

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

TIAGO AUGUSTO BUENO COTTA

**FABRICAÇÃO DE COMPÓSITO PEAD/CORTIÇA PARA ANÁLISE DE
PROPRIEDADE E APLICAÇÃO**

Belo Horizonte
2018

TIAGO AUGUSTO BUENO COTTA

**FABRICAÇÃO DE COMPÓSITO PEAD/CORTIÇA PARA ANÁLISE DE
PROPRIEDADE E APLICAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Marcello Rosa Dumont

Belo Horizonte
2018

TIAGO AUGUSTO BUENO COTTA

**FABRICAÇÃO DE COMPÓSITO PEAD/CORTIÇA PARA ANÁLISE DE
PROPRIEDADE E APLICAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: ____ de _____ de ____.

BANCA EXAMINADORA

Aline Bruna da Silva – CEFET-MG

Roberta Viana Ferreira – CEFET-MG

Marcello Rosa Dumont – CEFET-MG

RESUMO

Foi produzido um material compósito a partir da mistura do polietileno de alta densidade (PEAD) e da cortiça na forma de pó, um material de origem vegetal, proveniente da casca do sobreiro. Considerada uma matéria-prima nobre, a cortiça é empregada na fabricação de revestimentos de solos, isolantes acústicos e térmicos, sendo utilizada com frequência no ramo automotivo, musical, aeroespacial, entre outros. A cortiça empregada neste trabalho é oriunda de descarte pós-industrial, representando um material com alto potencial de reciclagem. Adquirida na forma de rolhas, a cortiça foi cominuída até granulometria fina e beneficiada para as seguintes etapas. O compósito PEAD/Cortiça foi produzido nas proporções mássicas de Cortiça de 1 %, 2,5 % e 5 %, utilizando-se de uma extrusora de rosca simples para realização da mistura. Após a síntese das amostras, foram realizadas análises de natureza física, mecânica e química para a caracterização do compósito, sendo, teste de densidade, índice de fluidez, condução térmica, ensaio termogravimétrico (TGA), ângulo de contato, ensaio de tração, MEV e FTIR. Os resultados obtidos foram postos à análise para constatação das modificações proporcionadas pela adição de cortiça ao PEAD. Foi averiguada que a carga de cortiça apresentou boa dispersão sob a matriz polimérica, não apresentando aglomerações, conferindo ao compósito homogeneidade de propriedade ao longo de sua estrutura. O compósito ainda apresentou queda considerável de densidade, manutenção da resistência mecânica, alteração da hidrofobicidade do material, diminuição da condutibilidade térmica e fragilização. Todas as mudanças de propriedades observadas podem representar a destinação do compósito fabricado a aplicações na indústria antes não viáveis para o PEAD na forma pura, constatando-se o valor e a relevância do estudo da aplicação da cortiça para o ramo dos materiais compósitos.

Palavras-chave: Compósito. Polietileno de alta densidade. Cortiça.

ABSTRACT

A composite material was produced from the mixture of high density polyethylene (HDPE) and cork in the form of powder, a material of plant origin, from the bark of the cork oak. Considered a noble raw material, cork is used in the manufacture of floor coverings, acoustic and thermal insulation, being frequently used in the automotive, musical, aerospace, among others. The cork used in this work comes from post-industrial discarding, representing a material with high potential for recycling. Acquired in the form of corks, the cork was comminuted until fine granulometry and benefited for the following steps. The composite HDPE/Cork was produced in the cork mass proportions 1 %, 2,5 % and 5 %, using a single screw extruder to carry out the mixture. After the synthesis of the samples, physical, mechanical and chemical analyzes were performed to characterize the composite, being, density test, fluidity index, thermal conduction, thermogravimetric test (TGA), contact angle, tensile test, MEV and FTIR. The results obtained were analyzed to verify the modifications provided by the addition of cork to the HDPE. It was verified that the cork load had a good dispersion under the polymer matrix, with no agglomerations, conferring to the composite homogeneity of property along its structure. The composite also showed a considerable decrease in density, maintenance of the mechanical resistance, alteration of the hydrophobicity of the material, decrease in thermal conductivity and embrittlement. All the observed changes in properties can represent the destination of the composite made to previously unsuitable industry applications for HDPE in the pure form, noting the value and relevance of the study of the application of cork to the field of composite materials.

Keywords: Composite. High density polyethylene. Cork.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura celular da cortiça em diferentes direções	14
Figura 2 – Representação da estrutura celular de acordo com a época do ano	15
Figura 3 – Estrutura da parede celular da cortiça	16
Figura 4 – Modelo estrutural proposto para suberina por Kolattukudy	18
Figura 5 – Monômeros precursores da lignina	19
Figura 6 – Estrutura química da celulose	20
Figura 7 – Classificação dos materiais compósitos	24
Figura 8 – Fluxograma da metodologia de confecção das placas	28
Figura 9 – Cortiça e PEAD.....	32
Figura 10 – Amostras metalizadas do compósito para análise em MEV	37
Figura 11 – Imagem obtida ao MEV para a cortiça em pó.....	37
Figura 12 – Imagens obtidas ao MEV da superfície compósito PEAD/Cortiça	38
Figura 13 – Imagens obtidas ao MEV da fratura compósito PEAD/Cortiça.....	39
Figura 14 – Ângulo de contato	42
Figura 15 – Corpos de provas (PEAD/Cortiça) para ensaio de tração	43

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Distribuição granulométricas	33
Gráfico 2 – Densidade PEAD/Cortiça.....	34
Gráfico 3 – MFI PEAD/Cortiça.....	36
Gráfico 4 – Ângulo de contato PEAD/Cortiça	41
Gráfico 5 – Ensaio de tração PEAD	44
Gráfico 6 – Ensaio de tração PEAD/Cortiça 1 %	45
Gráfico 7 – Ensaio de tração PEAD/Cortiça 2,5 %	45
Gráfico 8 – Ensaio de tração PEAD/Cortiça 5 %	46
Gráfico 9 – Ensaio de tração PEAD/Cortiça	47
Gráfico 10 – Espectro de FTIR da cortiça.....	48
Gráfico 12 – Resultado ensaio TGA PEAD/Cortiça	49
Gráfico 12 – Ensaio de condução térmica	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas, térmicas, elétricas e mecânicas do PEAD	22
Tabela 2 – Peneiras utilizadas para o ensaio de distribuição granulométrica	25
Tabela 3 – Valores percentuais em massa dos componentes dos compósitos	27
Tabela 4 – Resultados de densidade das amostras do compósito.....	34
Tabela 5 – Resultados do Índice de Fluidez MFI.....	35
Tabela 6 – Resultado do ensaio de ângulo de contato.....	40
Tabela 7 – Resultado Ensaio de tração PEAD/Cortiça	43
Tabela 8 – Atribuições de banda de FTIR (ν - alongação, σ - deformação)	48

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação de empuxo (1).....	26
Equação de densidade sólido-líquidos (2).....	26
Equação do índice de fluidez (3).....	28
Equação do erro envolvido no ensaio de índice de fluidez (4).....	28
Equação de tensão (5).....	29
Equação de deformação (6).....	30

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	Objetivos.....	12
2.1.1	Objetivo geral	12
2.1.2	Objetivos específicos	12
3	Revisão Bibliográfica.....	13
3.1	A CORTIÇA E DE SEUS COMPONENTES.....	13
3.1.1	Sobreiro e estrutura celular da cortiça	13
3.1.2	Propriedades físicas	15
3.1.3	Composição química	16
3.1.4	Suberina	17
3.1.5	Estrutura química.....	17
3.1.6	Despolimerização da suberina	18
3.1.7	Lignina.....	19
3.1.8	Polissacarídeos.....	19
3.2	POLIETILENO.....	20
3.2.1	Tipos de polietileno	21
3.2.2	Polietileno de alta densidade	21
3.2.3	Aplicações do PEAD	22
3.3	MATERIAIS COMPÓSITOS	23
3.3.1	Definição.....	23
3.3.2	Classificação dos materiais compósitos.....	24
4	MATERIAIS E métodos	25
4.1	MATERIAIS.....	25
4.2	METODOLOGIA.....	25
4.2.1	Distribuição granulométrica	25
4.2.2	Densidade	26
4.2.3	Extrusão do compósito	26
4.2.4	Prensagem a quente	27
4.2.5	Índice de Fluidez.....	28
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura.....	29

4.2.7	Análise Termogravimétrica	29
4.2.8	Ensaio de tração	29
4.2.9	Ângulo de contato	30
4.2.10	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	30
4.2.11	Ensaio de condução térmica	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1.1	Distribuição granulométrica	32
5.1.2	Densidade	33
5.1.3	Índice de fluidez	35
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	36
5.1.5	Ângulo de contato	40
5.1.6	Ensaio de tração	42
5.1.7	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	47
5.1.8	Análise Termogravimétrica	49
5.1.9	Ensaio de condução térmica	50
6	CONCLUSÃO.....	52
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

A cortiça é um tecido vegetal que compõe o revestimento externo do sobreiro (*Quercus suber L.*). Muitas árvores e plantas também possuem tecidos suberosos em seus exteriores, por motivos de proteção e isolamento, porém, é o sobreiro que o produz em maior quantidade e em sua forma mais pura. Utilizado desde os tempos antigos, sabe-se que primeiramente ela foi aproveitada para objetos flutuantes, vedantes e isolantes. Hoje o mercado para este material é vastamente mais amplo, visto o crescimento da pesquisa para suas aplicações (FORTES, 1999).

Todo o ano são produzidas mais de 13 milhões de rolhas a base de cortiça (AMORIM, 2014), e não existe um controle a respeito da reciclagem deste resíduo. Com alto potencial de reciclagem, a cortiça já é reaproveitada por algumas empresas espalhadas pelo mundo, mas ainda em uma escala longe da ideal de atender a produção mundial. Este trabalho visa uma destinação mais inteligente a este material, sendo incorporado como carga na fabricação de um material compósito tendo como matriz o polietileno de alta densidade.

Para a fabricação do compósito, a cortiça adquirida na forma de rolhas foi pulverizada até granulometria fina e beneficiada para as seguintes etapas. O compósito PEAD/Cortiça foi produzido nas proporções mássicas de Cortiça de 1 %, 2,5 % e 5 %, e a mistura foi realizada com o auxílio de uma extrusora de rosca simples. Posteriormente, foram sintetizados os corpos de prova empregados nos testes de propriedade mecânica, física e química.

É esperada uma alteração notória de propriedades para o compósito fabricado, tendo maior atenção às categorias motivadoras da utilização da cortiça em sua forma pura, como a densidade do material, visto que a cortiça é um material de baixa massa específica e na propriedade de condução térmica, característica que torna da cortiça um isolante aplicado em diversos setores da indústria.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo geral

Obter de um material compósito a partir da mistura do polietileno de alta densidade (PEAD), atuando como matriz, e da cortiça em pó como carga. Para a realização da mistura, foi escolhido o processo de extrusão, utilizando-se de uma extrusora de rosca simples.

2.1.2 Objetivos específicos

Processar a cortiça oriunda de rolas para garrafas de bebidas e obter um material em formato de pó.

Avaliar a morfologia das partículas de cortiça e sua dispersão.

Produzir o compósito PEAD/Cortiça em diversas proporções.

Obter corpos de prova para a caracterização do compósito.

Realizar ensaios mecânicos, físicos e químicos a fim de constatar as propriedades adquiridas pelo material a partir da adição da cortiça ao polietileno de alta densidade. A principal vertente do experimento é a análise comparativa, de forma a constatar as mudanças proporcionadas pela cortiça.

Propor aplicações para o compósito fabricado, de forma a aproveitar-se das mudanças observadas nas propriedades.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A CORTIÇA E DE SEUS COMPONENTES

A cortiça é um material utilizado desde os tempos antigos, onde não se sabe ao certo a data do descobrimento de suas aplicações. Porém, sabe-se que primeiramente ela foi aproveitada para objetos flutuantes, vedantes e isolantes. Hoje o mercado para este material é vastamente mais amplo, visto o crescimento da pesquisa para suas aplicações. O estudo da composição química da cortiça teve seu início em meados do século XVIII, sendo catalogadas as primeiras bibliografias referentes ao assunto, mas foi durante a 2ª Guerra Mundial que o salto na área da pesquisa ocorreu, devido à escassez de materiais na época, alavancando o aprimoramento do conhecimento corticeiro (GIL, 1993).

A partir daquele momento surgiram novas fontes de trabalhos relacionados à cortiça, vindo de autores americanos, espanhóis e franceses, todavia durante a década de 50. Posteriormente também aparecem trabalhos portugueses em meados da década de 80 (GIL, 1993).

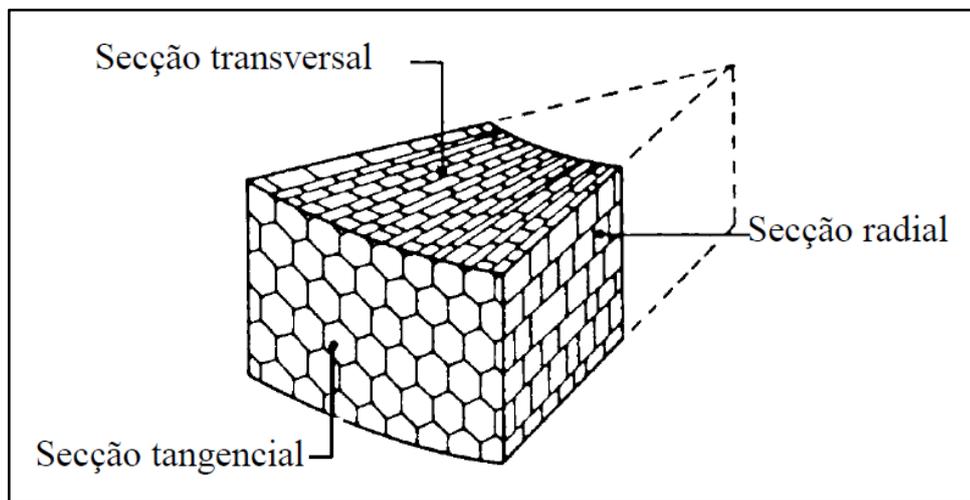
Com o passar do tempo, por meio de pesquisas e testes relacionados às exímias propriedades da cortiça, seja por suas características isolantes, sua capacidade de absorver alta quantidade de energia e sua baixa densidade vista sua resistência mecânica, aplicações na área da engenharia se tornaram comum para este material. Nos automóveis, a cortiça é utilizada em para-choques e em revestimentos de isolamento acústico. No mundo desportivo, maximiza o desempenho de bolas de golfe, de basebol e de hóquei, bases de raquetes de tênis de mesa e de badminton, alvos para dardos, pranchas de surf e caiaques olímpicos. A NASA (Administração Nacional da Aeronáutica e Espaço) e a ESA (Agência Espacial Europeia) utilizam a cortiça em suas placas de revestimentos e escudos térmicos das naves espaciais, tornando a cortiça um material de grande valia para os lançamentos e desempenho destes veículos no espaço (AMORIM, 2014).

3.1.1 Sobreiro e estrutura celular da cortiça

A cortiça é um tecido vegetal que compõe o revestimento externo do sobreiro (*Quercus suber L.*). Muitas árvores e plantas também possuem tecidos suberosos em seus

exteriores, por motivos de proteção e isolamento, porém, é o sobreiro que o produz em maior quantidade e em sua forma mais pura. Os sobreiros também possuem uma longa vida (150 anos a 200 anos) e uma excelente capacidade regenerativa do seu tecido de proteção, o que torna desta a árvore a mais apropriada para a extração da cortiça. Em termos biológicos a cortiça é um tecido não diferenciado, com células vegetais de parede celular finas, que são geradas pelo felogénio (tecido meristemático) com alta capacidade de divisão celular em sua estação de crescimento, geralmente entre Abril e Outubro (FORTES, 1990). A representação da estrutura celular da cortiça é mostrada na Figura 1.

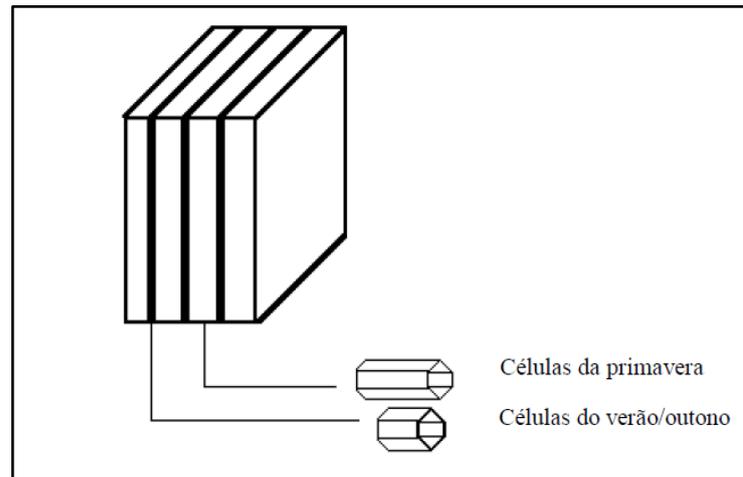
Figura 1 – Representação da estrutura celular da cortiça em diferentes direções



Fonte: FORTES (1990).

A estrutura celular da cortiça do sobreiro (*Quercus suber L.*) segue um padrão de repetição de camadas empilhadas, havendo cerca de 40 milhões de células por cm^3 . O formato das células é semelhante a um prisma retangular, empilhadas base com base em colunas paralelas em relação à direção radial da árvore. Na seção tangencial as células apresentam um padrão semelhante ao favo de mel, onde em formato hexagonal, formam uma estrutura interconectada que cobre toda a seção. As espessuras das camadas variam de acordo com o fator de crescimento das células, intrínseco ao metabolismo do felogénio, sendo dependente desta forma, da época do ano em que a árvore se encontra. Na primavera o crescimento é mais acentuado, gerando uma camada mais espessa e células mais longas e de parede mais fina (Figura 2). Em contra partida, em estações como Outono e Verão, as células geradas são mais curtas, menos numerosas e de parede celular mais grossa, proporcionando uma camada menos espessa e mais densa. As células possuem em média entre 10 μm e 30 μm de altura e entre 1,5 μm e 3 μm de parede celular (GIBSON, 1981).

Figura 2 – Representação da estrutura celular de acordo com a época do ano



Fonte: FORTES (1990).

3.1.2 Propriedades físicas

Macroscopicamente é um material elástico, leve, impermeável a líquidos e gases e imputrescível devido à ausência de elementos taninos e elementos albuminoides (GONÇALVES, 1954). A composição química da cortiça natural extraída do sobreiro (*Quercus suber L*) aliada a sua estrutura celular, conferem-lhe propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas características. Entre elas destacam-se (FORTES, 1990):

- Impermeabilidade à água e outros líquidos, onde o coeficiente de difusão da água a 20 °C é de $(5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$;
- Baixo coeficiente de Poisson (0,064 a 0,26);
- Baixa condutividade elétrica (0,045 W/mK);
- Baixa densidade (120 kg/m³ a 300 kg/m³);
- Elevada deformação e baixa resistência à deformação, tendo módulo de Young na faixa de 20 MN/m².

A cortiça ainda possui propriedades que lhe conferiram presença em diversos instrumentos e ferramentas para inúmeras finalidades, dentre elas: resistência ao fogo, características químicas inertes, elevado coeficiente de atrito, alta capacidade de absorção e dissipação de energia e comportamento inócuo (CORDEIRO, 1998).

materiais como os taninos, que são facilmente oxidáveis. As indicações (M) e (Po) se referem a lamela média e aos poros, respectivamente (CORDEIRO, 1998).

3.1.4 Suberina

A suberina é um dos produtos da síntese de células vegetais presentes no tecido suberoso de algumas plantas, sendo um composto altamente hidrofóbico, impermeabilizando as células e o tronco de algumas árvores, sendo o sobreiro (*Quercus Suber L.*) o que a produz em maior quantidade devido a espessa camada de cortiça que o recobre (BERNADS, 2002). Várias propriedades únicas da cortiça são derivadas da suberina, conferindo a cortiça aplicações em tecnologia e engenharia (CORDEIRO, 1998).

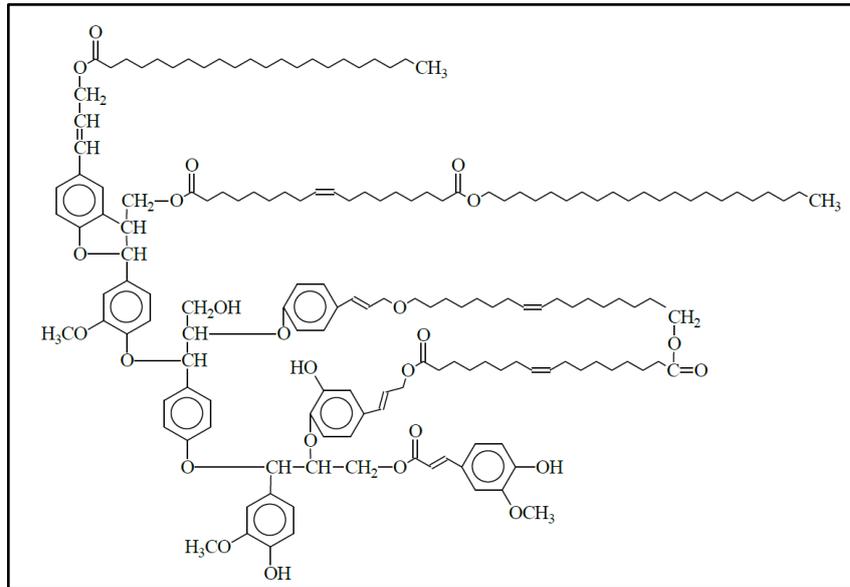
Trata-se de um polímero constituído de monômeros alifáticos e aromáticos, caracterizado como poliéster de estrutura complexa, formado por ácidos graxos de cadeia com 18 carbonos a 30 carbonos, cujas funções carboxílicas estão esterificadas com resíduos fenólicos (GIL, 1993).

3.1.5 Estrutura química

Um modelo foi proposto em 1977 por Kolattukudy, como indicado pela Figura 4, porém, esta ainda não é uma estrutura inteiramente conhecida, devido principalmente da impossibilidade da realização de pesquisas e estudos *in situ* (CORDEIRO, 1998).

A suberina, encontrada na parede celular da cortiça, é insolúvel em todos os solventes, fato ocorrido visto suas propriedades altamente hidrofóbicas. Dessa forma, sua solubilização é feita por despolimerização (CORDEIRO, 1998).

Figura 4 – Modelo estrutural proposto para suberina por Kolattukudy



Fonte: adaptado de KOLATTUKUDY (1977).

3.1.6 Despolimerização da suberina

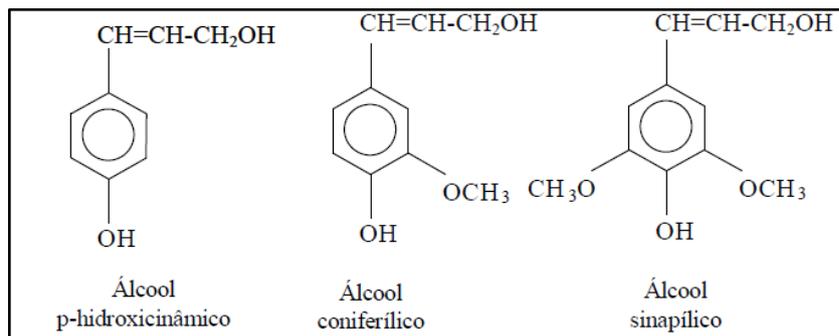
Os métodos utilizados para realização da despolimerização da suberina são baseados na quebra das ligações éster presentes em sua estrutura. Atualmente existem três metodologias que se destacam para o cumprimento do objetivo, sendo elas: hidrólise alcalina, metóxido de sódio em metanol ou transesterificação com BF_3 e hidrogenólise com LiAlH_4 (HOLLOWAY, 1972; MARQUES; PEREIRA, 1987 *apud* CORDEIRO, 1998; PEREIRA, 1988).

Considerando os trabalhos de Marques e Pereira realizados pela despolimerização da suberina através da utilização do método de transesterificação com metóxido de sódio em metanol, notou-se que a eficiência da reação era dependente da concentração do reagente e do tempo de ensaio, de forma que a despolimerização fosse maximizada e a degradação dos demais componentes fosse minimizada. Dessa forma, foi proposta a aplicação de 3 % em metanol para o metóxido e um tempo de três horas (CORDEIRO, 1998).

3.1.7 Lignina

A lignina é um biopolímero de massa molecular elevada com estrutura constituída por álcoois derivados do 1-fenilpropano. Existem três unidades monoméricas básicas que juntamente participam na formação da estrutura química da lignina, identificadas na Figura 5.

Figura 5 – Monômetros precursores da lignina



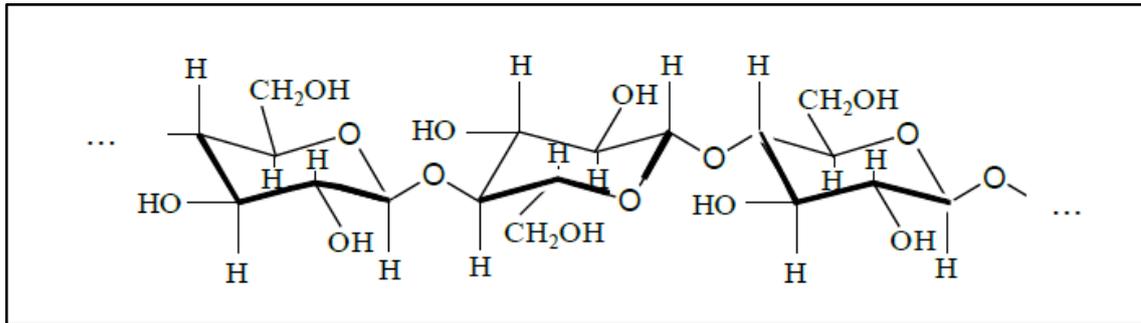
Fonte: SJOSTROM (1981).

A quantificação e natureza das unidades que compõe a lignina variam em função do tipo de vegetal. Dessa forma, a lignina presente nas plantas do tipo angiospérmicas (folhosas) e nas gimnospérmicas é composta por diferentes combinações dos três constituintes. Devido à estrutura complexa da lignina, não é possível isolá-la com manutenção de sua estrutura, sendo um dos principais empecilhos para a definição de sua estrutura. Na cortiça, a lignina é frequentemente qualificada como resíduo, sendo descartada após a despolimerização da suberina, hidrólise dos polissacarídeos e a extração dos ceróides e taninos como solventes (CORDEIRO, 1998).

3.1.8 Polissacarídeos

Os polissacarídeos da cortiça são compostos por dois tipos de polímero: a celulose, conforme mostrada na Figura 6, e a hemicelulose. Juntamente com a lignina, os polissacarídeos tem função de suporte para a estrutura da parede celular das células vegetais. A presença da celulose na cortiça proveniente do *Quercus suber* L é assunto de discussão desde o início do século, sendo estimada entre 1,3 % e 24,4 % (SJOSTROM, 1981).

Figura 6 – Estrutura química da celulose



Fonte: SJOSTROM (1981).

Objeto de estudo de vários cientistas do século passado, as quantidades de hemicelulose e celulose que compõe a estrutura dos polissacarídeos assumiram valores distintos, muito pelo fato das diferentes metodologias empregadas para a extração e separação dos compostos (CORDEIRO, 1998).

3.2 POLIETILENO

O polietileno é um polímero com cristalinidade parcial, flexível, onde as propriedades são fortemente influenciadas pela quantidade relativa das fases cristalina e amorfa. Os polietilenos são inertes para a maioria dos produtos químicos devido à sua estrutura química parafínica, sua estrutura parcialmente cristalina e seu peso molecular. Para a maioridade dos solventes é solúvel a temperaturas abaixo de 60 °C (DOAK, 1986).

Em condições normais, o polietileno não é tóxico, sendo utilizado inclusive em contato com produtos do ramo alimentício e farmacêutico, todavia, alguns aditivos podem torná-lo agressivo em certas condições. Anteriormente, o polietileno era classificado pela sua massa específica e pelo processamento envolvido em sua fabricação. Hoje, o polietileno é classificado de acordo com seu arranjo estrutural, sendo descrito como ramificado ou linear (MARTINS, 1999).

3.2.1 Tipos de polietileno

Cinco tipos de polietilenos podem ser produzidos dependendo do sistema catalítico e das condições reacionais durante a polimerização, estes são citados a seguir: (GUITIÁN, 1995).

- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD / ULDPE);
- Polietileno de baixa densidade (PEBD / LDPE);
- Polietileno de alta densidade (PEAD / HDPE);
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM / UHMWPE).

3.2.2 Polietileno de alta densidade

A linearidade das cadeias e a maior densidade do PEAD fazem com que o alinhamento, orientação e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes em relação ao polietileno. As forças intermoleculares de Van der Waals conseguem agir mais intensamente, consequentemente, a cristalinidade é superior em comparação ao PEBD. Sendo maior a cristalinidade, o amolecimento do polímero ocorre em temperaturas mais altas. Devido a diferença do índice de refração entre as fases cristalina e amorfa e a cristalinidade, filmes produzidos de PEAD apresentam característica translúcida, menos transparentes se comparado ao PEBD, que é menos cristalino (GUITIÁN, 1995).

A massa molar tem forte influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao efeito na cinética de cristalização. O PEAD de baixa massa molar apresenta comportamento frágil e quebra sob baixos valores de deformação. Para a faixa entre 80.000 g/mol a 1.200.000 g/mol, há ocorrência do pescoço para o ensaio de tração. A resistência ao impacto do material também sofre grande influencia em respeito aos valores de massa molar do PEAD, seguindo um padrão crescente, dessa forma, quanto menor, mais frágil é o comportamento do material (DOAK, 1986). Algumas propriedades do PEAD são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades físicas, térmicas, elétricas e mecânicas do PEAD

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade, g/cm ³	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão, °C	128 – 135	125 – 132
Temperatura de fragilidade, °C	-140 – -70	-140 – -70
Condutividade térmica W/(m.K)	0,46 – 0,52	0,42 – 0,44
Calor de combustão, kJ/g	46,0	46,0
Constante dielétrica à 1 MHz	2,3 – 2,4	2,2 – 2,4
Resistividade superficial, Ω	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Resistividade volumétrica, Ω .m	1017 – 1018	1017 – 1018
Resistência dielétrica, kV/mm	45 – 55	45 – 55
Ponto de escoamento, MPa	28 – 40	25 – 35
Módulo de tração, MPa	900 – 1200	800 – 900
Resistência à tração, MPa	25 – 45	20 – 40
Alongamento %		
No ponto de escoamento	5 – 8	10 – 12
No ponto de ruptura	50 – 900	50 – 1200
Dureza		
Brinell, MPa	60 – 70	50 – 60
Rockwell	R55, D60 – D70	..
Resistência ao cisalhamento, MPA	20 – 38	20 – 36

Fonte: DOAK (1986).

3.2.3 Aplicações do PEAD

O PEAD é amplamente utilizado em diferentes segmentos da indústria, abrangendo os processamentos de moldagem por extrusão, injeção e moldagem por sopro. Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para confecção de brinquedos, bandejas, tampas para garrafas e portes, baldes, bacias, boias para piscinas, caixas d'água, engradados, entre outros. Para o processo de sopro, são fabricadas bombonas, tambores e tanques de 60 litros a 250 litros, onde são requeridas principalmente resistência à queda, a produtos químicos e ao empilhamento. Também é utilizado para confecção de embalagens para detergentes, defensivos agrícolas e cosméticos, tanques para fluido de freio e outros utilizados em

veículos. Por extrusão é aplicado para confecção de sacos para congelados, isolamento de fios telefônicos, revestimento de tubulações metálicas, tubos para rede de saneamento e de distribuição de gás, dutos de mineração de dragagem, barbante de costura, fitas decorativas, entre outros. (GUITIÁN, 1995).

O PEBD e o PEAD possuem muitas aplicações em comum, todavia, em geral, o PEAD é mais duro e mais resistente, enquanto que o PEBD é mais flexível e mais transparente. Este fato é observado nos produtos aos quais estes dois polímeros são aplicados, o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com rosca, onde a rigidez é um requisito, e o PEBD para confecção de tampas sem rosca, onde a flexibilidade é mais importante. (GUITIÁN, 1995).

3.3 MATERIAIS COMPÓSITOS

3.3.1 Definição

Materiais compósitos são formados pela união de dois ou mais materiais distintos. Esta união é realizada com o objetivo de se obter um produto de maior qualidade, exibindo as propriedades inerentes de cada material constituinte, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades (CALLISTER JR., 2012).

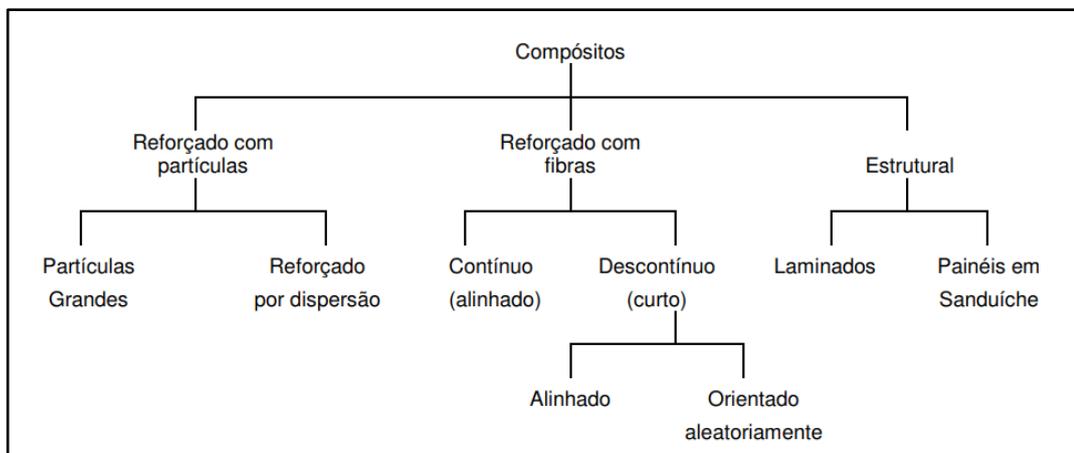
Um material compósito é composto por fases constituintes de diferentes estruturas moleculares que apresentam diferentes propriedades, as quais são influenciadas pelo princípio de ação combinada, que tendem a melhorar as propriedades mecânicas finais do material, tais como dureza, resistência à tração, impacto, flexão, resistência térmica, entre outros (SMITH, 1998).

Os setores de tecnologia moderna requerem materiais de alto desempenho com combinações de propriedade bem peculiares, requisitos que não são bem atendidos por cerâmicas, ligas metálicas e materiais poliméricos. Esta necessidade desencadeou, principalmente na última década, um grande investimento em pesquisa para o ramo dos materiais compósitos, que chegaram para atender a peculiaridade de propriedade almejada como requisito de trabalho, tendo como os setores aeroespacial e automobilístico os maiores clientes desta tecnologia (CALLISTER JR., 2012).

3.3.2 Classificação dos materiais compósitos

Os materiais compósitos mais simples são constituídos por duas fases, uma nomeada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase que é geralmente chamada de fase dispersa. A classificação usual para os materiais compósitos é baseada na morfologia, quantidade, tamanho, distribuição e orientação das partículas que compõe a fase dispersa, conforme mostrado na Figura 7 (CALLISTER JR., 2012).

Figura 7 – Classificação dos materiais compósitos



Fonte: CALLISTER JR. (2012).

A matriz dos materiais compósitos pode ser polimérica, cerâmica ou metálica. Da mesma forma, existe uma grande variedade de materiais aplicados com papel de fase dispersa, destacando-se as fibras, óxidos, carbetos e materiais de origem vegetal. Essencialmente, a matriz transfere um percentual da tensão para a fase dispersa, sendo que o grau de reforço é dependente da interação matriz-carga (CALLISTER JR., 2012).

Na natureza, podemos perceber que todos os materiais biológicos são compósitos, sem exceção. Exemplos encontrados de compósitos naturais incluem madeira, em que a matriz de lignina é reforçada com fibras celulósicas, e ossos, em que a matriz composta por minerais é reforçada com fibras colágenas. Desde a Antiguidade encontramos exemplos de compósitos feitos pelo homem, como adobes reforçados com palha para evitar a quebra da argila, e o uso de colmos de bambu no reforço de adobe e lama em paredes no Peru e China (HIDALGO-LÓPES, 2003, p. 163).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizados a Cortiça na forma de rolha, adquirida da Cervejaria Walls; o Polietileno de alta Densidade HE150, adquirido da BRASKEM na forma de pellets; e Folhas de Kapton. As amostras de cortiça foram cominuidas utilizando-se de um moto esmeril e o pó obtido foi recolhido e utilizado como reforço na confecção dos compósitos.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Distribuição granulométrica

Para a realização do ensaio foram utilizadas as peneiras especificadas na Tabela 2 com aberturas de 0,075 mm; 0,15 mm; 0,212 mm; 0,3 mm; 0,425 mm; 0,6 mm; 0,85 mm; 1,4 mm e 2 mm sob agitação manual durante o peneiramento. As amostras foram pesadas na balança de precisão BEL Engineering modelo L1002i de resolução 0,01 gramas.

Tabela 2 – Peneiras utilizadas para o ensaio de distribuição granulométrica

ABERTURA (mm)	MESH	NORMA	FABRICANTE
2	9	ISSO 3310/1	BERTEL Ltda
1,4	14	ISSO 3310/1	BERTEL Ltda
0,85	20	ISSO 3310/1	TECNOFUND
0,6	28	ISSO 3310/1	BERTEL Ltda
0,425	35	ISSO 3310/1	BERTEL Ltda
0,3	48	ISSO 3310/1	TECNOFUND
0,212	65	ISSO 3310/1	TECNOFUND
0,15	100	ISSO 3310/1	TECNOFUND
0,075	200	ISSO 3310/1	BERTEL Ltda

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

4.2.2 Densidade

A densidade foi calculada pelo princípio de Arquimedes utilizando a equação 1 e equação 2 (SEARS, 1978).

Dessa forma, o empuxo $E = mL G$, na qual mL = massa do líquido deslocado e G a gravidade. E, ainda, como $mL = \rho L V$, temos:

$$E V G = \rho L \quad (1)$$

Na qual ρL = densidade do líquido e V = volume submerso. O volume do corpo, que se encontra totalmente submerso, pode ser expresso em função da sua massa mS e da sua densidade ρS como $V = mS/\rho S$. Substituindo V na equação (1), esta fica:

$$\rho_S = \rho_L \frac{m_S}{m_L} \quad (2)$$

Para a realização deste ensaio, foram preparadas cinco amostras para cada tipo de compósito fabricado e para o PEAD puro. Foi calculada a média aritmética dos resultados e o valor da densidade dos sólidos foi obtido. A balança utilizada foi a balança analítica BEL Engineering modelo M124Ai com resolução de 0,0001 gramas.

4.2.3 Extrusão do compósito

As amostras do compósito PEAD/Cortiça foram obtidas pelo processo de extrusão de rosca simples na extrusora fabricada pela Thermo Fisher Scientific, modelo Pheomex 19/25 QC. A extrusora é composta por três zonas de aquecimento com controle de temperatura na região da matriz, o perfil de temperatura utilizado foi de 140 °C à 180 °C. A matriz a disposição para o experimento foi a de perfil “macarrão” como chamado, sendo de formato cilíndrico.

O percentual em massa de carga para os compósitos é representado na Tabela 3, onde o maior valor foi escolhido com base na capacidade da extrusora de cisalhar o material em sua

rotação de trabalho. Os valores em gramas de PEAD e cortiça utilizados para a fabricação dos compósitos foram 200/0, 198/2, 195/5 e 190/10, a balança utilizada foi a balança analítica BEL Engineering modelo M124Ai com resolução de 0,0001 gramas. A rotação utilizada foi de 10 rpm, todavia, de forma a otimizar e controlar o processo, este valor teve de ser alterado alguma vezes, para mais e para menos em situações de adversidade, como queda e aumento da vazão. O resfriamento do compósito após a extrusão foi realizado em água, seguido de picotamento automático.

Tabela 3 – Valores percentuais em massa dos componentes dos compósitos

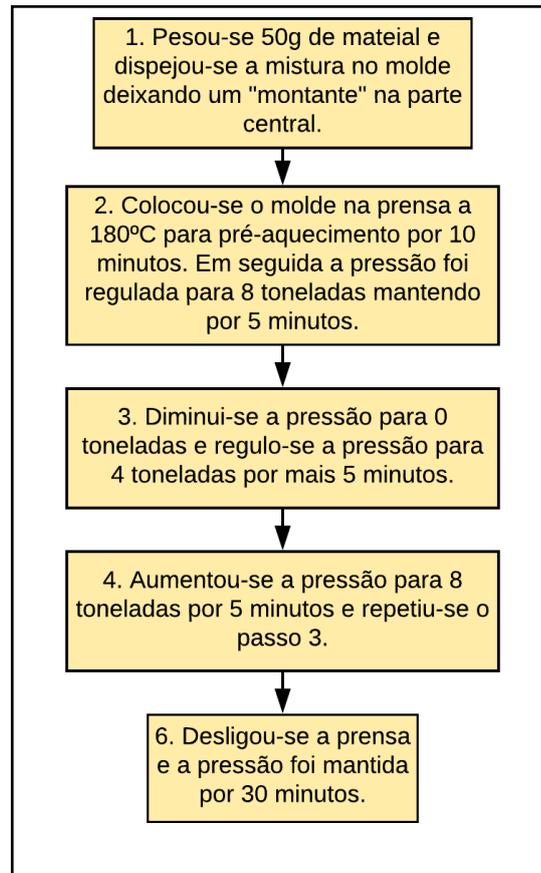
PEAD Virgem (%)	Cortiça (%)
100	0
99	1
97,5	2,5
95	5

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

4.2.4 Prensagem a quente

A fabricação das chapas de PEAD/Cortiça foi realizada pelo processo de prensagem a quente, no qual o extrudado particulado foi depositado sobre um molde retangular e submetido a uma carga com controle de temperatura. O equipamento utilizado foi a prensa hidráulica com aquecimento SOLAB modelo SL 11, com aquecimento superior e inferior. A espessura do molde aplicado foi de três milímetros e para desmoldante foram utilizadas folhas de Kapton. O procedimento escolhido para a fabricação das chapas foi determinado de acordo com as características físicas do polietileno de alta densidade em seu estado virgem, de forma que o material adquirisse seu estado amolecido durante o procedimento, mas sem ultrapassar o limite de temperatura no qual reações de decomposição poderiam surgir, acarretando a perda da amostra. Vale ressaltar que as folhas de kapton aplicadas no procedimento já estavam em uso a um tempo considerável, dessa forma, tanto sua integridade química/física, bem como resíduos a presença de resíduo de experimento anteriores poderiam contaminar a superfície do material. Com isso em mente, as chapas recém fabricadas foram limpa com detergente neutra e água após o resfriamento em ar. Na Figura 8 é apresentado um fluxograma com o resumo dos parâmetros do procedimento adotado para a confecção das placas.

Figura 8 – Fluxograma da metodologia de confecção das placas



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

4.2.5 Índice de Fluidez

A medição foi realizada extrudando-se o polímero/compósito por um reômetro capilar, com aplicação de carga constante e controle de temperatura. Para a realização do ensaio foi utilizado o reômetro da marca Dynisco, modelo LMI série 4000. A carga de dois quilogramas foi escolhida de forma a se adequar a vazão do PEAD virgem. O cálculo do índice de fluidez, assim como o erro inerente ao processo são expressos pelas equações 3 e 4, onde o erro não pode ultrapassar o valor de 10 %.

$$MFI = \frac{\text{massa(g)} \times 10}{\text{tempo de corte(min)}} \quad (3)$$

$$\text{Erro}(\%) = 100 \times \frac{(\text{maior média MFI} - \text{menor média MFI})}{\text{menor medida MFI}} \quad (4)$$

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

Para a realização da análise, foram utilizados o microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SSX-550 e o metalizador QUICK COATER modelo SC-701. Foram feitas análises superficiais e de fratura sendo que para esta última, fratura foi realizada com nitrogênio líquido, a fim de promover uma fratura frágil, já que a temperatura de transição vítrea do polietileno se encontra abaixo da temperatura ambiente.

4.2.7 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera de ar com fluxo de 50 mL/min e aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 600 °C no DTG-60H da Shimadzu para verificação da perda de massa em função da temperatura.

4.2.8 Ensaio de tração

Para a realização do ensaio, foi utilizada a máquina de ensaio universal Mitutoyo e uma velocidade de ensaio de 100 mm/min, escolhida de maneira a adequar-se a propriedade de deformação do PEAD em sua forma pura. Foram fabricados 8 corpos de prova para cada proporção de compósito PEAD/Cortiça. As tensões foram calculadas utilizando a equação 5:

$$\sigma = F / A_o \quad (5)$$

Onde,

- F = Força aplicada;
- A_o = Área da seção transversal do corpo (antes da aplicação da carga);
- σ = Tensão.

A deformação (ϵ) sofrida pelo corpo de prova foi calculada em função do alongamento sofrido durante o ensaio utilizando a equação 6:

$$\varepsilon = (L_f - L_o) / L_o \quad (6)$$

onde,

- L_f = Comprimento final
- L_o =Comprimento inicial

4.2.9 Ângulo de contato

Para a realização deste ensaio, o líquido escolhido foi a água, visto que a cortiça possui componentes em sua estrutura altamente hidrofóbicos que possuem potencial de alterar a forma e como o PEAD interage com a água em sua superfície. O equipamento utilizado foi da marca KRUSS modelo DAS 100 e a quantidade de água depositada sobre a superfície foi de 5 microlitros. O ensaio consiste na fotografia da gota, depositada por uma seringa de precisão, com iluminação controlada, e da apuração do ângulo.

4.2.10 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A amostra de cortiça na forma de pó foi a única destinada ao ensaio, visto que a análise nas demais amostras do compósito não trariam resultados com informações de interesse. A análise foi conduzida no modo de reflexão total atenuada (ATR), no espectrômetro IR Prestige-21 da Shuimadzu.

4.2.11 Ensaio de condução térmica

Para a realização do ensaio foram utilizados o agitador magnético com aquecimento IKA HS 7, com função de representar a fonte de calor, gerando o gradiente de temperatura, e o pirômetro APUHUA modelo TM-902C, constituído de um termopar e um leitor eletrônico. Foram confeccionadas amostras com espessura e área similares, de forma a controlar os parâmetros do ensaio. Para atestar a autenticidade do pirômetro, água foi posta ao aquecimento até sua temperatura de ebulição, e a temperatura foi medida, registrando um valor de 96,9 °C, o que certifica a fidelidade do pirômetro.

A temperatura das amostras foram medidas e em seguida elas foram colocadas sobre o agitador magnético previamente colocado a temperatura de 70 °C, temperatura atestada pelo pirômetro. O termopar foi posicionado no centro das amostras e o registro de temperatura foi realizado em um intervalo de 10 segundos, com duração de ensaio de 3 minutos.

Este ensaio foi elaborado de forma a proporcionar uma análise comparativa em relação a condutibilidade térmica do compósitos, em todas as suas composições fabricadas, de forma a atestar se houve modificação nesta propriedade do material.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de cortiça adquiridas e os pellets de PEAD são mostradas na Figura 9.

Figura 9 – Cortiça e PEAD

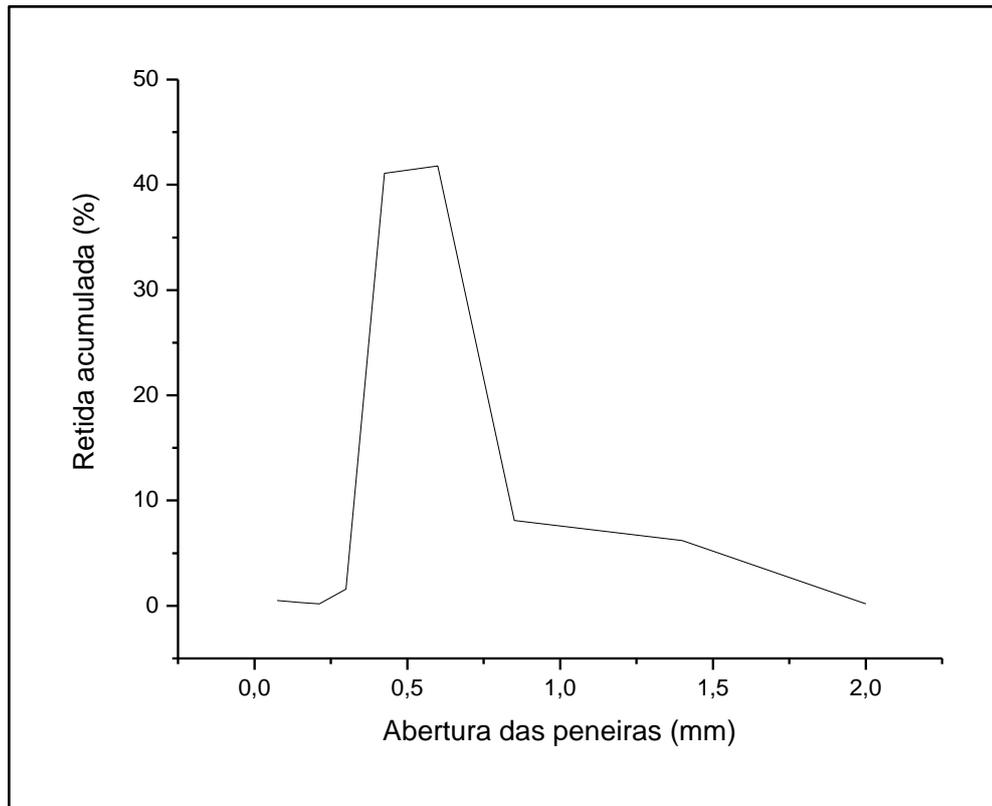


Fonte: Elaborado pela autor (2018).

5.1.1 Distribuição granulométrica

Os resultados obtidos no peneiramento são mostrados em formato de distribuição de tamanho em função da abertura da peneira são mostrados no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Distribuição granulométrica



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

O ensaio de distribuição granulométrica forneceu os dados apresentados pelo Gráfico 2, que identifica que o pó de cortiça empregado como carga para os compósitos do trabalho possui granulometria com partículas de tamanho entre 0,25 milímetros e 2 milímetro, onde 40 % encontram-se na faixa de aproximadamente 0,5 milímetros. Tais valores de tamanho de partícula são considerados de granulometria fina pela literatura. (NBR 6502/95). Visto que o objetivo do trabalho é a produção de compósitos PEAD/cortiça de forma que a interação da carga e da matriz seja otimizada, quanto menor a granulometria da carga, maior será a interação entre estes, devido a dependência da área superficial de contato. Dessa forma, os valores obtidos pelo ensaio de distribuição granulométrica foram satisfatórios.

5.1.2 Densidade

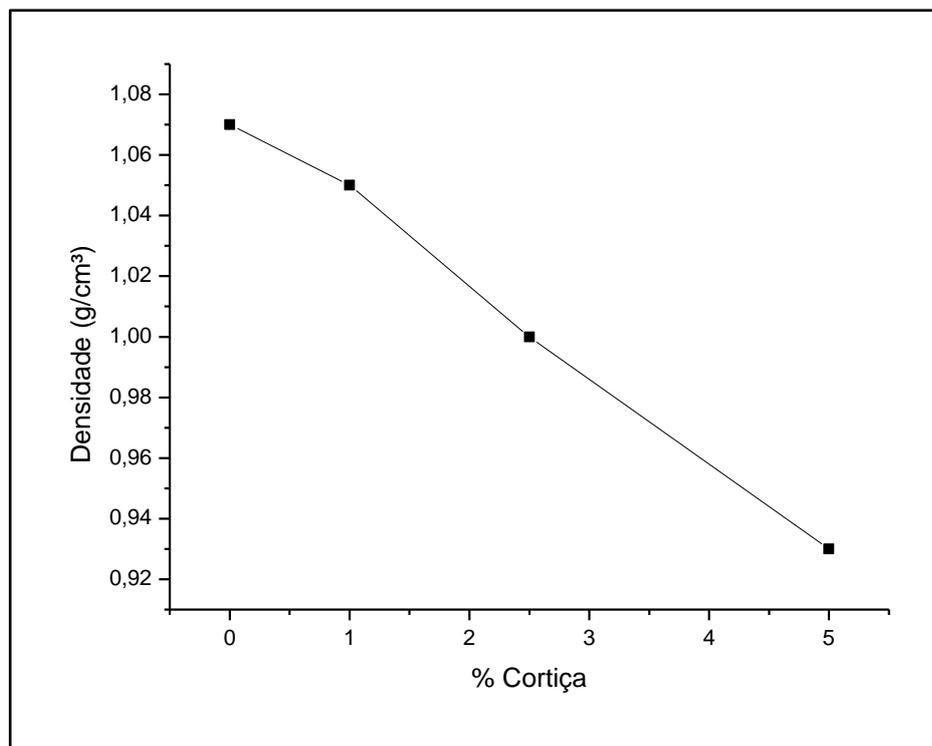
Os resultados obtidos pelo ensaio de densidade, com base no princípio de deslocamento da água e do empuxo, proposto por Arquimedes, é representado pela Tabela 4 e no Gráfico 2.

Tabela 4 – Resultados de densidade das amostras do compósito

Amostras	Densidade (g/cm³)
PEAD	1,07 ± 0,02
PEAD/Cortiça 1%	1,05 ± 0,06
PEAD/Cortiça 2,5%	1 ± 0,02
PEAD/Cortiça 5%	0,93 ± 0,04

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Gráfico 2 – Densidade PEAD/Cortiça



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A densidade do compósito caiu gradativamente à medida que a porcentagem da carga de cortiça aumentou. Nota-se que a partir da composição de 2,5 % de cortiça, a densidade encontrada foi menor que a da água (0,997 g/cm³), o que possibilita uma nova aplicação para o visto compósito, onde tal propriedade é um requisito de trabalho. Os resultados podem ser utilizado para prever o comportamento do valor da densidade para compósitos com maiores teores de cortiça em sua composição. Teores maiores que os avaliados não puderam ser aplicados neste trabalho devido ao pequeno porte da extrusora disponível para o experimento.

5.1.3 Índice de fluidez

Os dados obtidos no ensaio de índice de fluidez são mostrados na Tabela 5 e no Gráfico 3.

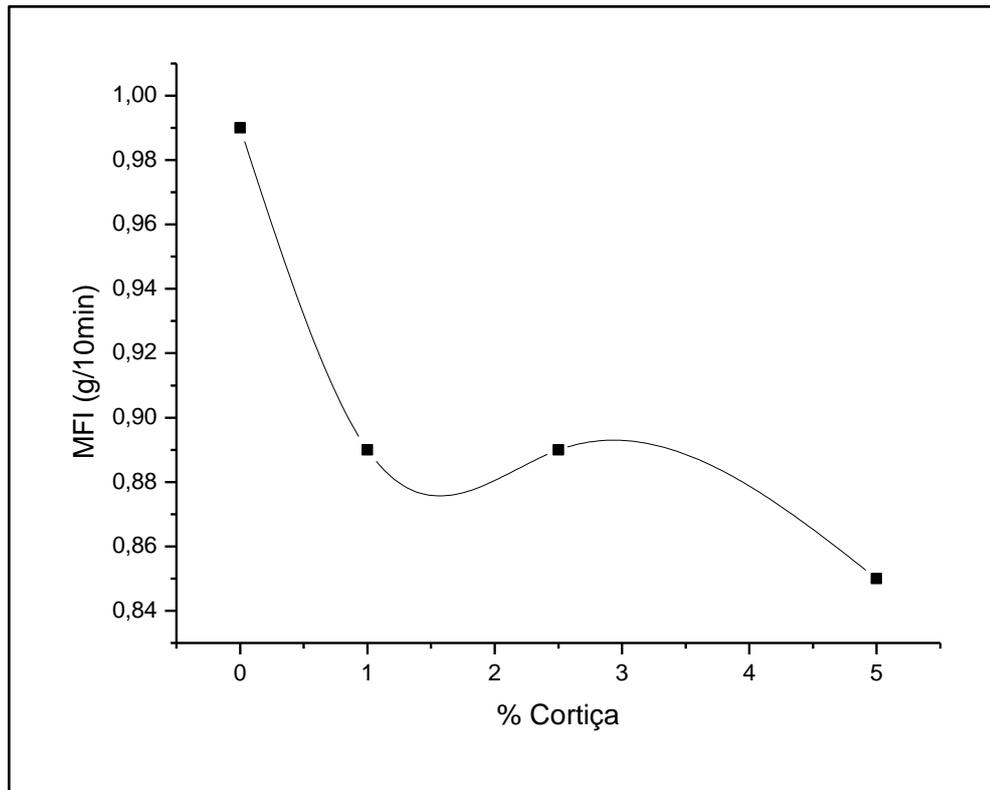
Tabela 5 – Resultados do Índice de Fluidez MFI

Amostras	MFI (g/10min)	Erro (%)
PEAD	0,99	7,3
PEAD/Cortiça 1 %	0,89	6,4
PEAD/Cortiça 2,5 %	0,89	5,7
PEAD/Cortiça 5 %	0,85	8,7

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

O ensaio de fluidez foi realizado com 10 amostras para cada composição de compósito, totalizando 40 amostras pesadas e analisadas. Por definição, de forma a adequar o resultado e garantir consistência de valores, o erro não deve exceder o valor de 10%, demanda que foi cumprida pelo experimento realizado. Os valores de índice de fluidez possuem comportamento de queda à medida que o teor de cortiça aumenta para o compósito. Resultado que já era esperado, já que a cortiça atua como uma carga sólida no material, dificultando o escoamento do polímero, seja, na extrusora ou no reômetro capilar utilizado no experimento. Mesmo assim, os valores de MFI obtidos, apontam uma ligeira queda, com valores bem próximos ao do PEAD virgem, o que não inviabiliza a aplicação do compósito para os principais processamentos aplicados na indústria.

Gráfico 3 – MFI PEAD/Cortiça

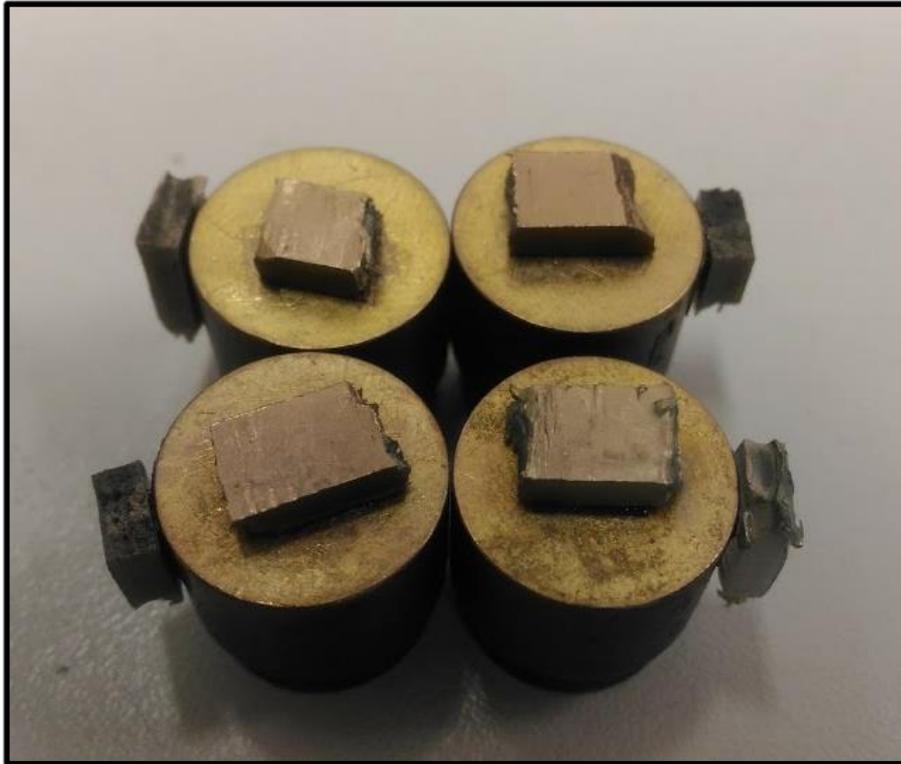


Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

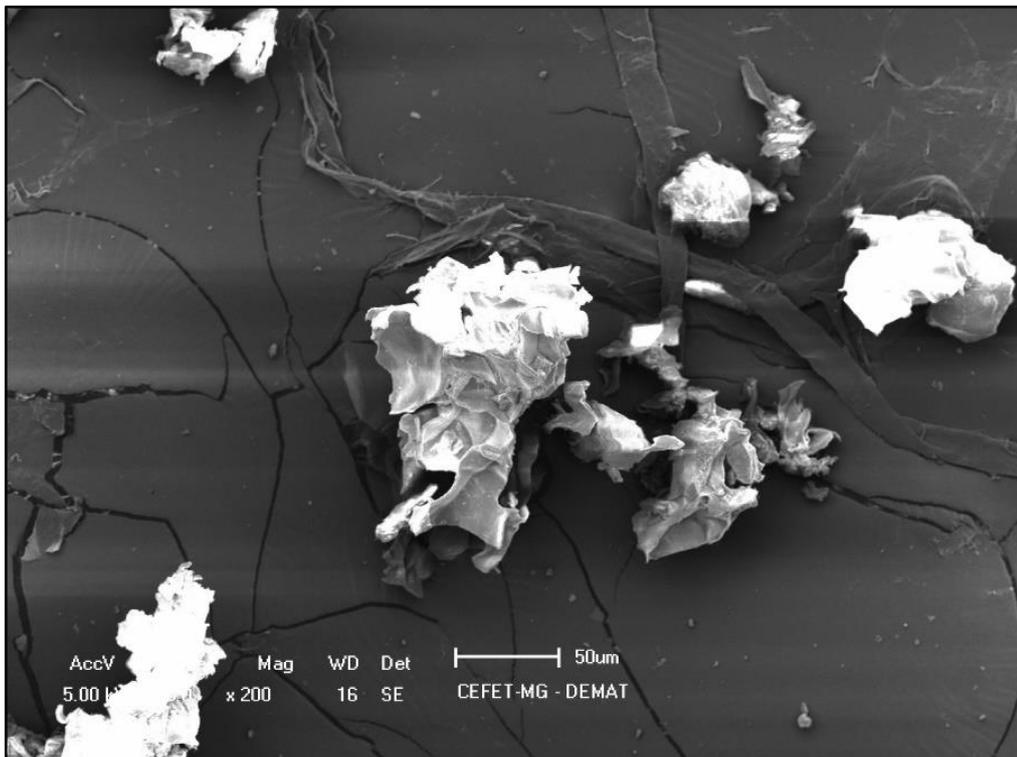
As amostras de cortiça em pó e as amostras de compósito obtidos e metalizadas são mostradas na Figura 10 e os resultados obtidos ao MEV para a cortiça em pó na Figura 11.

Figura 10 – Amostras metalizadas do compósito para análise em MEV



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Figura 11 – Imagem obtida ao MEV para a cortiça em pó

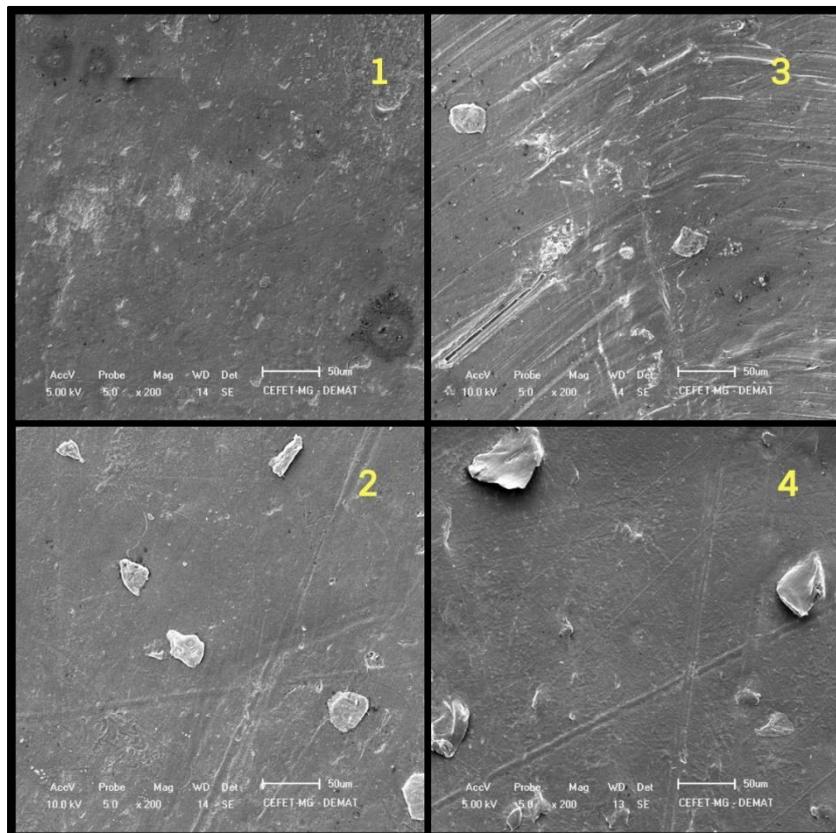


Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Nota-se que não existe uma forma definida para seu particulado, onde as 7 partículas observadas na imagem possuem formato e tamanho distintos. Quando se fala de um compósito de carga-matriz, a adesão é um fator crucial para o resultado de propriedade final, adesão que depende principalmente da interação entre as superfícies dos dois materiais, esta que é otimizada quando o formato das partículas da carga proporcionam uma razão área superficial-volume elevada. Esta razão tem valor maior quanto menor o tamanho médio das partículas, também sendo influenciada pela morfologia do particulado. Devido a não uniformidade observada para as partículas de cortiça, é possível afirmar que a área superficial é relativamente alta, pois os vãos e picos presentes na superfície proporcionam um aumento de área de contato carga-matriz se comparado a uma superfície lisa.

Foram realizadas imagens da superfície do compósito para as diferentes proporções de carga, da região fraturada. As imagens da superfície dos compósitos são mostradas na Figura 12 e as superfícies fraturadas na Figura 13.

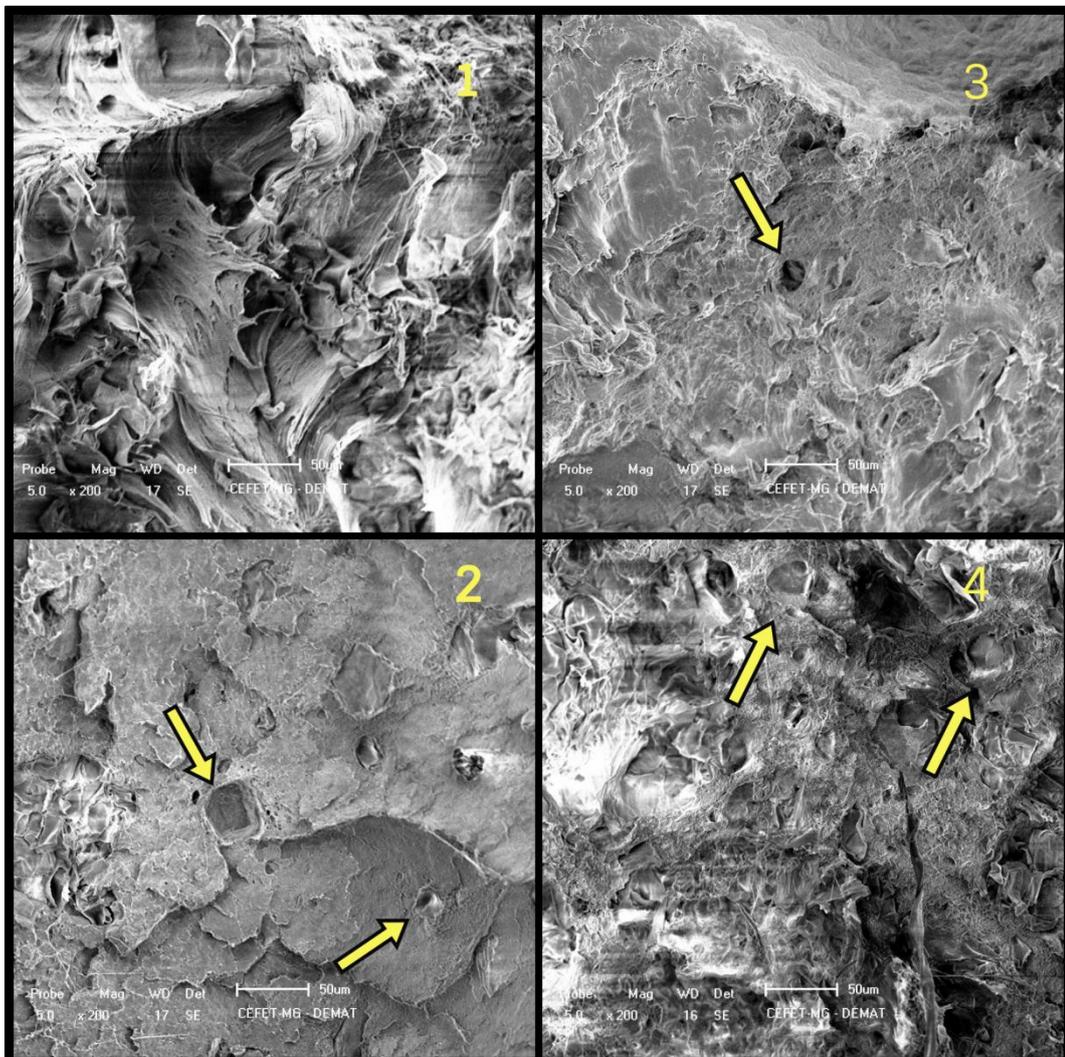
Figura 12 – Imagens obtidas ao MEV da superfície compósito PEAD/Cortiça



Legenda: 1- PEAD; 2- PEAD/1% Cortiça; 3- PEAD/2,5% Cortiça; 4- PEAD/5% Cortiça
 Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

As imagens demonstram como a dispersão da carga de cortiça ocorreu para as diferentes composições dos compósitos fabricados. Nota-se que as partículas de cortiça estão distantes uma das outras, não havendo aglomeração de uma ou mais partículas. Vale ressaltar que estas imagens foram realizadas de modo a representar o comportamento dominante. A superfície foi varrida por completo e verificada durante o ensaio no MEV, e foram escolhidas imagens que representavam da melhor forma como a superfície encontrava-se como um todo. Também é possível notar que o tamanho das partículas não é muito variado, onde parece existir um tamanho médio, proporcionando uniformidade visual e de propriedade.

Figura 13 – Imagens obtidas ao MEV da fratura compósito PEAD/Cortiça



Legenda: 1- PEAD; 2- PEAD/1% Cortiça; 3- PEAD/2,5% Cortiça; 4- PEAD/5% Cortiça
 Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Mesmo realizada em baixa temperatura a superfície fratura do PEAD apresentou deformações plásticas na matriz polimérica. Nos compósitos esta deformação foi bastante

reduzida. Observando as regiões identificadas na Figura 13, nota-se a presença de vãos, indicados pelas setas amarelas, que sugerem que estes foram formados pela arrancamento de partículas de cortiça durante a fratura. Em regiões periféricas observam-se partículas ainda aderidas. Com base neste resultado é possível inferir duas teorias. Primeira, algumas partículas de cortiça se desprenderam durante a fratura e segunda, as partículas permaneceram fixadas na matriz na outra extremidade da amostra fratura não analisada. Ambas indicam uma adesão não forte o suficiente por parte do conjunto carga-matriz para resistir as forças envolvidas em uma fratura frágil.

5.1.5 Ângulo de contato

Os resultados dos ângulos de contato encontrados são mostrados na Tabela 6 e no Gráfico 4.

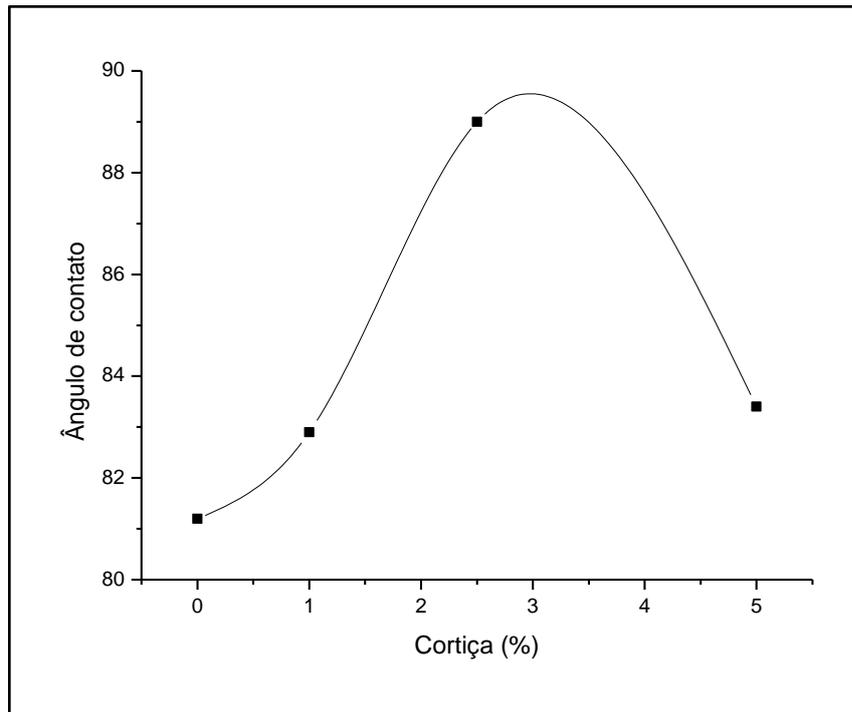
Tabela 6 – Resultado do ensaio de ângulo de contato

Amostras	Ângulo de contato
PEAD	$81^{\circ} \pm 2$
PEAD/Cortiça 1%	$83^{\circ} \pm 2$
PEAD/Cortiça 2,5%	$89^{\circ} \pm 2$
PEAD/Cortiça 5%	$83^{\circ} \pm 2$

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Nota-se pelo resultado apresentado que a presença da cortiça alterou levemente a propriedade superficial de interação com água do polietileno de alta densidade, tendendo a aumentar o ângulo de contato, o que confere ao compósito uma característica ligeiramente mais hidrofóbica. A cortiça possui em sua composição componentes como a suberina e lignina, que apresentam comportamento altamente hidrofóbico, ou seja, não interajam com a molécula de água, responsáveis pela propriedade de impermeabilidade da cortiça (CORDEIRO, 1998). Foi na composição de 2,5 % de cortiça que o ensaio registrou o maior valor de ângulo de contato. Vale ressaltar que a cortiça é composta não somente por suberina e lignina, mas também por extratáveis, como etanol, diclorometano e água, informação que pode explicar a queda do ângulo de contato para as composições de 2,5 % e 5 %.

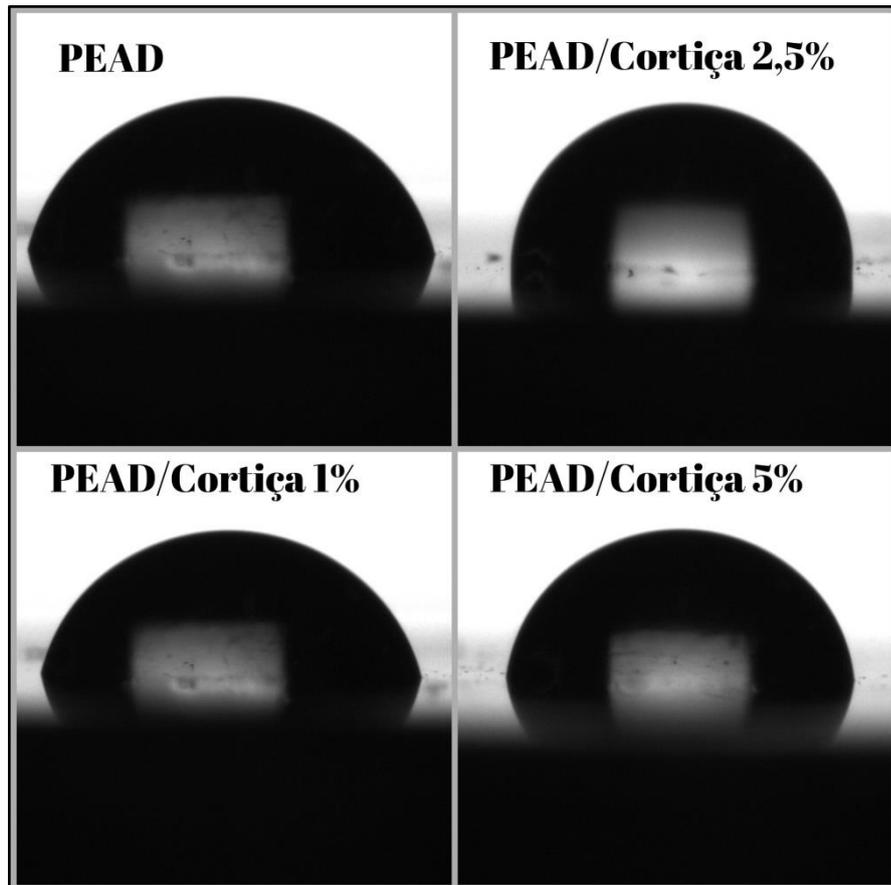
Gráfico 4 – Ângulo de contato PEAD/Cortiça



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

As imagens geradas para a medição do ângulo de contato são mostradas na Figura 14. É possível notar que a gota tende a um formato mais esférico a medida que o percentual de cortiça do compósito aumenta, comportamento que indica um aumento do comportamento hidrofóbico do compósito. As imagens foram realizadas com uma mesma ampliação de forma a padronizar as imagens e evitar possíveis erros.

Figura 14 – Ângulo de contato



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

5.1.6 Ensaio de tração

Na Figura 15 é mostrado o formato dos corpos de provas utilizados no experimento.

Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada composição e aplicada velocidade de ensaio de 100 mm/min. O esforço exercido pelo equipamento foi gradativo, de forma a manter a velocidade (mm/min) constante e o ensaio foi interrompido termina quando o material se rompeu.

Figura 15 – Corpos de provas (PEAD/Cortiça) para ensaio de tração



Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Tabela 7 – Resultado Ensaio de tração PEAD/Cortiça

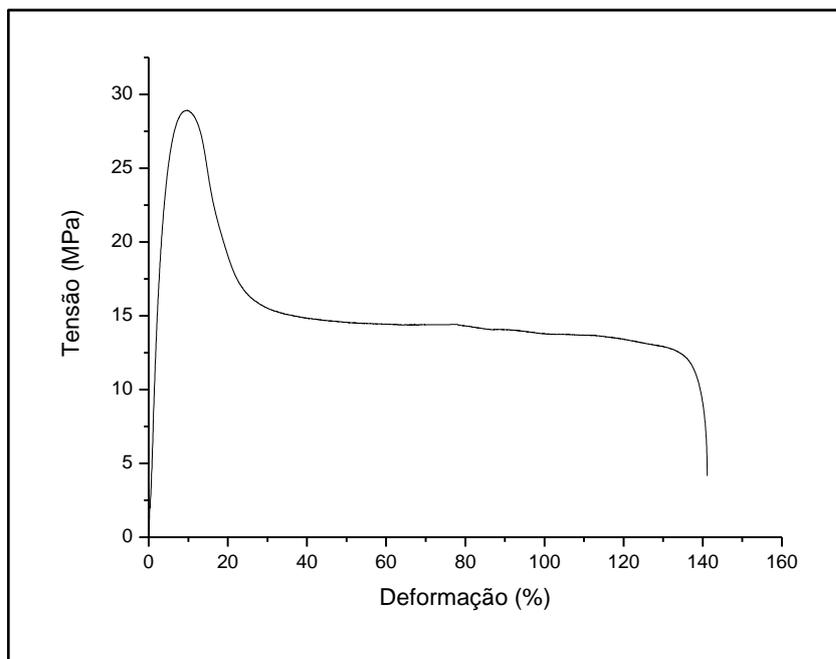
..	PEAD	Amostra 1 %	Amostra 2,5 %	Amostra 5 %
Limite de escoamento (MPa)	$26,8 \pm 0,2$	$24,6 \pm 0,4$	$25,0 \pm 0,3$	$24,9 \pm 0,3$
Módulo de elasticidade (MPa)	$451,2 \pm 0,4$	$410,0 \pm 0,5$	$413,4 \pm 0,8$	$416,9 \pm 0,9$
Limite de resistência (MPa)	$30,4 \pm 0,5$	$27,3 \pm 0,2$	$27,1 \pm 0,1$	$27,3 \pm 0,1$
Deformação (%)	144 ± 3	22 ± 2	16 ± 2	16 ± 1

Fonte: Elaborada pelo autor (2018).

Os resultados obtidos para o PEAD puro ocorreram como esperado de acordo com os valores de referência expostos na tabela 1, com limite de escoamento próximo ao valor de 30 MPa e elevado valor de deformação plástica. Nota-se que o valor de limite de escoamento para as três composições do compósito não tiveram seus valores muito abaixo do valor utilizado como valor de referência (PEAD puro), com queda máxima de 8,2 % para a composição de 1 % de cortiça. Esse comportamento também foi observado para os

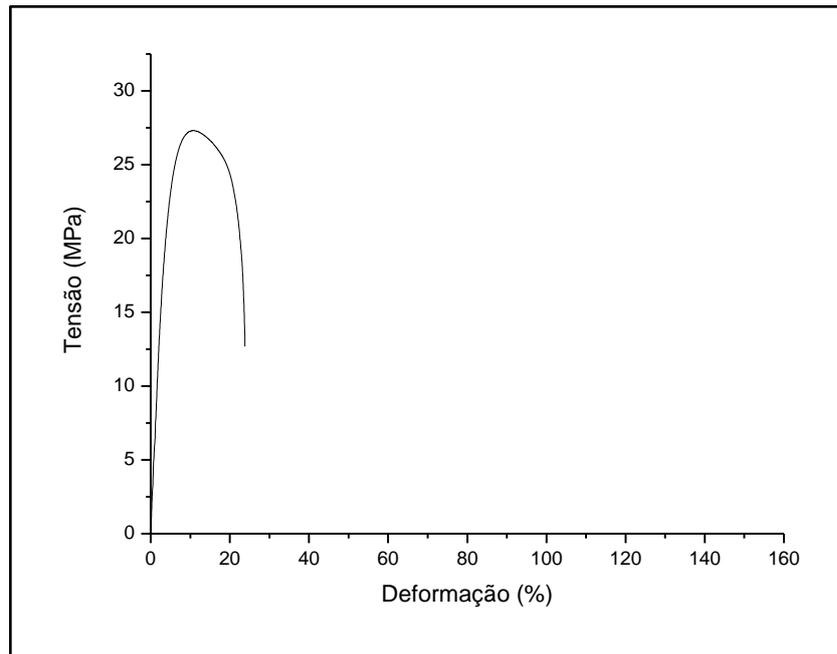
parâmetros de módulo de elasticidade e limite de resistência máxima, havendo manutenção de propriedade para todas as composições. A grande mudança observada, apontada pelo ensaio, foi referente a deformação apresentada pelos compósitos. Ocorreu uma grande queda no valor de deformação para as três composições testadas, com queda de até 6 vezes em relação ao valor de referência do PEAD sem carga de cortiça. É possível inferir, a partir dos resultados, que o particulado de cortiça presente na estrutura do compósito, atuou como concentrador de tensões e ponto de propagação de trincas, fragilizando o material. Resultado que não limita a aplicação do compósito, uma vez que o limite de resistência apresentou ligeira queda para as três composições de cortiça. A curva Tensão vs Deformação típicas obtidas para o PEAD e para os compósitos são mostradas no Gráfico 5, Gráfico 6, Gráfico 7 e no Gráfico 8.

Gráfico 5 – Ensaio de tração PEAD



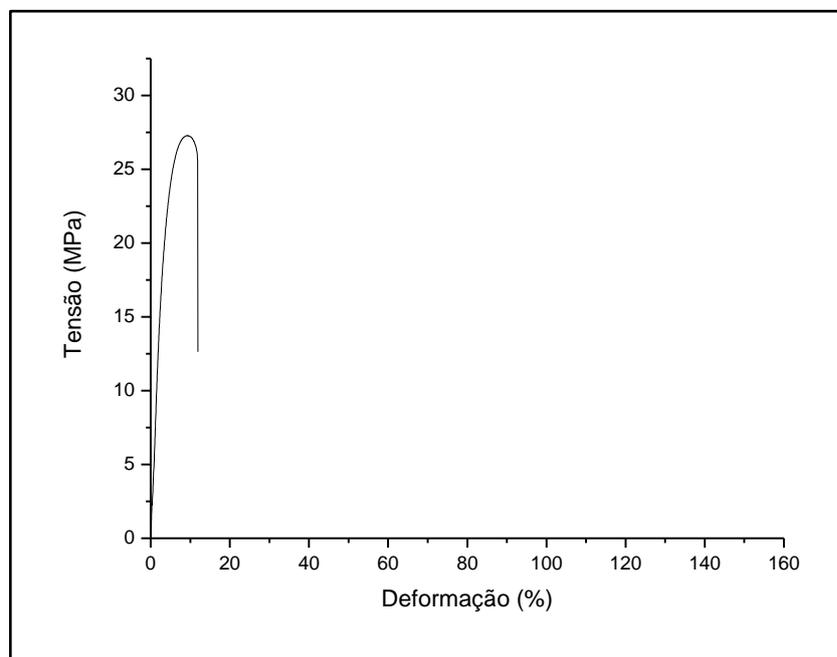
Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Gráfico 6 – Ensaio de tração PEAD/Cortiça 1 %



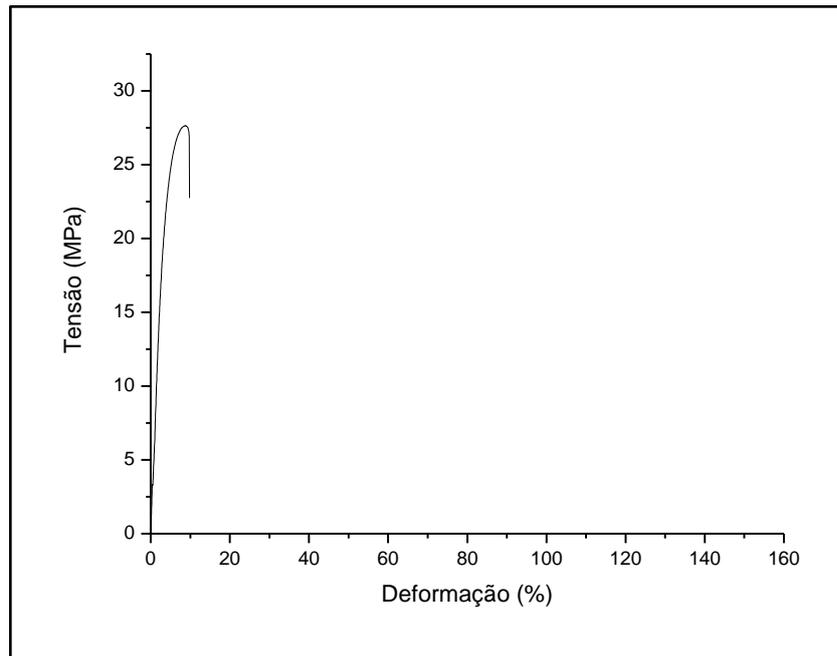
Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Gráfico 7 – Ensaio de tração PEAD/Cortiça 2,5 %



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

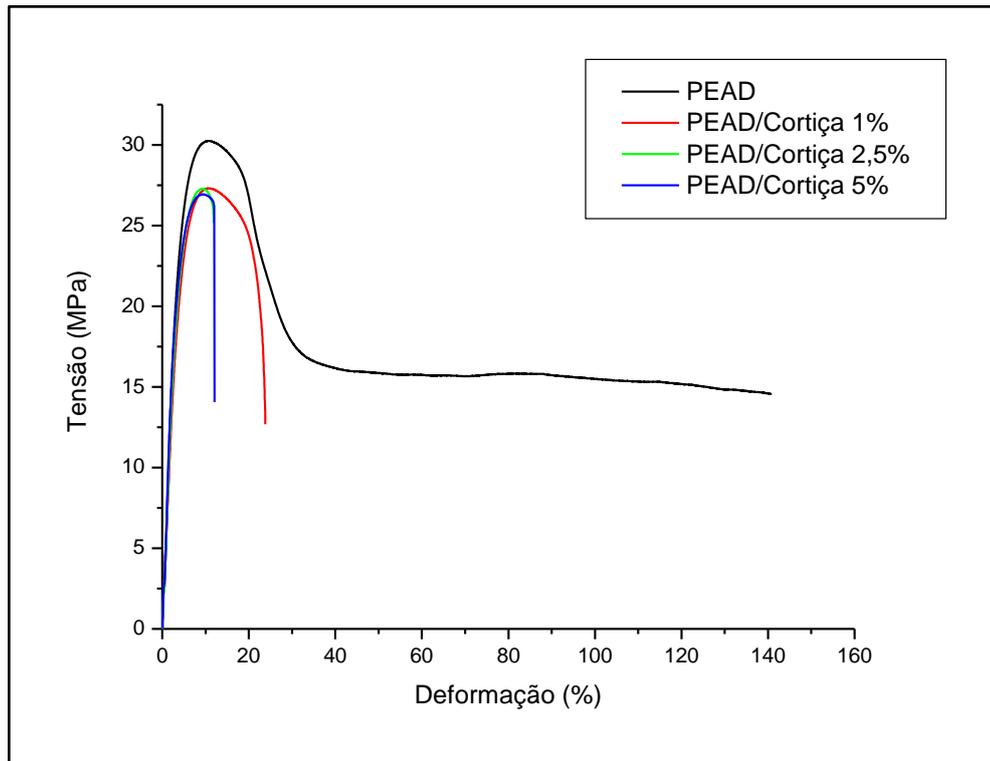
Gráfico 8 – Ensaio de tração PEAD/Cortiça 5 %



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

O ensaio de tração transmite muito bem a informação de resistência mecânica quando se analisa um material, com suas exceções. Com isso em mente, os ensaios de dureza e resistência ao impacto não foram realizados para este trabalho, pois a partir dos resultados obtidos pelos ensaios de tração realizados, é possível prever o comportamento mecânico dos compósitos fabricados. Uma vez que os valores de limite de escoamento não foram alterados de maneira relevante, espera-se que a dureza do material também não irá apresentar mudanças relevantes. A deformação observada durante o ensaio, sofreu grande queda de valores para as três composições de cortiça, dessa forma, é possível inferir que a resistência ao impacto também iria sofrer semelhante queda, uma vez que a deformação plástica é uma das características responsáveis por grande parte da absorção de energia quando o material é submetido a uma carga com curto tempo de resposta. O resultado comparativo é mostrado no Gráfico 9.

Gráfico 9 – Ensaio de tração PEAD/Cortiça



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

5.1.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de FTIR obtido é representado pelo Gráfico 10. A seguir seguem as bandas identificadas pelo ensaio:

Região de 1200 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , grupo correspondente à ligação CO, presentes na lignina, suberina e polissacarídeos.

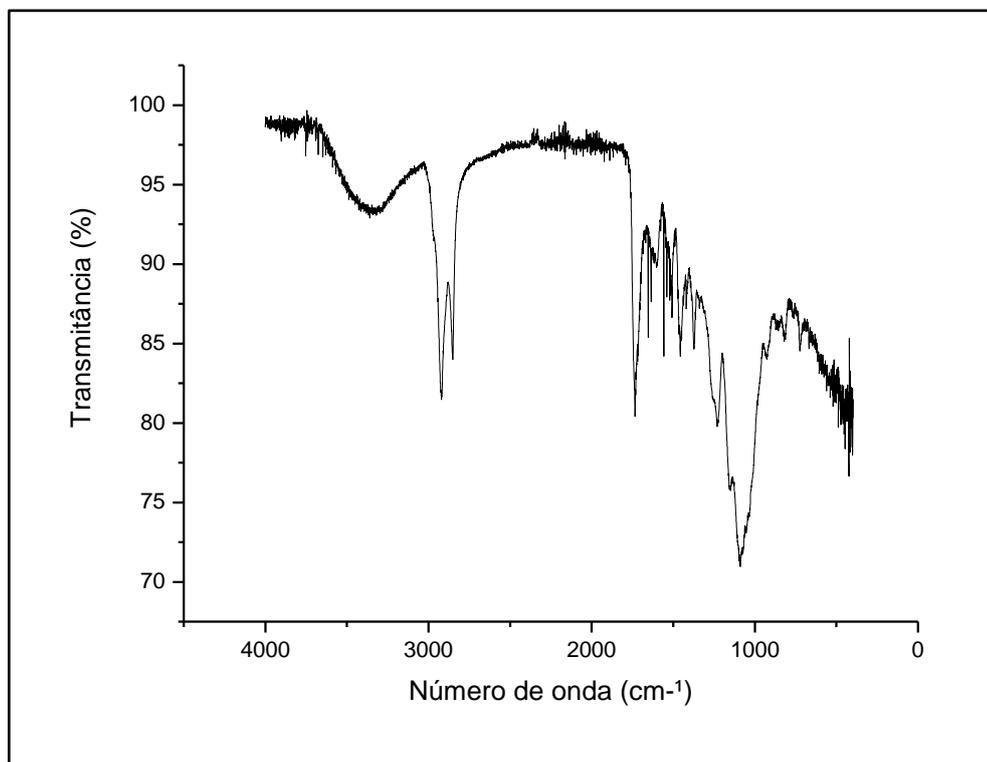
A banda de 1490 cm^{-1} a 1515 cm^{-1} , atribuído à ligação dupla do carbono, tendo a lignina contribuindo para a absorvância.

A região de $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ referente às ligações aromáticas é contribuída pela suberina e lignina principalmente;

A banda registrada na faixa de 1750 cm^{-1} caracteriza a presença de grupos éster, proveniente principalmente da suberina;

As duas bandas observadas na região de alongamento do C-H (faixa de 2850-2930 cm) provem principalmente da suberina e lignina (CORDEIRO, 1998).

Gráfico 10 – Espectro de FTIR da cortiça



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

A Tabela 8 relaciona as bandas mais importantes registradas pelo espectro de FTIR com as respectivas atribuições aos componentes presentes na composição da cortiça.

Tabela 8 – Atribuições de banda de FTIR (ν - alongação, σ - deformação)

ν (cm ⁻¹)	Atribuição	
3414	ν OH	hemicelulose, celulose, lenhina, suberina
2929	ν CH ₂ alif.	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina
2850	ν CH ₂ alif.	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina
1744	ν C=O	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina
1636	ν C=C	suberina
1603	ν C=C	suberina, lenhina
1515	ν C=C	suberina, lenhina
1468	ν_{assim} CH	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina

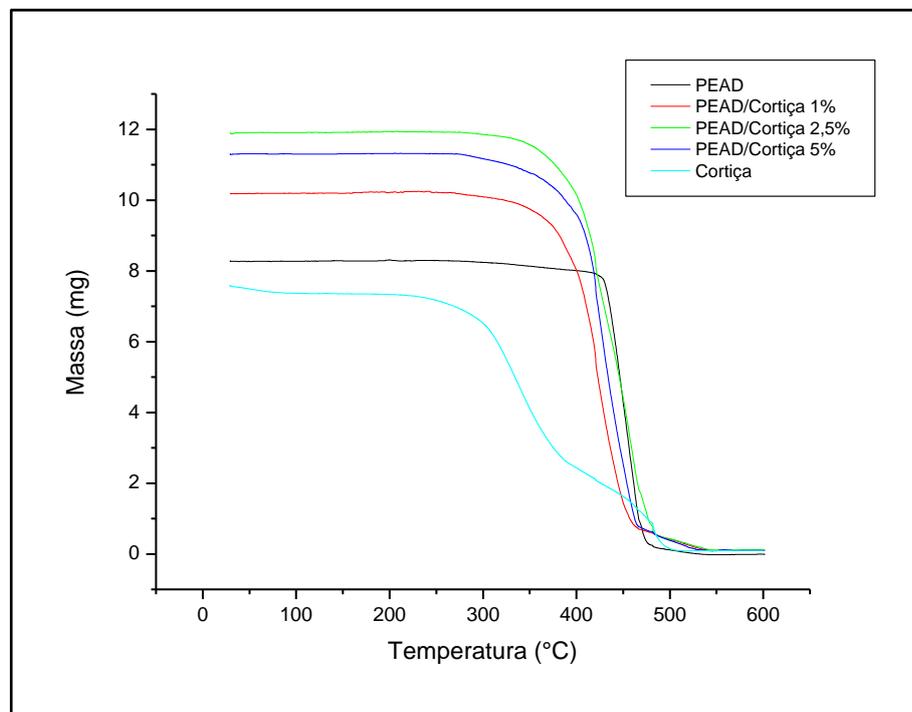
1384	ν_{sim} CH	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina
1265	ν CO	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina
1164	ν_{assim} CO	suberina, hemicelulose, celulose, lenhina
1107	σ CH, CO	hemicelulose, celulose, lenhina
1032	σ CH, CO	hemicelulose, celulose, lenhina

Fonte: CORDEIRO (1998).

5.1.8 Análise Termogravimétrica

O resultado obtido é mostrado no Gráfico 12 onde são evidenciados os perfis de degradação do PEAD, da cortiça, bem como dos compósitos fabricados. É possível notar que a cortiça apresenta início da variação de massa a partir da faixa de 240 °C a 250 °C e o PEAD próximo à faixa de 440 °C a 450 °C. Portanto, como esperado, a presença da cortiça acelerou o processo de degradação do compósito, iniciado aproximadamente a cerca de 300 °C para as 3 composições fabricadas, representando a estabilidade térmica dos mesmos. O percentual de massa atinge o valor de 0 % na faixa de 500 °C a 600 °C para todos os materiais.

Gráfico 11 – Resultado ensaio TGA PEAD/Cortiça



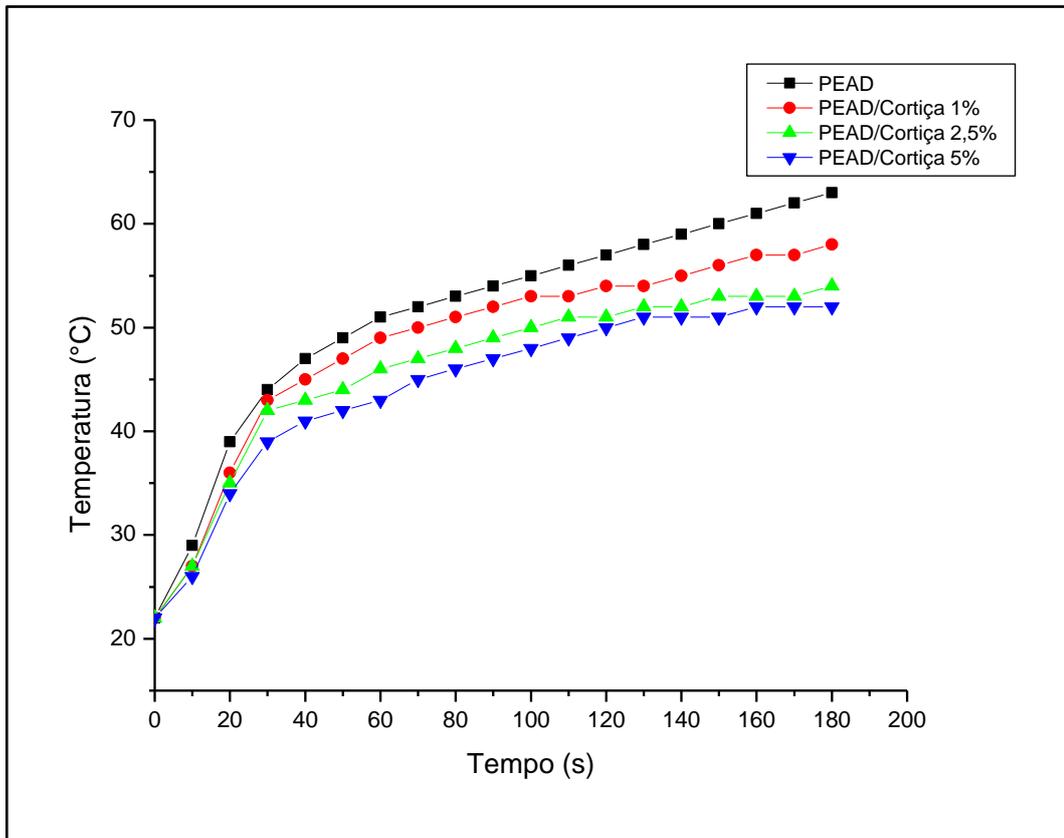
Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Dessa forma, a temperatura recomendada para o processamento do visto compósito não deve exceder a faixa de 240-250 °C, a fim de evitar possíveis reações de degradação por parte dos extratáveis presentes na cortiça, componentes menos resistentes da cortiça.

5.1.9 Ensaio de condução térmica

Os resultados obtidos são mostrados no Gráfico 12.

Gráfico 12 – Ensaio de condução térmica



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Todas as amostras foram expostas a uma temperatura de 70 °C e a temperatura foi sendo registrada em um intervalo de 10 segundos, com duração de ensaio de 3 minutos. Após 3 minutos, o PEAD sem adição de cortiça atingiu a temperatura de aproximadamente 63 °C. Para as composições de 1 %, 2,5 % e 5 % os valores finais de temperatura aproximados registrados foram de respectivamente 58,54 °C e 52 °C. Dessa forma, é possível concluir que a cortiça alterou consideravelmente a propriedade de condução térmica do PEAD, o que lhe confere alta aplicabilidade onde a propriedade de isolamento térmico é um requisito de

trabalho. É possível concluir que quanto maior o percentual de cortiça para o compósito, menor a condutibilidade térmica do material.

6 CONCLUSÃO

Os resultados expostos neste trabalho atestam a modificação de propriedade proporcionada pela presença da carga de cortiça na matriz de polietileno de alta densidade. As principais mudanças são listadas a seguir:

A densidade dos compósitos fabricados apresentou significativa queda para as proporções de 2,5 e 5% de cortiça, ainda, notou-se que para a composição de 5 % de cortiça, a densidade encontrada foi menor que a da água ($0,997\text{g/cm}^3$), possibilitando uma nova aplicação para o visto compósito, onde tal característica é um requisito de trabalho.

Os valores de MFI obtidos apontam uma ligeira queda para as 3 composições fabricadas, com valores bem próximos ao do PEAD virgem, o que não inviabiliza a aplicação do compósito para os principais processamentos aplicados na indústria.

O ensaio de MEV confirmou a boa dispersão das partículas de cortiça sobre a matriz de PEAD, não apresentando aglomerações, conferindo ao compósito homogeneidade de propriedade ao longo de sua estrutura.

A presença da cortiça alterou a propriedade superficial de interação com água do PEAD, tendendo a aumentar o ângulo de contato, conferindo ao compósito uma característica mais hidrofóbica. Foi na composição de 2,5% de cortiça que o ensaio registrou o maior valor de ângulo de contato.

A partir dos ensaios de tração realizados constatou-se que os valores de limite de escoamento, módulo de elasticidade e limite de resistência máxima para as três composições do compósito tiveram seus valores bem próximos aos valores de referência do PEAD puro. A grande mudança observada, apontada pelo ensaio, foi referente à deformação apresentada pelos compósitos. Ocorreu uma grande queda no valor de deformação para as três composições testadas, com queda de até 6 vezes em relação ao valor de referência do PEAD sem carga de cortiça. É possível inferir, a partir dos resultados, que o particulado de cortiça presente na estrutura do compósito, atuou como concentrador de tensões e ponto de propagação de trincas, fragilizando o material.

O ensaio termogravimétrico indicou temperatura de início de degradação para os compósitos na faixa de 280-300°C. Dessa forma, com margem de segurança, 250°C é a temperatura máxima recomendada para o processamento do compósito.

A cortiça alterou consideravelmente a propriedade de condução térmica do PEAD, dificultando a passagem de calor, o que confere ao compósito fabricado alta aplicabilidade onde a propriedade de isolamento térmico é um requisito de trabalho.

- Propostas para futuros trabalhos:

Realização de ensaio de isolamento acústico, visto que a cortiça é utilizada para tal fim na indústria aeroespacial e para a fabricação de instrumentos musicais.

REFERÊNCIAS

BERNARDS, M. A. Demystifying suberin. **Canadian Journal of Botany**, [S.l.], v. 80, n. 3, p. 227-240, 2002. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/b02-017#.WyUXtCBrzIU>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CATÁLOGO de Produtos da Ipiranga Petroquímica, jun. 2000.

CORDEIRO, N. M. A. **Fracionamento da cortiça e caracterização dos seus componentes**: estudo de possibilidades de valorização da suberina. 1998. 268 f. Tese (Doutora do em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Engenharia, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1998.

DOAK, K. W. Ethylene polymers. In: MARK, H. M. *et al.* **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John-Wiley & Sons, 1986. (v. 6).

FORTES, M.A. Colóquio Ciência, 35, 1990.

GIBSON, L. J.; EASTERLING, K. E.; ASHBY, M. F. Proc. R. Soc. Lon, 1981.

GIL, L. Wood Sci. Technol, 1993.

GUITIÁN, R. Os polietilenos. **Plástico Moderno**, São Paulo, n. 257, p. 45-48, ago. 1995.

HOLLOWAY, P. J., Composition of suberin from the corks of *Quercus suber* L. and *Betula pendula* roth. **Chemistry and Physics of Lipids**, [S.l.], v. 9, n. 2, p. 158-170, 1972. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009308472900114>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

KOLLATTUKUDY, P. E. Lipid polymers and associated phenols, their chemistry, biosynthesis and role in pathogenesis. In: LOEWUS, F.A.; RONECKLES, V. C. (Eds.). **The structure, biosynthesis and degradation of wood**. New York: Plenum, 1977. p. 185-246.

Martins, G. A. S. Informações sobre manuseio e estocagem de polietilenos e polipropilenos. **Boletim Técnico**, [S.l.], n. 14, ago. 1999.

PEREIRA, H., Wood Sci. Technol, 1988.

AMORIM, Antônio. **Cortiça e suas características**. 2014. Disponível em: <<https://www.amorim.com/a-cortica/caracteristicas/>>. Acesso em 07 set. 2017.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Washington: D. C.: Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, 1979.

SEARS, F. W.; ZEMANSKY, M. W. **Física: mecânica-hidrodinâmica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. (v. 2.).

SJOSTROM, E. (Ed). **Wood chemistry: fundamental and application**. London: Academic Press Inc., 1981.

SUWANDA, D. **The reactive extrusion of polypropylene**. 1987. Thesis (Master of Applied Science) – Dept. of Chem. Eng. and Appl. Chem., Univ. of Toronto, Toronto, 1987.