UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

PAULA BERTOLINO SANVEZZO

**Reaproveitamento de resíduo industrial à base de fibra natural: fabricação
e caracterização de compósitos e avaliação comercial de suas aplicações**

São Carlos
2019

PAULA BERTOLINO SANVEZZO

Reaproveitamento de resíduo industrial à base de fibra natural: fabricação e caracterização de compósitos e avaliação comercial de suas aplicações

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestra em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Profa. Associada Márcia Cristina Branciforti

São Carlos
2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S194r Sanvezzo, Paula
Reaproveitamento de resíduo industrial a base de
fibra natural: Fabricação e caracterização de
compósitos e avaliação comercial de suas aplicações /
Paula Sanvezzo; orientadora Márcia Cristina
Branciforti. São Carlos, 2019.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. compósito. 2. polipropileno. 3. fibra natural.
4. processamento. 5. extrusão. 6. propriedades
mecânicas. 7. Technology Roadmap. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **PAULA BERTOLINO SANVEZZO**.

Título da dissertação: "Reaproveitamento de resíduos industrial à base de fibra natural: fabricação e caracterização de compósitos e avaliação comercial de suas aplicações".

Data da defesa: 04/07/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Associada **Marcia Cristina Branciforti**
(Orientadora)

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **Leonardo Bresciani Canto**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Prof. Associado **Daniel Capaldo Amaral**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e
Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Eliana e Alcir, pelo
apoio incondicional e incentivo,
à minha irmã Déborah, por ser
exemplo de tenacidade e aos amigos
que estiveram comigo durante esta
etapa, por toda a parceria.*

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Márcia Cristina Branciforti, pela orientação, incentivo e todo o aprendizado, que tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao técnico Ricardo Gomes Pereira, pelo apoio, auxílio e disposição na realização de diversos ensaios.

Ao Prof. Dr. José Alexandrino Sousa e à Profa. Dra. Alessandra Lucas por disponibilizarem os equipamentos para extrusão.

Ao técnico Osvaldo Souza do DEMa, por me auxiliar na extrusão do material.

Ao Prof. Dr. Leonardo Canto por disponibilizar o equipamento para realização do ensaio de dureza.

Ao técnico Lourival do DEMa, por me auxiliar no ensaio de dureza.

À Embrapa de São Carlos e ao Dr. Luiz Mattoso, por cederem equipamento para realização da moldagem por injeção dos corpos de prova.

À Alice Raabe da Embrapa de São Carlos, por me auxiliar na moldagem por injeção.

À Profa. Dra. Janaína Costa, por todo o ensinamento e pela parceria na realização da análise de aplicação comercial.

Ao amigo Raphael Cobra, pela parceria e ajuda na etapa de análise comercial.

A todos os participantes dos *workshops*, Altair, César, Henrique, Sérgio, Sávio, Cristina, Kayque, Guilherme, Gustavo, Maiara e Vitor, pela disponibilidade e todo o conhecimento que tanto enriqueceu este trabalho.

À Empresa Tapetes São Carlos, em especial ao Altair e ao Maurício, por toda a prestatividade e por cederem o resíduo utilizado neste trabalho.

Ao Matheus Silva da Empresa IMERYS, pela doação do nanocarbonato de cálcio.

À Empresa Polikem, ao Marcos e à Millena, por doarem o PP reciclado.

À Renata Pimentel da Empresa DuPont, pela doação do compatibilizante.

Às alunas de IC Fernanda e Mirella, pela ajuda na realização de alguns ensaios.

Ao Prof. Dr. Antônio José Félix de Carvalho, por ter disponibilizado o equipamento para realização do ensaio de ângulo de contato.

Ao colega Lucas Staffa, por ter realizado o MEV.

À Sandra da UFSCar, pelo auxílio na realização da dissolução seletiva do resíduo.

Ao amigo Marcos Nicolino, pelo auxílio na realização do ensaio de MFI.

À CAPES, pelo financiamento da pesquisa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de compatibilização entre PP e fibra natural pela utilização de compatibilizante à base de anidrido maleico.	27
Figura 2 – Modelo de <i>roadmap technology push</i> . Fonte: T-Plan	31
Figura 3 – (a) Placa de fibra de <i>kenaf</i> e polipropileno processada e transformada em (b) painel interno de uma porta de automóvel. (c) Outros componentes automotivos produzidos com fibras naturais para o interior da Mercedes Benz® E-Class.	34
Figura 4 - Perfil de uma gota de líquido em uma superfície sólida. Ângulo de contato (θ), raio de contato (rb) e três tensões interfaciais, entre as fases sólida (S), líquida (L) e vapor (V).	38
Figura 5 – a) Foto do resíduo de PP e fibra de juta recebido da empresa Tapetes São Carlos. b) Foto do resíduo de PP e fibra de juta depois de diminuído em moinho de facas.	44
Figura 6 - Imagem do perfil de rosca utilizado no processamento dos materiais.	45
Figura 7 – Corpos de prova produzidos por moldagem por injeção das composições a) PP, b) PPM, c) PPN, d)PPMC, e) PPR, f)PPRC, g) PPRM, h)PPRMC.....	49
Figura 8 – Modelo do <i>roadmap</i> utilizado na etapa 4. Em amarelo, as tecnologias propostas no <i>workshop</i> 1. Em rosa, os mercados selecionados do <i>workshop</i> 2. Em azul, os produtos sugeridos no <i>workshop</i> 3.....	53
Figura 9 Segunda curva de aquecimento de DSC do polipropileno utilizado	54
Figura 10 – Imagem da microscopia ótica e exemplo de medições das dimensões das fibras das amostras (a) FRES e (b) FDIS.....	56
Figura 11 - Curvas TG e DTG do resíduo de PP e fibras de juta.....	57
Figura 12 – Resultados de módulo elástico, tensão de escoamento e deformação na ruptura das 8 composições.	58
Figura 13 – Resultados do ensaio de dureza <i>Shore A</i> para as 8 composições.	60
Figura 14 - Ângulo de contato da água sobre a superfície das 8 composições	60
Figura 15 - Gráfico comparativo das propriedades de Módulo Elástico e Tensão de Escoamento antes e depois do ensaio de degradação acelerada	62
Figura 16 – Gráfico comparativo da propriedade de deformação na ruptura antes e depois do ensaio de degradação acelerada	63
Figura 17 - Gráfico comparativo da medida de ângulo de contato antes e depois do ensaio	

de degradação acelerada	64
Figura 18 – Espectros de FTIR da fibra de juta pré (FRES) e pós (FCP) processamento .	66
Figura 19 - Micrografia MEV da composição PPR	67
Figura 20 – Micrografias MEV da composição PPRC	68
Figura 21 – Micrografias MEV das composições (a) PPN (b) PPM.....	68
Figura 22 – Primeira curva de aquecimento de DSC da amostra de resíduo	69
Figura 23 – Espectro de FTIR da amostra de resíduo com destaque para o pico de absorção em 1714 cm ⁻¹	70
Figura 24 - a) Estrutura química do anidrido maleico. Carbonila presente no anidrido destacada em vermelho. b) Estrutura química do ácido maleico. Carbonila presente no ácido destacada em azul.....	71
Figura 25 – Espectro de FTIR do compatibilizante	72
Figura 26 –Classificação das tecnologias quanto às propriedades: módulo, deformação, impermeabilidade, densidade, preço, durabilidade e reciclabilidade. PP puro utilizado como referência.	75
Figura 27 – Resultado da atividade 6: Ranqueamento dos segmentos de mercado segundo critérios de volume de produção, valor agregado e apelo de sustentabilidade.....	77
Figura 28 - Gráfico de bolha com os rankings: volume de produção, valor agregado e apelo de sustentabilidade	78
Figura 29 – Resultado da atividade 7: ideias de produtos para os segmentos de mercado selecionados; agrupamento dos produtos em famílias e lista de vantagens e desvantagens para cada família de produtos.....	80
Figura 30 – Resultados das atividades 8 e 9: potencial de servitização e valor agregado de cada família de produtos e grau de interesse em iniciar um negócio no ramo em questão.	82
Figura 31 – <i>Technology Roadmap</i> resultante da aplicação do método	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplo de medida de ângulo de contato de 2 CPs da amostra de PP.....	38
Tabela 2 - Composições em porcentagem em massa das amostras	46
Tabela 3 - Parâmetros de extrusão do <i>masterbatch</i> e dos compósitos.....	47
Tabela 4 - Condições de processamento da moldagem por injeção dos corpos de prova	48
Tabela 5 - Informações a respeito dos <i>workshops</i> de tecnologia, mercado e produto: participantes e seus respectivos cargos, data, duração e horas de trabalho.....	51
Tabela 6 - Mudança de terminologia da etapa de desenvolvimento para a etapa de gestão	52
Tabela 7 - Descrição das atividades realizadas no <i>workshop</i> de tecnologia.....	52
Tabela 8 - Descrição das atividades realizadas no <i>workshop</i> de mercado	53
Tabela 9 - Descrição das atividades realizadas no <i>workshop</i> de produto	53
Tabela 10 – Comprimento e diâmetro médios das fibras sem dissolução seletiva (FRES) e após dissolução seletiva (FDIS)	55
Tabela 11 – Propriedades mecânicas de tração das 8 composições	58
Tabela 12 - Valores de densidade para as 8 composições.....	64
Tabela 13 – Comprimento e diâmetro médios das fibras de juta pré (FRES) e pós- processamento (FCP)	65
Tabela 14 - Resultado do <i>brainstorming</i> para sugestão de componentes para matriz, carga e compatibilizante	73
Tabela 15 – Resultado do <i>brainstorming</i> para sugestão de novas composições (Tecnologias originais T1-4 e novas tecnologias sugeridas T5-9).....	73
Tabela 16 – Processamentos e conformações originais e sugeridos durante o <i>workshop</i>	74
Tabela 17 - Rankings dos segmentos de mercado de 1 a 13 quanto ao volume de produção, valor agregado e apelo de sustentabilidade	78
Tabela 18 – Resultado da atividade 8: 29 famílias de produtos.....	81
Tabela 19 - Priorização das famílias de produtos – Critério 1.....	83
Tabela 20 – Priorização das famílias de produtos – Critérios 2 e 3.....	84
Tabela 21 - Famílias de produtos resultantes das priorizações: grau de interesse em iniciar um negócio no ramo em questão, valor agregado e servitização	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATR – Refletância Total Atenuada

D – Diâmetro

DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier

IAU – Instituto de Arquitetura e Urbanismo

L – Comprimento

L_c – Comprimento crítico

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MFI – *Melt flow index*

MO – Microscopia ótica

NCC – Nanocarbonato de cálcio

PP – Polipropileno

SEM – Scanning electron microscopy

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

T_m – Temperatura de fusão

TRM – *Technology Roadmap*

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UV – Ultra-violeta

V_{crit} – Volume crítico

RESUMO

SANVEZZO, P. B. **Reaproveitamento de resíduo industrial à base de fibra natural: Fabricação e caracterização de compósitos e avaliação comercial de suas aplicações.** 102p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

O crescimento populacional e a forma como os recursos vêm sendo explorados estão afetando diretamente o meio ambiente. O mercado de fibras naturais, por exemplo, movimenta milhões de dólares anualmente e uma considerável parte dessas fibras se transforma em rejeito. Essa grande quantidade de resíduo disponível motiva o estudo de compósitos reforçados com fibra natural, sendo esse reaproveitamento interessante tanto para a manutenção da sustentabilidade ambiental quanto para o desenvolvimento técnico e comercial de novos materiais com boas propriedades e custo reduzido. Neste trabalho, um resíduo industrial da empresa Tapetes São Carlos constituído principalmente de fibras de juta e polipropileno foi reaproveitado através da fabricação de material compósito, utilizando como matriz polipropileno homopolímero (PP), compatibilizante e nanocarbonato de cálcio (NCC). Os componentes foram misturados em extrusora dupla-rosca co-rotacional e os corpos de prova foram moldados por injeção. Para a melhora da dispersão do NCC na matriz um masterbatch foi previamente processado. Os compósitos foram inicialmente caracterizados por ensaios de tração e dureza e ensaio de ângulo de contato para avaliação da permeabilidade da superfície. Realizou-se ensaio de degradação acelerada e posterior reavaliação das propriedades em tração e permeabilidade dos compósitos degradados térmica e fotooxidativamente. Para a avaliação das possíveis degradações mecânica e térmica das fibras foi realizada inicialmente dissolução seletiva e posteriormente microscopia óptica e espectroscopia de infravermelho (FTIR) das fibras isoladas. A avaliação morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com o processamento obtiveram-se compósitos com 50% em massa de resíduo, boa mistura dispersiva do NCC e não houve degradação térmica ou mecânica das fibras. Os compósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas se comparados ao PP puro. O NCC atuou como reforço mecânico e no aumento da impermeabilidade. A fim de estudar a aplicabilidade comercial dos compósitos foi utilizado o método de *Technology*

Roadmap (TRM). Esse estudo revelou o excelente potencial de aplicação comercial do material em diversos mercados, devido às suas propriedades e flexibilidade de processamento.

Palavras-chave: compósito, polipropileno, fibra natural, processamento, extrusão, propriedades mecânicas, *Technology Roadmap*.

ABSTRACT

SANVEZZO, P. B. **Reuse of a fiber-based industrial waste: composite manufacturing and characterization followed by a commercial evaluation of its applications.** 102p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Population growth and the way resources are being exploited are directly affecting the environment. The natural fiber market, for example, is worth million dollars and a huge amount of the fibers becomes waste. This considerable amount of waste motivates the study of the fibers as a reinforcement in polymeric matrix, which benefits both the environmental sustainability and technical-commercial development of new materials with good properties and reduced cost. In this work, an industrial waste from the carpet manufacturer Tapetes São Carlos, consisting mainly of jute and polypropylene fibers, was recycled through the manufacture of a composite material using polypropylene homopolymer (PP), a compatibilizer and calcium nanocarbonate (NCC). The components were mixed in a co-rotational double-screw extruder and the specimens were produced by injection moulding. A masterbatch was previously processed to improve the NCC dispersion in the matrix. The composites were initially tested by tensile and hardness tests and by contact angle test to evaluate surface permeability. The specimens were exposed to accelerated weathering for revaluation of tensile and permeability properties of the thermally and photooxidatively degraded specimens. A selective dissolution followed by optical microscopy and infra-red spectroscopy of the isolated fibers were performed for measuring the potential mechanical and thermal degradation of the fibers. The morphological evaluation was performed by scanning electron microscopy (SEM). The processing techniques resulted in composites with 50% (w/w) of waste and good dispersion of the NCC, and no thermal or mechanical degradation of the fibers was observed. The composites showed better mechanical properties than pure PP. The NCC acted as mechanical reinforcement and increased impermeability. A Technology Roadmap (TRM) method was used to study the commercial applicability of the composites. This study revealed an excellent potential of commercial application of the material in several markets due to its properties and processing flexibility.

Key-words: composite, polypropylene, natural fiber, manufacturing, extrusion, mechanical properties, Technology Roadmap.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
2.	OBJETIVOS.....	21
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1.	Polipropileno	22
3.1.1.	Reciclagem.....	23
3.2.	Agentes de reforço.....	23
3.2.1.	Fibras naturais	24
3.2.2.	Nanocarbonato de cálcio (NCC)	24
3.3.	Agentes compatibilizantes	26
3.4.	Compósitos	27
3.5.	Degradação	28
3.6.	Technology Roadmap (TRM)	30
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1.	MATERIAIS	33
4.2.	MÉTODOS.....	35
4.2.1.	Técnicas de caracterização	36
4.2.2.	Etapa 1 – Caracterização das matérias primas.....	43
4.2.3.	Etapa 2 – Fabricação dos compósitos.....	44
4.2.4.	Etapa 3 – Caracterização dos compósitos.....	49
4.2.5.	Etapa 4 – Avaliação comercial das aplicações dos compósitos	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1.	Caracterização do polipropileno reciclado.....	54
5.1.1.	Determinação do Índice de Fluides.....	54
5.1.2.	Análise térmica (DSC)	54
5.2.	Caracterização do resíduo	55
5.2.1.	Dissolução seletiva	55
5.2.2.	Microscopia óptica	55
5.2.3.	Análise térmica	56
5.3.	Caracterização dos compósitos.....	57
5.3.1.	Avaliação das propriedades mecânicas em tração	57
5.3.2.	Avaliação da dureza superficial	60
5.3.3.	Avaliação da permeabilidade (ângulo de contato)	60

5.3.4.	Degradação acelerada	61
5.3.5.	Medida de densidade	64
5.3.6.	Avaliação da degradação mecânica das fibras dos compósitos	65
5.3.7.	Avaliação da degradação térmica das fibras dos compósitos	65
5.3.8.	Análise morfológica (MEV).....	66
5.3.9.	Investigação da natureza da fibra sintética presente no resíduo.....	69
5.3.10.	Investigação da fraca compatibilização	70
5.4.	Avaliação comercial das aplicações dos compósitos	72
5.4.1.	<i>Workshop 1 – Tecnologia</i>	72
5.4.2.	<i>Workshop 2 – Mercado</i>	76
5.4.3.	<i>Workshop 3 – Produto</i>	79
5.4.4.	<i>Technology roadmap</i>	85
6.	CONCLUSÕES	87
7.	REFERÊNCIAS.....	89
	APÊNDICE A.....	95
	APÊNDICE B.....	96
	APÊNDICE C.....	97
	APÊNDICE D	98

1. INTRODUÇÃO

Segundo pesquisa realizada pela *Food and Agricultural Organization*, a produção de fibras naturais no ano de 2013 foi de aproximadamente 33 milhões de toneladas, dentre elas 22 milhões de toneladas de algodão e 3,3 milhões de toneladas de juta (TOWNSEND, SETTE, 2016). O mercado de fibras naturais movimenta milhões de dólares anualmente e uma considerável parte dessas fibras produzidas se transforma em rejeito, tanto no processo de produção quanto no descarte do produto final.

A aplicação adequada desses recursos naturais e resíduos se tornou essencial para a manutenção da sustentabilidade na indústria. Essa grande quantidade de recursos disponíveis motivou o estudo de compósitos reforçados com fibra natural e atualmente diversas pesquisas analisam maneiras de reaproveitá-los, como é o caso do estudo de viabilidade de utilização de fibras de tâmara para a indústria automotiva sustentável na Malásia (AL-OQLA; SAPUAN, 2014) e compósitos reforçados com fibras de *kenaf* (fibra do cânhamo do hibisco) para aplicações em materiais de construção (SABA; PARIDAH; JAWAID, 2015).

O modelo industrial tradicional baseia-se no princípio da economia linear – “*take, make and dispose*” (MACARTHUR, 2013). O crescimento populacional e a forma como os recursos vêm sendo explorados estão afetando diretamente o meio ambiente. Para garantir a existência de fontes de energia e de matéria prima para as gerações futuras, bem como a manutenção de todas as formas de vida no planeta, há necessidade de mudança na forma como esses recursos são explorados: da economia linear para a circular.

A *economia circular* pode ser definida como um sistema regenerativo no qual recursos utilizados, resíduos, emissões e perda de energia são minimizados por meio de diminuição, fechamento e estreitamento dos ciclos de energia e de material (GEISSDOERFER et al., 2017). Na ótica da economia linear, um resíduo com fibra natural é visto apenas como resíduo e não possui valor de mercado. Na perspectiva da economia circular, esse material pode deixar de ser refugo e se tornar subproduto de um processo produtivo e, dessa forma, ser capitalizado.

O grande propósito deste trabalho foi reaproveitar um resíduo industrial da empresa Tapetes São Carlos constituído principalmente de fibras de juta e polipropileno.

A princípio, foi estudada a possibilidade de retorná-lo ao ciclo produtivo da própria empresa porém, por indisponibilidade de equipamentos e processos internos da Tapetes São Carlos, esta alternativa foi descartada. Decidiu-se, então, estudar a fabricação de um novo material para ser aplicado em *outro* ciclo produtivo.

Segundo Robert White, ex-presidente da Academia Nacional de Engenharia dos EUA, ecologia industrial seria “o estudo do fluxo de materiais e de energia nas atividades de indústrias e de consumidores, e o estudo dos efeitos desses fluxos no meio-ambiente e suas influências em fatores econômicos, políticos e sociais”. A inserção de um material, que anteriormente era descartado, em um novo ciclo produtivo segue a lógica da ecologia industrial (LIFSET; GRAEDEL, 1997).

Como o resíduo tem natureza mista, pois é constituído de material biodegradável (fibras naturais) e plástico não biodegradável, optou-se pelo desenvolvimento de um material durável e de alta performance. Desta forma, aumenta-se o ciclo de vida dos produtos fabricados com o novo material, diminuindo o fluxo de descarte na natureza (SONG; YOUN; GUTOWSKI, 2009).

Além do resíduo e da matriz, também foram utilizados nas composições mais dois materiais: um agente compatibilizante, com objetivo de melhorar a adesão entre as fibras naturais e a matriz polimérica, e uma carga mineral (nanocarbonato de cálcio), com o intuito de melhorar propriedades mecânicas e de impermeabilidade.

2. OBJETIVOS

Desenvolvimento de um material compósito fabricado a partir de um resíduo industrial à base de fibras de juta e polipropileno utilizado como reforço mecânico em matriz de polipropileno, avaliação de suas propriedades e prospecção de oportunidades de mercado e de produtos para suas aplicações.

Objetivos específicos

- Estudo e escolha dos parâmetros de processamento ideais
- Maximização da quantidade de resíduo presente na composição
- Avaliação da eficiência de um agente compatibilizante na melhora da adesão entre matriz e fibra natural.
- Avaliação das alterações nas propriedades mecânicas e de impermeabilidade quando utilizado nanocarbonato de cálcio na composição.
- Obtenção de um novo material de alta performance com custo reduzido e etapas de processo minimizadas, com vasta aplicação.
- Estudo da aplicabilidade comercial dos materiais estudados através da metodologia de *Technology Roadmap* (TRM).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico produzido a partir da polimerização do monômero propileno. Existem três formas de isomerismo estereoquímico (taticidade) possíveis de serem alcançados neste processo de polimerização: isotático, sindiotático e atático. No PP isotático, os grupos metil estão todos do mesmo lado da cadeia, no sindiotático os grupos laterais estão dispostos de maneira alternada e no atático estão distribuídos aleatoriamente em ambos os lados da cadeia polimérica (KARIAN, 2003).

O PP em sua forma isotática foi produzido pela primeira vez no início da década de 1950 por Karl Ziegler (1898-1973) (CANEVAROLO, 2010). O processo desenvolvido por ele resulta em um material sólido semicristalino com boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Por este motivo, o PP isotático, que também possui boa reciclabilidade, baixo custo, baixa densidade e boa processabilidade, é uma das *commodities* poliméricas mais comercializadas. Além disso, sua temperatura de processamento está em torno de 180°C, o que possibilita utilizá-lo como matriz de compósitos reforçados com fibra natural sem que haja degradação da celulose presente nas fibras.

Alguns parâmetros que influenciam o comportamento mecânico dos polímeros são: estrutura química, cristalinidade e massa molar. Em geral, informações sobre a influência da estrutura química podem ser obtidas a partir da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m). O grau de cristalinidade está relacionado à taticidade e, à medida que ele cresce, aumentam também o módulo elástico, resistência ao escoamento e dureza (CANEVAROLO, 2010). Outro fator que influencia o comportamento mecânico dos polímeros é a utilização de aditivos. Este será tratado detalhadamente mais a frente, já que foi objeto de estudo deste trabalho.

Além dos motivos anteriormente citados, o resíduo utilizado neste trabalho possui fibras de polipropileno, influenciando a escolha desse tipo de polímero como matriz. Foi utilizada uma resina de polipropileno copolímero reciclado mecanicamente, reforçando o caráter sustentável do projeto de pesquisa.

3.1.1. Reciclagem

Por ser um polímero termoplástico, o polipropileno é reciclável. A reciclagem de resíduos plásticos pode ser dividida em três principais formas: reciclagem mecânica, química ou energética. Na reciclagem mecânica os plásticos são isolados e separados dos possíveis contaminantes e reprocessados normalmente por extrusão (ACHILIAS et al., 2007). Na reciclagem química, há conversão dos materiais plásticos em moléculas menores, normalmente líquidas ou gasosas, que são adequadas para a produção de novos produtos petroquímicos e plásticos (MASTELLONE, 1999). A pirólise, um tipo de reciclagem química, consiste em tratar o resíduo plástico na presença de calor em temperaturas controladas, resultando em gases combustíveis e/ou energia (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009). A reciclagem energética nada mais é do que a queima para obtenção de energia (ACHILIAS et al., 2007). Este último processo normalmente é empregado quando outros processos de recuperação do material falham devido a restrições econômicas (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009).

3.2. Agentes de reforço

Apesar de o PP ser considerado uma *commodity* plástica, suas propriedades podem ser aumentadas por meio da utilização de aditivos, possibilitando utilizá-lo em aplicações de engenharia. Segundo regulamentação da União Européia (2011), uma definição para aditivos plásticos seria: “uma substância intencionalmente adicionada a plásticos com o objetivo de alcançar efeitos químicos ou físicos durante processamento do material ou no uso final do produto” (TOLINSKI, 2009).

Os atuais processos de polimerização podem controlar parâmetros como massa molar, grau de cristalinidade bem como estrutura semicristalina que, como já dito, influenciam as propriedades mecânicas dos polímeros. Apesar disso, esses avanços não têm o poder de melhorar todas as propriedades que podem fazer com que as poliolefinas sejam competitivas com outros plásticos de engenharia. Para tal, a utilização de aditivos é muito atrativa (TOLINSKI, 2009).

Neste trabalho foram utilizadas fibras naturais de juta e nanocarbonato de cálcio com o objetivo de melhorar as propriedades do PP. Estes dois agentes de reforço serão

discutidos mais detalhadamente nas seções subsequentes.

3.2.1. Fibras naturais

As fibras naturais podem ser classificadas quanto a sua origem e agrupadas em: folhas, sementes, entrecasca (retirada do caule do vegetal), fruta, entre outras. Comumente, as fibras mais utilizadas são as de origem na entrecasca e nas folhas. As propriedades mecânicas desse tipo de fibra bem como sua utilização como reforço em matriz polimérica vêm sendo amplamente estudados (MALKAPURAM; KUMAR; SINGH NEGI, 2009; SOBCZAK; LANG; HAIDER, 2012; SILVA, 2014; SAHEB; JOG, 2015).

Essas fibras têm custo reduzido, baixa densidade, são biodegradáveis e renováveis. Se comparadas às fibras de vidro, comumente empregadas como reforço de termoplásticos, são 35-40 % mais leves (PERVAIZ; SAIN, 2003) e, além de apresentarem menor risco à saúde, tanto no processamento quanto no uso, são não abrasivas e, portanto, não danificam os equipamentos utilizados nos processos de produção. Porém, também apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, absorção de umidade, baixa estabilidade térmica e, por serem de natureza polar, baixa compatibilidade com matrizes poliméricas apolares. Algumas possíveis soluções para estas desvantagens serão apresentadas mais a frente, pois também foram objeto de estudo deste trabalho.

Neste trabalho foram utilizadas fibras de juta, provenientes de resíduo de origem industrial, como reforço de matriz polimérica.

3.2.2. Nanocarbonato de cálcio (NCC)

As cargas minerais são adicionadas a polímeros principalmente para redução de custos e aumento de rigidez. No caso de partículas micrométricas, altas concentrações de carga são necessárias (normalmente superiores a 20% em volume). Isso afeta algumas características fundamentais do material, tais como processabilidade, aparência e densidade. Por esse motivo, atualmente vem sendo estudada a adição de cargas nanométricas a matrizes poliméricas, pelo fato de apresentarem a mesma performance em uma concentração de partículas muito menor (WU et al., 2002). No caso específico deste trabalho, além dos motivos já citados, outra motivação levada em consideração é a possibilidade de maximizar a quantidade de resíduo utilizado no material final sem comprometer negativamente seu desempenho mecânico, diminuindo o custo do material final e também tornando-o mais sustentável.

O nanocarbonato de cálcio foi a partícula mineral nanométrica escolhida para ser utilizada como carga de reforço no presente trabalho. Estudos utilizando esse tipo de partícula mineral como carga de reforço em matrizes poliméricas apresentaram tanto sucesso quanto resultados insatisfatórios. A discrepância nos resultados foi principalmente justificada pela qualidade de dispersão do NCC na matriz (LIN et al., 2011). O tamanho de partícula extremamente pequeno e conseqüentemente sua alta energia de superfície fazem com que as partículas formem aglomerados na matriz polimérica, causando assim pontos de concentração de tensão.

Para tratar o problema de dispersão das partículas na matriz, estudos sugerem diversas soluções, como por exemplo, melhoria na mistura mecânica utilizando *ultra-high-speed mixer* (WANG et al., 2002) e tratamentos superficiais com ácidos orgânicos (LIN et al., 2011). Neste trabalho, ambas as soluções foram consideradas: preparação de um *masterbatch* de polipropileno e utilização de NCC tratado superficialmente com ácido esteárico.

O ácido esteárico é um ácido carboxílico de cadeia longa (ácido octadecanóico) que tem por função quebrar os aglomerados das nanopartículas pela diminuição da tensão superficial, assistido por um poder de mistura eficiente (*masterbatch* e condições de processamento). Estudos mostram que o ácido esteárico, por possuir interações fracas com a matriz, pode facilitar o descolamento interfacial, relaxando o estado triaxial de tensões e resultando em maior deformação plástica, processo que absorve quantidades consideráveis de energia (aumento da tenacidade do material) (ZUIDERDUIN et al., 2002; LIN et al., 2008).

A influência do NCC na impermeabilização do material também foi objeto de estudo deste trabalho. As fibras naturais, como descrito anteriormente, absorvem umidade por serem hidrofílicas. Quanto maiores as fibras, menores as chances de estas serem completamente encapsuladas pela matriz, apresentando assim um caminho de entrada de umidade (WANG, 2004). Quando um mineral é adicionado ao material, esses caminhos são fechados e a entrada de umidade é desacelerada (HUUHILO et al., 2010).

Neste trabalho foi utilizado nanocarbonato de cálcio com tratamento superficial de ácido esteárico como carga de reforço da matriz reciclada. Será avaliada sua influência tanto no comportamento mecânico quanto na impermeabilização do material final.

3.3. Agentes compatibilizantes

O comportamento mecânico de um compósito termoplástico está intimamente ligado às interações entre suas diferentes fases. Boa adesão interfacial entre a matriz e a fibra natural é essencial para a transferência de tensões da matriz para o reforço, consequentemente melhorando as propriedades mecânicas do compósitos (GODARA et al., 2009). Para melhorar a interação e a compatibilidade entre a fibra natural de juta, polar e hidrofílica, e a matriz polimérica, apolar e hidrofóbica, é prática comum a adição de um agente compatibilizante.

Os seguintes mecanismos podem ser observados quando adicionados agentes compatibilizantes: (1) formação de ligações químicas entre a fibra e a matriz; (2) redução da energia de superfície da fibra diminuindo as interações estáticas entre elas (melhorando a distribuição das mesmas); e (3) melhoramento da penetração física da matriz na fibra, causando entrelaçamento mecânico (GODARA et al., 2009).

Uma prática comum para o aumento da adesão entre as fases é o tratamento químico das fibras naturais, onde são adicionadas substâncias que reagem com a fibra, permitindo assim maior interação com a matriz (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). Como exemplo de tratamento químico pode ser citado a merceirização, ou tratamento alcalino, em que as fibras são colocadas em solução alcalina por um período determinado de tempo à certa temperatura, resultando em fibras de menor diâmetro (aumento da razão de aspecto) e com superfície rugosa, o que aumenta a adesão superficial entre fibra e matriz (KALIA; KAITH; KAUR, 2009).

Existe um tipo comum de agente compatibilizante à base de polímeros grafitizados com anidrido maléico. Nesse caso, a compatibilização é feita da seguinte maneira: os grupos anidridos reagem com os grupos hidroxil da fibra natural formando ligações de éster e a porção polimérica interage com a matriz por conta da sua similaridade polar (GAO et al., 2012). Este mecanismo de compatibilização pode ser observado na figura 1 (GAO et al., 2006).

Figura 1 - Mecanismo de compatibilização entre PP e fibra natural pela utilização de compatibilizante à base de anidrido maleico.

No presente trabalho os compósitos de polipropileno com fibras de juta e nanocarbonato de cálcio foram aditivados com agente compatibilizante a base de anidrido maléico.

3.4. Compósitos

Compósitos podem ser definidos como materiais formados por duas ou mais fases química e fisicamente diferentes, separadas por uma interface distinta (İŞMAL; PAUL, 2018).

Pode-se classificar os materiais compósitos, de acordo com o tipo de reforço, em: fibrosos, laminados, particulados ou combinações desses 3 tipos. No caso das fibras, estas são caracterizadas geometricamente por uma alta relação comprimento-diâmetro (razão de aspecto) e pela orientação das cadeias ou dos cristais ao longo de seu eixo longitudinal. Essas características conferem às fibras propriedades mecânicas maiores se comparadas às do mesmo material em forma de pó (JONES; MILLARD, 1999).

Na teoria básica de compósitos (HARRIS, 1999), para fibras frágeis em matrizes dúcteis (normalmente o caso de fibras naturais em matrizes poliméricas), existe uma fração de volume mínimo (V_{crit}) de fibras necessária para que a tensão aplicada no compósito não frature somente as fibras. Se isso ocorre, as fibras fraturadas não

transportam mais carga e atuam como um vazio na matriz polimérica, diminuindo a resistência do compósito. Estudos mostraram que V_{crit} para juta e linho é de 8,1 % e 9,3 %, respectivamente, em matriz de poliéster insaturado (PICKERING; EFENDY; LE, 2016). Esses valores estão bem abaixo do que é normalmente estudado para fibras naturais em matrizes poliméricas.

Outro aspecto a ser considerado é o comprimento de fibra. Em fibras curtas, a tensão deve ser transferida a elas por cisalhamento. Fibras com comprimentos menores do que o comprimento crítico (L_c) não fraturam, portanto não atuam como reforço na matriz. Idealmente, o comprimento de fibra deveria ser maior do que L_c para que a maioria das fibras recebesse a tensão quando solicitadas e o potencial de reforço completo fosse atingido (HARRIS, 1999). Estudos mostram que, como esperado, L_c varia com o tipo de fibra, matriz, tipo de compatibilização e também porcentagem de fibra. Em estudo realizado com fibras de cânhamo (hemp fibers) em matriz de polipropileno com compatibilizante à base de polipropileno grafitizado com anidrido maléico (mesma matriz e compatibilização utilizados neste trabalho), foram obtidos valores de 0,49 mm e 0,67 mm para 20 % e 30 % de fibra, respectivamente (PICKERING; EFENDY; LE, 2016).

Estudos de performance de compósitos de fibras naturais baseiam-se em: seleção da fibra (tipo, tratamento para compatibilização e percentual), seleção da matriz, tensão interfacial entre fibra e matriz, processo de manufatura dos compósitos e porosidade. São promissoras as aplicações em infraestrutura onde são exigidas resistências moderadas, baixo custo e caráter sustentável. Outra potencial aplicação é em indústria automotiva, como demonstra o estudo (AL-OQLA; SAPUAN, 2014) que analisou diversos critérios relacionados às propriedades técnicas e performance, sustentabilidade, economia e sociedade.

3.5. Degradação

Um conceito de degradação que atende às demandas deste trabalho é: “qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico” (PAOLI, 2008). Por qualidade de interesse, pode-se considerar flexibilidade, resistência mecânica, dureza, aspecto superficial, etc. Alguns exemplos de processos degradativos são: despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas.

O grau de cristalinidade é uma propriedade que influencia os processos

degradativos: polímeros amorfos, por exemplo, são mais susceptíveis à degradação oxidativa, já que o arranjo molecular das estruturas amorfas favorece a entrada de oxigênio nas camadas mais internas, se comparadas às estruturas cristalinas (BEG; PICKERING, 2008; PAOLI, 2008). O processamento é outro fator que expõe os polímeros à possível degradação, principalmente em razão da temperatura, cisalhamento e exposição ao oxigênio.

Além do processamento, a degradação também acontece através do **uso** dos materiais poliméricos, como é o caso de produtos que são expostos a intemperismos. Neste caso, pode haver incidência de radiação ultra-violeta (UV) e calor (exposição solar) e umidade.

A degradação química pode ser iniciada por agentes externos de ataque químico ou por agentes químicos internos ao polímero. Em muitos casos, o polímero é usado em contato com outros materiais, metais, por exemplo, os quais podem ser quimicamente ativados por aquecimento. Todo polímero produzido em escala industrial possui algum tipo de contaminante, como resíduo de catalisador ou iniciador e mesmo aditivos, que podem iniciar a degradação por ataque químico ou serem ativados na presença de luz e/ou calor (PAOLI, 2008).

A degradação térmica, que pode ocorrer tanto nas etapas de processamento quanto na aplicação do produto final, se dá principalmente por quebra das ligações químicas covalentes presentes nos polímeros, caso a energia fornecida na forma de aquecimento seja superior à de ligação. Neste caso, outras características do polímero influenciam diretamente na iniciação do processo de degradação, tais como: condutividade térmica, o grau de mobilidade das macromoléculas, enovelamento, entre outros. Em geral, os polímeros possuem baixa condutividade térmica e, por esse motivo, o tempo de exposição e o fluxo de calor também influenciam a estabilidade térmica. (PAOLI, 2008)

A degradação fotoquímica é comumente observada em produtos que são expostos ao sol. Neste caso, a reação fotoquímica ocorre pela geração de estados excitados em alguma espécie química por absorção de radiação UV proveniente da luz solar. Em moléculas de PP, apesar de não haver espécies químicas que produzam transição eletrônica com esse tipo de radiação (há presença apenas de ligações C-C e C-H), há fotodegradação. Isto é devido à presença de contaminantes que absorvem luz e iniciam os processos degradativos (PAOLI, 2008).

No caso das fibras naturais, a hemicelulose, por ser o componente de menor estabilidade térmica, é o maior responsável pela degradação térmica, enquanto a lignina é o maior responsável pela degradação fotoquímica (BEG; PICKERING, 2008; TAJ; MUNAWAR, 2014). Esta última ocorre principalmente por absorção da radiação UV pelos grupos carbonila (C=O) que, diferentemente das ligações C-C e C-H, produzem transição eletrônica com este tipo de radiação, iniciando o processo degradativo.

3.6. Technology Roadmap (TRM)

O processo do *roadmapping* é utilizado para identificação e mapeamento de estratégias, objetivos e ações relacionados com **inovação**. O *Technology Roadmap* (TRM), resultado deste processo, auxilia a comunicação entre as oportunidades de mercado e o desenvolvimento de produto e tecnologia. O primeiro registro de utilização do *roadmapping* é de 1987, em um trabalho desenvolvido pela Motorola.

Tecnologia, nos presentes casos, pode ser entendida tanto como um componente físico que compreende itens como equipamentos, ferramentas, técnicas e processos quanto como um componente informativo que consiste em *know-how*, *marketing* ou controle de qualidade (KUMAR; KUMAR; PERSAUD, 1999). Capacitação tecnológica é definida como o processo de acumular conhecimento técnico ou um processo de aprendizado organizacional e deve permitir que uma empresa execute uma gama de tarefas (ROSENBERG; FRISCHTAK, 1985).

Quanto às aplicações do TRM, podem-se citar quatro possíveis (OLIVEIRA, 2009):

- TRM de Ciência ou Tecnologia, que visa compreender o futuro, identificando tendências e gerando previsões sobre as tecnologias para uma indústria.
- TRM de Setor Industrial, que estabelece as expectativas de desenvolvimento de tecnologia.
- TRM de Produto-Tecnologia, que visa alinhar o desenvolvimento de produtos e as tecnologias com as tendências da empresa (sendo este o mais apropriado e semelhante ao utilizado pelos pesquisadores neste trabalho).
- TRM de Produto, que articula estratégia e evolução de um produto (ou família de produtos) de uma empresa.

O *roadmap* compreende um gráfico geralmente baseado no tempo e algumas camadas, como mostrado na figura 2. Na maioria das organizações, a camada inferior do TRM, de tecnologia ou recursos, define **como** desenvolver os produtos e serviços. Isso

porque elas são majoritariamente “puxadas pelo mercado” (*market-pull*). A camada intermediária define **o que** será oferecido: os produtos e/ou serviços e a camada superior identifica as oportunidades de mercado. Na estratégia *market-pull* a resposta para o **porquê** é obtida a partir da análise dos objetivos do negócio (por exemplo: maior presença internacional e aumento da sustentabilidade do modelo de negócio), enquanto que em organizações de base tecnológica, as **tecnologias** são a resposta para o **porquê**: são elas quem definem os novos produtos e serviços que sejam atendidos por elas e direcionam a organização, em uma estratégia chamada de “empurrada pela tecnologia” (*technology-push*) (OLIVEIRA et al., 2012).

Figura 2 – Modelo de *roadmap technology push*. Fonte: T-Plan

Quanto aos níveis organizacionais em que podem ser aplicados o TRM, citam-se dois principais (NELSON; ALBRIGHT, 2004): TRM de nível estratégico e TRM de nível tático. O primeiro tem menor quantidade de informações e está relacionado a tomadas de decisão da alta cúpula da organização (estratégias, planos de negócio), enquanto o segundo possui uma lógica complexa e grande quantidade de informações, utilizado para auxiliar a gerência na coordenação de atividades e ajuda os envolvidos em um projeto a entender os objetivos do mesmo.

Existem diversos métodos de aplicação de TRM na literatura. Alguns exemplos que podem ser citados são os processos de Willyard e MCClees (1987, apud OLIVEIRA, 2009) e de Albright e Kappel (2003, apud OLIVEIRA, 2009). Este trabalho não visa entrar em maiores detalhes acerca de outros métodos, e focará no processo de Phaal et al. (PHAAL; FARRUKH; PROBERT, 2001), chamado de *T-Plan*.

O método *T-Plan* é uma abordagem de início rápido para implementação do *roadmapping* em um negócio, auxiliando o planejamento de produtos, serviços e

tecnologias. Esse processo foi desenvolvido por um programa da Universidade de Cambridge. Dentre os objetivos do *T-Plan*, podem ser citados:

- Realizar atividades para planejamento de produtos
- Garantir que as tecnologias (recursos) estejam alinhadas com o planejamento de produtos
- Garantir que o planejamento de produtos esteja alinhado com o negócio e as necessidades do consumidor

O processo padrão do *T-Plan* é composto por quatro *workshops*: Mercado, Produto, Tecnologia e Mapeamento. Para execução dos *workshops* devem existir: um **dono do negócio**, que tenha interesse na aplicação do *roadmapping* como uma ferramenta de seu negócio e experiência suficiente para desenhar os *workshops*; um **facilitador**, para conduzir os *workshops* e as tarefas juntamente com o dono do negócio; participantes variados com funções técnicas e comerciais, para discutir e executar as atividades propostas e, dessa forma, fazer com que os objetivos dos *workshops* sejam atingidos. É desejável que o time de participantes de todos os *workshops* seja o mesmo e que os *workshops* ocorram dentro do período de no máximo um mês, o que pode ser um desafio devido à possível falta de disponibilidade simultânea de todos os participantes para 4 datas a serem definidas.

Os *workshops* utilizaram a servitização como um de seus parâmetros de avaliação e classificação dos potenciais mercados e produtos. Servitização pode ser definida como um processo de mudança pelo qual uma empresa de manufatura introduz elementos de serviço em seus modelos de negócio (BRAX; VISINTIN, 2017). Esta métrica foi utilizada por demonstrar, juntamente com outros parâmetros, indicativos de circularidade nos potenciais mercados e produtos sugeridos pelos especialistas, característica considerada de extrema importância pelas pesquisadoras.

Como resultados esperados da aplicação do método podem-se citar o amadurecimento das tecnologias estudadas neste trabalho para comercialização, prospecção de produtos e serviços onde estas sejam utilizadas e montagem do *roadmap* que integra e resume todas as discussões e conclusões de todos os *workshops*.

Este trabalho tem o diferencial de, além do estudo técnico do reaproveitamento de um resíduo industrial através da fabricação e caracterização de material compósito, apresentar uma análise de mercado para garantir que a tecnologia desenvolvida possua aplicabilidade comercial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Polipropileno

O material utilizado como matriz do compósito foi o polipropileno copolímero reciclado cedido pela empresa Polikem.

Resíduo

O resíduo utilizado como reforço mecânico no compósito foi cedido pela empresa Tapetes São Carlos. O material é um compósito de fibras de juta e de polipropileno. Na empresa, o resíduo é refugo de componentes automotivos produzidos por termoprensagem de fibras de polipropileno e fibras de juta contra uma matriz de polipropileno. Segundo a empresa, o resíduo tem em sua composição aproximadamente 40% em massa de fibras de juta e 60% em massa de polipropileno, com possibilidade de haver pequena quantidade de poliésteres, proveniente de refugos de outros processos da própria empresa que são adicionados como matéria prima destes componentes automotivos, visando o reaproveitamento.

Na figura 3 podem ser observadas: (a) uma placa de fibra de *kenaf* e polipropileno (50%/50% em massa) que foi processada e transformada em (b) um painel de preenchimento interno de uma porta de automóvel. Na figura 3 (c) mostra uma variedade de peças que podem ser produzidas para a indústria automotiva por processos semelhantes (HOLBERY; HOUSTON, 2006).

Figura 3 – (a) Placa de fibra de *kenaf* e polipropileno processada e transformada em (b) painel interno de uma porta de automóvel. (c) Outros componentes automotivos produzidos com fibras naturais para o interior da Mercedes Benz® E-Class.

A quantidade de resíduo produzida pela Tapetes São Carlos no ano de 2017 foi de aproximadamente 150 toneladas, podendo variar de um ano para outro. É importante citar que, por ser um resíduo proveniente de componentes da indústria automotiva, o potencial de geração de resíduos semelhantes a este é muito grande.

Compatibilizante

Foi utilizado o Fusabond® M603, da empresa DuPont, como agente

compatibilizante entre o polipropileno e a fibra de juta. Esse agente é uma resina à base de copolímeros randômicos de etileno, na qual foi incorporado um monômero classificado como um equivalente ao anidrido maléico (DUPONT, 2011). A composição exata é de propriedade intelectual da empresa DuPont.

O fabricante recomenda utilização em matriz de polietileno e em matriz de polipropileno. Recentemente, benefícios de uso em matriz de polipropileno foram comprovados (NAKANDAKARI, 2017).

De acordo com o fabricante, para processamentos em dois estágios (extrusão e moldagem por injeção no caso do presente trabalho), a dosagem recomendada é de 0,75 % a 1,5 % em massa. Neste trabalho decidiu-se utilizar 1 % em massa do compatibilizante em relação à massa total, visando também a redução do custo do produto final.

Nano Carbonato de Cálcio

Foi utilizado como aditivo de reforço o nanocarbonato de cálcio WINNOFIL® SPT, com tamanho de partícula de 50-100 nm (informado pelo fabricante), cedido pela empresa IMERYS. Esse material possui tratamento superficial com ácido esteárico, importante para melhora da dispersão do NCC na matriz (IMERYS, 2015).

4.2. MÉTODOS

A metodologia deste trabalho está dividida em 4 principais etapas, como mostra o esquema abaixo. As etapas 1, 2 e 3 foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da EESC, em parceria com o Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA) e a EMBRAPA – São Carlos. A etapa 4 foi realizada em parceria com o Departamento de Engenharia de Produção da EESC.

A próxima seção descreve todas as técnicas de caracterização utilizadas nas etapas

1 e 3. As seções que a sucedem descrevem a metodologia das etapas 1, 2, 3 e 4.

4.2.1. Técnicas de caracterização

4.2.1.1. Índice de fluidez (MFI)

O índice de fluidez de um polímero indica a medida da sua taxa de fluxo através de um orifício de dimensões especificadas, sob condições pré determinadas de carga e temperatura. O peso do polímero extrudado em dez minutos é o índice de fluidez desse polímero (CANEVAROLO JR., 2004).

O ensaio para medição do MFI foi realizado no equipamento MI-2 da marca Göttfert, segundo a norma ASTM D1238-13 (ASTM INTERNATIONAL, 2013). As condições de ensaio para o PP foram: temperatura de 230 °C, massa do pistão de 2,16 kg e tempo de corte de 15 s.

4.2.1.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia baseia-se na observação da frequência e da intensidade de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação interage com uma amostra. A análise vibracional de polímeros é uma ferramenta que pode fornecer informações em importantes aspectos estruturais: composição química, estrutura configuracional e conformacional, sendo assim possível identificar grupos funcionais presentes na molécula (CANEVAROLO, 2010).

O acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) é utilizado para se obter espectros infravermelhos de boa qualidade de polímeros em forma de filme, folha plana, chapa plana, líquido ou em solução, sem a necessidade de preparação prévia da amostra. A amostra deve estar em contato físico com a superfície de um cristal. O espectro de referência é obtido com o acessório contendo o cristal limpo, seco e sem amostra (CANEVAROLO JR., 2004).

Foi realizada espectroscopia de absorção no infravermelho com o acessório de refletância total atenuada (ATR) no equipamento Spectrum 100 com Universal ATR Sampling Accessory, software Spectrum versão 10.4.3, todos da marca PelkinElmer. As varreduras foram realizadas numa faixa espectral de comprimento de onda de 4000 a 550

cm⁻¹, e para cada análise foram realizadas 16 varreduras.

4.2.1.3. Densidade

A densidade de sólidos pode ser determinada pelo princípio de Arquimedes que descreve que, todo corpo, parcial ou totalmente submerso em um líquido, fica sujeito a uma força de empuxo E do líquido, de direção vertical, de baixo para cima, com intensidade igual ao peso do líquido deslocado (KENDIG; KENDIG, 2012).

Para a medida de densidade dos corpos de prova foram utilizados balança de precisão, béquer com água e fio metálico. Os corpos de prova foram inicialmente pesados a seco. Após a pesagem, os corpos de prova foram imersos em água, para pesagem de suas massas molhadas (massa do líquido deslocado). As medidas de densidade foram calculadas segundo a equação (1):

$$\rho_{CP} = \rho_L \frac{m_S}{m_L} \quad (1)$$

Onde ρ_{CP} é a densidade do corpo de prova, ρ_L é a densidade da água, m_S é a massa seca do corpo de prova e m_L é a massa molhada, ou massa de líquido deslocado.

Foi realizada apenas uma medida de densidade para cada composição. Logo, não foram obtidos valores de desvio para estas medidas.

4.2.1.4. Ângulo de contato

Permeabilidade é um fenômeno físico universal com importantes efeitos na natureza e na vida das pessoas. O principal índice usado para avaliar a permeabilidade (ou molhabilidade) de uma superfície sólida é o ângulo de contato, que descreve o comportamento de uma gota de líquido em uma superfície sólida (ZHAO; JIANG, 2018). O ângulo de contato é definido como a tangente do perfil da gota no ponto triplo (ponto de contato trifásico), onde a interface líquido-gás encontra a interface sólido-líquido como observado na figura 4. Um ângulo de contato menor que 90° indica que a permeabilidade da superfície com o líquido é favorecida, enquanto que um ângulo de contato maior do que 90° indica que a permeabilidade não é favorecida (ERBIL, 2014).

Figura 4 - Perfil de uma gota de líquido em uma superfície sólida. Ângulo de contato (θ), raio de contato (r_b) e três tensões interfaciais, entre as fases sólida (S), líquida (L) e vapor (V).

Fonte: Adaptado de ERBIL, 2014.

A medição de ângulo de contato foi realizada no equipamento CAM 101 e software CAM 2008 versão 4.04, ambos da marca KSV Instruments. Para deposição da gota sobre a superfície do corpo de prova foi utilizada seringa de 1 ml da marca Hamilton. Para captura das imagens, foi utilizada câmera modelo DMK 21AF04 da marca The Imaging Source. Foram registradas 40 imagens de cada gota, num intervalo de 16 ms. Para cálculo do ângulo de contato médio na superfície de cada amostra, o ensaio foi realizado em pelo menos 2 corpos de prova e foram consideradas 9 das 40 medições, como mostra o exemplo da tabela 1.

Tabela 1 - Exemplo de medida de ângulo de contato de 2 CPs da amostra de PP

Tempo (s)	CP 1 - PP	CP 2 - PP
	Ângulo de contato θ (°)	
0	96,456	97,901
0,08	95,332	97,682
0,16	95,030	96,270
0,24	96,039	94,653
0,32	95,203	94,596
0,40	95,222	95,040
0,48	96,076	95,063
0,56	96,080	94,555
0,62	96,004	94,827

4.2.1.5. Dissolução seletiva

A dissolução seletiva é um processo de separação baseado na solubilidade e é comumente empregada na extração de componentes de uma mistura, adicionando a ela

um solvente no qual o componente que se deseja extrair seja solúvel e os outros componentes da mistura sejam insolúveis. Esta técnica pode ter como objetivo quantificar, separar, aumentar a concentração ou limpeza de materiais para posteriores análises.

No presente trabalho, a dissolução seletiva foi realizada com o objetivo de separar as fibras de juta do polipropileno presentes no resíduo para posteriores caracterizações. Para isso, foi escolhido o tolueno como solvente do polipropileno.

O procedimento experimental do método de dissolução seletiva realizado nas amostras está descrito nos passos a seguir:

1. Secagem da amostra em estufa à 105°C por 12h
2. Acondicionamento em recipiente de vidro em capela com exaustão ligada
3. Adição do solvente tolueno
4. Dissolução com agitação magnética, aquecimento e refluxo à temperatura máxima de 60°C e atmosfera inerte de gás argônio
5. Filtragem do sobrenadante
6. Secagem das fibras de juta restantes em estufa à 105°C por 12h

4.2.1.6. Ensaio de tração

O ensaio mecânico consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Mede-se a variação no comprimento como função da carga aplicada. Com tais informações obtém-se uma curva tensão *versus* deformação do corpo de prova. Entre as principais características mecânicas obtidas com o ensaio de tração estão: módulo de elasticidade, limite de resistência à tração, limite de escoamento e parâmetros relativos à ductilidade (estricção e alongamento) (GARCIA; SPIM; DOS SANTOS, 2012).

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638-10 (ASTM D-638., 2010) na máquina de ensaio universal da marca Instron modelo 5969, utilizando o software para tratamento de dados Bluehill, com velocidade de 5 mm/min até 20 % de deformação e 100 mm/min até a ruptura. Os ensaios foram realizados em duas velocidades diferentes para que fosse possível fraturar todos os corpos de prova dentro do limite de tempo estabelecido pela norma, que é de 30 s a 5 min de ensaio. Foram ensaiados pelo menos 5 corpos de prova de cada amostra.

4.2.1.7. Ensaio de dureza

O ensaio de dureza consiste na aplicação de uma carga na superfície do material utilizando um penetrador padronizado, produzindo uma marca superficial ou impressão. A medida da dureza é dada como função das características da marca de impressão e da carga aplicada em cada tipo de ensaio realizado (GARCIA; SPIM; DOS SANTOS, 2012).

Neste trabalho, foi realizado o ensaio de dureza Shore, comumente empregado em borrachas, elastômeros e plásticos “moles”, como as poliolefinas e de acordo com a norma ATSM D2240. Foi utilizada a escala Shore A. A dureza Shore é medida com um aparato chamado durômetro: o valor da dureza é determinada pela penetração do indentador do durômetro na amostra.

As medidas foram realizadas utilizando um durômetro da marca Shore® Instruments, atualmente pertencente à marca Instron.

4.2.1.8. Degradação acelerada

No ensaio de degradação acelerada os corpos de prova ficam expostos à radiação UV, umidade e calor, simulando a exposição ao ambiente externo natural. Este ensaio acontece em uma câmara que contém lâmpadas UV-A e água constantemente aquecida à determinada temperatura. Este ensaio não possui correlação exata com o que acontece na vida real, por exemplo, não se pode afirmar que um determinado tempo de degradação acelerada representa um determinado tempo de exposição ao intemperismo, pois cada região do globo terrestre tem suas características climáticas. O que se deseja com este ensaio é principalmente avaliar comparativamente o tempo de degradação e estudar o mecanismo de degradação do material.

Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de degradação acelerada de acordo com a norma ASTM G151 (ASTM G151, 2010), à temperatura de 50°C, com exposição à radiação UV-A por um período de 22 h/dia, durante 30 dias, resultando num total de 660 h de exposição à radiação UV-A e 720 h de exposição à umidade e ao calor.

4.2.1.9. Microscopia ótica (MO)

O microscópio ótico (ou fotônico) é constituído de um conjunto de componentes

que podem ser divididos em três grupos: o sistema mecânico, o sistema de iluminação e o sistema de magnificação. A estes três sistemas adiciona-se, na maioria dos casos, um sistema de documentação da imagem. Os componentes óticos possuem as finalidades de iluminar o objeto e formar dele uma imagem aumentada (MANNHEIMER, 2002).

No microscópio ótico é explorada a interação que ocorre entre a luz e os objetos. Na interação da luz com os materiais ocorrem diversos fenômenos, sendo os mais importantes, para a microscopia ótica, a reflexão, a refração, a absorção, a fluorescência e a difração. A reflexão e a refração da luz ocorrem sempre que se verifica a mudança do índice de refração do meio que a luz atravessa. A resolução máxima do microscópio ótico está limitada à cerca de $0,1\ \mu\text{m}$ (CANEVAROLO JR., 2004).

As amostras foram observadas no microscópio ótico AxioScope.A1 com câmera AxioCamICc 5 e as imagens foram analisadas no software AxioVs40x64 V4.9.1.0, todos instrumentos da marca Zeiss.

4.2.1.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Dentre os atributos do MEV, podem-se citar: obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas (contraste topográfico), com grande profundidade de campo e alta resolução; fácil interpretação das imagens, com aparência tridimensional; aquisição de sinal digital, possibilitando processamento dos sinais e manipulação das imagens (MANNHEIMER, 2002).

A imagem gerada no MEV resulta do mapeamento das interações que ocorrem entre elétrons e a superfície da amostra (MANNHEIMER, 2002). A principal vantagem em se utilizar um microscópio eletrônico é a sua resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que podem ser visualizados como dois pontos distintos da imagem. A resolução do MEV é da ordem de $10\ \text{nm}$ (CANEVAROLO JR., 2004).

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em equipamento modelo Inspect F50 da marca FEI, operando a uma voltagem de 3kV. Para realização da microscopia eletrônica, os corpos de prova foram fraturados criogenicamente em nitrogênio líquido e as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro usando o equipamento Balzers Sputter Coater SCD 004 ®.

4.2.1.11. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise térmica é definida como “um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica” (IONASHIRO, 1980; WENDLANDT, 1986; HAINES, 1995).

No caso da TGA, a variação da massa é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A técnica possibilita identificar as alterações que o aquecimento pode provocar na massa da amostra, permitindo obter informações de: temperatura de decomposição; pirólise das substâncias; determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas; e estudos de oxidação térmica degradativa de polímeros (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Foi realizada TGA das amostras para avaliar a estabilidade térmica e a composição dos materiais, utilizando o equipamento Pyris 1 TGA, da marca PelkinElmer. O software utilizado para o tratamento de dados foi o Pyris, do mesmo fabricante. A TGA foi realizada nas seguintes condições de ensaio: faixa de temperatura de 30 °C a 700 °C, vazão de gás nitrogênio de 20 ml/min e taxa de aquecimento de 20 °C/min.

4.2.1.12. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Variações de entalpia provenientes de mudanças químicas ou físicas, promovidas por uma variação controlada de temperatura, constituem a base da técnica de calorimetria exploratória diferencial. Essas medições são obtidas utilizando um material inerte como referência. A propriedade física medida é a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, enquanto ambas são submetidas a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. O fluxo de calor é controlado por meio de termopares, já que a variação de temperatura é proporcional à variação de entalpia (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; CANEVAROLO JR., 2004).

A técnica de DSC pode ser utilizada na determinação das temperaturas de transição em polímeros (transição vítrea, cristalização, fusão) e também de medidas quantitativas, como calor específico e calor de fusão. Entre as aplicações da técnica, podem ser citadas:

identificação de misturas, grau de cristalinidade e detecção da presença de aditivos (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; CANEVAROLO JR., 2004).

Os ensaios de DSC foram realizados em equipamento Perkin-Elmer modelo DSC 8000, em atmosfera inerte com fluxo de gás nitrogênio à vazão de 20 ml/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os seguintes ciclos foram realizados:

1. Aquecimento de 25 °C à 280 °C
2. Isoterma à 280 °C mantida por 1 min
3. Resfriamento de 280 °C à 25 °C
4. Isoterma à 25 °C mantida por 1 min
5. Aquecimento de 25 °C à 280 °C

4.2.2. Etapa 1 – Caracterização das matérias primas

A primeira etapa deste trabalho teve como propósito caracterizar as matérias primas anteriormente descritas. O esquema abaixo mostra quais técnicas foram utilizadas na caracterização de cada uma delas.

4.2.3. Etapa 2 – Fabricação dos compósitos

Após a caracterização de todas as matérias primas (Etapa 1), seguiu-se com a fabricação dos compósitos (Etapa 2). Inicialmente foi feita a moagem do resíduo, seguida de extrusão dos materiais e finalmente a moldagem dos corpos de prova. A sequência de atividades pode ser observada no esquema abaixo e cada uma delas será descrita nos itens subsequentes.

4.2.3.1. Moagem do resíduo

O resíduo da empresa Tapetes São Carlos foi recebido na forma de placas, como mostra a Figura 5a. Esse resíduo foi diminuído em moinho de facas da marca Rone, modelo N 150. Uma imagem do resíduo diminuído pode ser observada na Figura 5b.

Figura 5 – a) Foto do resíduo de PP e fibra de juta recebido da empresa Tapetes São Carlos. b) Foto do resíduo de PP e fibra de juta depois de diminuído em moinho de facas.

Fonte: Própria autora.

4.2.3.2. Extrusão

Os componentes foram misturados em extrusora dupla-rosca co-rotacional MT19TC da marca B&P Process Equipment and Systems, utilizando rosca com diâmetro (D) de 19 mm e razão de comprimento(L)/diâmetro, L/D, de 25.

A configuração da rosca e seus elementos de mistura estão representados na figura 6, seguida da descrição de cada elemento de mistura do perfil da rosca.

Figura 6 - Imagem do perfil de rosca utilizado no processamento dos materiais.

Fonte: Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal De São Carlos.

- 4 elementos de condução de 28,5 mm
- 1 elemento de condução de 19 mm
- 4 elementos de malaxagem à 30°
- 2 elementos de malaxagem à 60°
- 12 elementos de malaxagem à 90°
- 4 elementos de condução de 19 mm
- 8 elementos de malaxagem à 60°
- 4 elementos de condução de 28,5 mm
- 1 elemento de condução de 28,5 mm de passo reduzido.

Escolha das composições a serem processadas por extrusão

Com o intuito de obter melhor dispersão do nanocarbonato de cálcio na matriz polimérica das composições, foi preparado previamente um *masterbatch* com 30 % em massa de nanocarbonato de cálcio e 70 % em massa de polipropileno.

Para que os objetivos deste trabalho fossem atingidos, os materiais foram processados na forma de 8 diferentes composições. A porcentagem de resíduo, quando presente, foi de 50 % em massa. A porcentagem de nanocarbonato de cálcio, quando presente, foi de 10 % em massa e a de compatibilizante, quando presente, foi de 1 % em

massa em relação ao resíduo.

Para melhor organização das amostras, será utilizada a nomenclatura a seguir, onde a letra inicial significa presença do componente no compósito:

PP: polipropileno; **R:** resíduo; **M:** *masterbatch*; **N:** nanocarbonato de cálcio (sem preparação de *masterbatch*); **C:** compatibilizante.

Na tabela 2 estão apresentadas as nomenclaturas adotadas bem como a porcentagem em massa de cada componente nas composições das 8 amostras. Como anteriormente citado, o resíduo possui 40% em massa de fibras de juta, portanto, nas composições com resíduo, a porcentagem de fibras de juta é de 20% em massa.

Tabela 2 - Composições em porcentagem em massa das amostras

Amostra	Polipropileno (%)	Resíduo (%)	Nanocarbonato de cálcio (%)	Compatibilizante (%)
PP	100	-	-	-
PPM	90	-	10	-
PPN	90	-	10	-
PPMC	89	-	10	1
PPR	50	50	-	-
PPRC	49	50	-	1
PPRM	40	50	10	-
PPRMC	39	50	10	1

A escolha de preparo das amostras **PPM** e **PPN** é justificada pelo objetivo de avaliar a eficiência de fabricação do *masterbatch*, pois é esperada uma maior dispersão das partículas de NCC na matriz. A análise da amostra **PPMC** fornecerá informações sobre possíveis interações entre o NCC (com tratamento superficial de ácido esteárico) e o compatibilizante. O anidrido maléico grafitizado com polipropileno é também utilizado como agente compatibilizante entre carbonato de cálcio e polipropileno (KARIAN, 2003), já que possui porções polar (interação com carbonato de cálcio) e apolar (interação com polipropileno).

As amostras **PPR**, **PPRC**, **PPRM** e **PPRMC** poderão evidenciar a eficiência do compatibilizante na interação da interface fibra-matriz e nanocarbonato-matriz, a eficiência do nanocarbonato de cálcio na redução da permeabilidade de água dos compósitos, assim como o efeito do resíduo no desempenho mecânico dos compósitos.

Preparação do *masterbatch*

A sequência de atividades realizadas para a preparação do *masterbatch* está descrita no esquema abaixo.

A secagem do NCC foi realizada à 60°C por conta do ácido esteárico presente em sua superfície, que possui temperatura de fusão de 70 °C.

Preparação dos compósitos

A sequência de atividades realizadas para a preparação dos compósitos, similar à de preparação do *masterbatch*, está descrita no esquema abaixo.

Parâmetros de extrusão

Os parâmetros de extrusão do *masterbatch* e dos compósitos estão descritos na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de extrusão do *masterbatch* e dos compósitos

Extrusão	Rotação (rpm)	T _{alimentação} (°C)	T _{zona 2} (°C)	T _{zona 3} (°C)	T _{zona 4} (°C)	T _{matriz} (°C)	Vazão mássica (kg/h)
<i>Masterbatch</i>	150	160	185	200	220	220	2,5
Compósitos	100	160	180	185	185	190	2,2 (sem resíduo)

No caso do *masterbatch* foi necessária mistura dispersiva para quebra dos aglomerados de nanocarbonato de cálcio que podem potencialmente se formar na matriz polimérica. Isso justifica a escolha do perfil de temperaturas e da rotação superiores aos da extrusão dos compósitos, com objetivo de aumentar a taxa de cisalhamento,

favorecendo assim a dispersão do nanocarbonato de cálcio na matriz.

As condições de processamento dos compósitos foram mais brandas se comparadas às do *masterbatch* para evitar tanto degradação térmica (temperatura e rotação) quanto degradação por cisalhamento (rotação) das fibras de juta.

4.2.3.3. Moldagem por Injeção

Os *pellets* extrudados foram previamente secos em estufa à 100 °C por um período de 24 h. Neste caso, o material com presença de nanocarbonato de cálcio já estava processado, por esse motivo não houve problema em secá-lo à 100 °C, pois a interação entre o ácido esteárico e o polipropileno forma estearatos, que possuem temperatura de fusão acima de 100 °C (SHI; ROSA; LAZZERI, 2010). Os compósitos foram moldados por injeção em injetora Arburg, modelo Allrounder 270 400-100. As condições de processamento encontram-se na tabela 4.

Tabela 4 - Condições de processamento da moldagem por injeção dos corpos de prova

T _{molde} (°C)	Pressão (barr)	T _{bico} (°C)	T _{zona 2} (°C)	T _{zona 3} (°C)	T _{zona 4} (°C)	T _{zona 5} (°C)	Vazão (cm ³ /s)
45-55	1000	180	190	200	210	220	50-70

Foram produzidos corpos de prova de tração, segundo a norma ASTM D638-10 (ASTM D-638., 2010). Os corpos de prova das 8 composições estão apresentados na figura 7.

Figura 7 – Corpos de prova produzidos por moldagem por injeção das composições a) PP, b) PPM, c) PPN, d)PPMC, e) PPR, f)PPRC, g) PPRM, h)PPRMC

4.2.4. Etapa 3 – Caracterização dos compósitos

Após a moldagem por injeção dos corpos de prova, seguiu-se para a etapa de caracterização dos compósitos. Realizaram-se diferentes tipos de avaliações: propriedades mecânicas, permeabilidade, degradação térmica e fotooxidativa, degradações mecânica e térmica das fibras do compósito e, por fim, propriedades morfológicas. No caso da degradação térmica e fotooxidativa, foi avaliada qual a influência do processo de degradação nas propriedades mecânicas (ensaio de tração) e permeabilidade (ângulo de contato). O esquema abaixo mostra um resumo de todas as avaliações e quais técnicas de caracterização foram utilizadas para que cada uma pudesse ser realizada.

4.2.5. Etapa 4 – Avaliação comercial das aplicações dos compósitos

Nas etapas 1, 2 e 3 foram estudados novos compósitos fabricados a partir do reaproveitamento do resíduo industrial da Tapetes São Carlos. Este trabalho tem como diferencial o estudo das aplicações comerciais desses compósitos e a etapa 4 foi realizada para garantir que exista aplicabilidade comercial para estes materiais. Esse estudo foi feito por meio da avaliação de especialistas de diversas áreas. Para que o objetivo fosse alcançado, foi aplicada a metodologia do *Technology Roadmapping* (TRM). Para tal, existem duas estratégias que podem ser utilizadas: pode-se partir de uma necessidade do mercado e adequar o material estudado a ela (*market pull*) ou pode-se partir da tecnologia e definir produtos e mercados que sejam atendidos por ela (*technology push*). Foi escolhida a estratégia *technology push* do método de TRM, já que as tecnologias estudadas nas etapas 1, 2 e 3 devem conduzir a prospecção de novos produtos e mercados.

Foram realizados 3 *workshops*, nesta ordem: Tecnologia, Mercado e Produto. Os participantes, data, local, duração e horas de trabalho de cada um deles encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 - Informações a respeito dos *workshops* de tecnologia, mercado e produto: participantes e seus respectivos cargos, data, duração e horas de trabalho.

	PARTICIPANTES	CARGO	Data	Duração (h)	Horas de trabalho* (h)
WORKSHOP TECNOLOGIA	Janaína Costa, Raphael Cobra, Sávio Aleixo, Paula Sanvezzo, Márcia Branciforti	Facilitadores (Departamentos de Engenharia de Produção e de Materiais da EESC)	13/09/2018	3	27
	Altair Francisco	Supervisor (Tapetes São Carlos)			
	César Beatrice	Pós-doutorando (DEMa – UFSCar)			
	Henrique Finocchio	Sócio-fundador (AFINKO Soluções em Polímeros)			
	Sérgio Machado Filho	Projetos e Desenvolvimento de Produtos (Tecnomotor)			
WORKSHOP MERCADO	Janaína Costa, Raphael Cobra, Sávio Aleixo, Paula Sanvezzo, Márcia Branciforti	Facilitadores (Departamentos de Engenharia de Produção e de Materiais da EESC)	05/01/2018	3	27
	Cristina Nardin Zabotto	Pós-doutoranda (Engenharia De Produção – EESC)			
	Kayque Egg	Graduação (Eng. Materiais) e TCC (Eng. Produção)			
	Guilherme Medeiros	Graduação (Eng. Materiais) e TCC (Eng. Produção)			
	Sérgio Machado Filho	<i>(workshop tecnologia)</i>			
WORKSHOP PRODUTO	Janaína Costa, Raphael Cobra, Paula Sanvezzo, Márcia Branciforti	Facilitadores (Departamentos de Engenharia de Produção e de Materiais da EESC)	11/10/2018	3	33
	César Beatrice	<i>(workshop tecnologia)</i>			
	Gustavo Nascimento	Professor Universitário e doutorando (IAU USP)			
	Henrique Finocchio	<i>(workshop tecnologia)</i>			
	Kayque Egg	<i>(workshop produto)</i>			
	Maiara Rosa (Engenheira Aeronáutica)	Doutoranda (Departamento de Eng. de Produção – EESC)			
	Sérgio Machado Filho	<i>(workshops tecnologia e produto)</i>			
	Vitor Uemura	Mestrando (Eng. de Materiais – EESC)			

*duração × número de pessoas

Para criar uma linguagem mais adequada, que facilite a compreensão ao mesmo tempo de participantes das especialidades técnica, comercial e *design*, foram adotadas algumas mudanças de terminologia, como mostra a tabela 6.

Tabela 6 - Mudança de terminologia da etapa de desenvolvimento para a etapa de gestão

Etapa de desenvolvimento	Etapa de gestão
Matéria prima	Componente
Compósito	Tecnologia

4.2.5.1. Workshop 1 – Tecnologia

Neste *workshop* os participantes interagiram por meio das atividades de 1 a 4 mostradas na tabela 7 com o objetivo de sugerir melhorias nas tecnologias estudadas nas etapas anteriores deste trabalho. O material fornecido aos participantes encontram-se nos apêndices indicados na tabela 7.

Tabela 7 - Descrição das atividades realizadas no *workshop* de tecnologia

ATIVIDADES		MATERIAL DE APOIO
1	<i>Brainstorming</i> para sugestão de novos componentes para novas tecnologias	Apêndice D.1
2	Sugestão de novas tecnologias que tivessem em suas composições os componentes originais e/ou os sugeridos na atividade anterior	Apêndice D.2
3	Sugestão de mudanças nos processos de fabricação originais	Apêndice D.3
4	Classificação das tecnologias sugeridas na atividade 2 de acordo com as seguintes propriedades: módulo, deformação, impermeabilidade, densidade, preço, durabilidade e reciclabilidade	Apêndice D.4

4.2.5.2. Workshop 2 – Mercado

Os objetivos deste *workshop* foram identificar, dimensionar e priorizar os potenciais mercados das tecnologias do primeiro *workshop*, por meio das atividades 5 e 6 mostradas na tabela 8.

Tabela 8 - Descrição das atividades realizadas no *workshop* de mercado

	ATIVIDADES	MATERIAL DE APOIO
5	<i>Brainstorming</i> de potenciais segmentos de mercado para as tecnologias do <i>workshop</i> anterior.	-
6	Ranking de cada segmento de mercado da atividade anterior quanto ao: volume de produção, valor agregado dos produtos, apelo de sustentabilidade	-

4.2.5.3. *Workshop 3 – Produto*

Os objetivos do terceiro *workshop* foram identificar e priorizar produtos que podem ser fabricados com as tecnologias desenvolvidas no primeiro *workshop*. Os participantes interagiram por meio das atividades 7, 8 e 9 descritas na tabela 9.

Tabela 9 - Descrição das atividades realizadas no *workshop* de produto

	ATIVIDADES	MATERIAL DE APOIO
7	<i>Brainstorming</i> de ideias de produtos para os segmentos de mercado selecionados do <i>workshop</i> anterior. Listagem de vantagens e desvantagens para cada família de produtos	-
8	Priorização das ideias: Classificação das famílias de produtos em servitizáveis ou não servitizáveis e com alto ou baixo valor agregado	Apêndice D.5
9	Classificação de cada família de produtos de acordo com o <i>grau de interesse em iniciar um negócio no ramo em questão</i>	Apêndice D.6

4.2.5.4. *Technology roadmap*

Após a realização dos 3 *workshops* foi possível preencher todas as camadas do *technology roadmap*. Um modelo pode ser observado na figura 8.

Figura 8 – Modelo do *roadmap* utilizado na etapa 4. Em amarelo, as tecnologias propostas no *workshop* 1. Em rosa, os mercados selecionados do *workshop* 2. Em azul, os produtos sugeridos no *workshop* 3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do polipropileno reciclado

5.1.1. Determinação do Índice de Fluidez

O resultado da análise de MFI do polipropileno reciclado indicou que a resina possui MFI de 45 g/10min a 230 °C e com 2,16 kg de carga. A alta fluidez do PP e portanto baixa viscosidade, classifica sua utilização principalmente no processo de moldagem por injeção.

5.1.2. Análise térmica (DSC)

O resultado da análise de DSC do polipropileno reciclado utilizado como matriz está apresentado na figura 9. A segunda curva de aquecimento mostra uma endoterma larga com temperatura de fusão em 165°C, típica de polipropileno copolímero.

Figura 9 Segunda curva de aquecimento de DSC do polipropileno utilizado

5.2. Caracterização do resíduo

5.2.1. Dissolução seletiva

Com o objetivo de analisar se houve degradação mecânica das fibras naturais nos processos de extrusão e moldagem por injeção, o resíduo passou por processo de dissolução conforme processo descrito em 4.2.1.5. Desta forma foi possível isolar as fibras naturais do resíduo e, posteriormente, medi-las por microscopia óptica.

5.2.2. Microscopia óptica

Foram realizadas duas medições diferentes: fibras medidas diretamente no resíduo moído, sem dissolução seletiva em tolueno (**FRES**); e fibras isoladas após dissolução (**FDIS**). Nos dois casos, foram medidas aproximadamente 100 fibras naturais. Os resultados das medições estão mostrados na tabela 10.

Tabela 10 – Comprimento e diâmetro médios das fibras sem dissolução seletiva (**FRES**) e após dissolução seletiva (**FDIS**)

Amostra	Comprimento (μm)	Diâmetro (μm)
FRES	1058 ± 607	77 ± 30
FDIS	819 ± 473	61 ± 29

Tanto o comprimento quanto o diâmetro das fibras no resíduo (**FRES**) e das fibras isoladas (**FDIS**) têm valores próximos, considerando seus desvios-padrão. Isso mostra que a dissolução seletiva para isolamento das fibras foi bem sucedida. A figura 10 (a) mostra, como exemplo, a medição de algumas fibras da amostra **FRES**, onde também podem ser observados alguns aglomerados de polipropileno (destacados com um círculo azul). Na figura 10 (b) observa-se a medição de fibras da amostra **FDIS**. Nesta última notam-se somente as fibras naturais isoladas na dissolução seletiva, apesar de ainda haver alguns *fragmentos* de PP pós dissolução.

Figura 10 – Imagem da microscopia ótica e exemplo de medições das dimensões das fibras das amostras (a) FRES e (b) FDIS

5.2.3. Análise térmica

O resultado da análise termogravimétrica da amostra de resíduo está apresentado na figura 11. A primeira perda de massa mostrada na curva TG, entre 30 °C e 100 °C, é referente à evaporação da água, ligada por ligação de hidrogênio aos compostos hidroxilados da fibra natural (celulose, hemicelulose, lignina). A segunda perda de massa na curva TG é referente à degradação da hemicelulose, que tem temperatura de início de 250 °C e temperatura de máxima degradação de 318 °C. A terceira perda de massa na curva TG é referente à degradação da celulose. Sua degradação se inicia em torno de 343 °C e a temperatura de máxima degradação ocorre em 392 °C. A quarta perda de massa da curva TG é referente à degradação do polipropileno. As temperaturas de início e de máxima degradação são 422 °C e 497 °C, respectivamente.

Por fim, observa-se na curva TG uma queda lenta, iniciada em 520 °C e que se estende até 700 °C, temperatura máxima da análise. Essa última perda de massa é associada à lignina, componente estrutural da fibra natural que tem sua degradação muito lenta e é o componente de maior estabilidade térmica (BREBU; VASILE, 2010).

Figura 11 - Curvas TG e DTG do resíduo de PP e fibras de juta

5.3. Caracterização dos compósitos

5.3.1. Avaliação das propriedades mecânicas em tração

O ensaio de tração possibilita tomar conhecimento das propriedades de módulo elástico, tensão de escoamento e deformação na ruptura dos compósitos, entre outras. Será discutida a influência da fibra natural (proveniente do resíduo) e da carga mineral (nanocarbonato de cálcio) em cada uma das propriedades, bem como o desempenho do compatibilizante. A tabela 11 mostra os resultados de tensão de escoamento, módulo elástico e deformação na ruptura médios e respectivos valores de desvio padrão para as 8 composições.

Tabela 11 – Propriedades mecânicas de tração das 8 composições

Amostra	Tensão de Escoamento (σ) [MPa]	Módulo Elástico (E) [MPa]	Deformação na ruptura (ϵ) [%]
PP	25,80 $\pm$ 0,17	1148 $\pm$ 26	434,6 $\pm$ 32,4
PPM	25,79 $\pm$ 0,53	1360 $\pm$ 35	61,0 $\pm$ 4,3
PPN	26,77 $\pm$ 0,08	1335 $\pm$ 50	54,5 $\pm$ 27,1
PPMC	26,45 $\pm$ 0,13	1270 $\pm$ 28	77,0 $\pm$ 29,8
PPR	27,27 $\pm$ 0,22	2702 $\pm$ 63	5,4 $\pm$ 0,3
PPRC	26,60 $\pm$ 0,27	2913 $\pm$ 34	4,0 $\pm$ 0,1
PPRM	25,54 $\pm$ 0,45	3291 $\pm$ 28	3,1 $\pm$ 0,1
PPRMC	26,00 $\pm$ 0,25	3097 $\pm$ 31	2,7 $\pm$ 0,2

No gráfico apresentado na figura 12, podem-se observar as tendências das três propriedades mecânicas nas 8 composições. O módulo elástico e a tensão de escoamento são lidas no eixo à esquerda enquanto a deformação na ruptura pode ser lida no eixo à direita.

Figura 12 – Resultados de módulo elástico, tensão de escoamento e deformação na ruptura das 8 composições.

Analisando os resultados para tensão de escoamento na tabela 11 e na figura 12, nota-se que não houve variação significativa para nenhuma das 8 composições, ou seja, tanto o reforço de fibra natural quanto o de carga mineral não modificaram a capacidade

do material de suportar tensão sem que houvesse deformação plástica. Isso pode ter sido resultado de uma baixa adesão entre a fibra natural e a matriz: a deformação plástica do compósito se iniciou assim que o limite de escoamento da matriz foi atingido. Esta tendência de aumento na tensão de escoamento quando a adesão fibra-matriz é melhorada é observada em estudo que utiliza PP e fibras de madeira na presença e ausência de compatibilizante, onde é observado um aumento de 41% na tensão de escoamento na presença de compatibilizante, em composição com 20% de fibra natural (STARK; ROWLANDS, 2003).

A presença de fibra natural na matriz conferiu um aumento de 135 % no módulo elástico e uma diminuição de 435 % para 5 % na deformação na ruptura, tendência que também é observada em estudo com matrizes de PP ou poli(ácido lático) na presença de 3 diferentes tipos de fibra natural (BAJPAI; SINGH; MADAAN, 2012). O aumento do módulo elástico evidencia que a fibra de juta presente no resíduo atuou como reforço na matriz polimérica, como esperado. As fibras diminuem a capacidade de mobilidade entre as cadeias do polímero da matriz, o que faz com que o material se torne mais rígido (aumento de módulo) e menos ductil (queda da quantidade de deformação suportada até a ruptura). Na análise da compatibilização matriz-fibra natural, comparação entre as amostras PPR e PPRC, observa-se um aumento de 8 % do módulo elástico e nota-se menor desvio. Quanto à deformação na ruptura, esta caiu de 5,4 % para 4 % e também nota-se menor desvio dos valores.

Analisando as composições com presença apenas de carga mineral (PPM e PPN), nota-se que houve aumento de 18 % no módulo elástico e queda de 435 % para 61 % na deformação na ruptura. Este aumento de módulo elástico e diminuição da deformação suportada até a ruptura eram esperados e são justificados pelo aumento das restrições à movimentação da matriz causado pela presença das nanopartículas. As mesmas tendências no comportamento mecânico foram observadas em estudos com PP e NCC (CHAN et al., 2002; LIN et al., 2010).

Por fim, pode-se ainda analisar a influência da fabricação do *masterbatch*, comparando as composições PPM e PPN. Nota-se que não houve variação significativa de módulo elástico. Quanto à deformação na ruptura, observa-se um aumento considerável do desvio dos valores na composição **sem** fabricação de *masterbatch*, o que pode estar relacionado à existência de aglomerados da carga mineral nos corpos de prova, causando

ruptura em diferentes momentos da deformação plástica.

5.3.2. Avaliação da dureza superficial

A figura 13 mostra o resultado do ensaio de dureza Shore A para as 8 composições. Observa-se um aumento de dureza na presença da carga mineral e também na presença do resíduo com fibra natural. Também nota-se que a presença de ambos os reforços (PPRM) conferiu o maior aumento de dureza. Os valores de dureza e seus respectivos desvios padrão encontram-se no apêndice A.1.

Figura 13 – Resultados do ensaio de dureza *Shore A* para as 8 composições.

5.3.3. Avaliação da permeabilidade (ângulo de contato)

Com o objetivo de avaliar a permeabilidade das 8 composições, foram realizadas as medidas de ângulo de contato da água sobre a superfície das amostras. O resultado da análise está apresentada na figura 14.

Figura 14 - Ângulo de contato da água sobre a superfície das 8 composições

Observando os valores de ângulo de contato da água na superfície das 8 amostras,

nota-se que todos eles têm valores acima de 90° , indicando que a permeabilidade de todas as superfícies não é favorável. Este resultado é muito relevante do ponto de vista comercial, já que na grande maioria das aplicações, não é desejável que a superfície do produto em questão absorva água.

A amostra PPR foi a que obteve menor ângulo de contato, como esperado. As fibras naturais são hidrofílicas e também possuem superfície irregular, facilitando a entrada da água pela superfície do material, nos pontos em que a fibra natural está exposta. Já as amostras que contêm NCC (PPM, PPN, PPMC) apresentaram ângulo de contato superior ao do PP puro. Destaca-se o resultado obtido para as amostras PPRM e PPRMC, que contêm fibra natural e NCC: ambas resultaram em ângulos de contato maiores do que PPR, e até maiores do que o PP puro, indicando que o NCC atuou como agente impermeabilizante, como esperado. Os valores de ângulo de contato e seus respectivos desvios padrão encontram-se no apêndice C.1.

5.3.4. Degradação acelerada

5.3.4.1. Alteração das propriedades mecânicas sob tração

O ensaio de degradação acelerada foi realizado como descrito no item 4.2.1.8 e permitiu tomar conhecimento das alterações das propriedades mecânicas dos compósitos depois de submetidos às condições específicas de calor, umidade e radiação UV, que simulam as condições às quais os materiais ficam expostos quando utilizados em ambientes externos, diante de umidade (chuva, por exemplo) e radiação solar.

No gráfico mostrado na figura 15 podem ser observadas as variações das propriedades de tensão de escoamento e de módulo elástico. Os valores das propriedades mecânicas e seus respectivos desvios padrão encontram-se no apêndice B.1. A tensão de escoamento sofreu queda significativa apenas nas composições sem fibra natural (PP, PPM, PPN, PPMC), não apresentando grandes mudanças nas composições com fibra (PPR, PPRC, PPRM, PPRMC). Quanto ao módulo elástico, as composições também não sofreram alterações significativas, sendo que a queda mais expressiva entre as composições sem fibra natural apresentou diminuição de 14% (PPN) enquanto a queda mais expressiva entre as composições com fibra natural foi de 10% (PPRC e PPRM). Ambos os resultados são considerados promissores, já que não é desejada a diminuição das propriedades

mecânicas dos compósitos quando expostos às intempéries.

Figura 15 - Gráfico comparativo das propriedades de Módulo Elástico e Tensão de Escoamento antes e depois do ensaio de degradação acelerada

As variações na deformação suportada até a ruptura podem ser observadas na figura 16. Esta propriedade caiu significativamente para as composições sem fibra natural, como esperado. A maior queda foi de 98% (PP) enquanto a menor foi de 89% (PPN). A deformação suportada até a ruptura nas composições com fibra natural não apresentou queda tão expressiva: a maior queda foi de 12% e, para as composições PPRM e PPRMC, não houve mudanças, se considerados os desvios. Este resultado também é considerado promissor: a diminuição da deformação na ruptura não é desejável, já que reflete em uma queda da tenacidade do material.

Figura 16 – Gráfico comparativo da propriedade de deformação na ruptura antes e depois do ensaio de degradação acelerada

5.3.4.2. Alteração da permeabilidade

Na figura 17 podem-se observar os ângulos de contato das 8 composições pós degradação acelerada, bem como os ângulos das mesmas pré degradação para critério de comparação. Nota-se uma queda expressiva em todas as composições, sendo que a maior queda foi de 50% e a menor de 30%. Para ângulos de contato da água menores de 90°C a permeabilidade da superfície é favorecida (ZHAO; JIANG, 2018), o que fica evidente para todas as composições. Este resultado era esperado, dado que a degradação se inicia na superfície dos corpos de prova, principalmente por processos oxidativos, fazendo com que esta superfície fique porosa e favoreça, desta foma, a entrada de água. O ângulo de contato das composições com fibra natural pós degradação foi, também como esperado, em média menor, já que estas possuem hemicelulose e celulose, estruturas que se degradam termicamente, e lignina, que se degrada sob radiação UV. Os valores de ângulo de contato e seus respectivos desvios padrão encontram-se no apêndice A.

Figura 17 - Gráfico comparativo da medida de ângulo de contato antes e depois do ensaio de degradação acelerada

5.3.5. Medida de densidade

A tabela 12 mostra o resultado das medidas de densidade realizadas nos corpos de prova das 8 composições. Em razão da elevada densidade do NCC ($2,71 \text{ g/cm}^3$), observa-se um aumento de densidade quando há presença deste componente na composição. Já a adição de resíduo à matriz de PP confere diminuição de densidade, o que é altamente desejável em inúmeras aplicações comerciais.

Tabela 12 - Valores de densidade para as 8 composições

Amostra	Densidade (g/cm^3)
PP	0,95
PPM	1,03
PPN	1,04
PPMC	1,02
PPR	0,91
PPRC	0,96
PPRM	1,15
PPRMC	1,12

5.3.6. Avaliação da degradação mecânica das fibras dos compósitos

Foi realizada dissolução seletiva (como descrito no item 4.2.1.5) em um corpo de prova da amostra **PPR** para avaliar se houve degradação mecânica das fibras durante o processamento. Após a dissolução seletiva, as fibras isoladas foram medidas por microscopia óptica (como descrito no item 4.2.1.9) e suas dimensões comparadas com as fibras do resíduo isoladas e medidas anteriormente à extrusão (como descrito nos itens 5.2.1 e 5.2.2). O resultado pode ser observado na tabela 13, sendo **FRES** as fibras isoladas e medidas anteriormente à extrusão e **FCP** as fibras isoladas do corpo de prova, posteriormente aos processos de extrusão e moldagem por injeção. Nos dois casos, foram medidas cerca de 100 fibras.

Tabela 13 – Comprimento e diâmetro médios das fibras de juta pré (FRES) e pós-processamento (FCP)

Amostra	Comprimento (μm)	Diâmetro (μm)
FRES	1058 $\pm$ 607	77 $\pm$ 30
FCP	1236 $\pm$ 801	84 $\pm$ 42

O resultado mostra que não houve degradação mecânica significativa das fibras, já que as dimensões pré e pós processamento têm a mesma ordem de grandeza, considerando os desvios. Isso evidencia que foram utilizados parâmetros corretos de processamento, sobretudo na extrusão, por ser a etapa em que utilizam-se os parâmetros mais agressivos, a fim de proporcionar melhor mistura (rotação da rosca e elementos de mistura).

5.3.7. Avaliação da degradação térmica das fibras dos compósitos

Para avaliar se houve degradação térmica das fibras de juta durante as duas etapas de processamento (extrusão e injeção), foram realizados dois ensaios de FTIR, mostrados na figura 18. A curva vermelha é o espectro FTIR da fibra isolada do resíduo (FRES), enquanto a curva preta é o espectro FTIR da fibra isolada do corpo de prova.

As duas curvas possuem picos de absorção semelhantes em termos de largura e comprimentos de onda, estando dentro do desvio padrão da medida ($\pm 4\text{cm}^{-1}$). Este resultado demonstra que não houve degradação térmica das fibras durante o processamento. Isso evidencia que foram utilizados perfis de temperatura corretos

durante a extrusão e a moldagem por injeção, caso contrário, um perfil de temperaturas inadequado, unido ao tempo de residência de cada processamento, resultaria em degradação térmica das fibras. Se isso ocorresse, como dito na seção 3.5, seria possível observar um pico de absorção referente à carbonila (C=O) na região de 1740-1700 cm^{-1} .

Figura 18 – Espectros de FTIR da fibra de juta pré (FRES) e pós (FCP) processamento

5.3.8. Análise morfológica (MEV)

Foram conduzidas análises de microscopia eletrônica de varredura nas superfícies das amostras fraturadas criogenicamente, conforme condições descritas em 4.2.1.10. Na figura 19 pode ser observada a superfície da amostra PPR (composição: PP e resíduo). Nota-se, primeiramente, a morfologia estrutural do compósito: fibras de juta, indicadas pelas setas amarelas, dispersas aleatoriamente na matriz de PP. Observam-se também outras fibras (indicadas pelas setas vermelhas), com superfície lisa e seção transversal circular, bastante distintas das fibras naturais. Essas seriam fibras sintéticas presentes no resíduo, com temperatura de fusão acima da máxima temperatura de processamento (220°C), já que não se fundiram juntamente como PP. A investigação de qual a natureza desta fibra será apresentada na seção seguinte. Por fim, notam-se alguns vazios, destacados com um círculo azul, consequência do mecanismo de *pull-out*, em que ocorre arrancamento das fibras. Este mecanismo é ocasionado principalmente pela fraca adesão

entre a fibra e a matriz.

Figura 19 - Micrografia MEV da composição PPR

A figura 20 (a) mostra a superfície da amostra PPRC, em que há presença de compatibilizante. Apesar disso, observam-se igualmente os vazios característicos de *pull-out*, o que indica uma baixa compatibilização entre as superfícies da fibra e da matriz. A investigação do possível mau funcionamento do compatibilizante foi descrita em seção subsequente.

Na figura 20 (b) pode-se observar com maior detalhamento a morfologia dos dois tipos de fibra (natural e sintética). A natural, com morfologias de superfície e interior rugosa e irregular e a sintética com morfologia cilíndrica e regular.

Figura 20 – Micrografias MEV da composição PPRC

A figura 21 traz imagens das amostras PPN (a), na qual a incorporação do nanocarbonato na composição foi feita **sem** a fabricação de *masterbatch*, e PPM (b), na qual a incorporação do nanocarbonato foi realizada **com** fabricação de *masterbatch*. Esperava-se uma melhor dispersão das partículas de nanocarbonato na composição PPM, pelos motivos já mencionados na metodologia. No entanto, a dispersão dessas partículas na composição PPN se mostrou também eficaz, demonstrando que pode-se adionar nanocarbonato juntamente com os outros componentes, diminuindo dessa forma uma etapa de processamento, o que é muito benéfico já que era um dos objetivos do trabalho.

Figura 21 – Micrografias MEV das composições (a) PPN (b) PPM

5.3.9. Investigação da natureza da fibra sintética presente no resíduo

Como já dito, foi detectada a presença de fibras sintéticas nas amostras que continham resíduo em sua composição. Para a investigação de qual a natureza dessas fibras foi, primeiramente, realizada uma análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) de uma amostra de resíduo. A figura 22 apresenta a curva DSC do primeiro aquecimento. Esta curva mostra 2 picos endotérmicos, o primeiro com temperatura máxima à 165°C, referente à fusão do PP, e o segundo com máxima em 242-249°C, referente à fusão da fibra sintética de natureza desconhecida. Diante desta temperatura de fusão, duas principais possibilidades foram consideradas: fibras de poliamida ou poliéster (BUNSELL, 2001).

Figura 22 – Primeira curva de aquecimento de DSC da amostra de resíduo

Com o objetivo de identificar qual é a natureza da fibra sintética, foi também realizado o ensaio de FTIR em uma amostra do resíduo, cujo resultado encontra-se na figura 23. Nesta curva analisaram-se as bandas de absorção características dos dois possíveis materiais (poliamida e poliéster). As bandas de absorção de ligações N-H presentes em amidas, estiramento característico de C=O em amida I e do grupamento -NH-CO- em amida II são, respectivamente, de 3302, 1634 e 1541 cm⁻¹, como mostrado em vermelho na figura 23 (DOMINGOS et al., 2012). Já as bandas de absorção de ligações

C=O e estiramentos C-H presentes em poliésteres são de 1730, 2960 e 2860 cm^{-1} , como mostrado em azul na figura 23 (HOLLAND; HAY, 2002). Na curva de FTIR do resíduo não há absorção significativa em nenhuma região relativa às poliamidas, enquanto há um pico característico de carbonila (C=O) em 1730 cm^{-1} e estiramentos C-H alifáticos de poliéster como mostrado na figura 23. Diante disto, pode-se concluir que o material da fibra sintética é da família dos poliésteres. Além disso, como já dito anteriormente, as pesquisadoras obtiveram informações da indústria sobre possíveis pequenas variações na composição do resíduo, onde componentes como o poliéster poderiam aparecer em baixos teores.

Figura 23 – Espectro de FTIR da amostra de resíduo com destaque para o pico de absorção em 1714 cm^{-1}

5.3.10. Investigação da fraca compatibilização

Após as análises dos resultados das propriedades mecânicas e morfológicas dos compósitos, foi necessário realizar uma investigação das possíveis causas para a não compatibilização na interface fibra-matriz. Com essa finalidade, analisou-se a possível degradação do compatibilizante, o que poderia ter causado a queda do seu desempenho.

O principal processo degradativo do anidrido maleico presente no

compatibilizante, quando exposto ao ar, se dá por formação de ácido maléico (HUANG et al., 2008). Diante disso, foi realizado o FTIR do compatibilizante utilizado para investigar se realmente houve degradação. Para tal, foram observadas as bandas de absorção do grupo funcional carbonila (C=O), presente tanto no anidrido maleico quanto no ácido maleico. As estruturas químicas de ambos os compostos estão apresentadas na figura 24.

Figura 24 - a) Estrutura química do anidrido maleico. Carbonila presente no anidrido destacada em vermelho. b) Estrutura química do ácido maleico. Carbonila presente no ácido destacada em azul.

A figura 25 mostra a curva do ensaio de FTIR realizado no compatibilizante. A banda de absorção da carbonila presente em anidridos é de $1820-1760\text{ cm}^{-1}$, enquanto a banda de absorção da carbonila presente em ácidos é de $1760-1710\text{ cm}^{-1}$. Observando o espectro infravermelho do compatibilizante, observa-se um pico de baixíssima intensidade dentro da banda de absorção de anidridos (1785 cm^{-1} , destacado em vermelho na figura 25) e picos de média intensidade dentro da banda de absorção de ácidos (1740 ; 1705 cm^{-1} , destacados em azul na figura 25). Isso revela que possivelmente grande parte do anidrido maleico presente no compatibilizante foi degradado, se transformando em ácido maléico, o que ocasionou grande queda no desempenho do produto. Esta hipótese foi reforçada pelo fabricante.

Figura 25 – Espectro de FTIR do compatibilizante

5.4. Avaliação comercial das aplicações dos compósitos

Aplicou-se o método de TRM com o objetivo de prospectar aplicações comerciais dos compósitos estudados nas etapas anteriores (1, 2 e 3). É importante ressaltar que os resultados e conclusões às quais os especialistas chegaram têm caráter de *potencial*. Apesar de as potenciais *tecnologias*, *produtos* e *mercados* não terem sido de fato testados (como foram, por exemplo, as tecnologias estudadas nas etapas anteriores), este estudo prévio é muito importante para evitar retrabalhos bem como trazer novas possibilidades.

5.4.1. Workshop 1 – Tecnologia

O objetivo do *workshop* foi atingido por meio da realização das atividades propostas. Como resultado da atividade 1, a tabela 14 mostra os novos componentes sugeridos para a matriz, carga e compatibilizante.

Tabela 14 - Resultado do *brainstorming* para sugestão de componentes para matriz, carga e compatibilizante

Matriz	Carga	Compatibilizante
Polietileno (PE)	Fibra de carbono	PP grafitado com ácido acrílico
Polietileno de baixa fusão	Fibra de vidro	(AA-PP)
Polipropileno copolímero		Metacrilato de metila grafitado
Poliamida (PA)	Borrachas (EPM, EPDM)	com anidrido maleico (MA-MMA)
Poliésteres		
Policaprolactona (PCL)	Acrilonitrila butadieno estireno	PP/PE grafitado com anidrido
Poliácido láctico (PLA)	(ABS)	maleico(MA-PP/MA-PE)

Com os novos componentes propostos, durante a atividade 2 os participantes discutiram quais seriam as suas combinações mais promissoras. Os resultados são as potenciais novas tecnologias, mostradas na tabela 15. As tecnologias T1, T2, T3 e T4 são as já estudadas nas etapas anteriores deste trabalho, enquanto as tecnologias T5, T6, T7, T8 e T9 são as sugeridas pelos participantes durante o *workshop*. Todas as tecnologias (T1 a T9) levam o resíduo da empresa Tapetes São Carlos em suas composições.

Tabela 15 – Resultado do *brainstorming* para sugestão de novas composições (Tecnologias originais T1-4 e novas tecnologias sugeridas T5-9).

Tecnologia	Matriz	Cargas		Compatibilizante
T1	PP reciclado	Resíduo	(-)	(-)
T2	PP reciclado	Resíduo	(-)	MA-PP
T3	PP reciclado	Resíduo	Nanocarbonato de cálcio	(-)
T4	PP reciclado	Resíduo	Nanocarbonato de cálcio	MA-PP
T5	PA	Resíduo	Fibra de carbono	(-)
T6	PA	Resíduo	Nanocarbonato de cálcio	(-)
T7	PA	Resíduo	ABS	MA-MMA
T8	PE	Resíduo	Fibra de vidro	MA-PE
T9	PP copolímero	Resíduo	Nanocarbonato de cálcio	MA-PP

Após a discussão a respeito de componentes e combinações, os participantes tomaram conhecimento dos processos de fabricação utilizados nas etapas anteriores e debateram possíveis mudanças nesses processos em cumprimento a atividade 3. Os resultados da atividade 3, bem como os processos originais, estão mostrados na tabela 16. A respeito do processamento do material, os participantes destacaram que a utilização de uma extrusora mono-rosca seria mais acessível, já que a nível industrial, no Brasil, extrusoras dupla-rosca modulares não são amplamente utilizadas. A troca também

resultaria em significativa redução de investimento em maquinário já que extrusoras dupla-rosca têm elevado custo (aquisição, operacional e manutenção). Já sobre a fabricação do produto final, esta dependerá principalmente de qual produto é fabricado.

Tabela 16 – Processamentos e conformações originais e sugeridos durante o *workshop*

	Processamento do material	Conformação do produto final
Utilizados nas etapas anteriores	Extrusora dupla-rosca modular co-rotacional	Injeção
Sugeridos na atividade	Extrusora mono-rosca	Prensagem Roto-moldagem Laminação Termo-moldagem

Durante as etapas anteriores deste trabalho, as tecnologias T1, T2, T3, e T4 foram analisadas quanto a diversas propriedades, dentre elas: **módulo**, **deformação**, **impermeabilidade** e **densidade**. Nesta etapa, essas tecnologias foram também classificadas quanto ao **preço**, **durabilidade** e **reciclabilidade**. O resultado da última atividade do *workshop* (atividade 4) pode ser observado na figura 26 e mostra um quadro onde todas as tecnologias foram classificadas quanto a cada uma das 7 propriedades, tomando-se sempre o PP puro como referência.

Figura 26 –Classificação das tecnologias quanto às propriedades: módulo, deformação, impermeabilidade, densidade, preço, durabilidade e reciclabilidade. PP puro utilizado como referência.

É possível observar que a tecnologia T1, que possui apenas PP e resíduo em sua composição, é a mais equilibrada se considerados todos os 7 critérios avaliados. Já a tecnologia T5, que possui fibra de carbono, tem módulo e durabilidade muito acima da média, porém, com custo elevado e baixa reciclabilidade.

Após a realização de todas as atividades os participantes concluíram que as tecnologias já estudadas têm um ótimo potencial desempenho se comparadas às resultantes do *workshop*. Isso demonstra que os materiais estudados nas etapas anteriores têm grande potencial de aplicação sem que mudanças de composição ou processamento sejam implementadas. Além disso, os participantes aprovaram a primeira fase do método do TRM e demonstraram muito interesse em participar dos próximos *workshops*. O participante Henrique Finocchio, sócio-fundador da AFINKO, especialista em materiais poliméricos, demonstrou interesse inclusive em implementar o método em sua empresa.

5.4.2. *Workshop 2 – Mercado*

Como primeiro resultado do *workshop*, na atividade 5, obteve-se, a partir do *brainstorming* dos participantes, uma listagem de 13 segmentos de mercado para as tecnologias estudadas:

1. Construção Civil
2. Automobilístico
3. Naval
4. Aplicações Acústicas
5. Utensílios Domésticos
6. Esportes
7. Moda
8. Móveis
9. Embalagens *Premium*
10. Logística
11. Instrumentos musicais
12. Aeronáutica
13. Eletro-eletrônico

Na atividade 6 subsequente, cada um dos 13 segmentos de mercado foi ranqueado segundo 3 critérios diferentes: **volume de produção** (representa o tamanho do mercado), **valor agregado** de seus produtos e seu **apelo de sustentabilidade**. Uma fotografia do quadro final preenchido durante o *workshop* pode ser observada na figura 27.

Figura 27 – Resultado da atividade 6: Ranqueamento dos segmentos de mercado segundo critérios de volume de produção, valor agregado e apelo de sustentabilidade.

Os resultados da atividade anterior foram sumarizados e estão apresentados na tabela 17 para melhor interpretação. Com os 3 *rankings*, foi possível gerar um gráfico de bolhas (*eixo x*: valor agregado; *eixo y*: apelo de sustentabilidade; *tamanho da bolha*: volume de produção) o qual é apresentado na figura 28. Os sinais de (-) e (+) indicam o sentido de crescimento de cada um dos critérios. Por exemplo, o segmento de mercado 12 possui o maior valor agregado enquanto o 5, o menor valor agregado.

Observando o gráfico de bolhas apresentado na figura 28, segundo os critérios de apelo de sustentabilidade e valor agregado, os mercados de Esportes (5) e Moda (6) são os mais bem avaliados. Os mercados de Móveis (7) e Construção Civil (1), apesar de não apresentarem tão alto valor agregado quanto Aeronáutica (11) e Instrumentos Musicais (10), foram selecionados e unidos em um único segmento de mercado chamado de Civil, já que seu apelo de sustentabilidade é relativamente alto e o valor agregado pode ser aumentado se fabricados produtos com *design*, o que também melhora o critério de **volume de produção**, já que diminui a quantidade de produtos produzidos.

Sendo assim, os segmentos de mercado selecionados para o *workshop* subsequente foram: Moda, Esportes, Civil e Segmento Livre. A opção pelo último segmento foi feita com o objetivo de não limitar a imaginação e criatividade dos participantes do próximo *workshop*, abrindo possibilidade para novos possíveis produtos.

5.4.3. *Workshop 3 – Produto*

Os quatro segmentos de mercado selecionados do *workshop* anterior foram: Civil, Esportes, Moda e Segmento Livre. Na figura 29 é possível observar o resultado da atividade 7, que consistiu em *brainstorming* de ideias de produtos para os segmentos de mercado selecionados do *workshop* anterior e listagem de vantagens e desvantagens para cada família de produtos.

Figura 29 – Resultado da atividade 7: ideias de produtos para os segmentos de mercado selecionados; agrupamento dos produtos em famílias e lista de vantagens e desvantagens para cada família de produtos.

Ainda durante a atividade 7, os produtos foram agrupados em famílias (representadas na imagem pelos *post-its* azuis, roxos, verdes e amarelos). Foram inicialmente geradas 33 famílias de produtos, porém 4 delas foram reagrupadas por conta da similaridade com alguma outra família. As 29 famílias de produtos encontram-se na tabela 18.

Tabela 18 – Resultado da atividade 8: 29 famílias de produtos

Famílias de produtos
Acessórios para bicicleta
Armas de esporte
Bagageiro de carro
Brindes
Brinquedos
Bulmerang com <i>design</i>
Cabos e tacos
Carcaças e <i>cases</i> de eletrônicos
Filamento de impressora 3D
Forros e telhados
Hastes
Jardim e vasos
Joelheiras e capacetes
Malas com <i>design</i>
Material de escritório
Miudezas – Moda
Mobiliário Urbano
Objetos de decoração
Óculos
Paredes para eventos
Pisos e <i>decks</i> com <i>design</i>
Placas de revestimento de parede
Portas e fechaduras
Relógios
Revestimento aeronáutico
<i>Shape</i> de <i>skate</i>
Suportes para escalada
Tubos e condutores
Utensílios domésticos e embalagens com <i>design</i>

A atividade 8 compreendeu a discussão sobre o potencial de **servitização** e **valor agregado** de cada uma das 29 famílias de produtos. Em seguida, durante a atividade 9, os participantes classificaram individualmente cada família quanto ao próprio *grau de interesse em iniciar um negócio no ramo em questão*. Eles deveriam colocar o indicador verde nas famílias que considerassem bons negócios, indicador amarelo nas que não saberiam opinar e vermelho nas famílias que considerassem um mau negócio. Os resultados de ambas as atividades encontram-se na figura 30.

Figura 30 – Resultados das atividades 8 e 9: potencial de servitização e valor agregado de cada família de produtos e grau de interesse em iniciar um negócio no ramo em questão.

Para a avaliação comercial, priorizaram-se as famílias de produto de acordo com alguns critérios:

Critério 1: Exclusão das classificadas como **não** servitizáveis e de **baixo** valor agregado;

Critério 2: Observação do *grau de interesse em iniciar um negócio no ramo em questão*: exclusão das famílias em que o número de classificações **negativas** para este critério ultrapassou o número de classificações **positivas**;

Critério 3: Observação caso a caso.

Observação caso a caso: a família “material de escritório”, apesar de apresentar uma classificação positiva a mais, possui baixo valor agregado e por isso optou-se por excluí-la da lista. A família “objetos de decoração” é semelhante à “utensílios domésticos e embalagens com *design*” e por este motivo também foi excluída da listagem.

As tabelas 19 e 20 mostram as priorizações das famílias de produtos segundo critério 1 e critérios 2 e 3 (juntos), respectivamente. Nessas tabelas são destacados em cinza as famílias de produtos que foram excluídas com a aplicação dos respectivos critérios.

Tabela 19 - Priorização das famílias de produtos – Critério 1.

Famílias de Produtos	Valor agregado	Servitização
Mobiliário urbano	1	1
Utensílios domésticos e embalagens com <i>design</i>	1	1
Brinquedos	1	1
Malas com <i>design</i>	1	1
Bagageiro de carro	1	1
Shape de skate	1	1
Placas de revestimento de parede	1	1
Pisos e decks com <i>design</i>	1	1
Armas de esporte	1	1
Acessórios para bicicleta	1	-1
Óculos	1	-1
Jardim e vasos	1	-1
Relógio	1	-1
Objetos de decoração	1	-1
Bulmerang com <i>design</i>	1	-1
Joelheiras e Capacetes	1	-1
Revestimento aeronáutico	1	-1
Material de escritório	-1	1
Paredes para eventos	-1	1
Forros e telhados	-1	-1
Brindes	-1	-1
Tubos e condutores	-1	-1
Hastes	-1	-1
Carcasas e cases de eletrônicos	-1	-1
Suporte para escada	-1	-1
Portas e fechaduras	-1	-1
Filamento de impressora 3D	-1	-1
Cabos e tacos	-1	-1
Miudezas – Moda	-1	-1

Tabela 20 – Priorização das famílias de produtos – Critérios 2 e 3.

Famílias de produtos	Positivo	Negativo
Mobiliário urbano	4	0
Acessórios para bicicleta	4	0
Brinquedos	3	0
Malas com <i>design</i>	3	0
Utensílios domésticos e embalagens com <i>design</i>	4	1
Óculos	3	1
Bagageiro de carro	2	1
Shape de skate	2	1
Jardim e vasos	2	1
Relógio	2	1
Placas de revestimento de parede	1	1
Objetos de decoração	1	1
Material de escritório	3	2
Bulmerang c/ <i>design</i>	1	2
Joelheiras e Capacetes	1	3
Pisos e decks c/ <i>design</i>	0	3
Revestimento aeronáutico	0	3
Paredes para eventos	1	4
Armas de esporte	0	4

As priorizações resultaram nas 11 famílias de produtos listadas na tabela 21. Estas são as consideradas mais promissoras do ponto de vista mercadológico, e foram utilizadas na montagem do *technology roadmap*, apresentado a seguir. É importante destacar que a tabela 21 também mostra o *grau de interesse* por parte dos especialistas de iniciar um negócio no ramo em questão (sendo que os valores correspondem a quantidade de pessoas que votaram positivamente ou negativamente para esse critério). As avaliações *valor agregado* e *servitização* julgadas pelo grupo de participantes como positiva ou negativa também são apresentadas na tabela 21. As cores, na tabela, vão do verde (bom) ao vermelho (ruim), passando por verde claro, amarelo e laranja (intermediários).

Tabela 21 - Famílias de produtos resultantes das priorizações: grau de interesse em iniciar um negócio no ramo em questão, valor agregado e servitização

Famílias de Produtos	Grau de interesse		Valor agregado	Servitização
	Positivo	Negativo		
Mobiliário urbano	4	0	1	1
Acessórios para bicicleta	4	0	1	-1
Brinquedos	3	0	1	1
Malas com <i>design</i>	3	0	1	1
Utensílios domésticos e embalagens com <i>design</i>	4	1	1	1
Óculos	3	1	1	-1
Bagageiro de carro	2	1	1	1
Shape de skate	2	1	1	1
Jardim e vasos	2	1	1	-1
Relógio	2	1	1	-1
Placas de revestimento de parede	1	1	1	1

O empresário Henrique Finocchio, que já fabricou produtos com material

semelhante ao estudado, demonstrou interesse no resultado da aplicação do método do *T-Plan*. O arquiteto Gustavo Nascimento destacou o grande potencial de peças que possam ser produzidas com *design* diferenciado, agregando, dessa forma, valor ao produto final. Algumas famílias de produtos mostraram grande potencial de servitização, como é o caso das malas e, durante as discussões, também despertaram o interesse em iniciar um negócio na maioria dos participantes.

5.4.4. Technology roadmap

Após a realização dos 3 *workshops* e análise dos resultados de cada uma das atividades, foi elaborado o *technology roadmap*, que pode ser observado na figura 31, para sintetizar todas as informações e conhecimentos que foram discutidos nas três seções anteriores.

Figura 31 – *Technology Roadmap* resultante da aplicação do método

É importante ressaltar que, para a tomada de decisão de qual tecnologia seria utilizada para fabricação de cada família de produto, foram utilizadas informações de propriedades das tecnologias (atividade 4 – *workshop* 1) e vantagens e desvantagens de cada uma das famílias (informações discutidas durante o *workshop* 3). A cronologia foi

realizada de acordo com o grau de complexidade das tecnologias: as menos complexas (considerando tanto a composição quanto o número de componentes) foram posicionadas no início (curto prazo), já que estas demandam menos recursos para serem processadas.

No *roadmap* podem ser observadas as tecnologias na camada inferior, os produtos na camada central e os mercados na camada superior. As tecnologias T1 e T2 são semelhantes e têm o mesmo potencial de aplicabilidade, assim como as tecnologias T3, T4 e T9 e, por esse motivo, foram agrupadas.

Durante o *workshop* de tecnologia não foram sugeridos aditivos específicos para os materiais porém, a partir da observação dos mercados e famílias de produtos, podem ser propostas algumas propriedades relevantes para dadas aplicações, tais como: retardante de chamas, estabilizantes anti-UV, agentes anti-estáticos, entre outros.

6. CONCLUSÕES

O grande objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e avaliação das propriedades de um material compósito fabricado a partir de um resíduo industrial à base de fibras de juta e polipropileno utilizado como reforço mecânico em matriz. Este objetivo foi atingido com sucesso, visto que o reaproveitamento foi viabilizado e as propriedades foram avaliadas com êxito.

Quanto aos objetivos específicos, pode-se concluir que:

O processamento dos materiais foi satisfatório: a extrusão e a moldagem por injeção foram realizadas com sucesso. A escolha dos parâmetros de processamento bem como os elementos de mistura utilizados (extrusão) resultaram em um material com boa mistura distributiva e dispersiva dos componentes e os materiais não sofreram degradação térmica ou mecânica significativa.

A escolha tanto dos parâmetros de processamento quanto do carbonato de cálcio com tamanho de partícula nanométrico resultou em processamento de aproximadamente 50% em massa de resíduo na composição final do material. Este é um resultado positivo do ponto de vista sustentável e também econômico, visto que resulta em uma redução de custos de 50% do material final.

Diante dos resultados mostrados principalmente nas imagens de MEV, pode-se concluir que a compatibilização entre fibra e matriz não foi eficaz. Este resultado pode ser considerado negativo se consideradas aplicações do material onde há grandes solicitações mecânicas. Porém, como evidenciado nos ensaios, houve aumento significativo das propriedades mecânicas das composições sem compatibilizante e estas podem ser seguramente utilizadas em produtos em que a solicitação não é tão significativa (este fato foi discutido e validado na etapa 4, no *workshop* de tecnologia, pelos especialistas em materiais). Este é um resultado considerado positivo do ponto de vista econômico, já que o compatibilizante é o componente mais caro do material (aproximadamente R\$40/ kg, contra R\$4/ kg de PP e R\$4,5/ kg de nanocarbonato de cálcio).

Pode-se concluir que a utilização do nanocarbonato de cálcio foi eficiente. Como proposto, conseguiu-se maximizar a quantidade de resíduo (com utilização de partículas nanométricas) e as propriedades mecânicas e de impermeabilidade tiveram melhoras significativas.

O compósito (com presença de resíduo) que apresentou melhores propriedades mecânicas sob tração, dureza superficial e permeabilidade mais baixa foi o **PPRM**. Este resultado era esperado para a composição **PPRMC** porém, como já dito, o compatibilizante não atuou eficazmente. Sob degradação, o compósito **PPRM** também teve o melhor desempenho médio dentre as composições com resíduo.

O método do TRM permitiu prospectar mercados e identificar famílias de produtos à partir dos dados de caracterização dos materiais estudados e apoio de especialistas com experiência multidisciplinar. Os materiais apresentaram propriedades, composições e possibilidades de processamento que se adequam a diversos produtos e mercados, demonstrando seu grande potencial comercial.

Por fim, a realização desta última etapa foi muito enriquecedora do ponto de vista acadêmico, dando ao trabalho um caráter interdisciplinar ao somar a avaliação das aplicações comerciais do material estudado, um resultado considerado de extrema importância pelas pesquisadoras.

7. REFERÊNCIAS

ACHILIAS, D. S. et al. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 3, p. 536–542, 2007.

AL-OQLA, F. M.; SAPUAN, S. M. Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 66, p. 347–354, 2014.

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. **Waste Management**, v. 29, n. 10, p. 2625–2643, 2009.

ALBINANTE, S. R.; PACHECO, É. B. A. V.; VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013.

ASTM D-1238. Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion. **ASTM International**, 2013.

ASTM D-2240. Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness. **ASTM International**, 2007.

ASTM D-638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. **ASTM International**, 2010.

ASTM G-151. Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources. **ASTM International**, 2010.

BAJPAI, P. K.; SINGH, I.; MADAAN, J. Comparative studies of mechanical and morphological properties of polylactic acid and polypropylene based natural fiber composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 31, n. 24, p. 1712–1724, 2012.

BEG, M. D. H.; PICKERING, K. L. Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1939–1946, 2008.

BRAX, S. A.; VISINTIN, F. Meta-model of servitization: The integrative profiling approach. **Industrial Marketing Management**, v. 60, p. 17-32, 2017.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

BUNSELL, A. R. Fibers with High Modulus. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, p. 3151–3157, 2001.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010.

CHAN, C.-M. et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Polymer**, v. 43, n. 10, p. 2981–2992, 2002.

DOMINGOS, E. et al. Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA-11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR). **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 37–41, 2012.

ERBIL, H. Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review. **Surface Science Reports**, v. 69, n. 4, p. 325–365, 2014.

GAO, H. et al. Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood-plastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 1, p. 150–157, 2012.

GARCIA, A.; SPIM, J.; DOS SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. 2. ed. Rio de Janeiro: gen LTC, 2012.

GEISSDOERFER, M. et al. The Circular Economy – A new sustainability paradigm? **Journal of Cleaner Production**, v. 143, p. 757–768, 2017.

GODARA, A. et al. Influence of additives on the global mechanical behavior and the microscopic strain localization in wood reinforced polypropylene composites during tensile deformation investigated using digital image correlation. **Composites Science**

and Technology, v. 69, n. 2, p. 139–146, 2009.

HARRIS, B. **Engineering Composite materials**. 1. ed. London: The Institute of Materials, 1999.

HOLBERY, J.; HOUSTON, D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. **JOM**, v. 58, n. 11, p. 80–86, 2006.

HOLLAND, B. .; HAY, J. . The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 43, n. 6, p. 1835–1847, 2002.

HUANG, J. et al. Unusual Thermal Degradation of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene. **Polymer Engineering and Science**, p. 2–6, 2008.

HUUHILO, T. et al. Impact of mineral fillers to the moisture resistance of wood-plastic composites. **Baltic Forestry**, v. 16, n. 1, p. 126–131, 2010.

İŞMAL, Ö. E.; PAUL, R. Composite textiles in high-performance apparel. **High-Performance Apparel**, p. 377–420, 2018.

JONES, R. M.; MILLARD, R. **MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS**. 2. ed. London: Taylor & Francis, 1999.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 7, p. 1253–1272, 2009.

KARIAN, H. G. **Polypropylene and Polypropylene Composites**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

KENDIG, K.; KENDIG, K. Archimedes' Principle. In: **Sink or Float?** 1. ed. Cleveland: Mathematical Association of America, 2012.

KUMAR, V.; KUMAR, U.; PERSAUD, A. Building technological capability through importing technology: The case of Indonesian manufacturing industry. **Journal of Technology Transfer**, v. 24, p. 81-96, 1999.

LIN, Y. et al. High Impact Toughness Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites and the Toughening Mechanism. **Macromolecules**, v. 41, n. 23, p. 9204–9213, 2008.

LIN, Y. et al. The toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Polymer**, v. 51, n. 14, p. 3277–3284, 2010.

LIN, Y. et al. Effects of coating amount and particle concentration on the impact toughness of polypropylene/CaCO₃ nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 294–304, 2011.

LUCAS, E.; SOARES, B.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001.

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

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2002.

MASTELLONE, M. L. **Thermal treatments of plastic wastes by means of fluidized bed reactors**. Ph D - Second University of Naples, Italy, 1999.

NAKANDAKARI, G. **Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com resíduo a base de fibra natural de juta sob degradação térmica acelerada**. TCC - EESC, São Carlos 2017.

NELSON, B.; ALBRIGHT, R. E. Product and technology mapping tools for planning and portfolio decision making. In: BELLIVEAU, P.; GRIFFIN, A.; SOMERMEYER, S. (Ed.). **The PDMA Toolbook 2 for new product development**. New York: John Wiley & Sons, 2004.

OLIVEIRA, M. **Integração do technology roadmapping (TRM) e da gestão de portfólio para apoiar a macro-fase de pré-desenvolvimento do PDP: estudo de caso em uma pequena empresa de base tecnológica**. Mestrado - EESC, São Carlos, 2009.

OLIVEIRA, M. G. et al. **Roadmapping: Uma abordagem estratégica para o gerenciamento da inovação em produtos, serviços e tecnologias**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

PAOLI, M. De. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2^a ed. Chemkeys, 2008.

PERVAIZ, M.; SAIN, M. M. Carbon storage potential in natural fiber composites. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 39, n. 4, p. 325–340, 2003.

PHAAL, R.; FARRUKH, C.; PROBERT, D. **T-Plan: fast start to technology roadmapping**. UK: Cambridge University - Institute of Manufacturing, 2001.

PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 83, p. 98–112, 2016.

SABA, N.; PARIDAH, M. T.; JAWAID, M. Mechanical properties of kenaf fibre reinforced polymer composite: A review. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 87–96, 2015.

SAHEB, N.; JOG, J. Natural Fiber Polymer Composites : A Review. **Advances in polymer technology**, v. 2329, p. 351–363, 2015.

SHI, X.; ROSA, R.; LAZZERI, A. On the coating of precipitated calcium carbonate with stearic acid in aqueous medium. **Langmuir**, v. 26, n. 11, p. 8474–8482, 2010.

SILVA, I. L. A. **Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta**. 2014. 95 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais). Centro de Ciência e tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos. 2014.

SOBCZAK, L.; LANG, R. W.; HAIDER, A. Polypropylene composites with natural fibers and wood - General mechanical property profiles. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 5, p. 550–557, 2012.

SONG, Y. S.; YOUN, J. R.; GUTOWSKI, T. G. A Life cycle energy analysis of fiber-reinforced composites. **Composites Part A**, v. 40, n. 8, p. 1257–1265, 2009.

STARK, N. M.; ROWLANDS, R. E. Effects of Wood Fiber Characteristics on Mechanical Properties of Wood/Polypropylene Composites. **Wood and Fiber Science**, v. 35, n. 2, p.

167–174, 2003.

TAJ, S.; MUNAWAR, M. A. Natural fiber-reinforced polymer composites **NATURAL FIBER-REINFORCED POLYMER COMPOSITES**. v. 44, p. 129-144, 2007.

TOLINSKI, M. **Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO**. 2. ad. USA: Elsevier, 2009.

TOWNSEND, T.; SETTE J. Natural fibres and the world economy. **RILEM Bookseries**. p. 381-390, 2016.

WANG, G. et al. Nano-CaCO₃/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 13, p. 985–986, 2002.

WANG, W. Water sorption characteristics of two wood-plastic composites. **Forest Products Journal**. v. 54, n. 9736, p. 209–212, 2004.

WU, C. L. et al. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 10–11, p. 1327–1340, 2002.

ZHAO, T.; JIANG, L. Contact angle measurement of natural materials. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 161, p. 324–330, 2018.

ZUIDERDUIN, W. C. J. et al. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. **Polymer**, v. 44, p. 261-275, 2002.

APÊNDICE A

Tabela A.1 - Resultados do ensaio de dureza *Shore A* para as 8 composições.

Amostra	Dureza Shore A
PP	62,6 ± 0,8
PPM	66,4 ± 0,5
PPN	66,6 ± 0,5
PPMC	65,8 ± 0,7
PPR	68,2 ± 0,4
PPRC	68,2 ± 0,4
PPRM	69,6 ± 0,5
PPRMC	69,2 ± 0,7

APÊNDICE B

Tabela B.1 – Alteração das propriedades mecânicas sob tração das 8 composições após ensaio de degradação acelerada

Amostra	Tensão Máxima [MPa]	Módulo Elástico [MPa]	Deformação na ruptura [%]
PP	18,80 ± 1,83	1148 ± 149	6,6 ± 2,4
PPM	21,80 ± 0,45	1191 ± 71	5,3 ± 0,5
PPN	21,38 ± 0,33	1149 ± 21	6,1 ± 0,5
PPMC	17,69 ± 0,92	1142 ± 45	3,2 ± 0,5
PPR	26,65 ± 0,51	2581 ± 37	4,7 ± 0,4
PPRC	27,38 ± 0,47	2741 ± 46	3,7 ± 0,2
PPRM	27,95 ± 0,16	3090 ± 123	3,2 ± 0,2
PPRMC	29,35 ± 0,16	2776 ± 42	2,9 ± 0,1

APÊNDICE C

Tabela C.1 – Valores de ângulo de contato pré degradação para as 8 composições

Amostra	Ângulo de contato (°)
PP	95,0 ± 1,2
PPM	99,6 ± 1,5
PPN	97,8 ± 0,1
PPMC	98,6 ± 0,3
PPR	94,8 ± 0,3
PPRC	94,8 ± 2,7
PPRM	98,1 ± 1,4
PPRMC	94,4 ± 2,7

Tabela C.2 – Valores de ângulo de contato pós degradação para as 8 composições

Amostra	Ângulo de contato (°)
PP	60,4 ± 1,2
PPM	51,8 ± 1,5
PPN	53,2 ± 0,1
PPMC	68,4 ± 0,3
PPR	49,0 ± 0,3
PPRC	54,4 ± 2,7
PPRM	53,6 ± 1,4
PPRMC	55,3 ± 2,7

APÊNDICE D

Figura D.1 –Material fornecido aos participantes para a realização da atividade 1 do *workshop* de tecnologia

Figura D.2 –Material fornecido aos participantes para a realização da atividade 2 do *workshop* de tecnologia

Figura D.3 –Material fornecido aos participantes para a realização da atividade 3 do *workshop* de tecnologia

Figura D.4 –Material fornecido aos participantes para a realização da atividade 4 do *workshop* de tecnologia: Quadro-modelo. Tecnologias originais representadas pelos números de 1 a 4. Novas tecnologias representadas pelos números de 5 a 8. Posicionamento dos *post-its* 5, 6, 7, e 8 realizado por comparação à referência (PP) e às tecnologias originais.

Figura D.5 – Quadro-modelo da atividade 8 do *workshop* de produto. Figura D.6 – Quadro-modelo da atividade 9 do *workshop* de produto.