



Universidade Federal
de Campina Grande

CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM COMPÓSITO USANDO FIBRA DE CAROÁ
(*Neoglaziovia variegata*) E MATRIZ FENÓLICA COM PET PÓS-CONSUMO

MARCONI LUIZ FRANÇA

CAMPINA GRANDE, NOVEMBRO DE 2012
PB - BRASIL

MARCONI LUIZ FRANÇA

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM COMPÓSITO USANDO FIBRA DE CAROÁ
(*Neoglaziovia variegata*) E MATRIZ FENÓLICA COM PET PÓS-CONSUMO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Doutor.

Área de Concentração:
Construções Rurais e Ambiência

Orientadores:
Prof. Dr. José Wallace B. do Nascimento
Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

**CAMPINA GRANDE, DEZEMBRO DE 2012
PB – BRASIL**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

F814o França, Marconi Luiz.
Obtenção e avaliação de um compósito usando fibra de caroá (*Neoglaziovia variegata*) e matriz fenólica com PET pós-consumo / Marconi Luiz França. – Campina Grande, 2012.
135 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2012.

"Orientação: Prof. Dr. José Wallace Barbosa do Nascimento, Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo".

Referências.

1. Fibras Vegetais de Caroá (*Neoglaziovia variegata*). 2. Matriz Polimérica Fenólica. 3. Compósito Polimérico. I. Nascimento, José Wallace Barbosa do. II. Araújo, Gilmar Trindade de. III. Título.

CDU 677.165(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA



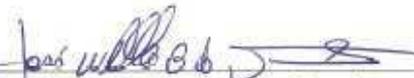
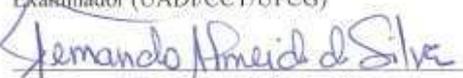
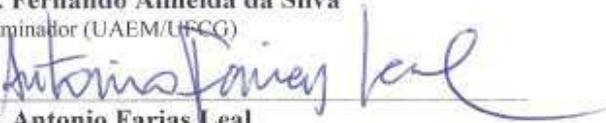
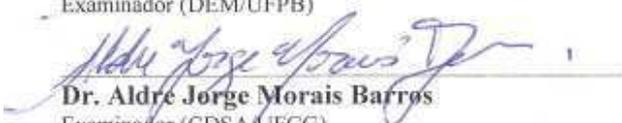
PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA TESE

MARCONI LUIZ FRANÇA

OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM COMPÓSITO USANDO FIBRA DE
CAROÁ E MATRIZ FENÓLICA COM PET PÓS - CONSUMO

BANCA EXAMINADORA

PARECER

 Dr. José Wallace Barbosa do Nascimento Orientador (UAEA/CTRN/UFCG)	<u>APROVADO</u>
 Dr. Gilmar Trindade de Araújo Orientador (UAEQ/CCT/UFCG)	<u>Aprovado</u>
 Dr. Itamar Ferreira da Silva Examinador (UADI/CCT/UFCG)	<u>Aprovado</u>
 Dr. Fernando Almeida da Silva Examinador (UAEM/UFCG)	<u>Aprovado</u>
 Dr. Antonio Farias Leal Examinador (DEM/UFPB)	<u>Aprovado</u>
 Dr. Aldre Jorge Morais Barros Examinador (CDSA/UFCG)	<u>Aprovado</u>

DEZEMBRO - 2012

RESUMO

FRANÇA, M. L. **Obtenção e avaliação de um compósito usando fibra de caroá (*Neoglaziovia variegata*) e matriz fenólica (resol) com PET pós-consumo.** 135p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós- Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

Um dos grandes desafios enfrentados pela humanidade é o reaproveitamento total do material polimérico que, normalmente, é descartado, causando forte impacto ambiental. O PET, um polímero termoplástico bastante aplicado na indústria de embalagem, gera um descarte que pode ser reutilizado não só na confecção de novas embalagens mas também utilizado como matéria-prima na obtenção de materiais compósitos reforçados com fibras vegetais. A fibra de caroá surge como um material de grande importância podendo ser utilizado como reforço na fabricação de painéis de fibras com aplicações industriais. O objetivo deste trabalho foi a fabricação de compósito utilizando uma matriz polimérica resol/PET pós-consumo, reforçada com fibras de caroá (*Neoglaziovia variegata*) visando ao uso e aplicações compatíveis com as propriedades encontradas. Utilizaram-se percentuais entre 10 a 70% de PET solubilizado, fibras de caroá com diâmetro médio de 0,17 mm, não tratadas, entre 4 a 21%, para uma relação molar da resina fenólica de 1:3 fenol/formol. As fibras foram montadas em camadas contínuas, orientadas no sentido longitudinal e transversal e intercaladas com resina. A resina fenólica foi curada com temperatura de 90 °C e prensada por uma força de 10 t pelo período de 3 h. Os testes realizados foram: densidade, tração, flexão estática, expansão linear, inchamento nos tempos de 2 h e 24 h, análises térmicas (DSC) e (TG) e micrografia eletrônica de varredura (MEV). A solubilidade alcançou o percentual máximo de 33% para uma relação molar de 1:3 fenol/formol. O PET foi o material que mais contribuiu para o aumento da densidade. Na tração o teor de PET solubilizado abaixo de 30% aumentou, no compósito, a propriedade de tração acima do mínimo exigido (0,40 MPa). Na flexão o aumento do teor de fibra de caroá, diferente dos outros materiais, favoreceu um aumento acima de 18 MPa. No entanto, o aumento do teor de PET provocou mais resistência para o módulo de tensão máxima (MOR) do que a resina e para o módulo de elasticidade (MOE) na flexão o aumento do teor de resina provocou mais resistência do que o PET. Os menores valores de expansão linear no compósito foram obtidos nos tratamentos com percentuais de PET solubilizado abaixo de 30%. A matriz com teor de PET solubilizado acima de 30% provocou descontinuidade da resina e maior absorção de água. Os maiores resultados de inchamento após 2 h e 24 h no compósito, foram provocados com o teor de PET solubilizado acima de 30% na matriz. No ensaio de calorimetria exploratória de varredura (DSC) o aumentar do teor de PET tende a diminuir a temperatura de transição vítrea (Tg) da matriz fenólica. Nos resultados do ensaio de termogravimetria (TG) a máxima intensidade na perda de massa no processo de degradação foi em 550 °C. Na Microscopia eletrônica de varredura (MEV) as melhores adesões fibra/resina estão relacionadas com os tratamentos com teor de PET solubilizado abaixo de 30%.

Palavras-chave: Matriz polimérica fenólica, fibras vegetais de caroá, compósito

ABSTRACT

One of the great challenges facing humanity is the reuse total polymeric material which is normally discarded, causing a significant environmental impact. The PET quite a thermoplastic polymer applied in the packaging industry, which generates a discharge can be reused not only in the production of new packaging but also utilized as raw materials to obtain composite materials reinforced with vegetable fibers. Caroá fiber emerges as a material of great importance and can be used as reinforcement in the manufacture of fibreboard with industrial applications. The objective of this work was the fabrication of a polymer matrix composite using resol / PET post-consumer fiber reinforced caroá (*Neoglaziovia variegata*) for the use and applications compatible with the properties found. It was used percentages between 10 and 70% PET solubilized caroá fibers with an average diameter of 0.17 mm, untreated, between 4 and 21%, for a molar ratio of 1:3 phenol resin phenolic / formaldehyde. The fibers were assembled into continuous layers oriented in the longitudinal and transverse direction and interleaved with resin. The phenolic resin was cured with a temperature of 90 0C and pressed by a force of 10 tons during 3 h. The tests performed were: density, tensile, bending, linear expansion, swelling during 2 h and 24 h, thermal analysis (DSC) and (TG) and scanning electron micrograph (SEM). The solubility reached the maximum percentage of 33% to a molar ratio of 1:3 phenol / formaldehyde. The PET was the material which contributed to the increase in density. Traction in the content of PET solubilized below 30%, increased in the composite, the tensile property above the minimum required (0.40 MPa). Flexion increased fiber content caroá, unlike other materials, favored an increase above 18 MPa. However, increasing PET content caused more resistance for the maximum tensile modulus (MOR) of the resin and for the modulus of elasticity (MOE) in flexion increased resin content led to greater resistance than PET. Smaller values of the linear expansion of the composite were obtained in the treatments of PET solubilized percentage below 30%. The matrix with solubilized PET content above 30% led to discontinuation of the resin and greater water absorption. The greatest swelling results after 2 h and 24 h in the composite, were caused with the PET content above 30% soluble in the matrix. In the test scanning calorimetry (DSC) increase the content of PET tends to decrease the glass transition temperature (Tg) of the phenolic matrix. In the test results of thermogravimetry (TG) at the maximum intensity loss in mass degradation was 550 0C. In scanning electron microscopy (SEM) best accessions fiber / resin are related treatments solubilized PET content below 30%.

Keywords: phenolic polymer matrix, caroá vegetable fibers, composite

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi um salto em que, durante sua trajetória, as experiências mostraram que, na prática, é preciso saber levantar-se sempre.

Agora, provido de novas perspectivas, posso agradecer por acreditarem...

...professores José Wallace Barbosa do Nascimento e Gilmar Trindade de Araújo.

Pelo carinho e dedicação...

...minha esposa Erika Veronika de Souza Manhães e Maria Salete Campos (sua tia).

Pelos momentos de ajuda na experimentação...

...colega de laboratório Moacir, Professores Eudésio O. Vilar (UAEQ), Fernando A. da Silva (UAEM), Marcos V. Lia Fook (UAEMa) e Kepler B. França (UAEQ) todos da UFCG.

Pela colaboração...

...da FIBRANATU produtora de fibras vegetais, da ADEPET recicladora de PET, dos Laboratórios LQB, LABDES, CERTIBIO/UEPB, LACRA, Reciclagem e LEEg.

EPÍGRAFE

“Não que me sinta sozinho, quando caminho por entre toda essa gente, de cabeça baixa.

Lastimo e é só.

As ruas se desfazem, quando o caminho pra frente é percorrido.

Não há mais retorno.

Uns há que ficam, e são tantos...

Quero a mão dos que prosseguem.

Quero a certeza dos loucos que brilham, pois se o louco persistir na sua loucura, acabará sábio.”

Raul Seixas

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição química de algumas fibras vegetais (SANTOS, 2007)	10
Tabela 2.	Propriedades mecânicas de fibras naturais (DE PAOLI, 2002)	10
Tabela 3.	Propriedades mecânicas das fibras de caroá não tratadas (LOPES, 2009)	20
Tabela 4.	Eficiência de compósito reforçado com fibra para diferentes orientações das fibras e em várias direções de aplicação da tensão (CALLISTER, 2006)	31
Tabela 5.	Matriz de planejamento. P – Ensaio; P0 – Ensaio do ponto central	63
Tabela 6.	Solubilização (S) e saturação (SS) do PET em 15g de fenol	80
Tabela 7.	Ensaio preliminares de cura da resina fenólica	80
Tabela 8.	Densidades das amostras 50 x 50 mm e 50 x 150 mm. Média e s – desvio padrão da média	83
Tabela 9.	Densidade em função dos percentuais de PET e fibra. Média e s – desvio padrão	84
Tabela 10.	Tração perpendicular em função dos percentuais dos materiais. Média e s – desvio padrão da média	86
Tabela 11.	Tração (MOR) em função da solubilização do PET/fenol. Média e s – desvio padrão da média	88
Tabela 12.	Flexão (MOR) em função dos materiais. Média e s - desvio padrão da média	91
Tabela 13.	Módulo de ruptura dos materiais	92
Tabela 14.	Flexão (MOE) em função dos materiais. Média e s – desvio padrão da média	93
Tabela 15.	Módulo de elasticidade dos materiais	94
Tabela 16.	Expansão linear (EL) em função dos materiais. Média (EL) e s – desvio padrão da média	95
Tabela 17.	Expansão linear (EL) em função dos Percentuais de PET solubilizado no fenol. Média (EL) e s – desvio padrão da média	97
Tabela 18.	Absorção de água (2 h e 24 h) e PET solubilizado. Média da absorção e s – desvio padrão da média	99
Tabela 19.	Inchamento (2 h e 24 h) e PET solubilizado. Média da absorção e s - desvio padrão da média	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem MEV se refere à fibra de Eucalipto. (RAFAEL et. al., 2009)	8
Figura 2.	Ilustração dos grupos funcionais de materiais lignocelulósicos (HON, 2000)	11
Figura 3.	Flores do caroá (Foto: ROBSON RODRIGUES, 2010)	12
Figura 4.	Biomassas Brasileiros. (IBGE e MMA, 2004)	13
Figura 5.	A fábrica Fibranatu	14
Figura 6.	Caroá extraído e armazenado na estrada	14
Figura 7.	Transporte do Caroá	15
Figura 8.	Desfibradora	15
Figura 9.	Desfibramento das “sobras”	16
Figura 10.	Secagem da fibra	16
Figura 11.	Setor de tesouramento	17
Figura 12.	Boca do batedor de fibra	17
Figura 13.	Enfardamento das fibras de caroá	18
Figura 14.	Estocagem das fibras de caroá	18
Figura 15.	Curvas de TGA, DTG e DTA da fibra de caroá não tratada (LOPES, 2009)	21
Figura 16.	Micrografia Eletrônica de Varredura da fibra de caroá não tratada. Ampliação de 400X (LOPES, 2009)	23
Figura 17.	Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra de caroá não tratada. Ampliação 900X (NÓBREGA, 2007)	24
Figura 18.	Classificação dos compósitos (CALLISTER, 2006)	28
Figura 19.	Fatores que interferem nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras curtas (Raj et al., 1992)	29
Figura 20.	O padrão de deformação na matriz quando uma fibra está sujeita à aplicação de uma carga de tração (CALLISTER, 2006)	29
Figura 21.	Tipos de orientação e concentração da fibra em compósitos	30
Figura 22.	Representação esquemática da macromolécula em duas dimensões	38
Figura 23.	Representação esquemática das estruturas do mero e da cadeia do polietileno (a) e uma vista em perspectiva da molécula mostrando o zigzague da estrutura principal do polímero (b) (CALLISTER, 2006)	39

Figura 24.	Composição relativa da produção nacional de polímeros termoplásticos, geração e variação relativa do IRM dos polímeros pós-consumo encontrados no RSU Brasileiro em 2005 (Fonte: CEMPRE)	43
Figura 25.	Métodos de preparação do PET (ROMÃO et al., 2009)	45
Figura 26.	Morfologia da cadeia molecular do PET	47
Figura 27.	Pré-polímeros fenólicos em diferentes concentrações e pH	51
Figura 28.	Fluxograma da produção da resina resol reforçada com fibra de caroá e PET solubilizado	56
Figura 29.	PET triturado (<i>Flake</i>)	57
Figura 30.	Mechas de fibras de caroá limpas e “penteadas” prontas para o corte	58
Figura 31.	Organização das fibras sem resina	64
Figura 32.	Desenhos do molde de aço (medidas em mm)	65
Figura 33.	Prensa hidráulica	66
Figura 34.	Corpos de prova	66
Figura 35.	Esquema de corte dos corpos de prova (medidas em mm)	67
Figura 36.	Máquina universal	69
Figura 37.	Esquema dos Blocos, Dispositivos e CDP (medidas em mm)	70
Figura 38.	Colagem dos corpos de prova para o teste de tração	71
Figura 39.	Incubadora	71
Figura 40.	Esquema de colocação do corpo de prova na máquina universal de ensaios	72
Figura 41.	Máquina universal <i>Autograf</i> , modelo AG – IS/100 KN	73
Figura 42.	Relógio Comparador	74
Figura 43.	Tanque com amostras imersas em água com temperatura controlada (20 °C)	76
Figura 44.	Matriz polimérica fenólica	82
Figura 45.	A densidade das amostras em função das fibras	84
Figura 46.	Módulo de ruptura na tração em função da interação fibra/resina	87
Figura 47.	Tração (MOR) em função do percentual PET/fenol solubilizado	89
Figura 48.	Módulo de ruptura da flexão em função da fibra e PET	91
Figura 49.	A influência do PET e da fibra na expansão linear	96

Figura 50.	Absorção de água após 2 h e 24 h em função do PET solubilizado	99
Figura 51.	Inchamento após 2 h e 24 h em função do percentual de PET	104
Figura 52.	Curvas de DSC das amostras com 23%, 30% e 70% de PET solubilizado	107
Figura 53.	Curvas de TG das amostras com 23%, 30% e 70% de PET solubilizado	108
Figura 54.	Micrografia da ruptura na tração	112
Figura 55.	Micrografia da ruptura na tração	113

LISTAS DE QUADROS

Quadro 1.	Caracterização do caroá	19
Quadro 2.	Comprimentos de ancoragem das fibras vegetais analisados em compósitos poliméricos	30
Quadro 3.	Exemplos de resinas termorrígidas e termoplásticas utilizadas na fabricação de compósitos	34
Quadro 4	Símbolos de Identificação dos materiais termoplásticos	42
Quadro 5	Níveis das variáveis (-1, 0 e +1). F - Fenol	62

ABREVIATÖES

RSU – Resíduos sólidos urbanos

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET

MOR – módulo de ruptura (limite de resistência à tensão máxima)

MOE – módulo de elasticidade

NBR – Norma Brasileira

TG – Termogravimetria

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTG – Termogravimetria derivada

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico

PLASTIVIDA – Instituto Socioambiental dos Plásticos

CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem

KPa – quilo Pascal

dl/g – decilitro por grama

g/mol – grama por massa molar

°C – graus Célsius

MPa – mega Pascal

GPa – giga Pascal

J/kg-K – Joule por quilograma por Kelvin

W/m-K – watt por metro por Kelvin

kV/mm – quilo volt por milímetro

Ω-m – Ohm por metro

g/cm³ - grama por centímetro cúbico

g/mol – grama por mol

dl/g – decilitro por grama

g/mL – grama por mililitro

N – Newton

ASTM – Padrão Americano para Testes e Materiais

pH – Potencial hidrogeniônico ou potencial hidrônio iônico que indica acidez, neutralidade ou alcalinidade numa solução aquosa.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PA – Padrão

ABREVIATÖES

mm – milímetro

t – tonelada

min – minuto

h – hora

KN – quilo Newton

CDP – corpo de prova

Kg/m³ – quilograma por metro cúbico

UR – umidade relativa

g – grama

Fibranatu - fábrica beneficiadora de fibra de caroá

mL/min – mililitro por minuto ($1,66666667 \times 10^{-8} \text{ m}^3 / \text{s}$)

mW – miliwatt (0,001 W)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	4
1.1.1 Objetivo geral	4
1.1.2 Objetivos específicos	4
2. ESTADO DA ARTE	6
2.1 Fibras lignocelulósicas	6
2.1.1 Fibra de caroá	11
2.1.2 Propriedades do caroá	18
2.1.3 Diâmetro médio	20
2.1.4 Absorção de água	20
2.1.5 Análise térmica	21
2.1.6 Morfologia	22
2.1.7 Aplicações	26
2.2 Materiais compósitos	26
2.3 Materiais poliméricos	36
2.3.1 A matéria-prima e a polimerização dos polímeros sintéticos	37
2.3.2 Classes de polímeros	39
2.3.3 PET (Polietileno Tereftalato)	41
2.3.4 Origem do PET	44
2.3.5 Processo de fabricação do PET	44
2.3.6 Propriedades do PET	45
2.3.7 Massa molar	46
2.3.8 Cristalinidade	47
2.4 Resinas Fenólicas	48
2.4.1 Origem	48

SUMÁRIO

2.4.2 Síntese de resinas a base de fenol formaldeído	49
2.5 Análise térmica	51
2.5.1 Calorimetria exploratória de varredura (DSC)	52
2.5.2 Termogravimetria (TG)	53
2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	54
3. MATERIAIS E MÉTODO	56
3.1 Materiais	57
3.2 Preparação da resina Resol/PET	58
3.2.1 Solubilização PET/fenol	58
3.2.2 Resol	59
3.2.3 Eliminação do excesso de água gerado pela solubilização e síntese da resina	61
3.3 Produção da placa de compósito resol/PET/Fibra de Caroá	61
3.4 Montagem das placas de compósito	63
3.5 Termoprensagem e número de amostras	64
3.6 Testes mecânicos e físicos	67
3.7 Teste de densidade	68
3.8 Tração perpendicular	69
3.9 Flexão estática	72
3.10 Expansão Linear (EL)	74
3.11 Absorção de água (AA) e Inchamento (I)	75
3.12 Análise Térmica	77
3.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
4.1 Experiências preliminares	80
4.2 Testes mecânicos e físicos	82

SUMÁRIO

4.2.1 Densidade	82
4.2.2 Tração perpendicular	86
4.2.3 Flexão estática	90
4.2.4 Expansão linear (EL)	94
4.2.5 Absorção de água (AA) 2 h e 24 h	98
4.2.6 Inchamento 2 h e 24 h	102
4.2.7 Análise térmica	106
4.2.7.1 Calorimetria exploratória de varredura (DSC)	106
4.2.7.2 Termogravimetria (TG)	108
4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	111
5. CONCLUSÃO	114
5.1. Sugestões para trabalhos futuros	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos a humanidade não previa que o desenvolvimento econômico de bens duráveis causasse sérios danos à natureza. O modelo industrial cresceu na visão de suprir a demanda de mercado subestimando a responsabilidade ambiental, a qualidade do ar, da terra, dos animais, das matas, das águas e da própria vida humana.

No confronto entre os humanos e o mundo natural (indústria e natureza), os impactos ocasionados à produção não promovem o conforto ambiental, crescem as conscientizações e exigências na direção da sustentabilidade, fazendo deste conceito um caminho de novos paradigmas que devem ser vencidos no sentido de proteger, pesquisar e usar perspectivas adequadas em relação ao ambiente.

O desenvolvimento sustentável é uma nova realidade industrial que procura atender não só às necessidades atuais mas também às futuras. Em outras palavras, o produto não deixa de ser produto industrializado porém o processo e seu ciclo de vida visam ao equilíbrio com os recursos naturais existentes e à sua proteção para as presentes e futuras gerações.

As matérias-primas de natureza renovável são materiais que favorecem atrativos econômicos, sociais e ambientais; para tanto, a Organização das Nações Unidas (ONU) institucionalizou 2009 como o ano internacional das fibras naturais como um dos marcos de proposta importante para o desenvolvimento do novo milênio e afirma que existe grande diversidade de fibras naturais em muitos países.

Introdução

As fibras vegetais (sisal, juta, banana, curauá etc.) têm despertado interesse como reforço em compósito polimérico. Além das propriedades e características das fibras vegetais pode-se destacar outras vantagens, tais como: baixo custo, baixa densidade, flexibilidade no processamento e uso de sistemas simples, quando o tratamento de superfície é necessário (LAPO e BERALDO, 2008).

Devido à importância da aplicação de fibras naturais em compósitos poliméricos, a motivação principal deste trabalho está relacionada ao uso da fibra de caroá (*Neoglaziovia variegata*), espécie de Bromélia, endêmica à caatinga que pode ser facilmente encontrada na flora nordestina e nas microrregiões do Cariri Paraibano, do Nordeste brasileiro. Por ser uma biomassa nativa desta região, o processo de extração de fibras do caroá é simples visto que elas apresentam propriedades mecânicas que indicam boas aplicações em compósitos poliméricos e são um vetor de desenvolvimento regional (LOPES, 2009; PEREIRA et al., 2008; NOBREGA, 2007).

As propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersiva (forma e tamanho das partículas) e também da distribuição e orientação (CALLISTER, 2006). Compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, além de poderem ser adequados em diversas áreas, desde a indústria automotiva, embalagens e até a de construção civil, são vantajosos em termos econômicos e ecológicos (LAPO & BERALDO, 2008; NOBREGA, 2007; ANGRIZANI et al., 2006; BARROS et al., 2006; LEITÃO et al., 2006; PIKANÇO, 2005; TITA et al., 2002).

Outra vertente deste trabalho é voltada para a grande quantidade de descarte de resíduos plásticos gerados através do consumo, podendo ser reciclada e aplicada em compósitos poliméricos. O resíduo sólido urbano (RSU) é todo material

Introdução

considerado sem utilidade ou valor econômico, cuja origem pode ser doméstica, industrial, hospitalar, comercial ou agrícola. Durante anos o impacto originado pelos RSU's vem aumentando continuamente, situação que despertou o interesse de pesquisadores e empresários em verificar as possibilidades de reciclagem desses materiais (PAULESKI et al., 2007; YAMAJI et al., 2004).

A reciclagem dos RSU's é o grande desafio da sociedade. Aproveitar materiais descartáveis como matéria-prima é agregar valor a este material, o que promove redução dos aterros sanitários e diminui a necessidade por matéria-prima virgem.

Dentre esses materiais se destaca o Polietileno Tereftalato (PET) passível de ser reaproveitado na obtenção de compósitos reforçados com fibras vegetais. O volume descartado é 60% em relação ao volume dos demais resíduos plásticos para um percentual de 8% de massa do resíduo sólido urbano (AGNELLI, 1996).

Conforme descrição de algumas pesquisas, a reciclagem mecânica do PET mantém as características poliméricas desse material. Maciel et al. (2004) e Oliveira et al. (2005) comprovaram que o polietileno tereftalato (PET) reciclado por meios mecânicos (triturado) tem grande potencialidade de, a princípio, ser misturado a outros materiais constituintes, a fim de lhes atribuir certas propriedades em função do objetivo final do compósito polimérico.

Neste trabalho o PET pós-consumo foi solubilizado em fenol que, em seguida, foi utilizado na síntese da resina fenólica do tipo resol; este último polímero apresenta estabilidades dimensional e térmica, além de resistência química a temperatura elevada. No entanto, após a cura, a resina se transforma em matriz fenólica de baixa resistência à fratura, tornando-se mais frágil quando comparada a muitos outros plásticos (TITA et al., 2002). O reforço se torna necessário para melhorar a resistência ao impacto da matriz fenólica, o que resulta em compósito.

Introdução

O uso da fibra de caroá em matriz polimérica ainda é pouco referenciado por pesquisadores da área e sua aplicação em matriz fenólica com PET pós-consumo solubilizado, não foi encontrada na literatura.

Nesta visão, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver um compósito polimérico, em que fibras de caroá façam o papel de reforço de uma matriz fenólica com PET pós-consumo solubilizado.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Obter um compósito tendo como matriz polimérica a resina fenólica misturada com PET pós-consumo, reforçada com fibra vegetal de caroá visando avaliar suas propriedades.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Determinar o melhor procedimento de obtenção de uma matriz fenólica com PET pós-consumo solubilizado;

Introdução

2. Quantificar a proporção máxima de PET a ser incorporada a determinada quantidade de resina fenólica mantendo a homogeneidade visual da matriz polimérica;

3. Estabelecer a melhor relação entre o percentual de fibras de caroá a serem incorporadas à matriz fenólica com PET pós-consumo solubilizado e às propriedades físico-mecânicas do compósito obtido;

4. Verificar os comportamentos físico-mecânico e térmico do compósito obtido.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Fibras lignocelulósicas

Fibras são materiais de estrutura filiformes e alongadas que podem ser manufaturadas (fiadas) na fabricação de fios, linhas, cordas, tecidos e mantas, papel, feltro e outros produtos. As fibras são produtos naturais podendo ser encontradas nos tecidos animais, vegetais e em certas substâncias minerais e utilizadas “*in natura*” ou beneficiadas.

De acordo com sua natureza, as fibras naturais se dividem em (MARINELLI, et al., 2008):

- Fibras de origem animal;
- Fibras de origem vegetal; e
- Fibras de origem mineral.

As propriedades das fibras vegetais estão relacionadas com à idade da planta, ao tipo de solo, às condições climáticas do local e às condições de beneficiamento e, principalmente, à estrutura e composição química (CARVALHO e CAVALCANTI, 2006).

As fibras vegetais são classificadas em:

- a) Fibras de gramínea – bambu, bagaço de cana-de-açúcar, junco;
- b) Fibras de folhas – abacá, abacaxi, sisal, banana, caroá;
- c) Fibras de caule – juta, rami, linho;
- d) Fibras de fruto – coco;
- e) Fibras de semente - algodão, sumaúma;

- f) Fibras de raiz – zacatão;
- g) Fibras de madeira – eucalipto, pinho.

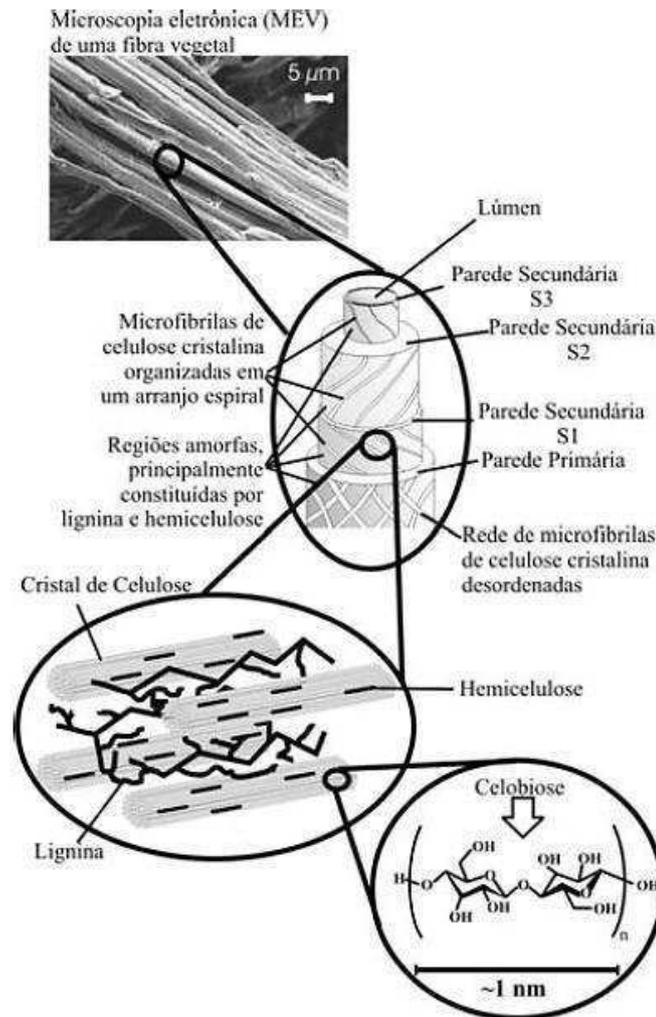
Embora as fibras possam ser retiradas de diferentes partes da planta: do caule (juta, malva, bagaço de cana-de-açúcar, bambu); folhas (sisal, bananeira, abacaxi, curauá, caroá), do fruto (algodão, coco verde e maduro); do tronco (madeira) e outros, e quase todas as fibras vegetais possam ser aplicadas como agente de reforço em matriz polimérica, as fibras das folhas são as mais empregadas pois, em geral, elas são mais resistentes do que as fibras do caule. As fibras de folhas geralmente são conhecidas como “fibras duras” enquanto as fibras do caule são conhecidas como “fibras macias” (NOBREGA, 2007).

Apesar da contundente diferença umas das outras, as fibras são compostas basicamente por três componentes: celulose, lignina (L) e polioses (P), este último também conhecido como hemiceluloses (ROWELL, 2000), constituintes comuns nas fibras.

A celulose é o material orgânico predominante na parede da célula vegetal; sua estrutura é formada por cadeias de moléculas de glicose ($C_6H_{10}O_5$) unidas por átomos de oxigênio. O grau de polimerização da cadeia polimérica da celulose sofre algumas variações de acordo com o tipo de fibra natural, o que pode influir nas propriedades mecânicas das fibras (Figura 1).

Estado da Arte

Figura 1 - Estrutura de uma fibra vegetal (MEV se refere à fibra de Eucalipto).



Fonte: Rafael et al. (2009)

Na figura 1 se encontra a unidade repetitiva da celulose, a celobiose, verificando-se que os grupos funcionais $-\text{CH}_2\text{OH}$ e $-\text{OH}$, assim como as ligações glicosídicas, estão no plano equatorial em relação aos planos principais dos anéis (TITA, 2002). A celulose tem cadeias lineares agrupadas em feixes formando as micelas da fibra as quais, por sua vez, são agregadas em unidades maiores, microfibrilas que possuem largura de aproximadamente 250 Å e reúnem cerca de 2000 moléculas de celulose na seção transversal.

A celulose consiste de uma cadeia linear com muitas unidades de celobiose, que apresentam tendência de estabelecer ligações hidrogênio intra- e intermolecular

(ROWELL et al., 2000). A celulose apresenta uma estrutura microcristalina com regiões altamente ordenadas (regiões cristalinas) e regiões desordenadas (regiões não cristalinas). A cristalinidade da celulose provém do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias celulósicas, embora ligações de hidrogênio também ocorram na fase não cristalina, com baixo nível de organização (BLEDZKI e GASSAN, 1999).

As hemiceluloses promovem a flexibilidade das plantas. O termo hemiceluloses (ou polioses) refere-se a uma mistura de polissacarídeos de cadeia ramificada e baixa massa molecular, os quais são intimamente associados com a celulose nos tecidos das plantas. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glucose (glicose) como unidade fundamental, as polioses são polímeros em cuja composição podem apresentar proporções variadas de unidades de açúcar, como: α -D-xilose, α -D-manose, α -D-glucose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido α -D-glucurônico, ácido α -D-galactourônico e ácido (-D-4-O-metilglucurônico (ARAÚJO, 2008).

Nas plantas as polioses são responsáveis por sua flexibilidade as quais atuam como agente de ligação entre a celulose e a lignina (RAZERA, 2006).

A lignina é, após a celulose, o material orgânico de origem vegetal mais abundante, constituindo o cimento das plantas e lhes fornecendo rigidez e dureza (ARAÚJO, 2008).

A caracterização de algumas fibras quanto ao teor de cada um dos seus componentes, é dada na Tabela 1.

Estado da Arte

Tabela 1 – Composição química de algumas fibras vegetais

Composição (%)	Bagaço de cana	Banana	Piaçava	Curauá	Sisal	Coco
Celulose	54,3 - 55,2	60 - 65	31,6	70,7 – 73,6	74 – 75,2	43,4 – 53
Hemiceluloses	16,8 - 29,7	6 - 8	-	21,1	10 – 13,9	14,7
Lignina	25,3 - 24,6	5 - 10	48,4	7,5 – 11,1	7,6 - 8	38,3 – 40,7
Cinzas	1,1	1,2	-	0,8 – 0,9	-	-
Extrativos	0,7 – 3,5	-	-	2,5 – 2,8	-	3,5

Fonte: Adaptada de Santos (2007)

A Tabela 2 apresenta alguns valores de propriedades mecânicas de diversas fibras naturais, coeficientes que estão relacionados com o tipo da fibra e sua composição química.

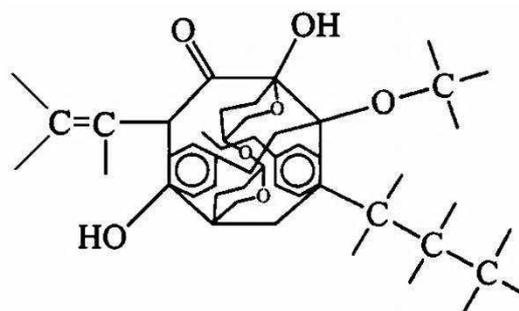
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de fibras naturais e fibras convencionalmente utilizadas em compósitos

Fibra	Densidade (%)	Alongamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Algodão	1,5-1,6	7,0-8,0	287-597	5,5-12,6
Juta	1,3	1,5-1,8	397-773	26,5
Rami	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128
Linho	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
Sisal	1,5	2,0-2,5	5.511-635	9,4-22
Fibra de coco	1,2	3,0	175	4,0-6,0
Vidro-E	2,5	2,5	2000-3500	70,0
Vidro-S	2,5	2,8	4750	86,0
Aramida (normal)	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63,0-67,0
Carbono (padrão)	1,4	1,4-1,8	4000	230,0-240,0
Curauá	1,4	4,2	890-4.200	50,4

Fonte: De Paoli (2002)

Os materiais lignocelulósicos possuem grupos funcionais: hidroxila ácidos carboxílicos, ligações éter, ligações insaturadas entre carbonos, anéis furfurílicos e fenólicos (Figura 2); em outras palavras, são grupos polares susceptíveis às reações localizados na superfície devido, predominantemente, à celulose e à lignina, que têm enorme facilidade de estabelecer interações químicas interfacial fortes fibra/matriz (HON, 2000), para aplicações em que a matriz também apresenta grupos reativos (polares), possibilidades susceptíveis de serem experimentadas e analisadas neste trabalho.

Figura 2 - Ilustração dos grupos funcionais de materiais lignocelulósicos



Fonte: Hon (2000)

2.1.1 Fibra de caroá

A família *Bromeliaceae* Juss possui cerca de 3010 espécies classificadas em 56 gêneros, uma das maiores famílias botânicas do neotrópico e dividida em três subfamílias Pitcairnioideae, Tillandsioideae e Bromelioideae. O caroá é uma espécie de Bromélia denominada *Neoglaziovia variegata* Mez, gênero botânico pertencente à família Bromeliaceae, subfamília Bromelioideae (SMITH e DOWNS 1979; LUTHER, 2006; PEREIRA e QUIRINO, 2008).

O caroá é caracterizado como planta terrestre, herbácea, perene, muito rústica, excluída a inflorescência, toda a parte aérea é constituída por folhas dispostas em roseta, são compridas, recurvadas, em forma de canaleta que medem de 1,50 a 3 metros de comprimento e 2 centímetros de largura. Ao longo de suas margens contém espinhos recurvados para o ápice. As flores são formadas em inflorescência racemosa (várias flores fundidas na base), ereta, com as sépalas de cor vermelha e pétalas roxas (Figura 3). Os frutos compostos são ovoides e contêm 25 a 300 sementes, envoltas numa polpa mucilagínosa e doce (PEREIRA e QUIRINO, 2008).

Figura 3 – Detalhe das flores do caroá



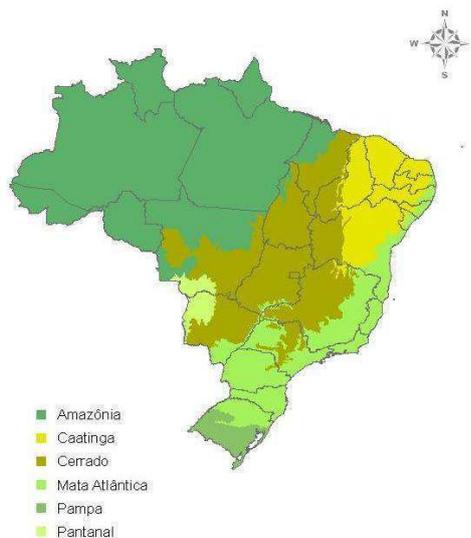
Fonte: Rodrigues (2010)

O caroá é uma espécie nativa do Nordeste Brasileiro, resistente e tolera bem a falta de água pois é adaptada ao clima semiárido desta região. Ela se desenvolve melhor em clima quente e solos com matéria orgânica. A propagação é feita por sementes e mudas. Esta espécie pode ser encontrada em grande parte da região do nordeste, especificamente no bioma da caatinga do Brasil (Figura 4), tanto na região litorânea como no cariri ou sertão dos Estados, interior de matas mais fechadas até as áreas mais abertas, em solos compactos e pouco profundos (SILVEIRA et al., 2009)

No início do século XX o caroá foi intensamente explorado para obtenção de fibras para a indústria têxtil, antes do advento das fibras sintéticas ocasionado pela expansão da lavoura sisaleira (PEREIRA et al., 2008). O Caroá é da mesma família do conhecido abacaxi, inclusive com aspectos muito semelhantes, as longas fibras desta espécie apresentam resistência mecânica, flexibilidade, leveza, ausência de odor e suavidade ao toque (PEMATEC, 2009).

Estado da Arte

Figura 4 – Biomas Brasileiros



Fonte: IBGE e MMA (2004)

O potencial das fibras vegetais despertou interesse no meio científico e empresarial; atualmente a indústria automobilística está fazendo opção por fibras vegetais em substituição às fibras sintéticas, na produção de algumas peças. São muitas as vantagens, entre elas as mais importantes são: a matéria-prima proveniente de recurso renovável e o baixo custo, buscando uma responsabilidade ambiental, o que faz a diferença em relação às fibras sintéticas (RAMIRES, 2010).

As fibras utilizadas neste trabalho são provenientes da fábrica beneficiadora de fibra de caroá (Fibranatu) localizada nas proximidades da cidade de Olivedos/PB na fazenda Cabaço. A fábrica funciona em uma área plana, afastada 2 km da cidade e produz aproximadamente 15 toneladas de fibra de caroá por semana, visando suprir a demanda da indústria automobilística e fábricas de tecelagem do sul do país (Figura 5).

Estado da Arte

Figura 5 – A fábrica Fibranatu



Após um ano o caroá, atinge a fase adulta. Nas proximidades da fábrica é extraído em setores determinados da caatinga, organizado em feixes em pontos estratégicos para facilitar o transporte. O caroá extraído por famílias nativas da região é transportado por caminhão, até a fábrica (Figura 6 e 7).

Figura 6 - Caroá extraído e armazenado na estrada



Estado da Arte

Figura 7 – Transporte do Caroá



O processo de beneficiamento da fibra de caroá na indústria consiste, inicialmente, de passar a folha hidratada (verde) de caroá por uma “desfibradora”, equipamento cuja função é separar a polpa das fibras, mediante a raspagem mecânica. Este processo expõe as fibras da folha do caroá (Figura 8).

Figura 8 – Desfibradora



O processo desfibramento pode não processar ou processar parcialmente algumas folhas de caroá; essas folhas são reprocessadas por uma moenda recuperando tais “sobras” (Figura 9).

Figura 9 – Desfibramento das “sobras”



Após as folhas de caroá serem descascadas, a fibra da folha úmida é desidratada a céu aberto, no entorno da fábrica, pelo tempo de 12 a 24 h (Figura 10), que promove perda de água e mudança de cor da fibra (verde para amarelo claro).

Figura 10 – Secagem da fibra



A limpeza da fibra desidratada é feita em duas etapas: tesouramento e batimento. O tesouramento (Figura 11) limpa a fibra do tecido parenquimatoso aderido aos feixes fibrosos, também chamado pó (SILVA et al., 2006).

Estado da Arte

Figura 11 – Setor de tesouramento das fibras de caroá



O batimento é o último estágio de beneficiamento da fibra de caroá; basicamente, é uma máquina tubular que funciona girando um eixo central com hastes de aço, em todas as direções, que tem a função de revirar a fibra enquanto os resíduos menores são separados por uma tela de aço (Figura 12).

Figura 12 – Boca do batedor de fibra de caroá



A fibra beneficiada é enfardada e estocada com peso de 100 kg em um galpão improvisado (Figura 13 e 14).

Figura 13 – Enfardamento das fibras de caroá



Figura 14 – Estocagem das fibras de caroá



2.1.2 Propriedades do caroá

A fibra de caroá é um material pouco explorado cientificamente; as informações sobre propriedades, características, análise térmica e morfologia, entre outras, foram adquiridas de pesquisas realizadas por Vasconcelos (2011), Bezerra (2011), Lopes

(2009) e Nobrega (2007). Os dados foram relevantes para compará-las com os resultados obtidos neste trabalho. A seguir, pode-se observar, no Quadro 1, o percentual de celulose polioses e lignina da fibra de caroá.

Quadro 1 – Caracterização do caroá

Pesquisador	Composição química (%)			
	Celulose%	Polioses%	Lignina%	Cinzas%
Lopes (2009)	72,4	11,0	13,5	0,7
Vasconcelos (2011)	71,75	9,17	14,67	0,73
Bezerra (2011)	70,3	~10,7	11,5	0,5
Médias	71,48	10,29	13,22	0,64

As propriedades de resistência mecânica e estrutural são determinadas através da composição química que forma as fibras vegetais. A lignina e polioses são polímeros naturais relacionados com a elasticidade das fibras, em outras palavras, quando a fibra é exigida à tensão/deformação esses materiais são responsáveis pela deformação elástica (ROWELL et al.,2000).

Segundo Lopes (2009) alguns componentes da composição química da fibra de caroá são semelhantes à composição lignocelulósica das folhas do sisal e superiores da luffa cilíndrica.

Tanobe et al. (2003) determinam que uma fibra vegetal pode ter mais resistência mecânica quanto maior for o teor de celulose na sua constituição estrutural. Com base nesta confirmação, os resultados obtidos de celulose da fibra de caroá (Tabela 3) quando comparados com a celulose das fibras de eucalipto e pinus (celulose de 64,79% e 71,48% respectivamente) utilizadas para fabricação de MDF (BEZERRA, 2011) apresentam percentuais pouco acima, indicativo de maior resistência física daquelas primeiras fibras.

Lopes realizou 30 ensaios mecânicos de tração com amostras de fibra de caroá individuais, sem tratamento, e afirmou que os valores obtidos (Tabela 3) são diferenciados dos trabalhos observados, em virtude de, naquele momento, não existirem outros trabalhos na literatura com o mesmo material analisado.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas das fibras de caroá não tratadas. Min-máx – valor experimental mínimo e máximo e s – desvio padrão da média

Fibra Vegetal	Força (N)		Alongamento (mm)		Tensão (MPa)		Módulo de elasticidade (GPa)	
	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s	min-máx	média-s
Caroá	1,6-4,0	2,5-0,7	1,2-2,7	1,8-0,6	71,3-182,2	113,4-32,9	3,5-7,4	5,7-1,3

Fonte: LOPES (2009)

2.1.3 Diâmetro médio

As fibras de caroá apresentam diâmetro mínimo 0,09 e máximo de 0,30 mm. O diâmetro médio é de 0,17 mm (LOPES, 2009).

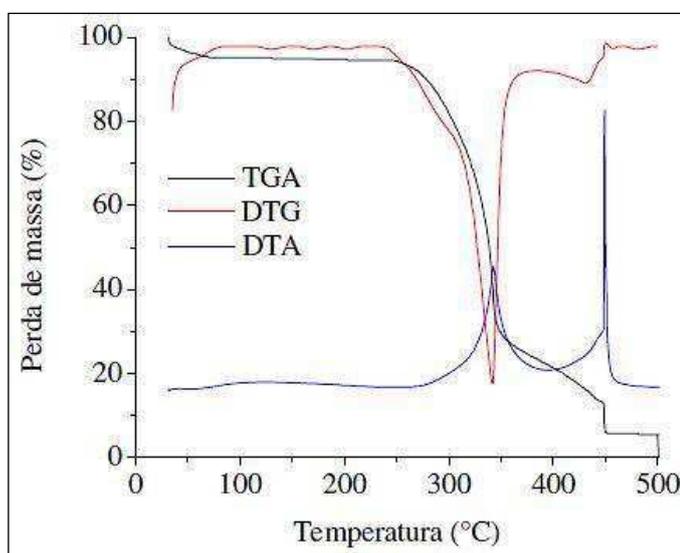
2.1.4 Absorção de água

O caroá absorve acima de 70% para massa seca. Entre os períodos de 1/2 h e 24 h a fibra de caroá obteve um aumento de 5 a 14% em massa de água (LOPES, 2009).

2.1.5 Análise térmica

Conforme Lopes (2009) a fibra de caroá não tratada apresenta quatro etapas distintas na sua decomposição térmica: na primeira, a perda de água que corresponde a 5% do peso total; em um segundo momento, entre a temperatura de 227 a 308 °C obteve uma perda de massa de 18% devido à decomposição a polioses e polífonos de cadeias curtas; no terceiro momento (310 a 360 °C) foi a maior perda de massa da amostra, 47% e na última etapa (408 a 448 °C) a perda de massa foi de 7,5% com a decomposição da lignina e dos resíduos provenientes da carbonização de outros compostos presentes na fibra (Figura 15).

Figura 15 – Curvas de TGA, DTG e DTA da fibra de caroá natura



Fonte: Lopes (2009)

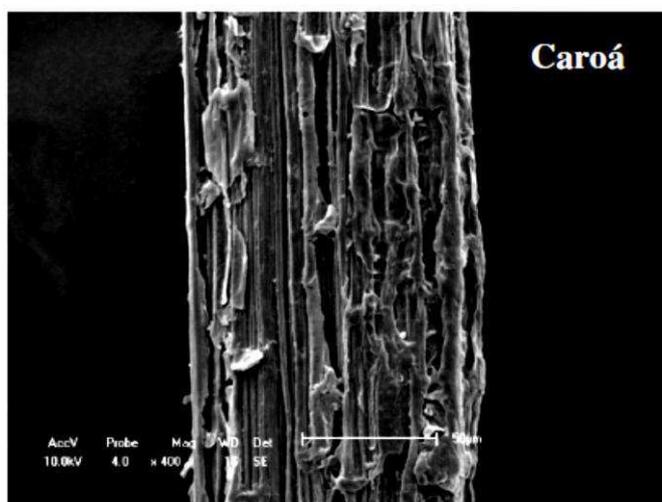
A degradação é um processo relacionado às perdas de umidade, polioses, celulose e lignina, apesar de haver ligações entre esses componentes, cuja identidade básica é mantida (SPINACÉ et al., 2009).

Em resumo, pode-se observar que a fibra de caroá na decomposição térmica suporta temperatura limite de 227 °C sem degradação significativa de sua massa e, a partir de 308 °C, a perda de massa é intensificada decorrente da hemicelulose (MARINELLI, 2008). Dentre os três componentes da fibra a lignina apresenta maior resistência à decomposição, ocorre lentamente e atinge o ponto máximo em 439 °C (LOPES, 2009). Na Figura 15 constata-se o efeito dos dois principais eventos de decomposição em dois picos exotérmicos, o primeiro a 341 °C e o segundo a 440 °C, demonstrando a liberação de energia dos principais compostos presentes na fibra de caroá.

2.1.6 Morfologia

Fibras vegetais são constituídas por células parenquimáticas superficiais definidas e concentrações reduzidas de resíduos provenientes do beneficiamento utilizado. Segundo Lopes (2009) a fibra de caroá apresenta excesso de resíduo, material que envolve a superfície das fibras vegetais, caracterizados como pectina, polioses e na cera amorfa presente nas cutículas das fibras; o processo de tratamento utilizado modifica pouco a superfície celular da fibra na imagem capturada pelo processo MEV, tem pouca nitidez (Figura 16).

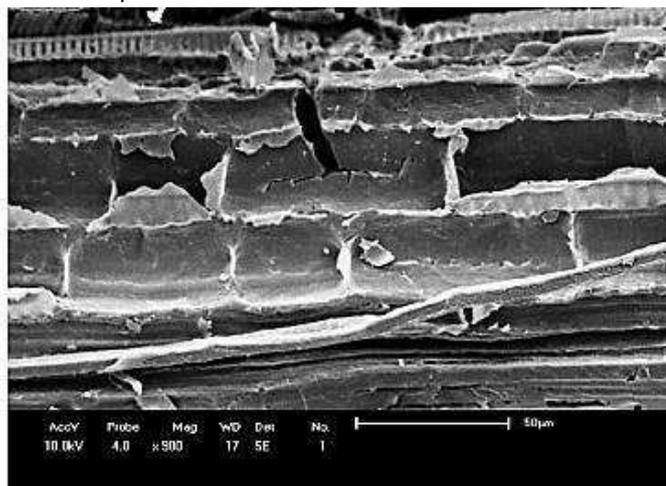
Figura 16 - Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra de caroá não tratada



Fonte: Lopes (2009)

O parênquima é o tecido de preenchimento adulto; origina-se do meristema fundamental (dá sustentação e preenchimento) e concentra a maioria das funções vegetais. É formado de células poliédricas, vivas, com grandes vacúolos e pouca diferenciação, podendo retomar a atividade meristemática facilmente, dividindo-se em novas células (atividade mitótica) e produzir outros tecidos. Forma um tecido contínuo que pode ser encontrado em toda a planta; geralmente há muito espaço intercelular e o citoplasma das células se comunica. Mediante esta explicação, o desenho estrutural da superfície da fibra de caroá mostra faces retangulares (polígonos) que se repetem formando uma malha poliédrica (grandes vazios). As faces são organizadas em linha, ao longo da fibra, e desencontradas com relação às faces vizinhas; as faces representam as células que são formadas com moléculas de celulose, lignina e polioses que são os componentes de ligação das fibras lignocelulósicas por (ALVARENGA, 2007) (Figura 17).

Figura 17 – Microscopia Eletrônica de Varredura da fibra de caroá não tratada



Fonte: Nóbrega (2007)

Em geral, as principais vantagens das fibras naturais vegetais para aplicações em compósitos, são:

- Fibras de vegetais são materiais renováveis e sua disponibilidade pode ser considerada ilimitada;
- Devido à enorme diversidade encontrada nas plantas lenhosas e fibrosas na natureza (65 mil espécies de plantas vasculares na Amazônia, mais de 6 mil delas somente de árvores), existe enorme potencial para a descoberta de fibras naturais com propriedades desejáveis (resistência mecânica, estabilidade química e biológica, resistência ao fogo, leveza, resistência à abrasão e ao cisalhamento, entre outras propriedades de interesse);
- As fibras naturais são menos abrasivas que as fibras artificiais utilizadas usualmente, como reforço: por exemplo, fibra de vidro e assim geram um desgaste menor dos equipamentos envolvidos no seu processamento;
- São materiais biodegradáveis, característica crucial para componentes que, após esgotar sua vida útil, devem ser descartados;

Estado da Arte

- Compósitos reforçados com fibras naturais, que também utilizam matrizes biodegradáveis, são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente e podem ser compostados ao final de sua utilização;

- As fibras naturais representam uma nova fonte de renda para a população rural, podendo evitar o enorme fluxo do campo para a cidade, verificado principalmente nas regiões norte e nordeste do país;

- Possuem baixa densidade e alta deformabilidade quando comparadas com materiais similares neste campo de aplicação; e

- Apresentam baixo custo, em relação aos reforços atualmente empregados.

Além dessas vantagens, a fibra de caroá aplicada na produção de compósitos (novos materiais) aponta uma perspectiva para o desenvolvimento sustentável possibilitando a vigência de uma atividade econômica e social que se encontra latente e pouco explorada.

As desvantagens apontam para a desvalorização da espécie substituída por fibras sintéticas, por não ter cultura e demanda definida; é um material que não faz parte das fibras comerciais. A maior parte de sua produção é escoada para o artesanato. Outro ponto desvantajoso está relacionado ao envelopamento da fibra pela matriz, a cura da resina libera água que pode dilatar a fibra (material hidrolítico) e alterar as propriedades da interface resina/fibra.

Com referência a outros aspectos, Nobrega (2007) afirma, quanto ao seu uso, que as fibras vegetais, quando introduzidas na matriz como reforço, melhoram consideravelmente as propriedades mecânicas em tração, impacto e flexão mas esta melhora é muito menor que a obtida pela introdução da fibra de vidro. Porém este fator não determina a utilidade do material, as fibras podem ser usadas em

compósitos poliméricos nos quais as propriedades mecânicas exigidas não são muito altas (MOHANTY e MISRA, 1995).

Além disto, as desvantagens observadas no uso das fibras vegetais, por Nobrega (2007), estão relacionadas sua incompatibilidade com muitas matrizes poliméricas, elevada susceptibilidade ao ataque por fungos, baixa resistência em meios alcalinos e ácidos e à alta absorção de água.

2.1.7 Aplicações

As informações sobre a fibra de caroá, são resumidas. Segundo o empresário da Fibranatu, empresa beneficiadora de fibras de caroá localizada em Olivedos (PB) o caroá não é mais explorado em razão de “ser pouco conhecido e outras espécies são mais rentáveis economicamente para o que se destina”. Apesar de seu aspecto rústico e nascer desprovida de cuidados, a folha de caroá fornece uma fibra macia, resistente e explorada por algumas famílias nativas na região em produtos artesanais como cordas, sacarias, telas, redes, bolsas, chapéus e alguns tipos de tecidos especiais.

2.2 Materiais compósitos

Os compósitos mais simples são materiais formados por duas fases constituintes, uma chamada matriz, que é contínua e envolve a outra fase, que é normalmente chamada fase descontínua (reforço ou carga) responsável por fornecer

a principal resistência ao esforço (NAPOLITANO et al., 2004; HERAKOVICH, 1998; MANO,1991).

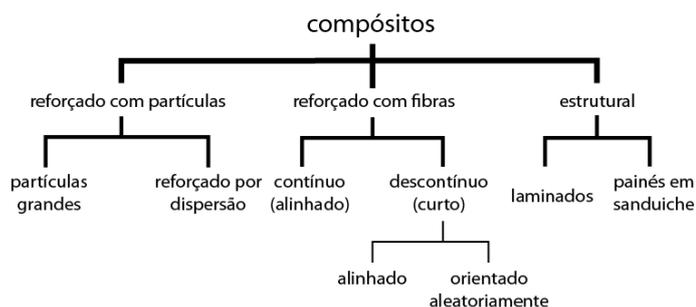
De outra maneira, os compósitos podem ser identificados como material multifásico resultante da combinação entre dois ou mais materiais, de modo a formar um novo produto com características diferentes das seus constituintes originais, que são diferentes em combinação ou forma e, mesmo agregados, não perdem suas identidades e propriedades em que, no contexto do conjunto, o desempenho é superior ao obtido por cada um dos materiais constituintes isolados (KAW, 2006; SHACKELFORD, 2005; CALLISTER, JR. 2003, LARANJEIRA, 2004; FLINN et al.,1981).

A função da matriz é envelopar as fibras, mantendo-as orientadas em seu espaçamento, transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas das fibras (promovendo resistência a dobras e torções) e protegê-las do ambiente exterior (ALLEN e THOMAS, 1999; MANO, 1991,). Segundo Mano (1991) o reforço da matriz pode ser um material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico) de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou não-tecido) ou pulverulento (esférico ou cristalino), com fragmentos achatados (como flocos) ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material monocristalino (“*whisker*”). Esses constituintes devem apresentar resistência, rigidez e maleabilidade que, geralmente, se encontram nas fibras. A função do reforço é suportar as cargas máximas e impedir que as deformações ultrapassem limites aceitáveis.

Os compósitos podem ser qualificados conforme a geometria da fase descontínua (Figura 18).

Estado da Arte

Figura 18 – Classificação dos compósitos



Fonte: Callister (2006)

As propriedades nos compósitos estão ligadas às propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase descontínua, que está relacionada com o formato, as dimensões, a distribuição e a orientação das fibras (CALLISTER, 2006; PAIVA et al., 2002).

Observando a Figura 18, o novo material proposto por este trabalho é classificado de compósitos com fibras contínuas e alinhadas nas direções longitudinal e transversal (bidirecional) e comprimentos iguais aos das dimensões da forma nas respectivas direções.

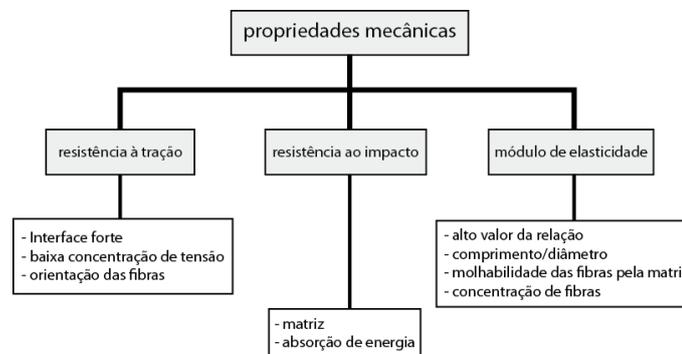
Entre as variáveis, as mais importantes relacionadas com fabricação de matriz polimérica reforçada com fibra vegetal, a ligação interfacial dos fatores fibra/matriz, fração volumétrica de fibra e orientação, são variáveis que se destacam para a homogeneidade das propriedades dos compósitos com vista às aplicações que se destinam (AZIZI et al., 2004).

Para um desempenho melhor fibra/matriz, são realizados diferentes tratamentos superficiais nas fibras antes de atuarem como reforço. Embora o tratamento químico seja conduzido para promover a separação de fibras individuais e a adesão com a matriz do compósito, efeitos indesejáveis, como baixo desempenho mecânico, desestruturação através do forte inchamento ou degradação da superfície, podem ocorrer (BALEY et al., 2005).

Estado da Arte

As características dos materiais compósitos estão depositadas nas propriedades de resistência à tração, impacto e elástica (Figura 19). A similaridade física e química dos materiais customiza a ligação interfacial fibra/matriz, fibras descontínuas aumentam a área de tensões (desfavorável) e fibras contínuas reduzem (favorável) esses fatores, relacionados com as propriedades de resistência à tração do compósito.

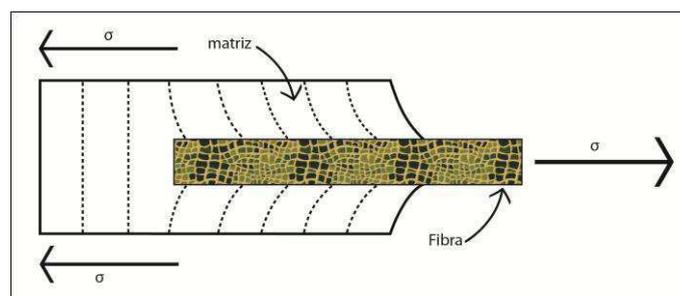
Figura 19 – Fatores que interferem nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras curtas



Fonte: Raj et al. (1992)

A intensidade da ligação interfacial entre as fases de compósitos fibra/matriz é importante para a extensão da transmissão de carga. Sob uma tensão, a ligação fibra/matriz cessa nas extremidades do primeiro material fazendo um padrão de deformação na matriz, como pode ser observado esquematicamente na Figura 20.

Figura 20 – O padrão de deformação na matriz quando uma fibra está sujeita à aplicação de uma carga de tração



Fonte: CALLISTER (2006)

O efeito do comprimento de ancoragem das fibras nas propriedades mecânicas de diferentes sistemas resina/fibra, tem sido publicado por diferentes pesquisadores (Quadro 2).

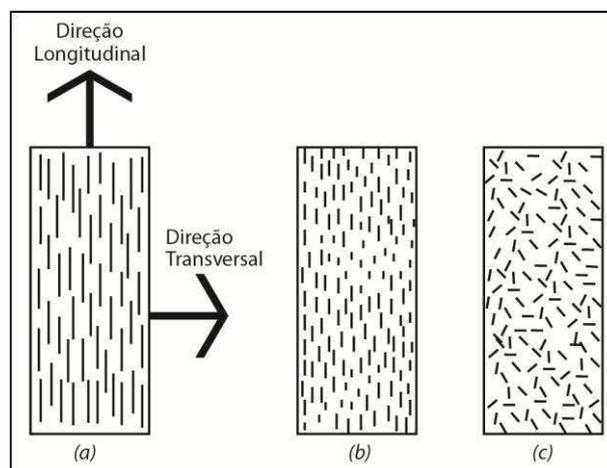
Quadro 2 – Comprimentos de ancoragem das fibras vegetais analisados em compósitos poliméricos

Fibra	(mm)	Pesquisador/ano
Madeira	4	Pauleski et al. (2007)
<i>Pinus</i> spp.	2,74	Eleotério et al.(2000)
Hildergardia populigolia (angiospérmica)	10 a 15	Rajulu et al. (2007)
Sisal	10	John et al. (2004)
Curauá	6 a 20	Mothé et al. (2004)
Curauá	0,1 ou 10	Santos et al. (2007)
Cuaruá	0,29 e 0,10	Araújo (2009)
Cana-de-açúcar	2	Müller et al. (2006)
Cana-de-açúcar	15,1 a 35	Ferreira et al. (2006)
Cana-de-açúcar/sisal	15/15,20 e 30	Paiva et al. (1999)

As fibras utilizadas em compósitos influem nas suas propriedades, basicamente resistência e dureza, em função de:

- Comprimento da fibra (magnitude da ligação interfacial fibra/matriz);
- Orientação e concentração (Figura 21) das fibras quando se apresentam:
 - alinhadas e contínuas (a);
 - alinhadas e descontínuas (b);
 - aleatórias e descontínuas (c).

Figura 21 – Tipos de orientação e concentração da fibra em Compósitos



Estado da Arte

Portanto, considerando vários tipos de aplicações que envolvem o emprego de tensões multidirecionais, as considerações em relação à orientação e ao comprimento da fibra para um compósito, dependerão do nível e da natureza da tensão que está sendo aplicada (Tabela 4).

Tabela 4 – Eficiência de compósito reforçado com fibra para diferentes orientações das fibras e em várias direções de aplicação da tensão

Orientação da fibra	Direção da fibra	Eficiência do reforço
Todas as fibras paralelas	Paralela às fibras	1
	Perpendicular às fibras	0
Fibras distribuídas aleatoriamente e uniformemente dentro de um plano específico.	Qualquer direção no plano das fibras	3/8
Fibras distribuídas aleatoriamente e uniformemente dentro das três dimensões do espaço.	Qualquer direção	1/5

Fonte: Callister (2006)

As propriedades da matriz são mais sensíveis à resistência a tração; por outro lado, as propriedades das fibras são mais importantes para o módulo de elasticidade; entretanto, a ligação interfacial (combinação) entre as propriedades matriz/fibra, é imperativa para se originar a resistência ao impacto (RAJ et al., 1992), ou seja, a rigidez da matriz associada com elasticidade da fibra, temperatura de cura e pressão de envelopamento, são fatores que influenciam as propriedades de resistência ao impacto do compósito (Figura 19).

Na transferência da tensão da carga matriz/fibra a geometria desse material, comprimento crítico, diâmetro e orientação, devem ser considerados; fibra de comprimento reduzido deixa de ter função tornando-se carga de preenchimento. Além desses fatores a transferência está relacionada com molhabilidade da matriz, isto é, seu aspecto fluídico para o envelopamento da fibra com reduzidos espaços

vazios; assim, quando uma tensão externa é exercida no compósito, sentido longitudinal da fibra, a carga é suportada pela resistência elástica da matriz e da fibra que, somadas, credenciam o módulo de elasticidade do compósito (Figura19).

Compósitos fabricados com fibras contínuas têm propriedades mecânicas superiores àquelas fabricadas com fibras descontínuas, os quais têm as propriedades dependentes do comprimento crítico e quantidade da fibra. Em geral, os extremos das fibras são pontos concentradores de tensões, que induzem tensões cisalhantes na interface. Assim como o comprimento das fibras, sua orientação é de igual importância e depende essencialmente do processo de fabricação. As propriedades mecânicas variam consideravelmente de acordo com a mudança na distribuição de orientação das fibras (SHACKELFORD, 2005; SILVA, 2003; CALLISTER, 2003).

Por sua vez, no reforço contínuo orientado longitudinalmente, o caso estudado se torna anisotrópico por natureza e o máximo na resistência característica de anisotropia de um compósito é influenciada enormemente quando o material é testado na direção do alinhamento das fibras (Tabela 4). Na direção transversal ao alinhamento das fibras, o reforço é virtualmente inexistente e, portanto, o material apresenta resistência já em tensões muito baixas (KAW, 2006; SHACKELFORD, 2005; CALLISTER, JR. 2003; JOSEPH et al., 1999; STAAB, 1999; HULL et al., 1996). Entretanto, os compósitos produzidos com resinas poliméricas combinadas com materiais (fibras sintéticas, vegetais, partículas, aditivos e outros), que proporcionam reforço têm propriedades muito versáteis e distintas (BORGES, 2004). É imprescindível comparar o desempenho destes materiais compósitos frente aos outros materiais que são normalmente empregados na indústria. Esta avaliação

fornece conhecimento das propriedades mais significativas dos compósitos facilitando a escolha e a seleção de determinado material para uma aplicação.

É grande o número de resinas termoplásticas e termorrígidas transformadas em materiais compósitos que também são chamados “novos materiais”. Selecionar uma resina adequada é recorrente ao tipo e condições de cada processo industrial, tanto quanto avaliar as vantagens e desvantagens das propriedades da resina em relação ao desempenho do compósito.

O contato interfacial entre constituintes do compósito determina a interface (matriz/fibra), que tem a função de distribuir uniformemente a carga sobre o reforço; além disto, protege a superfície externa contra a abrasão e a corrosão, minimizando ou impedindo o processo de fratura; assim, as propriedades mecânicas do novo material dependem da interação dos constituintes, os quais comprometer as qualidades do compósito.

Para prevenir a deformação e a ruptura das fibras quando submetidas à ação de cargas permanentes, uma resina polimérica deve ter um módulo de elasticidade em torno de 3 GPa (PILATO et al., 1994). Além do mais, o compósito deve ter a capacidade de absorver a energia de impacto, de forma a reduzir os pontos de deformação e promover sua fratura frágil. Isto permite aumentar a tolerância a danos e à durabilidade do compósito (BORGES, 2004).

Em algumas resinas poliméricas utilizadas na indústria (Quadro 3) as propriedades e características desses materiais são inerentes à sua natureza química (STAR, 2000; MURPHY, 1998; PILATO et al., 1994; HARPER, 1992).

Estado da Arte

Quadro 3 - Exemplos de resinas termorrígidas e termoplásticas utilizadas na fabricação de compósitos

Resina Termorrígida		Resina Termoplástica	
Tipo	Características Principais	Tipo	Características Principais
Epóxi	<ul style="list-style-type: none"> Boa resistência química e térmica; Boas propriedades elétricas; 	Poliacetato	<ul style="list-style-type: none"> Alta resistência mecânica; Boa resistência química e térmica;
Fenólica	<ul style="list-style-type: none"> Excelentes propriedades elétricas; Excelente resistência ao fogo; 	Poliimida	<ul style="list-style-type: none"> Boa processabilidade; Boa resistência térmica;
Poliéster	<ul style="list-style-type: none"> Curam em baixas e altas temperaturas; Boa resistência química; 	Poliarilato	<ul style="list-style-type: none"> Boa tenacidade; Boa resistência química e térmica;
Poliuretano	<ul style="list-style-type: none"> Boa resistência química e a abrasão; Excelente tenacidade e propriedades; 	Policloreto de vinila	<ul style="list-style-type: none"> Baixo coeficiente de expansão térmica;
Silicone	<ul style="list-style-type: none"> Excelentes propriedades térmicas e elétricas; Resistente a hidrólise e a oxidação; 	Poli propileno	<ul style="list-style-type: none"> Alta resistência a tensão; Boa resistência ao impacto;
Éster vinílico	<ul style="list-style-type: none"> Boa resistência a fadiga e a agentes químicos; Boa tenacidade; 	Poli Carbonato	<ul style="list-style-type: none"> Excelente resistência térmica; Excelentes propriedades térmicas;
Melanina-Uréia	<ul style="list-style-type: none"> Boa resistência térmica e ao impacto; 	PPS	<ul style="list-style-type: none"> Alta resistência térmica e química; Boas propriedades elétricas;
Alquídicas	<ul style="list-style-type: none"> Boa resistência química e térmica; 	PPO	<ul style="list-style-type: none"> Boas propriedades mecânicas; Boa resistência térmica e química;

Fonte: MURPHY (1998); HARPER (1992)

Quanto a outros critérios, a resina polimérica deve ser resistente ao calor e à umidade do meio. A absorção de água e a mudança das propriedades do compósito sob a ação de calor prolongado constituem um problema grave, que requer cuidados especiais. Ambientes que apresentam alternância contínua de calor e umidade, podem causar uma pequena variação de volume do polímero e, conseqüentemente, ao material compósito. A expansão e a contração de volume do compósito promovem microfaturas ao material reduzindo suas propriedades e seu desempenho (BORGES, 2004). Por fim, a resina precisa ser resistente ao calor para que não ocorra degradação do material em condições que exigem sua utilização em

altas temperaturas; para o caso em estudo a resina (fenólica) utilizada tem suas propriedades mecânicas reduzidas a partir de 250 °C.

A aplicação de compósitos depende sobremaneira da viabilidade técnica e econômica do material e do meio em que ele será utilizado, razão por que, muitas são as aplicações dos compósitos. Entretanto, é possível separar a utilização destes materiais em cinco grandes áreas (STAR, 2000):

- Transportes: Indústria automotiva, ferroviária, aérea e aeroespacial (peças e partes de motores, revestimento interno e externo, junções, vedações, estruturas internas de veículos);
- Construção Civil: revestimentos externos e internos, casas pré-fabricadas, estruturas, elementos decorativos, pontes, escadas, móveis, utensílios de uso comum;
- Elétrico/Eletrônico: Componentes internos e externos, junções, componentes de geração e transmissão, isolantes, postes de luz, escadas, estruturas de sustentação, canaletas;
- Petrolífero: Plantas industriais, dutos, condutores, grades de piso, compartimentos de estocagem de materiais, estruturas;
- Marítima: Construção de botes, barcos, navios, iates, revestimentos externos e internos, peças e partes internas.

Os compósitos são materiais heterogêneos por serem constituídos, pelo menos com duas fases distintas. As características desses materiais são diretamente influenciadas pelas propriedades dos seus constituintes, por suas distribuições e pela interação existente entre eles (NAPOLITANO et al., 2004, PAIVA e FROLLINI, 2002).

A revisão bibliográfica a seguir, foi realizada com o objetivo de esclarecer as propriedades físicas e mecânicas, as aplicações e as vantagens, dentre outras informações importantes dos materiais envolvidos e que venham contribuir para o êxito deste trabalho.

2.3 Materiais poliméricos

Os polímeros formam os materiais comuns de plástico e borracha do dia-a-dia. Esses materiais geralmente são compostos por ligações moleculares orgânicas formadas da síntese ou modificação de produtos naturais. Todavia, os plásticos são compostos por uma grande cadeia molecular de carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos. Tipicamente, são materiais de baixa densidade e podem ser extremamente flexíveis (CALLISTER, 2006).

Os polímeros podem ser divididos em três tipos, de acordo com sua origem (RUBINGER e BRAATHEN, 2006):

- Polímeros naturais são conhecidos desde a antiguidade: exemplo, proteínas, borracha natural, madeira, algodão;
- Polímeros semissintéticos são polímeros naturais modificados que apresentam propriedades diferentes das originais, exemplo, celuloide, seda artificial, nitrocelulose;
- Polímeros sintéticos são obtidos através de processos químicos a partir de moléculas simples (monômeros), exemplo, polietileno, polipropileno, poliéster, poliuretano, entre outros.

Através das modernas tecnologias de investigação científica tornou-se possível determinar os mecanismos de formação (síntese) dos plásticos, que começaram a ser conhecidos no final da década de 1920-1930 e assim a chamada “era do ouro” ficou marcada quando Hermann Staudinger, da Alemanha, pesquisou os mecanismos de polimerização de moléculas orgânicas (WIEBECK e HARANDA, 2005). Tal advento desencadeou estudos e, após a Segunda Guerra Mundial, o campo dos materiais foi virtualmente revolucionado pela descoberta dos polímeros sintéticos (CALLISTER, 2006).

Em 1907 foi criada a resina fenol-formaldeído, o primeiro plástico de interesse comercial e em 1930 as primeiras resinas transparentes (ureia-formaldeído e melanina formaldeído) (VAN VLACK, 2004).

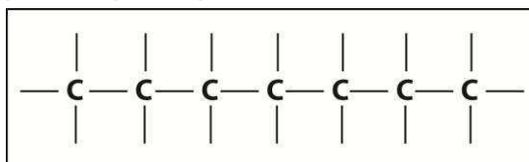
Os materiais sintéticos podem ser fabricados a baixo custo; suas propriedades podem ser gerenciadas de modo que, comparadas aos seus análogos naturais, muito delas são superiores. Para algumas aplicações as propriedades dos polímeros são satisfatórias, peças metálicas e de madeira foram substituídas por peças feitas em plástico a custo mais baixo (CALLISTER, 2006).

2.3.1 A matéria-prima e a polimerização dos polímeros sintéticos

A matéria-prima para a formação dos polímeros é denominada monômero (mono = uma, meros = parte). O petróleo e o gás natural são as principais matérias-primas para o monômero, materiais naturais como celulose, caseína e carvão, entre outros, também podem servir para obtenção do monômero.

O termo polímero foi criado para dizer a repetição de muitos “mero”; este termo tem sua origem na palavra grega meros, que significa partes; a definição está relacionada com as gigantescas moléculas formadas nos polímeros. Por meio de reações químicas das moléculas individuais (monômeros) formando longas moléculas, elas são chamadas macromoléculas. Em cada macromolécula os átomos estão ligados uns aos outros através de ligações interatômicas covalentes. Essas moléculas se encontram, comumente, na forma de cadeias longas e flexíveis, cujo esqueleto principal é formado por átomos de carbono, em que cada átomo de carbono se liga, através de ligação simples, a dois outros átomos de carbono adjacentes, um a cada lado (Figura 22).

Figura 22 - Representação esquemática da macromolécula em duas dimensões

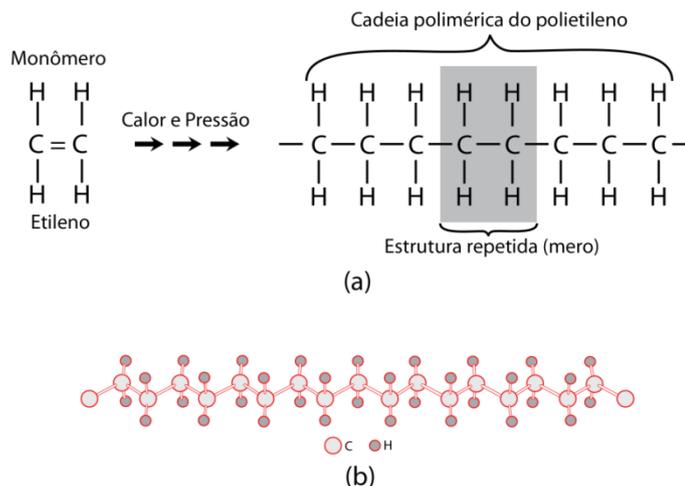


Antes da formação da macromolécula existe o monômero, que é uma molécula estável, composto químico do qual um polímero é sintetizado ou polimerizado na formação dos materiais plásticos (CALLISTER, 2006; SPINACÉ, 2005; ISOLDI, 2003).

O processo de polimerização consiste na união das unidades monoméricas umas às outras para gerar cada uma das moléculas constituintes gigantes.

Uma demonstração deste processo é a transformação de um (mero) hidrocarboneto etileno (C_2H_4), substância gasosa em temperatura e pressão ambientes que, ao ser submetido cataliticamente a condições apropriadas de temperatura e pressão, se transforma em polietileno (PE), material polimérico sólido (Figura 23).

Figura 23 – Representação esquemática das estruturas do mero e da cadeia do polietileno (a) e uma vista em perspectiva da molécula mostrando o ziguezague da estrutura principal do polímero (b)



Fonte: CALLISTER, (2006)

2.3.2 Classes de polímeros

O termo plástico vem do grego *plastikos*, que significa material adequado à moldagem. Diante dessa característica e embora os plásticos em sua fase final se apresentem sólidos a temperatura ambiente, quando aquecidos acima da temperatura de “amolecimento”, tornam-se fluidos e passíveis de serem moldados por ação isolada ou conjunta de calor e pressão (COSTA, 2003).

A estrutura molecular dominante dos polímeros é responsável pelas deformações ou respostas quando este material é submetido à aplicação de forças mecânicas em condições de temperaturas elevadas (CALLISTER, 2006).

Assim, a classificação desses materiais é feita de acordo com seu comportamento diante da elevação da temperatura. Os polímeros termoplásticos e os polímeros termofixos determinam as divisões desse material.

Os polímeros termoplásticos representam a maior parte dos polímeros; são materiais fusíveis e solúveis quando aquecidos e endurecem quando resfriados. Podem ser fundidos seguidas vezes e solubilizados por vários solventes. A estrutura desse material sofre variações que, dependendo da temperatura ambiente, pode ser de maleável a rígido ou frágil. O aspecto dos termoplásticos pode ser amorfo (desordenado), visto que possui estado de ordenação molecular semelhante ao vidro ou semicristalino, que apresenta aparência opaca.

Os polímeros termorrígidos são materiais rígidos, não são deformáveis plasticamente, não são fusíveis e por isso são extremamente estáveis à variação de temperatura. Em temperatura ambiente são materiais rígidos e quebradiços (CALLISTER, 2006, SPINACÉ et al., 2005, MIRANDA, 2003).

Os termoplásticos têm a estrutura molecular linear disposta na forma de cordões soltos, mas agregados, como em um novelo de lã e nos termorrígidos os cordões estão ligados fisicamente entre si, formando uma rede ou reticulado. Eles estão presos entre si através de numerosas ligações, não se movimentando com alguma liberdade, como no caso dos termoplásticos. Pode-se fazer uma analogia com uma rede de malha muito fina.

Ao experimentar temperatura e pressão, os termoplásticos podem ser amolecidos; essa resposta a nível molecular está relacionada com a redução das forças de ligação secundárias ou van der Waals entre as cadeias, que são consideradas ligações fracas quando comparadas às ligações primárias ou químicas. À medida em que a temperatura aumenta, as cadeias podem ser facilmente rompidas, de tal maneira que o movimento relativo das cadeias adjacentes fica facilitado, umas em relação às outras, quando se aplica a tensão. Quando a temperatura de fusão é aumentada a ponto da vibração molecular, é

violenta o suficiente para quebrar as ligações covalentes principais e causar degradação irreversível no termoplástico. Exemplos de termoplásticos: polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(tereftalato de etileno) (PET), policarbonato (PC), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(metilmetacrilato) (PMMA) entre outros (CALLISTER, 2006).

Através da ação do calor ou catalizadores específicos os termofixos formam ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes lineares, que resultando em uma estrutura de cadeia tridimensional estável que impede um novo deslocamento das moléculas do polímero. Uma vez aquecido, o mesmo não permite reversão ao estado primitivo pois o termofixo é carbonizado antes de se transformar em materiais moldáveis e a temperatura causa o rompimento da cadeia molecular resultando em degradação das propriedades (CALLISTER, 2006; COSTA, 2003). Exemplos: fenol-formaldeído ou “baquelite”, melamina-formaldeído, ureia-formaldeído ou “polopas”, epóxies, silicones, poliuretanos e poliésteres termofixos.

2.3.3 PET (Polietileno Tereftalato)

Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo; alcançou, no final da década de 90, uma produção mundial em torno de 2,4 milhões de toneladas. As aplicações do PET são: fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes bio-orientados (5%) e polímeros de engenharia (4%) segundo ROMÃO et al. (2009).

Os termoplásticos representam a maior parcela dos polímeros; no entanto, apenas cinco deles representam cerca de 90% do consumo nacional (Brasil), que

são os polímeros genéricos: polietileno-PE, polipropileno-PP, poliestireno-PS, cloreto de polivinila-PVC e o poli (tereftalato de etileno)-PET (AGUADO et al., 2000). Dentre os quais o termoplástico PET lidera os maiores índices de crescimento em consumo no País, acima de 2.200% na última década. Especificamente no Brasil a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%). Os segmentos do mercado nacional da indústria alimentícia e da embalagem correspondem a 32% do mercado brasileiro de polímeros envolvendo diretamente o uso do PET para embalagens de bebidas carbonatadas. Esta é a apresentação sobre o cenário mundial e o nacional em relação à produção e reciclagem de PET (ABIPLAST, 2012).

Diante da variedade e do processo de reciclagem dos polímeros foi criado, nos Estados Unidos da América (USA) o Sistema de Símbolo (Quadro 4), com o objetivo de identificar e orientar o ciclo dos plásticos tanto para os produtores quanto para os transformadores de plásticos, ou seja, na industrialização os fabricantes passaram a utilizar os símbolos para uniformizar e identificar a produção e, por outro lado, no fim da cadeia de consumo do plástico o Sistema de Símbolos facilitou a recuperação e a classificação dos recipientes plásticos descartados (pós-consumo) como Resíduos Sólidos Urbanos (RSU).

Quadro 4 – Símbolos de Identificação dos materiais termoplásticos

						
PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS	OUTROS

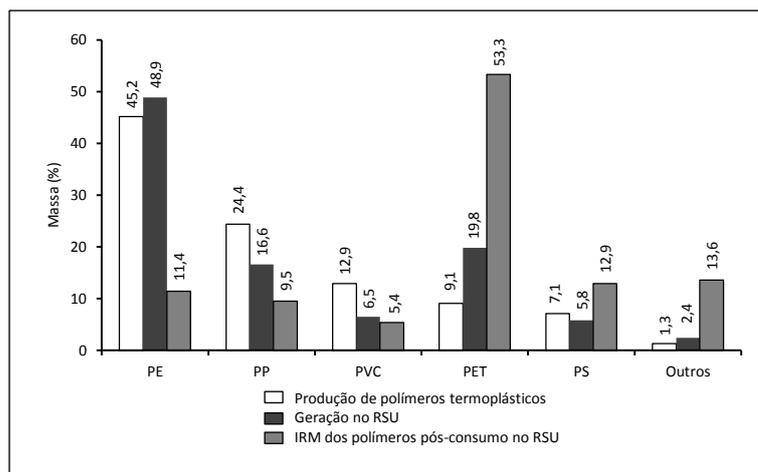
Fonte: NBR 13230 – ABNT, 1994

De acordo com os dados de uma pesquisa realizada nas grandes cidades brasileiras, os principais polímeros termoplásticos que participam na composição dos RSU são: polietileno de alta, baixa densidade e baixa densidade linear (PEAD,

PEBD e PELBD); polipropileno (PP); policloreto de vinila (PVC); poli(tereftalato de etileno) (PET); poliestireno (PS) e outros (ABIPLAST, 2008 e PLASTIVIDA, 2008).

A produção de PET corresponde a 9% (massa) da produção total de polímeros no Brasil e uma fração no RSU correspondente aos polímeros, em média de 20%. No entanto, em 2005 o PET foi o segundo polímero mais encontrado nos RSU (perdendo apenas para os polietilenos: PEAD, PEBD e PELBD) e ainda no mesmo ano obteve o maior Índice de Reciclagem Mecânica (IRM) (53%) em referência aos outros tipos de plástico (Figura 24).

Figura 24 – Composição relativa da produção nacional de polímeros termoplásticos, geração e variação relativa do IRM dos polímeros pós-consumo encontrados no RSU Brasileiro



Fonte: CEMPRES (2005)

Em 2010 o Brasil consumiu 505.000 toneladas de resina PET na fabricação de embalagem. Deste total foram reciclados 56% das embalagens pós-consumo, totalizando 282 mil toneladas (CEMPRES, 2010).

2.3.4 Origem do PET

Na procura de novos polímeros para a produção de fibras sintéticas na intenção de substituir a seda, o polietileno tereftalato (PET) foi descoberto (1928) nos laboratórios da DuPont, na forma de fibra; durante muitos anos o PET ficou conhecido como “poliéster” que é um polímero termoplástico constituído de ácido tereftálico purificado (PTA) ou de éster dimetílico, o tereftalato de dimetilo (DMT) e etilenoglicol (MEG) na sua cadeia principal (WIEBECK et al., 2005). Em 1941 os químicos ingleses J. T. Dickson e J. W. Whinfield sintetizaram, pela primeira vez, o PET, porém ficou naquela época (1942) comercialmente reconhecido para aplicações, quando foi sintetizado com alta massa molar (CEMPRE, 2000).

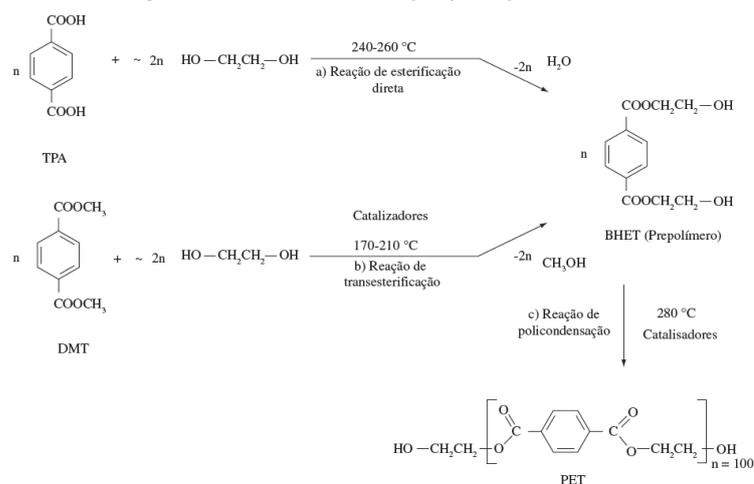
2.3.5 Processo de fabricação do PET

A produção industrial do PET pode ser realizada em duas ou três etapas: (I) prépolimerização; (II) policondensação e (III) polimerização no estado sólido.

O polímero pode ser produzido industrialmente por duas vias químicas (Figura 25) (ROMÃO et al., 2009; ISONDI, 2003):

1. Esterificação direta do ácido tereftalato purificado (TPA) com etileno glicol (EG);
2. Transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol (EG).

Figura 25 – Métodos de preparação do PET



Fonte: ROMÃO et al. 2009.

A primeira opção é a esterificação; o TPA reage com EGA em temperatura de $240\text{ }^\circ\text{C}$ a $260\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 300 e 500 kPa, obtendo um PET intermediário de baixo peso molecular, tereftalato de bis-hidroxi-etileno (BHTE); a segunda é uma reação de policondensação do tereftalato de dimetila (DMT), entre $170\text{ }^\circ\text{C}$ e $210\text{ }^\circ\text{C}$ e 100 kPa, produzindo também o BHTE. A esterificação direta é obtida pela reação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG). Uma das principais diferenças da transesterificação é a substituição do monômero ácido tereftálico pelo éster tereftalato de dimetileno (DMT) (ROMÃO et al., 2009; ISOLDI, 2003).

2.3.6 Propriedades do PET

O PET é um polímero de grande interesse devido à sua relevância tecnológica, sendo um dos mais importantes comercialmente e encontra extenso uso como material de engenharia. Materiais de engenharia são materiais que apresentam alto desempenho, que podem substituir partes metálicas em automóveis, aeronaves,

aparelhos domésticos e outras aplicações industriais, em que especificações rígidas de engenharia são exigidas (ISOLDI, 2003).

O PET como aplicação de plástico de engenharia é injetado, tem suas propriedades variando devido à massa molar, cristalinidade, maior ou menor grau de subprodutos e aditivos e do percentual de co-monômeros adicionados na resina (ISOLDI, 2003).

2.3.7 Massa molar

O grau de polimerização indica a média de número de unidades de monômeros e co-monômeros utilizados na formação da cadeia do polímero. Portanto, o comprimento das cadeias normalmente é expresso em termos do seu grau de polimerização ou de sua massa molar, que indica o tamanho médio da molécula.

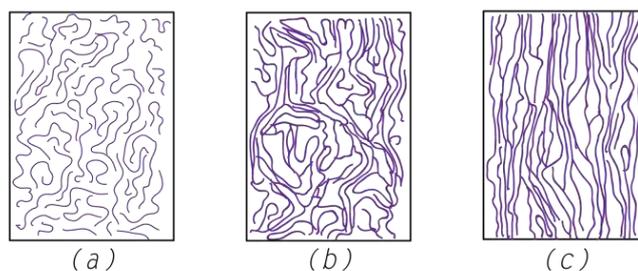
A massa molar é a massa, em grama, de um mol de entidades elementares (átomos, moléculas, íons, elétrons, outras partículas) de determinado material. A massa molar de uma substância é numericamente igual ao total das massas atômicas componentes da substância em unidades de massa atômica (u.m.a.). A massa molar ponderável média do PET usada para a confecção de garrafas, pode chegar a 45.000 g/mol com viscosidade intrínseca (VI) superior 0,74 dl/g, tendo valores menores de massa 15-20.000 g/mol e VI maior 1,0 dl/g para PET direcionado à fabricação de fibras. A densidade do PET pode assumir valores em torno de 1,38 g/mL e 1,41 g/mL menores que a do vidro 2,5 g/mL para uso em embalagens (ROMÃO et al., 2009; ISOLDI, 2003; PEREIRA et al., 2002).

2.3.8 Cristalinidade

O PET é um polímero com cristalinidade máxima alcançada de até 50 a 60%. Em condições muito especiais pode-se alcançar uma porcentagem de cristalinidade de 95%. Com esta extensa faixa de porcentagem de cristalinidade que pode ser alcançada variando-se as condições do processo de cristalização do PET, torna-se possível conseguir variações tecnologicamente significantes nas suas propriedades mecânicas, visto que a estrutura e as propriedades estão sempre interligadas e como tal têm suas propriedades dependentes do grau de cristalinidade que atinge após a transformação. Quanto maior o grau de cristalinidade do PET maior também a rigidez (menor resistência ao impacto), maior resistência térmica e menor a transparência.

A temperatura de transição vítrea se situa em torno de 75 °C, motivo pelo qual o movimento molecular é significativo acima dessa temperatura (SPINACÉ, 2000). Isto mostra como a morfologia altera as propriedades finais do PET, visto que estas dependem da fração das regiões cristalinas (grau de cristalização), do tipo e do tamanho dos cristais e orientação das cadeias moleculares dos cristais. O esquema na Figura 26 representa as estruturas com que a cadeia molecular do PET pode ser formada na síntese: (a) completamente amorfo ou com baixo grau de cristalização; (b) semicristalino não orientado; (c) semicristalino orientado por aplicação de tensão (ISOLDI, 2003).

Figura 26 - Morfologia da cadeia molecular do PET



Fonte: ISOLDI (2003)

2.4 Resinas fenólicas

2.4.1 Origem

Os estudos desse tipo de resina já passam de um século (1872); o pesquisador Von Bayer descobriu o polímero quando realizava experiências com pigmentos originados da reação entre fenol e o formaldeído (BORGES, 2004). As resinas fenólicas podem ser consideradas um dos primeiros produtos poliméricos produzidos comercialmente e utilizados pela indústria (KU et al., 2008; IYIM, 2007; PEÑA et al., 2006). A primeira ideia de uma provável aplicação podendo substituir outros materiais isolantes térmicos, foi sugerida por Speier, Smith e Luft, no início do século XX, ao identificarem que a resina servia bem como tal. Mais tarde, a resina (com ou sem carga) era passível de ser aplicada como revestimento à prova de água, na confecção de fibras, na fabricação de bola de bilhar, botões entre outras.

É possível verificar que o processo de fabricação das resinas à base de fenol e formaldeído na presença de catalisadores ácidos ou básicos, ocorre em três fases distintas:

(i) Formação de um produto solúvel em vários solventes orgânicos que pode ser líquido ou sólido e que foi chamado A;

(ii) A formação de um sólido intermediário que também é solúvel em alguns solventes, chamado B;

(iii) A formação de um produto infusível e insolúvel, chamado C.

Foi Lebach (1909) que propôs chamar a resina líquida e curável (produto A) de *resol*, o produto B como *resitol* e o produto C como *resite*; mais tarde, Baekeland

denominou novolaca a resina que era fusível e termoplástica, diferenciando-se então os dois tipos de resina fenólica possíveis.

Quando comparadas a outros materiais poliméricos as propriedades das resinas fenólicas possuem excelente rigidez, boa resistência à chama e a ataques químicos, baixa densidade e liberação de fumaça, boa estabilidade térmica, baixo custo de produção, boa resistência à corrosão e à umidade; entre outras, essas propriedades apontaram a diversificação de aplicações desse material (RAMIRES et al., 2010; KU et al., 2008; ZÁRATE et al., 2008; DEVI, 2007; RAJULU, 2007; IYIM, 2007; GHOSH et al., 2007; RICHARDSON et al., 2000).

Atualmente e se considerando os aperfeiçoamentos e as modificações na produção das resinas fenólicas em detrimento do avanço tecnológico, conhecimento científico e suas propriedades, é possível entender a importância econômica desse polímero em três grandes áreas do mercado mundial: (i) na indústria moveleira; (ii) na moldagem de peças e (iii) na fabricação de produtos que carecem de isolamento térmico (BORGES, 2004).

2.4.2 Síntese de resinas à base de fenol formaldeído

As resinas fenólicas são produtos da reação de condensação entre fenóis e aldeídos ou vários de seus derivados. As estruturas químicas obtidas por meio deste tipo de reação dependem, basicamente, da relação molar entre os componentes presentes, por meio reacional (pH ácido ou básico), da temperatura de síntese e da concentração de catalisador. A formação de resinas poliméricas à base de fenol e

formaldeído compreende três etapas distintas que devem ser cuidadosamente controladas a fim de se obter o produto desejado (KU et al.,2008, BORGES, 2004):

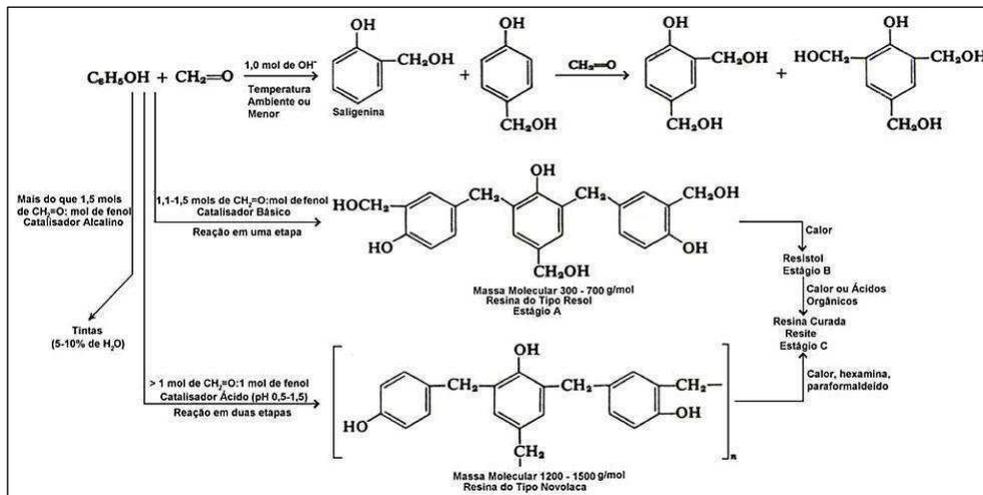
1. Adição do formaldeído ao fenol mais o catalisador ácido ou básico;
2. Crescimento da cadeia ou formação de um pré-polímero em temperaturas inferiores a 100 °C;
3. Por fim, ocorrência da reação de cura ou reticulação em temperatura acima de 100 °C.

Segundo os estudos cinéticos da reação de condensação realizados por Freeman e Lewis e confirmados posteriormente por Zavitsas e Beaulieu, verificaram que a velocidade de reação para formação das resinas à base de fenol e formaldeído é diretamente dependente do pH do meio reacional (BORGES, 2004), ou seja, em soluções cujo meio reacional é ácido (pH entre 0 e 4,0) a velocidade de reação de condensação entre fenol e formaldeído é proporcional à concentração de hidrogênio, enquanto que para soluções em meio alcalino (pH entre 5,0 e 11,0) a velocidade de reação é proporcional à concentração de íons hidroxilas indicando mudança no mecanismo de reação que também é influenciado pela variação da razão molar entre o fenol e o formaldeído e da concentração do catalisador empregado.

Tais conhecimentos justificam dois tipos de pré-polímeros fenólicos que podem ser obtidos quando se varia o pH do meio reacional: resinas fenólicas do tipo novolaca, obtidas pela reação com excesso de fenol em meio ácido e resinas fenólicas do tipo resol adquiridas na reação com excesso de formaldeído em meio básico (RAMIRES, 2010; BORGES, 2004). Esta última é o tipo de resina fenólica que foi sintetizada, misturada com PET pós-consumo e analisada na produção das placas de compósitos deste trabalho.

Os diferentes tipos de resina que podem ser obtidas e suas respectivas condições de reação são apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Pré-polímeros fenólicos em diferentes concentrações e pH



Fonte: BORGES (2004)

2.5 Análise térmica

A análise termogravimétrica pode ser usada simplesmente para determinar a temperatura de decomposição dos variados polímeros que constituem os materiais sintéticos. Esta análise tem por finalidade observar a estabilidade da matriz fenólica em relação à fibra e o PET pós-consumo.

Os métodos de análise térmica medem variações de determinado parâmetro ocorrido como função da temperatura, aquecimento ou resfriamento, assim como uma função do tempo, a uma temperatura constante (modo isotérmico) ou uma temperatura variando em função do tempo. As técnicas mais empregadas para os estudos termogravimétricos são:

- Termogravimetria (TG);

- Termogravimetria derivativa (DTG);
- Análise térmica diferencial (DTA);
- Calorimetria diferencial de varredura (DSC);
- Análise termomecânica (TMA);
- Análise termodinâmico-mecânica (DMTA);
- Análise termodielétrica (DETA).

Essas técnicas fornecem resultados na forma de curvas, as quais contêm as informações a respeito da variação do parâmetro medido. Nesta pesquisa foram utilizados os seguintes métodos: DSC e TG para um compósito constituído de resina fenólica com PET pós-consumo solubilizado e fibra de caroá.

A finalidade desses ensaios é agregar informações para identificar as propriedades de fragilidade e resistência das amostras. Por exemplo, se as amostras se tornaram mais rígidas ou quebradiças, segundo condições dos ensaios, serão mais susceptíveis a danos mecânicos e vazamentos.

2.5.1 Calorimetria exploratória de varredura (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência, termicamente inerte na faixa de temperatura considerada no equipamento ou o fluxo de calor entre amostra e referência, de modo a se manter as substâncias em condições isotérmicas, uma em relação à outra, enquanto ambas são submetidas a uma variação controlada de temperatura (Lucas et al., 2001).

Uma das características do polímero que modificam a curva de DSC é a fusão. A fusão é uma característica dos polímeros semicristalinos. Polímeros amorfos não apresentam pico de fusão quando submetidos ao aquecimento em análises DSC, apresentam temperatura de transição vítrea (T_g), na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica, não é uma transição termodinâmica de fase e sim uma transição do tipo relaxação. A propriedade térmica básica na determinação da T_g é a capacidade calorífica do polímero. É uma transição de segunda ordem, ou seja, não envolve variação de entalpia (Lucas et al., 2001).

2.5.2 Termogravimetria (TG)

A Análise Termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). Neste ensaio pode-se conhecer as alterações que o processo de aquecimento provoca na massa das substâncias, com o acompanhamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição, entre outras.

A amostra pode ser aquecida ou resfriada a uma velocidade pré-determinada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento com aumento de temperatura na faixa de 5 a 10 °C/min.

Segundo Canevarolo (2003), existem três Análises Termogravimétricas mais habitualmente utilizadas: TG semi- isotérmica, TG isotérmica e TG dinâmica. A TG

isotérmica possibilita a aplicação de temperatura constante dentro da faixa de operação do equipamento, durante um tempo determinado. Na TG dinâmica, a amostra é submetida a uma variação de temperatura linear previamente definida. Nesta pesquisa foi utilizada a TG dinâmica com a finalidade de observar a perda de massa das amostras para temperaturas variadas.

O objetivo da realização desses ensaios (DSC e TG) no trabalho, foi buscar os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e de degradação térmica em relação às influências dos tratamentos em estudo e só então agregar informações de fragilidade e resistência das amostras susceptíveis a danos mecânicos e físicos.

2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica de imagem mais utilizada para o estudo de fratura de compósitos contendo fibras longas e curtas (RAZERA, 2006). O comportamento da fratura em compósitos é afetado por muitas variáveis, incluindo a natureza da fibra e da matriz, a interação fibra/matriz, a orientação das fibras, a quantidade de vazios (“voids”) na matriz, carga e o ambiente a que foram submetidas as amostras. O estudo da fratura através de MEV pode revelar áreas nas quais ocorreram algumas das possíveis falhas em compósitos, tais como trinca na matriz e falha de ligação interfacial entre a matriz e as fibras (OLIVEIRA, 2008).

Em outra visão por outro autor, permite analisar as morfologias das superfícies de fratura dos corpos de prova dos compósitos reforçados com fibras de sisal com e sem tratamento, após serem submetidas ao ensaio de impacto. Ainda permite maiores informações sobre os efeitos de tratamentos realizados nas fibras de sisal

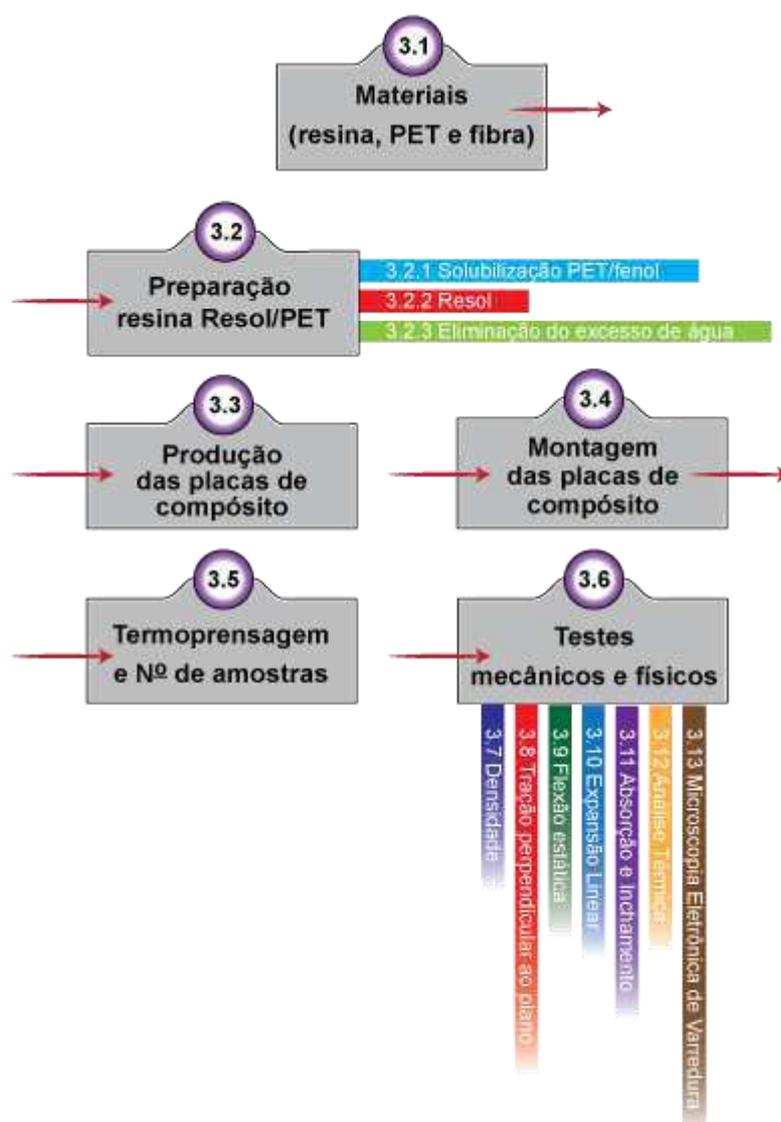
na interface fibra/matriz, assim como de modificações na formulação da matriz, por exemplo, sobre a molhabilidade das fibras (MEGIATTO Jr. et al., 2006).

Em relação a este trabalho foi importante para avaliar a adesão da interface resina/fibra quanto aos tratamentos praticados; assim, as análises de MEV foram realizadas após ensaio de tração.

3. MATERIAIS E MÉTODO

As principais etapas envolvidas nos trabalhos de produção do compósito são descritas detalhadamente nas seções que se seguem, de acordo com o fluxograma descrito na Figura 28.

Figura 28 – Fluxograma da produção da resina resol reforçada com fibra de caroá e PET solubilizado



3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram PET (tereftalato de polietileno) pós-consumo, a resina fenólica do tipo resol e a fibra vegetal de caroá (*Neoglaziovia variegata*). O PET, utilizado em forma de *Flake* (granulação de 1,0 a 4,5 mm) foi obtido a partir da reciclagem de garrafas plásticas e cedido pela Indústria ADEPET, localizada no Distrito Industrial do Velame, Campina Grande, PB (Figura 29).

Figura 29 – PET triturado (*Flake*)



A fibra vegetal de caroá foi adquirida na FIBRANATU, beneficiadora de fibras vegetais, Olivedos - PB (Figura 30). Antes da sua aplicação as fibras adquiridas foram limpas e secadas em estufa, pelo período 24 horas, em temperatura de 60 °C.

Figura 30 - Mechas de fibras de caroá limpas e “penteadas”, prontas para o corte



A resina fenólica do tipo Resol produzida com os produtos químicos fenol (C_6H_6O) ou ácido fênico (ATSDR, 1998) com concentração 99%, formaldeído CH_2O ou formol (CHEMFINDER, 2006) com concentração de 37% e hidróxido de sódio NaOH (lentilha), reagentes PA (Para Análise) foram adquiridos comercialmente no Laboratório de Química de Biomassa da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB.

3.2 Preparação da resina Resol/PET

3.2.1 Solubilização PET/fenol

Para que a resol fosse misturada com PET pós-consumo, experiências de solubilidade e saturação PET/fenol foram realizadas com base nos resultados encontrados por MANCINI et al. (2004).

A solubilização foi iniciada com 5% de massa de PET em relação à massa do fenol (15 g) em condições de temperatura de 60 ± 1 °C por um período de tempo correspondente à diluição. As mudanças ocorridas no processo de solubilização PET/fenol foram acompanhadas visualmente até que o aumento do percentual de PET supersaturasse o fenol. A intenção de utilizar um percentual maior de PET solubilizado no fenol, mesmo que este se tornasse supersaturado, foi analisar até que ponto este aspecto poderia influenciar na interação resina/fibra.

3.2.2 Resol

A síntese da resol foi iniciada através de experiências preliminares utilizando-se proporções maiores de fenol e menores de formaldeído, visando misturar uma massa maior de PET em que, no decorrer da reação, a resina realiza sua reação de condensação formando retículos de cadeias lineares com ocorrência da formação de gel em estágio intermediário e também não entrecruzou característica das resinas fenólica do tipo novolaca BORGES (2004).

Após as experiências preliminares e os conhecimentos afirmados por BORGES (2004) as resinas fenólicas apresentam um número significativo de variáveis reacionais para que ocorra a síntese, sendo possível fabricar uma variedade de materiais resinosos com diferentes propriedades mecânicas, químicas e físicas, com vista às distintas aplicações.

Com base nas comprovações de BORGES (2004) as razões molares, características deste tipo de reação, estão entre 1 mol de fenol para 1 a 3 moles de formaldeído. Nas condições estudadas, a melhor relação de proporção de fenóis e

Materiais e Método

formaldeídos para a síntese e entrecruzamento da resina fenólica do tipo resol utilizada, foi de 1:1 massa/massa e catalisada com hidróxido de sódio (NaOH) na forma de lentilha triturado, numa relação de 2% de massa da solução da resina. A síntese da resina foi realizada em temperatura de 60 ± 5 °C inferior à temperatura de ignição do fenol (campo aberto 85 °C) (ATSDR, 1998).

Conforme a equação a seguir, a referida relação de massa (fenol/formaldeído) utilizada na síntese da resina quando transformada para a razão molar comprovado por BORGES, é de 1:3 moles dos componentes,

$$n = \frac{m}{MM}$$

donde:

- n é o número de mol;
- m a massa em gramas do reagente (g);
- MM a massa molar do reagente (g/mol).

Assim, a relação adotada 1:1 massa/massa, de fenol/formaldeído, teve a proporção dentro dos limites da relação molar para esse tipo de reação, o que garantiu um excesso de formaldeído necessário para assegurar a formação do pré-polímero e a cura da resina.

As resinas do tipo resol são chamadas resina de único estágio, porque necessitam apenas de simples aquecimento para iniciar a reação de cura (KU et al., 2008; IYIM, 2007; KNOP e PILATO, 1985). Mediante BORGES (2004) a síntese de resinas poliméricas à base de fenol e formaldeído é favorável, em temperaturas inferiores a 100 °C; todos os ensaios de cura da resina foram realizados com temperatura de 90 °C.

3.2.3 Eliminação do excesso de água gerado pela solubilização e síntese da resina

As experiências preliminares forneceram informações sobre a água gerada no processo de solubilização proposto. Conforme ISOLDI (2003) quando da solubilização do PET no processo de diluição PET/fenol, na quebra da sua estrutura se obtém água. Além disto, obtém-se a água como um subproduto da reação de autocondensação de fenol e formaldeído para formar a resina (BORGES, 2004).

Para a retirada do excesso de água em resinas mais molhadas (visualmente) gerado através dos processos citados, foi adotado um sistema de filtragem a vácuo, com funil *Buchner* coberto com filtro de papel, este conectado sobre pressão a um *Erlenmeyer* ligado através de uma mangueira a uma bomba a vácuo. Este processo de filtragem foi feito com porções da resina úmida colocadas no funil, as quantidades filtradas foram proporcionais ao espaço do filtro e reviradas constantemente com bastão para uma filtragem uniforme e o excesso de água retirado ficou depositado no *Erlenmeyer*.

3.3 Produção da placa de compósito resol/PET/Fibra de Caroá

Este trabalho foi delineado em um modelo experimental fatorial completo 2^k , com três variáveis de entrada, PET, resol e fibra ($K = 3$), um ponto central e 10 repetições para todos os ensaios totalizando 90 ensaios, variando em dois níveis máximo e mínimo para cada variável.

Materiais e Método

A massa da variável PET, melhor adequada para o ponto central, foi de 25% em relação à massa do fenol com base no processo de solubilização; este percentual de PET tem uma massa de valor médio e inferior ao ponto de supersaturação do fenol (33%). Tal percentual solubilizado prevê que a massa de PET, para os níveis mínimo (-) ou máximo (+), venha reduzir ou aumentar a supersaturação da resina.

A massa da variável de fibra para o ponto central (0) foi de 10% em relação ao total das massas das variáveis resol e PET (Quadro 4), melhor percentual de fibras para a fabricação das placas. Altos valores de fibra no nível máximo (+), dependendo da fluidez e do percentual de massa da resol, podem causar dificuldades de cobertura e perda de materiais.

Com base nos melhores percentuais de massa de PET solubilizado e de fibras de caroá para fabricação das placas do compósito, no Quadro 5 tem-se os níveis de massa das variáveis de entrada para a síntese de uma resina com 200 g.

Quadro 5 – Níveis das variáveis (-1, 0 e +1). F - Fenol

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
FENOL (g)/RESOL (g)	50/100	100/200	150/300
25% PET g/100g F	15	25	35
10% FIBRA g / (PET g) + (RESOL g)	15	22,5	30

Assim, no ponto central (0) no Quadro 4, foram necessários, para uma reação de 200 g de resol, 100 g de fenol e 100 g de formaldeído (na proporção 1:1 de massa); em relação à solubilização PET/fenol foram determinados 25 g de massa de PET (25%) para cada 100 g de fenol; no mesmo ponto (0) foi aplicado um percentual de 10% de massa de fibra de caroá em relação à massa resultante da resol com PET solubilizado.

Materiais e Método

Com base nessas proporções os níveis máximo e mínimo das variáveis de entrada foram determinados.

Na matriz de planejamento (Tabela 5) verificam-se os valores de massa (g) e os percentuais das variáveis de entrada calculados para a fabricação das placas de compósitos com 500 g.

Tabela 5 – Matriz de planejamento. P – Ensaio; P0 – Ensaio do ponto central

ENSAIO	PET (g)	Resol (g)	Fibra (g)	Repetições	PET (%) Fenol	PET (%) Compósito	Resol (%)	Fibra (%)
P1	57,69 (-)	384,6 (-)	57,69 (-)	10	30	11	77	12
P2	116,66 (+)	333,3 (-)	49,99 (-)	10	70	23	67	10
P3	22,73 (-)	454,5 (+)	22,73 (-)	10	10	4	91	5
P4	49,98 (+)	428,4 (+)	21,42 (-)	10	23,3	10	86	4
P5	51,70 (-)	344,8 (-)	103,44 (+)	10	30	10	69	21
P6	106,05 (+)	303,0 (-)	90,90 (+)	10	70	21	61	18
P7	21,74 (-)	426,7 (+)	43,47 (+)	10	10	4	87	9
P8	47,90 (+)	410,7 (+)	41,07 (+)	10	23,3	9	82	8
P0	50,50 (0)	404,0 (0)	45,45 (0)	10	25	10	81	9

Na matriz de planejamento (Tabela 5) os percentuais de PET solubilizados em cada ensaio (coluna PET(%) / fenol) foram determinados através da relação percentual entre a massa PET (coluna PET) e a massa de fenol que corresponde à metade da massa de resol (coluna resol) proporção utilizada de 1:1 fenol/formaldeído na reação da resina.

3.4 Montagem das placas de compósito

A montagem das placas de compósitos foi realizada no Laboratório de Química de Biomassa/UFCG. O teor de fibra de caroá foi disposto no sentido longitudinal e

transversal do molde. Esta orientação das fibras visou ao aumento da resistência mecânica do painel (CALLISTER, 2006). Para todos os ensaios as placas foram fabricadas com quatro camadas longitudinais e quatro camadas transversais de fibras, totalizando oito camadas. Entre as camadas de fibras foi intercalada uma camada de resina para formar o colchão de fibra (Figura 31).

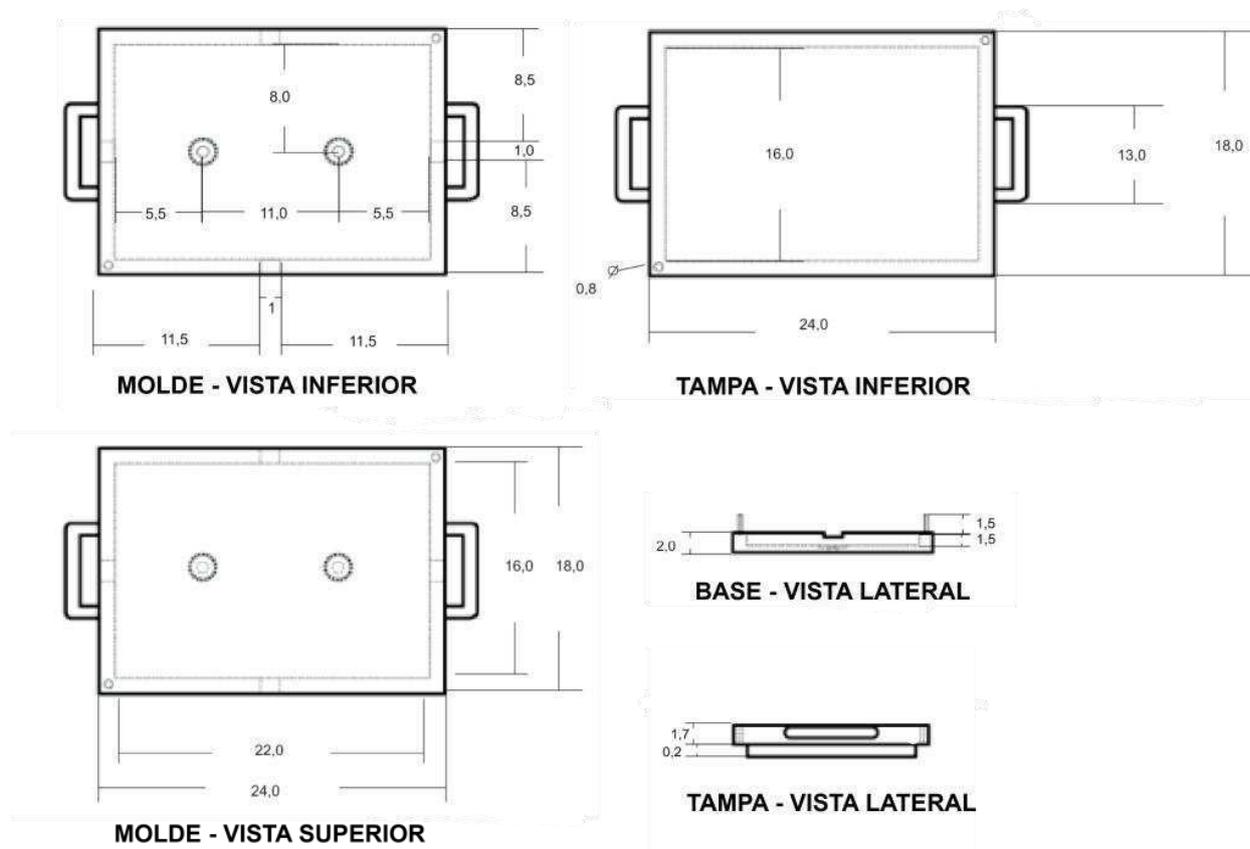
Figura 31 – Organização das fibras sem resina



3.5 Termoprensagem e número de amostras

As dimensões do molde de aço foram relacionadas com as dimensões das amostras (50x50 mm e 150x50 mm) determinadas no documento normativo NBR 1536 (ABNT, 2009), a manipulação do material e os custos. As dimensões internas do molde de aço são de 220 x 160 x 12,5 mm (Figura 32), com capacidade média de aproximadamente 500 g de material.

Figura 32 – Desenhos do molde de aço (medidas em mm)



A preparação do molde é uma fase relevante que antecede a montagem do compósito que se inicia quando as partes internas da tampa e base do molde são untadas com silicone líquido (comercial). Em seguida, essas partes são revestidas com papel alumínio e novamente untadas, procedimentos que facilitaram o escoamento da resina durante a termoprensagem da placa, tal também a desmoldagem.

O processo de prensagem e de cura das resinas foi realizado em uma prensa hidráulica com capacidade de 15 toneladas de aplicação de carga (Figura 33), com elevação da mesa e controle térmico adaptado para aquecimento limite de 260 °C.

Figura 33 – Prensa hidráulica.



As características dos materiais do compósito e os resultados obtidos por pesquisadores da área (LAPO e BERALDO, 2008; PAULESKI et al., 2007; ANGRIZANI et al., 2006) e experiências preliminares, foram fatores importantes para determinar os valores de temperatura, carga e tempo para a termoprensagem das placas, respectivamente, 90 ± 3 °C, 10 ± 1 t, 3 h e 30 min. Parâmetros que respeitaram a temperatura de cura da resina (inferiores 100 °C), quanto maior a carga de prensagem da placa pode influenciar na densidade, espessura e estabilidade dimensional e o tempo foi suficiente para curar a resina.

Ao término do processo de cura as placas do compósito foram cortadas em corpos de prova nas dimensões de 50x50 mm (Figura 34) e 50x150 mm.

Figura 34 – Corpos de prova

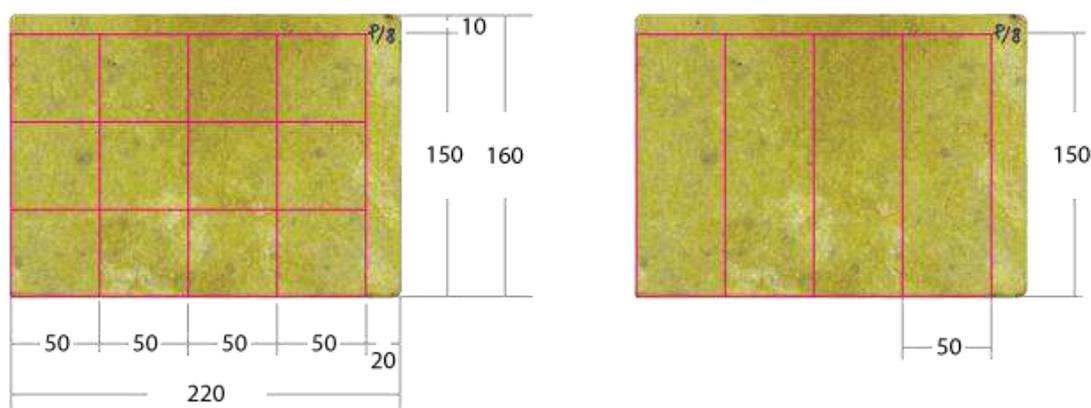


Materiais e Método

A quantidade e as dimensões das amostras, em número de 10 amostras por ensaio, foram baseadas no documento normativo NBR 14810 (ABNT, 2006a).

Para os testes de densidade, tração, expansão linear, absorção de água e inchamento (2 h e 24 h) foram utilizados corpos de prova de 50x50 mm e no teste de flexão estática corpos de prova de 50x150 mm. Para o corte da placa de compósito (160x220 mm) para amostras de 50x50 mm foram obtidos doze corpos de prova e para amostras de 50x150 mm, quatro corpos de prova (Figura 35).

Figura 35 – Esquema de corte dos corpos de prova (medidas em mm)



Para realizar os testes citados com corpos de prova 50x50 mm foi necessário fabricar 36 placas e corpos de prova de 50x150 mm enquanto para o teste de flexão estática foram fabricadas 27 placas, totalizando 63 placas de compósitos.

3.6 Testes mecânicos e físicos

O teste de resistência mecânica foi realizado no Laboratório de Reciclagem da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/UFCG e os testes físicos no

Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química/UFCEG.

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas do Laboratório de Certificação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTIBIO/UEPB.

A escolha da amostra dos corpos de prova para os ensaios foi aleatória conforme a NBR 5429 e NBR 5430 (ABNT, 1985).

A obtenção, estabilização e o acondicionamento dos corpos de prova para os ensaios, foram realizados de acordo com os critérios estabelecidos na NBR 15361.3 (ABNT, 2009), segundo a qual as amostras podem ser acabadas, caso necessário (lixar e aparar) para retirar irregularidades e sobras; após o corte e o acabamento foram estabilizados durante $72 \text{ h} \pm 3 \text{ min}$ após sua produção e acondicionados em câmara climática, até atingir umidade de equilíbrio em umidade relativa 65 ± 5 e temperatura 20 ± 3 .

3.7 Teste de densidade

A densidade das amostras foi determinada segundo o prescrito no documento normativo NBR 15361.3 (ABNT, 2009). Os testes foram realizados em amostras com dimensões $50 \times 50 \text{ mm}$ e $50 \times 150 \text{ mm}$.

As densidades foram calculadas pela razão entre a massa e o volume de cada amostra expressa em grama por centímetro cúbico (g/cm^3); os resultados de densidade das amostras foram obtidos pela equação:

$$d = \frac{M}{V}$$

donde:

- d é a densidade da amostra (g/cm^3);
- M é a massa da amostra (g);
- V é o volume da amostra (mm^3);

3.8 Tração perpendicular

O teste de resistência a tração perpendicular, realizado segundo a norma NBR 14810-2 (ABNT, 2002) determina a resistência mecânica do material (compósito) em relação a uma tensão exercida na direção normal ao plano em corpos de prova com dimensões de 50x50 mm.

Este ensaio foi realizado em uma máquina universal, modelo AG-IS, marca *Autograf*, da empresa *Shimadzu* com célula de carga de 100 kN (Figura 36); após alguns testes visando encontrar a velocidade adequada para os ensaios, de acordo com a norma citada, o equipamento foi regulado na velocidade de 2,0 mm/min para um intervalo estimado de tempo de ensaios 60 ± 30 s.

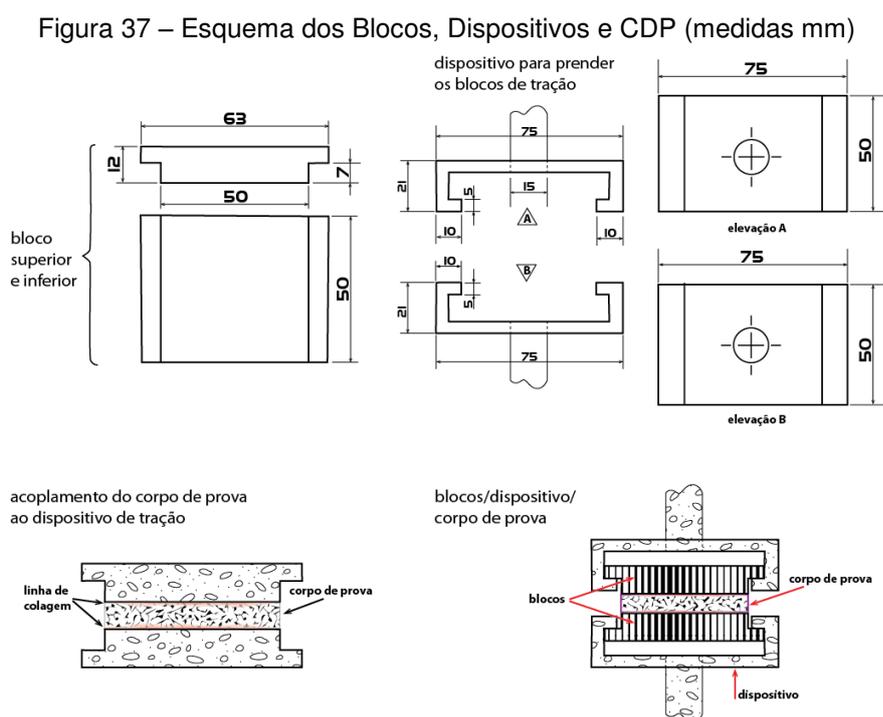
Figura 36– Máquina universal



Materiais e Método

O ensaio de tração é registrado através de um gráfico digital. Ao término do teste os resultados são organizados em um quadro: módulo de elasticidade (MPa); tensão máxima (MPa); Força máxima (N); energia absorvida (tenacidade) e as respectivas médias e desvios padrão dos ensaios.

Segundo a norma citada, os ensaios de tração requerem a produção de dois blocos que prendem o corpo de prova e um dispositivo (“gaveta”) para também prender o conjunto na máquina universal. Os blocos e o dispositivo foram confeccionados com barra de aço, material com resistência compatível com os corpos de prova (CDP), a garra e a tensão da máquina universal do teste, conforme o esquema da Figura 37.



Fonte: NBR 14810-2 (ABNT, 2002)

Os corpos de prova foram preparados para o ensaio de tração com a planeamento das superfícies. A determinação das dimensões de largura e do comprimento das amostras foi mensurada com resolução de 0,01 mm. As amostras foram coladas, com carga moderada, aos blocos de tração com cola epóxi da marca

Araldite (24 horas). Após a colagem o conjunto forma um “sanduiche” de bloco de tração/corpo de prova/bloco de tração (Figura 38).

Figura 38 – Colagem dos corpos de prova para o teste de tração



Após colagem os corpos de prova utilizados foram acondicionados em condições de umidade relativa de $65\pm 5\%$ e temperatura de 20 ± 3 °C em uma incubadora modelo 411 (Fabricante: Nova Ética) com faixa de temperatura de 60 °C para que todos os ensaios fossem realizados com amostras nas mesmas condições de colagem e/ou secagem (Figura 39).

Figura 39 – Incubadora



O teste de tração foi calculado através da equação:

$$T_p = \frac{P}{S}$$

donde:

- T_p é a resistência à tração perpendicular exercida sobre determinada área (N/mm^2);
- P a carga da ruptura (N);
- S a área da superfície do corpo de prova (mm^2).

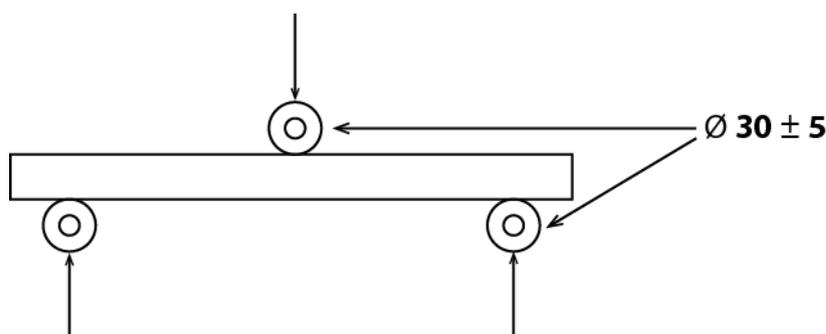
3.9 Flexão estática

No teste foram utilizados corpos de prova com dimensões de 50x150 mm escolhidos aleatoriamente, conforme preconizam as normas NBR 5429 e NBR 5430 (ABNT, 1985).

Os requisitos para o teste de resistência à Flexão estática estão previstos na norma NBR 14810 (NBR, 2006a).

Os procedimentos para o ensaio de flexão são: (i) escolher as dimensões dos corpos de prova; (ii) medir as dimensões de suas seções transversais, largura e espessura, com resolução de 0,01 mm e (iii) colocar os extremos do corpo de prova sobre os dois apoios da máquina universal de ensaios (Figura 40).

Figura 40 - Esquema de colocação do corpo de prova na máquina universal de ensaios



Fonte: NBR 14810-2 (ABNT, 2006)

Materiais e Método

Esse teste foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos com célula de carga de 100KN (Figura 41).

Figura 41 – Máquina universal *Autograf*, modelo AG – IS/100 KN



Ensaio iniciais foram realizados para ajustar a velocidade de deslocamento da força; a velocidade aplicada foi de 10 mm/min para um tempo de 60±30 s para a realização dos ensaios.

O Módulo de Ruptura (limite de resistência à flexão) foi calculado pela equação:

$$\text{MOR} = \frac{1,5 \cdot (P \cdot D)}{B \cdot (E)^2}$$

donde:

- MOR é o módulo de ruptura (N/mm²);
- P a carga de ruptura lida no indicador de cargas (N);
- D a distância entre apoios do equipamento (mm);
- B a largura do corpo de prova (mm);
- E a espessura média tomada em três pontos do corpo de prova (mm).

O Módulo de Elasticidade foi calculado pela equação:

Materiais e Método

$$MOE = \frac{P1 \cdot D^2}{d \cdot 4 \cdot B \cdot E^3}$$

donde:

- MOE é o módulo de elasticidade (N/mm²);
- P1 a carga no limite proporcional (N);
- D a distância entre os apoios do equipamento (mm);
- d a deflexão correspondente à carga P1 (mm);
- B a largura do corpo de prova (mm);
- E a espessura média tomada em três pontos do corpo de prova (mm).

3.10 Expansão Linear (EL)

O ensaio de expansão linear tem, como objetivo, determinar o equilíbrio higroscópico do material visando à sua aplicabilidade; os ensaios foram realizados com um medidor de expansão linear com relógio comparador (Figura 42), com resolução de 0,03 mm e uma câmara de climatização com capacidade de operar em 50% a 100% de umidade relativa em corpos de prova de 50x50 mm.

Figura 42 – Relógio Comparador



Etapas do teste:

- Identificar os corpos de prova;
- Estabilizar a câmara de climatização em UR de 65±5% e temperatura de 25±3 °C e mensurar o comprimento com resolução de 0,03 mm, como condição inicial;
- Acondicionar em UR de 90±5% e temperatura de 25±3 °C por um período de 24 horas, após esse procedimento, medir o comprimento das amostras como condição final.

A Expansão Linear foi determinada pela equação:

$$EL = \frac{(L90 - L65)}{L65} \cdot 100$$

donde:

- EL é a expansão linear (%);
- L90 a medida do comprimento dos corpos de prova com UR de 90±5%;
- L65 a medida do comprimento dos corpos de prova com UR de 65±5%.

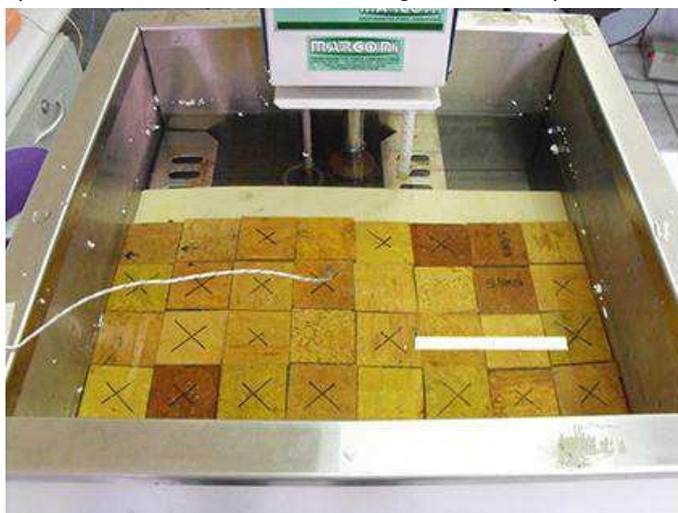
Os resultados foram expressos em porcentagem com exatidão de 0,1%.

3.11 Absorção de Água (AA) e Inchamento (I)

O objetivo desses ensaios é determinar a capacidade do material compósito fabricado para absorver água, capacidade que está relacionada com a porosidade individual e com a ligação interfacial do compósito.

Os ensaios de absorção de água e o inchamento foram realizados utilizando-se os instrumentos micrômetro (com resolução de 0,01 mm), balança (com resolução de 0,01g) e um tanque com água com temperatura controlada por termostato em corpos de prova com dimensões de 50x50 mm (Figura 43).

Figura 43 – Tanque com amostras imersas em água com temperatura controlada (20 °C)



Etapas do teste:

- Identificar os corpos de prova;
- Mensurar a espessura no seu centro, resolução de 0,01 mm;
- Mensurar a massa em balança com resolução de 0,01 g;
- Submergir os corpos de prova em água destilada no tanque, de modo que, o nível da água esteja 25 mm acima da superfície do corpo de prova;
- Regular a temperatura do tanque em 20 °C; quando a água atingir a temperatura pretendida, submergir o corpo de prova.

Esse teste foi realizado com dois períodos de imersão em água, 2 h e 24 h (NBR 14810, ABNT 2006a); após os períodos de imersão o excesso de água foi removido das amostras com papel absorvente, conforme as exigências da norma, procedimento este antes de mensurar a absorção e o inchamento para os tempos praticados.

A absorção de água das amostras foi calculada pela equação abaixo:

$$A = \frac{(M1 - M0)}{M0} \cdot 100$$

donde:

Materiais e Método

- A é a absorção de água (%);
- M1 a massa do corpo de prova após o período de imersão (g);
- M0 a massa do corpo de prova antes da imersão (g);

Os resultados foram dados pelas médias dos valores obtidos para cada ensaio, expressos em porcentagem, com precisão de 0,1%.

O Inchamento em espessura das amostras foi calculado pela equação abaixo:

$$J = \frac{(E1 - E0)}{E0} \cdot 100$$

donde:

- J é o inchamento em espessura do corpo de prova (%);
- E1 a espessura do centro do corpo de prova após o período de imersão (mm);
- E0 a espessura do centro do corpo de prova antes da imersão (mm).

3.12 Análise Térmica

Nesta análise foram utilizadas amostras com percentuais inferiores e superiores a 30% de PET solubilizado, visando entender as reações endotérmicas e exotérmicas no ensaio de calorimetria exploratória diferencial e também o processo de degradação do compósito no ensaio de termogravimetria.

Foi utilizado um aparelho para medida termogravimétrica (TG), marca TA *Instruments*, modelo Q600, com razão de aquecimento da temperatura ambiente até 1500 °C e um analisador calorimétrico exploratório diferencial (DSC), modelo Q20 da marca TA *Instruments*, equipamentos que pertencem ao Laboratório e Análise Térmica unidade do Laboratório de Certificação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTIBIO, localizado na Universidade Estadual da Paraíba.

No ensaio foram utilizados cadinho de alumina para obtenção das curvas de termogravimetria (TG) e um cadinho de alumínio com tampa visando à obtenção das

curvas de calorimetria exploratória diferencial DSC; as curvas foram analisadas pelo programa TA - *Instruments Universal Analysis* 2000, versão 4.7A, da TA - *Instruments*, a fim de caracterizar suas etapas de decomposição e a perda de massa.

As análises termogravimétricas (TG's) foram realizadas em um analisador de técnica diferencial simultânea – SDT - modelo Q600 da TA - *Instruments* em presença de ar sintético, na razão de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C, massa da amostra de aproximadamente 5 mg utilizando-se um porta-amostras de alumina em fluxo de nitrogênio de 20 mL/min; assim, as análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras foram realizadas em um equipamento DSC modelo Q20 da TA - *Instruments*® em atmosfera de nitrogênio, na razão de aquecimento de 10 °C/min até atingir 150 °C. As amostras foram resfriadas a 30 °C e reaquecidas até 150 °C, massa da amostra variando em torno de 1 a 2 mg, utilizando-se um porta-amostras hermético de alumínio com atmosfera em fluxo de nitrogênio de 20 mL/min.

3.13 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste ensaio foram utilizadas amostras com percentuais inferiores e superiores a 30% para verificar quais as influências dos percentuais de PET em relação à resistência de tração.

Aparelho Microscópio eletrônico de varredura de bancada Hitachi, modelo TM-1000, aumento máximo de 10000x, profundidade de foco de 1 mm, resolução de 30 nm, 15 KV, baixo vácuo e pressão variada (1 a 270 Pa), sem recobrimento metálico, mesmo em amostras não condutoras pertencentes ao Laboratório e Análise Térmica

Materiais e Método

unidade do Laboratório de Certificação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTIBIO, localizado na Universidade Estadual da Paraíba.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Experiências preliminares

Após nove ensaios de solubilização do PET no fenol obteve-se o ponto de saturação do primeiro sobre o segundo. Os resultados de solubilização indicaram que o solvente (fenol) ficou supersaturado com o percentual de 33% do soluto (PET) para uma relação massa/massa (PET/fenol) utilizando-se temperatura (60 ± 1 °C) e agitação mecânica para um período de tempo relativo de 10 ± 5 min (Tabela 6).

Tabela 6 – Solubilização (S) e saturação (SS) do PET em 15g de fenol

Nº Ensaio	%	PET (g)	Fenol (15 g)
1	5	0,751	S
2	10	1,502	S
3	15	2,253	S
4	20	3,000	S
5	25	3,755	S
6	30	4,506	S
7	31	4,656	S
8	32	4,806	S
9	33	4,956	S S

Através de sete ensaios observa-se que o ensaio sete (Tabela 7) foi a melhor relação de massa entre fenol e formaldeído (1:1 massa/massa), nas condições realizadas esta proporção garantiu uma cura completa da resina.

Tabela 7 – Ensaios preliminares de cura da resina fenólica

Nº Ensaio	Partes de Fenol (g)	Partes de Formol (g)	NaOH (%)	Tempo (h)	T (°C)	Resina
1	3	1	40	36	90	Não entrecruzou
2	3	1	40	72	90	Entrecruzou parcialmente
3	2	1	40	36	90	Entrecruzou parcialmente

Resultados e Discussão

Tabela 7 – Ensaio preliminares de cura da resina fenólica (continuação)

Nº Ensaio	Partes de Fenol	Partes de Formol	NaOH (%)	Tempo (h)	T (°C)	Resina
4	1	1	40	15	90	Entrecruzou totalmente
5	1	1	40	8	90	Entrecruzou totalmente
6	1	1	40	9	90	Entrecruzou totalmente
7	1	1	40	10	90	Entrecruzou totalmente

Para os experimentos 1 e 2, com os quais se tem praticamente uma equivalência molar entre o fenol e o formol (1/1,04), conseguiu-se atingir após 72 horas um nível de entrecruzamento parcial, observado por um aumento da viscosidade da resol; no experimento 3 observou-se, com o aumento da razão molar entre o fenol e o formaldeído (1/1,5) que o tempo para atingir um nível de entrecruzamento maior que o experimento anterior, foi de 36 horas, ou seja, um aumento da viscosidade da resol maior que no experimento anterior.

Assim, a melhor formulação para obtenção da resol foi de 1:1 para fenol/formol (massa/massa), que garante uma relação molar de 1 mol de fenol para 3 mols de formaldeído catalisada com 2 ml de NaOH (40%). O entrecruzamento (cura) da resina foi realizado em temperatura de 90 ± 5 °C por um período aproximado de 9 ± 1 h em estufa; para essas condições o pré-polímero é transformado em uma matriz polimérica fenólica, translúcida, rígida, insolúvel e sem odor, de cor vermelho-escuro, característica do baquelite, como pode ser observado na Figura 44.

Figura 44– Matriz polimérica fenólica



4.2 Testes mecânicos e físicos

4.2.1 Densidade

Os resultados de densidade das amostras de 50 x 50 mm e 50 x 150 mm foram respectivamente, intervalos entre 0,87 e 1.05 g/cm³ e 0,88 e 1,12 g/cm³ e espessura de 7,5 a 11 mm (Tabela 8), sendo que os valores previstos para as dimensões citadas, eram de 0,65 a 0,80 g/cm³ e espessura de 10 mm.

Os valores obtidos para as amostras analisadas ultrapassaram 0,75 g/cm³ e classificam as amostra de alta densidade NBR 14810-2, 15316-1 e a norma de comercialização ANSI a 208.1 (1993) das chapas de partículas de alta densidade (0,8 a 1,12 g/cm³).

Resultados e Discussão

Tabela 8 – Densidades das amostras 50 x 50 mm e 50 x 150 mm. Média e s – desvio padrão da média

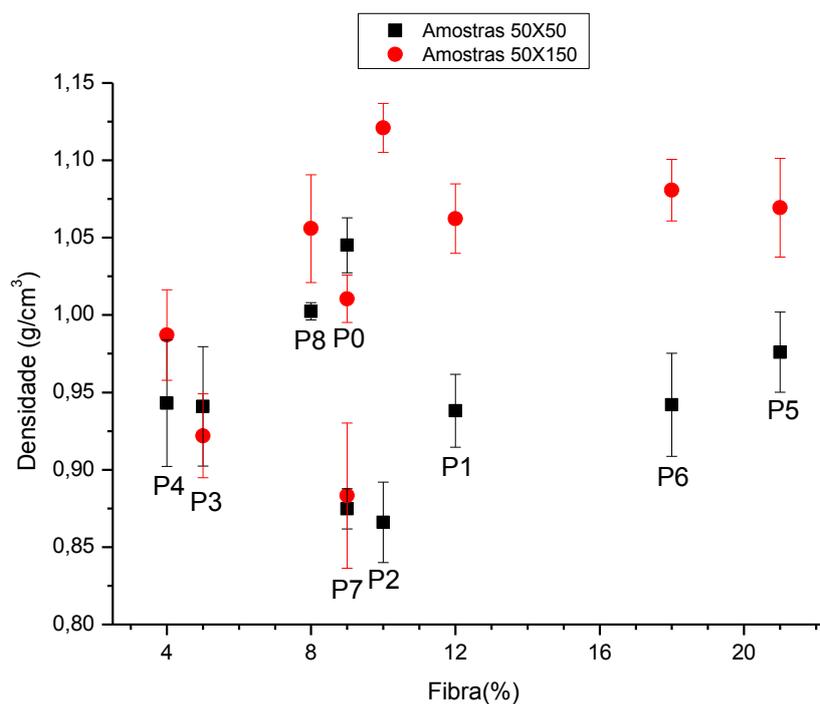
Ensaio	Fibra (%)	(50 x 50 mm)		50 x 150 mm	
		Média (g/cm ³)	s (g/cm ³)	Média (g/cm ³)	s (g/cm ³)
P4	4	0,94	0,04	0,99	0,03
P3	5	0,94	0,04	0,92	0,03
P8	8	1,00	0,01	1,06	0,03
P7	9	0,87	0,01	0,88	0,05
P0	9	1,05	0,02	1,01	0,02
P2	10	0,87	0,03	1,12	0,02
P1	12	0,94	0,02	1,06	0,02
P6	18	0,94	0,03	1,08	0,02
P5	21	0,98	0,03	1,07	0,03

Analisando a Tabela 8, em amostras de 50 x 50 mm o ensaio P7 obteve um valor diferente (0,87 g/cm³) de densidade para a sequência de aumento em função do percentual de fibra, para essas amostras com percentuais de fibra acima de 9% a densidade tende a reduzir; no entanto, nas amostras 50 x 150 mm a partir de 9% de fibra a densidade se mantém acima de 1,00 g/cm³ e o valor diferente de densidade se repete no ensaio P7 (0,88 g/cm³).

Com base na Figura 45, os resultados obtidos demonstram que o aumento do percentual de fibra no compósito não provoca, conseqüentemente, um aumento direto na densidade. Apesar do teor de fibra variar entre 4 e 21%, o ensaio P0 das amostras 50 x 50 mm obteve o maior valor médio de densidade (1,05 g/cm³) com teor de 9% de fibra e nas amostras de 50 x 150 mm foi o ensaio P2, com a densidade de 1,12 g/cm³ com teor de 10% de fibra.

Resultados e Discussão

Figura 45 – A densidade das amostras em função das fibras



Através desses resultados, pode-se afirmar que percentuais entre 9 e 10% de fibra provocam um aumento significativo na densidade do compósito.

A seguir na Tabela 9 os resultados da densidade em função dos materiais.

Tabela 9 – Densidade em função dos percentuais de PET e fibra. Média e s – desvio padrão da média

Ensaio	PET (%)	Fibra (%)	Média (g/cm ³)	s (g/cm ³)
P4	10	4	0,94	0,04
P3	4	5	0,94	0,04
P8	9	8	1,00	0,01
P7	4	9	0,87	0,01
P0	10	9	1,05	0,02
P2	23	10	0,87	0,03
P1	11	12	0,94	0,02
P6	21	18	0,94	0,03
P5	10	21	0,98	0,03

Ao comparar a influência dos percentuais de PET e de fibra na densidade das amostras citadas (Tabela 9) observa-se, apesar do PET ter mais densidade que a

fibra que o teor deste material não tem uma relação de proporção direta com o aumento da densidade; fato semelhante foi observado com a fibra, em função do aumento de densidade; entretanto, para demonstrar qual material (PET ou fibra) contribuiu mais em aumentar a densidade, analisam-se os ensaios (P3 e P7) com percentuais fixos de PET e teor de fibras variando para mais, o efeito provoca uma redução na densidade; ao contrário, analisando ensaios (P7 e P0) com percentuais de fibra fixo e teor de PET variando para mais, faz com que a densidade tenda a aumentar.

Essas análises comprovam que o PET solubilizado no fenol é mais significativo em aumentar a densidade no compósito do que a fibra; mais adiante serão analisadas quais as implicações do teor de PET nas propriedades físicas e mecânicas do compósito.

É importante destacar que a densidade é uma característica relevante na resistência físico-mecânica dos compósitos que, conseqüentemente, determina a trabalhabilidade do compósito para uma situação de uso (ELEOTÉRIO, 2000). Alguns pesquisadores observaram que o aumento da densidade tende a melhorar a flexão estática dos materiais compósitos (PAULESKI et al., 2007; CHEN 1979).

A densidade em compósitos termoplásticos com algum tipo de reforço, fabricados em laboratório, apresenta dificuldade para controlar tal propriedade; para alguns pesquisadores, Pauleski 2007 observou que a maior variação da densidade está ligada à perda de material durante a prensagem e à provável liberação de tensões de prensagem, que poderiam variar em função do tipo de partícula enquanto Dacosta (2004), Costa (2003) e Hillig (2000), acrescentam que a causa é proveniente da falta de homogeneidade na distribuição manual para a formação da chapa ou, ainda, da diferença na densidade entre partículas de mesma madeira.

Resultados e Discussão

Desta forma, os resultados da densidade obtidos neste trabalho também apresentaram dificuldades para a variação da densidade, o que pode ser explicado pelas experiências citadas e reduzidas, controlando a perda de material durante a prensagem, melhorando a uniformidade na distribuição dos materiais e explorando a densidade dos materiais envolvidos.

4.2.2 Tração perpendicular

Avaliou-se a resistência das amostras 50 x 50 mm através do limite de resistência à tração (MOR), cujos resultados, obtidos na Tabela 10, fornecem o comportamento da matriz em relação à carga de tração uniaxial aplicada até a ruptura.

Tabela 10 - Tração perpendicular em função dos percentuais dos materiais. Média e s – desvio padrão da média

Ensaio	PET (%) compósito	Resina (%)	Fibra (%)	Média (MPa)	s (MPa)
P1	11	77	12	0,68	0,14
P2	23	67	10	0,09	0,02
P3	4	91	5	1,85	0,27
P4	10	86	4	1,47	0,34
P5	10	69	21	0,31	0,05
P6	21	61	18	0,05	0,01
P7	4	87	9	1,40	0,04
P8	9	82	8	1,23	0,17
P0	10	81	9	0,91	0,15

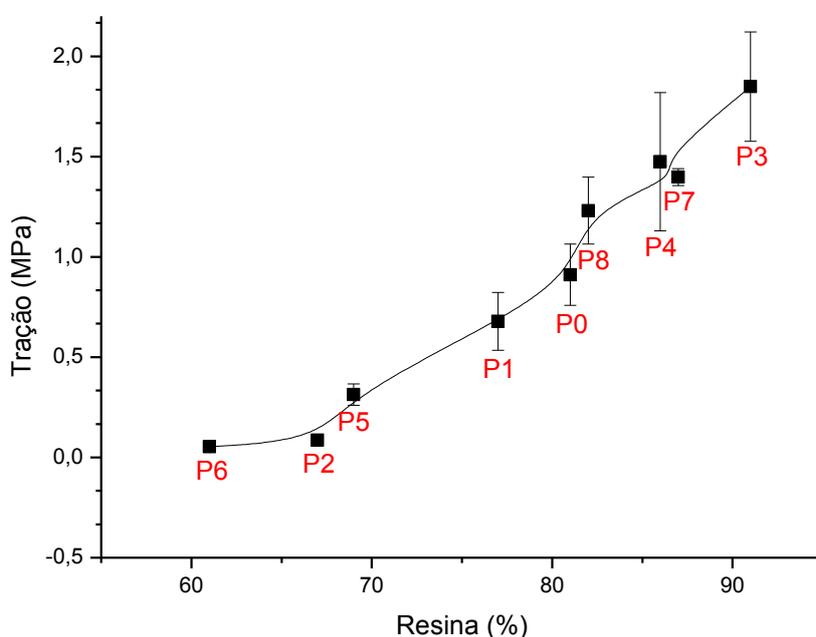
As amostras foram reforçadas com fibras contínuas, alinhadas na direção longitudinal e transversal da amostra e a tração exigida no teste foi normal ao plano. Mediante o teste, o arranjo de fibras não ofereceu resistência física para o esforço

Resultados e Discussão

de tração do teste porém as fibras podem oferecer resistência através da interação fibra/resina.

O teste foi importante para avaliar a interação da fibra com a resina em função da tração; os valores médios do módulo de ruptura (MOR) na tração relacionados com a ligação da fibra e a resina, estão apresentados na Figura 46.

Figura 46 – Módulo de ruptura na tração em função da interação fibra/resina



O aumento dos percentuais de resina fenólica aplicados descreve uma linha ascendente para valores da resistência à tração perpendicular do compósito (Figura 45) ou seja, na medida em que o percentual de resina se aproxima de 100%, maior é a resistência à tração, confirmando que o nível de resina pode ser adequado ao desejado pois a relação direta desse material em aumentar ou reduzir esta propriedade ficou comprovada através dos resultados; como exemplo para o fato observam-se os três ensaios de maior média de tração (P3, P7 e P8) construídos com percentuais de fibra entre 4 e 9% e percentuais de resina, respectivamente,

Resultados e Discussão

entre 91, 87 e 86%, comprovando que o aumento da resina fenólica fornece uma ligação fibra/resina maior para o intervalo percentual de fibra citado.

Por outro lado, o maior valor médio obtido de 1,85 MPa de resistência à tração do compósito ao ser comparado com a avaliação feita por Torquato et al. (2010) em painéis MDF do tipo standard, produzidos por quatro empresas nacionais, com espessura de 15 mm e densidade entre 0,65 g/cm³ e 0,80 g/cm³, apresentaram a maior tração de 0,53 MPa valor médio inferior ao obtido neste trabalho.

Conforme recomendações do documento normativo NBR 14810 (ABNT, 2006b) o valor mínimo de resistência à tração perpendicular de painéis aglomerados com alta densidade e espessura de 8 a 13 mm, é de 0,40 MPa. Este parâmetro mínimo foi ultrapassado pela maioria dos resultados obtidos neste trabalho. Seguindo a matriz de planejamento para cada 100 g de fenol foram aplicados 25% de massa de PET; na Tabela 11 se encontram os resultados de tração (MOR) em relação aos percentuais de PET solubilizados na massa de fenol.

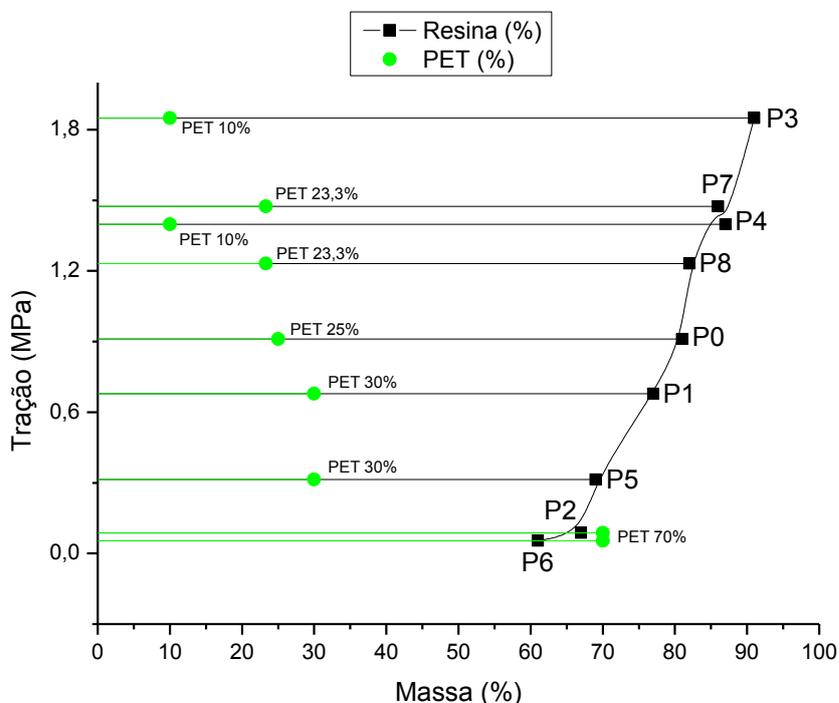
Tabela 11 – Tração (MOR) em função da solubilização do PET/fenol. Média e s – desvio padrão da média

Ensaio	PET/Fenol (%)	Média (MPa)	s (MPa)
P3	10	1,85	0,27
P7	10	1,40	0,04
P4	23,3	1,47	0,34
P8	23,3	1,23	0,17
P0	25	0,91	0,15
P1	30	0,68	0,14
P5	30	0,31	0,05
P2	70	0,09	0,02
P6	70	0,05	0,01

Resultados e Discussão

No gráfico da Figura 47 são apresentados os resultados de tração perpendicular (MOR) relacionados ao percentual de PET solubilizado no fenol.

Figura 47 – Tração (MOR) em função do percentual PET/fenol solubilizado



Os percentuais de PET solubilizado no fenol e os percentuais de resol (resina) foram alinhados para cada ensaio (Figura 46). Verifica-se que a resistência à tração da matriz polimérica fenólica aumenta à medida em que os percentuais de PET solubilizados em fenol são reduzidos. As amostras com percentual de PET no intervalo de 30 a 70% solubilizado no fenol obtiveram resistência abaixo de 0,40 Mpa; já para amostras inferiores a 30% (PET) a resistência foi superior a 0,40 MPa.

O efeito é explicado através da maior semelhança química da resina com o macro componente lignina presente na estrutura vegetal da fibra, mais do que o PET, quando a supersaturação PET/fenol ocorre, *flakes* de PET não solubilizados são adicionados à resina e, por conseguinte, diminuem as ligações internas no compósito. Diante dos fatos, o PET comparado com os materiais envolvidos

contribui negativamente sobre essa propriedade mas quanto à resina, apresenta-se como o material que tem influência positiva sobre a propriedade.

Caso similar foi observado por Macedo (2008) que analisou compósitos fabricados com serragem de madeira e resina fenólica misturada com resíduos de pneu, em que valores médios menores obtidos no teste de resistência à tração correspondem à supersaturação da resina fenólica com borracha de pneu e valores médios maiores de resistência à tração são relacionados a percentuais reduzidos de resíduos de pneu na resina fenólica.

As maiores resistências à tração têm relação com a pureza da resina, ou seja, os percentuais de solubilização do PET/fenol abaixo de 30% influenciaram positivamente esta propriedade no compósito.

4.2.3 Flexão estática

Antes de romper, as amostras com dimensões de 50 x 150 mm, suportaram uma carga que foi avaliada pelo módulo de ruptura (MOR); a fibra é o material no compósito, no teste, mais diretamente exigido para o esforço da carga, independente da matriz fenólica com PET solubilizado; na Tabela 12 estão os resultados encontrados para o módulo de ruptura (MOR) na flexão, em função dos percentuais dos materiais PET, resina e fibra.

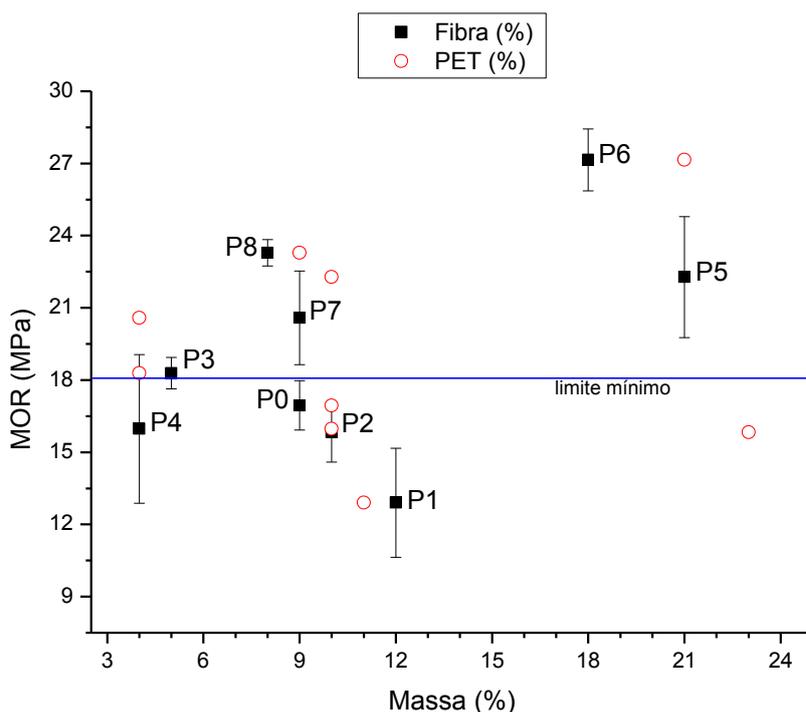
Resultados e Discussão

Tabela 12 – Flexão (MOR) em função dos materiais. Média e s - desvio padrão da média

Ensaio	PET (%) compósito	Resina (%)	Fibra (%)	Média (MPa)	s (MPa)
1	11	77	12	12,90	2,27
2	23	67	10	15,83	1,24
3	10	86	4	18,28	0,66
4	10	81	9	15,97	3,09
5	4	91	5	22,28	2,51
6	4	87	9	27,15	1,29
7	10	69	21	20,59	1,95
8	9	82	8	23,29	0,55
0	21	61	18	16,95	1,03

Na Figura 48, pode-se observar que os valores obtidos de MOR na flexão variaram no intervalo de 12,9 a 27,15 Mpa; quatro ensaios (P1, P2, P4 e P0) fabricados com percentuais respectivamente de 12, 10, 9 e 18%, ficaram abaixo do mínimo exigido (18 MPa) pelo documento normativo NBR 14810 (ABNT, 2006b); os cinco ensaios (P3, P5, P6, P7 e P8) que ultrapassaram o mínimo determinado pela referida norma, foram fabricados com, respectivamente, 4, 5, 9, 21 e 8%.

Figura 48 – Módulo de ruptura da flexão em função da fibra e PET



Resultados e Discussão

Comparando a influência dos materiais constituintes para essa propriedade (MOR), verifica-se na Figura 48, que os percentuais 9, 10 e 12% de fibra promovem, no compósito, uma resistência abaixo do mínimo e o percentual de 18% se aproxima do mínimo; os percentuais de fibra que ocasionaram os maiores valores para o módulo de tração na flexão, foram entre 5 e 9% de fibras.

Os ensaios que se apresentaram abaixo do mínimo foram fabricados com percentuais de PET maiores, intervalo entre 10 e 23%, daqueles ensaios que ultrapassaram o mínimo exigido com percentuais de PET entre 4 e 10%, explicando que a fibra tem mais resistência à tração que os demais (Tabela 13); é provável que, através dessa propriedade, a fibra se torne a maior influência individual para aumentar o módulo de ruptura na flexão.

Tabela 13 – Módulo de ruptura dos materiais

Material	Mín – Máx (MPa)	Fonte
PET	48,3 – 72,4	(CALLISTER, 2006)
Resol	34,5 – 62,1	(CALLISTER, 2006)
Fibra (caroá)	71,3 – 182,2	(LOPES, 2009)

Em segundo plano observa-se, na Tabela 13, que o PET tem mais resistência à tração do que a resol e passa a ter mais influência do que este último, no referido módulo, demonstrando tendências semelhantes às da fibra quando os percentuais de PET foram menores em relação à resina; mesmo assim contribuiu positivamente mais para o aumento dessa propriedade do que a resol, fato que pode estar relacionado à ductilidade desses materiais, o PET possui um intervalo de alongamento de 30% – 300% (ductilidade), bastante elevado quando comparado com o intervalo de 1,5% - 2,0% da resol.

Resultados e Discussão

Na Tabela 14 tem-se os resultados do módulo de elasticidade (MOE) dos ensaios da mesma forma que o módulo de ruptura; como esperado, percebe-se que a maior influência da fibra nas amostras com percentuais entre 5 e 9% de fibras atingiu valores do módulo de elasticidade acima de 800 MPa.

Tabela 14 – Flexão (MOE) em função dos materiais. Média e s – desvio padrão da média

Ensaio	PET (%) compósito	Resina (%)	Fibra (%)	Média (MPa)	s (MPa)
1	11	77	12	337,84	30,76
2	23	67	10	597,55	49,02
3	10	86	4	597,55	46,51
4	10	81	9	424,94	100,89
5	4	91	5	802,46	45,40
6	4	87	9	806,56	82,51
7	10	69	21	555,26	76,45
8	9	82	8	691,78	33,83
0	21	61	18	443,31	30,02

Comparando a massa do PET com os outros materiais em função do MOE, constata-se que percentuais menores de fibra foram mais significativos para este módulo que percentuais maiores dos demais materiais (PET e Resol). Os resultados obtidos deste módulo não atingiram o mínimo de 2.200 MPa estabelecido pelo documento normativo europeu 622.5 (EN, 2006) Fiorelli et al. (2011) comentaram que, apesar das amostras não atingirem o valor mínimo do módulo de elasticidade, é possível, com o aumento de quantidade de matriz, garantir a maior estabilidade dimensional e a melhor adesão entre as partículas, ocasionando aumento do MOE. No caso em estudo, uma quantidade maior de fibras associada a uma distribuição uniforme do colchão de fibras e uma adesão melhor resina/fibra, proporcionando maior densidade e estabilidade é, possivelmente, um aumento no módulo de elasticidade.

É provável que a influência da fibra para MOE se deve ao fato de que a fibra tenha um maior (3500 – 7400 MPa) maior intervalo do módulo de elasticidade do que os demais materiais, a resol em segundo plano, por ter mais elasticidade que o PET (Tabela 15).

Tabela 15 – Módulo de elasticidade dos materiais

Material	Mín – Máx (MPa)	Fonte
PET	2760 – 4140	(CALLISTER, 2006)
Resol	2760 – 4830	(CALLISTER, 2006)
Fibra (caroá)	3500 – 7400	(LOPES, 2009)

A resistência mecânica da fibra é devida à estrutura física das fibras vegetais que é determinada por uma composição química em que, especificamente, o teor de celulose é o mais importante (ROWELL et al., 2000; TANOBE et al., 2003) e o caroá possui teor de celulose acima de 70% (LOPES, 2009; VASCONCELOS, 2011; BEZERRA, 2011).

4.2.4 Expansão Linear (EL)

A estabilidade dimensional de um painel é mensurada através de sua expansão linear (COLLI, 2007). As normas brasileiras não determinam limites mínimo nem máximo para o teste de expansão linear; os resultados encontrados foram analisados conforme o documento normativo A 208.1 (ANSI, 1993) ao estabelecer que a expansão linear máxima aceitável seja de 0,35%.

As médias de umidade menores de equilíbrio do compósito em estudo se devem ao caráter hidrofóbico dos plásticos envolvidos e não estão diferentes com resultados de outros autores (OLIVEIRA et al., 2010; MILAGRES, 2006; MACIEL,

Resultados e Discussão

2004; COSTA, 2003). O PET é um termoplástico com capacidade de absorção de umidade de 0,6% em relação à sua massa (ISOLDI, 2003) e à fibra de caroá de 5 a 14% (LOPES, 2009). Na resol, por ter uma estrutura molecular cruzada, este polímero não permite permeabilidade de vapor de água (CALLISTER, 2006). Este plástico, classificado como um termorrígido, não sofre distorção por mudança de temperatura pois na medida em que a temperatura aumenta ocorre degradação progressiva. Sua característica principal é a alta resistência à umidade, sendo classificada como uso exterior (BR – boil resistente, WBP – water and boil proof) (IWAKIRI, 2005).

Ante as características citadas, os materiais PET e a fibra são constituintes prováveis que podem absorver umidade e, conseqüentemente, influenciar a expansão linear no compósito; no entanto, deve-se destacar a diferença percentual entre esses materiais para o mesmo resultado de expansão linear (Tabela 16). Em menor teor de fibra se obtém expansão linear aproximada para um teor maior de PET (ensaios 4 e 6), demonstrando que a fibra tem a maior influência no aumento da expansão linear no compósito em relação ao PET.

Tabela 16 – Expansão linear (EL) em função dos materiais. Média (EL) e s – desvio padrão da média

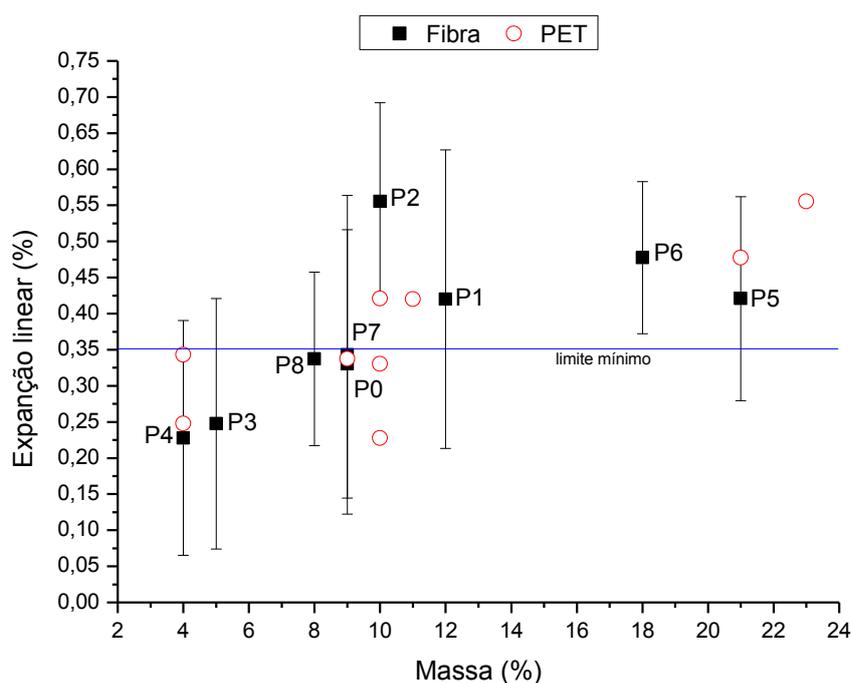
Ensaio s	PET (%) Compósito	Fibra (%)	Média (%)	s (%)
P1	11	12	0,42	0,21
P2	23	10	0,56	0,14
P3	4	5	0,46	0,15
P4	10	4	0,23	0,16
P5	10	21	0,42	0,14
P6	21	18	0,25	0,20
P7	4	9	0,34	0,22
P8	9	8	0,34	0,12
P0	10	9	0,47	0,16

Resultados e Discussão

A explicação pode ser originada pela natureza desses materiais, isto é, a fibra por ser uma massa orgânica, tem mais higroscopia que o PET que, além de possuir forma capilar, as fibras têm a estrutura organizada por células de parênquima, caracterizada no vegetal como células secretoras por ter pequenos poros ou perfurações através dos quais ocorre contato entre as células vizinhas, característica que justifica o fato da maior difusão da água através da fibra para o interior do compósito que, conseqüentemente, vai modificar o comprimento do painel.

Na Figura 49 se confirma tal afirmação e se observa que, à medida em que aumenta o percentual de PET e fibra, o compósito expande mais.

Figura 49 – A influência do PET e da fibra na expansão linear



Analisando simultaneamente o efeito dos teores de PET para a propriedade de expansão linear, observa-se que sempre que se aumenta a quantidade de PET o compósito expande mais principalmente naqueles ensaios que receberam percentuais de PET próximos ou acima do ponto de saturação de PET/fenol (Tabela 17).

Resultados e Discussão

Tabela 17 – Expansão linear (EL) em função dos Percentuais de PET solubilizado no fenol. Média (EL) e s – desvio padrão da média

Ensaio	PET/Fenol (%)	Média (%)	s (%)
P3	10	0,25	0,17
P7	10	0,34	0,22
P4	23,3	0,23	0,16
P8	23,3	0,34	0,12
P0	25	0,33	0,19
P1	30	0,42	0,21
P5	30	0,42	0,14
P2	70	0,56	0,14
P6	70	0,48	0,11

Foram cinco os ensaios com resultados abaixo do máximo aceitável (0,35%) pelo documento normativo A 208.1 (ANSI, 1993) com vista à expansão linear as quais estes se enquadram no intervalo de 4 a 9% de fibra; os demais ensaios com teores de fibra acima de 9% obtiveram estabilidade dimensional acima do máximo aceitável; analisando a influência do PET para esta propriedade nos três últimos ensaios com maiores valores de expansão linear, que correspondem ao teor máximo de PET solubilizado (acima de 25%) conclui-se que referidas amostras absorveram mais vapor de água, acima de 0,42%.

A possível explicação se deve à descontinuidade da resina provocada por partículas de PET não dissolvidas, inseridas entre a resina e as fibras; assim, a resina, não sendo capaz de promover um encapsulamento consistente entre as fibras, impede a formação de regiões mais agregadas e estáveis dimensionalmente.

Resultado contrário foi observado por Colli (2007) que encontrou menor expansão linear (0,44%) em compósitos confeccionados com maior teor de adesivo e quantidade de fibras de coco; em termos econômicos, o compósito em estudo é relativamente mais viável pois, com teor menor de reforço e resina, obteve-se uma expansão linear menor (0,20%).

Em outro resultado, fato semelhante ao estudado e observado por Costa (2003), o compósito plástico-madeira se expande sempre que se aumenta a quantidade de PET e também adsorveram mais vapor de água aquelas amostras contento apenas partículas de madeira.

De acordo com o documento normativo NBR 14810.2 (ABNT, 2002) que define para chapa de madeira ou chapa de partículas de madeira que deve haver equilíbrio de umidade no intervalo de 5% a 11%. Considerando que esse intervalo sobreguarda as propriedades físico-mecânicas da chapa para o uso, os resultados encontrados demonstram que apesar da fibra ser o material capaz de expandir mais o compósito do que PET pode, como consequência, comprometer sua resistência mecânica e vida útil; os resultados obtidos foram inferiores a 1% para esta propriedade.

4.2.5 Absorção de Água (AA) 2 h e 24 h

Esse teste tem a capacidade de mensurar o percentual de água que as amostras retêm no seu interior pelo período de 2 h e 24 h, em função do PET solubilizado no fenol; na Tabela 18 se acham os resultados obtidos para os tempos praticados de imersão em água das amostras.

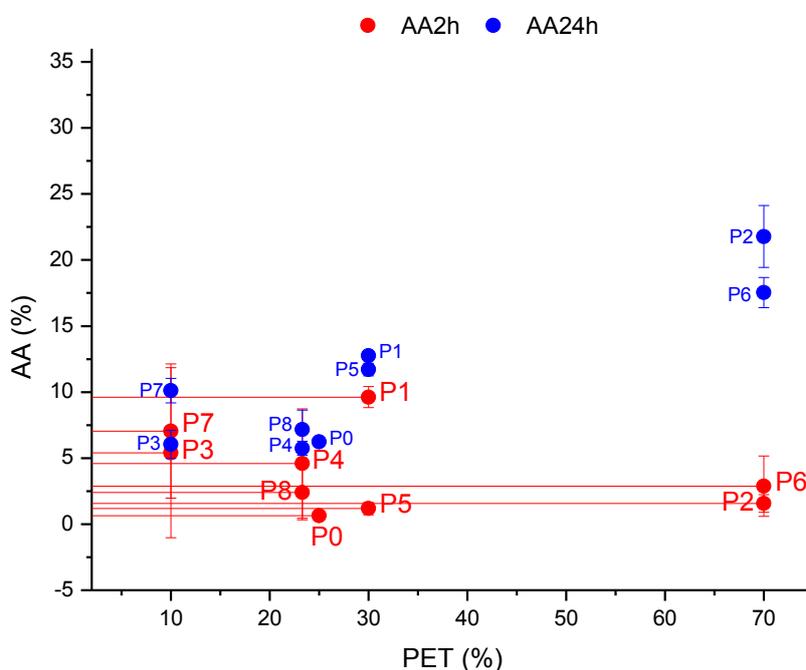
Resultados e Discussão

Tabela 18 – Absorção de água (2 h e 24 h) e PET solubilizado. Média da absorção e s – desvio padrão da média

Ensaio	PET/Fenol (%)	Fibra (%)	Média 2h (%)	s 2h	Média 24h (%)	s 24h
P1	30	12	9,62	0,80	12,74	0,23
P2	70	10	1,57	0,66	21,78	2,34
P3	10	5	5,41	6,45	6,04	1,07
P4	23,3	4	4,59	4,13	5,74	0,53
P5	30	21	1,18	0,47	11,70	0,48
P6	70	18	2,87	2,28	17,54	1,14
P7	10	9	7,05	5,08	10,11	0,92
P8	23,3	8	2,39	2,05	7,17	1,46
P0	25	9	0,64	0,27	6,23	0,29

As normas brasileiras não determinam limites máximo ou mínimo para a absorção de água; na Figura 50 observam-se os resultados do teste considerando a carga de PET solubilizado.

Figura 50 – Absorção de água após 2 h e 24 h em função do PET solubilizado



Analisando o comportamento do compósito em armazenar água na sua estrutura em função da influência do PET solubilizado, para os tempos praticados, o compósito obteve valores médios nos intervalos de 0,64 a 9,62% e 5,74 a 21,78%

Resultados e Discussão

para os tempos observados, respectivamente, os resultados de absorção de água maiores em função do tempo, já eram esperados, ou seja, maiores percentuais de absorção de água estão relacionados com o maior tempo praticado.

Observa-se também que para o período de 24 h, que os maiores percentuais de absorção de água obtidos correspondem as maiores cargas de PET solubilizadas (Intervalo 30 a 70%) nos ensaios P1, P5, P2 e P6. Compósitos fabricados com teor de PET solubilizado abaixo de 30% (ensaios P3, P4, P7, P8 e P0) obtiveram valores médios menores que 12% de absorção de água, no mesmo período. Os resultados do teste comprovaram que os aumentos do teor de PET solubilizado contribuíram em aumentar a retenção de água no compósito para o período de 24 h; no período menor (2 h) o fato é inverso às amostras com teor de PET solubilizado entre 30 e 70% que absorveram abaixo de 10% de água.

A análise do fato se inicia pela natureza da fibra; este material tem muito mais capacidade de absorver água na sua estrutura física do que os polímeros resol e PET, que são materiais hidrofóbicos (OLIVEIRA, 2010; MONTEIRO e D'ALMEIDA, 2006; MILAGRES, 2006; MACIEL, 2004; COSTA, 2003). Além disto, a fibra possui vasos cuja função é canalizar água no seu interior, os quais são formados por celulose, lignina e polioses. A lignina é uma macromolécula formada por unidades fenólicas que favorecem a interação (química) com resina fenólica. Quando a ligação entre a resina fenólica e as fibras ocorre, grupos hidroxila acessíveis na fibra lignocelulósica podem reagir com outros grupos funcionais polares presentes nas resinas fenólicas (GELLERSTED, 1999). A similaridade entre materiais na interação resina/fibra é importante para aumentar a resistência à tração e isto é comprovado pois a lignina e o fenol são materiais similares; alguns autores comprovaram que a lignina pode substituir parcialmente o fenol na preparação de matrizes fenólicas

(TITA et al., 2002; PAIVA et al., 2000; PAIVA e FROLLINI, 2000; PIMENTA e FROLLINI, 1997).

Nesta visão, a explicação pode estar no fato de que a solubilização PET/fenol cause um possível aumento na viscosidade da resina resultante, que reduz sua movimentação e, conseqüentemente, sua capacidade de cobertura das fibras; além disto, a descontinuidade da resina provocada por partículas de PET não dissolvidas, implantadas entre as fibras, impede, sem dúvida, sua colagem, sem estarem bem interligadas, não formando regiões coesas (espaços vazios) e melhor estruturadas em toda a chapa expondo, desta maneira, uma área maior das fibras às moléculas de água.

Torquato et al. (2010) encontraram, em painéis de MDF industrializados, valores médios de absorção de água para o tempo de 2 h variando de 2,06% a 4,33%; comparando com os valores médios encontrados neste trabalho, os ensaios P2, P4, P5, P6, P8 e P0 obtiveram percentuais de absorção entre 0,64% e 4,59%, resultados abaixo de 5%, que não apresentam diferença estatística com os resultados comparados; para o tempo de 24 h os autores encontraram em painéis de MDF, que percentuais variando de 8,54% a 16,38% foram maiores quando comparados com os encontrados neste estudo, 5,74% a 12,74% de retenção de água para ensaios constituídos com teores de PET solubilizados abaixo de 30%.

Iwakiri et al. (2000) encontraram uma absorção de água para 2 h variando de 21,56 a 41,74% e para 24 h variando de 48,05 a 58,33%, em chapas de *Eucalyptus* spp com 8% de resina uréia/formaldeído, com densidade 0,75 g/cm³ e tempo de prensagem de 8 min. Kelly (1977) concluiu que a absorção de água aumenta com a diminuição na densidade dos compósitos.

Esses autores obtiveram compósitos com densidades menores em relação aos valores obtidos neste trabalho (0,87 a 1,12 g/cm³) razão por que obtiveram médias de AA (24 h) superiores às encontradas neste trabalho, corroborando com Kelly (1977).

O PET solubilizado é o fator que modifica o comportamento do compósito para essa propriedade, teores de solubilização abaixo de 30% aumentam a interação resina/fibra formando regiões coesas e resistentes em absorver água; ao contrário, teores solubilizados acima de 30%, o PET desestabiliza a colagem resina/fibra e expõe as fibras às moléculas de água, fazendo o compósito ávido à água; no entanto, vale destacar que os resultados encontrados na absorção de água quando comparados com o MDF foram equivalentes para 2 h e menores para 24 h; esses resultados qualificam o compósito em estudo.

4.2.6 Inchamento 2 h e 24 h

O inchamento é um aspecto que compromete as propriedades mecânicas e a vida útil do compósito. Considerando as propriedades dos materiais envolvidos, o PET e a resol são materiais poliméricos hidrofóbicos (OLIVEIRA, 2010; MILAGRES, 2006; MACIEL, 2004; COSTA, 2003) e a fibra é, pela sua natureza, é um material higroscópico e hidrofílico (MARINELLI et al., 2008). Reiterando a análise anterior, entre os polímeros utilizados o PET absorve estatisticamente um percentual reduzido de água (0,6%) em relação à sua massa e a resol não absorve água.

Mesmo assim, a hemicelulose é o principal componente da parede celular responsável pela absorção de água na fibra (TITA et al., 2002); a fibra de caroá

Resultados e Discussão

observada por Lopes (2009) absorveu de 5% a 14% de água em relação a sua massa; desta forma, a causa do inchamento que venha alterar a espessura do compósito pode ser proporcionada pelas fibras.

O comportamento de resistência ao inchamento do compósito pode ser observado após 2 h e 24 h; o compósito obteve um inchamento inferior a 16%; o documento normativo NBR 14810-2 (ABNT, 2002) determina o inchamento máximo após 2 h de 8% para painéis com espessura variando entre 8 e 13 mm; em relação ao limite, uma amostra se aproxima desse limite e outra ultrapassa este valor, tais amostras foram confeccionadas com o teor de 70% de PET solubilizado, enquanto as demais obtiveram inchamento muito abaixo do limite máximo da norma (Tabela 19).

Tabela 19 – Inchamento (2 h e 24 h) e PET solubilizado. Média da absorção e s – desvio padrão da média

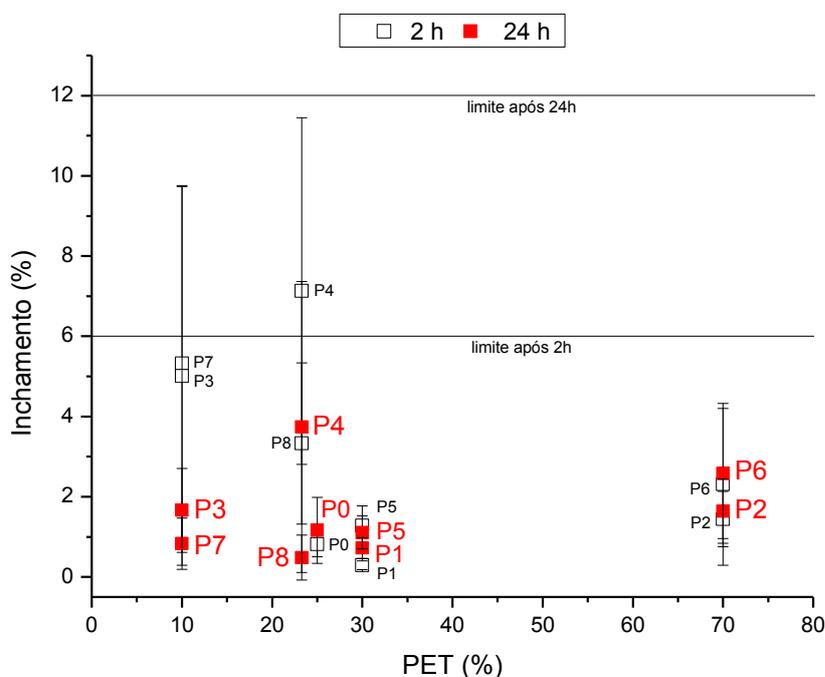
Ensaio	PET/Fenol (%)	Fibra (%)	Média 2h (%)	s 2h	Média 24h (%)	s 24h
P1	30	12	0,29	0,11	0,72	0,26
P2	70	10	1,44	0,69	1,64	0,80
P3	10	5	5,32	4,44	1,66	1,05
P4	23,3	4	7,13	4,32	3,74	3,63
P5	30	21	1,28	0,49	1,11	0,41
P6	70	18	2,31	2,02	2,58	1,62
P7	10	9	5,01	4,72	0,83	0,64
P8	23,3	8	3,33	2,01	0,48	0,56
P0	25	9	0,82	0,32	1,16	0,82

Ensaio de inchamento fornecem indicações sobre a resistência dos componentes e as condições de adesão do compósito (FIORELLI et al., 2011). Considerando que a fibra tem uma influência maior em aumentar estatisticamente a espessura do compósito em função do teor de PET solubilizado, os resultados

Resultados e Discussão

encontrados da resistência do compósito no teste de inchamento após 2 h e 24 h estão apresentados na Figura 51.

Figura 51 – Inchamento após 2 h e 24 h em função do percentual de PET



Neste estudo se confirma a relação direta entre a maior taxa de absorção de água e inchamento em espessura, como descrito por Maloney (1993) e Moslemi (1974). Destaca-se que os valores médios de inchamento em espessura após 24 h obtidos pelas amostras, estão bem abaixo do requisito máximo de 12% estabelecido pela norma europeia 622-5 (EN, 2006), mesmo para aquelas com teor de 70% de PET solubilizado. O comportamento do inchamento após 24 h apresentou relação direta com os resultados de 2 h porém após 24 h as amostras obtiveram valor máximo de inchamento inferior a 8%; mesmo assim, amostras com percentuais de PET inferiores a 30% incharam mais no primeiro período e apresentaram estabilização com inchamento menor no período de 24 h. Em amostras com percentuais de PET acima de 30%, ocorreu o contrário, haja vista que referidas

Resultados e Discussão

amostras obtiveram um inchamento menor após 2 h e apresentaram estabilização com inchamento maior após 24 h.

Os resultados de inchamento após os tempos analisados indicam que o aumento do teor de PET solubilizado favorece o aumento desta propriedade; o fato é possível de ser explicado através da descontinuidade da resina misturada a teores de PET acima do ponto de saturação do fenol (33%). As partículas de PET não solubilizadas entre as fibras e resina se tornam empecilho na adesão desses materiais. O fenol saturado provoca perda de fluidez da resina e sua capacidade de promover uma adesão consistente resina/fibra. Este aspecto da resina faz com que as regiões coesas não sejam formadas em todo o compósito e aumentem os espaços vazios entre os feixes de fibras que são ocupados pela água que vai intumescer a parede celular das fibras, até sua saturação e inchar o compósito.

Torquato et al. (2010) avaliaram painéis MDF “standard” com 15 mm de espessura, densidade variando de 0,65 a 0,80 g/cm³, montados com uréia-formaldeído produzidos pela indústria brasileira e encontraram uma variação de inchamento após 2 h de 2 a 4%. Comparando os valores encontrados de inchamento após 2 h pelos autores com os resultados obtidos neste trabalho, é importante destacar que seis ensaios obtiveram um inchamento (0,29 a 3,33%) semelhante aos encontrados pelos referidos autores, comprovando que a resistência ao inchamento do compósito após 2 h apresenta similaridade com o MDF e pode ser aprimorada através de outros estudos.

Dias et al. (2008) encontraram, para chapas produzidas com resíduos de Pinus sp. aderidos com resina poliuretana à base de mamona, média de inchamento que variou na faixa de 9 a 14%, em trabalho semelhante, Macedo (2008) obteve compósitos formados com serragem de madeira e 45% de resíduo de

recauchutagem de pneus e o inchamento em espessura obtido após 2 h variou de 13,6 a 15%. Iwakiri et al. (2000) utilizaram compósitos com 8% de uréia-formaldeído e *Eucalyptus* sp e obtiveram coeficientes com médias de 16,76 a 30,60%.

Os resultados do comportamento desse teste foram bem abaixo dos limites exigidos pelas normas citadas. Assim, o teste de inchamento em espessura forneceu indicações sobre as condições de adesão entre constituintes do compósito quando submetidos à imersão em água (Fiorelli et al., 2011). Conseqüentemente, a formação de regiões coesas e estruturadas no compósito que influencia o aumento da resistência à tração e conseqüentemente, à redução do inchamento.

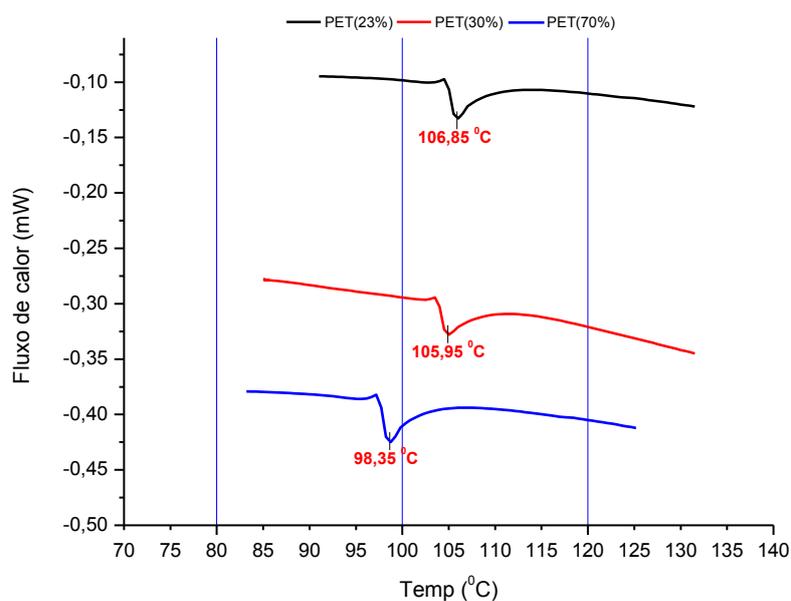
4.2.7 Análise térmica

4.2.7.1 Calorimetria exploratória de varredura (DSC)

Considerando as condições do ensaio, a finalidade foi agregar informações sobre as propriedades física e química em função das reações dos materiais constituintes do compósito. Diferentemente do primeiro ciclo de aquecimento, as temperaturas de transição vítrea não ocorreram; observam-se, na Figura 52, as reações do segundo ciclo de aquecimento em amostras com teores distintos de PET solubilizado.

Resultados e Discussão

Figura 52 – Curvas de DSC das amostras com 23%, 30% e 70% de PET solubilizado



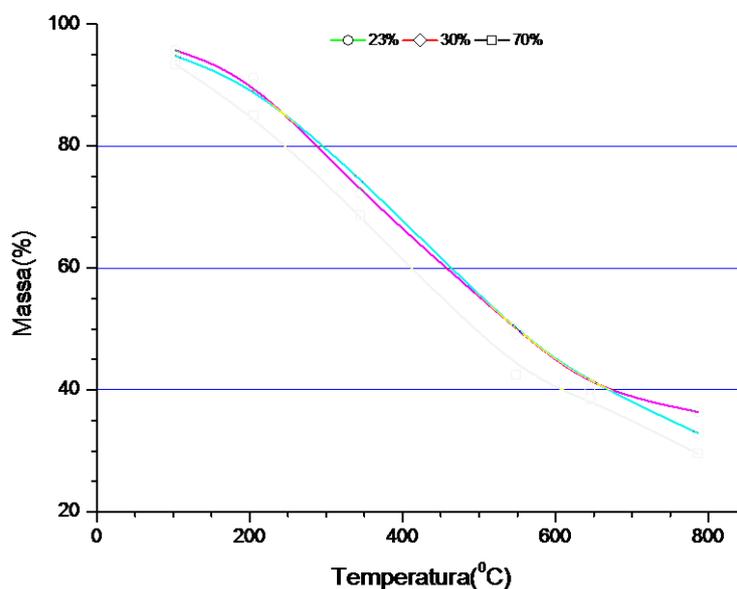
A resistência a reações endotérmicas do compósito é superior em função da temperatura, na medida em que o percentual de PET solubilizado é reduzido. Observa-se temperatura de Tg das amostras causadas por reação endotérmica; na Figura 52 a amostra que obteve temperatura de transição vítrea (Tg) de 98,35 °C, foi produzida com o maior percentual de PET solubilizado no fenol (70%); o fato é possível de ser entendido através do aumento do teor de PET solubilizado no fenol na formação da resina fenólica. A resina fenólica, ao ser curada, se transforma em uma matriz termorrígida e não possui Tg e a fusão (Tm) se inicia em aproximadamente 436,73 °C (BORGES, 2004) características essas diferentes do termoplástico PET, que possui temperatura vítrea (Tg) em torno de 71 °C e fusão em aproximadamente 255 °C (RABELLO e WELLEN, 2008). Ao misturar a resina a teores elevados de PET solubilizado, a Tg da resina fenólica resultante diminui. Tal fato modifica as características da resina nos resultados, à medida em que o teor de PET solubilizado aumenta faz com que a Tg seja reduzida e o compósito perca resistência térmica.

O comportamento do compósito em relação ao ensaio demonstra que o teor do material PET influencia no sentido de se modificar a rigidez da resina fenólica que, por um lado, pode fornecer qualidade à propriedade plástica e, por outro lado, pode comprometer sua resistência física e mecânica para determinados projetos. A resistência a reações endotérmicas do compósito é inversamente proporcional ao teor de incorporação de PET solubilizado no fenol da resina fenólica resultante.

4.2.7.2 Termogravimetria (TG)

Na Figura 53 observa-se o comportamento do compósito em relação à variação de massa das amostras em função da temperatura (não isotérmica) para uma situação controlada; as amostras analisadas foram constituídas com percentuais acima e abaixo de 30% de PET solubilizado; os resultados indicam que o aumento do PET solubilizado na resina fenólica promove uma perda maior de massa, para temperatura em torno de 100 °C, enquanto no tratamento com 70% a perda de massa foi maior que a das amostras com 23% e 30%, comportamento este que se repete durante o ensaio.

Figura 53 – Curvas de TG das amostras com 23%, 30% e 70% de PET solubilizado



Resultados e Discussão

Na Tabela 20 se encontra a degradação sequencial acumulativa de massa das amostras em relação ao aumento da temperatura para o intervalo de 100 a 800 °C da Figura 53.

Tabela 20 – Degradação das amostras com 23%, 30% e 70% de Pet solubilizado

Perda de massa (%) / Temperatura						
PET(%)	100 °C	200 °C	350 °C	550 °C	650 °C	786 °C
23	4,29	8,79	27,7	31	59,9	63,6
30	5,72	10	25	35	58,79	67,11
70	6,6	15	31	34	61,15	70,5

Conhecidos os perfis de degradação, pôde-se confirmar que as amostras obtiveram perdas reduzidas de massa ($\leq 15\%$) para um primeiro momento de temperatura abaixo de 250 °C e, em um segundo momento, intervalo de 300 a 400 °C, uma perda de massa de 25 a 30%. Lopes (2009) encontrou, para a fibra de caroá isolada sem tratamento, uma perda de massa de 5% para o intervalo de temperatura de 30 a 80 °C e obteve perda de 47% de massa para um intervalo de temperatura 310 a 360 °C; resultados comparados com os encontrados neste trabalho para o primeiro intervalo de temperatura, foi proporcional e para o intervalo maior de temperatura a fibra isolada apresentou menor resistência em relação ao processo degradação quando comparada com a fibra no compósito; esta comparação de resultados entre a fibra isolada e a fibra encapsulada no compósito fornece dados importantes para a resistência do material frente ao processo de degradação.

Ressalta-se, segundo Lopes (2009, que a fibra de caroá no processo de degradação obteve sua máxima intensidade de perda de massa a 360 °C e que, em outras palavras, a fibra de caroá acima desta temperatura entra no processo de

degradação; nesta lógica, portanto, acima desta temperatura as fibras no compósito não oferecem mais resistência.

BORGES (2004) observou que na resina fenólica comercial do tipo resol submetido a uma temperatura abaixo de 300 °C, o polímero permanece virtualmente intacto. Nesta fase a perda de componentes gasosos se situa em torno de 15 a 30%, que consiste principalmente em água decorrente da reação de condensação e monômeros que não reagiram (KNOP & PILATO 1985). O processo de decomposição térmica da resina começa em 300 °C e termina em 600 °C, para esse intervalo a resina perde 24,97% de massa e o pico máximo é de 436,73 °C (BORGES, 2004). Comparando os resultados encontrados do compósito com as características da resina isolada, observa-se que o compósito tem perdas de massa com máxima intensidade a partir de 500 °C, com perda de 50% de massa. Tal decomposição para essa temperatura corresponde perda de massa da resina, reação de oxidação dos grupos metilol existentes formando aldeído e água, respectivamente (BORGES, 2004).

O polímero PET apresenta a temperatura de fusão cristalina (T_m) de 265 °C, quando as regiões cristalinas desaparecem e seu estado muda de borrachoso para viscoso (CALLISTER, 2006; CANEVAROLO, 2002). Dias (2009) observou que, virtualmente, o PET pós-consumo não obteve um percentual de perda de massa para temperatura no intervalo de 0 a 400 °C nem perda de massa de 84,35% para o intervalo de 400 a 800 °C. Os valores citados são superiores aos resultados obtidos neste trabalho e explicam os fatos, as amostras com teor de PET solubilizado acima de 30% apresentam tendência de perder mais massa no processo de degradação térmica que as amostras com teor reduzido de PET solubilizado, evento que explica que o teor de PET solubilizado contribui mais do que a fibra na resistência térmica;

mesmo assim, teores de PET solubilizado acima de 30%, promovem menor resistência ao processo de degradação que a resina fenólica.

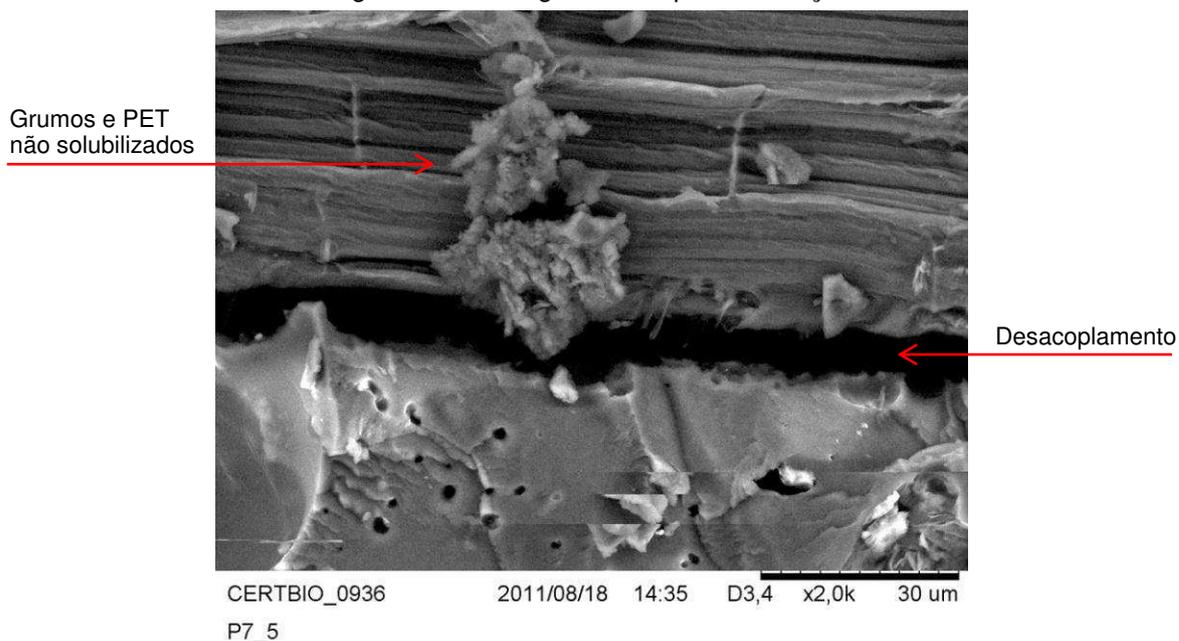
As amostras obtiveram a máxima intensidade na perda de massa em 550 °C, e, a partir desta temperatura, o compósito apresentou perda de massa acima de 30%.

4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da análise das micrografias é possível observar como se comporta a adesão fibra/resina em relação aos ensaios físicos e mecânicos realizados. É a técnica de imagens mais utilizada para estudo de fratura de compósitos fabricados com fibras longas e curtas (RAZERA, 2006). Alguns autores Matos (1988), Brito (1995), Nascimento (2003), Iwakiri et al. (2005), Dias et al. (2005; 2008), Dias (2008), afirmam que o ensaio de tração é considerado como o mais importante para definir a qualidade de painéis aglomerados. Até romper a aderência entre a resina e fibras, a resistência guarda uma estreita relação com a expansão linear, absorção de água e inchamento.

A Figura 54 representa a imagem do teste de tração para amostras com um teor de PET solubilizado superior a 30% em relação à massa de fenol que compõe a resina.

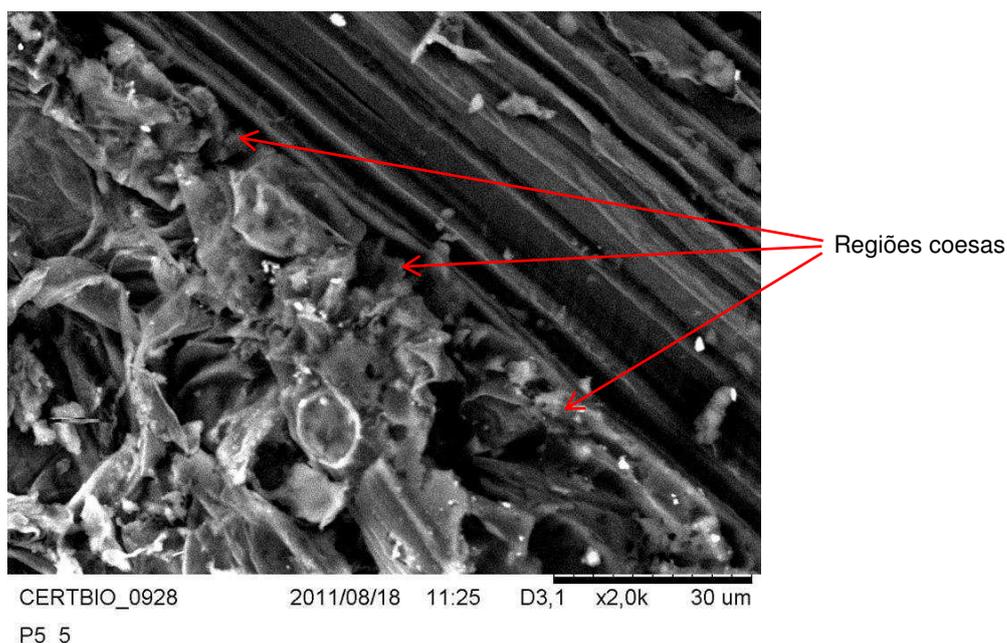
Figura 54 – Micrografia da ruptura na tração



Em análise anterior os resultados de tração comprovaram que o teor de PET próximo ou acima do ponto de saturação do fenol reduz a propriedade de tração (< 0,40 MPa) devido a descontinuidade da resina causada pelas partículas de PET não solubilizadas entre a fibra e a matriz, que impedem a formação de regiões coesas (espaços vazios) entre a resina e a fibra. Observa-se, na Figura 54, um desacoplamento (“debonding”) da fibra, grumos e partículas de PET não solubilizados, dispostos sobre a superfície das fibras impedindo a adesão fibra/resina durante o processo de termoprensagem do compósito, fato que, em relação aos resultados obtidos, demonstra uma relação direta com altos percentuais nos testes de expansão linear, absorção de água e inchamento.

Por outro lado constata-se na Figura 55, uma imagem da amostra após o ensaio de tração em amostras com teor de PET solubilizado inferior a 30%.

Figura 55 - Micrografia da ruptura na tração



Na imagem acima pode-se comprovar a formação de regiões coesas entre a resina/fibra, sinônimo de eficiência da ligação da matriz com o reforço. Este fator é de primordial relevância para garantir os valores de resistência mais elevados e rigidez para o compósito (MONTEIRO e D'ALMEIDA, 2006). Fato este possível de ser explicado através da resistência do teste de tração, visto que amostras com teor de PET solubilizado inferior a 30% obtiveram valores médios de tração entre 0,6 MPa e 1,8 MPa superiores, portanto, aos encontrados nas amostras com teor de PET solubilizado superior a 30%.

Após o ensaio de tração as micrografias das amostras comprovaram os elevados resultados de resistência e rigidez do compósito. As amostras com maior resistência ao desacoplamento (*"debonding"*) da fibra têm relação com as melhores adesões resina/fibra quando o teor de PET solubilizado é inferior a 30%. Nesta visão, os resultados inferiores encontrados nos testes de expansão linear, absorção de água e inchamento guardam uma relação direta com os elevados valores de tração.

5. CONCLUSÃO

Através dos resultados encontrados chega-se às seguintes conclusões:

Geral:

- ✓ O compósito constituído com resina fenólica do tipo resol, PET pós-consumo e fibras de caroá foi obtido.

Específicas:

- ✓ Para obtenção da matriz polimérica resina fenólica/PET, o PET tem que ser solubilizado no fenol antes da adição do formol para a síntese da resol;
- ✓ O percentual máximo de PET solubilizado no fenol foi de 70%;
- ✓ A melhor proporção de solubilização PET/fenol foi de 1:4 em massa para uma relação molar 1:3 fenol/formol;
- ✓ O material que mais contribuiu no aumento da densidade no compósito, foi o PET;
- ✓ Quanto maior a densidade do compósito maiores foram os valores dos ensaios de tração, flexão, absorção de água e inchamento;
- ✓ Resina fenólica misturada com percentuais de PET solubilizado abaixo de 30% influencia positivamente na resistência à tração do compósito; por outro lado, o teor acima de 30% de PET solubilizado em fenol provoca diminuição na resistência a tração;
- ✓ A fibra foi diretamente responsável em provocar uma resistência maior nos módulos de tensão máxima e elasticidade no ensaio de flexão;

Conclusão

- ✓ O PET foi o material mais significativo que a resina fenólica para o módulo de tensão máxima na flexão e a resina fenólica mais significativa do que o PET para o módulo de elasticidade na flexão;
- ✓ A maioria dos tratamentos no teste de Expansão Linear ultrapassou o limite máximo aceitável de 0,35% porém todos os tratamentos apresentaram um equilíbrio higroscópico para essa propriedade, abaixo de 1%;
- ✓ Compósitos com percentuais de expansão linear reduzidos foram constituídos com teor de PET solubilizado em fenol abaixo de 30%;
- ✓ Um aumento ou redução do teor de PET solubilizado corresponde proporcionalmente a um aumento ou redução do grau de absorção de água.
- ✓ O teor acima de 30% de PET solubilizado em fenol provoca descontinuidade da resina e a formação de regiões não coesas propensas à retenção de partículas de água;
- ✓ A adesão resina/fibra é comprometida para teor de PET solubilizado em fenol acima de 30%;
- ✓ A resina fenólica com baixa fluidez torna o compósito mais ávido em absorver água;
- ✓ Os resultados de absorção de água após 24 h apresentam um comportamento semelhante ao dos resultados de absorção após 2 h, porém com percentuais maiores.
- ✓ O teor de PET solubilizado em fenol acima de 30% provoca um aumento de inchamento em espessura após 2 h e 24 h;

Conclusão

- ✓ Os resultados de inchamento após 2 h foram maiores que 24 h; no entanto, para os tempos analisados a maioria dos resultados está bem abaixo dos requisitos das normas citadas;
- ✓ Resultados de DSC comprovaram que percentuais de PET solubilizado acima de 30% aumentam a propriedade plástica e reduzem a temperatura de transição vítrea da matriz;
- ✓ O teor de PET solubilizado abaixo de 30% aumenta a temperatura de transição vítrea do compósito;
- ✓ Os resultados do processo de degradação apresentam máxima intensidade na perda de massa em 550 °C; a resina é o material mais resistente seguido do PET e, por último, a fibra, neste ensaio;
- ✓ Pela análise das micrografias dos compósitos conclui-se que as melhores adesões resina/fibra ocorrem com teor de PET solubilizado abaixo de 30%;
- ✓ Em uma visão geral, a solubilização do PET no fenol foi o fator que influenciou todos os resultados obtidos através dos ensaios.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo da cinética de cura da resina fenólica do tipo resol com PET pós-consumo solubilizado;
- Estudo da inclusão de insumos químicos na resina que venha a proporcionar melhoria da qualidade adesão fibra/resina;
- Estudo das propriedades físico-mecânicas de compósitos com fibras de caroá submetidas a tratamentos químicos na superfície (polpação organossolve, etc.);
- Estudo da influência da orientação das fibras nas propriedades mecânicas cuja força externa exercida seja paralela à orientação das fibras;
- Estudo da trabalhabilidade do compósito: impacto, cola, acabamento e arrancamento de prego.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13230: Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 1994.

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria de PET. 5º CENSO DA RECICLAGEM DE PET NO BRASIL. Disponível em: <<http://www.abepet.com.br/reciclagem.php>>. Acesso em: Janeiro de 2010.

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria Plástica. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br>> Acesso em setembro 2008.

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA J. M., GARAGORRI, E.,: FERNÁNDEZ, J. A. 2000. Catalytic conversion of polyolefins into fuels over zeolite beta. *Polymer Degradation and Stability*, 69:11-16.

ALLEN, S. M.; THOMAS, E. L. *The structure of materials*, John Wiley & Sons, 1999.

ALVARENGA, W.F. Produção de carvão ativa da palha de milho. Dissertação (Mestrado multidisciplinar em Física, química e neurociência) - Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei - Minas Gerais, p.96, 2007.

ANGRIZANI, C.A.; VIEIRA, C.A.B.; ZATTERA, A.J.; FREIRE E.; SANTANA R.M.C.; AMICO S. C. Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

ANSI - AMERICAN NATIONAL STANDARDS INSTITUTE. *Particleboards*, ANSI A 208.1. New York, 1993.

ARAÚJO, J. Rodrigues. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. Mestrado. Pós-Graduação em Química - Unicamp. Campinas, São Paulo, 2009.

ARAÚJO, J. R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A.; Polym. Degrad. Stab. 2008, 93, 1770.

ASHBY, M. F. & JONES, D.R.H. Engenharia de Materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto. V. 1. Rio de Janeiro: Elsevier, p. 58. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15316-3: Chapas de fibras de média densidade. Parte 3: Métodos de ensaio; Parte 1: Terminologia. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14810: chapas de madeira aglomerada - parte 2: requisitos. Rio de Janeiro, 2006a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14810: chapas de madeira aglomerada - parte 3: métodos de ensaio, terminologia. Rio de Janeiro, 2006b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Projeto de revisão NBR 13230: Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5429: Planos de Amostragem e Procedimentos na Inspeção por Variáveis. Rio de Janeiro, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5430: Guia para Utilização da Norma NBR 5429. Rio de Janeiro, 1985.

AZIZI, M.A.S., SAMIR, S.; ALLOIN, F.; SANCHES, J.Y.; DUFRESNE, A. Polymer, v 45, p. 4149, 2004. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

BALEY, C.; BUSNEL, F.; GROHENS, Y.; SIRE, O. Influence of chemical treatments on surface properties and adhesion of flax fibre–polyester resin. Composites: Part A; Applied Science and Manufacturing, 2005.

BARROS Neto, B. de; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995. 299p.

BARROS, A. R. F.; AQUINO, E. M. F.; RODRIGUES, L. P. S.; SILVA, R. V. da. Laminados compósitos a base de fibras natural e sintética: Efeito de condições ambientais adversas. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

BEZERRA, A. F. Câmara. Incorporação de resíduos de caulim e fibras de caroá em painéis de média densidade – mdf. Dissertação. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande, 2011. PB.

BLEDZKI, A. K. & GASSAN, J. - Progress in Polymer Science, Oxford, 24, p.221, 1999.

BORGES, S. Gasparetto. Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca aplicáveis no processo de pultrusão. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

BOX, G. E. P. & WETZ, J. Criteria for judging adequance of estimation by na approximate response function. University of Wisconsin Technical Report. 9, 1973.

BRITO, E.O. Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de Pinus elliottii plantado no sul do Brasil. 1995. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

CANEVAROLO JR. S.V. Análises Técnicas de Polímeros para Engenharia. São Paulo: Editora Artliber, 2002. 180p.

CALEGARI, L.; HASELEIN, C. R.; BARROS, M. V.; SCARAVELLI, T. L.; DACOSTA, L. P. E.; PEDRAZZI, C.; HILLIG, E. Adição de aparas de papel reciclável na fabricação de chapas de madeira aglomerada. *Ciência Florestal*, v. 14, n. 1, 2004.

CALLISTER Jr, W. D. *Materials Science and Engineering an Introduction*. 6.ed. USA: John Wiley & Sons, Inc, 2003.

CALLISTER Jr., W.D. *Ciência e engenharia de materiais*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006. 4, 16, 69, 70, 72, 81, 472 – 476p.

CANELLAS, S.S. *Reciclagem de pet, visando à substituição de agregado miúdo em argamassas*. p.78. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2005.

CANEVAROLO JR. S.V. *Análises Técnicas de Polímeros para Engenharia*. São Paulo: Editora Artliber, 2002. 180p.

CARVALHO, L. H. & CAVALCANTI, W. S. *Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, no 1 p. 33-37, 2006.

CEMPRE – COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM. Disponível em: <http://www.cempre.org.br>. Acesso em: julho de 2008.

CHEMFINDER – Chemical Database and Internet searching. Disponível em: <http://chemfinder.cambridgesoft.com>. Acesso em: fevereiro de 2010.

CHEN, T. Y. *Studies on the manufacture of particleboard from rice hull*. K'o Hsueh Fa Chan Yueh K'na (National Science Council Monthly, ROC). v.7, n.1, p.32-45, 1979.

COLLI, A. caracterização da madeira de paricá (*Schyzolobium amazonicum* Huber ex. Ducke) e propriedades de chapas de partículas aglomeradas com diferentes proporções de fibras de coco (*Cocos nucifera* L.). Dissertação (Programa de pós-graduação em ciência florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2007.

COSTA, D. M. L. Avaliação das propriedades físicas e mecânicas de compósitos plástico-madeira fabricados por termo-compressão com partículas de eucalipto, polietileno tereftalato (PET) e poliestireno (PS). 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

DACOSTA, L. P. E. Utilização de resíduos do processamento mecânico da madeira para a fabricação de chapas aglomeradas. 2004. 118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

DE PAOLI, M. A. - Substituição de Fibra de Vidro por Fibras Vegetais, in: 6º Seminário das Comissões Técnicas da ABPol, 2002.

DIAS, F. M. Aplicação de resina poliuretana à base de mamona na fabricação de painéis de madeira aglomerada. In: LAHR, F. A. R. Produtos derivados da madeira. São Carlos: EESC/USP, 2008. p. 37-160.

DIAS, F. M.; Nascimento M. F.; ESPINOSA, M. M.; LAHR, F. A. R.; VALARELLI, I. de D. Relation between the Compaction Rate and Physical and Mechanical Properties of Particleboards. *Materials Research*, São Carlos, v. 8, n. 3, p. 329-333, 2005.

DIAS, T. K. T.; MACIEL, M. R. W.; PINTO, J. F.; PINTO, G. M. F. Estudo da remoção de corante de poli(tereftalato de etileno) (pet) através de Recristalização. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR, 2009.*

ELEOTÉRIO, J. R. Propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF de diferentes densidades e teores de resina. 2000. 121 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. European Standard EN 622 – Tableros de fibras – Especificaciones. Parte 5 : Requisitos de los tableros de fibras fabricados por proceso seco . Bruxelas, 2006.

FERRANTE, MAURIZIO Seleção de Materiais. 1ed. São Carlos, Editora da UFSCar, 1996. 317p.

FERRARI, E. & REZENDE, M. C. Carbono Polimérico: Processamento e Aplicação. Polímeros: Ciência e Tecnologia- São Paulo - Out/Dez – 1998

FILHO, J. F. da S.; OLIVEIRA, H. F. de; SILVA, M. E. S. R. e; LINS, V.de F. C. Avaliação da integridade de recobrimentos compósitos de pet como proteção contra corrosão em aço. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n.4, p. 16-20, abr.-jun. 2008.

IORELLI, J.; LAHAR, F. A. R.; NASCIMENTO, M. F.; JUNIOR, H. S.; ROSSIGNOLO, J. A. Painéis de partículas à base de bagaço de cana e resina de mamona – produção e propriedades. Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v. 33, n. 4, p. 401-406, 2011.

FLINN, R.; TROJAN, P., Engineering Materials and their Applications, Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.

GELLERSTED, F. e GATENHOLM, P. – Cellulose, 6, p.103-21 (1999).

GHOSH, N. N.; KISKAN, B.; YAGCI, Y. Polybenzoxazines – new high performance thermosetting resins: synthesis and properties. Progress in Polymer Science, v. 32, p. 1344-1391, 2007.

GLOBAL PET. Disponível em: <http://www.globalpetsa.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=94&Itemid=54> Acesso em julho de 2011.

GOMES, F. P. Curso de estatística experimental. 2ª Edição. Piracicaba, São Paulo, 1963.

HARPER, CHARLES A. Handbook of Plastics, Elastomers and Composites. 2ed. McGraw-Hill, Inc., New York, 1992. 848p.

HERAKOVICH, C. T. Mechanics of fibrous composites. New York: Wiley, 1998. p. 1-7.

HERMAN, MARK F. et al. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 1ed. v.14, Wiley-Interscience, New York, 1986. 827p.

HILLIG, E. Qualidade de chapas aglomeradas estruturais, fabricadas com madeiras de Pinus, Eucalipto e Acácia negra, puras ou misturadas, coladas com tanino-formaldeído. 2000. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2000.

HON, D. N. S. Pragmatic approaches to utilization of natural polymers: challenges and opportunities In FROLLINI, E.; LEÃO A.; MATTOSO L. H. C. (Ed.) Natural polymers and agrofibers based composites. 2000, p. 1-14.

HULL, D.; CLYNE, T. W. An Introduction to Composite Materials, Cambridge Solid State Science Series, Second Edition, Cambridge, 1996.

ISOLDI, A.B.G.; Estudo do efeito da dose de radioesterilização sobre as propriedades do poli (tereftalato de etileno) – pet reciclado. p. 19, 72 Dissertação. São Paulo, 2003.

ITAKO, Juliana E.; Barbosa, Aline A. O.; Rubira Adley F.; Povh Nanci P. Utilização do CO₂ supercrítico na sorção de corantes por fibras têxteis de poli(tereftalato de etileno) – PET. XI Encontro anual de Iniciação Científica. Maringá – PR. 2002.

IWAKIRI, S.; CAPRARA A. C.; SAKS, D. do C. O.; GUI SANTES, F. de P.; FRANZONI, J. A.; KRAMBECK, L. B. P.; RIGATTO, P. A. Produção de painéis de madeira aglomerada de alta densificação com diferentes tipos de resinas. SCIENTIA FORESTALIS n.68 p.39-43, ago. 2005.

IWAKIRI, S.; NIELSEN, I. R.; ALBERTI, R. A. R. Avaliação da influência de deferntes composições de lâminas em compesados estruturais de *Pinnus elliottii* e *Eucalyptus saligna*. Cerne, Lavras, v. 6, n. 2, p. 19-24, 2000.

IYIM, T. B. Modification of high orthonovolac resin with diacids to improve its mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science, v. 106, p. 46-52, 2007.

KAW, A. K. Mechanics Composite Materials. 2^a ed. Taylor & Francis Group, LLC, New York, 2006.

KELLY, M. W. Critical literature review of relationship between processing parameters and physical properties of particleboard. Madison: USDA Forest Service, 1977. 66 p. (FPL Report, 10).

KNOP, A.; PILATO, L. A. Phenolic Resins. 1ed. Springer-Verlag, Berlim, Heidelberg, New York, 1985. 315p.

KU, H.; ROGERS, D.; DAVEY, R.; CARDONA, F.; TRADA, M. Fracture toughness ofphenol formaldehyde composites: pilot study. Journal of Materials Engineering andPerformance, v. 17, p. 85-90, 2008.

LAPO, L. E. R.; BERALDO, A. L. Bambu laminado colado. Revista em Agronegócios e Meio Ambiente, v. 1, n. 2, p. 165-177, maio/agosto, 2008.

LARANJEIRA, E. Propriedades de Compósitos Poliéster/Juta. Influência da Adição de Carga Mineral Nanoparticulada e Sistema Antichama. Tese. (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba - 2004. 159f.

LEÃO, A.; FROLLINI, E.; RAZERA, I. A. T.; TRINDADE, W. G.; In “Anais do 4º International Symposium of Polymers and Composites”, São Pedro, Brasil, 2002, p.507.

LEITÃO, E. da S.; MARINUCCI, G.; CARVALHO, O. de; ANDRADE, A. H.P. de. Caracterização mecânica de compósitos poliméricos bobinados em diversas orientações do reforço. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

LOPES, F. F. de Melo. Desempenho e durabilidade de fibras vegetais modificadas superficialmente e submetidas a meios ácido e alcalino. Tese. (Doutorado em Engenharia de Processos) Universidade Federal de Campina Grande, PB - 2009.

LUTHER, H. E. Alphabetical list of bromeliad binomials. BromeliadSociety International, Sarasota, p.119, 2006.

MA, H.; WEI, G.; LIU, Y.; ZHANG, X.; GAO, J.; HUANG, F.; TAN, B.; SONG, Z.; QIAO, J. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin. Polymer, v. 46, p.10568-10573, 2005.

MACEDO, D. G. Compósitos de serragem de madeira e resíduos de recauchutagem de pneu. Tese. (Doutorado em Ciências Florestais) Universidade de Brasília Faculdade de Tecnologia, Brasília, DF – 2008.

MACIEL, A. da S.; VITAL, B. R.; LÚCIA, R. M. D.; PIMENTA, A. S. Chapas de madeira aglomerada produzidas com partículas de eucalyptus grandis w. Hill exmaiden, poliestireno (PS) e polietileno tereftalato (PET). Cerne, Lavras, v.10, n.1, p.53-66, jan./jun. 2004.

MACIEL, A. da S.; VITAL, B. R.; LÚCIA, R. M. D.; PIMENTA, A. S. Painéis de partículas aglomeradas de madeira de pinus elliottii engelm., poliestireno (ps) e polietileno tereftalato (PET). R. Árvore, Viçosa-MG, v.28, n.2, p.257-266, 2004a.

MALONEY, T.M. Modern particleboard & dry-process fiberboard manufacturing. Updated edition covers composite wood products. Miller Freeman, San Francisco, 1993.

MANCINI, S. D.; MATOS I. G.; ALMEIDA R. F. Determinação da variação da viscosidade intrínseca do poli (tereftalato de etileno) de embalagens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 2, p. 69-73, 2004.

MANO, E.B. *Polímeros como materiais de engenharia*, Editora Edgar Blücher Ltda, 1991. p. 124-128.

MANSOUR, S. H.; IKLADIOUS, N. E. *Polymer Testing*, v. 21, p. 497 (2002).

MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFOR, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18. No 2, p. 92-99, 2008.

MASTERFLAKE – Indústria de Plásticos Reciclados. Disponível em <<http://masterflake.com.br/index2.html>>. Acesso em 23 de setembro de 2011.

MATOS, J. L. M. Ciclo de prensa em chapas de partículas estruturais “Waferboards”. 1988. 163 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1988.

MEDEIROS, E.S.; AGNELLI, J.A.M.; JOSEPH, K.; CARVALHO, L.H.; MATTOSO, L.H.C.; *Journal Applied Polymer Science.*, 90, p.1678, 2003.

MEGIATTO JÚNIOR, J. D.; SILVA, C. G.; RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Thermoset matrix reinforced with sisal fibers: effect of the cure cycle on the properties of the biobased composite. *Polymer Testing*, v. 28, p. 793-800, 2009.

MIRANDA, I. P. Diagnóstico da produtividade sistêmica: uma análise da cadeia produtiva dos resíduos plásticos recicláveis do projeto reciclado, Fortaleza-CE. Dissertação, p. 40 Fortaleza, 2003.

MILAGRES, E. G. VITAL, B.R.; DELLA LUCIA, R. M. PIMENTA, A.S. Compósitos de partículas de madeira de *Eucalyptus grandis*, polipropileno e polietileno de alta e de baixa densidade. *Revista Árvore*, v.30, n.3, p.463-470, 2006.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M., Studies on jute composites - A Literature Review, *Polymer Plastic Technology. Engineering*. v. 34, n. 5, p.729-792, 1995.

MONTEIRO, S. N. e D'ALMEIDA, J. R. M. Ensaio de *Pullout* em Fibras Lignocelulósicas – Uma Metodologia de Análise. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, pp. 189 – 196, 2006.

MOSLEMI, A. A. Particleboard. vol. 1: Materials. London: Southern Illinois University Press, 1974. 244 p.

MOTHÉ, C. G.; ARAUJO, C. R. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 4, p. 274-278, 2004.

MURPHY, JOHN The Reinforced Plastics Handbook. 2ed. Oxford, Elsevier, 1998. 674p.

NAPOLITANO, B. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; SUAREZ, J. C. M. Compósito de Borracha Natural ou Policloropreno e Celulose II: Influência do Tamanho de Partícula. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 223-229, 2004.

NASCIMENTO, M. F. Chapas de partículas homogêneas: madeiras do nordeste do Brasil. 2003. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

NETO, J. E. da Silva. Efeito da hidrólise do pet na sua estrutura e propriedades. Trabalho de Conclusão de Curso. Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG/Paraíba. Campina Grande, 2010.

NOBREGA, MÚCIO M. S. Compósitos de matriz poliéster com fibras de caroá neoglaziovia variegata: caracterização mecânica e sorção de água. Tese. (Engenharia de Processos) Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba - 2007.

OLIVEIRA, F. V.; VITAL, B. R.; Silva, J. C.; CARNEIRO, A. C. O.; PIMENTA, A. S. efeito da acetilação das partículas de madeira de *eucalyptus grandis* e da inclusão de partículas de polietileno e de embalagens cartonadas nas propriedades de chapas de aglomerado. Revista Árvore, Viçosa, MG, v.34, n.5, p.937-946, 2010.

OLIVEIRA, F. B.; GARDRAT, C.; ENJALBAL, C.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Phenol-furfural resins to elaborate composites reinforced with sisal fibers; molecular analysis of resin and properties of composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 109, p. 2291- 2303, 2008.

OLIVEIRA, F. V. de; VITAL, B. R. Propriedades de compósitos fabricados com partículas de madeira de eucalipto, poliestireno (ps) e polietileno tereftalato (PET). Revista da Madeira, edição 89, abril/2005.

PAES, J. B.; NUNES, S. T.; LAHR, F. A. R.; NASCIMENTO, M. de F.; LACERDA, R. M. de A. Qualidade de chapas de partículas de pinus elliottii coladas com resina poliuretana sob diferentes combinações de pressão e temperatura. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 551-558, jul.-set., 2011.

PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. Journal of Applied Polymer Science, v. 83, p. 880-888, 2002.

PAULESKI, D. T.; Haselein C. R.; Santini, E. J.; Rizzatti E. Características de compósitos laminados manufaturados com polietileno de alta densidade (PEAD) e diferentes proporções de casca de arroz e partículas de madeira. Ciência Florestal, Vol. 17, No. 2, 2007, pp. 157-170.

PEMATEC TRIANGEL – Tradicional Fabricante de Peças no Mercado Automobilístico. Disponível em: <<http://www.pematec.com.br/curaua.htm>>. Acesso em: 05 de setembro de 2009.

PEÑA, C.; MARTIN, M. D.; TEJADO, A.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Curing of phenolic resins modified with chestnut tannin extract. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, p. 2034-2039, 2006.

PEREIRA, F. R. de L.; QUIRINO, Z. G. M. Fenologia e Biologia floral de neoglazioviavariegata (bromeliaceae) na caatinga paraibana. *Rodriguésia* 59 (4): 835-844. 2008.

PICANÇO, M. de S. Compósitos cimentícios reforçados com fibras de curauá. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

PILATO, LOUIS A., MICHNO, MICHAEL J. *Advanced Composite Materials*. 1ed. Springer-Verlag, New York, 1994. 208p.

Pimenta, M. J. A. & Frollini, E. – “Anais da Associação Brasileira de Química”, 46(1), p.43-9 (1997).

PLASTIVIDA – Instituto Sócio - Ambiental dos Plásticos. Disponível em: <<http://www.plastivida.org.br/>> Acesso em: 20 julho 2008.

RABELLO, M. S. e WELLEN R. M. R. Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Universidade Federal de Campina Grande, UAEMa (2008).

RAFAEL, S.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009.

RAJ, R. G.; KOKTA, B. V. Mechanical properties of surface-modified cellulose fiber-thermoplastic composite. In: Emerging Technologies for materials and chemicals from biomass. Washington, ACS, 1992, p. 76-87.

RAJULU, A. V.; DEVI, R. R. Tensile properties of ridge gourd/phenolic composites and glass/ridge gourd/phenolic hybrid composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 26, p. 629-638, 2007.

RAMIRES, E. C.; MEGIATTO JUNIOR, J. D.; GARDRAT, C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Biobased composites from glyoxal-phenolic resins and sisal fibers. *Bioresource Technology*, v. 101, 2010, p. 1998-2006.

RAMIRES, E. C. Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais. Tese São Carlos, SP, 2010, p.32.

RAZERA, I. A. T. Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. Tese, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. 2006. P. 23-24.

RICHARDSON, M. O. W.; ZHANG, Z. Y. Experimental investigation and flow visualization of the resin transfer mould filling process for non-woven hemp reinforced phenolic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 31, p. 1303-1310, 2000.

RODRIGUES, Robson. Galeria Franz Tagore, intitulada de: Flor do Caroá. Disponível: <http://www.flickr.com/photos/fotosmatuto/3372870265/>. Acesso em: 2010.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S. Characterization and factors effecting fiber properties. In: Natural polymers and agrofibers based composites: preparation, properties and applications. São Carlos: USP-IQSC/Embrapa Instrumentação Agropecuária/UNESP, p. 115-134, 2000.

RUBINGER, M.M.M.; BRAATHEN, P.C. Experimentos de química com materiais alternativos de baixo custo e fácil aquisição. 1 ed., Viçosa, MG: Ed. UFV, 2006.

SAMPERI, F.; PUGLISI, C.; ALICATA, R. & MONTAUDO, G. Thermal degradation of poly(butylene terephthalate) at the processing temperature - Polymer Degradation and Stability, 83, p.3 (2004).

SHACKELFORD, J. F. Materials Science for Engineers. 6.ed. Peason Prentice Hall. New Jersey – USA, 2005.

SILVA, S. R. da; EDGAR, C. V. Mantilla. Utilização de resíduos de madeira para a confecção de tijolos de solo-cimento. Anais do 10º Encontro Brasileiro em Madeira e em Estruturas de Madeira – EMBRAEM, SP, 2006.

SILVA, R. V, Compósito de Resina Poliuretana Derivada de óleo de Mamona e Fibras Vegetais. 2003. 157f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo. São Carlos – SP.

SILVEIRA, D. G.; AMORIM, E. P.; JESUS, O. N. de; SOUZA, F. V. D.; PESTANA, K. N.; SANTOS, V. J. dos; SANTANA, J. R. F. de. Variabilidade genética de populações naturais de caroá por meio de marcadores RAPD. Pesq. agropec. bras., Brasília, v.44, n.3, p.283-290, mar. 2009.

SMITH, L. B. e DOWNS, R. J. Bromelioideae (Bromeliaceae). Flora Neotropica Monograph 14(3): 1493-2141, 1979.

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

SPINACÉ, M. A. da Silva; PAOLI, M. A. de. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Revista Química, Vol. 28, No. 1, 65-72 p. 2005.

SPINACÉ, M. A. da Silva. Politereftalato de etileno: reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização. Tese. (Instituto de Química) Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo - 2000.

SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Effect of Chemical Modifications on the Mechanical Performance of Oil Palm Fibre Reinforced Phenol Formaldehyde Composites. In: FROLLINI, E.; LEÃO, A. L.; MATTOSO, L. H. C. (Eds.). Natural Polymers and Composites. São Carlos: USP/UNESP/EMBRAPA, 2000. p. 349-354.

STAAB, G. H., Laminar Composites. Butterworth-Heinemann, Woburn - USA, 1999.

STANDARD Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. In: ASTM Standards and Engineering Digital Library, 2010. D - 790.

STAR, TREVOR F. Pultrusion for Engineers. 1ed. Boca Raton, Cambridge, CRC Press, 2000. 303p.

SWAMY, R. P.; MOHAN KUMAR, G. C.; VRUSHABHENDRAPPA, Y.; JOSEPH, V. Study of areca-reinforced phenol formaldehyde composites. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 23, p. 1373-1382, 2004.

TANOBE, V. O. A.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Caracterização de Compósitos de Matriz Poliéster por fibras de Luffa Cilíndrica. 2º COBEF – Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. Uberlândia – MG, 2003.

TITA, Sandra P. S.; PAIVA, Jane M. F. de.; FROLLINI, Elisabete. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 4, p. 228-239, 2002.

TORQUATO, L. P.; PAES, L.; BONDUELLE, G. M.; ALBUQUERQUE, C. E. C.; MATOS J. L. M. Avaliação das propriedades físicas e mecânicas de painéis de fibras de média densidade (mdf) produzidos pelas indústrias brasileiras. FLORESTA, Curitiba, PR, v. 40, n. 2, p. 275-280, abr./jun. 2010.

TORQUATO, L. P. Caracterização dos painéis mdf comerciais produzidos no Brasil. Dissertação. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2008.

UNITED STATES – ATSDR. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Register. Toxicological profile for phenol. 1998. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phenol69.html>. Acesso em: 14 fev. 2005.

VAN VLACK, L. Princípios de ciências dos materiais. 2 ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

VASCONCELOS, R. de FÁTIMA. Estudo da sinética desliquinificação organossolve do caroá (*Neoglaziovia variegata* (Arr. Cam.) Mez) Tese. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, Paraíba, 2011.

WIEBECK, H. Harada, J. Plásticos de engenharia tecnologia e aplicações. Ed. Artliber, São Paulo, SP. 2005. 25-26, 124 p.

YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. REVISTA FLORESTA 34 (1), p. 59-66, Curitiba-PR, jan./abr. 2004.

YANG, Y.; LIU, Y.; XIANG, H.; XU, Y. & LI, Y. – Polymer Degradation and Stability, v. 75, p. 185 (2002).

ZÁRATE, C. N.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. Thermal degradation of aphenolic resin, vegetable fibers, and derived composites. *Journal of Applied PolymerScience*, v. 107, p. 2977-2985, 2008.