

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

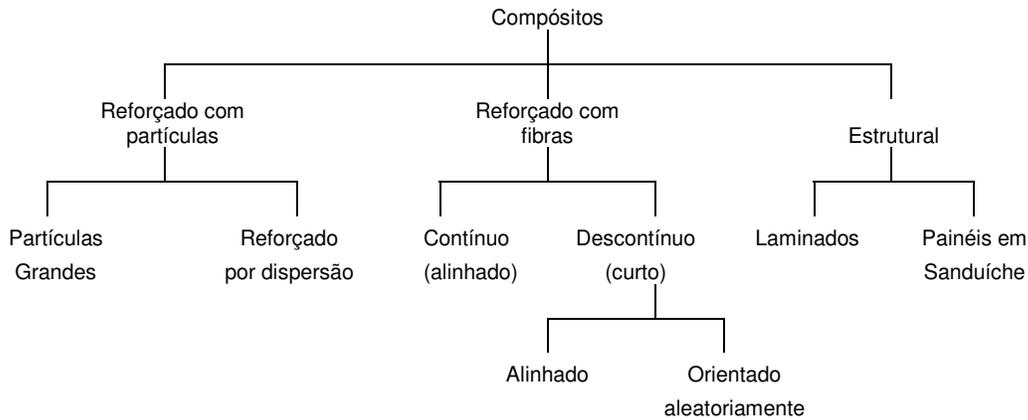
### 2.1 Compósitos

O compósito é “qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades” (CALLISTER, 2002, p. 359). Portanto, tem fases constituintes de diferentes estruturas moleculares com diferentes propriedades nas quais, de acordo com o princípio da ação combinada busca-se a melhoria de propriedades mecânicas, tais como tração, flexão, dureza, impacto, resistência térmica e ao meio ambiente. Smith (1998, p.767-768) comenta não existir uma mesma definição que seja aceita por todos os pesquisadores, e define compósito como sendo “um material formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, na sua essência são insolúveis uns nos outros”.

Portanto, tornam-se novos materiais, com propriedades superiores, ou melhores, em alguns aspectos, às propriedades de seus constituintes. São feitos artificialmente e constituídos por materiais quimicamente diferentes e separadas por uma interface distinta. Os compósitos mais simples são formados por duas fases: uma chamada de **matriz**, que é contínua e envolve a outra fase, que é normalmente chamada de **fase dispersa**.

As propriedades dos compósitos são, portanto, funções das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas, e da geometria da fase dispersa, entendendo-se por geometria da fase dispersa, o formato, o tamanho, a distribuição e a orientação de suas partículas.

Callister (2002) propõe o seguinte esquema de classificação para os vários tipos de compósitos:



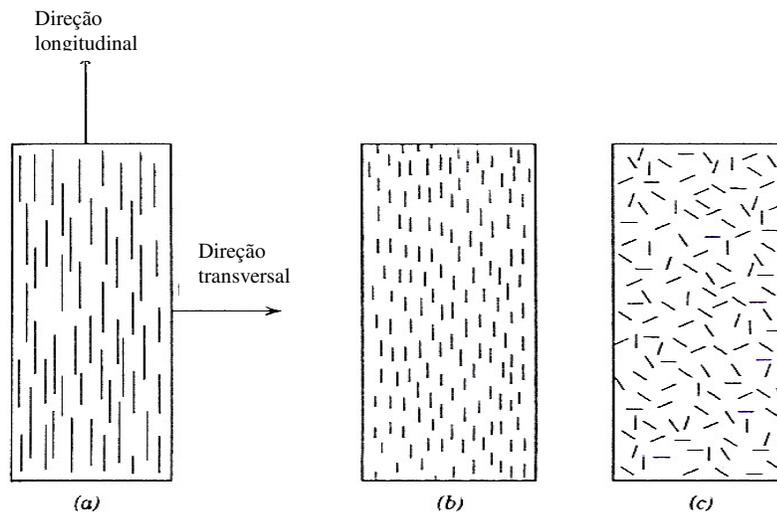
**FIGURA 5** – Esquema de classificação dos compósitos  
**Fonte:** Callister, 2002, p.360

### 2.1.1 Compósitos reforçados com fibras curtas e dispersas

Para os compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa tem geometria com uma razão alta entre comprimento-diâmetro. Esta relação, conhecida como coeficiente de forma, é tomada para definir como fibras curtas aquelas cujo valor situa-se abaixo de 100. As fibras utilizadas em compósitos influem nas suas propriedades, basicamente resistência e dureza, em função de:

- comprimento da fibra (magnitude da ligação interfacial entre a fibra e a matriz)
- orientação e concentração das fibras quando se apresentam
  - alinhadas e contínuas
  - alinhadas e descontínuas
  - aleatórias e descontínuas

Fibras alinhadas e de maior comprimento tendem a apresentar um melhor conjunto de propriedades. As possíveis orientações e concentrações das fibras quando utilizadas como fase dispersa em um compósito são, a seguir, ilustradas (Figura 6).



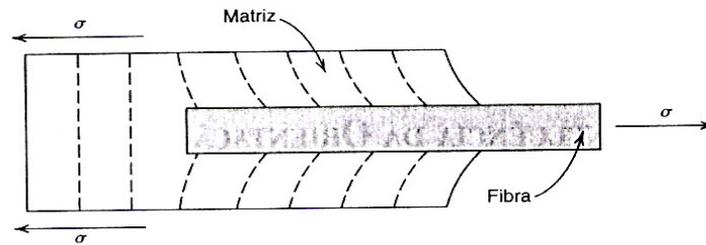
**FIGURA 6** - Compósitos reforçados com fibras (a) contínuas e alinhadas, (b) descontínuas e alinhadas, e (c) descontínuas e aleatoriamente orientadas

**Fonte:** Callister, 2002, p.365

Em função do diâmetro da fibra  $d$ , da sua resistência à tração,  $\sigma^*_f$ , e da força de ligação entre fibra e matriz (ou da tensão limite de escoamento cisalhante da matriz, o que for menor),  $F_l$ , é possível ser calculado um chamado comprimento crítico,  $l_c$ , que passa a ser um tamanho mínimo para que a fibra possa desempenhar com maior efetividade o reforço em um compósito (CALLISTER, 2002, p. 363). É obtido através da seguinte equação:

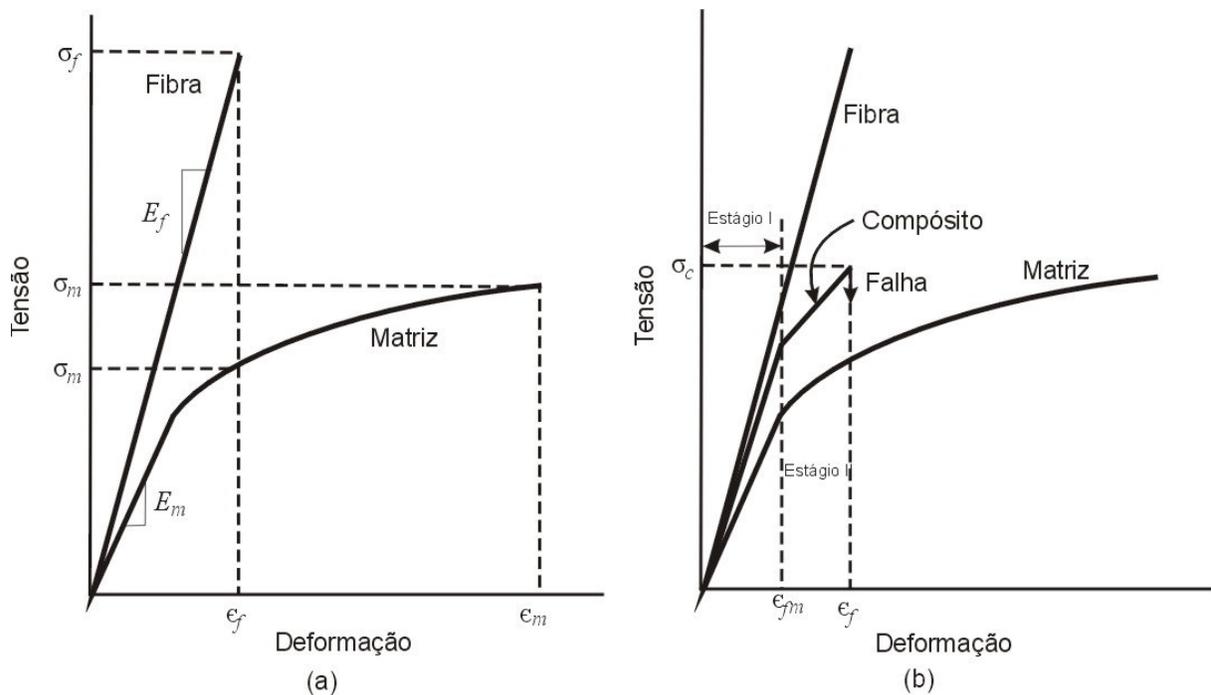
$$l_c = \frac{\sigma^*_f \cdot d}{2 F_l} \quad (1)$$

Nos compósitos reforçados por fibras a fase matriz possui várias funções (HIGGINS, 1982, p. 370). Primeiro, ela une as fibras e atua como um meio no qual as cargas aplicadas externamente são transmitidas e distribuídas nas fibras, e somente uma pequena proporção da carga é suportada pela fase matriz (Figura 7). A interação matriz-fibra é função das características físicas e químicas das superfícies de ambas as fases.



**FIGURA 7** – Transmissão carga matriz – fibra  
**Fonte:** Callister, 2002, p. 363

O material da fase matriz deve ser dúctil, e o módulo de elasticidade da fibra deve ser maior que o da matriz (Figura 8). A segunda função é a de proteger as fibras de danos na superfície, em virtude da abrasão ou das reações químicas com o ambiente. Finalmente, a matriz, com sua ductilidade e plasticidade, previne a propagação de rupturas, ou seja, serve como uma barreira.



**FIGURA 8** - Curvas esquemáticas tensão-deformação (a) fibra frágil e matriz dúctil; (b) compósito com fibras alinhadas exposto a tensão na direção do alinhamento e com curvas (a) superpostas  
**Fonte:** Callister, 2002, p.365

Nesta pesquisa, os compósitos estudados são constituídos por materiais poliméricos, tendo como matriz o PVC reciclado (polímero termoplástico sintético) e como fases dispersas fibras de nylon 6 (polímero termoplástico sintético) e de sisal (polímero natural).

Os polímeros são materiais orgânicos ou inorgânicos, naturais ou sintéticos cuja estrutura molecular consiste na repetição de pequenas unidades (meros). São compostos por um conjunto de longas cadeias poliméricas, sendo cada uma delas formada pela união de moléculas simples, ligadas por covalência. Diferenciam-se dos materiais metais e cerâmicos, pois o estado cristalino que apresentam é conformado pelas ligações entre as macro-cadeias moleculares e não entre átomos ou íons. Como podem apresentar diferentes formas de ligações entre as macro-cadeias, variam seu grau de cristalinidade, desde inteiramente amorfo até quase totalmente cristalino, diferentemente dos metais (inteiramente cristalinos) e dos cerâmicos (ou totalmente cristalinos ou totalmente amorfos). (CALLISTER, 2002, p. 320).

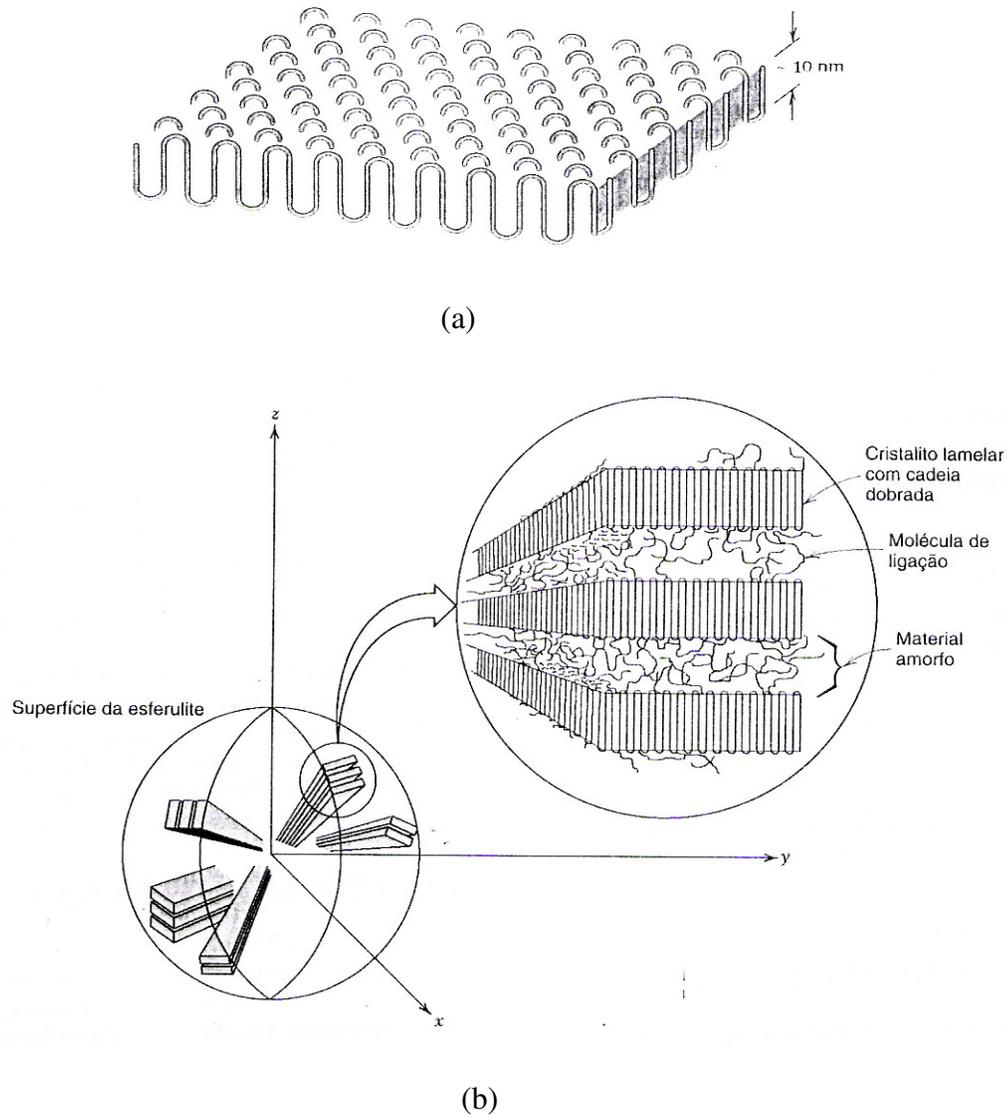
Podem ser produzidos a partir de várias matérias primas (monômeros), ricas em carbono, principal átomo constituinte dos meros, como a madeira, o álcool, o carvão, o sal e o CO<sub>2</sub>, sendo que o petróleo e o gás natural apresentam grande vantagem econômica em relação às demais, pelas suas naturais extensas cadeias moleculares.

As propriedades físicas dos polímeros em geral são as seguintes: leves, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, baixas temperaturas de processamento, baixo consumo de energia para conformação, baixa condutividade elétrica (bons isolantes), baixa condutividade térmica (bons isolantes), maior resistência à corrosão (duráveis) e porosidade.

A maneira como tais partes (meros) estão ligadas química e estruturalmente, juntamente com a capacidade de incorporarem outras substâncias como aditivos, determina as propriedades dos polímeros e a sua conseqüente classificação. Assim é que na classificação desse material,

considerando suas características mecânicas, têm-se os chamados polímeros plásticos subdivididos em termoplásticos e termorígidos (ou termoendurecíveis) e os elastômeros (as borrachas). Os polímeros, por apresentarem diferentes tipos de ligações entre suas cadeias, têm diferentes graus de reciclagem. Desse modo, os termoplásticos que apresentam menos ligações entre as macro-cadeias moleculares são polímeros com maior facilidade de reciclagem. Entretanto, quando reciclados sucessivas vezes, vão perdendo suas propriedades mecânicas devido às “quebras” das ligações entre as cadeias moleculares que os constituem. Como afirma Callister (2002, p.533), “o plástico reciclado é mais barato do que o material original, e a qualidade e a aparência são, em geral, reduzidas após cada reciclagem.”

A estrutura molecular dos polímeros pode ser compreendida pelo chamado modelo de cadeia dobrada (CALLISTER, 2002, p. 322), no qual as cadeias moleculares em cada plaqueta (lamela) ficam dobradas para frente e para trás sobre elas mesmas e que, quando se cristalizam, crescem formando as denominadas esferulites (Figura 9), com zonas cristalinas e amorfas (entre as lamelas).



**FIGURA 9** – Estrutura semicristalina dos termoplásticos: (a) a estrutura com cadeia dobrada para um cristalito de polímero em forma de placa, e (b) representação esquemática da estrutura detalhada de uma esferulite.  
**Fonte:** Callister, 2002, p. 322 e 323

Segundo Callister (2002, p. 322), as propriedades mecânicas dos polímeros dependem de uma série de fatores relacionados ao seu processamento e ao ambiente:

- temperatura
- taxa de deformação

- natureza química do ambiente
- estrutura molecular
  - . peso molecular
  - . ligações e ramificações
  - . cristalinidade e morfologia cristalina
  - . plasticidade
  - . orientação molecular
  - . reforço

Os materiais poliméricos, pela sua diversidade em termos de estrutura cristalina, prestam-se tanto para compor a fase matriz quanto a fase dispersa, possibilitando um amplo leque de alternativas de compósitos.

### **2.1.2 Compósitos poliméricos com fibras**

A literatura registra um significativo número de pesquisas sobre compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais curtas. É importante notar que, em geral, são trabalhos de equipes interdisciplinares de pesquisadores com participação de químicos, físicos, biólogos e engenheiros, dentre outros, que conjugando conhecimentos específicos, permitem, numa mesma pesquisa, investigações e análises em diversas áreas do conhecimento.

Assim, merecem destaque alguns importantes trabalhos sobre compósitos com características similares às dos compósitos estudados nesta pesquisa. Li *et al.* (2000) pesquisaram o estado da arte na utilização de sisal como reforço em compósitos, sintetizando a evolução dos estudos sobre a fibra de sisal, no período 1987-1998, na seguinte Tabela:

**TABELA 1** – Número de estudos sobre fibra de sisal publicados no período 1987-1998 <sup>a</sup>

Matriz	1987-1990	1991-1994	1995-1998	Total
Poliétileno	0	4	6	10
Poliestireno	0	0	1	1
Borracha	0	4	3	7
Epóxi	0	1	0	1
Poliéster	3	0	1	4
Gesso	0	3	0	3
Cimento	3	1	0	4

<sup>a</sup> Dados tirados do Compendex (Computerised Engineering Index)

**Fonte:** Li *et al.*(2000)

Também Michaud (2003), em tese de doutorado onde estuda os aspectos reológicos de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, identifica na sua revisão bibliográfica, em relação a compósitos com o sisal, apenas o citado estudo de Li *et al.* (2000).

Albuquerque *et al.* (2000), trabalhando com polyester e fibra de juta, estudaram processos químicos de tratamento da fibra e do polyester visando melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos.

Caraschi e Leão (2002), em estudo sobre compósitos com polipropileno e fibras naturais (de madeira), avaliaram os efeitos nas propriedades mecânicas causados pelo teor e tamanho das fibras bem como pelo envelhecimento acelerado. Constataram a redução da resistência à tração nos compósitos com o envelhecimento acelerado, obtido através de procedimento seguido pela indústria automobilística, no qual o material durante uma semana é aquecido na temperatura de 70°C.

As pesquisas de Stewart *et al.* (1997) contribuíram para um melhor conhecimento da estrutura física e química da fibra de sisal, antes e depois de tratamentos químicos com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , para extrair-lhe componentes não celulósicos.

Guimarães (1987, 1990) desenvolveu pesquisas analisando mistura de cimento com fibras vegetais (sisal, coco, bambu, piaçava e bagaço de cana de açúcar) visando a produção de diversos materiais de construção de baixo custo (telhas, bancadas de pia de cozinha, etc).

Joseph, P.V. *et al.* (2002a) realizaram tratamentos químicos na fibra de sisal para usá-la como reforço em compósitos com polipropileno, tendo chegado a um comprimento de fibra ótimo de 2mm. Ao relatarem suas experiências, citam trabalhos de George *et al.* (1996) com polietileno de baixa densidade e fibras de abacaxi, e de Ghosh *et al.* (1997) com a fibra de juta em compósitos poliméricos.

Idicula *et al.* (2005) conceberam compósitos à base de poliéster reforçado com fase dispersa híbrida de fibras curtas de sisal e banana, com diferentes quantidades entre elas, objetivando analisar as propriedades mecânicas com as fibras aleatoriamente orientadas.

Joseph, P.V. *et al.* (2002b) pesquisaram os efeitos de degradação ambiental decorrente da ação da água e dos raios ultravioletas (UV), em compósitos de polipropileno reforçados com fibras de sisal. Submeteram a fibra a tratamentos químicos à base de compostos uretanos para reduzir sua capacidade de absorção de água obtendo resultados satisfatórios nesse objetivo. A ação da radiação ultravioleta promove foto-oxidação nos polímeros, em processo autocatalítico, promovendo degradação em sua estrutura, ao romper as ligações entre suas macro cadeias e formar fissuras na superfície (NAVARRO, 2001, p. 131). Constitui-se um problema importante a ser considerado em pesquisas que visem a aplicação de materiais poliméricos em produtos que permaneçam expostos à irradiação solar. Moraes (2005) ressalta que para o PVC apresentar uma

boa resistência à irradiação solar deve ser formulado através de um conjunto de ingredientes que, além de aditivo anti-UV, contenha estabilizadores térmicos, lubrificantes, modificadores de impacto e de fluxo, pigmentos, etc.

Carvalho (2005) desenvolveu pesquisa com material compósito com tecidos de sisal impregnado ou com poliuretana derivada da mamona ou com resina epóxi, para reforço estrutural em peças de madeira.

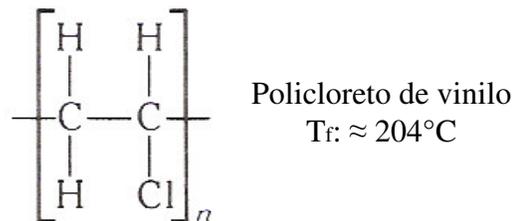
Diante de um número já significativo de pesquisas sobre compósitos com matrizes poliméricas, reforçados com fibras naturais e artificiais, chama à atenção as poucas pesquisas nas quais os compósitos têm como matriz o PVC reforçado com sisal. Observa-se que Li *et al.* (2000) ao efetuarem a revisão da literatura até 1998 (Tabela 1), não registram pesquisa de sisal com PVC. Neste contexto destaca-se o trabalho de Martins *et al.* (2004) que estudaram tal combinação, para serem investigados os efeitos de dois plastificantes (um sólido, com copolímero etileno/acetato de vinila/monóxido de carbono, e outro, líquido, do tipo poliéster, no PVC, usado como matriz em compósitos reforçados com fibras de sisal com variações no comprimento (3, 6 e 10mm) e no teor (10, 15 e 25%). Concluíram que o PVC, com tais plastificantes, tem melhor desempenho nos compósitos com fibras cujo comprimento ótimo é de 6mm e melhor teor sendo 10%. Trabalharam com fibras apenas lavadas com água a 80°C (por 1h) e secas em estufa (durante 6h a 60°C), sem qualquer tratamento químico ou térmico. Quanto a esse aspecto, as pesquisas com compósitos similares (PVC com sisal), analisando o efeito de tais tratamentos na fibra de sisal, constataram que as fibras não tratadas produziram melhores resultados nas propriedades mecânicas. (GHOST *et al.*, 1997; YANG *et al.*, 1995 *apud* MARTINS *et al.*, 2004).

Por fim, a pesquisa bibliográfica realizada neste trabalho não identificou nenhum estudo utilizando a fibra nylon 6 como reforço em compósitos nem tampouco utilizando PVC reciclado como matriz.

## 2.2 PVC

### PVC original

O PVC, policloreto de vinilo, é um polímero termoplástico semicristalino cuja estrutura molecular (Figura 10) apresenta átomo de cloro.



**FIGURA 10** – Estrutura do PVC

“O PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (salgema) e 43% de insumos de fontes não renováveis, como o petróleo e o gás natural” (RODOLFO Jr. *et al.*, 2002, p. 12). Por ser um termoplástico, pode ser reciclado sem maiores dificuldades tecnológicas.

O PVC utilizado nesta pesquisa, chamado de PVC “original”, corresponde a um composto “05B” com temperatura de Amolecimento Vicat de  $78^\circ\text{C}$ , resultante da mistura de: resina de PVC, dióxido de titânio, carbonato de cálcio, estabilizante térmico e lubrificante e modificador acrílico.

Na produção deste composto a temperatura de Amolecimento Vicat – de acordo com a NBR 7139 - é a temperatura na qual uma agulha de diâmetro  $1\text{mm}^2$  penetra 1mm em um corpo de

prova do composto, submetida a uma carga de 5kg. Tal corpo de prova fica dentro de um recipiente com óleo onde é aquecido a uma velocidade de 50°C por hora.

O composto de PVC (05B), produzido dessa forma, foi então granulado em Granuladora Dupla Rosca Paralela com corte à quente, em temperatura entre 190 e 200°C, e posteriormente pulverizado, no Pulverizador Turborotor G-90, constituindo o PVC que chamamos nesta pesquisa de PVC original. A sua massa específica é de 1.390 kg/m<sup>3</sup> com um teor de cinzas de 2% (material inorgânico).

### **PVC reciclado**

A literatura, a despeito da reconhecida viabilidade tecnológica, registra estudos que apresentam bastantes ressalvas em relação à reciclagem do PVC (LOFTI, 2005; NAVARRO, 2001, p.163). Isto porque pela sua grande potencialidade de se combinar com outros elementos químicos, devido ao radical cloro, a indústria tem utilizado um grande número de aditivos, produzindo materiais à base de PVC para distintas aplicações. Portanto, para a reciclagem deve ser verificada previamente qual a sua composição, pois alguns elementos agregados ao PVC podem se constituir em substâncias tóxicas, com relativo grau de contaminação para o meio ambiente, trazendo por vezes agravos à saúde humana.

Atualmente algumas empresas já reciclam o PVC, resultante de resíduos de materiais da construção civil, para a fabricação de eletrodutos. O código internacional que identifica produtos de PVC recicláveis pode ser observado, a seguir (Figura 11).



**FIGURA 11** – Código de reciclagem do PVC

A reciclagem do PVC pode ser feita de distintas maneiras: reciclagem mecânica, reciclagem química ou reciclagem energética, a depender do que se pretenda obter no final do processo (RODOLFO Jr. *et al.*, 2002, p. 254).

A reciclagem mecânica classifica-se ainda como reciclagem primária, e reciclagem secundária. Primária é reciclagem decorrente do aproveitamento de aparas de indústrias de transformação; e a secundária é a que aproveita materiais pós-consumo, descartados nos resíduos sólidos urbanos. Na reciclagem primária é feita de forma simples com a lavagem das aparas e posterior moagem. Já na reciclagem secundária o processo exige inicialmente uma caracterização (NBR's 10004, 10005, 10006 e 10007) e triagem dos resíduos, lavagem e secagem. É fundamental a identificação e eliminação de possíveis substâncias nocivas decorrentes de sua própria composição e de contaminação nos resíduos sólidos urbanos de onde se originou. Passa-se então para a moagem, a extrusão/filtração e, posteriormente, a granulação.

Na reciclagem química são utilizados processos tecnológicos para a obtenção de matérias-primas petroquímicas básicas, a partir do PVC, que podem ser processados através de: hidrogenação do resíduo, obtendo-se ácido clorídrico, hidrocarbonetos e betume; pirólise com obtenção de ácido clorídrico, carvão coque e hidrocarbonetos; gaseificação, resultando em ácido clorídrico, monóxido de carbono e hidrogênio e a incineração, da qual podem ser obtidos o ácido clorídrico, o dióxido de carbono e a água. Novos processos estão em fase de pesquisa para a reciclagem química, como as gaseificações, em banho metálico, em banho de escória, em leito fluidizado com combustão subsequente e as pirólises, com combustão e com extração de metais.

Na reciclagem energética transforma-se a energia química existente no PVC em energia calorífica ou eletricidade. Cuidado deve ser tomado quanto aos gases gerados para não contaminarem a atmosfera, e quanto ao descarte do material sólido (cinzas).

O PVC reciclado utilizado nesta pesquisa foi obtido da seguinte forma: o composto de PVC (05B) granulado foi injetado a uma temperatura de 190 à 200°C, em Injetora Semeraro 150T, gerando um produto industrial, tipo conexão, que veio a ser posteriormente moído, em Moinho de facas rotativas – SEIBT, e pulverizado, no Pulverizador Turborotor G-90. O PVC reciclado, assim obtido por reciclagem mecânica primária, apresenta composição química e características de massa específica e percentual de cinzas idênticas às do PVC original.

O PVC, como os demais polímeros termoplásticos, ao serem reciclados sucessivas vezes, perdem suas propriedades mecânicas (CALLISTER, 2002, p. 533) uma vez que estas são funções, basicamente, da sua estrutura molecular e do seu grau de cristalinidade que sofrem sensíveis alterações com a reciclagem. Daí decorre uma hipótese investigada nesta pesquisa: a de melhoria do comportamento mecânico do PVC reciclado, através de compósitos que, uma vez reforçados com fibras, recuperem em alguma medida, as propriedades originais do PVC.

### **2.3 Nylon 6**

A designação nylon 6 refere-se ao fato de os nylons serem produzidos por polimerização, a partir do caprolactama que apresenta cadeia de compostos em anel, contendo ácidos orgânicos (com 6 carbonos) e grupo amina (Figura 12). A sua produção é feita em unidade industrial que tem como produtos fios de nylon (poliamida) e poliéster destinados à fabricação de pneus. Os rejeitos gerados são idênticos (mesma composição química e estrutura molecular) aos produtos finais e decorrem de falhas no processo produtivo que provocam alterações nas especificações dos produtos, tornando-os impróprios para a sua destinação final.