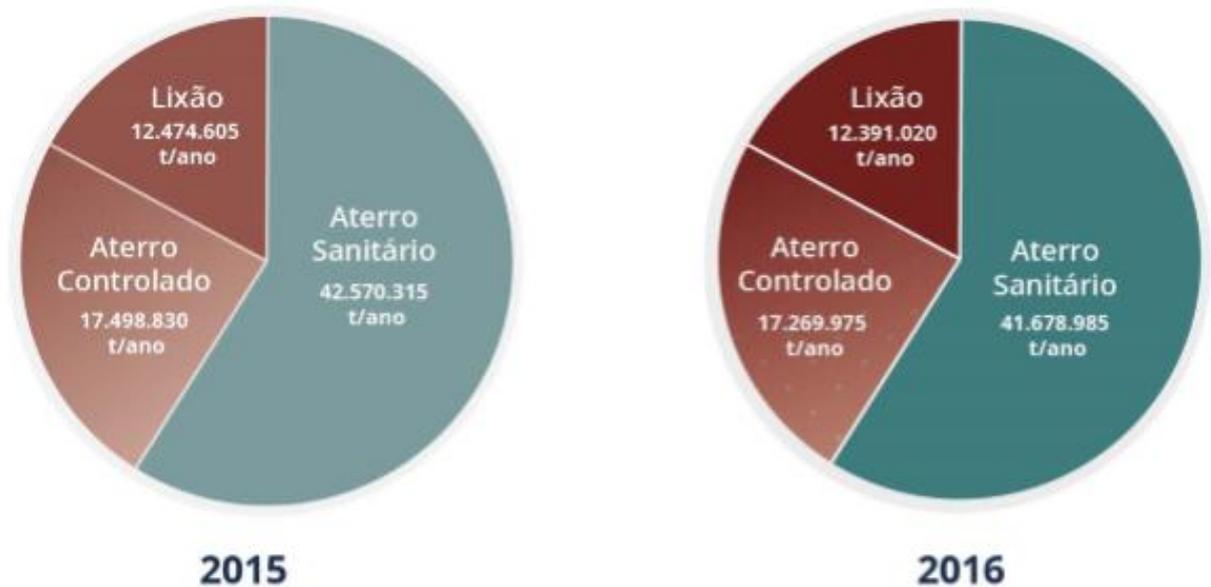
A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi instituída pela lei de número 12.305 de 02 de agosto de 2010, e tem como objetivo regularizar a prática de gestão dos resíduos sólidos, trabalhando na linha da não geração, redução, reutilização, reciclagem e disposição correta dos rejeitos. Também determina a responsabilidade compartilhada sobre os resíduos, ou seja, do fabricante ao consumidor, pois todos são geradores de resíduos. Assim, este é um dos princípios da PNRS, assim como, a valorização do resíduo sólido como bem econômico gerador de empregos através das atividades de reutilização e reciclagem (POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2016).

Resíduo sólido é todo material sólido que é descartado após atividade humana e que deve ter uma destinação adequada como a reutilização, que é o aproveitamento do mesmo sem que ocorram modificações em sua natureza, e a reciclagem, que é o aproveitamento do mesmo com a decorrência de alterações em suas propriedades. Já os rejeitos são os resíduos sólidos cujas possibilidades de recuperação foram esgotadas e os mesmos devem ser enviados para aterros, de acordo com regras existentes, evitando impactos ambientais que possam trazer riscos à saúde e à segurança da população (POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2016).

Resíduo industrial é uma das origens dos resíduos sólidos, este tipo de resíduo é proveniente da indústria e também se enquadra na PNRS. Assim, a indústria deve trabalhar no desenvolvimento de produtos que possam ser reutilizados ou reciclados e também garantir que os resíduos dos seus produtos sejam destinados de forma correta, implementando o processo de logística reversa, que é a captação do resíduo gerado para reutilização ou reciclagem em seu processo produtivo ou, então, para destinação adequada do mesmo (POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2016).

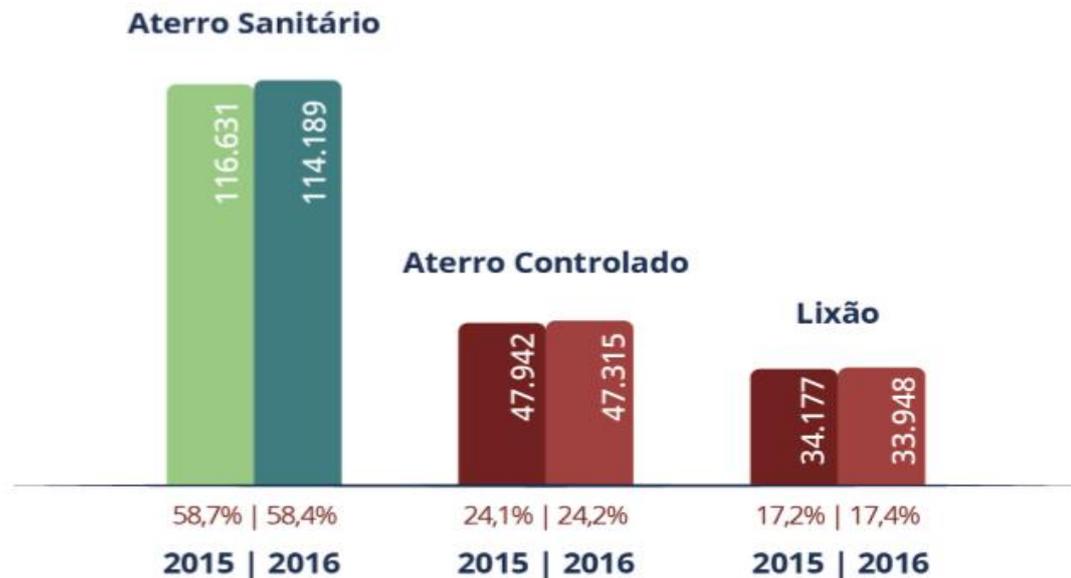
Resíduos provenientes de atividades domésticas e de limpeza urbana são classificados como resíduos sólidos urbanos - RSU (POLITICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS, 2016). Em 2016 foram gerados 78,3 milhões de toneladas RSU, sendo que foram coletados 71,3 milhões de toneladas, ou seja, não se tem cobertura total de coleta de lixo no Brasil, o que sugere que o montante não coletado é destinado de forma incorreta, não sendo enviado para aterros sanitários. O aterro sanitário é uma opção considerada como correta no Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, divulgada anualmente pela Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE. O envio de resíduos para lixões e aterros controlados é considerado uma forma incorreta de destinação, pois os mesmos não possuem estrutura correta para evitar problemas ambientais, porém, continuam sendo utilizados por 3331 dos 5570 municípios brasileiros, sendo que, 1772 fazem uso de aterros controlados e 1559 de lixões. Dos 71,3 milhões de toneladas de lixo coletados, 41,7 milhões de toneladas foram enviados para aterros sanitários, Figura 1A – B (ABRELPE, 2016).

FIGURA 1A: Destinação final dos resíduos sólidos em 2016 (t/ano)



Fonte: Panorama dos resíduos sólidos 2016, ABRELPE.

FIGURA 1B: Destino final dos resíduos sólidos em 2016 por tipo de destinação (t/dia).



Fonte: Panorama dos resíduos sólidos 2016, ABRELPE.

A coleta seletiva é uma atividade de extrema importância na gestão de resíduos sólidos, pois a mesma faz parte da cadeia de reciclagem, onde os resíduos a serem reciclados são previamente separados de acordo com sua natureza, e a partir desta pré-seleção os resíduos podem ser destinados de forma adequada, porém no Brasil 30,4% (1693) dos municípios não possuem esta prática e os que possuem não tem cobertura total da cidade (ABRELPE, 2016; ABIPLAST, 2016).

De todo resíduo gerado estima-se que o reaproveitamento e a reciclagem podem ser realizados para cerca de 30% a 40% do total, sendo o resíduo sólido composto por 57,41% de matéria orgânica (sobras de alimentos, alimentos deteriorados, lixo de banheiro), 16,49% de plástico, 13,16% de papel e papelão, 2,34% de vidro, 1,56% de material ferroso, 0,51% de alumínio, 0,46% de inertes e 8,1% de outros materiais, porém, apenas 13% dos resíduos são enviados para a reciclagem (IPEA, 2017).

Os plásticos reciclados foram responsáveis por 7,9% das aplicações em 2015, e este foi o primeiro ano em que a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST, 2015) inseriu o plástico reciclado no Perfil do setor divulgado anualmente. Este dado reforça a importância que a utilização de produtos provenientes de resíduos vem adquirindo no mercado.

2 OBJETIVO

Utilização de resíduo industrial contendo polímero termofixo em matriz termoplástica de polipropileno (PP) reciclado, obtendo compósitos que possam ser processados através dos processos de extrusão, injeção e termomoldagem por compressão.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliação da interferência de diferentes percentuais de resíduo de laminado de alta pressão (RLAP – contendo resíduo termofixo), na matriz de PP reciclado, através da análise de propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto, bem como propriedades térmicas (deflexão, temperaturas de amolecimento, fusão, cristalização), dinâmico-mecânicas e densidade dos compósitos moldados.

3 JUSTIFICATIVA

Diante da quantidade gerada de resíduos sólidos e da necessidade existente de destinação correta, este estudo considerou a utilização de resíduos de materiais de dois tipos: polímero termoplástico e polímero termofixo.

Os polímeros termoplásticos, quando submetidos à determinadas temperaturas fundem e quando resfriados se solidificam, e esta característica permite a reciclagem dos mesmos, pois é um processo reversível. No entanto, os polímeros termorrígidos (termofixos) não possuem esta característica devido a sua estrutura química conter ligações covalentes entre as cadeias, denominadas ligações inter cruzadas (*crosslink*), as quais precisam de uma quantidade elevada de energia para serem rompidas, o que leva à degradação do material. Já nos termoplásticos, as forças existentes entre as cadeias são secundárias e demandam uma quantidade menor de energia para serem rompidas, mas que não são suficientes para quebrar as ligações primárias da cadeia principal (CALLISTER, 2008; CANEVAROLO, 2010; COLUCCI et al, 2017).

Aproveitando as características de cada tipo de polímero, resolveu-se estudar a formação de um compósito, que é junção de dois materiais de diferentes naturezas, cuja combinação de ambos resulte em um material que possua

propriedades que os mesmos separados não possuem (CALLISTER, 2008; CHESTEE *et al*, 2017; SPADETTI *et al*, 2017). Assim, foram desenvolvidos compósitos de matriz termoplástica, ou seja, que possam ser processados por temperatura e pressão reforçados com material termofixo.

Para compor a matriz polimérica foi escolhido o polipropileno (PP) proveniente da reciclagem de resíduos de embalagens, pois os polímeros termoplásticos estão entre os resíduos mais presentes nos resíduos sólidos municipais no mundo (NAJAFI, 2013; SINGH *et al*, 2017), além do PP ser um dos polímeros mais consumidos no Brasil. Adicionalmente, justifica-se a utilização do PP reciclado, pois a reciclagem e a reutilização dos materiais plásticos reciclados promove benefícios ambientais. A cada 1 tonelada de material reciclado tem-se a redução na emissão de 1,53 toneladas de gases do efeito estufa na atmosfera, a redução da quantidade de material plástico enviado para aterros, a economia de energia em 75% e a não utilização de 450 L de água no processo de produção e a geração de empregos para 3,16 catadores (ABIPLAST, 2016).

Para utilização como carga, foi definido um resíduo em pó, contendo polímero termofixo, já que esse tipo de material é de difícil reutilização (CAVALCANTE *et al*, 2012; HOEDL, 1991; PICKERING, 2006; RYBICKA *et al*, 2016; THOMAS *et al*, 2011; VIJAY *et al*, 2016), proveniente do processo de fabricação de laminados de alta pressão (LAP) para indústria moveleira.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ESTUDOS CIENTÍFICOS: RECICLAGEM E UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS.

No universo acadêmico existe uma gama de trabalhos científicos envolvendo a reciclagem, destinação de resíduos e propondo produtos que visam a agregação de valor com a utilização de materiais provenientes de resíduos.

Cavalcante *et al* (2012), por exemplo, avaliaram o uso de resíduo industrial composto de resina fenólica, lignocelulósicos, carbonato de cálcio, talco, mica e negro de fumo como carga para o polipropileno (PP), pois o resíduo contendo resina fenólica é de difícil reutilização por se tratar de um material termofixo. O PP foi escolhido como matriz polimérica devido às suas características mecânicas,

térmicas, resistência química e fácil processabilidade. Os percentuais estudados de adição do resíduo fenólico na matriz de PP foram de 10%, 15% e 20%, incorporados através do processo de extrusão (Extrusora dupla-rosca co-rotante) e, posteriormente, injetados no formato de corpos de prova para caracterização dos compósitos obtidos. A presença do resíduo reduziu em aproximadamente 10% a fluidez do PP, ou seja, ocasionou aumento na viscosidade do fluido, o que foi notado durante o processo de injeção dos corpos de prova. A avaliação morfológica dos compósitos revelou que as partículas do resíduo sofreram uma redução de tamanho após o processamento por extrusão e injeção, e que as mesmas não apresentaram uma boa dispersão na matriz, o que o autor atribuiu à característica termofixa da carga. As partículas do resíduo atuaram como agente nucleante aumentando o grau de cristalinidade do PP, a temperatura de cristalização também apresentou aumento, já a temperatura de fusão não sofreu alteração. A carga elevou a temperatura de degradação do PP de modo que, quanto maior a quantidade de carga presente maior foi o aumento na temperatura de degradação. A rigidez do PP também aumentou com a presença do resíduo, pois, o mesmo possui componentes com rigidez maior que a do PP, além do aumento do grau de cristalinidade ter contribuído. As partículas do resíduo interferiram no escoamento do PP quando tracionado, o que fez com que os compósitos formados apresentassem menor valor para resistência a tração em relação do PP puro. O resíduo proporcionou um aumento na temperatura de distorção ao calor crescente com o percentual de carga. Cavalcante *et al* concluíram que o estudo desenvolvido pode gerar uma forma de reciclagem para resíduo industrial de resina fenólica, pois, em geral, os resultados obtidos para os compósitos formados foram positivos.

Barczewski *et al* (2016) trabalharam com resíduos termofixos contendo fibras inorgânicas como carga para compósitos de PP isotático focando no uso correto deste tipo de resíduo. Assim como Cavalcante *et al* (2012) Barczewski *et al* definiram o PP como matriz pelas suas propriedades e processabilidade e pelo uso frequente do mesmo como matriz. O resíduo utilizado continha resina de poliéster, fibras de vidro curtas, carga mineral e aditivos como, por exemplo, retardantes de chama. O resíduo termofixo passou por dois processos de moagem para obtenção de partículas finas (pó). Os *pellets* de PP também foram triturados para obtenção de pó. Os materiais foram processados em extrusora dupla-rosca e depois injetados nos formatos dos corpos de prova para caracterização dos compósitos. O resíduo foi

adicionado nos percentuais de 5%, 10% e 20% com e sem estearato de cálcio (CaSt) na matriz de PP isotático. A resistência a tração reduziu com a presença da carga, sendo que, nos compósitos com estearato de cálcio a queda na propriedade foi maior. O módulo de elasticidade aumentou com o aumento da quantidade de carga e o CaSt não interferiu, ficando similar aos compósitos sem a presença do mesmo. Em relação ao PP puro todos os compósitos apresentaram redução no alongamento, mas a redução foi levemente menor para os compósitos com CaSt, o que os autores atribuíram a melhor dispersão da carga na matriz termoplástica. Os compósitos apresentaram maior fragilidade que o PP, sendo que os que continham CaSt obtiveram maior valor em relação aos compósitos sem CaSt. O grau de cristalinidade do PP aumentou com a presença da carga, significando que a mesma agiu como um agente nucleante. A temperatura de fusão dos compósitos ficou similar à do PP puro. Pela análise do MEV foi observado que as partículas do resíduo apresentaram formato irregular e que a dispersão do mesmo na matriz polimérica termoplástica melhorou com a presença do CaSt. A viscosidade do fluido, durante os processos de moldagem, aumentou com a presença do resíduo. Os autores concluíram que o resíduo termofixo pode ser utilizado como carga na matriz de PP e os compósitos formados apresentaram resultados satisfatórios para propriedades térmicas e mecânicas, possibilitando o uso como material de baixo custo.

O estudo do efeito da utilização de resíduos de papelão (celulose) nas propriedades de compósito de PP foi realizado por Chibani *et al* (2016) devido a importância da reciclagem de resíduos de papel pelo alto volume presente no mercado. Chibani *et al* (2016) avaliaram características térmicas, mecânicas e morfológicas dos compósitos de matriz de PP com 10%, 15% e 20% de resíduo de papelão, sem e com anidrido maleico (0,05% e 0,10%). Os materiais foram processados em um *microcompounder* e, posteriormente, foram injetados os corpos de provas para realização dos ensaios. A interface fibra-matriz dos compósitos sem anidrido maleico apresentou vazios, indicando a falta de afinidade química entre o reforço e a matriz, já nos compósitos aditivados isso não ocorreu. A temperatura de fusão se manteve similar em todos os casos e o grau de cristalinidade aumentou com a presença da carga que atuou como agente nucleante. Assim como nos estudos de Cavalcante *et al* (2012) e Barczewski *et al* (2016), Chibani *et al* (2016), também obtiveram redução na resistência à tração e no alongamento e aumento na

rigidez. Com a presença de aditivo, a resistência à tração apresentou um leve aumento, e não ocorreram alterações significantes na rigidez e no alongamento. O material com a presença do resíduo de papelão apresentou maior absorção de água que o PP, devido à natureza hidrofílica da celulose, enquanto o PP é hidrofóbico. A presença de anidrido maleico reduziu a absorção de água dos compósitos pelo fato da quantidade de grupos hidroxila disponíveis estar menor.

As características estrutural, térmica, morfológica e dinâmico-mecânica foram avaliadas por Kumar *et al* (2016) para compósitos de PP reforçados por resíduos eletrônicos contendo resinas termofixas (epóxi/fenólica), fibras de vidro e traços de metal e cerâmica, pois o aumento deste tipo de resíduo é crescente mundialmente. Kumar *et al* adicionaram o resíduo nas quantidades de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% na matriz polimérica de PP, realizando uma pré-mistura antes do processamento em extrusora mono rosca e, depois foram injetados os corpos de prova. Com o estudo os autores concluíram que resíduos eletrônicos podem ser utilizados como reforço para o PP, gerando uma forma econômica e correta de destinação, pois a presença do resíduo atuou como agente nucleante, aumentando o grau de cristalinidade do PP. A estabilidade térmica do PP também foi aumentada apesar da temperatura inicial de degradação ter reduzido, a temperatura de fusão sofreu um acréscimo em torno de 3°C o que os autores atribuíram ao impedimento que a carga ocasionou na movimentação das cadeias. A temperatura de cristalinidade teve acréscimo de 11°C à 15°C, dependendo da quantidade de resíduo presente. E o módulo de armazenamento melhorou, sendo o maior valor obtido pelo compósito com 15% de carga.

Assim como Kumar *et al* (2016), Biswal *et al* (2015) também avaliaram a utilização de resíduos eletrônicos em matriz de PP. O resíduo utilizado contém resinas termofixas, fibras de vidro, celulose entre outros. O objetivo deste estudo foi avaliar a recuperação e utilização da parte não metálica dos resíduos eletrônicos, visto que, a parte metálica geralmente é recuperada devido ao alto valor dos componentes. Antes da incorporação de 10% (com 3% de anidrido maleico, e sem anidrido maleico), 15% e 20% na matriz de PP no microcompounder, o resíduo passou por um processo de separação, onde pela diferença de densidade a parte metálica foi separada da não metálica. Após separação, o resíduo foi moído com o intuito de obter o mesmo no formato de pó. As propriedades mecânicas apresentaram bons resultados sendo o destaque o material aditivado, o que os

autores atribuíram a forte interface entre o reforço e a matriz. A temperatura de fusão dos compósitos se manteve similar à do PP, já a temperatura de cristalização aumentou significativamente, chegando a um aumento em torno de 15°C. A análise termogravimétrica indicou que o resíduo melhorou a estabilidade térmica do PP. Pela análise morfológica da superfície de fratura foi observado a ausência de vazios entre o reforço e a matriz para o compósito contendo o anidrido maleico, o que não ocorreu no compósito não aditivado. O comportamento dinâmico-mecânico do PP melhorou com a presença do resíduo, além do mesmo ter provocado uma mudança na temperatura de transição vítrea da matriz. Com os resultados obtidos os autores concluíram que os resíduos não metálicos provenientes de materiais eletrônicos podem ser uma alternativa à carga mineral utilizada para aplicações automotivas.

Os benefícios de baixo custo, aumento da rigidez, baixa abrasão entre outros benefícios da celulose inspiraram Iyer *et al* (2016) a realizarem um estudo utilizando resíduos de papel como reforço em matriz de PP. Iyer *et al* (2016) adicionaram 15% do resíduo através do processo *Solid-state shear pulverization* (SSSP), e avaliaram os resultados do estudo deste processo, bem como, o impacto do tamanho da partícula do resíduo nas propriedades do compósito formado. O processo Solid-state shear pulverization consiste na mistura da carga e da matriz através de roscas com propriedades de transporte e compressão sem a presença de temperatura e no mesmo processo ocorre a redução da mistura em partículas pequenas. Para avaliação da dispersão da carga na matriz, o pó retirado do processo SSSP foi moldado por compressão e os filmes obtidos foram analisados em um microscópio ótico, onde o compósito que foi processado com maior intensidade (força de cisalhamento), resultando em partículas menores apresentou melhor dispersão. A fratura frágil obtida após extrusão convencional e rompimento a baixa temperatura também foi avaliada através de MEV e o resultado obtido foi similar a avaliação no microscópio ótico. A temperatura de cristalização sofreu aumento máximo de 8°C para o compósito produzido com as partículas menores e a cristalinidade do compósito também aumentou, pois a carga agiu como agente nucleante. O módulo de elasticidade chegou a um aumento de aproximadamente 70% para o compósito produzido com maior força de cisalhamento e a resistência à tração se manteve similar ao PP. Iyer *et al* concluíram que o processo SSSP traz melhorias para as propriedades dos materiais produzidos, devido a ótima dispersão da carga na matriz,

e que o uso de resíduo pode ser uma alternativa de baixo custo e viável ambientalmente.

Resíduo da indústria moveleira foi utilizado por Chavooshi *et al* (2014) como alternativa de reforço lignocelulósico em compósitos plástico-madeira, onde através do processo de extrusão foram adicionados 40%, 50% e 60% de resíduo de MDF à matriz termoplástica de PP com aditivação de 4% anidrido maleico em todas as formulações e acréscimo de 2%, 4% e 6% de argila (*nanoclay*). As formulações foram prensadas para posterior realização dos ensaios de resistência à extração, absorção de água e intumescimento, onde avaliou-se o impacto da nanocarga nas características. Os autores concluíram que o resíduo proveniente do processo de lixamento da indústria moveleira é uma ótima opção de carga para compósitos plástico-madeira e que esta utilização pode eliminar o acúmulo e descarte da indústria.

Como alternativa ao uso de fibras naturais como carga em compósito plástico-madeira (WPC) Chavooshi *et al* (2013) estudaram a utilização de resíduos da indústria moveleira, proveniente da fabricação de MDF, e pó de alumínio. Foram estudadas 12 formulações com teores de resíduo de MDF de 40% a 60%, pó de alumínio de 0% a 15%, todas contendo 4% de PP graftizado com anidrido maleico como agente de acoplamento, e PP como matriz polimérica termoplástica. Os compósitos foram prensados à 190°C por 15 min e analisados quanto a resistência à tração, resistência a flexão, resistência à extração, intumescimento e absorção de água. As superfícies de fratura também foram estudadas através do MEV. O estudo concluiu que as resistências à tração, à flexão e a extração reduziram com o aumento do percentual do resíduo de MDF e pó de alumínio, enquanto que a absorção de água e o intumescimento aumentaram com o aumento do percentual das cargas. A análise de fratura indicou que o pó de alumínio é incompatível com as matérias-primas utilizadas nos compósitos, e ocorreu uma fraca interface fibra/matriz, além da má distribuição do resíduo de MDF na matriz polimérica. Apesar dos resultados obtidos, os autores citam que existem vantagens na utilização desses materiais como carga nos plásticos-madeira, como a utilização de resíduos industriais sendo transformados em produtos seguros.

Resíduo de madeira de uma serraria foi utilizado por Islam *et al*, 2015 como reforço para um compósito de matriz de polietileno reciclado a partir de sacolas plásticas e de outros tipos de embalagens. Os autores tinham o objetivo de destinar

de forma mais nobre os resíduos de serrarias ao invés do descarte ou queima dos mesmos. Os compósitos foram extrusados com 20%, 25%, 30% e 35% de resíduo de madeira (sem tratamento e pré tratadas com NaOH e cloreto de benzoíla) com um perfil de temperatura de 135°C e caracterizados através dos ensaios de tração, flexão, impacto, absorção de água, intumescimento, biodegradabilidade além de análise no infravermelho e no microscópio eletrônico de varredura. As fotomicrografias e os espectros do infravermelho indicaram que o tratamento prévio das fibras proporcionaram uma boa interface reforço-matriz. A absorção de água aumentou com o aumento da quantidade resíduo de madeira, porém, para os compósitos com o resíduo pré tratado o aumento foi menor, o mesmo comportamento foi observado para o intumescimento. A biodegradabilidade dos compósitos foi mensurada através da perda de massa, onde os compósitos com resíduo não tratado apresentaram maior perda de massa com o decorrer dos dias. A resistência à tração, à flexão, ao impacto e o alongamento reduziram com o aumento da carga, porém os compósitos com a interface tratada apresentaram valores maiores. Os compósitos com tratamento químico do resíduo de madeira apresentaram altos valores de rigidez, de modo que o módulo aumentou com o aumento do percentual da carga, o mesmo comportamento foi apresentado pelos compósitos com fraca interface, porém, os valores são menores que os compósitos com boa interface reforço-matriz. Os autores concluíram que a utilização de resíduos sólidos para formação de compósitos foi um sucesso.

Vijay *et al* (2016) realizaram uma avaliação da disposição de resíduos de compósitos da indústria aeroespacial, pois compósitos de matriz termofixa reforçados por fibras têm sido frequentemente utilizados em componentes estruturais devido às suas ótimas propriedades térmicas e mecânicas, e o resíduo tanto industrial quanto do fim de vida podem gerar sólidos e gases perigosos para o meio ambiente. Muitos desses resíduos são incinerados, mas esta prática é perigosa, pois, durante esse processo ocorre a formação de substâncias tóxicas. Neste estudo Vijay *et al* avaliaram a reciclagem mecânica e a reciclagem térmica, pois, o ato de reciclar tem contribuído para sustentabilidade dos processos industriais. No processo de reciclagem mecânica ocorre a moagem dos resíduos para obtenção de um material de partículas finas, e os autores citam que existem estudos para utilização em compósitos termofixos substituindo o reforço virgem e também comentam que esta destinação só é viável em alto volume. Na reciclagem

térmica ocorre a despolimerização do polímero gerando energia e as fibras podem ser recuperadas, porém, este é um processo caro. Os autores também avaliaram o co-processamento como alternativa de reciclagem, onde neste processo primeiro ocorre a redução do tamanho do resíduo (reciclagem mecânica) e, após, o mesmo é submetido às altas temperaturas em fornos da indústria cimenteira, onde ocorrerá a geração de energia pela queima. As cinzas formadas são utilizadas pela própria indústria e os gases gerados são neutralizados durante o processo. Vijay *et al* (2016) avaliaram o co-processamento como a melhor alternativa de destinação devido ao custo e o não descarte de resíduos sólidos e gases no meio ambiente.

Rybicka *et al* (2016) avaliaram as tecnologias utilizadas na reciclagem de compósitos de matriz termofixa reforçados com fibras de vidro e fibras de carbono, pois, o consumo deste tipo de produto tem crescido consideravelmente, e a disposição de seus resíduos é um ponto importante a ser observado. Atualmente o envio desses resíduos para aterros tem sido a forma de disposição mais utilizada pela indústria, que apesar de utilizar este tipo de disposição reconhece a importância de definição de outras formas ambientalmente corretas para a disposição dos resíduos. A dificuldade de reciclagem para este tipo de resíduo se dá devido as composições heterogêneas desses materiais. Foram analisadas 56 pesquisas com o objetivo de identificar a forma de disposição mais viável para os resíduos dos compósitos termofixos. Concluiu-se que para compósitos reforçados com fibras de vidro, a forma mais viável é a reciclagem mecânica, que permite a reutilização do resíduo em outros processos, já para os compósitos reforçados com fibras de carbono a pirólise é a disposição mais utilizada, devido à recuperação da fibra de carbono. Outros trabalhos envolvendo compósitos com fibras de carbono também concluíram que algumas formas de pirólise, como degradação térmica da matriz e vapo-termólise, são adequadas e viáveis para o tratamento de resíduos deste tipo de compósito por também recuperar as fibras de carbono, que possuem alto valor agregado (Matielli *et al.*, 2014; Nunes, 2015).

Thomas *et al* (2011) também estudaram a reciclagem de compósitos e blendas de polímeros termofixos, pois, as características que os tornam interessantes, como a alta resistência mecânica e térmica, também dificultam a reciclagem, devido a estrutura química dos mesmos. Existe uma hierarquia a ser seguida no tratamento dos resíduos: minimizar, reutilizar na mesma aplicação, reciclar em outras aplicações, incinerar gerando energia, incinerar sem recuperação

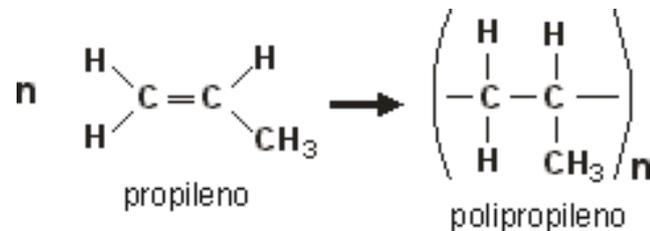
energética e por fim o envio para aterro. O estudo de Thomas *et al* (2011) citaram as características de diversos polímeros termofixos e os estudos já realizados visando a reciclagem dos mesmos. Entre os polímeros citados estava a resina melamina formaldeído, que é utilizada no processo de laminação, onde as elevadas resistência mecânica e térmica são características importantes. Carga mineral e celulose são comumente utilizadas em matriz de melamina formaldeído. Este tipo de resina também é utilizada na impregnação de papel para fabricação de laminados de alta e baixa pressão. Foram citadas diferentes opções para destinação dos resíduos termofixos, e entre elas está a reciclagem mecânica, pois, as partículas obtidas podem ser incorporadas em novos compósitos, tanto de matriz termofixa como termoplástica. O estudo concluiu que em muitos casos os resíduos termofixos são triturados e o pó obtido é utilizado como carga para polímeros, além das outras formas como a reciclagem química, onde os polímeros são revertidos em compostos orgânicos e podem ser utilizados novamente como matéria-prima, e a recuperação energética onde os resíduos geram calor suficiente para geração de energia.

Hamad *et al* (2013) estudaram a reciclagem de resíduos de material polimérico, pois acreditam que este é o caminho para solucionar os problemas causados por este tipo de produto após sua vida útil. A reutilização, a reciclagem mecânica e a reciclagem química foram citadas no estudo, sendo a reciclagem mecânica e química as mais citadas nos trabalhos acadêmicos revisados pelos autores, porém a indústria prefere a reciclagem mecânica devido ao baixo custo. As formas de reciclagem citadas anteriormente englobaram diversos polímeros, sendo eles: Poli(ácido láctico) (PLA), Poli(cloreto de vinila) (PVC), Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), Copolímero acrilonitrila butadieno estireno (ABS), Policarbonato (PC), Poli(tereftalato de etileno) (PET) e Poliamida (PA). Os autores concluíram que a reciclagem mecânica é a mais utilizada quando comparada à reciclagem química, e o reciclado proveniente da mesma pode apresentar bons resultados quando adicionado ao mesmo material virgem ou ainda a outros tipos de polímeros.

4.2 POLIPROPILENO

O polipropileno é um polímero de cadeia carbônica classificado como uma poliolefina, por seu precursor, o propileno (Figura 2), proveniente do gás propeno, ser um monômero de hidrocarboneto alifático insaturado (CANEVALORO, 2010).

FIGURA 2: Monômero e mero do polipropileno



A formação do polipropileno ocorre através da reação de polimerização em cadeia, a qual ocorre em três etapas sendo a primeira iniciação, onde a dupla ligação do monômero propileno é instabilizada através de radicais livres chamados de iniciadores, a segunda propagação, onde ocorre a transferência do centro ativo do monômero propileno para outro monômero propileno e assim por diante ocasionando o crescimento da cadeia, e a terceira término, onde ocorre o desaparecimento do centro ativo interrompendo o crescimento das cadeias (CANEVAROLO, 2010).

O método de polimerização utilizado para o polipropileno é a polimerização em solução. O monômero e o iniciador são adicionados a um solvente e a reação ocorre formando o polímero, que pode ser solúvel ou não no solvente (CANEVALORO, 2010).

O polipropileno é um polímero termoplástico e por isso pode ser reciclado, pois, as interações formadas entre as cadeias são secundárias (COLUCCI *et al*, 2015; SINGH *et al*, 2017; VÄISÄNEN *et al*, 2016). Isso permite que produtos fabricados com o polipropileno, como embalagens por exemplo, após o tratamento lavagem, trituração e secagem possam ser extrusados e transformadas em matéria-prima novamente (GU *et al*, 2017; SINGH *et al*, 2017; STRAPASSON, 2004;)

O polipropileno é muito utilizado desde a fabricação de embalagens até peças técnicas devido a fácil processabilidade, tenacidade, à resistência química, térmica e mecânica e é amplamente utilizado como matriz polimérica em compósitos com fibra vegetal e sintética (CAVALCANTE *et al*, 2012; SPADETTI *et al*, 2017).

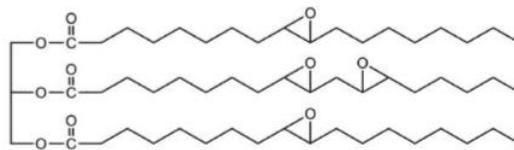
4.3 ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO

Óleo de soja epoxidado (OSE) (Figura 3) é um produto utilizado para aumentar a flexibilidade em materiais poliméricos, e por ser um produto de baixa toxicidade, abundante e de produção já consolidada, o seu uso vem sendo estudado (CASTRO *et al*, 2015; HE *et al*, 2015; YANG *et al*, 2017).

Por ser um material proveniente de fonte renovável está sendo explorado para substituição de produto de origem fóssil, como plastificante para poli (cloreto de vinila), PVC, (MAO *et al*, 2015; SUN *et al*, 2013) e para o poli ácido láctico, PLA (XING *et al*, 2016).

A presença do grupo epóxi no óleo de soja epoxidado (OSE), tem aberto diversas possibilidades de utilização, pois, o grupo epóxi é reativo, podendo reagir com outras substâncias para formação de agente compatibilizante para compósitos de matriz apolar e reforço polar (LIU *et al*, 2016; YANG *et al*, 2017) ou ainda ser utilizado diretamente como agente compatibilizante (CASTRO *et al*, 2015). Adicionalmente, o tratamento de papel para aumentar a resistência à água foi estudada por MIAO *et al*, 2015; neste caso o OSE foi polimerizado e depositado sobre a superfície do papel, onde o polímero formado reagiu com os grupos hidroxila do mesmo formando a proteção. O OSE em combinação com anidrido succínico foi empregado na proteção da madeira contra raios ultra violeta (ROSU *et al*, 2016) e ainda tem sido estudado como matriz polimérica termofixa reforçada por fibra vegetal (HE *et al*, 2015; RAIKUMAR, *et al*, 2015).

FIGURA 3: Estrutura química óleo de soja epoxidado



Fonte: HE *et al*, 2015

4.4 RESÍDUO LAMINADO DE ALTA PRESSÃO (RLAP)

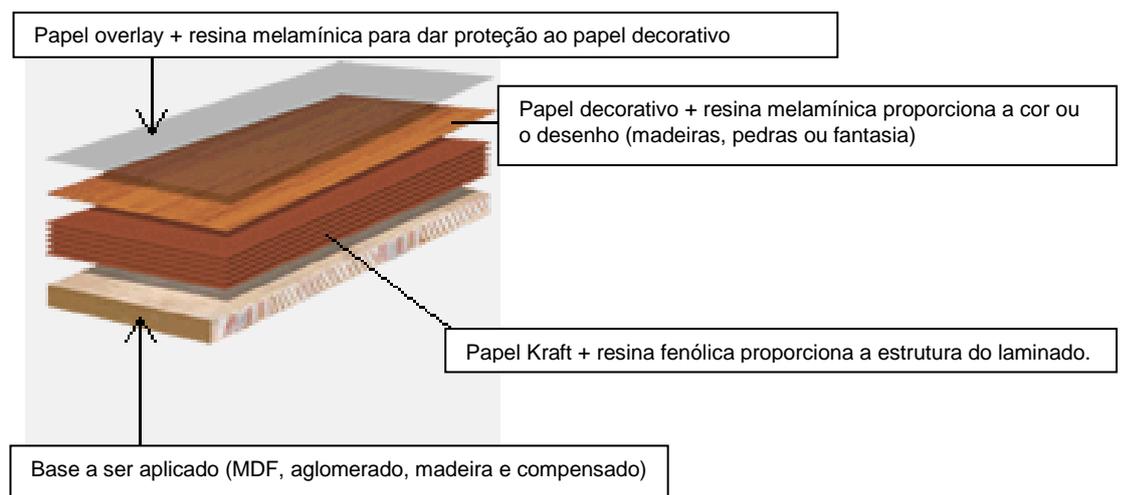
O laminado de alta pressão é um produto utilizado na fabricação de móveis; o mesmo é uma chapa constituída por três camadas: camada externa de papel *overlay* impregnado com resina melamínica, camada central de papel decorativo impregnado também com resina melamínica e camada interna de papel kraft

impregnado com resina fenólica (Figura 3). A composição deste produto é de 20% a 75% de celulose, de 1% a 10% de resina melamínica e de 15% a 30% de resina fenólica. A chapa é formada pela compressão das três camadas a uma temperatura de 145°C, por 60 min, com uma pressão de 100 kgf/cm², e por este motivo é denominado laminado de alta pressão (FORMILINE, 2017).

Após a formação da placa a mesma passa pelo processo de refilo e/ou lixamento onde a mesma é finalizada. Esses processos geram resíduos contendo celulose, resina melamínica e resina fenólica no formato de pó quando proveniente do lixamento e partículas maiores quando proveniente do refilo.

Assim, este trabalho envolve a utilização deste tipo de resíduo como carga para compósitos de matriz de polipropileno.

FIGURA 4: Laminado de alta pressão.



4.5 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

É a combinação de materiais distintos com o objetivo de se obter um produto com um equilíbrio de propriedades de ambos materiais presentes. É formado por duas fases separadas por uma interface sendo uma a matriz e a outra, a fase dispersa (CALLISTER, 2008; CHESTEE *et al*, 2017; RABELLO, 2000; SPADETTI, *et al*, 2017).

A matriz é a fase contínua do compósito responsável por transferir a tensão aplicada em serviço para a fase dispersa, e é a mesma que proporcionará a resistência térmica, química e elétrica ao compósito e pode ser formada por polímero termoplástico ou termorrígido (CALLISTER, 2008; NETO, 2006).

Resina poliéster, resina epóxi e resina fenólica, entre outras, são amplamente utilizadas como matriz termorrígida em compósitos poliméricos (BARCZEWSKI *et al*, 2016; CALLISTER, 2008; NETO, 2006; PICKERING, 2006) e o Poliestireno (PS), o Polietileno (PE), o Policloreto de vinila (PVC) e o Polipropileno (PP) entre outros como matriz termoplástica (SINGH *et al*, 2017; VAISANEN *et al*, 2016).

A fase dispersa poderá ou não conferir melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos, pois dependerá do tipo e do formato da carga. A carga será inerte quando o seu comprimento for menor que o comprimento crítico, que é o tamanho mínimo necessário para que a matriz ao redor da carga transfira a tensão para a mesma e não seja deformada (CALLISTER, 2008; RABELLO, 2000).

As vantagens como biodegradabilidade, não toxicidade, baixo custo e baixa abrasividade têm colocado as fibras vegetais como a fibra de juta, fibra de madeira, kenaf, sisal, coco, cana e celulose em destaque na utilização como cargas para compósitos tanto de matriz termoplástica quanto de matriz termorrígida (ISLAM, *et al*, 2015; ROSÁRIO *et al*, 2011; SINGH *et al*, 2017; SPADETTI *et al*, 2017; VAISANEN *et al*, 2016). As fibras de vidro, aramida e carbono também são muito utilizadas para aplicações onde são necessárias propriedades mecânicas superiores (CALLISTER, 2008; NETO, 2006; RYBICKA *et al*, 2016).

A interface fibra-matriz é muito importante para as propriedades mecânicas dos compósitos, pois para que a carga quando não inerte possa atuar como reforçante é necessária a total transferência de tensão da matriz para a carga, o que não ocorre quando há diferença de polaridade, que pode ser corrigida com o uso de agente compatibilizante, como o PP graftizado com anidro maleico ou ainda através do tratamento prévio da carga com hidróxido de sódio (NaOH) (CHAVOOSHI *et al*, 2013; CHAVOOSHI *et al*, 2014; ISLAM *et al*, 2015; SANTOS *et al*, 2016).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Como matriz polimérica termoplástica foi utilizado polipropileno (PP) reciclado (Figura 5A) produzido na região de Campinas (interior de São Paulo), com índice de fluidez de 6 g/10 min mensurado pelo método ASTM D-1238 (230°C/2,16 kg) e densidade de 0,9595 g/cm³ mensurado pelo método ISO 1183-1. Para auxiliar no

processamento de extrusão do compósito, foi utilizado um óleo plastificante de soja epoxidado (OSE) e como carga um tipo de resíduo termofixo proveniente da fabricação de laminado de alta pressão em pó (RLAP), Figura 5B, disponibilizado pela Empresa Formiline, cuja distribuição granulométrica está apresentada na Tabela 1. O RLAP em pó possui fibras de celulose impregnadas com resina fenólica e melamina. A forma de destinação atual do mesmo é o co-processamento, que consiste na queima para geração de energia (VIJAY *et al*, 2016).

FIGURA 5: A – Polipropileno reciclado; B – Resíduo em pó de laminado de alta pressão (RLAP).

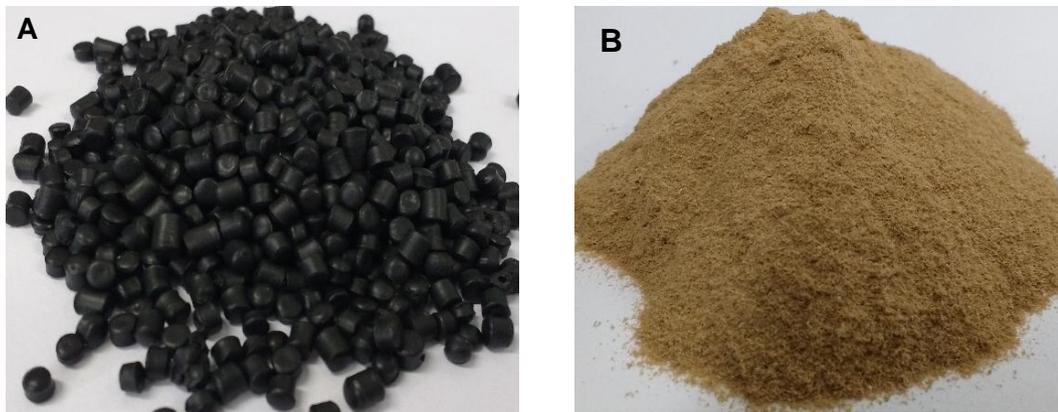


TABELA 1: Distribuição granulométrica do Resíduo laminado de alta pressão (RLAP)

Malhas (Mesh) e (μm)	Resíduo laminado de alta pressão - RLAP (%)
35 (500 μm)	0,87
45 (354 μm)	1,69
60 (250 μm)	5,29
80 (178 μm)	10,58
170 (89 μm)	31,89
325 (45 μm)	31,71
Fundo	17,97

5.2 MÉTODOS

5.2.1 EXTRUSÃO DOS COMPÓSITOS

Para evitar a entrada do resíduo em pó de laminado de alta pressão (RLAP) na rosca antes da matriz polimérica, o polipropileno (PP) reciclado foi envolvido com o plastificante óleo de soja epoxidado (OSE) e, na sequência, foi adicionado o resíduo laminado de alta pressão (RLAP), que aderiu aos *pellets* de polipropileno reciclado devido aos mesmos estarem recobertos com o óleo, Figura 6.

Este procedimento auxiliou no processamento dos compósitos, pois, inicialmente tentou-se extrusar a composição com 40% do resíduo sem a presença do óleo e todo o pó do resíduo entrou no barril da extrusora antes da matriz polimérica de polipropileno, o que impossibilitou o processamento do compósito. Devido a esta experiência prévia, decidiu-se utilizar o óleo de soja epoxidado (OSE) em 0,5% em massa, e reduzir o percentual de adição do resíduo iniciando a partir de 10% e aumentando gradativamente até atingir o percentual máximo de 40% (Tabela 2). Também foi extrusado o PP reciclado recoberto com óleo de soja sem a adição da carga, para possibilitar a avaliação da interferência da carga nas propriedades térmicas e mecânicas em relação ao PP reciclado. Na Tabela 2 estão relacionadas as composições estudadas.

FIGURA 6: Esquema da preparação da mistura PP + OSE+ RLAP



TABELA 2: Composições dos compósitos estudados.

Amostras	PP Reciclado (PP)	Óleo de Soja epoxidado (OSE)	Resíduo Laminado de Alta Pressão (RLAP)
PP	99,50%	0,50%	0,00%
PP10R	89,50%	0,50%	10,00%
PP14R	85,50%	0,50%	14,00%
PP20R	79,50%	0,50%	20,00%
PP30R	69,50%	0,50%	30,00%
PP40R	59,50%	0,50%	40,00%

Foram extrusados 500 gramas de cada composição citada na Tabela 2 no formato de fita com largura de 5 cm em uma extrusora co-rotante da marca Extrusão Brasil (Figura 7A, B e C) com L/D de 40 e diâmetro de 22 mm, pertencente ao laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Arteccla Química S.A. A razão de processamento foi de 0,300 kg/h, a rotação da rosca de 35 rpm, a temperatura utilizada no barril foi de 65°C a 185°C, e no cabeçote foi de 190°C.

FIGURA 7 (A) – Extrusora utilizada no processo de fabricação dos compósitos.

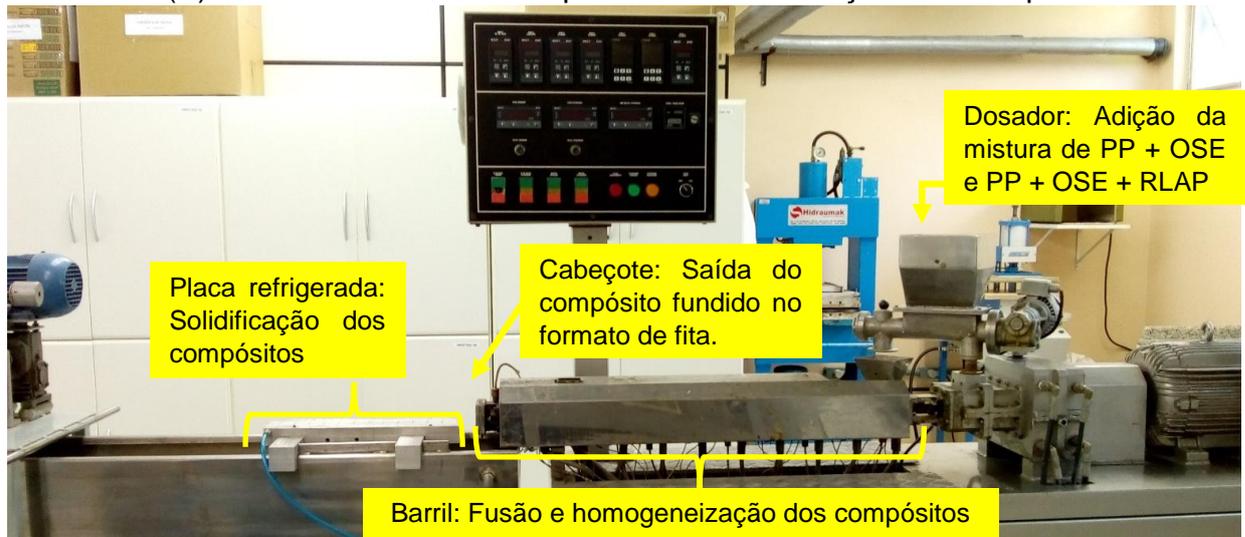


FIGURA 7 – (B) Cabeçote formato fita (C) Dupla-rosca co-rotante

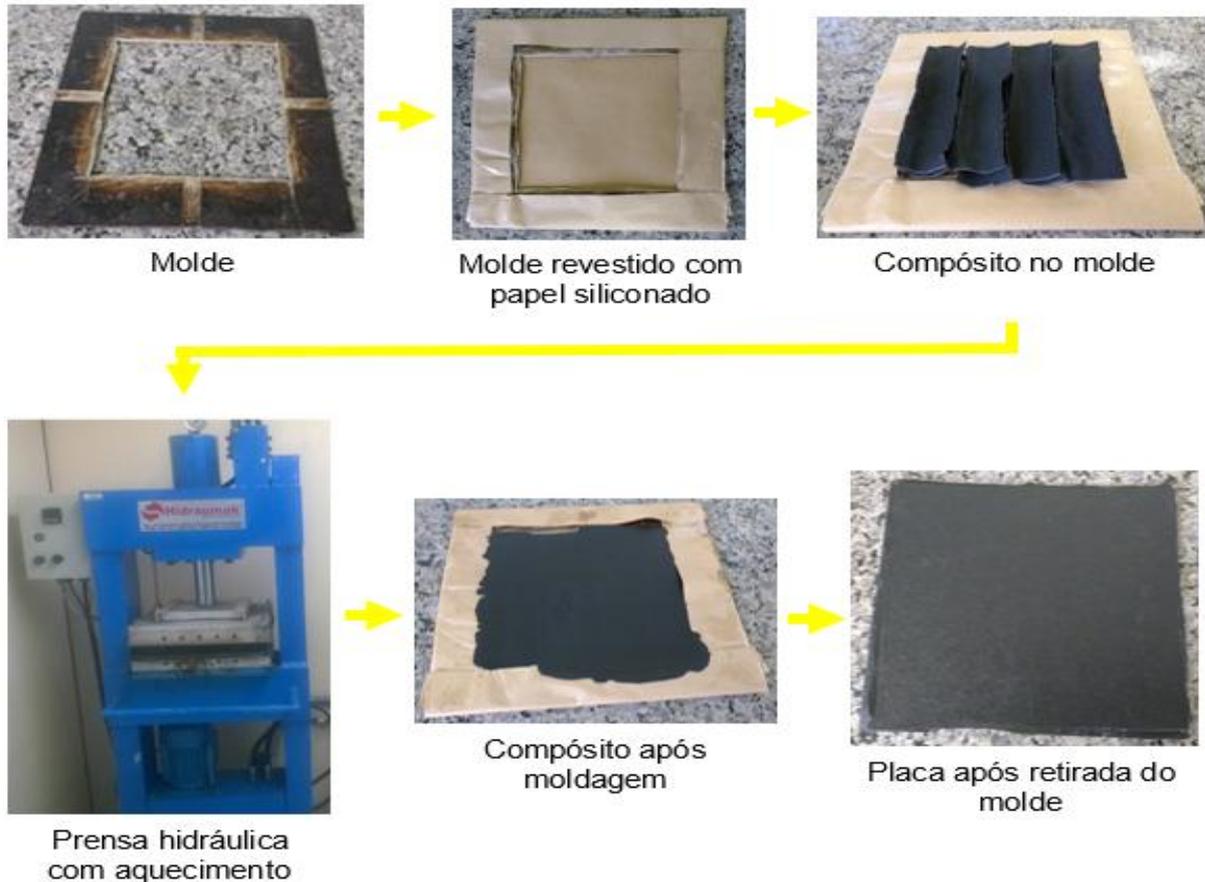


5.2.2 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO: PLACA

Após extrusão dos materiais, as fitas extrudadas foram moldadas por compressão, no formato de placa na dimensão de 20 cm x 20 cm com espessura de 3,00 mm, em um prensa Hidraumak pertencente ao laboratório de Pesquisa e

Desenvolvimento da empresa Arteccla Química S.A., com pressão de fechamento de 50 kgf/cm², por 20 segundos, à uma temperatura de 180°C. A sequência do processo pode ser visualizada na Figura 8.

FIGURA 8: Moldagem por compressão no formato de placa.



5.2.3 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram utilizados dois equipamentos na preparação dos corpos de prova: a serra circular Hermes 1-800-8, utilizada na preparação dos corpos de prova de todos os ensaios, e a Fresa Ceast 6490, utilizada no chanfro dos corpos de prova para os ensaios de tração e de impacto Charpy; os equipamentos podem ser visualizados na Figura 9.

Os corpos de prova foram cortados no formato indicado na norma de cada ensaio, e estão representados nas Tabelas 3 e 4.

FIGURA 9: A) Fresa; B) Molde corpo de prova impacto e tração; C) Serra circular.

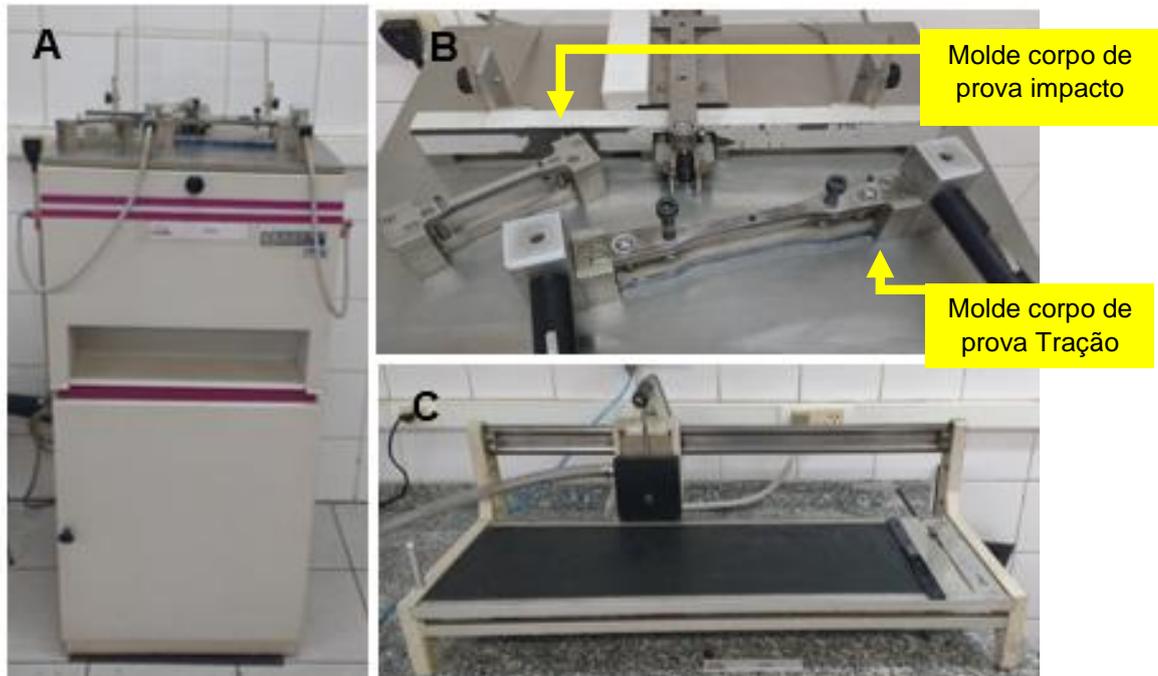
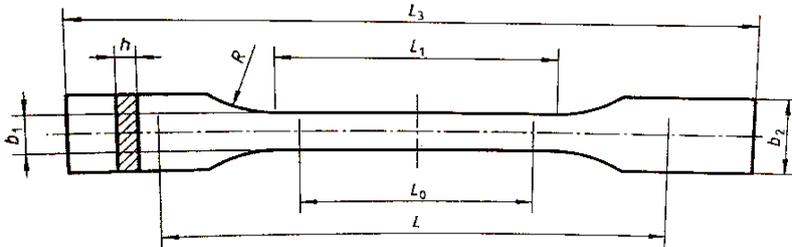


TABELA 3 – Dimensões dos corpos de prova para os ensaios de Flexão, Resistência ao impacto, Densidade, VICAT, HDT, DMTA e MEV.

Tipo de Ensaio	Norma	Dimensões do Corpo de prova
Flexão	ISO 178	Largura: 25 mm Comprimento: 75 mm
Impacto – Charpy	ISO 179	Largura: 8 mm Comprimento: 60 mm
Densidade	ISO 1183	Largura: 12,50 mm Comprimento: 25 mm
Temperatura de amolecimento - VICAT	ISO 306	Largura: 25 mm Comprimento: 25 mm
Temperatura de deflexão – HDT	ISO 75	Largura: 12,50 mm Comprimento: 125 mm
Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA)	--	Largura: 10 mm Comprimento: 64 mm
Fotomicrografia – MEV	--	Corpos de prova retirados da região de fratura por tração.

TABELA 4 – Dimensões dos corpos de prova para os ensaios de Tração.

Tipo de Ensaio	Norma	Dimensões do Corpo de prova
Tração	ISO 527	L_3 : > ou = 150 mm L_1 : 60 mm \pm 0,5 R : > ou = 60 mm b_2 : 20 mm \pm 0,2 b_1 : 10 mm \pm 0,2 h : 2 a 10 mm L_0 : 50 mm \pm 0,5 L : 115 mm \pm 0,1



5.2.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Como toda análise o ensaio de tração também é padronizado e as normas mais utilizadas são as ASTM D638 (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics) e a ISO 527-1 (Plastics – Determination of tensile properties). Estas normas orientam quanto ao formato de corpo de prova, equipamento, velocidade de ensaio e demais condições de acordo com o tipo de material. Para um resultado confiável deve-se ensaiar no mínimo cinco corpos de prova (DE SOUSA *et al*, 2012).

O ensaio de tração é uma análise destrutiva e de curta duração, onde se determina diversas propriedades do material a ser caracterizado, o que auxilia os projetistas na aplicação do material, pois as propriedades mecânicas sob esforço de tração são determinadas (CANEVAROLO, 2010, CALLISTER, 2008 e DE SOUSA *et al*, 2012). Uma carga é aplicada ao material de forma gradativa e o mesmo sofre deformação a medida que é tracionado (CALLISTER, 2008).

Este é um dos ensaios mecânicos (Figura 10) mais utilizados e através da curva pode ser determinado o módulo de elasticidade, que define a rigidez do material e é a região onde ocorre deformação elástica, ou seja, quando é deformado, após liberação da carga, o material retorna a posição inicial. Determina-se também o limite de escoamento, que é a região de transição entre a zona elástica e plástica do material onde na zona plástica a deformação é permanente; o limite de resistência, que é a tensão máxima que o material pode suportar antes da fratura; e

o limite de fratura, que é a tensão em que o material rompe, além da ductilidade, que é o quanto o material alongou (deformação plástica) até a fratura (CALLISTER, 2008).

Os corpos de prova (CP) tem forma de halteres, o que induz que a fratura ocorra dentro do comprimento útil, que é a parte mais estreita do corpo de prova. As extremidades do CP são presas a duas garras, a parte móvel do equipamento inicia a movimentação, tracionando no sentido vertical e o alongamento e a resistência do material são processados pela célula de carga, que transfere os dados para a curva tensão – deformação (CANEVAROLO, 2003).

FIGURA 10: Representação do ensaio de tração.



Fonte: MSCP Informações técnicas <http://www.mspc.eng.br/ciemat/ensaio110.shtml>

Para o cálculo da tensão utiliza-se a equação 1, para deformação utiliza-se a equação 2 e para o módulo de elasticidade utiliza-se a equação 3, conforme a seguir.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} \quad (2)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3)$$

Onde: F – Força dada pelo equipamento, na maioria das vezes em Newton (N).

A_0 – Área medida no comprimento útil do corpo de tração (espessura x largura – mm²).

L_f – Comprimento final do comprimento útil após ensaio (mm).

L_0 – Comprimento inicial do comprimento útil antes do ensaio (mm).

σ – Tensão

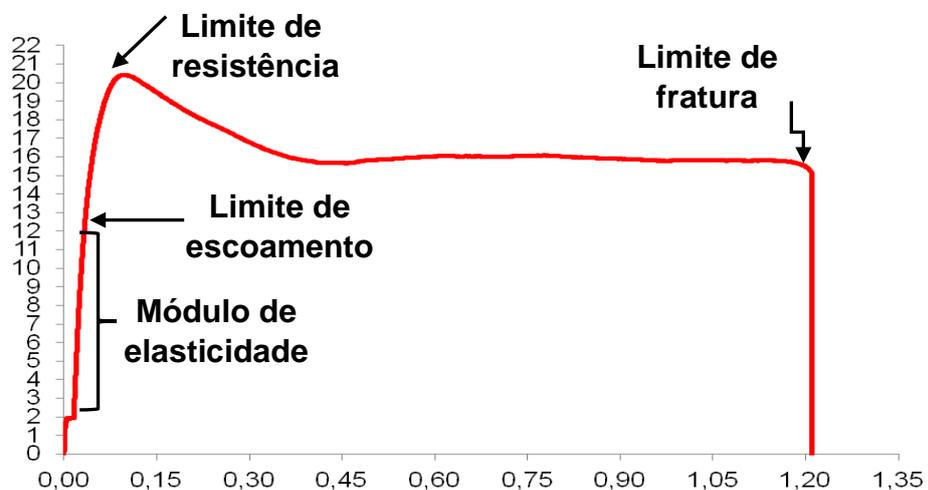
ϵ – Deformação

Os dados de força e alongamento são registrados pelo software contendo as fórmulas, e os valores são plotados em um gráfico, no qual o eixo x representa a deformação e o eixo y a tensão, formando uma curva tensão-deformação (Figura 11).

No ensaio de tração também pode ser utilizado o extensômetro, que é um acessório acoplado ao comprimento útil do corpo de prova; e a medida que o ensaio ocorre o mesmo mensura a deformação do material. Esta função também é feita pelo deslocamento da máquina universal de ensaios, porém, em casos onde é necessário uma maior precisão, a utilização do extensômetro é indicada (DE SOUSA *et al*, 2012).

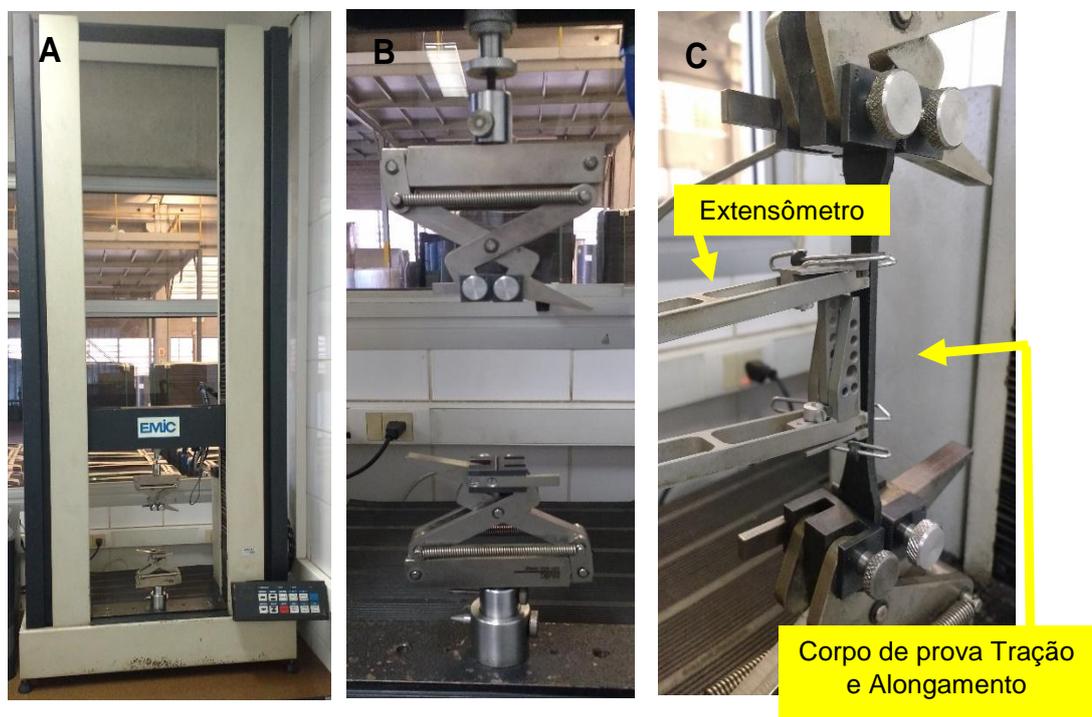
A velocidade do ensaio é um parâmetro muito importante, pois um mesmo material pode apresentar diferentes comportamentos quando submetido a diferentes velocidades. Assim, sempre antes da realização de um ensaio deve-se consultar as normas técnicas que orientam quanto a velocidade e o formato do corpo de prova. Quando não se tem um parâmetro definido, a norma ASTM D638 orienta a utilização de uma velocidade de modo que o material rompa entre meio e cinco minutos (DE SOUSA *et al*, 2012).

FIGURA 11: Curva tensão–deformação.



Os ensaios de tração foram realizados na máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 500 BF (Figura 12A) com célula de carga de 50 kgf, pertencente ao laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Arteccla Química S.A., e baseados na norma ISO 527. Foram utilizadas garras para tração, Figura 12B, para ambos ensaios com velocidade de 5 mm/min e o alongamento foi mensurado com o extensômetro, Figura 12C.

FIGURA 12: A) Máquina universal de ensaios EMIC; B) Garras para ensaio de tração; C) Corpo de prova nas garras de tração com o extensômetro.



5.2.5 ENSAIO DE FLEXÃO

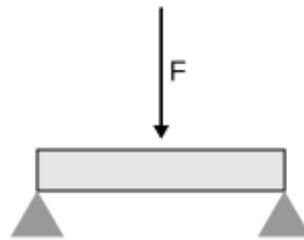
As normas ASTM D790 e ISO 178 padronizam o ensaio de flexão e assim como as normas do ensaio de tração, as mesmas orientam quanto ao formato de corpo de prova, equipamento, velocidade de ensaio e demais condições de acordo com o tipo de material. O ensaio de flexão (Figura 13) também é uma análise destrutiva e de curta duração onde se obtém a curva tensão – deformação que permite a determinação do módulo de elasticidade, o limite de escoamento, o limite de resistência e o limite de fratura, porém, sob uma carga aplicada em flexão (CANEVAROLO, 2010 e CALLISTER, 2008).

O ensaio de flexão pode ser realizado com três ou quatro apoios, sendo a versão de três apoios a mais utilizada e a que será descrita a seguir por ser a utilizada neste trabalho (CANEVAROLO, 2003).

Dois dos três apoios são fixos e o terceiro apoio é móvel, e o mesmo desce a uma velocidade constante flexionando o corpo de prova retangular de modo que ocorra uma deformação de até 5% na face contrária a aplicação da carga ou, então, até que o corpo de prova se rompa (CANEVAROLO, 2003).

O corpo de prova (CP) tem forma retangular e é posicionado horizontalmente sobre os apoios fixos, mantendo uma distância com relação de 16 para 1 em relação a espessura do corpo de prova (CANEVAROLO, 2003).

FIGURA 13: Representação do ensaio de flexão



Fonte: MSCP Informações técnicas <http://www.mspsc.eng.br/matr/resmat0110.shtml>

A curva tensão deformação é traçada de maneira similar descrita para o ensaio de tração, porém, as equações utilizadas no cálculo da tensão (σ_f), deformação (ε_f) e módulo de elasticidade (E_f) são diferentes e estão respectivamente relacionadas a seguir (CANEVAROLO, 2003).

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (4)$$

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2} \quad (5)$$

$$E_f = \frac{L^3m}{4bd} \quad (6)$$

$$D = \frac{rL^2}{6d} \quad (7)$$

Onde: σ_f – Tensão

P – Carga em Newtons (N).

L – Distância entre os apoios (mm).

b – Largura do corpo de prova (mm).

d – Espessura do corpo de prova (mm).

ε_f – Deformação

D – Deflexão

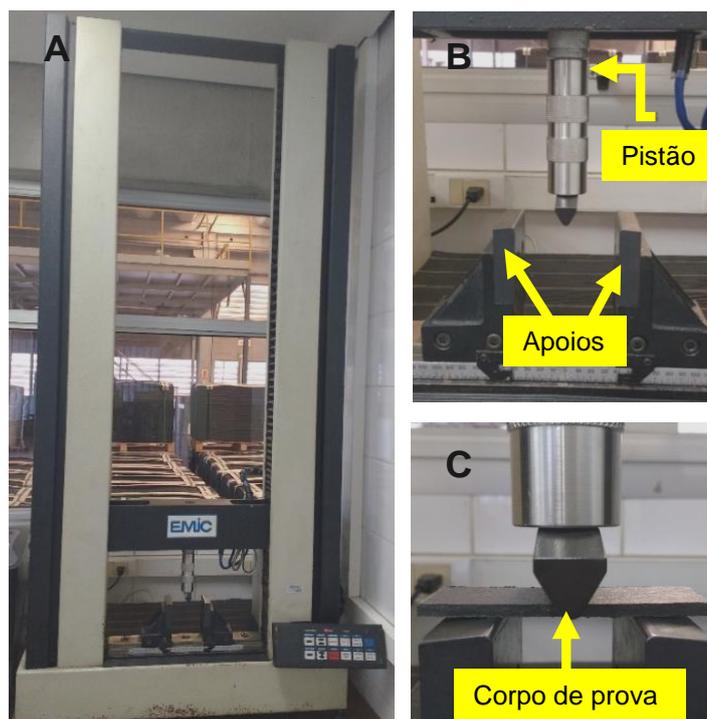
E_f - Módulo de elasticidade

m – inclinação da tangente da curva

r – Deformação (0,05 mm/mm)

Os ensaios de flexão foram realizados na máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 500 BF (Figura 14A) com célula de carga de 50 kgf, pertencente ao laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Artecóla Química S.A., e conforme a norma ISO 178. Foram utilizados pistão e apoios para flexão, Figura 14B, para ambos ensaios com velocidade de 10 mm/min. A distância entre os apoios foi determinada conforme a média de espessura dos corpos de prova multiplicada pelo fator 16, de acordo com a norma.

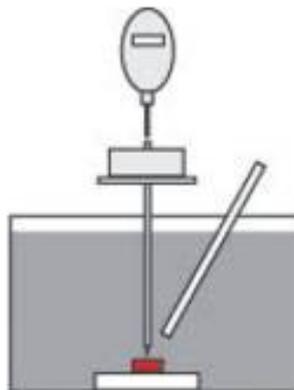
FIGURA 14: A) Máquina universal de ensaios EMIC; B) Pistão e apoios para flexão e C) Corpo de prova durante o ensaio.



5.2.6 ENSAIOS DE TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO (VICAT) E DE TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)

A temperatura de amolecimento (VICAT) é a temperatura em que o material inicia o amolecimento de forma mais rápida e é determinada pela penetração de uma ponta que suporta uma carga pré-determinada de 10N ou 50N, a uma razão de aquecimento constante de 50°C/h ou de 120°C/h em 1 mm na amostra. O corpo de prova deve ter no mínimo 10 mm² e espessura dentro da faixa de 3 mm a 6,5 mm, podendo ocorrer o empilhamento de corpo de prova em casos onde a espessura não atinge o mínimo de 3 mm. Este ensaio só é realizado para materiais termoplásticos (CANEVAROLO, 2010; ISO 306). Na Figura 15 está a representação do ensaio.

FIGURA 15: Representação do ensaio de VICAT



Fonte: ZWICK ROELL <http://www.zwick.net.br/br/produtos/equipamentos-de-ensaio-para-indice-de-fluidez-e-hdtvicat/hdt-vicat.html>

A temperatura de deflexão térmica (HDT) é a temperatura em que o material inicia a perda de propriedades mecânicas. Uma tensão de 1,80 MPa ou 0,45 MPa ou 8 MPa é exercida sob flexão no corpo de prova que tem formato retangular, onde o comprimento deve ser maior que a largura, e a largura maior que a espessura e a espessura deve estar no intervalo de 3 mm a 13 mm. O corpo de prova padrão tem dimensão de 4 mm de espessura por 10 mm de largura e 80 mm de comprimento. O corpo de prova é submetido ao aquecimento à uma razão constante de 2°C/min, e a temperatura de deflexão térmica é obtida quando o material atinge uma certa deformação padrão que é calculada pela equação 8. A carga necessária para que se

atinja a tensão pré-determinada para o ensaio é calculada pela equação 9. A distância entre os apoios para o corpo de prova padrão é de 64 mm, mas há casos em que o equipamento utilizado tem distância fixa de 100 mm, e esta situação deve ser considerada no cálculo da carga e da deformação padrão. (CANEVAROLO, 2010; ISO 75). Na Figura 16 está a representação do ensaio.

$$F = \frac{2\sigma_f \times b \times h^2}{3L} \quad (8)$$

$$\Delta s = \frac{L^2 \times \Delta \varepsilon_f}{600h} \quad (9)$$

Sendo: F: Carga em newtons, N

σ_f : Tensão em megapascal, MPa (1,80 ou 0,45 ou 8,00)

b : Largura do corpo de prova em milímetros, mm

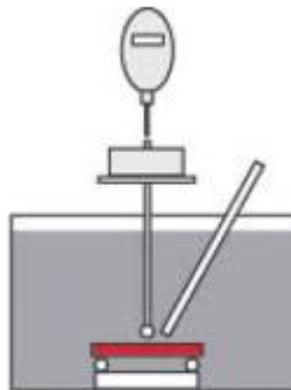
h : Espessura do corpo de prova em milímetros, mm

L: Distância entre os apoios em milímetros, mm

Δs : Deflexão padrão em milímetros, mm

$\Delta \varepsilon_f$: Tensão de flexão em por cento, % (0,20)

FIGURA 16: Representação do ensaio de HDT.

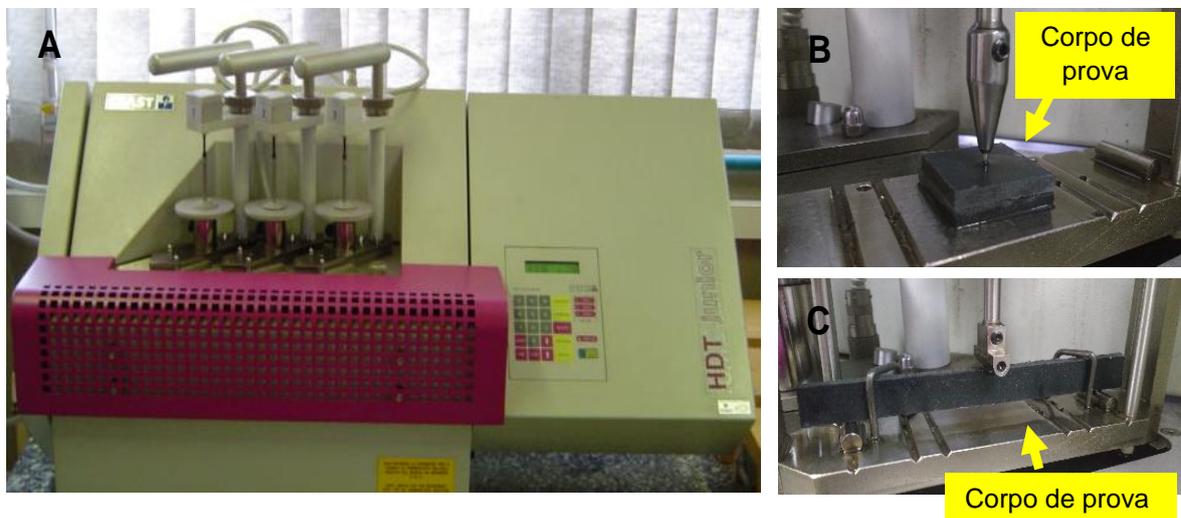


Fonte: ZWICK ROELL <http://www.zwick.net.br/br/produtos/equipamentos-de-ensaio-para-indice-de-fluidez-e-hdtvicat/hdt-vicat.html>

Os ensaios de resistência térmica VICAT e HDT foram realizados no equipamento Ceast VICAT/HDT Junior modelo 6910, pertencente ao laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Arteccla Química S.A.

Os ensaios foram realizados de acordo com as normas ISO 306 (VICAT) e ISO 75 (HDT). Para o ensaio de temperatura de amolecimento (VICAT) utilizou-se uma força de 50N e razão de aquecimento de 50°C/hora, conforme método B50 da norma. No ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT) foi utilizada uma tensão de 1,8 MPa, de acordo com o método A da norma, razão de aquecimento de 120°C/hora e distância entre os suportes de 100 mm. Na Figura 17 podem ser visualizados o equipamento e os acessórios utilizados para cada ensaio.

FIGURA 17: A) Ceast VICAT/HDT Junior; B) Corpo de prova VICAT e C) Corpo de prova HDT



5.2.7 ENSAIO DE IMPACTO - CHARPY

Os testes de impacto Charpy, Izod, teste de impacto por queda de peso e teste de impacto sob tração são os tipos de ensaios mais comuns para determinação da resistência ao impacto em materiais. A importância do ensaio de impacto está na possibilidade de comparar diferentes materiais auxiliando na escolha do material para, posteriormente, aplicar em um produto, ou mesmo comparar diversos materiais já aplicados em um produto.

Nos testes Charpy e Izod a resistência é medida através da energia absorvida pelo corpo de prova na ruptura, que é ocasionada por um pêndulo que possui uma massa em sua extremidade, sendo solto em queda livre para provocar a quebra do material. No caso destes tipos de ensaios de impacto, o corpo de prova retangular posicionado verticalmente para o teste Izod e horizontalmente para o teste Charpy

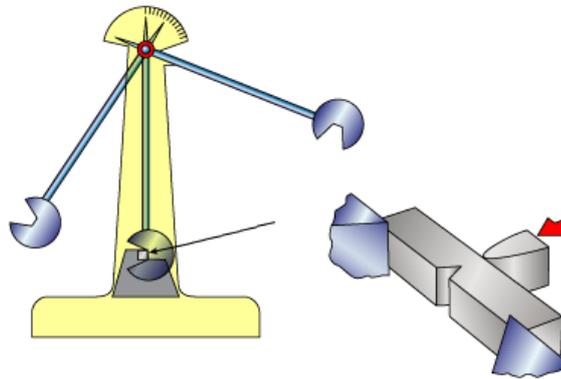
(BERTOLDI, 2016; CANEVAROLO, 2003; CANEVAROLO, 2010 e CALLISTER, 2008).

O teste de impacto sob queda de peso é realizado com a queda de um dardo ou esfera com peso pré-determinado de uma altura pré-estabelecida sobre uma placa do material, a resistência ao impacto também é mensurada pela energia necessária para romper o corpo de prova (RANGANATHAN *et al*, 2016). Assim como nos testes anteriores a resistência ao impacto no teste de impacto sob tração também é mensurado pela quantidade de energia absorvida pelo corpo de prova e necessária para rompimento do mesmo, o ensaio é basicamente como o Charpy e Izod, porém, o corpo de prova tem o formato de uma “gravata” (CANEVAROLO, 2003; CANEVAROLO, 2010 e CALLISTER, 2008).

As normas ASTM D6110, ISO 179-1, ISO 179-2 e NBR 9564 regulamentam o ensaio de impacto Charpy (CANEVAROLO, 2003; LEMOS, A. L. *et al*, 2017), que foi o tipo utilizado neste trabalho para determinação da resistência ao impacto dos compósitos desenvolvidos.

O corpo de prova (CP) tem forma retangular e pode possuir ou não entalhe, o entalhe é utilizado para provocar a concentração de tensões, promovendo maior facilidade no rompimento do material, pois simula um defeito. O corpo de prova é posicionado de forma horizontal nos apoios e se entalhado o entalhe deve ser posicionado na face oposta ao contato do pêndulo. O ensaio ocorre com a liberação de um pêndulo, que possui em sua extremidade um martelo com energia nominal determinada. O martelo provocará a quebra do material e a escolha do mesmo é importante, devendo-se seguir a orientação que a energia necessária para romper o material deve representar de 10% a 85% da energia nominal do martelo. A energia necessária para romper o material se dá pela soma da energia necessária para iniciar uma trinca com a energia necessária para propagar a mesma. A Resistência ao impacto é determinada pela divisão da energia necessária para romper o corpo de prova pela área do corpo de prova (CANEVAROLO, 2003; CANEVAROLO, 2010 e CALLISTER, 2008). Na Figura 18 está a representação do ensaio Charpy.

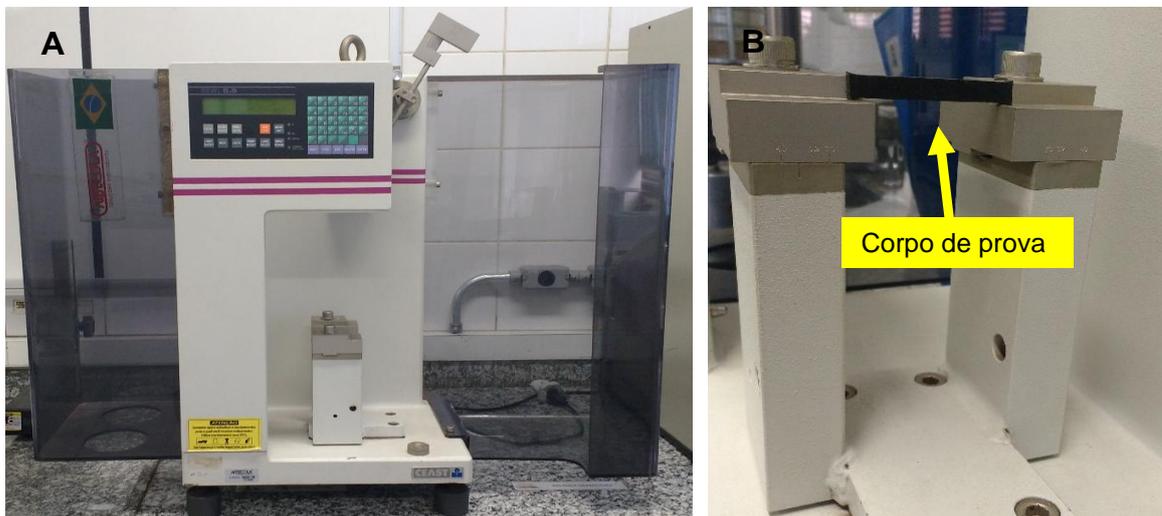
FIGURA 18: Representação do ensaio de impacto Charpy



Fonte: The Welding Institute <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-what-is-charpy-testing/>

O ensaio de resistência ao impacto Charpy foi realizado no equipamento Ceast modelo 6844 (Figura 19), pertencente ao laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Arteccla Química S.A., e conforme a norma ISO 179. Para este ensaio foi utilizado um martelo de 0,5 J, velocidade de 3,60 m/s, e os corpos de prova foram entalhados conforme a norma ISO 179.

FIGURA 19: A) Equipamento Ceast para impacto Charpy e B) Corpo de prova



5.2.8 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).

Durante a análise térmica dinâmico-mecânica (*Dynamical Mechanical Thermal Analysis - DMTA*) de um material polimérico ocorre o armazenamento e a dissipação de energia, de modo que, quanto mais imperfeito é o material maior será a perda de energia resultando em um módulo de armazenamento menor (ETAANI, 2014; LARANDI *et al*, 2016).

A análise térmica dinâmica mecânica é realizada no equipamento denominado de DMA, e consiste de um ensaio dinâmico não destrutivo que avalia a rigidez do material de acordo com a temperatura. O mesmo pode ser utilizado para avaliar, por exemplo, a tensão que um material retém após o processo de fabricação ou ainda quantificar blendas poliméricas, avaliar o impacto de aditivos e cargas, determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) (BISWAL *et al*, 2015; CANEVAROLO, 2003; KUMAR *et al*, 2016).

Este tipo de análise fornece os dados de módulo de armazenamento (E') que correspondente ao componente elástico do material, módulo de perda (E'') que correspondente ao componente plástico do material e a tangente de perda ($\tan(\delta)$) que é a relação do módulo de perda pelo módulo de armazenamento (CANEVAROLO, 2003; ROSÁRIO *et al*, 2011; SPADETTI *et al*. 2017).

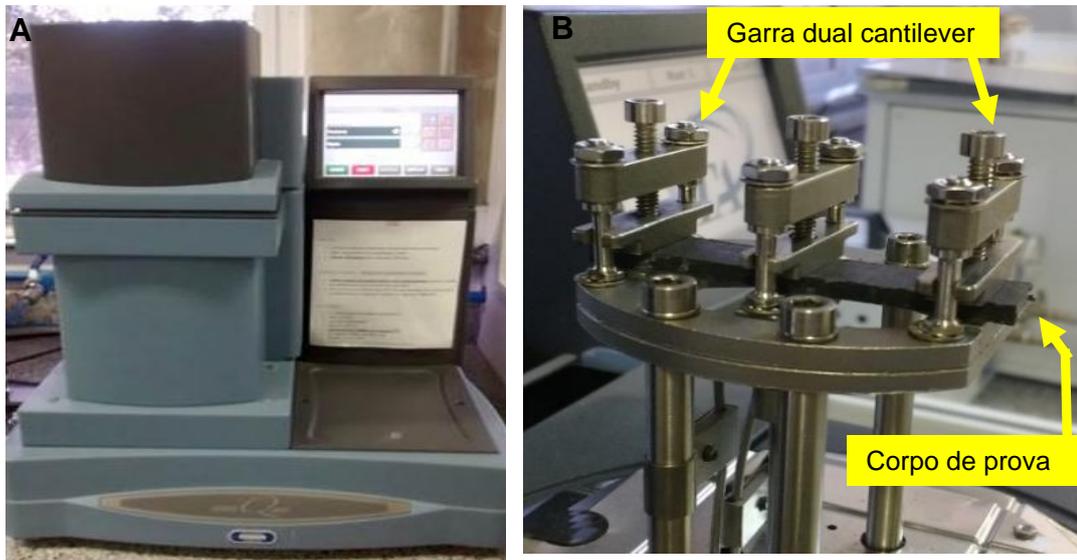
A carga é aplicada de forma cíclica e o material também responde da mesma forma, porém, com um atraso devido aos rearranjos que ocorrem nas cadeias com a aplicação da força (CANEVAROLO, 2003; LARANDI *et al*, 2016).

No DMA é possível aplicar a carga de cinco maneiras, utilizando diversos dispositivos: flexão em três pontos, flexão em dois pontos, tração, compressão, torção e cisalhamento.

A análise térmica dinâmico-mecânica foi realizada no modo flexão, no equipamento TA Instruments, DMA, modelo Q800 (Figura 20), pertencente à UFSCar/Campus Sorocaba.

Foi utilizada a garra *dual cantilever*, nas condições de isoterma de 1 min a 30°C, frequência de 1 Hz, amplitude de flexão de 15 μm e razão de aquecimento de 2°C/min até 100°C.

FIGURA 20: A) Equipamento DMTA; B) Garra do tipo dual cantilever, modo flexão.



5.2.9 ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DENSIDADE

Para análise de densidade foi utilizada a norma ISO 1183-1 método A, que regulariza o ensaio de densidade para plásticos sólidos.

O método baseia-se na imersão do corpo de prova, que deve ser livre de imperfeições na superfície e pesar no mínimo 1 grama, em um líquido de densidade conhecida e que não deve reagir com a amostra, sendo o recomendado água deionizada.

O corpo de prova é pesado fora do líquido e dentro do líquido e a densidade é calculada pela equação 10.

$$\rho = \frac{m_a \times \rho_l}{m_a - m_l} \quad (10)$$

Onde: m_a : massa do corpo de prova fora do líquido

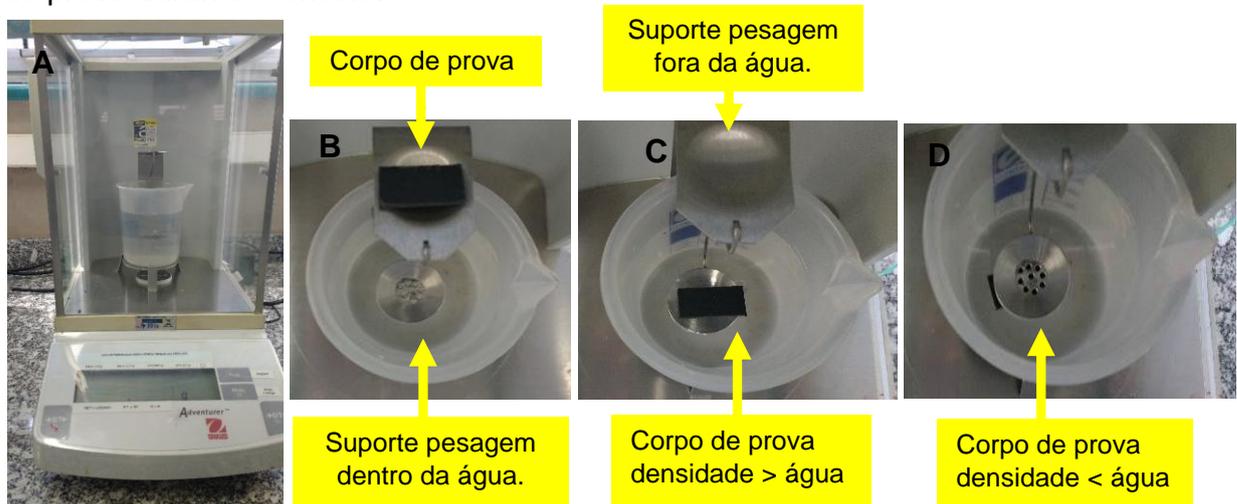
m_l : massa do corpo de prova imerso no líquido

ρ_l : densidade do líquido utilizado

Para realização do ensaio de determinação de densidade foi utilizada uma balança analítica Ohaus, modelo Adventurer, um béquer de 250 mL, água

deionizada e um suporte fixo para pesagem da amostra dentro da água, Figura 21. O ensaio foi baseado na norma ISO 1183-1. O método utilizado foi o A.

FIGURA 21: A) Equipamentos utilizados no ensaio de densidade; B), C) e D) Corpo de prova durante o ensaio.



5.2.10 ANÁLISES POR MICROSCOPIA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é muito utilizada para análise da morfologia de materiais, pois é uma técnica que permite boa resolução de imagem e facilidade de preparação de amostra (CANEVAROLO, 2003 e DEDAVID *et al*, 2007).

Para obtenção da imagem um feixe de elétrons, proveniente do aquecimento de um filamento de tungstênio ou hexaboreto de lantânio, é irradiado sobre a amostra provocando o escape de elétrons que são detectados pelo equipamento formando a imagem. Esses elétrons emitidos da amostra podem ser secundários, que são elétrons de baixa energia e formam a imagem a partir do relevo da superfície da amostra, retroespalhados, que são de alta energia e formam a imagem a partir do relevo da superfície da amostra e da composição da mesma, e de raio-X utilizado para identificar elementos presentes na região de análise da amostra (CANEVAROLO, 2003 e DEDAVID *et al*, 2007).

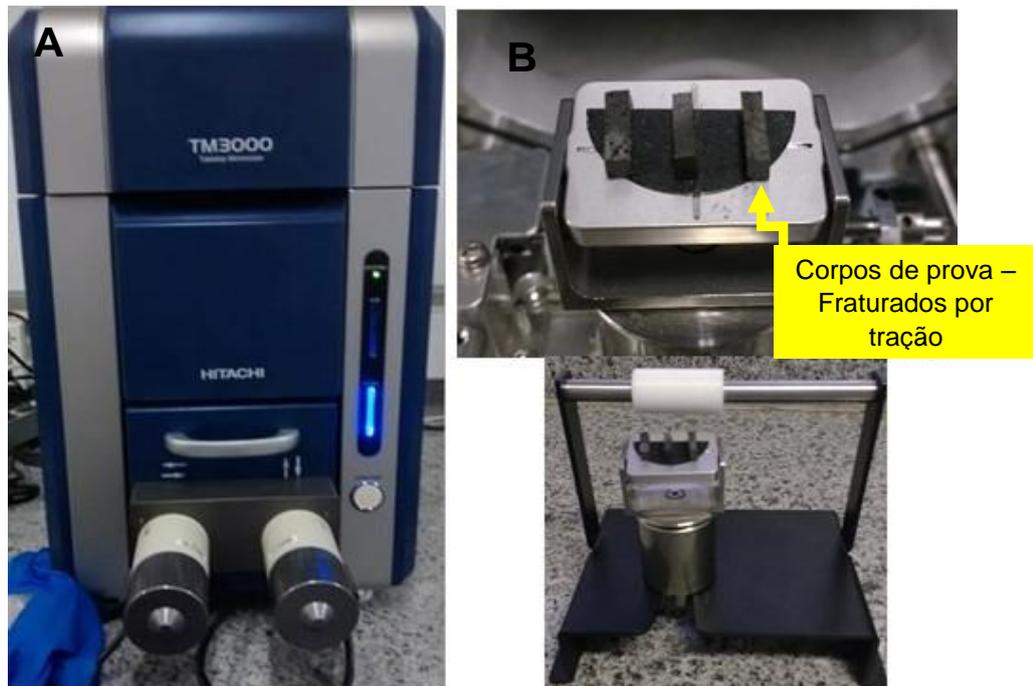
Os polímeros em sua maioria são materiais não condutores e esta característica é um obstáculo para a análise por MEV, pois, gera o acúmulo de carga na superfície da amostra tornando difícil a obtenção da imagem. Este problema pode ser solucionado utilizando baixa voltagem de aceleração de feixe ou recobrindo a

superfície da amostra com um material condutor, sendo o ouro comumente utilizado (CANEVAROLO, 2003 e DEDAVID *et al*, 2007).

Neste estudo a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para analisar a fratura de corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos de tração para avaliar a interface matriz/reforço.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura das regiões fraturadas no ensaio mecânico de resistência à tração foram obtidas com aceleração do feixe de 5,0 kV, com ampliação de 180x no equipamento Hitachi MEV, modelo TM 3000 (Figura 22), pertencente à UFSCar/Campus Sorocaba.

FIGURA 22: A) Equipamento MEV; B) Corpos de prova analisados.



As imagens por microscopia ótica da superfície dos compósitos PP contendo 40% de RLAP foram realizadas no microscópio da marca Leica, modelo DMi8 C. No caso, a amostra foi colocada diretamente sobre a mesa/platina com análise direta pelas objetivas.

5.2.11 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry – DSC*) é muito utilizada para a determinação da temperatura de transição vítrea, da temperatura de fusão, da temperatura de cristalização e na determinação do grau de cristalinidade. Também pode ser utilizada na identificação de misturas, na detecção da presença de aditivos, na cinética de cristalização, na cinética de reações e de transições, na avaliação da influência de antioxidantes sobre a estabilidade térmica de polímeros, no acompanhamento de reações de polimerização por adição e por condensação, no acompanhamento de reações de reticulação (CANEVAROLO, 2003; CHIBANI *et al*, 2016; KUMAR *et al*, 2016).

Neste estudo a calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para determinar a temperatura de fusão, a temperatura de cristalização e o grau de cristalinidade dos compósitos.

A temperatura de fusão é uma transição de primeira ordem e se apresenta como um pico na curva de DSC, pois ocorre a variação de entalpia sendo um evento endotérmico, ou seja, onde ocorre a absorção de energia que é necessária para romper as forças secundárias existentes entre as cadeias da parte cristalina do polímero semicristalino. Assim a temperatura de fusão indica que os cristalitos do polímero se fundiram, passando do estado borrachoso, onde a fase cristalina do polímero está rígida e a fase amorfa está móvel, para o estado viscoso, onde ambas as fases estão móveis (CANEVAROLO, 2003; CANEVAROLO, 2010; SABA *et al*, 2016; SPADETTI *et al*, 2017).

A temperatura de cristalização também é uma transição de primeira ordem, porém, é um evento onde ocorre a liberação de energia (exotérmico), onde as cadeias da fase cristalina do polímero semicristalino se reorganizam retomando a sua estrutura. Este evento ocorre durante o resfriamento a partir do estado viscoso do polímero semicristalino (CANEVAROLO, 2003 e CANEVAROLO, 2010; COSTA *et al*, 2016).

O grau de cristalinidade pela técnica da calorimetria exploratória diferencial é calculado pelo calor de fusão do material (ΔH_f) relacionando com o valor teórico do polímero em questão considerando que o mesmo seja 100% cristalino (ΔH_f°), a equação (11) utilizada para cálculo está descrita abaixo. Geralmente o grau de

cristalinidade dos polímeros semicristalinos é de 20% a 80% (CANEVAROLO, 2003; RABELLO, 2000)

$$X = \frac{[\Delta H_f]}{[\Delta H_f^\circ]} \times 100 \quad (11)$$

As características térmicas foram mensuradas no equipamento DSC da marca Perkin Elmer, modelo Jade (Figura 23), pertencente ao laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Arteccla Química S.A.. A atmosfera utilizada foi de nitrogênio, fluxo de 20 mL/min. A sequência de aquecimentos foram as seguintes: 25°C à 310°C com uma razão de 25°C/min, resfriamento de 310°C à -80°C com uma razão de 10°C/min, e aquecimento de -80°C à 310°C com uma razão de 10°C/min.

A temperatura de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) dos compósitos foram determinadas através das curvas obtidas do ensaio, de modo que as temperaturas em questão foram retiradas do valor máximo dos respectivos picos.

O grau de cristalinidade foi determinado através da equação 12, de modo que, ΔH_m é referente a entalpia de fusão da amostra, $\Delta H_{100\%}$ é referente a entalpia de fusão, 207 J/g, considerando um PP 100% cristalino e ϕ referente ao percentual de PP no compósito.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%} \times \phi} \times 100 \quad (12)$$

Para determinar o grau de cristalinidade da matriz foi necessário determinar o percentual de polietileno presente no polipropileno reciclado e para isso foi utilizado a equação 13 abaixo, onde ΔH é o calor de fusão do pico de PP e ΔH_{PP} é o calor de fusão do PP puro, sendo o valor de 60 J/g (CANEVAROLO, 2003). O valor percentual de PP obtido foi utilizado na equação 12.

$$\%PP = \frac{\Delta H}{\Delta H_{PP}} \quad (13)$$

FIGURA 23: Equipamento DSC utilizado.



5.2.12 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados obtidos nos ensaios de tração, flexão, temperatura de deflexão térmica, temperatura de amolecimento, impacto Charpy e densidade foram analisados estaticamente através da análise de variância (ANOVA). A ANOVA é um método que avalia a variação entre os resultados de uma análise e a variação das médias de mais de uma análise dentro de um nível de significância de 5%, de modo que, quando p-valor é menor de 0,05 significa que não ocorreram diferenças entre os tratamentos, e quando o mesmo é maior significa que existe uma diferença significativa entre pelo menos duas médias (NASCIMENTO *et al*, 2016). Foi aplicado um teste complementar denominado Tukey, normalmente utilizado para identificar especificamente qual das análises diferem e quais são similares dentro os resultados analisados (BARBOSA *et al*, 2014). Os materiais foram classificados com letras de **a** à **d** de modo que os materiais que apresentam letras iguais são similares e os que diferem são classificados com letras diferentes.

A análise de variância e teste de Tukey foram calculados através do software ASSISTAT version 7.7.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

6.1.1 TEMPERATURA DE FUSÃO (T_m) e TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO (T_c)

As curvas obtidas no DSC estão relacionadas na Figura 24. Para todos os materiais com PP reciclado foi observada a presença de dois picos de fusão (T_m) e dois picos de cristalização (T_c), indicando, também, a existência de um outro polímero no material analisado, além do polipropileno na matriz polimérica. Essas temperaturas relacionadas aos respectivos eventos térmicos indicam a provável presença de polietileno (T_m em torno de 130°C) (NAJAFI, 2013; COSTA *et al*, 2016; CANEVAROLO, 2003). Em relação à adição do resíduo termofixo (RLAP) não ocorreram alterações das temperaturas de fusão e de cristalização da matriz polimérica. Os resultados detalhados estão descritos na Tabela 5 e as curvas obtidas por DSC de cada compósito estão no apêndice D.

Nos trabalhos da literatura dos autores Cavalcante *et al*, 2012 e BarKewski *et al*, 2016 também foi observado comportamento similar. Já no estudo de Kumar *et al*, 2016, a temperatura de fusão apresentou um acréscimo de 3°C e a de cristalização de 11°C a 15°C . No trabalho de Biswal *et al*, 2015 a temperatura de fusão se manteve similar e a temperatura de cristalização apresentou um aumento em torno de 15°C .

FIGURA 24: Curvas resultantes das análises de DSC

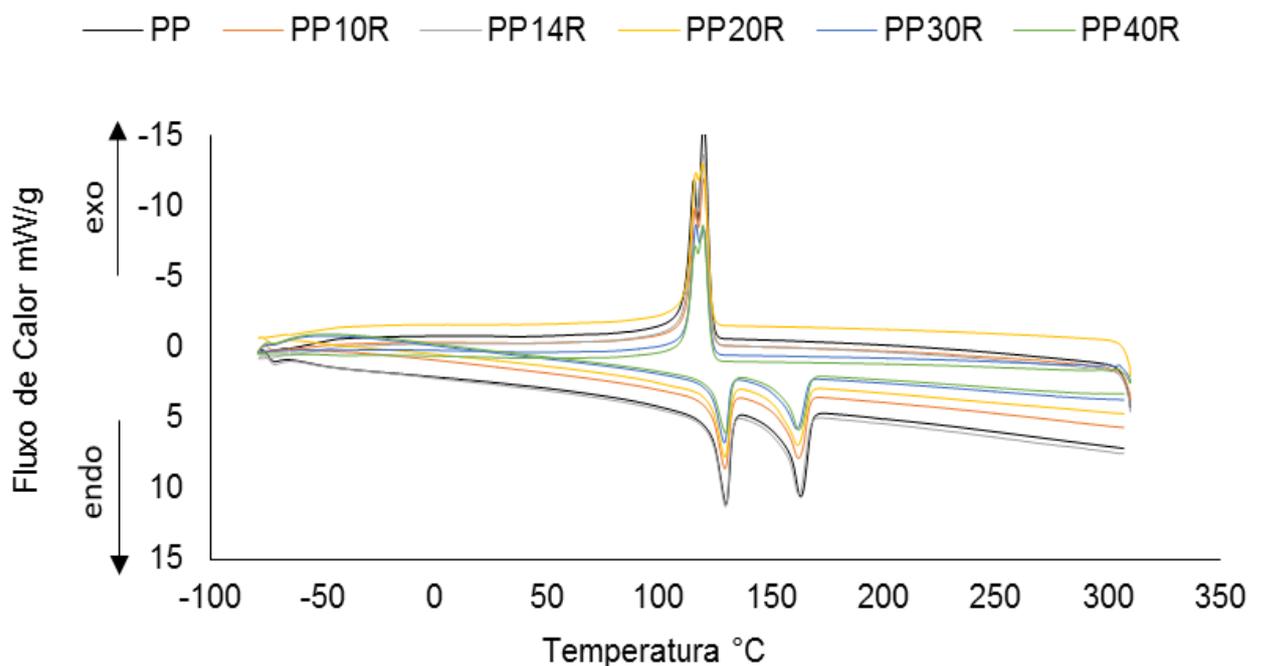


TABELA 5: Temperatura de fusão e de cristalização dos compósitos

Material	T _m PP (°C)	T _m PE (°C)	T _c PP (°C)	T _c PE (°C)
PP	163,14	129,80	115,40	119,93
PP10R	162,19	129,34	116,24	120,02
PP14R	162,32	129,63	116,34	120,06
PP20R	161,86	129,34	116,29	119,35
PP30R	161,39	129,05	116,45	119,67
PP40R	162,40	129,72	116,25	119,61

6.1.2 Grau de cristalinidade

A presença do resíduo de laminado de alta pressão (RLAP) atuou como agente nucleante, aumentando o grau de cristalinidade do PP reciclado pelo fato de reduzir a energia livre crítica necessária para a formação dos núcleos de cristalização (RABELLO, 2000), de modo que, quanto maior o percentual da carga reforçante maior foi o aumento obtido, atingindo um aumento de até 66,71%, obtido pelo compósito PP40R (Tabela 6). Este aumento na matriz reciclada contribui para compreensão dos resultados das propriedades térmicas e mecânicas, pois quanto maior a cristalinidade da matriz, melhores são os resultados devido à proximidade das cadeias o que torna o material mais resistente. O grau de cristalinidade também aumentou nos estudos realizados por Cavalcante *et al* (2012), Barczwski *et al* (2016), Chibani *et al* (2016), Kumar *et al* (2016) e Iyer *et al* (2016), pois as cargas utilizadas também atuaram como agente nucleante para a matriz de PP.

TABELA 6: Grau de cristalinidade dos compósitos.

Material	ΔH_m (J/g)	Grau de cristalinidade (%)	Aumento na cristalinidade (%)
PP	37,20	28,99	--
PP10R	29,20	32,06	10,59
PP14R	33,88	34,10	17,63
PP20R	29,22	36,19	24,84
PP30R	25,82	41,58	43,43
PP40R	24,01	48,33	66,71

6.2 DENSIDADE

Os resultados de densidade, Figura 25, foram influenciados de acordo com a quantidade (%) de resíduo de laminado de alta pressão (RLAP, abreviado como R nas Figuras e Tabelas) presente no material.

A partir do acréscimo de 10% de RLAP a densidade aumentou, de modo que os materiais PP10R com PP14R e PP20R com PP30R obtiveram valores similares, Tabela 7, mas seguindo a ordem de quanto maior o percentual de RLAP, maior a densidade do material compósito. Isso porque o resíduo laminado de alta pressão (RLAP) possui densidade em torno de $1,40 \text{ g/cm}^3$, de acordo com o fabricante, ou seja, maior que a densidade do PP reciclado que está em torno de $0,95 \text{ g/cm}^3$.

SOMMERHUBER, *et al* 2016, obteve aumento de até 20% na densidade dos compósitos contendo resíduo de madeira impregnada com resina uréia formol e melamina nos percentuais de 30% e 60% tanto em matriz de ABS quanto de Poliestireno, de modo que, quanto maior o percentual de carga maior o aumento da densidade.

FIGURA 25: Resultados do ensaio de densidade

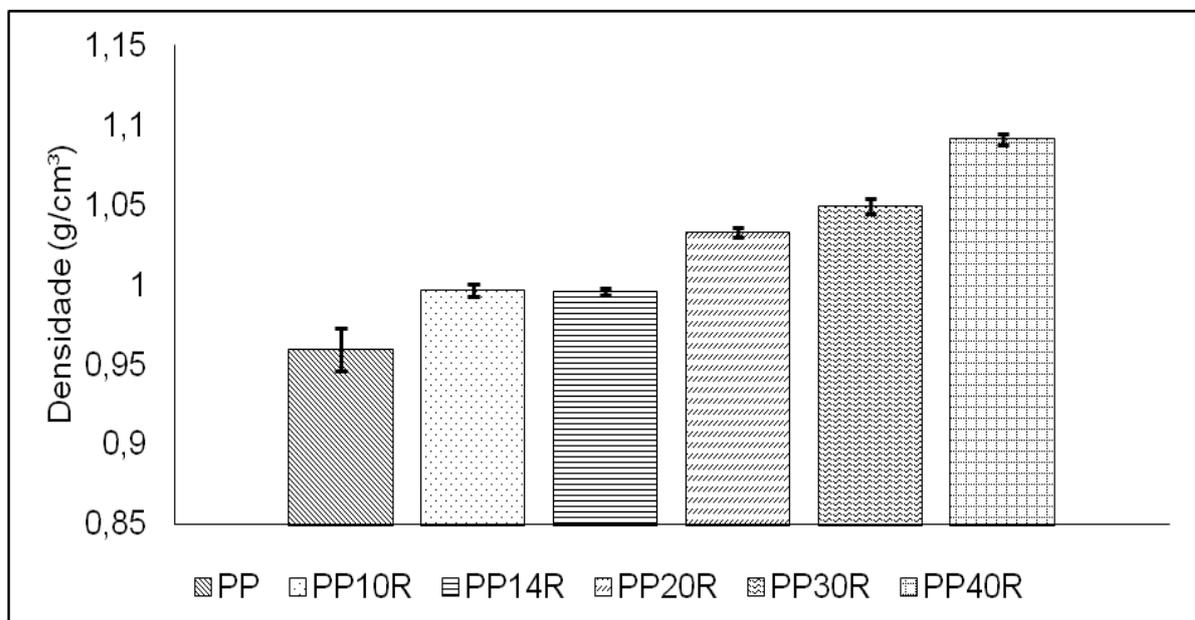


TABELA 7: Resultados do ensaio de densidade e Análise estatística

Material	Resultados da densidade (g/cm ³)			Média da densidade (g/cm ³)	Desvio padrão	ANOVA p-valor	Tukey
PP	0,9678	0,9444	0,9662	0,9595	0,0131	0,34913	d
PP10R	1,0016	0,9943	0,9946	0,9968	0,0041	0,34913	c
PP14R	0,9934	0,9970	0,9972	0,9959	0,0021	0,34913	c
PP20R	1,0300	1,0330	1,0360	1,0330	0,0030	0,34913	b
PP30R	1,0443	1,0535	1,0508	1,0495	0,0047	0,34913	b
PP40R	1,0948	1,0912	1,0882	1,0914	0,0033	0,34913	a

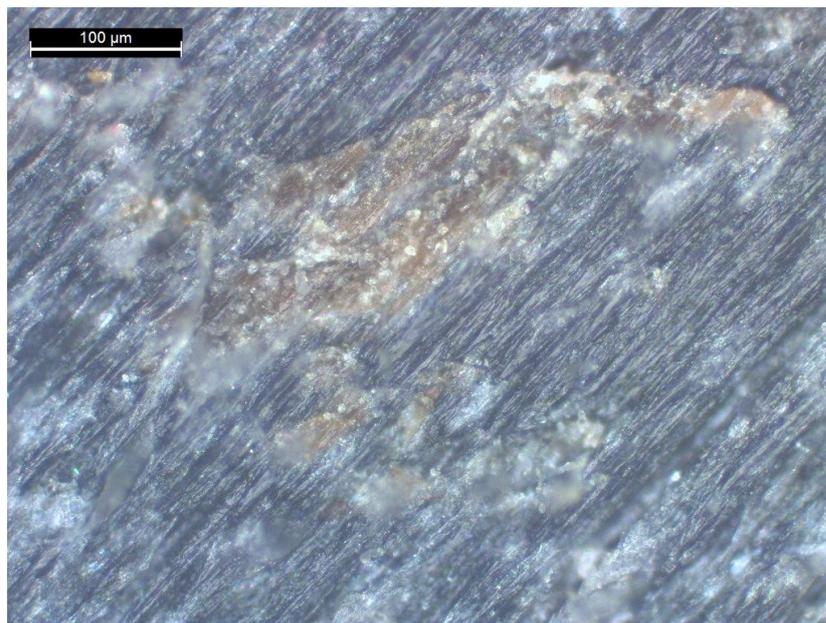
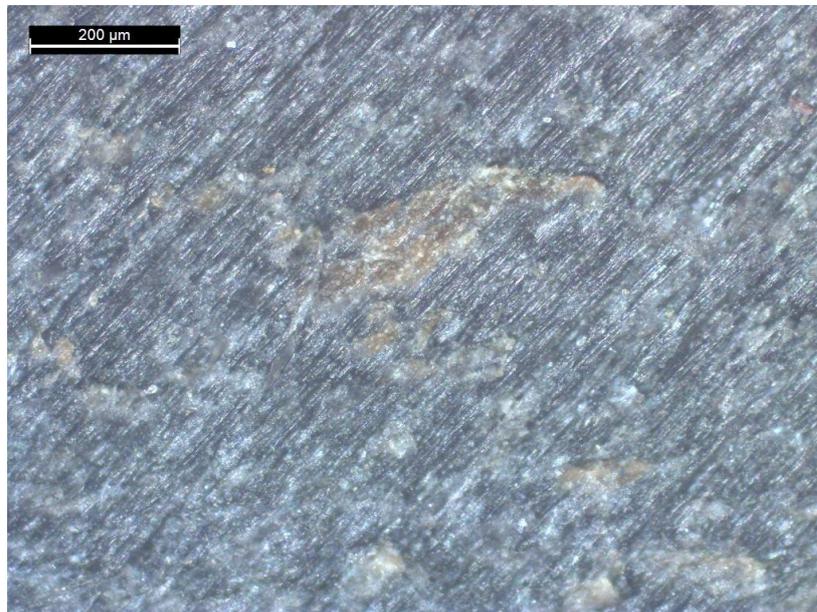
6.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA por MICROSCOPIA ÓTICA

Na figura 26 estão algumas das imagens obtidas por microscopia ótica da superfície do compósito de PP contendo 40% de RLAP, onde pode ser percebida uma dispersão adequada das partículas de RLAP (coloração bege ou marrom nas imagens) na matriz PP (coloração acinzentada) dos compósitos.

A característica de dispersão das partículas nos compósitos obtidos também está relacionada à utilização do óleo de soja epoxidado, que apesar de ter sido usado somente 0,5% em massa, pode ter auxiliado na dispersão da carga de RLAP na matriz, e também pode estar contribuindo para a adesão na interface carga/matriz de PP reciclado.

Em um trabalho da literatura (Castro et al, 2015) foi estudado o uso de três óleos vegetais como agente de acoplamento em 3%, 6% e 9%, sendo eles: óleo de mamona, óleo de soja epoxidado e óleo de linhaça epoxidado, onde a utilização dos mesmos a partir de 3% melhorou a dispersão da carga, no caso nanocristais de celulose, na matriz polimérica termoplástica de polietileno, indicando que o uso de um maior percentual de óleo de soja epoxidado pode melhorar a dispersão do resíduo de laminado de alta pressão na matriz de polipropileno reciclado interferindo positivamente nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos formados.

FIGURA 26: Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) da superfície do compósito de PP40R, ampliações de 100 X e 200 X, respectivamente.



6.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os resultados dos ensaios referentes à resistência a tração e flexão estão apresentados na Figura 27 e 28, respectivamente. A adição do resíduo de laminado de alta pressão ao PP reciclado ocasionou decréscimos de 17,40% e 27,75% respectivamente nas resistências a flexão e tração do PP reciclado. Provavelmente,

este comportamento ocorreu porque a carga é particulada e sem uma razão de aspecto suficiente para gerar ganhos na resistência mecânica no material além da dispersão da mesma que apesar de estar adequada pode estar interferindo na resistência mecânica e também devido a fraca interface carga-matriz o que não permite total transferência da carga aplicada da matriz para o reforço (Barckzewski *et al*, 2016; CAVALCANTE *et al*, 2012; CALLISTER, 2008; CHIBANI *et al*, 2016; ISLAM *et al*, 2015), ou seja, o resíduo se comportou como defeito na matriz termoplástica, evitando o alinhamento das cadeias com a aplicação da força de tração, que está presente tanto no ensaio de resistência à tração quanto no ensaio de resistência à flexão, pois a deformação sofrida na superfície contrária a aplicação da força no corpo de prova de flexão é por tração (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al*, 2015). No Apêndice A podem ser visualizadas as curvas tensão – deformação obtidas do ensaio de tração dos compósitos desenvolvidos e testados neste trabalho.

Thomas *et al* (2011) cita estudo de Hisashi *et al* onde também foi observado a redução nas propriedades de flexão e de tração com o aumento da carga resíduo de resina fenólica na matriz termoplástica de poliestireno. O mesmo comportamento também foi observado em outro trabalho da literatura (CAVALCANTE *et al*, 2012), onde foi adicionado resíduo a base de resina fenólica em matriz de PP nos percentuais de 5%, 10% e 20%, para resistência à tração.

Barckzewski *et al*, 2016 também observaram comportamento similar na resistência a tração de compósitos de PP com carga de resíduo termofixo de resina poliéster nos mesmos percentuais estudados por Cavalcante *et al*, 2012.

Chibani *et al*, 2016 também obtiveram redução na resistência à tração com a adição de 10%, 15% e 20% de resíduo de papelão à matriz de PP, assim como, Chavooshi *et al*, 2013 observaram queda nos valores de resistência à tração e à flexão na adição de 40%, 50% e 60% de resíduo de MDF em PP com o aumento da quantidade de resíduo adicionado à matriz. Islam *et al*, 2015, reportaram redução na resistência à tração para os compósitos com 20%, 25%, 30% e 35% de resíduo de madeira (serragem) em matriz de polietileno reciclado, conforme o aumento do percentual de resíduo.

FIGURA 27: Resultados de Resistência à tração do PP reciclado e respectivos compósitos moldados com RLAP (abreviado como R no eixo x).

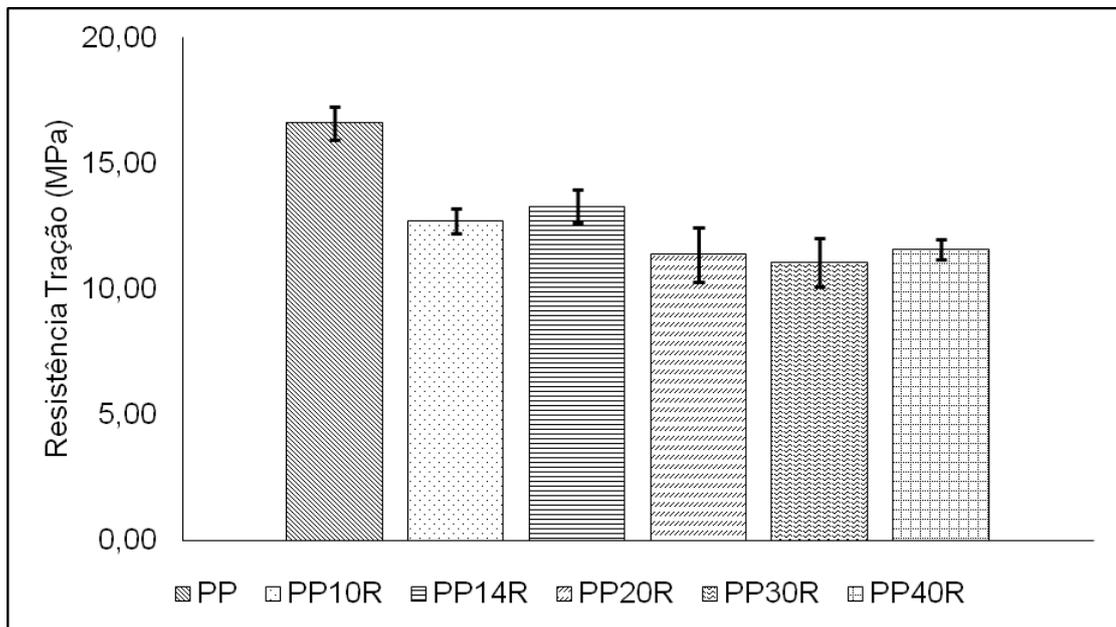
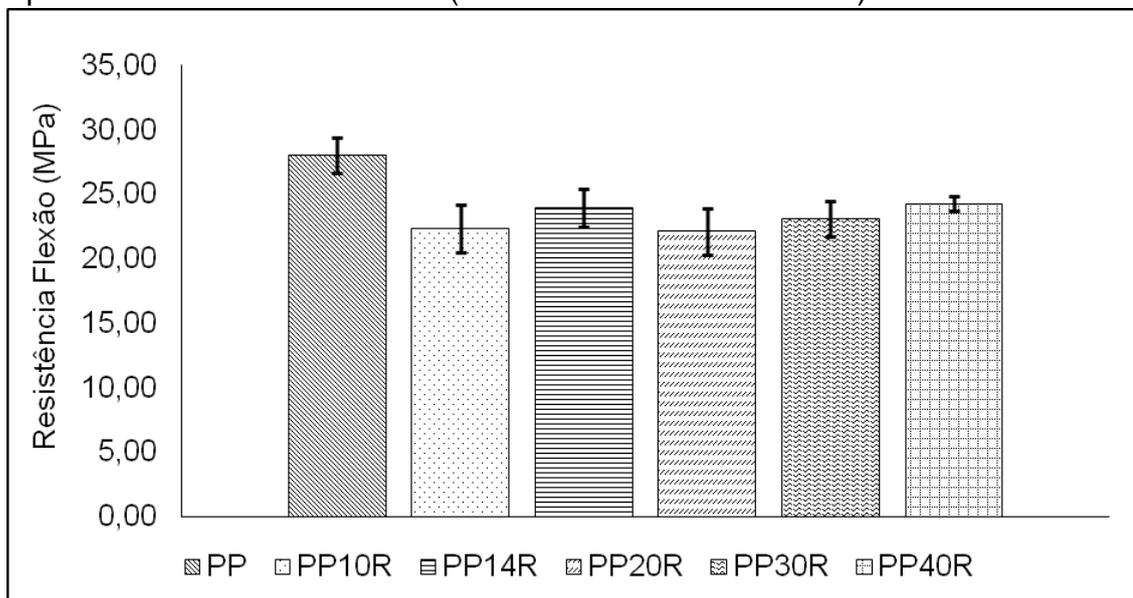


FIGURA 28: Resultados de resistência à flexão do PP reciclado e respectivos compósitos moldados com RLAP (abreviado como R no eixo x).



Pode ser observado, através da análise de variância, Tabela 8, que os compostos contendo 10%, 14%, 20%, 30% e 40% de resíduo de laminado termofixo de alta pressão (RLAP, abreviado como R na Tabela) são similares, ou seja, a presença do resíduo ocasionou redução na resistência à tração, mas a mesma se manteve similar, independente do percentual de carga, ou seja, o aumento do

percentual de resíduo termofixo não ocasionou maior decréscimo no valor de resistência à tração. O mesmo comportamento ocorreu nos resultados de resistência a flexão, Tabela 9, onde os compósitos com 10%, 14%, 20%, 30% e 40% de RLAP são similares. O não decréscimo nos valores de resistência à tração e à flexão com o aumento do percentual de carga é um resultado positivo, pois possibilita a utilização de um alto percentual de resíduo com o mesmo comportamento do compósito com 90% a 60% de matriz polimérica, porém este comportamento pode estar relacionado com a dispersão da carga na matriz polimérica, pois esperava-se obter o mesmo comportamento reportado por Chavooshi *et al*, 2013 e Islam *et al*, 2015, onde quanto maior o percentual de carga adicionado à matriz polimérica maior foi a redução obtida nas resistências à tração e à flexão.

No Apêndice B pode ser visualizadas as curvas tensão – deformação obtidas do ensaio de flexão dos compósitos estudados neste trabalho.

TABELA 8: Resultados de Resistência à tração e Análise estatística.

Material	Resultados de resistência à tração (MPa)						Média (MPa)	Desvio padrão	ANOVA p-valor	Tukey
PP	17,20	16,30	16,60	15,70	17,30	16,62	0,66	0,00710	a	
PP10R	13,00	12,70	12,40	13,40	12,10	12,72	0,51	0,00710	bc	
PP14R	12,40	13,70	13,80	12,80	13,80	13,30	0,66	0,00710	b	
PP20R	11,30	9,90	12,10	10,90	12,70	11,38	1,08	0,00710	cd	
PP30R	12,00	9,90	11,70	10,10	11,60	11,06	0,98	0,00710	d	
PP40R	11,90	11,20	11,40	11,30	12,10	11,58	0,39	0,00710	cd	

TABELA 9: Resultados de Resistência à Flexão e Análise estatística

Material	Resultados de resistência à flexão (MPa)						Média (MPa)	Desvio padrão	ANOVA p-valor	Tukey
PP	27,90	25,60	29,20	27,70	29,10	28,60	28,02	1,33	0,08905	a
PP10R	21,70	19,60	24,60	23,70	21,20	23,20	22,33	1,84	0,08905	b
PP14R	23,30	22,20	25,10	23,90	22,90	26,20	23,93	1,48	0,08905	b
PP20R	22,70	23,50	22,70	19,90	19,90	24,10	22,13	1,81	0,08905	b
PP30R	24,00	24,30	23,20	24,20	21,40	21,40	23,08	1,36	0,08905	b
PP40R	24,40	24,40	23,60	25,20	24,20	23,70	24,25	0,58	0,08950	b

6.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO.

O módulo de elasticidade em flexão (Figura 29) não sofreu alteração com a presença do resíduo termofixo de laminado de alta pressão (RLAP) até o percentual de 20%. Com a utilização de 30% de RLAP obteve-se um acréscimo de 39% no módulo de elasticidade e com 40% de RLAP, ocorreu um acréscimo de 51% no módulo em relação do PP reciclado. Porém, pela análise de variância, Tabela 10, os compósitos PP30R e PP40R são similares entre si, da mesma forma que os materiais PP, PP10R, PP14R e PP20R não se diferem. Assim como observado nas propriedades de resistência à tração e à flexão, a dispersão da carga na matriz polimérica pode estar interferindo no módulo de elasticidade dos materiais, pois a adição da carga deveria aumentar a rigidez dos compósitos a partir de 10% pelo fato do resíduo laminado de alta pressão conter celulose e resinas termofixas que possuem módulo de elasticidade maiores que a matriz de polipropileno como observado nos estudos a seguir além dos compósitos apresentarem aumento no grau de cristalinidade.

Cavalcante *et al*, 2012 relatou aumento no módulo de elasticidade na incorporação de resíduo de resina fenólica (10%, 15% e 20%) em matriz de PP. O mesmo comportamento foi observado por Chibani *et al*, 2016 no estudo da adição de 10%, 15% e 20% de resíduo de papelão em PP e por Barczewski *et al*, 2016 no módulo de elasticidade sob tração, onde obteve-se acréscimo de rigidez com o aumento do percentual de carga termofixa (5%, 10% e 20%) na matriz de PP.

Na adição de 30% e 60% de resíduo de madeira impregnado com uréia formol e resina melamina em matriz de ABS e Poliestireno, Sommerhuber *et al*, 2016 obtiveram aumento no módulo de elasticidade tanto em tração quanto em flexão, com o aumento do percentual de carga, assim como Islam *et al*, 2015 observaram resultados similares para os compósitos de matriz de PE reciclado com resíduo de madeira (20%, 25%, 30% e 35%).

FIGURA 29: Resultados do ensaio de Módulo de elasticidade em flexão.

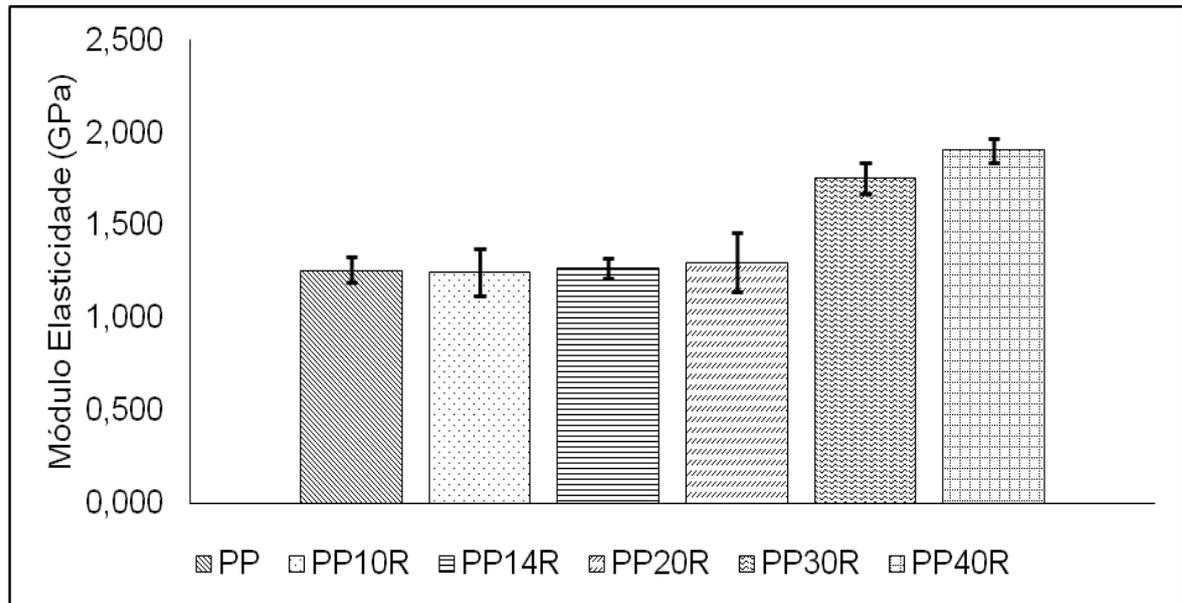


TABELA 10: Resultados do módulo de elasticidade em flexão e análise estatística

Material	Resultados do módulo de elasticidade em flexão (GPa)						Média (GPa)	Desvio padrão	ANOVA p-valor	Tukey
PP	1,334	1,306	1,252	1,216	1,292	1,146	1,258	0,069	0,0003	b
PP10R	1,473	1,137	1,251	1,304	1,140	1,173	1,246	0,129	0,0003	b
PP14R	1,243	1,298	1,223	1,314	1,324	1,199	1,267	0,052	0,0003	b
PP20R	1,390	1,408	1,216	1,151	1,123	1,509	1,300	0,158	0,0003	b
PP30R	1,821	1,793	1,744	1,827	1,737	1,599	1,754	0,085	0,0003	a
PP40R	1,818	1,979	1,840	1,960	1,930	1,903	1,905	0,065	0,0003	a

6.5.1 MÓDULO DE ELASTICIDADE EM FLEXÃO *versus* MÓDULO DE ELASTICIDADE EM TRAÇÃO

Realizando uma comparação entre os valores obtidos para o módulo de elasticidade solicitado tanto em flexão quanto em tração observa-se que o comportamento obtido no ensaio sob tração é o mesmo obtido no ensaio sob flexão, ou seja, os compósitos PP, PP10R, PP14R e PP20R são similares e os compósitos PP30R e PP40R apresentaram aumento de módulo quando comparado ao PP. Apesar do comportamento ter se mantido o mesmo independente da forma de solicitação mecânica, os valores obtidos no ensaio sob tração são bem maiores que os obtidos sob flexão, apresentando um aumento de 120% para o PP, 108% para o PP10R, 150% para o PP14R, 180% para o PP20R, 148% para o PP30R e 204%

para o PP40R. A comparação pode ser observada na Figura 30 e os resultados detalhados do módulo de elasticidade sob tração estão na Tabela 11.

FIGURA 30: Resultados módulo de elasticidade obtido sob flexão e sob tração.

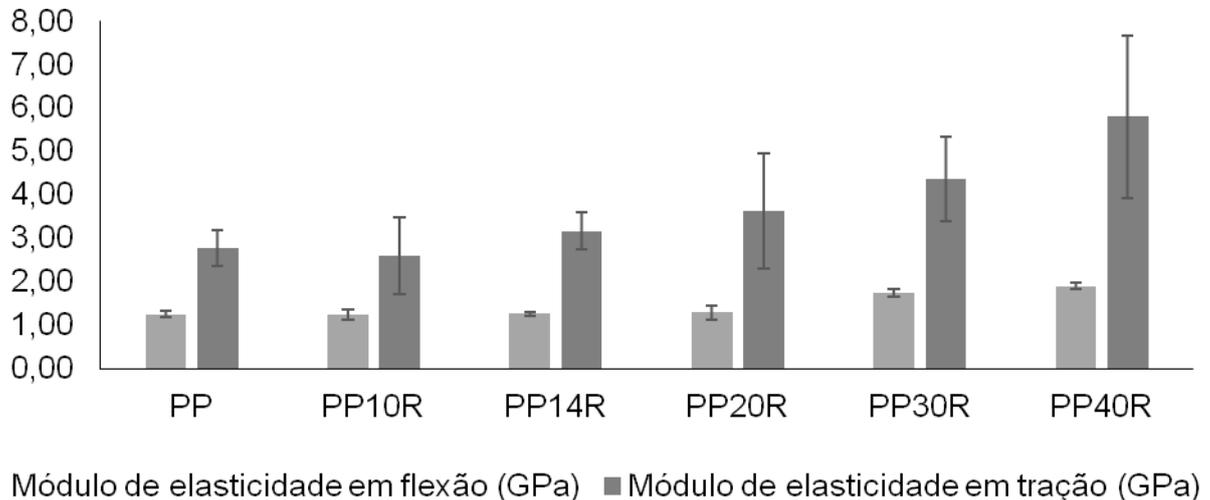


TABELA 11: Resultados do módulo de elasticidade em tração e análise estatística

Material	Resultados do módulo de elasticidade em tração (GPa)					Média (GPa)	Desvio padrão	ANOVA p-valor	Tukey
PP	2,506	2,395	2,591	3,497	2,894	2,777	0,443	0,00083	b
PP10R	2,465	2,084	2,231	4,204	2,220	2,641	0,885	0,00083	b
PP14R	2,839	3,155	3,792	2,707	3,380	3,175	0,435	0,00083	b
PP20R	3,505	3,353	5,906	2,602	2,801	3,633	1,324	0,00083	b
PP30R	5,238	3,469	5,533	3,537	4,038	4,363	0,965	0,00083	ab
PP40R	4,274	8,783	4,485	6,401	5,050	5,799	1,863	0,00083	a

6.6 ALONGAMENTO EM TRAÇÃO

O resultado de alongamento dos materiais com matriz reciclada (Figura 31) sofreu redução a partir da adição de 14% de resíduo (RLAP), pois, a presença da carga torna o material menos flexível, resultando na redução de 35,09% no alongamento dos compósitos PP14R e PP20R e 58,39% para os compósitos PP30R e PP40R em relação ao material PP sem carga de RLAP. O material PP14R apresentou a menor redução no alongamento, sendo que o alongamento reduziu com o aumento do percentual adicionado de carga, o que já se esperava devido ao impedimento que as partículas do resíduo ocasionam à movimentação das cadeias poliméricas. Resultado positivo foi obtido com o compósito PP10R, pois o mesmo se

manteve similar ao PP, Tabela 12, indicando que até a adição de 10% de carga o compósito não sofre alteração no alongamento. No estudo de aplicação de resíduo termofixo como carga para PP isotático (BARCZEWSKI *et al*, 2016) e no estudo realizado por Chibani *et al*, 2016, Sommerhuber *et al*, 2016 e Islam *et al*, 2015 os valores de alongamento também reduziram com a presença da carga.

FIGURA 31: Resultados de Alongamento do ensaio em tração.

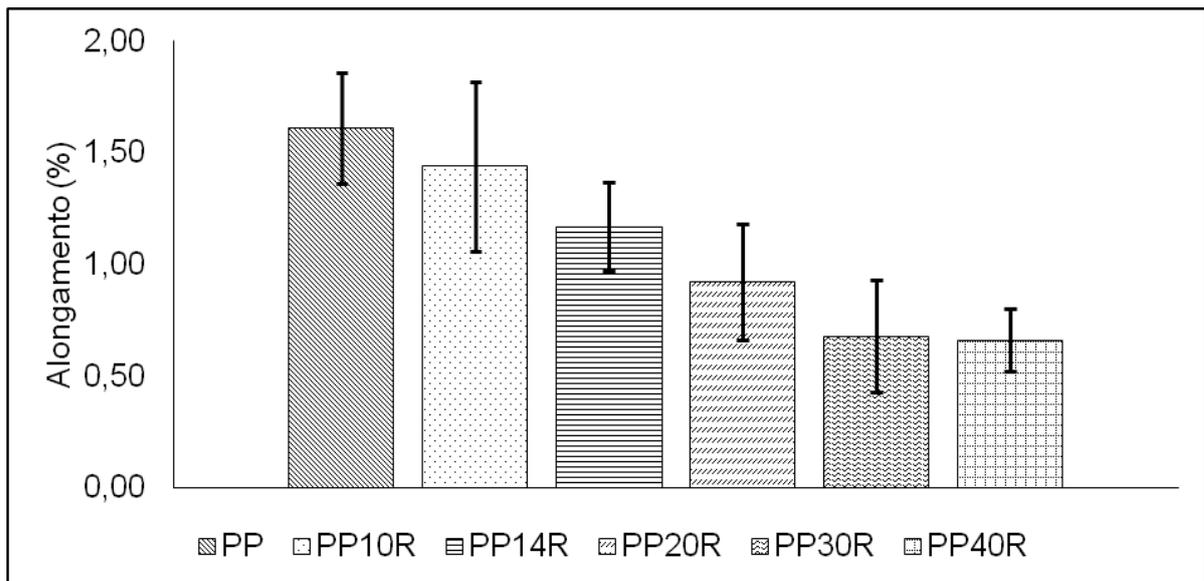


TABELA 12: Resultados de alongamento e análise estatística

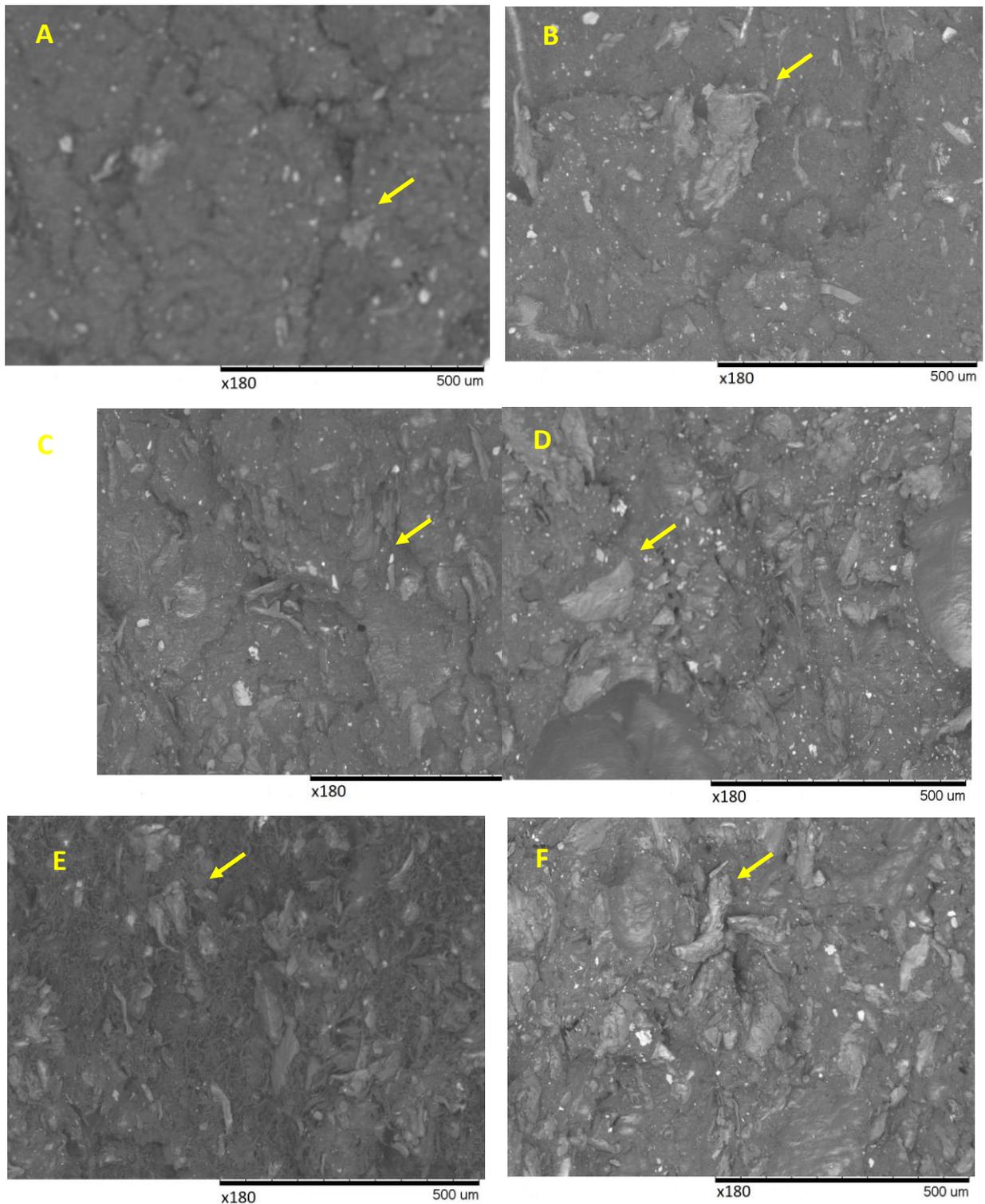
Material	Resultados alongamento (%)					Média (%)	Desvio padrão	ANOVA p-valor	Tukey
PP	1,84	1,32	1,81	1,37	1,72	1,61	0,25	0,36002	a
PP10R	1,62	1,32	1,17	2,01	1,06	1,44	0,38	0,36002	a
PP14R	1,01	1,21	1,49	1,02	1,10	1,17	0,20	0,36002	ab
PP20R	0,81	0,59	0,89	1,04	1,28	0,92	0,26	0,36002	bc
PP30R	0,96	0,42	0,77	0,42	0,83	0,68	0,25	0,36002	bc
PP40R	0,66	0,60	0,59	0,55	0,91	0,66	0,14	0,36002	c

6.7 ANÁLISE MORFOLÓGICA por MEV

Na imagem da Figura 32 (A) obtidas por MEV, após ensaios mecânicos de tração, podem ser observadas partículas dispersas na matriz polimérica de PP reciclado o que provavelmente são contaminações do processo de reciclagem. Nas imagens da Figura 32 (B-F) podem ser observadas, mais especificamente, as partículas dos resíduos (RLAP) que são compostos pelos termofixos de resina

fenólica e melamina. O formato irregular das partículas também é observado, assim como foi notado no trabalho de BARCZEWSKI *et al*, 2016. Na figura 32 B-F observa-se, ainda, que as partículas do resíduo laminado de alta pressão (RLAP) apresentam boa interface carga-matriz (PP reciclado), pois não existem vazios entre a matriz polimérica e as partículas da carga.

FIGURA 32: Imagens obtidas por MEV: A) PP, B) PP10R, C) PP14R, D) PP20R, E) PP30R e F) PP40R



6.8 RESISTÊNCIA AO IMPACTO – CHARPY

A presença do resíduo do tipo RLAP (abreviado como R, nas Figuras e Tabelas) no PP reciclado pode ter ocasionado um pequeno aumento na quantidade de energia absorvida pelos materiais PP10R, PP14R e PP20R. Porém, com a aplicação da análise estatística, os materiais PP sem resíduo até PP20R são similares em termos de absorção de energia de impacto, o que pode estar relacionado a dispersão da carga, pois a presença da carga na matriz polimérica deveria reduzir a ductilidade do material. A partir da utilização de 30% do RLAP pode ser observado, Figura 33, que o aumento do percentual de resíduo provocou diminuição na resistência ao impacto, ou seja, a maior quantidade de carga fragilizou o material, fato que também pode ser observado na análise estatística, Tabela 13.

Nos ensaios de impacto do tipo Izod reportado na literatura (Cavalcante *et al*, 2012) não foi observada alteração na resistência ao impacto ou na quantidade de energia absorvida com a adição de 10%, 15% e 20% de resíduo termofixo, já no estudo realizado por Islam *et al*, 2015 a resistência ao impacto reduziu com a presença da carga (20%, 25%, 30% e 35% de carga em PE reciclado), indicando aumento na fragilidade do material.

FIGURA 33: Resultados de resistência ao impacto Charpy.

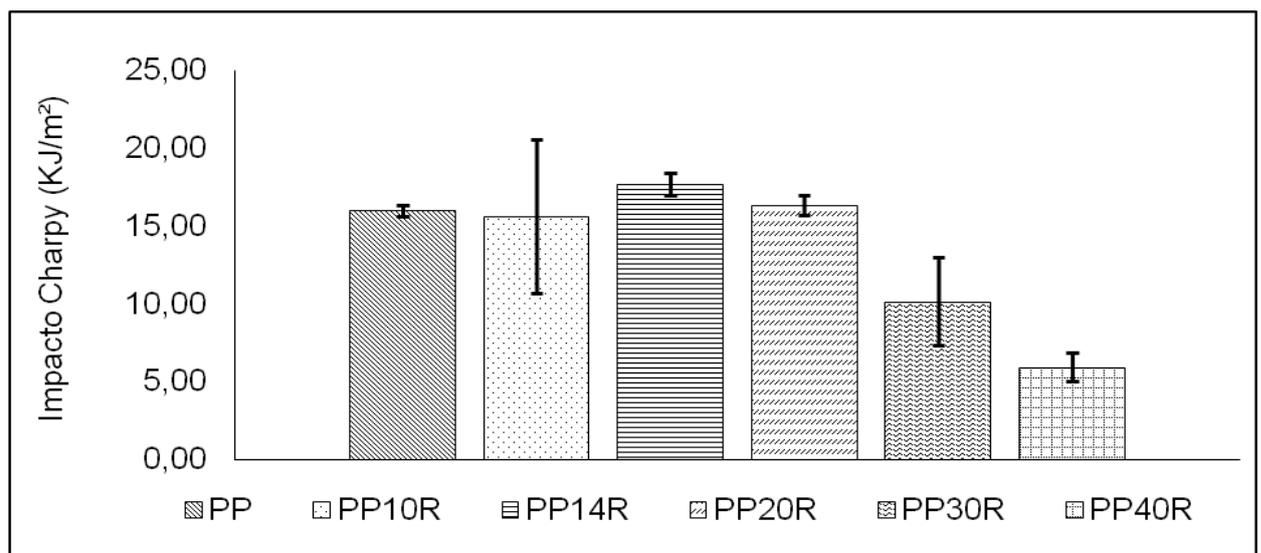


TABELA 13: Resultados do ensaio de Resistência ao impacto Charpy e Análise estatística

Material	Resultados de resistência ao impacto (KJ/m ²)						Média (KJ/m ²)	Desvio padrão	ANOVA p-valor	Tukey
PP	15,70	15,66	16,48	16,24	15,91	16,00	0,35	0,00114	a	
PP10R	19,94	19,59	8,32	17,40	12,97	15,65	4,95	0,00114	a	
PP14R	17,26	18,46	17,96	16,73	18,21	17,73	0,71	0,00114	a	
PP20R	15,28	16,72	16,34	16,96	16,56	16,37	0,65	0,00114	a	
PP30R	8,15	12,97	13,48	7,44	8,76	10,16	2,84	0,00114	b	
PP40R	4,78	5,72	5,75	6,15	7,29	5,94	0,91	0,00114	b	

6.9 TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO (VICAT) E TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT)

A adição do resíduo de laminado de alta pressão (RLAP ou R, Figuras 34 e 35) até o percentual de 30%, pouco interferiu nas propriedades térmicas do polipropileno reciclado sem RLAP.

A temperatura de amolecimento (VICAT), para ambos materiais ficou em torno de 59°C, e conforme a análise estatística (Tabela 14), não houve diferença significativa entre as amostras contendo 10 a 30% de resíduo do tipo RLAP adicionados à matriz de PP reciclado. Já a adição de 40% do RLAP resultou em um aumento de 6% na temperatura de amolecimento, pois o valor desta temperatura para o compósito PP40R foi de 64,8°C.

Comportamento similar ocorreu na temperatura de deflexão térmica (HDT), indicando que a adição do RLAP não provocou alteração na deflexão térmica em relação ao PP reciclado, pois a temperatura atingida ficou em torno de 56°C até a adição de 30% de RLAP, e o compósito PP40R apresentou um aumento na temperatura de deflexão térmica em torno de 13%. A análise estatística do ensaio HDT pode ser observada na Tabela 15.

Na literatura (THOMAS *et al.*, 2011) reportou comportamento semelhante em relação à utilização de resíduos de resina fenólica como carga em matriz termoplástica de poliestireno (PS), no caso a utilização desse tipo de resíduo provocou um aumento de 3% na temperatura de deflexão térmica.

Em outro trabalho da literatura (CAVALCANTE *et al.*, 2012) a temperatura de deflexão térmica apresentou aumento com a adição de 20% de resíduo de resina fenólica em matriz de PP, o que corrobora com os resultados obtidos neste trabalho.

FIGURA 34: Resultados do ensaio de Temperatura de amolecimento - VICAT

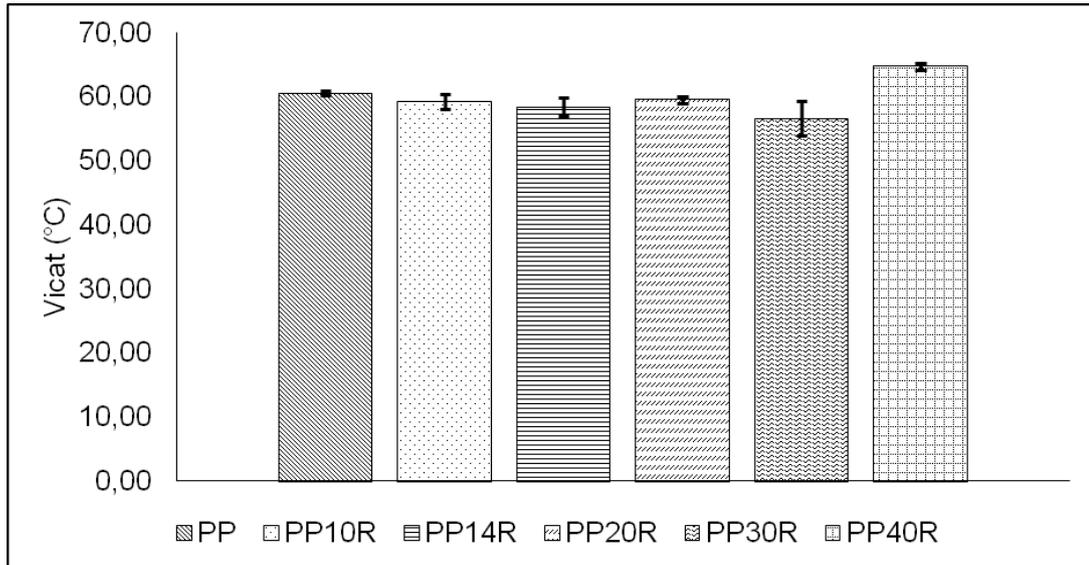


FIGURA 35: Resultados do ensaio de Temperatura de deflexão térmica – HDT

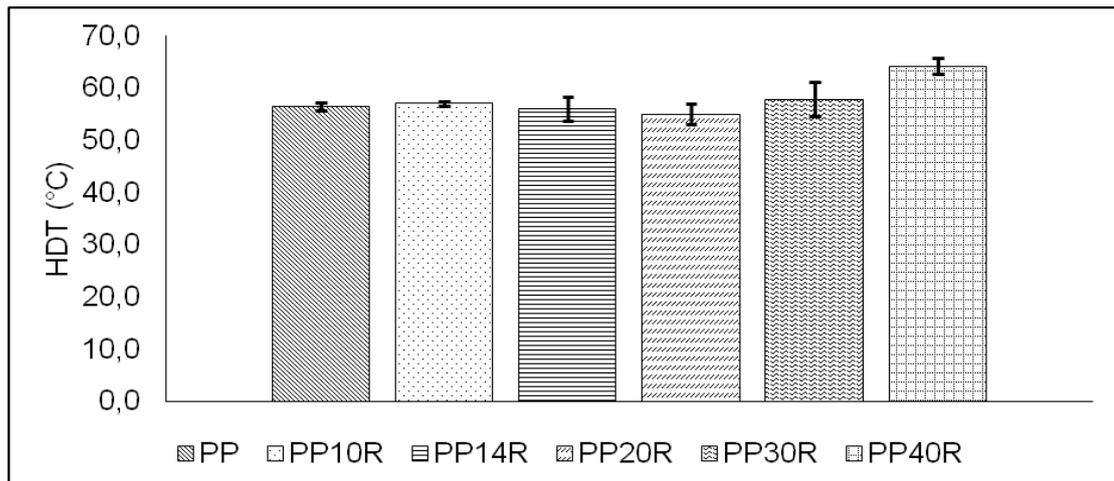


TABELA 14: Resultados dos ensaios VICAT e Análise estatística.

Material	Resultados da temperatura de amolecimento (°C)			Média (°C)	Desvio padrão	ANOVA p-valor	Tukey
	1	2	3				
PP	60,2	60,7	60,9	60,6	0,4	0,24252	b
PP10R	60,5	58,1	59,3	59,3	1,2	0,24252	bc
PP14R	59,9	58,4	57,1	58,5	1,4	0,24252	bc
PP20R	59,4	59,3	60,2	59,6	0,5	0,24252	bc
PP30R	55,9	59,6	54,3	56,6	2,7	0,24252	c
PP40R	64,4	64,7	65,3	64,8	0,5	0,24252	a

TABELA 15: Resultados dos ensaios HDT e Análise estatística.

Material	Resultados da temperatura de deflexão térmica (°C)			Média (°C)	Desvio padrão	ANOVA p-valor	Tukey
PP	56,3	57,3	55,9	56,5	0,7	0,07733	b
PP10R	57,0	56,7	57,5	57,1	0,4	0,07733	b
PP14R	58,6	55,4	54,1	56,0	2,3	0,07733	b
PP20R	56,1	56,3	52,9	55,1	1,9	0,07733	b
PP30R	60,3	59,2	54,3	57,9	3,2	0,07733	b
PP40R	66,0	63,0	63,9	64,3	1,5	0,07733	a

6.10 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA – DMTA

Nas Figura 36 e 37 e Tabela 16 pode ser observado que a presença do resíduo (RLAP) na matriz de PP reciclado provocou uma melhora no módulo de armazenamento (MPa) que aumentou conforme o percentual de RLAP adicionado, isto porque provavelmente a carga restringiu a movimentação das cadeias poliméricas com o aumento da temperatura (KUMAR *et al*, 2016). Os materiais PP10R, PP14R e PP20R obtiveram um comportamento dinâmico mecânico similar, porém, com maior módulo de armazenamento em relação do material PP sem adição de resíduo. O material PP30R apresentou um comportamento intermediário entre os três materiais citados anteriormente e o material PP40R, apresentou o maior valor em relação ao módulo de armazenamento (E').

As curvas obtidas por DMTA de cada compósito estão relacionados no apêndice C.

Nos estudos realizados por Kumar *et al*, 2016 e Biswal *et al*, 2015, onde foram avaliadas a adição de resíduos eletrônicos contendo resinas termofixas em matriz de PP, sendo os percentuais estudados de carga respectivamente por cada autor de 5%, 10%, 20%, 25% e 10%, 15%, 20%, os autores observaram melhoria no comportamento térmico dinâmico-mecânico com a presença da carga, assim como observado nos resultados obtidos para os compósitos PP10R, PP14R, PP20R, PP30R e PP40R desenvolvidos neste trabalho.

FIGURA 36: Resultado da análise térmica dinâmico-mecânica: Módulo de armazenamento (E').

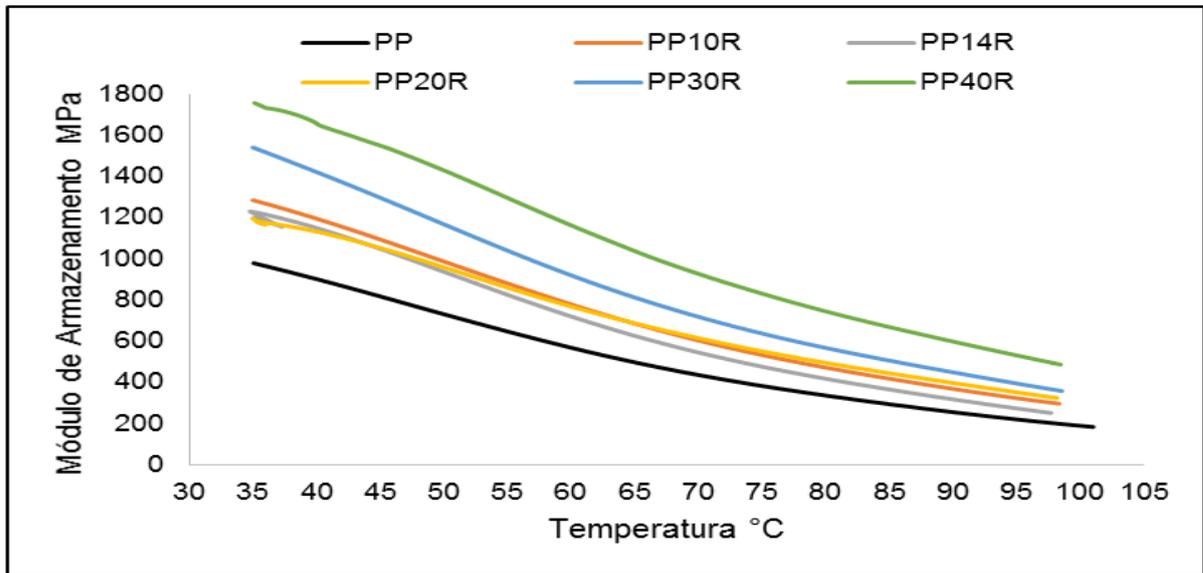


FIGURA 37: Resultado da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) – Log do Módulo de armazenamento (E').

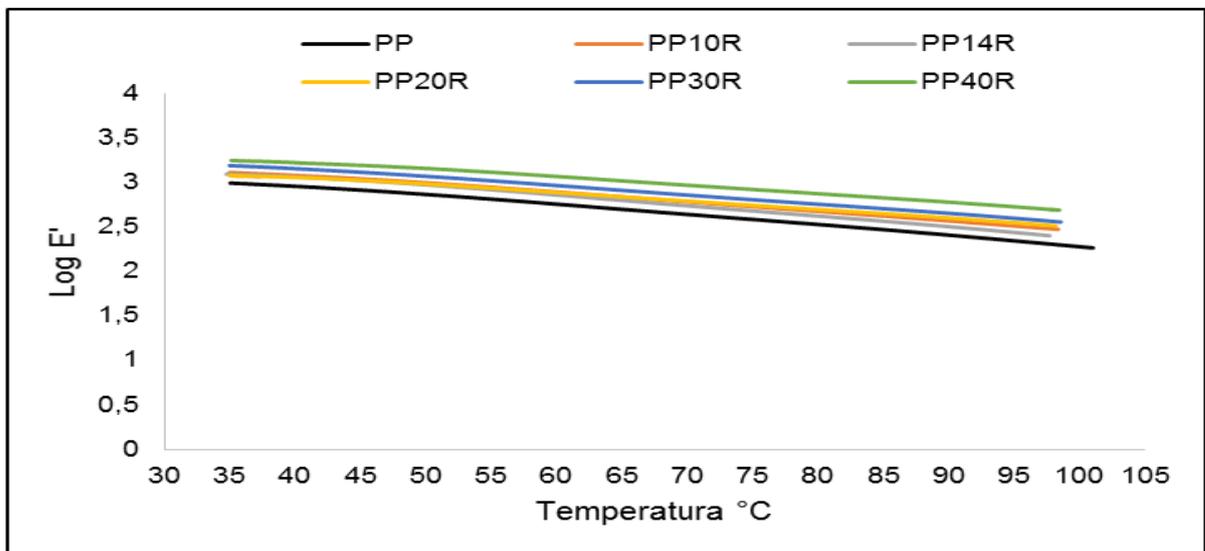
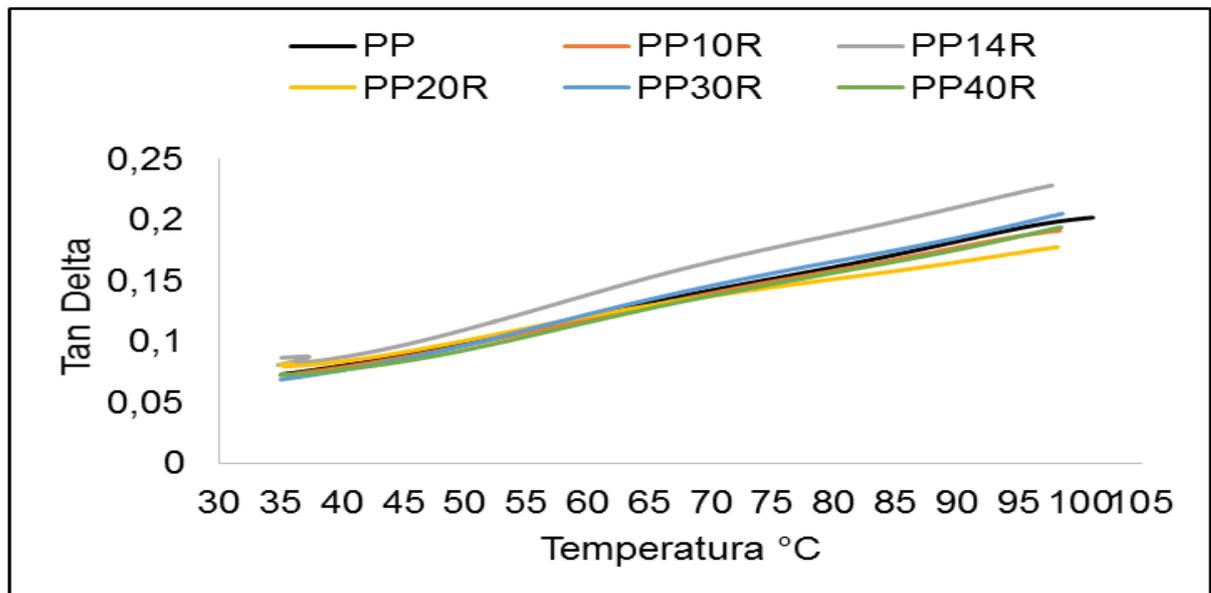


TABELA 16: Módulo de armazenamento (E'): 35°C | 65°C | 95°C

Material	E' à 35°C	E' à 65°C	E' à 95°C
PP	978	497	220
PP10R	1284	684	333
PP14R	1200	625	273
PP20R	1195	685	351
PP30R	1594	811	394
PP40R	1756	1036	530

A tangente de perda, como comentado anteriormente, é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento. Quanto maior é o valor para esta relação significa que grande parte da energia que foi necessária para deformar o material foi perdida. Desta forma, pode-se concluir que o compósito PP14R é o que mais dissipou energia durante o ensaio, o que pode estar relacionado a imperfeições presentes no mesmo, Figura 38.

FIGURA 38: Resultado da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) – Tan delta

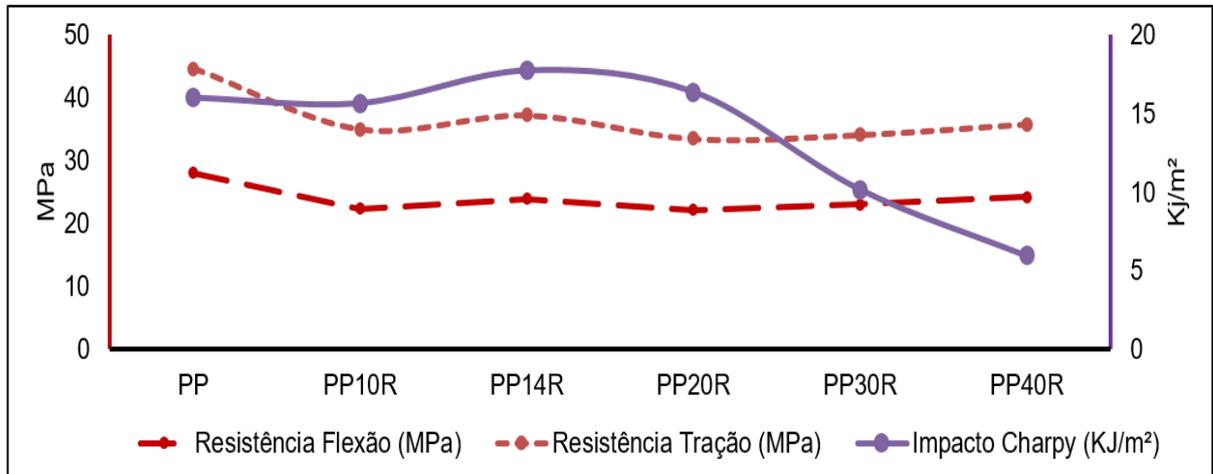


6.11 COMPILAÇÃO DOS RESULTADOS

Para auxiliar na interpretação dos resultados as Figuras 39, 40 e 41, demonstram de uma forma geral os resultados obtidos pelos compósitos PP10R, PP14R, PP20R, PP30R e PP40R e pelo PP reciclado.

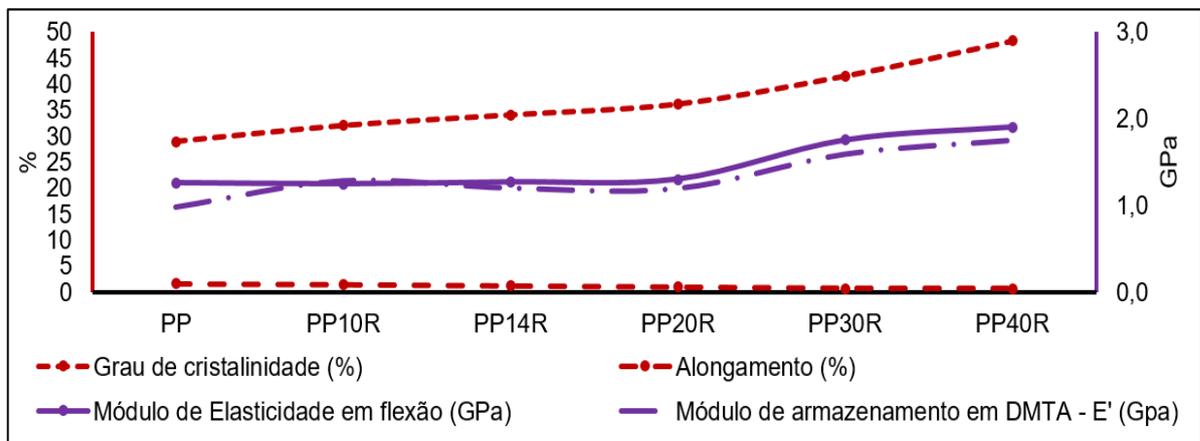
As resistências à tração e flexão (Figura 39) reduziram com a adição do RLAP ao PP reciclado, porém, os compósitos obtidos mantiveram tais propriedades mecânicas similares. A resistência ao impacto (Figura 39) apresentou resultado inverso ao módulo de elasticidade apresentado na Figura 40, de modo que os compósitos mais rígidos se apresentam mais frágeis no impacto.

FIGURA 39: Resultado geral: resistência à Tração, resistência à Flexão e resistência ao impacto Charpy.



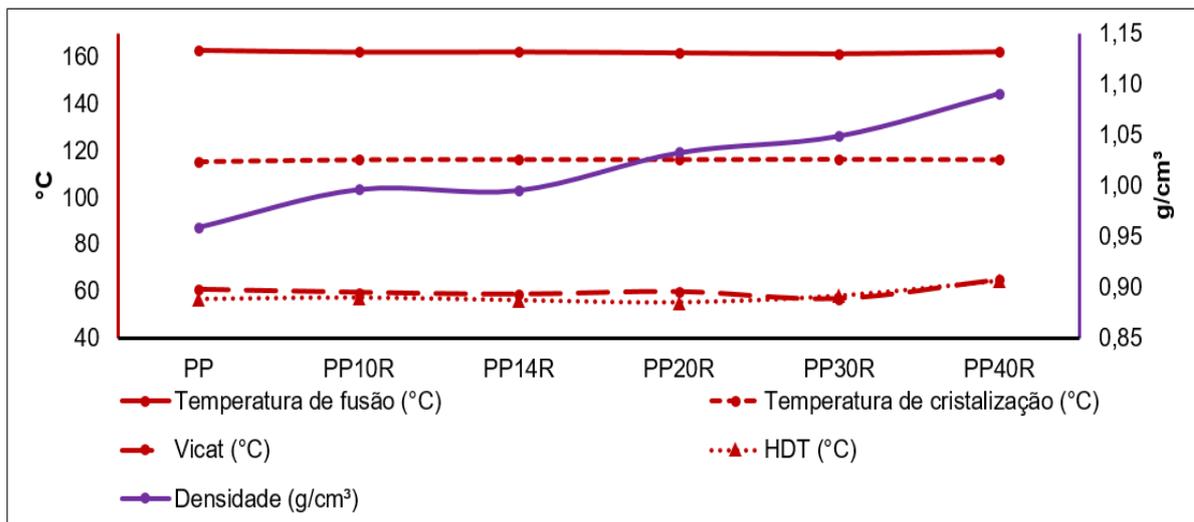
O grau de cristalinidade (Figura 40) aumentou com o aumento do percentual de carga adicionado ao PP reciclado, e ocorreu o aumento da rigidez a partir de 30% de RLAP (abreviado como R). O alongamento (Figura 40) reduziu a medida que a quantidade de RLAP aumentou, pois, quanto maior a presença da carga na matriz polimérica mais difícil a movimentação da mesma. O módulo de armazenamento e o módulo de flexão (Figura 40) apresentam comportamento similar, de modo que os melhores resultados foram obtidos pelos compósitos PP30R e PP40R.

FIGURA 40: Resultado geral: Módulo de elasticidade em flexão, Módulo de armazenamento em DMTA, Alongamento e Grau de cristalinidade.



As temperaturas de fusão e de cristalização não sofreram alterações com a adição da carga (Figura 41). Os resultados obtidos nos ensaios de resistência à temperatura (HDT e VICAT – Figura 41) apresentaram valores similares, onde não ocorreu alteração até a adição de 30% de carga (RLAP, abreviado como R), e com 40% de RLAP (ou R) obteve-se resultado superior. Com a adição de uma carga (RLAP) com densidade (Figura 41) maior que o polipropileno (PP) os compósitos apresentaram maiores valores de densidade, conforme o aumento da quantidade de RLAP adicionada.

FIGURA 41: Resultado geral: Temperatura de fusão, Temperatura de cristalização, HDT, VICAT e Densidade.



Os compósitos apresentaram uma boa interface fibra-matriz e aumentaram o grau de cristalinidade do polipropileno reciclado, por estas duas características esperava-se que a maioria dos resultados até 20% de RLAP fossem diferentes dos obtidos principalmente para rigidez que deveria aumentar com o aumento do % de RLAP, e diante dos comportamentos apresentados pelos compósitos chegou-se a conclusão que a dispersão a carga pode estar interferindo nos resultados de resistência mecânica.

7 CONCLUSÕES

A adição do resíduo contendo termofixo (RLAP) foi mais efetiva quando o percentual adicionado foi de 40% de RLAP, pois ocorreram acréscimos na rigidez, no módulo de armazenamento, na temperatura de amolecimento e na temperatura de deflexão térmica do PP reciclado. A adição de 40% de RLAP na matriz polimérica, porém, ocasionou o maior aumento de densidade em relação aos demais compósitos e também a menor tenacidade, o que condiz com os resultados e comportamento observado no módulo de elasticidade, onde até a adição de 20% não se obteve aumento e nem redução da rigidez, e a partir de 30% de RLAP a rigidez aumentou. Esse comportamento foi similar ao observado na resistência ao impacto até 20% de RLAP e o inverso a partir de 30%, ou seja, os compósitos PP30R e PP40R são mais rígidos, porém, mais frágeis em resistência ao impacto.

As propriedades de temperatura de amolecimento e temperatura de deflexão térmica dos compósitos se mantiveram similares ao PP reciclado sem a presença de carga até a adição de 30% do RLAP. Tais resultados são positivos pelo fato de possibilitar a utilização em aplicações onde, atualmente, se utiliza o PP reciclado sem carga.

As características térmicas de temperatura de fusão e de cristalização dos compósitos não sofreram alterações em relação ao PP reciclado, indicando que os compósitos poderão ser processados sem grandes alterações de propriedades térmicas em relação ao PP reciclado. A carga de RLAP atuou como agente nucleante e aumentou o grau de cristalinidade do polipropileno reciclado. O comportamento dinâmico-mecânico melhorou com a presença deste tipo de carga.

Os compósitos apresentaram resultados inferiores de resistência à tração e flexão em relação ao PP reciclado sem carga. Porém, considerando os compósitos desenvolvidos com diversas porcentagens de RLAP, os resultados de resistência à tração e flexão ficaram similares, resultado também positivo, pois pode-se ter um compósito com a adição de até 40% de RLAP, aproveitando maior quantidade deste tipo de resíduo.

A interface carga e matriz polimérica foi avaliada como boa, pois não foram encontrados vazios entre as mesmas, indicando transferência de tensão da matriz polimérica para a carga. Acredita-se que a dispersão pode ser melhorada com a utilização de um percentual maior de óleo de soja epoxidado, pois a quantidade

utilizada pode não ter sido suficiente para melhor auxiliar no processo de extrusão. Provavelmente, uma melhoria na dispersão das carga de RLAP poderia proporcionar resultados melhores que os obtidos neste trabalho.

De modo geral conclui-se que o resíduo laminado de alta pressão (RLAP) pode ser utilizado como carga em matriz polimérica gerando compósitos com diferentes propriedades. Assim, as aplicações dos compósitos obtidos deverão ser direcionadas conforme o tipo de peça, componente e propriedades mecânicas e térmicas requeridas em cada caso. Como exemplos de possíveis aplicações para os compósitos desenvolvidos pode-se citar: caixas de supermercado, cadeiras, *pallets*, peças de revestimento interno de veículo entre outros.

PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a interferência da carga de RLAP no fluxo do compósito durante o processamento.
- Avaliar a perda de massa dos compósitos por termogravimetria.
- Avaliar a interferência do tamanho das partículas de RLAP nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos.
- Estudar outras porcentagens de óleo epoxidado (OSE) e avaliar de forma mais aprofundada o efeito da utilização do óleo de soja epoxidado.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. Perfil 2015. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015_ok.pdf> Acesso em 23 de julho de 2016

ABIPLAST. Perfil 2016. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2017/Perfil_2016_Abiplast_web.pdf> Acesso em 23 de outubro de 2016

ABRELPE. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2015. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2016.pdf>> Acesso em 23 de outubro de 2017.

BARBOSA, E. C., PINHEIRO, B. C. A., LIMA, S. C. S., SILVA, C. H. O., NASCIMENTO, M., GONÇALVEZ, L. C., Avaliação de um sistema de medição via índice R&R pelo método da Análise de Variância. Sigmae, Alfenas, v. 3, n. 2, p. 47-54, 2014.

BARCZEWSKI, M., MATYKIEWICZ, D., ANDRZEJEJEWSKI, J., SKÓRCZEWSKA, K. Application of waste bulk moulded composite (BMC) as a filler for isotactic polypropylene composites. Journal of Advanced Research, Poznan, n. 7, p. 373-380, 2016.

BERTOLDI, E., Análise de ensaio ao impacto em corpo de prova. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA, 24, São Paulo, 2016. Anais Editora Blusher, 2016. p. 760-776

BISWAL, M., JADA, N., MOHANTY, S., NAYAK, S.K., Recovery and utilization of non-metallic fraction from waste printed circuit boards in polypropylene composites. Plastics, Rubber and Composites - Macromolecular Engineering, Bhubaneswar, v. 44, p. 314-321, 2015.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução. 7ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2008. 663 p.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos polímeros, 3ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2010. 261 p.

CANEVAROLO, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros, 1ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CASTRO, D.O., FROLLINI, E., RUVOLO-FILHO, A., DUFRESNE, A. “ Green polyethylene” and curauá cellulose nanocrystal based nanocomposites: Effect of vegetable oils as coupling agente and processing technique, Journal of Polymer Science, Pat B: Polymer Physics, v. 53, p. 1010-1019, 2015

CAVALCANTE, A. P., CANTO, L. B. Uso de resíduo industrial a base de resina fenólica como carga para o polipropileno. Polímeros, São Carlos, v. 22, n. 3, p. 245-252, 2012.

CHAVOOSHI, A., MADHOUSHI, M., Mechanical and physical properties of aluminum powder/ MDF dust/ polypropylene composites. Construction and Building Materials, Gorgan, v. 44, p. 214 – 220, 2013.

CHAVOOSHI, A., MADHOUSHI, M., NAVI, M., ABARESHI, M. Y., MDF dust/PP composites reinforced with nanoclay: Morphology, long-term physical properties and withdrawal strength of fasteners in dry and saturated conditions. Construction and Building Materials, Gorgan, v. 52, p. 324 – 330, 2014.

CHESTEE, S.S., PODDAR, P., SHEEL, T.K., RASHID, M.M., KHAN. R.A., CHOWDHURY, A.M.S., Short jute fiber reinforced polypropylene composites: effect os nonhalogenated fire retardants. Advances in Chemisty, Dhaka, v. 2017, 2017

CHIBANI, N., DJIDJELLE, H., DUFRESNE, A., BOUKERROU, A., NEDJMA, S., Study of effect of corrugated cardboard in properties of polypropylene composites:

Study of mechanical properties, thermal behavior, and morphological properties. Journal of vinyl & additive technology, Bejaia, v. 22, p. 231 – 238, 2016.

COLUCCI, G., SIMON, H., RONCATO, D., MARTORANA, B., BADINI, C., Effect of recycling on polypropylene composites reinforced with glass fibres. Journal of Thermoplastic Composite Materials, Torino, v. 30, p. 707-723, 2015

COSTA, H. M., RAMOS, V. D., ANDRADE, M. C., NUNES, P. S. R. Q., Thermal analysis and mechanical properties of high-density polyethylene (HDPE) scraps. Polímeros, São Carlos, v. 26, p. 75-81, 2016

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I, MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores, Porto Alegre: Editora EDIPUCRS, 2007.

DE SOUSA, JOSE A.; CANTO, LEONARDO B.; Propriedades de engenharia dos termoplásticos – Curso Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. São Carlos, 2012.

ETAANI, A., PATHER, S., FENG, Z., WANG, H. The study of fibre/matrix bond strength in short hemp polypropylene composites from dynamic mechanical analysis. Composites: Part B, Queensland, v.62, p. 19 – 28, Jun 2014

FORMILINE. Comparativo: Alta Pressão x Baixa Pressão. Disponível em: < http://www.formica.com.br/pro_comparativo.htm> Acesso em: 25 de julho de 2017.

GARCIA-MARTINEZ, J.M., COLLAR, E.P. Flexural behavior of PP/mica composites interfacial modified by a p-phenylen-bis-maleamic acid grafted atactic polypropylene modifier obtained from industrial wastes, Journal of Applied Polymer Science, p. 1-12, 2015

GU, F.,GUO, J., ZHANG, W., SUMMERS, P., HALL, P., From waste plastics to industrial raw materials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling

practice based on a real-world case study. Science of the Total Environment, Ningbo, v. 601-602, p. 1192-1207, 2017.

HAMAD, K., KASEEM, M., DERI, F., Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. Polymer Degradation and Stability, Gyeongsan, v.98, p. 2801 – 2812, 2013

HE, M., ZHOU, J., ZHANG, H., LUO, Z., YAO, J. Microcrystalline cellulose as reactive reinforcing fillers for epoxidized soybean oil polymer composites. Journal of Applied Polymer Science, p. 1-8, 2015

HOEDL, H. K., U. S. Patent 5 075 057, 1991; Manufacture of molded composite products from scrap plastics.

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 75-1: Plastics – Determination of temperature of deflection under load – Part 1: General test method. Suíça, 2013

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 75-2: Plastics – Determination of temperature of deflection under load – Part 2: Plastics and ebonite. Suíça, 2013

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 75-3: Plastics – Determination of temperature of deflection under load – Part 3: High-strength thermosetting laminates and long-fibre-reinforced plastics. Suíça, 2004

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 178: Plastics – Determination of flexural properties. Suíça, 2010

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 179-1: Plastics – Determination of Charpy impact properties – Part 1: Non-instrumented impact test. Suíça, 2010

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 179-2: Plastics – Determination of Charpy impact properties – Part 2: Instrumented impact test. Suíça, 1997

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 306: Plastics – Thermoplastic materials - Determination of Vicat softening temperature (VST). Suíça, 2013

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 527-1: Plastics – Determination of tensile properties – Part 1: General principles. Suíça, 2012

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 527-4: Plastics – Determination of tensile properties – Part 4: Test conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforced plastic composites. Suíça, 1997.

INTERNATIONAL STANDARD. ISO 1183-1: Methods for determining the density of non-cellular plastics – Part 1: Immersion method, liquid pyknometer method and titration method. Suíça, 2012.

IPEA. Texto para discussão 2268: A organização coletiva de catadores de material reciclável no Brasil: Dilemas e Potencialidades sob a ótica da economia solidária. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/TDs/td_2268.pdf> Acesso em 18 de fevereiro de 2017.

ISLAM, M. N., ISLAM, M. S., Characterization of chemically modified sawdust-reinforced recycled polyethylene composites. Journal of Thermoplastic Composites Materials., Dhaka, v. 28, p.1135 – 1153, 2015.

IYER, K. A., LACHANSKI, J., TORKELESON, J. M., Green polypropylene/waste paper composites with superior modulus and crystallization behavior: Optimizing specific energy in solid-state shear pulverization for filler size reduction and dispersion. Composites: Part A., Evanston, v. 83, p.47 – 55, 2016.

LARANDI, N. P., CIOFFI, M. O. H., ORGANAGHI JR, H., Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of polymeric composite materials. Scientia Cum Industria., Caxias do Sul, v. 4, n.13, p. 48-60, 2016.

LEMOS, A.L., PRESTES PIRES, P. G., ALBUQUERQUE, M. L.; BOTARO, V. R.; PAIVA, J.M.F., DOMINGUES JUNIOR, N. S., Biocomposites reinforced with natural fibers:thermal, morphological and mechanical characterization. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 22, n. 2, 2017.

LIU, W., XIE, T., QIU, R. Bamboo fibers grafted with soybean-oil-based monomer for its unsaturated polyester composites. Cellulose, v.23, p. 2501-2513, 2016

KUMAR, A., CHOUDHARY, V., KHANNA, R., TRIPATHI, S. N., IKRAM-UL-HAQ, M., SAHAJWALLA, V., Structural, thermal, morphological and dynamic mechanical characteristics of waste-reinforced polypropylene composites: A novel approach for recycling electronic waste. Journal of Applied Polymer Science., New Delhi, v. 133, p.01 – 11, 2016.

MATIELLI, G. G. R.; PAIVA, J. M. F.; BRAGA DO CARMO, J.; BOTARO, V. R. Recycling of carbon fibers inserted in composite of DGEBA epoxy matrix by thermal degradation. Polymer Degradation and Stability, v. 109, p. 50-58, 2014.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos> > Acesso em: 28 de março de 2015.

MAO, D., CHAUDHARY, B. I., SUN, B, SHEN, C. Y., YUAN, D.M., DAI, G.C., LI, B., GOGEN, J.M. Absorption and migration of bio-based epoxidized oil and its mixtures with tri(2-ethylhexyl) trimellitate in poly(vinylchloride), p. 1-6, 2015

MIAO, S., LIU, K., WANG, P., SU, Z., ZHANG, S., Preparation and characterization of epoxidized soybean oil-based paper composite as potencial water-resistant materials. Journal of Applied Polymer Science, p. 01-12, 2015.

NAJAFI, S. K. Use of recycled plastics in wood plastic composites: A review. Waste Management., Iran, v. 33, p.1898 – 1905, Jun. 2013

NASCIMENTO, S. A. M., LEAL, L. R. B., PURIFICAÇÃO, C. G. C., A utilização da análise de variância (ANOVA) na distribuição de aquíferos sedimentares na região do recôncavo norte, estado da Bahia. Água subterrâneas, Iran, v. 30, n. 3, p. 411 – 426, 2016.

NETO, F. L., PARDINI, L. C., Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. 1ª edição. São Paulo: Editora Blucher, 2006. 336 p.

NUNES, A. O. Carbon fiber reinforced composites: recovery of carbon fiber by steam-thermolysis, optimization of the process. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos e Ambiental. Institut National Polytechnique de Toulouse/ Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, INP/EMAC, França, 2015.

PICKERING, S. J. Recycling technologies for thermoset composite materials – current status. Composites: Parte A, Nottingham, v. 37, p. 1206 – 1215, 2006.

POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS. Terceira edição. Disponível em: < file:///C:/Users/Admin/Downloads/politica_residuos_solidos_3ed.pdf> Acesso em 27 de dezembro de 2016.

RABELLO, M. S. Aditivação de polímeros, 1ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RAJKUMAR, S., TJONG, J., NAYAK, S.S., SAIN, M., Wetting behavior of soy-based resin and unsaturated polyester on surface-modified sisal fiber mat. Journal of Reinforced Plastics e Composites, v. 34, p.807-818, 2015

RANGANATHAN, N., OKSMAN, K., NAYAK, S. K., SAIN, M., Impact toughness, viscoelastic behavior, and morphology of polypropylene-jute-viscose hybrid composites. Journal of Applied Polymer Science, 133, 42981, 2016

RYBICKA, J, TIWARI, A., LEEKE, G. A., Technology readiness level assessment of composites recycling technologies. Journal of cleaner production, Birmingham, v. 112 p. 1001 – 1012, 2016

ROSÁRIO, F., PACHEKOSKI, W. M., SILVEIRA, A. P. J., SANTOS, S. F., HOLMER, S., CASARIN, S. A., Resíduos de sisal como reforço em compósitos de polipropileno virgem e reciclado. Polímeros, São Carlos, v. 21, n. 2, - 90-97, 2011

ROSU, D., BORDIRLAU, R., TEACA, C.A., ROSU, L., Epoxy and succinic anhydride functionalized soybean oil for wood protection against UV light action. Journal of cleaner production, v. 112, p. 1175-1183, 2016

SABA, N., JAWAID, M., ALOTHMAN, O. Y., PARIDAH, M. T., A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. Construction and building materials. Selangor, v.106, p. 149-159, 2016

SANTOS, L. P., TROMBETTA, E., FLORES-SAHAGUN, T. S., SATYANARAYANA, K., Effect of domestic compatibilizer on the performance os polypropylene-sawdust composites. Journal of Composite Materials. v. 50, p. 1353-1365, 2016.

SINGH, N., HUI, D., SINGH, R., AHUJA, I., FEO, L., FRATERNALI, F., Recycling os plastic solid waste: A state of art review and future applications. Composites part B, Ludhiana, V. 115 p. 409 – 422, 2017 .

SOMMERHUBER, P. F., WANG, T., KRAUSE, A., Wood-plastic composites as potential applications of recycled plastics of electronic waste and recycled particleboard. Journal of cleaner production, Hamburg, p. 176 – 185, 2016.

SPADETTI, C., FILHO, E.A.S., SENA, G.L., MELO, C. V. P., Thermal and mechanical properties of post-consumer polypropylene composites reinforced with cellulose fibers. Polímeros, Vitória, v. 27, p. 84-90, 2017

STRAPASSON, R. Valorização do polipropileno através de sua mistura e reciclagem. 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SUN, B., CHAUDHARY, B. I., SHEN, C.Y., MAO, D., YUAN, D.M., DAI, G. C., LI, B., COGEN, J.M. Thermal stability of epoxidized soybean oil and its absorption and

migration in poly(vinylchloride). Polymer Engineering and Science, p. 1645-1646, 2013

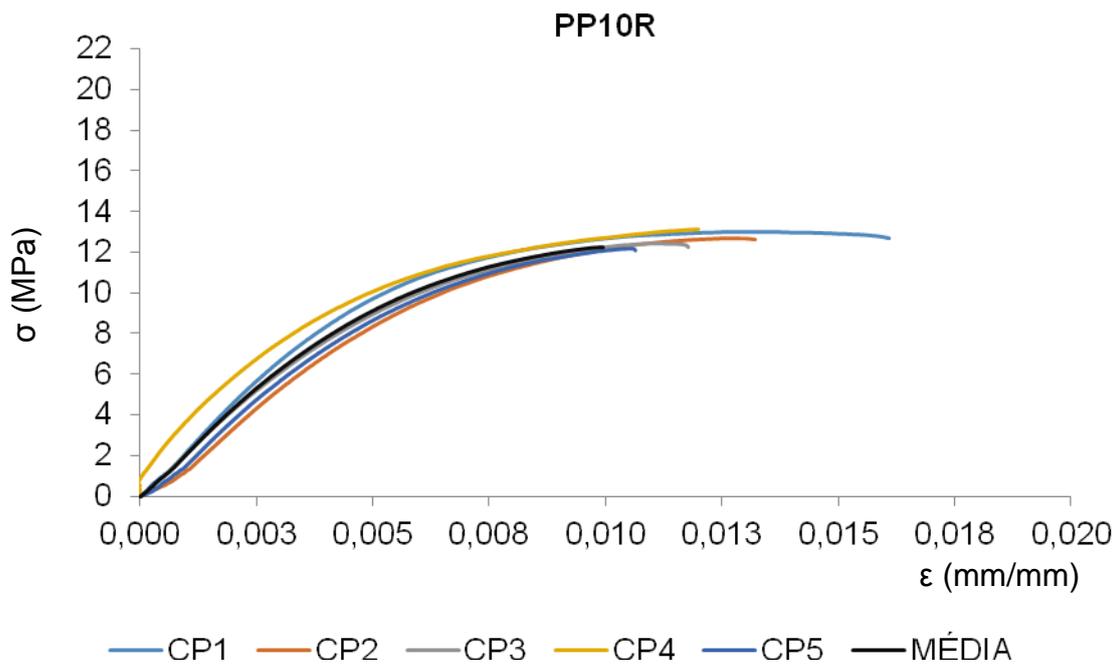
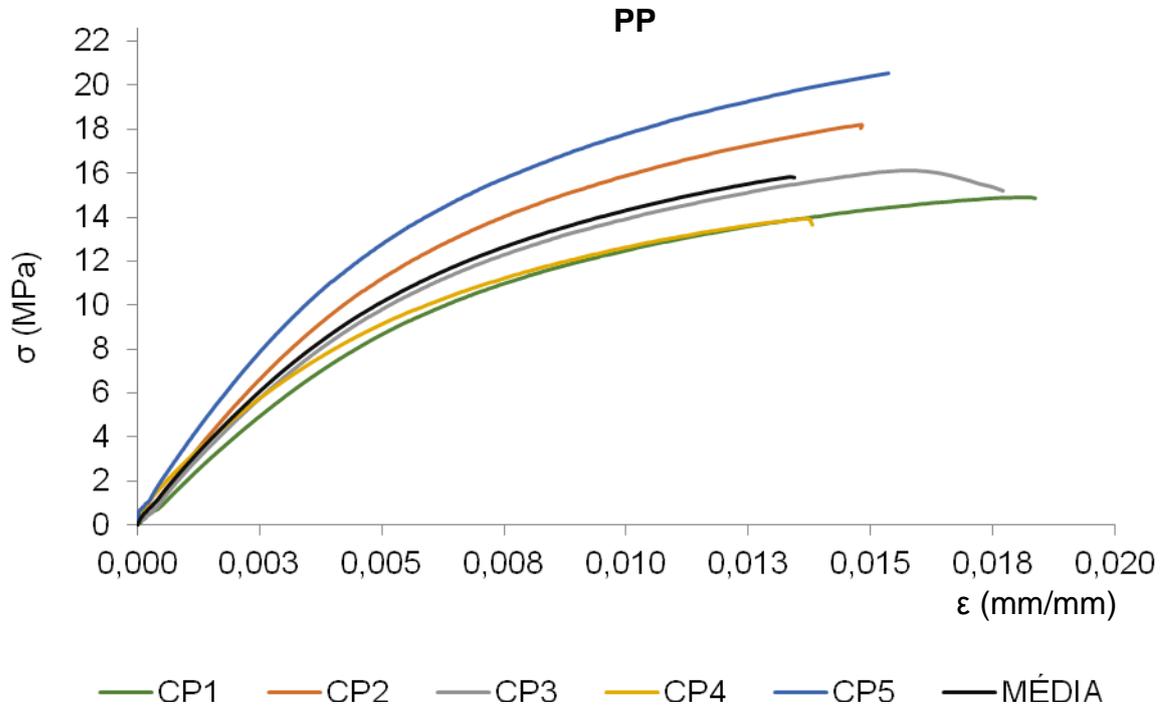
THOMAS, R., VIJAYAN, P., THOMAS, S. Recycling of thermosetting polymers: Their blends and composites. Recent Developments in Polymer Recycling., Kerala, p. 121 – 153, 2011.

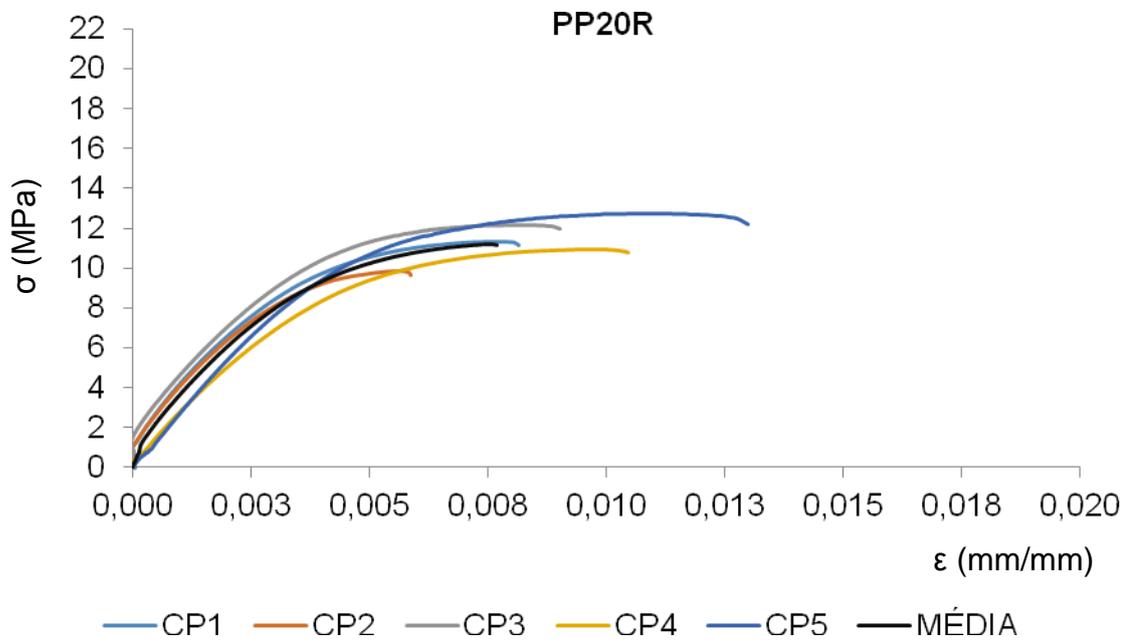
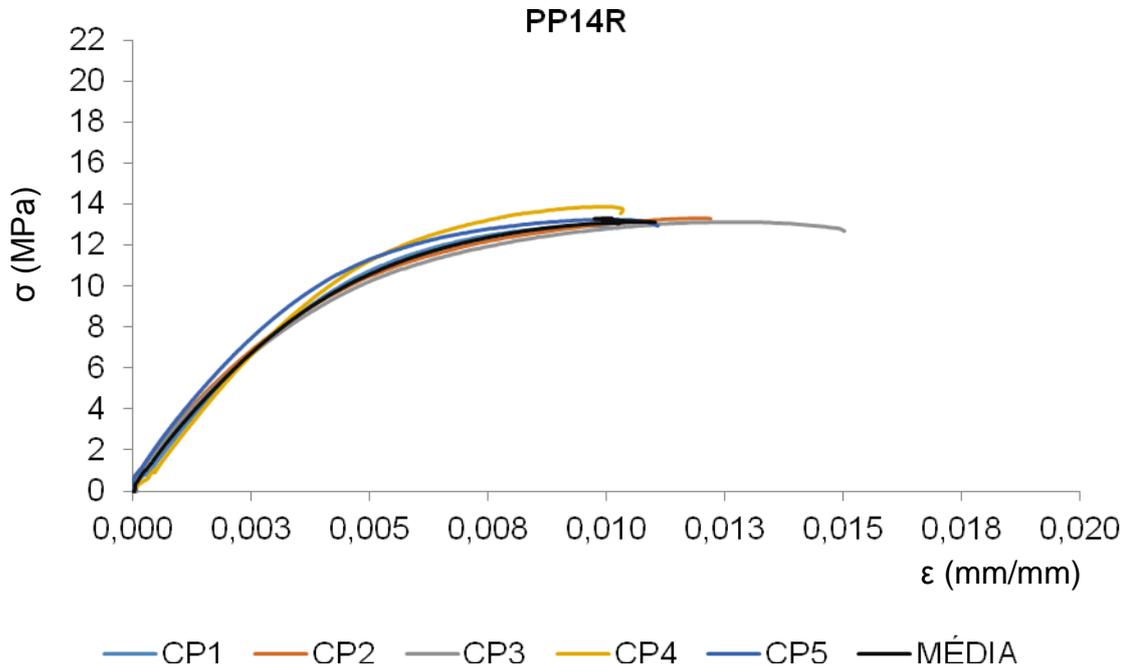
VÄISÄNEN, T., HAAPALA, A., LAPPALAINEN, R., TOMPPONEN, L., Utilization of agricultural waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. Waste Management., Kuopio, V. 54, p. 62-73, 2016.

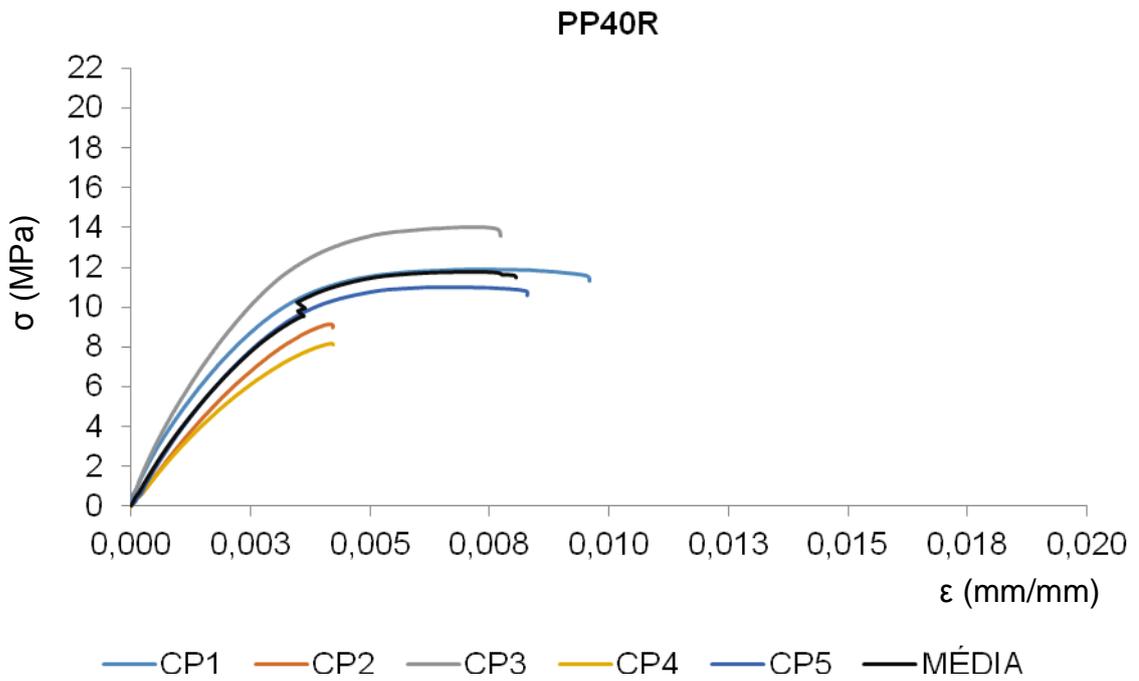
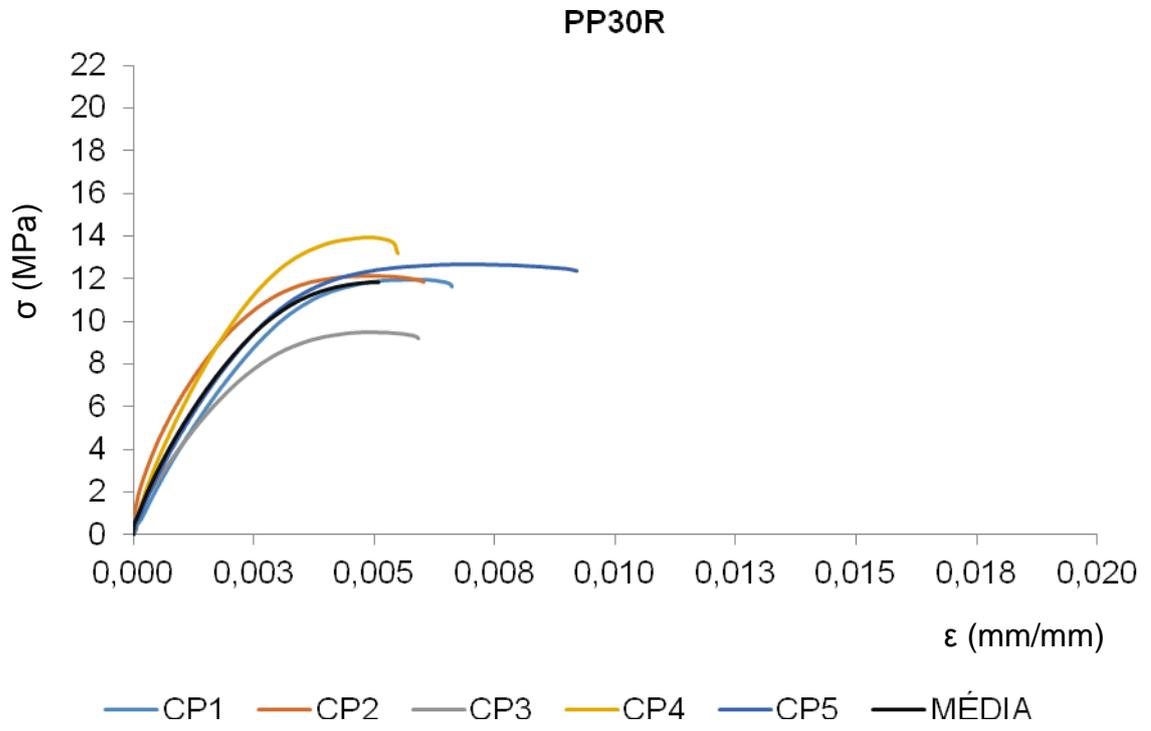
VIJAY, N., RAJKUMARA, V., BHATTACHARJEE, P. Assessment of composite waste disposal in aerospace industries. Procedia Environmental Sciences., Hyderabad, v. 35, p. 563 – 570, 2016

XING, C., MATUANA, L.M., Epoxidized soybean oil-plasticized poly(lactic acid) films performance as impacted by storage. Journal of Applied Polymer Science, p. 1-8, 2016

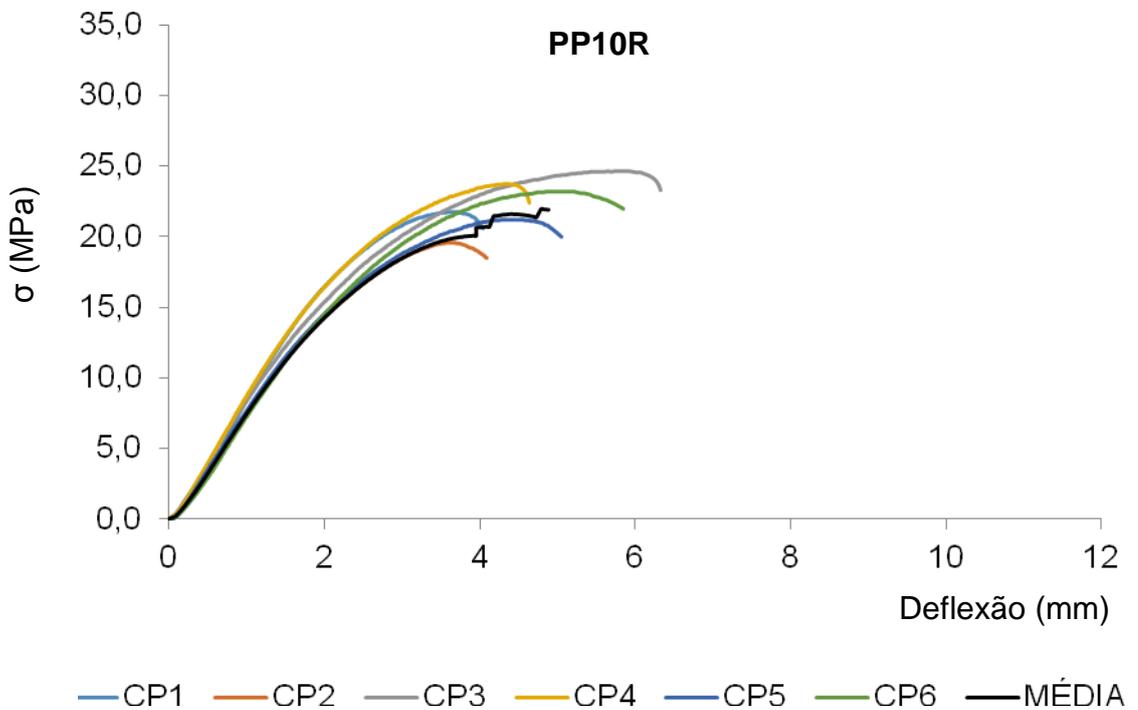
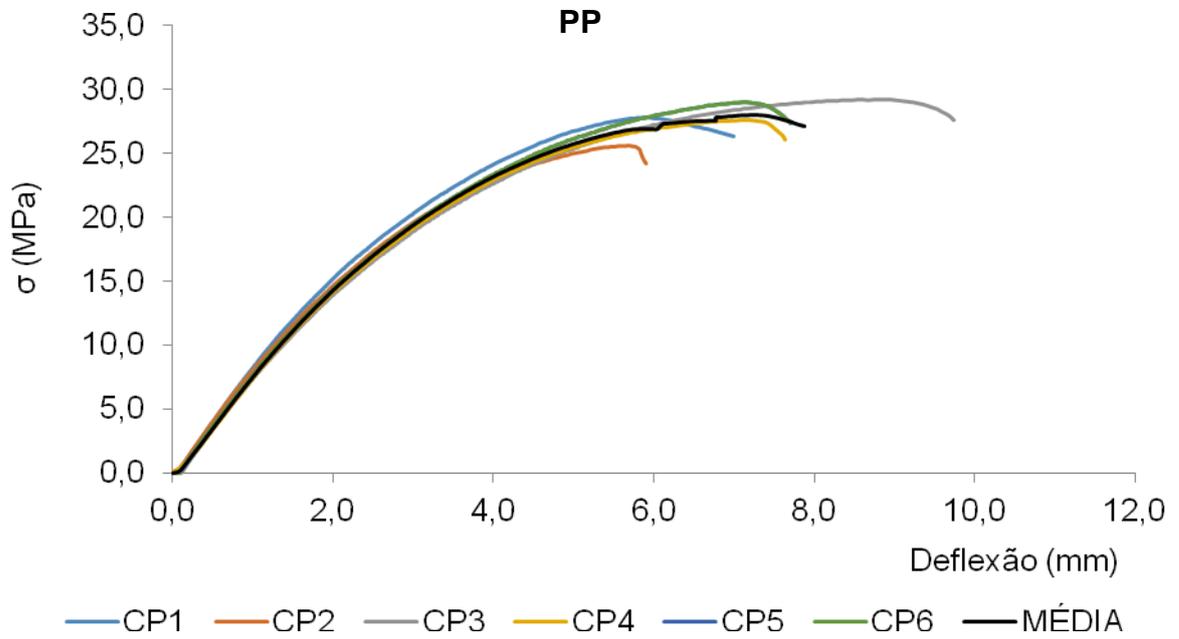
YANG, J., SHAORONG, L., PAN, L., LUO, Q., SONG, L, WU, YU, J., Effect of epoxidized soybean oil grafted poly (12-hydroxy stearate) on mechanical and thermal properties of microcrystalline cellulose fibers/polypropylene composites. Polymer Bulletin, v. 74, p. 911-930, 2017

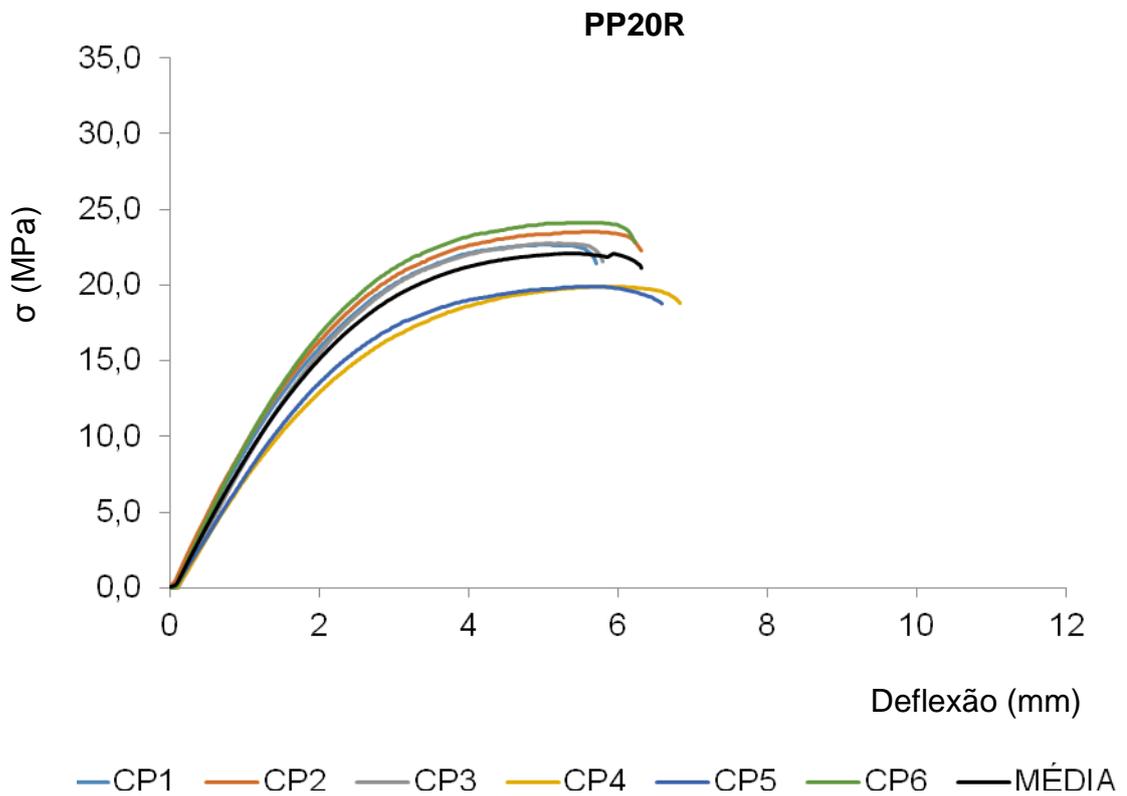
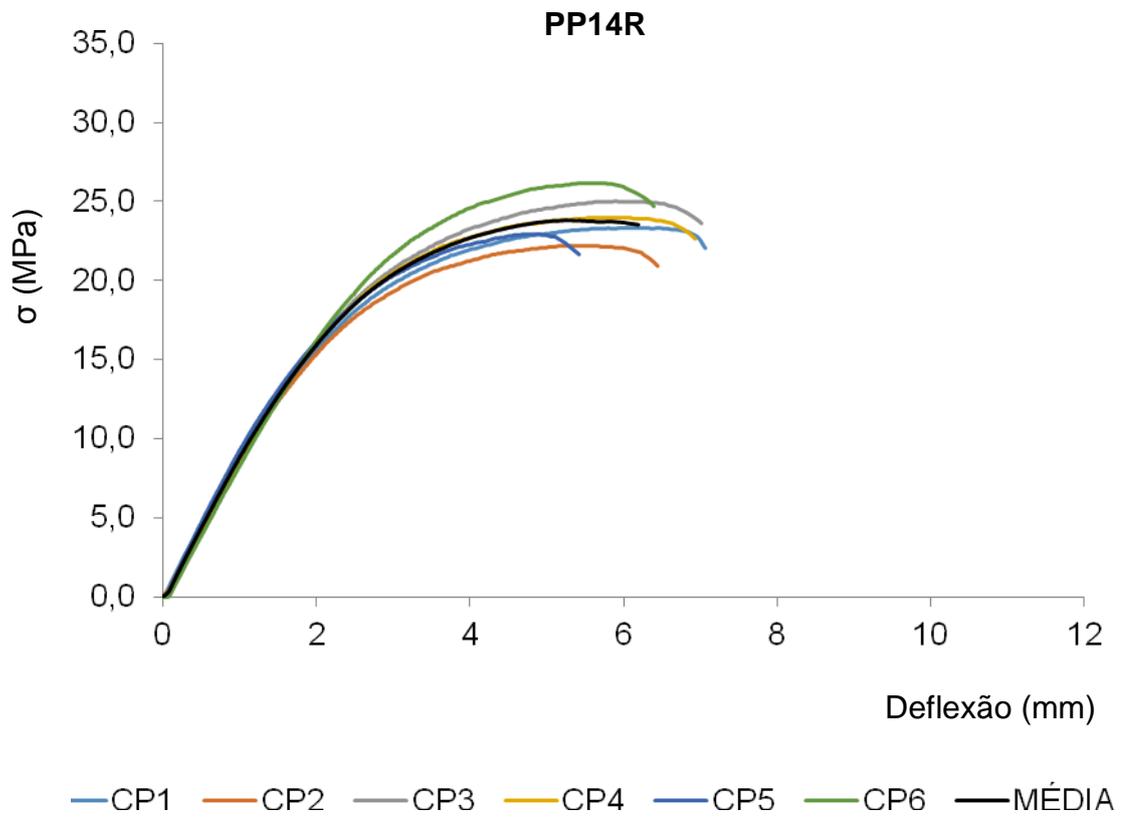
APÊNDICES**APÊNDICE A – Curvas tensão x deformação dos ensaios de Tração.**

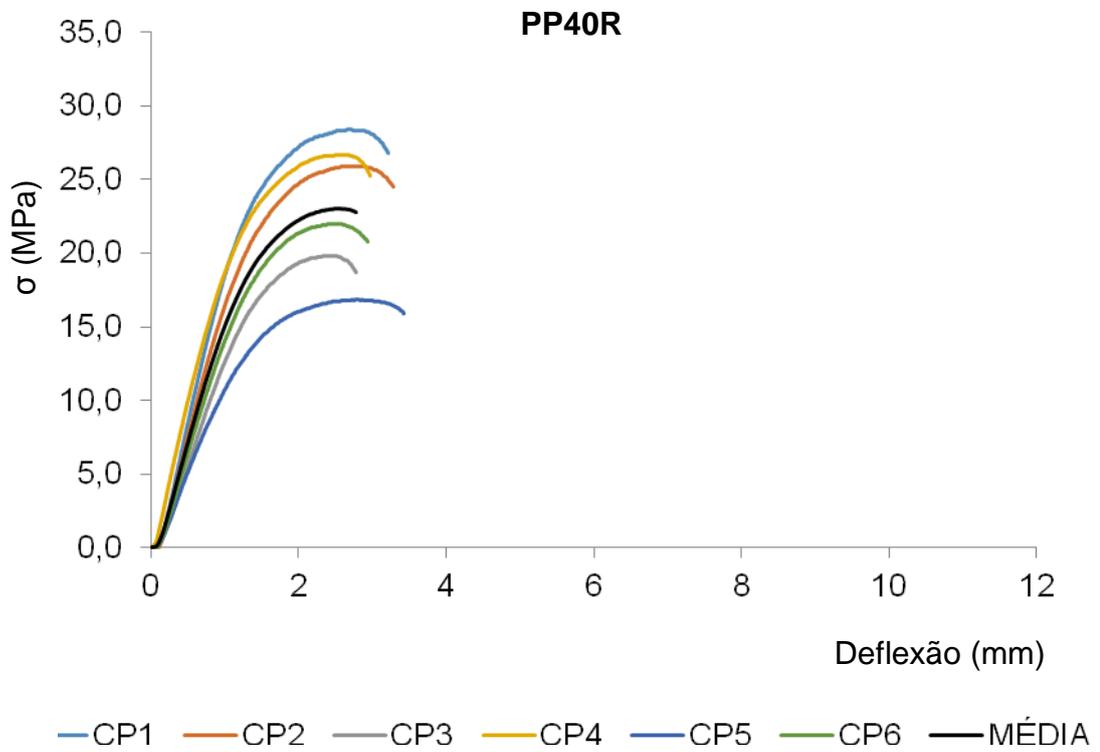
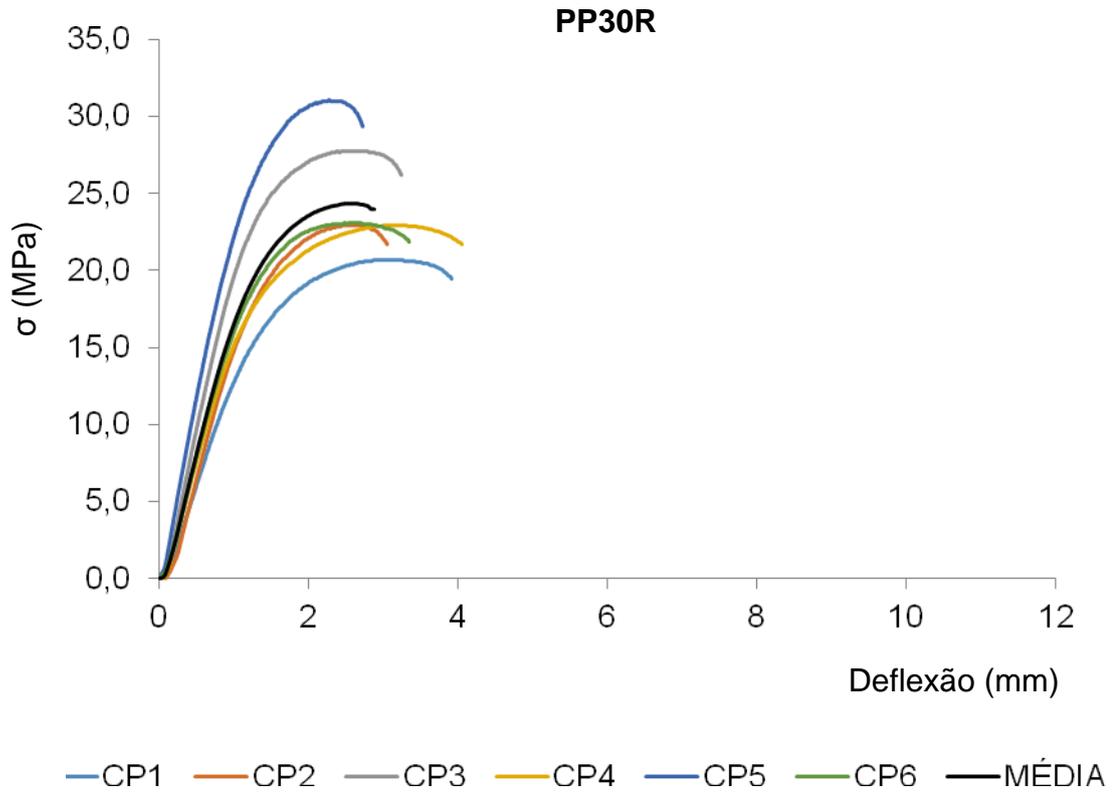




APÊNDICE B – Curvas tensão x deformação obtidas do ensaio de Flexão.

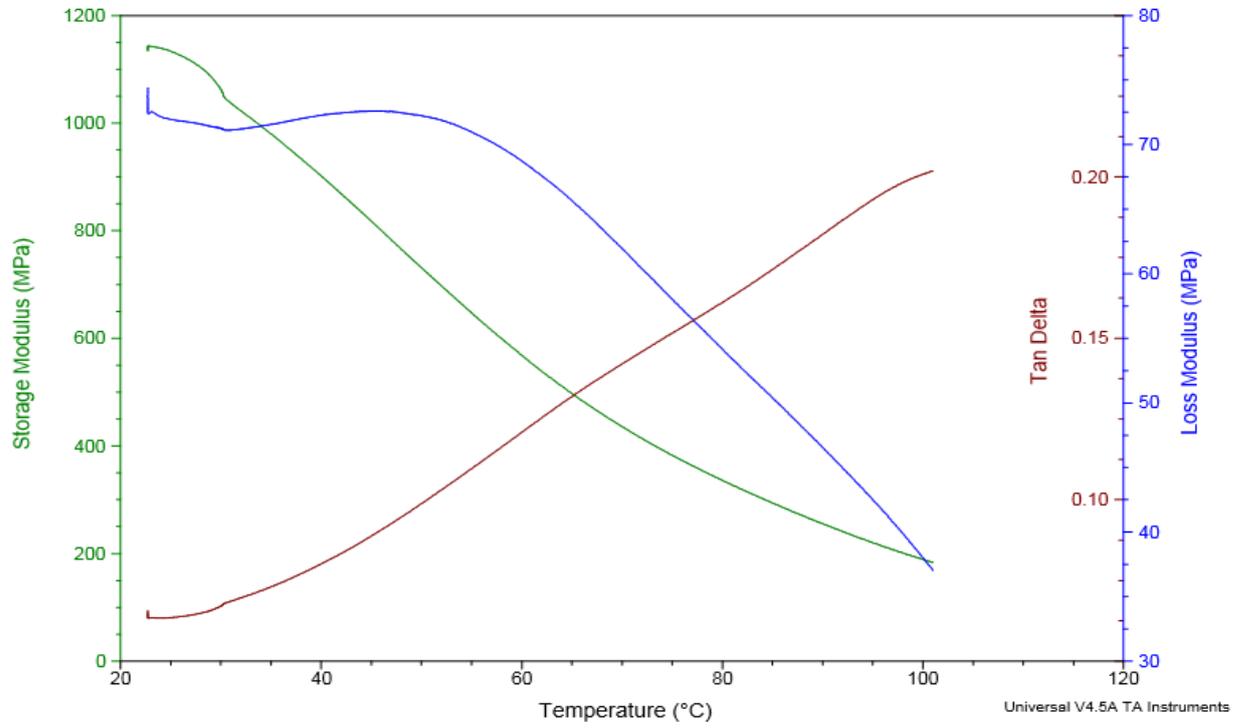




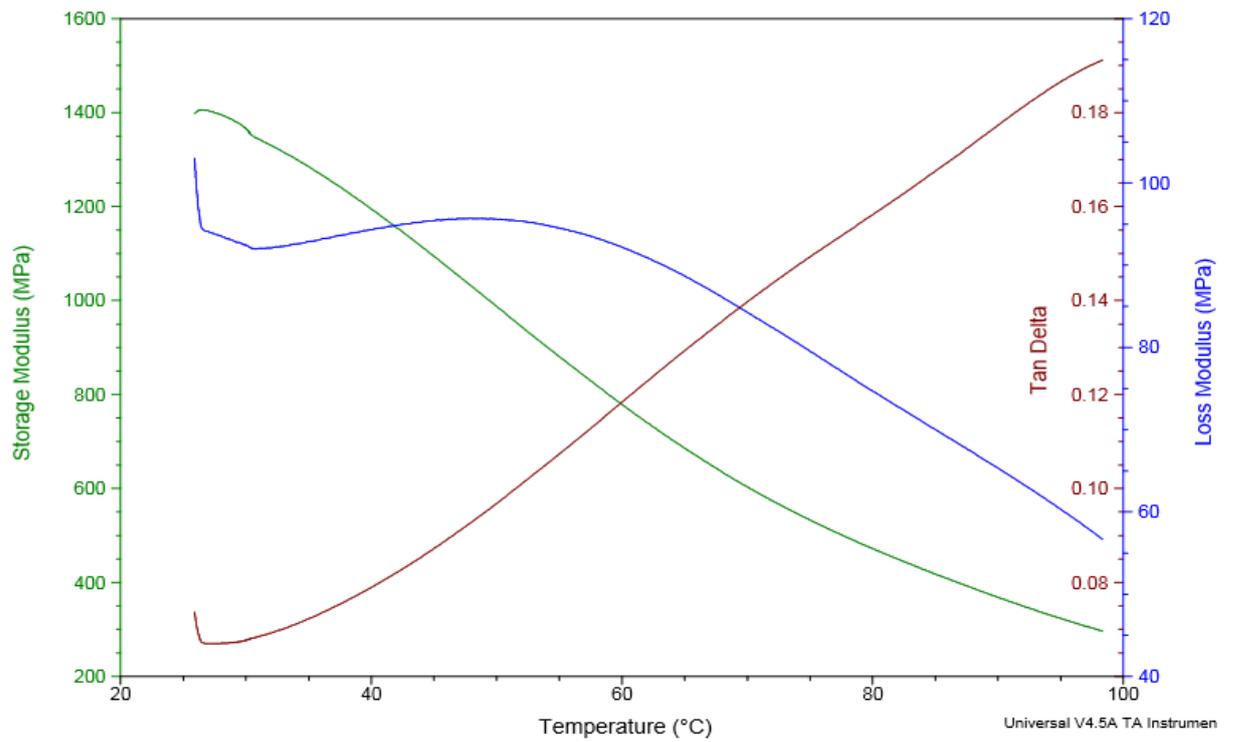


APÊNDICE C – Curvas obtidas por DMTA.

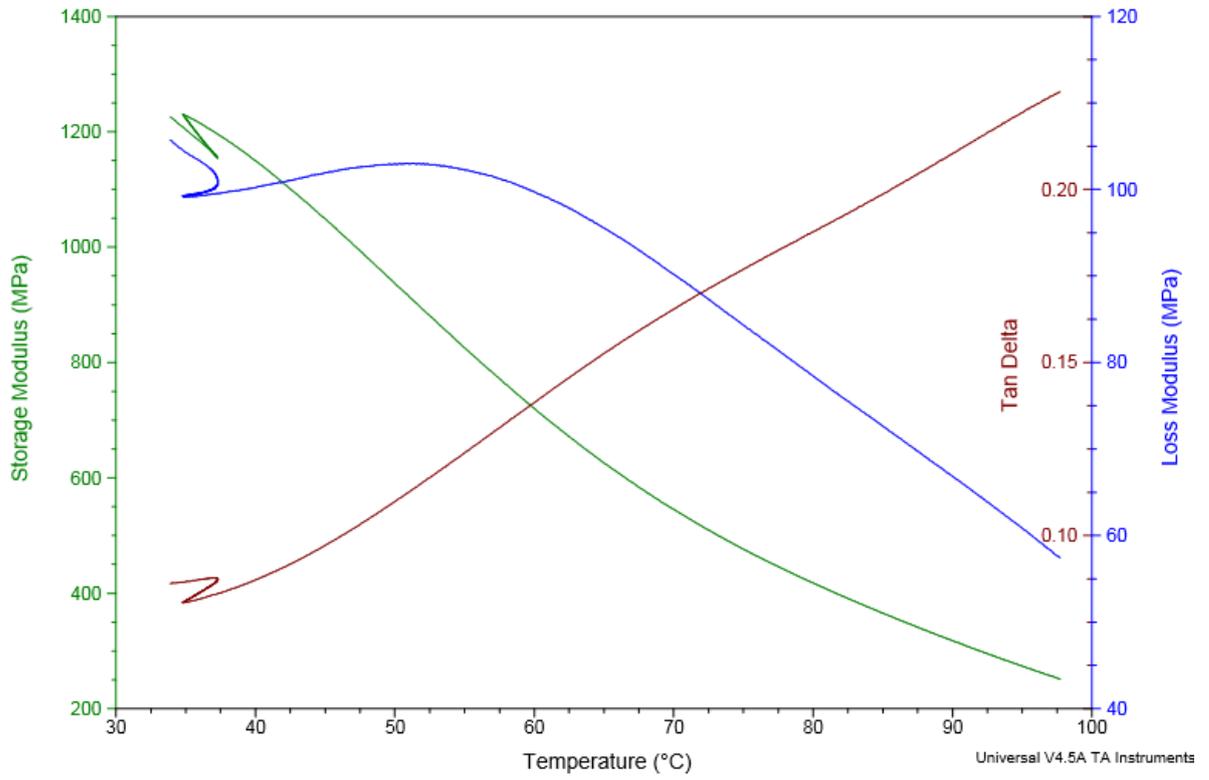
PP



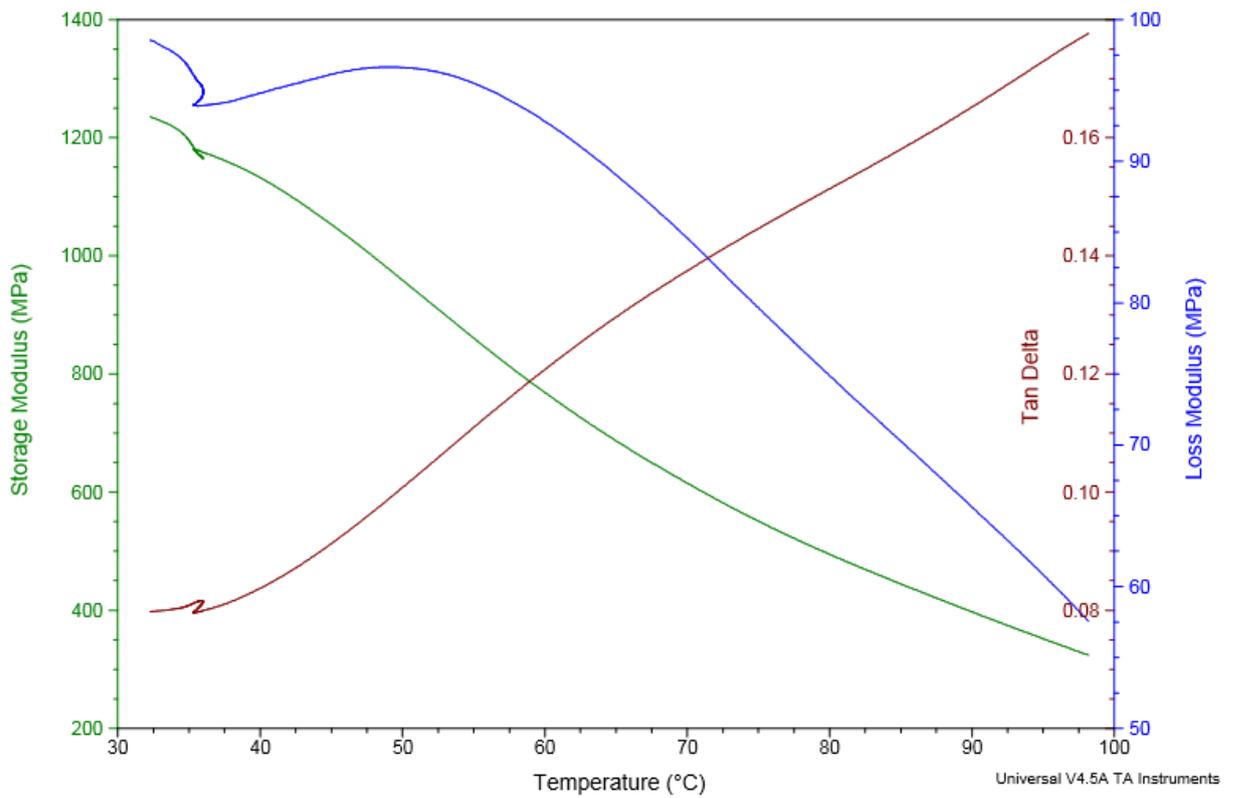
PP10R



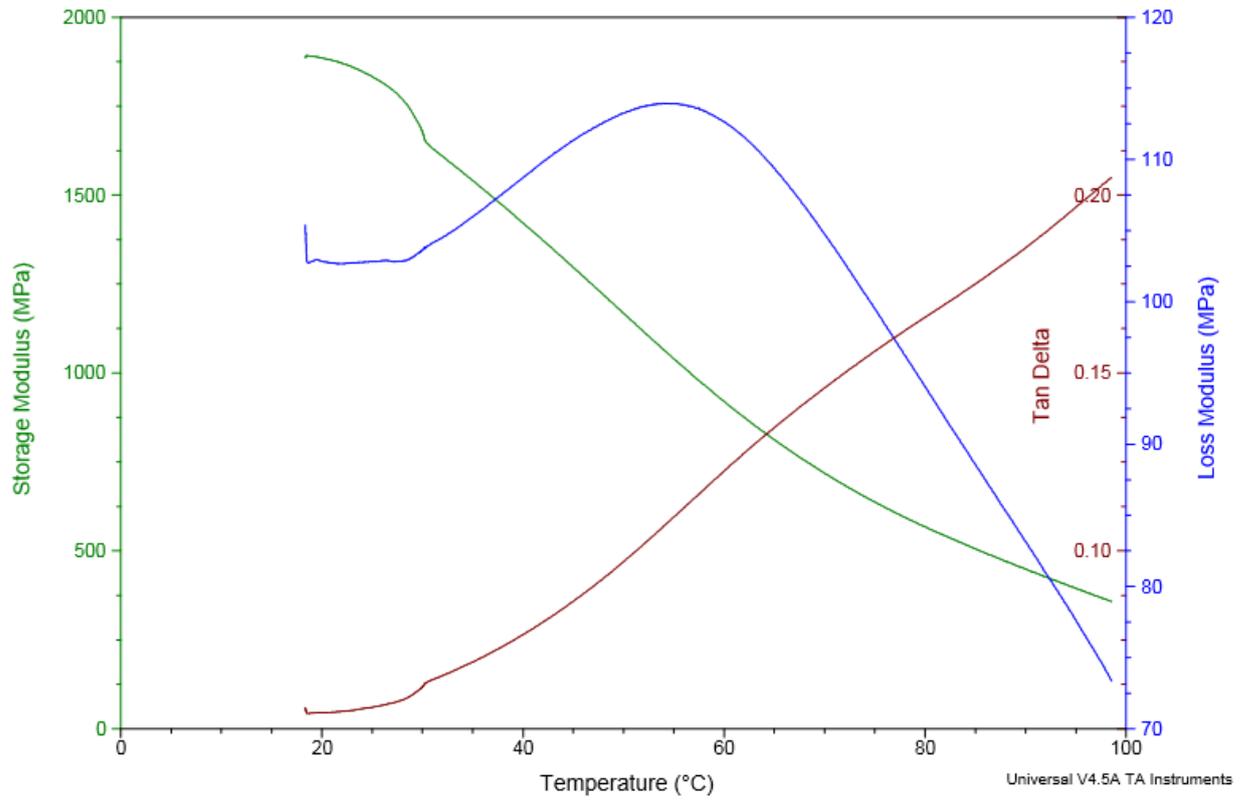
PP14R



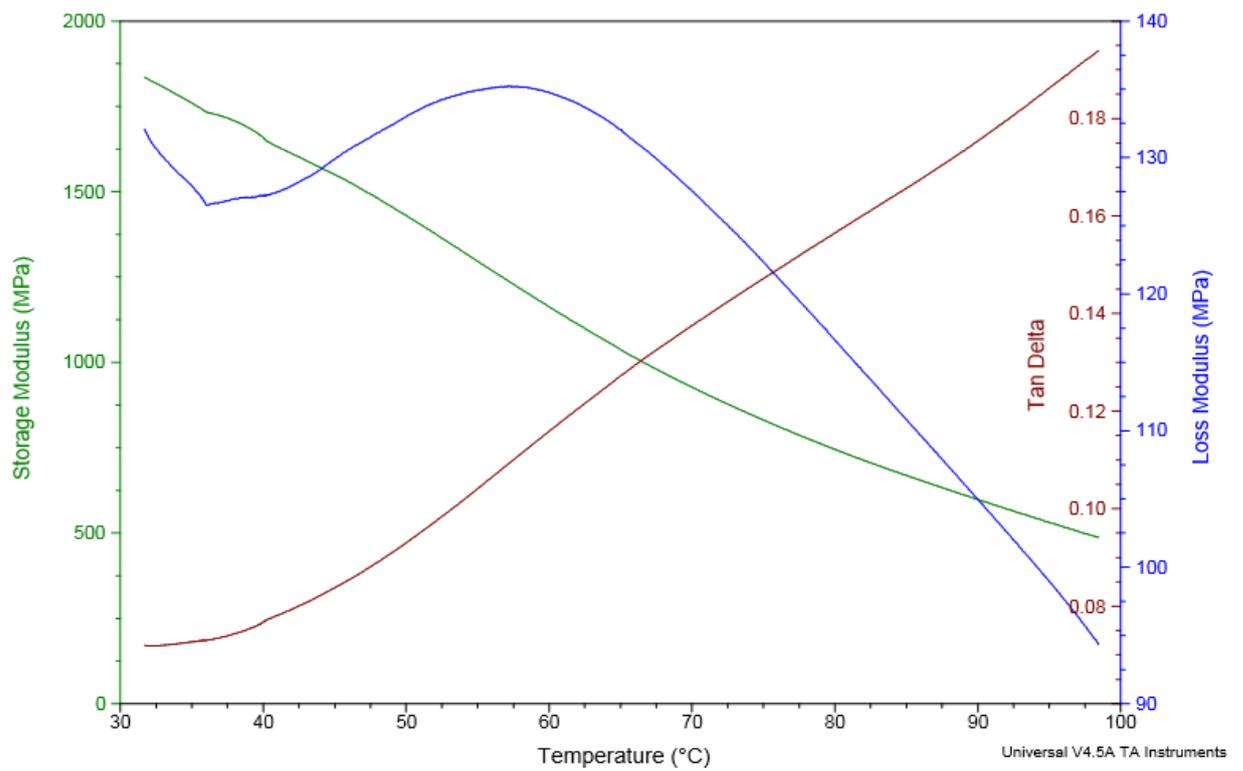
PP20R

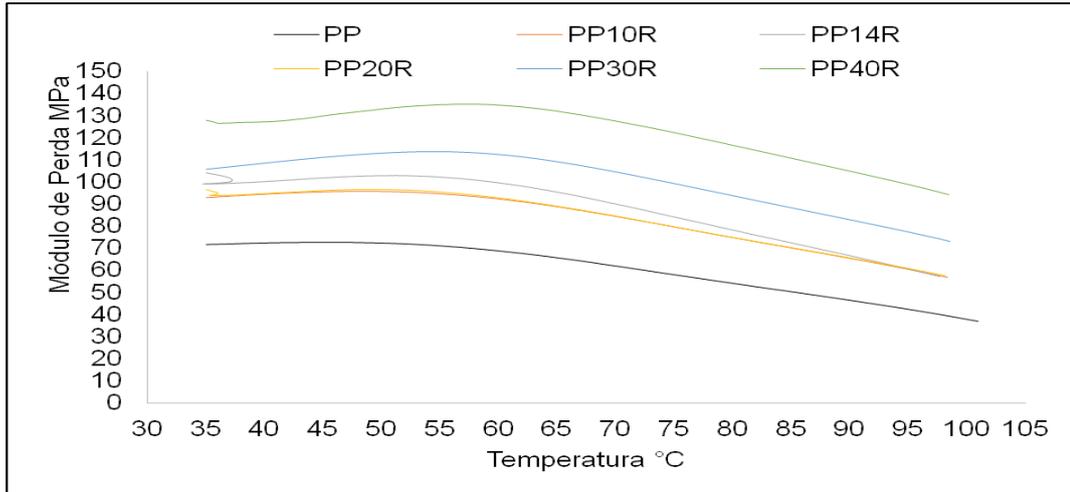


PP30R



PP40R





APÊNDICE D – Resultados das análises de DSC.

