



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

João Nuno Piairo Silva Costa

**Estudo da Processabilidade e Caracterização
de Compósitos de Polietileno e Madeira por
Moldação Rotacional**

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de:

Professora Doutora Carla Isabel Martins

Julho de 2020

Despacho RT - 31 /2019 - Anexo 3

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença [abaixo](#) indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, a Professora Carla Martins, por todo o apoio, aconselhamento, e encorajamento prestados para fazer mais e melhor durante todo este projeto.

A todos os docentes e técnicos do DEP pela simpatia e disponibilidade em ensinar, contribuindo assim para a mais fácil aprendizagem durante todo o percurso académico.

A todos os meus amigos, que ao longo destes cinco anos tive o prazer de partilhar e experienciar vivências únicas, quer pela entreaajuda e companheirismo.

Quero manifestar um agradecimento especial aos meus pais, por me permitirem ingressar no ensino superior e concluir a formação académica, e por valorizarem todo o meu trabalho ao longo destes cinco anos. Sem dúvida que sem eles, tanto o meu percurso académico, como o meu percurso de vida não seria possível.

A conclusão do mestrado integrado em Engenharia de Polímeros é o reconhecimento de todo o esforço e dedicação demonstrados, contribuindo para a minha realização pessoal.

Ao Centro de Investigação *CIS MADEIRA* em Galiza, Espanha, pelo fornecimento dos materiais de madeira utilizados em estudo, no âmbito desta dissertação.

Por último, agradeço a possibilidade de ter sido integrado no grupo de trabalho do projeto RoTMI, que permitiu a realização desta dissertação. O agradecimento vai para o projeto RoTMI – Rotomolding Technology and Materials Innovations (Inovação em materiais e tecnologias de rotomoldação), código da operação POCI-01-0247-FEDER-33095, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização no âmbito do Programa “Portugal 2020”, nos termos do aviso da candidatura n.º 03/SI/2017.

A todas as pessoas e entidades mencionadas, um enorme Obrigado!

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

RESUMO

A finalidade em alcançar soluções inovadoras e sustentáveis e a busca de materiais diferenciadores é fundamental nos dias de hoje para a concepção de novos produtos. Os compósitos de polímero-madeira são um desses exemplos. A madeira, sendo um material natural, é totalmente renovável, reciclável e biodegradável, e possui uma vasta gama de propriedades essenciais à espécie humana. No entanto, são geradas grandes quantidades de resíduos de madeira neste setor, que quando aplicados em materiais plásticos, formam materiais compósitos de plástico-madeira com características muito interessantes. Permitem a substituição parcial do uso de plástico em aplicações com aspeto de madeira, em peças com geometrias distintas das convencionais, e podem ser transformados com técnicas de processamento de materiais plásticos.

A presente dissertação foi efetuada no âmbito do projeto *ROTMI* – Inovação em materiais e tecnologias de rotomoldação. O objetivo da dissertação é o estudo da processabilidade de compostos de polietileno/resíduos de madeira pela técnica de moldação rotacional, tendo em vista a viabilidade de novos materiais para a criação de produtos sustentáveis, esteticamente apelativos e funcionais. Foram avaliadas diferentes composições PE/resíduos de madeira e usados resíduos de madeira com características distintas.

A técnica de moldação rotacional revelou ser adequada para o processamento de peças em compostos de polímero/madeira, com uma elevada percentagem de incorporação de resíduos de madeira na sua constituição. Dependendo do tipo de resíduo pode ser incorporada entre 45% a 60% em massa de resíduos de madeira. As peças obtidas apresentam cor e efeito estético diferente mediante a composição utilizada, as características do resíduo de madeira e as condições de processamento, nomeadamente o tempo de ciclo do processo. Verifica-se que o aumento da percentagem de resíduo de madeira incorporado na peça aumenta o tempo de ciclo de processamento, conduz ao aumento da espessura da parede, devido à falta de compactação dos materiais durante a sinterização, criando elevada porosidade na peça e a deterioração das propriedades mecânicas, comparativamente ao PE virgem.

A moldação rotacional é uma técnica viável à produção de peças em compósitos de polímeros-madeira, à promoção de uma economia circular e à criação de novos produtos diferenciadores em termos estético-funcionais.

Palavras-Chave: Moldação rotacional, madeira, resíduos de madeira, compósitos, polietileno.

ABSTRACT

Nowadays, the aim of achieving innovative and sustainable solutions and the search for different materials is fundamental for the design of new products. Wood polymer composites are one such example. Wood, being a natural material, is fully renewable, recyclable and biodegradable, and has a wide range of properties essential to the human species. However, large quantities of wood residues are generated in this sector, which when applied to plastic materials, form plastic-wood composite materials with very interesting characteristics. They allow partial replacement of the use of plastic in applications with a wood aspect, in parts with different geometries than conventional ones, and can be transformed with plastic material processing techniques.

This dissertation was carried out within the scope of the ROTMI project - Innovation in rotational molding materials and technologies. The objective of the dissertation is the study of the processability of polyethylene compounds / wood residues using the rotational molding technique, in view of the viability of new materials for the creation of sustainable, aesthetically appealing and functional products. Different PE compositions / wood residues were evaluated and wood residues with different characteristics were used.

The rotational molding technique proved to be suitable for the processing of parts in polymer/wood compounds, with a high percentage of incorporation of wood residues in its constitution. Depending on the type of waste, between 45% and 60% in weight of wood waste can be incorporated. The parts obtained have a different color and aesthetic effect due to the composition used, the characteristics of the wood residue and the processing conditions, namely the cycle time of the process. It appears that the increase in the percentage of wood residue incorporated in the part increases the processing cycle time, leads to an increase in the thickness of the wall, due to the lack of a compact structure during sintering, creating high porosity in the part and the deterioration of the mechanical properties, compared to virgin PE.

Rotational molding is a viable technique for the production of wood-polymer composite parts, the promotion of a circular economy and the creation of new aesthetic and functional differentiating products.

Keywords: Rotacional molding; wood; wood waste; composites; polyethylene

ÍNDICE

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vi
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	1
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Organização da Dissertação	3
2. Estado da arte	5
2.1. O Processo – Moldação Rotacional	5
2.1.1. Materiais Utilizados.....	7
2.1.2. Etapas do Processo de Moldação Rotacional	9
2.1.3. Controlo de Temperaturas em Moldação Rotacional.....	10
2.1.4. Influência do Processo nas características finais de peças em Polietileno Rotomoldado.....	12
2.2. A Madeira	20
2.2.1. Compósitos Plástico-Madeira	22
3. Parte Experimental.....	28
3.1. Matérias-Primas.....	28
3.1.1. Polímero Virgem.....	28
3.1.2. Resíduos de Madeira	28
3.2. Caracterização das Matérias-Primas	29
3.2.1. Medição da Densidade Aparente.....	29
3.2.2. Granulometria.....	29
3.2.3. Morfologia	30
3.3. Preparação dos Compósitos e Processamento de Peças.....	30
3.3.1. Condições de Processamento	33
3.4. Caracterização Estética	34
3.4.1. Análise à Cor dos compósitos	34

3.5.	Caracterização Dimensional	35
3.6.	Caracterização Morfológica dos Compósitos.....	36
3.7.	Caracterização Mecânica	37
3.7.1.	Resistência à flexão	37
3.7.2.	Resistência ao Impacto.....	39
4.	Apresentação, Análise e Discussão De Resultados	41
4.1.	Caracterização das Matérias-Primas de Madeira.....	41
4.1.1.	Densidades Aparentes.....	43
4.2.	Análise da Processabilidade dos Compósitos PE/Madeira	44
4.2.1.	Avaliação dos Ciclos de Processamento das Peças Rotomoldadas	46
4.3.	Avaliação Estética e Dimensional das Peças	51
4.3.1.	Análise à Cor dos Compósitos.....	52
4.3.2.	Efeito da Percentagem de Madeira na Espessura das Peças	54
4.4.	Avaliação da Estrutura dos Compósitos PE/Madeira Estudados	57
4.5.	Avaliação das Propriedades Mecânicas das Peças	62
4.5.1.	Análise às Propriedades de Flexão das Peças.....	62
4.5.2.	Análise das Propriedades de Impacto por Queda de Dardo das Peças	65
5.	Conclusões gerais	74
5.1.	Perspetivas de Trabalhos Futuros	75
6.	Bibliografia	77
7.	ANEXOS.....	81
7.1.	Anexo I – Ficha Técnica PEMD.....	81
7.2.	Anexo II – Micrografias obtidas por SEM das superfícies dos compósitos.....	82
7.3.	Anexo III – Gráficos do Processamento das peças de PEMD Virgem e dos Compósitos PEMD/Madeira estudados.....	85
7.4.	Anexo IV - Gráficos da Evolução da Cor dos Compósitos PE/Madeira	89
7.5.	Anexo V – Curvas Tensão-Deformação das Peças de PEMD virgem e dos Compósitos de PE/Madeira, para todos o Provetes Testados	90
7.6.	Anexo VI – Curvas Força-Tempo e Energia-Tempo das peças, obtidas para todos os provetes nos Ensaios de Impacto Queda de Dardo efetuados.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do trabalho elaborado.....	3
Figura 2 - Etapas do processo de moldação rotacional (adaptado de [9]).....	9
Figura 3 - Gráfico típico do processo de moldação rotacional através da tecnologia Rotolog (adaptado de [10]).....	11
Figura 4 – Micrografias da camada interna do polietileno rotomoldado, processado com diferentes PIAT's. a) e b) PIAT=235°C ; c) e d) PIAT= 240°C ; e) e f) PIAT=250°C (adaptado de [21])	13
Figura 5 – Efeito da temperatura do PIAT, na força de impacto do polietileno rotomoldado (PE1, Sclair 8504; PE2, ME8152) – (adaptado de [21]).....	14
Figura 6 – Diferentes tipos de empeno: a) côncavo, b) convexo, c) irregular. (adaptado de [24])	15
Figura 7 – Contração ao longo da altura da peça na “parte fixa do molde” com arrefecimento a ar e Textração=90°C. (adaptado de [24]).....	16
Figura 8 - Contração ao longo da altura da peça na “parte fixa do molde” com arrefecimento a água e Textração=90°C. (adaptado de [24])	17
Figura 9 - Contração ao longo da altura da peça na “parte fixa do molde” com arrefecimento a água e Textração=60°C. (adaptado de [24])	17
Figura 10 - Perfil de empeno em peças moldadas com diferentes espessuras. Condições de processo: tubo de saída de ar com diâmetro de 2 mm e arrefecimento com a) convecção natural, b) convecção forçada, c) spray de água. (adaptado de [23])	18
Figura 11 – Estudo da propriedade de impacto de diferentes tipos de PE comerciais. (adaptado de [12]).....	19
Figura 12 – Composição química da madeira. (adaptado de [27])	21
Figura 13 - Efeito da matriz PEAD, na densidade e absorção de água dos materiais CPM. (adaptado de [37]).....	23
Figura 14 - Exemplo de uma imagem SEM e tratamento de imagem subsequente para determinar o conteúdo de vazios - Composto com madeira de pinho. (adaptado de [39]) ..	25
Figura 15 - Compósitos de fibras de madeira não tratadas e tratadas, respetivamente: a) S20L100U, b) S20L100T; são Compósitos híbridos de fibras de bordo não tratadas e tratadas, respetivamente: c) S20L75U, e) S20M75U, g) S30L75U, i) S30M75U, e d)S20L75T, f) S20M75T,	

h) S30L75T e j) S30M75T. Círculos são zonas onde se pode ver a extração de fibras. Todas a imagens obtidas por SEM. (Adaptado de [40])	26
Figura 16 - Resistência à tração em função do teor de fibras (proporção diferente) para fibras de madeira não tratadas e tratadas: a) híbrido de SMF e MMF e b) híbrido de LMF e SMF. (adaptado de [40]).....	27
Figura 17 - Comparação direta das densidades aparentes das matérias-primas.....	28
Figura 18 – Máquina de moldação rotacional utilizada no processamento das peças.	31
Figura 19 – Sistema de monotorização de temperatura utilizado.....	32
Figura 20 - Exemplificação do sistema CIE LAB (adaptado de [44]).....	35
Figura 21 – Identificação da zona de corte e dos pontos referentes à medição da espessura das peças.....	36
Figura 22 - Representação das dimensões dos corpos de prova para o teste de flexão	38
Figura 23 – Representação das dimensões dos corpos de prova para o teste de impacto por queda de dardo	40
Figura 24 – A: aspeto visual dos resíduos de madeira; B: imagem das partículas dos resíduos, obtidas por SEM.	41
Figura 25 – Distribuição do tamanho do pó das matérias-primas.....	42
Figura 26 –Distribuição do tamanho do pó das matérias-primas, de acordo com a percentagem retida acumulada.....	42
Figura 27 – Peças produzidas em PE/MRV, com diferentes percentagens de incorporação de madeira.....	45
Figura 28 - Peças produzidas em PE/MRII, com diferentes percentagens de incorporação de madeira.....	45
Figura 29 - Peças produzidas em PE/MRFII, com diferentes percentagens de incorporação de madeira.....	45
Figura 30 – Ciclo de Processamento do PEMD virgem, e variação da temperatura do forno. 46	
Figura 31 – Efeito da composição de PE/MRV no ciclo de processamento.	47
Figura 32 - Efeito da composição de PE/MRII no ciclo de processamento.	47
Figura 33 - Efeito da composição de PE/MRFII no ciclo de processamento	48
Figura 34 – Efeito da percentagem de madeira na cor dos compósitos estudado (média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento).	53

Figura 35 - Efeito da composição do material na distribuição de espessuras da peça produzida em PE/MRV	54
Figura 36 - Efeito da composição do material na distribuição de espessuras da peça produzida em PE/MRII	55
Figura 37 – Efeito da composição do material na distribuição de espessuras da peça produzida em PE/MRFII.....	55
Figura 38 – Evolução da espessura das paredes peças, de acordo com a percentagem de madeira incorporada.	55
Figura 39 – Estrutura das peças ao longo da espessura da parede em função da composição do material e tipo de resíduo de madeira utilizada.	57
Figura 40 – Estrutura interna dos compósitos estudados (Imagens obtidas através de SEM).	61
Figura 41 – Gráfico tensão-deformação. Comparação entre as peças em PE e PE/MRV.	62
Figura 42 - Gráfico tensão-deformação. Comparação entre as peças em PE e PE/MRII.	63
Figura 43 - Gráfico tensão-deformação. Comparação entre as peças em PE e PE/MRFII.	63
Figura 44 – Estado dos provetes após o ensaio de flexão: a) PE/MRV, b) PE/MRII, c) PE/MRFII (velocidade de ensaio = 2,9 mm/min).....	65
Figura 45 – Força máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRV.	67
Figura 46 - Energia máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRV.	68
Figura 47 - Força máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRII.....	69
Figura 48 - Energia máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRII.....	69
Figura 49 - Força máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRFII.....	70
Figura 50 - Energia máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRFII.....	71
Figura 51 - Estrutura da superfície dos compósitos estudados em PE/MRV	82
Figura 52 - Figura 53 - Estrutura da superfície dos compósitos estudados em PE/MRII	83
Figura 54 Figura 55 - Estrutura da superfície dos compósitos estudados em PE/MRFII	84

Figura 56 – Ciclos de processamento das peças rotomoldadas em PEMD virgem.	85
Figura 57 – Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/10%MRV.....	86
Figura 58 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/30%MRV.	86
Figura 59 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/55%MRV.	86
Figura 60 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/10%MRII.	87
Figura 61 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/30%MRII.	87
Figura 62 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/55%MRII.	87
Figura 63 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/10%MRFII.....	88
Figura 64 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/30%MRFII.....	88
Figura 65 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/40%MRFII.....	88
Figura 66 – Gráfico das coordenadas Lab, para os compósitos produzidos em PE/MRV.	89
Figura 67 - Gráfico das coordenadas Lab, para os compósitos produzidos em PE/MRII.....	89
Figura 68 - Gráfico das coordenadas Lab, para os compósitos produzidos em PE/MRFII.	89
Figura 69 – Curvas tensão-deformação para os provetes em PEMD virgem.....	90
Figura 70 – Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/10%MRV.	91
Figura 71 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/30%MRV.....	91
Figura 72 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/55%MRV.....	91
Figura 73 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/10%MRII.....	92
Figura 74 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/30%MRII.....	92
Figura 75 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/55%MRV.....	92
Figura 76 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/10%MRFII.	93
Figura 77 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/30%MRFII.	93
Figura 78 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/40%MRFII.	93
Figura 79 – Curva força-tempo para os provetes em PEMD virgem.....	94
Figura 80 - Curvas energia-tempo para os provetes em PEMD virgem.	94
Figura 81 – Curvas força-tempo para os provetes em PE/10%MRV.....	95
Figura 82 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/10%MRV.....	95
Figura 83 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/30%MRV.	96
Figura 84 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/30%MRV.....	96
Figura 85 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/55%MRV.	97
Figura 86 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/55%MRV.....	97
Figura 87 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/10%MRII.....	98

Figura 88 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/10%MRII.	98
Figura 89 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/30%MRII.	99
Figura 90 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/30%MRII.	99
Figura 91 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/55%MRII.	100
Figura 92 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/55%MRII.	100
Figura 93 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/10%MRFII.	101
Figura 94 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/10%MRFII.	101
Figura 95 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/30%MRFII.	102
Figura 96 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/30%MRFII.	102
Figura 97 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/40%MRFII.	103
Figura 98 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/40%MRFII.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das propriedades dos diferentes tipos de PE's usados em moldação rotacional	8
Tabela 2 – Denominação e Índice de Fluides das Matérias-primas usadas. (adaptado de [12])	19
Tabela 3 – Condições de processamento utilizadas na produção das peças.	33
Tabela 4 – Condições utilizadas nos ensaios de flexão.	38
Tabela 5 – Condições utilizadas nos ensaios de impacto	39
Tabela 6 – Densidades aparentes das matérias-primas.....	44
Tabela 7 – Tempos de processamento das diferentes fases de transformação do material .	49
Tabela 8 - Compósitos PE/Madeira produzidos para estudo e caracterização, de acordo com as matérias-primas utilizadas.....	51
Tabela 9 – Variação das coordenadas de Lab dos compósitos, de acordo com a percentagem de madeira incorporada.	52
Tabela 10 - Estrutura das superfícies dos compósitos em PE/MRV, obtidas pelo microscópio digital.	58
Tabela 11 - Estrutura das superfícies dos compósitos em PE/MRII, obtidas pelo microscópio digital	59
Tabela 12 – Estrutura das superfícies dos compósitos em PE/MRFII, obtidas pelo microscópio digital.	59
Tabela 13 – Resultados obtidos nos ensaios de flexão.	64
Tabela 14 – Superfície de fratura dos provetes, após o ensaio de impacto queda de dardo.	66
Tabela 15 – Tabela comparativa das propriedades de impacto dos materiais estudados	72

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

Por ordem alfabética:

CPM – Compósitos plástico-madeira

DEP – Departamento de engenharia de polímeros

MRII – Madeira resíduo II

MRFII – Madeira resíduo fino II

MRV – Madeira resíduo virgem

PA – Poliamida

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PELBD - Polietileno linear de baixa densidade

PEMD – Polietileno de média densidade

PIAT - Pico de temperatura do ar no interior do molde (*Peak Internal Air Temperature*)

PIEP – Polo de Investigação em engenharia de polímeros

PP - Polipropileno

PTFE - Politetrafluoretileno

PVC - Policloreto de vinilo

SEM – Microscopia eletrónica de varrimento

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO

Atualmente, são implementadas de forma quase constante, novas ideias e considerações na concepção e desenvolvimento de produtos. O trabalho de engenharia, projeto e investigação é valorizado pelas soluções inovadoras encontradas, que permitam a substituição de materiais provenientes de recursos não renováveis e limitados do planeta, normalmente usados nos setores industriais. Assim, visando a minimização de recursos, é importante que se adote cada vez mais uma filosofia que assente em pilares como a sustentabilidade e o baixo impacto ambiental, e que ao mesmo tempo, possa corresponder às solicitações do mercado sem comprometer a qualidade e desempenho dos produtos, para as mais variadas aplicações. ^{[1][2]}

Os materiais compósitos representam atualmente um caso de especial importância. Os avanços tecnológicos permitem diminuir os custos de processamento destes materiais e garantem um melhor aproveitamento das características dos materiais usados. O objetivo consiste no uso de materiais distintos para produzir um único com a junção das suas propriedades, pelo que a combinação dos materiais é decidida a partir da aplicação específica que se pretende dar ao material compósito. ^[3]

Os compósitos de polímero com madeira designados por “wood composites” têm sido vastamente aplicados com o intuito de estabelecer produtos mais eficientes, sustentáveis, duráveis e leves. Este tipo de compósitos são já comuns em alguns setores industriais, estando disponíveis para serem processados por técnicas mais convencionais de processamento e transformação de polímeros, como a extrusão e a injeção ^{[4][5][6][7]}. Contudo, são limitados os estudos que demonstrem a viabilidade do processo de moldação rotacional com este tipo de materiais ^[8].

A moldação rotacional é uma técnica de processamento de materiais termoplásticos que apresenta vantagens relativamente a outros processos de moldação, nomeadamente o facto de permitir a produção de peças ocas de pequena ou grande dimensão e a produção de

pequenas séries produtivas. O elevado tempo de ciclo das peças, é considerada a maior desvantagem deste processo ^{[9][10]}.

O facto de consistir na rotação livre de material dentro do molde, condiciona a utilização de materiais compósitos, isto porque, durante o processo de sinterização podem não adquirir a consistência, molhabilidade e adesão entre materiais, mais adequada para o processamento de uma peça com uma estrutura compacta. Assim, é objetivo deste trabalho estudar a incorporação de diferentes tipos de resíduos de madeira numa matriz termoplástica de Polietileno, e validar a sua processabilidade por moldação rotacional, definindo quer as condições operatórias para o processamento destes materiais, como a composição dos materiais mais indicada para a obtenção de peças com características estéticas e funcionais. Os objetivos propostos e definidos para esta dissertação, são:

1. Caracterização dos diferentes tipos de resíduos de madeira disponíveis;
2. Avaliação da processabilidade de compósitos de PE e resíduos de madeira por moldação rotacional: definição das condições operatórias e composição dos materiais;
3. Processamento de compósitos de PE com os respetivos resíduos de madeira
4. Avaliação da qualidade das peças e defeitos existentes mediante a composição e condições de processamento;
5. Caracterização das peças selecionadas a nível das suas propriedades estéticas, dimensionais, morfológicas e mecânicas.

Na figura 1, apresenta-se um esquema ilustrativo do trabalho a realizar neste estudo, de modo a serem cumpridos os objetivos.

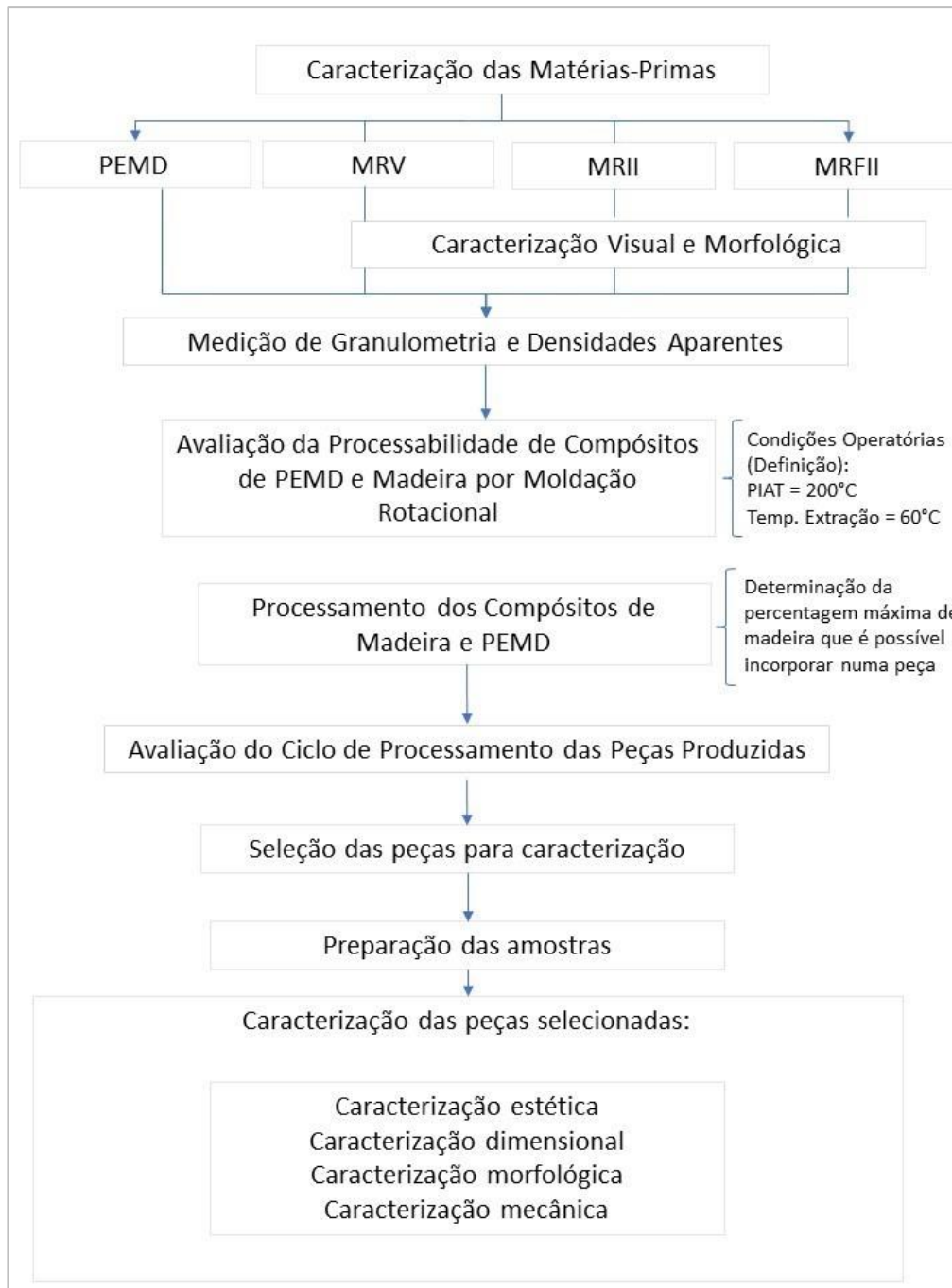


Figura 1 – Esquema do trabalho elaborado.

1.2. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada em sete capítulos, sendo de seguida, apresentada uma breve descrição de cada capítulo.

O capítulo 1 apresenta um breve enquadramento do trabalho a realizar, onde são expostos os objetivos do trabalho e se dá a conhecer a organização/estrutura desta dissertação.

No capítulo 2 encontra-se o estado de arte. Neste, são referidos vários conceitos teóricos necessários para a boa compreensão da dissertação, nomeadamente sobre o funcionamento da técnica de moldação rotacional, as etapas do processo e os materiais utilizados, assim como os trabalhos científicos mais relevantes na área em estudo, referindo os estudos de processamento do Polietileno em moldação rotacional, e a incorporação de madeira em matrizes poliméricas.

O capítulo 3 refere-se à parte experimental do trabalho, onde são descritos os procedimentos para a preparação dos compósitos PE/Madeira, os equipamentos utilizados, as condições de processamento, a preparação das amostras para os ensaios e os ensaios de caracterização efetuados.

O capítulo 4 é relativo à apresentação e discussão dos resultados, nomeadamente sobre o processamento e seleção das peças, caracterização estética, dimensional, morfológica e mecânica.

No capítulo 5, são referidas as conclusões gerais da dissertação, bem como recomendações para trabalhos futuros.

As referências bibliográficas utilizadas são descritas no capítulo 6 e os anexos no capítulo 7.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. O PROCESSO – MOLDAÇÃO ROTACIONAL

A moldação rotacional, ou rotomoldação, é uma técnica de processamento de materiais termoplásticos, utilizada para o fabrico de peças ocas, abertas ou multicamada, de grandes e pequenas dimensões, inserida sobretudo nas indústrias automóvel, de produção de reservatórios, lazer e brinquedos. Esta é uma técnica caracterizada pelos elevados tempos de ciclo resultantes do aquecimento/arrefecimento unilateral e elevada espessura das peças, uma vez que o material necessita de largo tempo para sustentar as diferentes fases do processo (aquecimento, fusão, arrefecimento, solidificação e extração, respetivamente), sendo assim uma técnica adequada para produções de pequenas séries. Relativamente a outras técnicas de processamento de termoplásticos, esta possui a vantagem de produzir peças com dimensões superiores a 2m³ de uma só vez, praticamente livres de tensões residuais ^[9].

O princípio de funcionamento do processo de moldação rotacional consiste na introdução de uma quantidade conhecida de material num molde, que possui a capacidade de rotação sobre dois ou três eixos, a altas temperaturas e a velocidades relativamente baixas. Devido à rotação do molde e ao aquecimento, o material funde e adere às paredes do molde, adquirindo assim a forma da peça. A rotação do molde continua na fase do arrefecimento para garantir que a peça produzida solidifique por completo e se torne rígida o suficiente para ser extraída ^[9].

Devido ao aquecimento/arrefecimento unilateral a que o molde está sujeito, existe uma grande diferença entre a temperatura do material que está junto das paredes do molde e no interior. Isto faz com que o material exposto ao ar interno possa sofrer oxidação e o material que está em contacto com a parede do molde arrefeça mais rapidamente causando uma variação na estrutura morfológica ao longo da espessura da peça e afetando consequentemente as propriedades mecânicas desta ^{[9][10]}. Como consequência o material e a janela de processamento devem ser adequadamente selecionados.

Neste tipo de processo, é necessário que a matéria-prima possua algumas características determinantes, como seja:

- Matéria-prima em forma de pó (dimensões inferiores a 0,5 mm), pequenos grânulos, ou líquido viscoso, de forma a que se consiga gerar uma melhor transferência de calor entre o molde e o polímero durante a fase de aquecimento e fusão do material ^{[9][10]};
- Comportamento reológico adequado para gerar melhor processamento dentro do molde (MFI entre 3 a 7 g/10min);
- Matéria-Prima com janela de processamento alargada de modo a suportar os elevados tempos de ciclo característicos deste tipo de processo, sem sofrer degradação termo-oxidativa;
- Possuir uma elevada resistência à degradação termo-oxidativa, para evitar a degradação por contacto com a atmosfera de oxigénio no interior do molde e os elevados tempos de ciclo característicos.

A distribuição de tamanho da matéria-prima deve fornecer uma boa compactação dos diferentes tamanhos de partícula. Isso ajuda a reduzir os vazios entre as partículas e a minimizar a porosidade da superfície externa. Pós muito finos são mais suscetíveis à degradação térmica. Uma distribuição muito fina do tamanho das partículas pode levar a que o material aqueça mais rapidamente e não flua tão bem dentro do molde, levando a que os tempos de aquecimento existentes possam aumentar. Por outro lado, uma distribuição mais alargada do tamanho das partículas pode levar também a que a fase de aquecimento e fusão do material aumente, originando superfícies externas irregulares ^[9].

Devido à exigência em termos de características do material, estima-se que o material mais utilizado em moldação rotacional seja o Polietileno (PE), entre 85 a 90% de toda a matéria-prima. Outros materiais já utilizados com sucesso são o Polipropileno (PP), Policloreto de Vinilo (PVC), Poliamida (PA), e Policarbonato (PC) ^{[9][10]}.

Um dos pontos fortes do processo de moldação rotacional é o baixo custo das ferramentas produtivas, quando comparados a outras técnicas de moldação, como por exemplo a moldação por injeção ou sopro. Os moldes utilizados possuem uma parede fina, sendo na sua maioria construídos em alumínio, uma vez que permitem uma boa

reprodutibilidade do ciclo e proporcionam a obtenção de peças com formas mais ou menos complexa ^{[9][10][11]}. Apresenta também um reduzido desperdício de material (praticamente nulo) e a facilidade de substituição de materiais e cores sem risco de contaminação da peça. Permite ainda a produção de peças com parede dupla para ir ao encontro das especificações de um produto que requeira características específicas.

Algumas desvantagens do processo são o facto de o tempo de ciclo ser demasiado elevado, o que faz com que a técnica de moldação rotacional seja mais adequada para pequenas séries de produção; as operações de desmoldação e abastecimento são manuais; a não uniformidade dimensional ao longo da espessura, devido à tendência que o material tem de acumular nos cantos do molde ou noutros pontos de retenção; a escolha dos materiais é complexa, devido às especificações que a matéria-prima deve obedecer neste tipo de processo, ficando esta técnica cingida a uma gama de matérias-primas relativamente reduzidas e com custos de matéria-prima relativamente elevados, devido sobretudo à necessidade de aditivação especial e da moagem do pó. ^[9]

2.1.1. MATERIAIS UTILIZADOS

De acordo com a literatura, estima-se que atualmente o Polietileno (PE) possua uma utilização de cerca de 85-90% na produção de todos os produtos rotomoldados, devido à sua vasta disponibilidade no mercado, ao baixo custo e também devido à sua excelente processabilidade e boas propriedades mecânicas, tais como a resistência ao impacto a baixas temperaturas e a resistência química ^{[9][10][12]}.

O Polietileno encontra-se dividido em subcategorias, de acordo com a sua densidade. Podem-se classificar os diferentes tipos de PE existentes, nomeadamente, Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD), Polietileno de Média Densidade (PEMD) e Polietileno de Alta Densidade (PEAD). O PEBD, exhibe uma gama de valores de densidade entre 0,910 e 0,925, apresentando uma boa resistência ao impacto e excelentes propriedades químicas, flexibilidade, baixa contração e empeno, e boa replicação da superfície do molde, sendo que é geralmente usado sempre que a rigidez de um produto não seja um requisito essencial de qualidade, ou que a este sejam apenas aplicadas cargas leves, como é o caso de alguns brinquedos, por exemplo; o PELBD, exhibe uma gama de valores

de densidade entre 0,910 e 0,940 e possui uma rigidez média ou baixa (flexível), boa resistência ao impacto e excelente resistência química, baixo empeno e maior tendência para porosidade; o PEMD, exibe uma gama de valores de densidade entre 0,926 e 0,940, apresentando as características intermédias do PEBD e PEAD, ou seja, uma maior rigidez do que o PEBD e uma melhor processabilidade do que o PEAD; o PEAD, exibe uma gama de valores de densidade entre 0,941 e 0,960, e apresenta uma elevada rigidez (a maior de todos os PE's), boa resistência ao impacto e boa resistência química, levando a uma redução da espessura das paredes do produto final, sempre que utilizado ^{[9][10][11]}. A tabela 1, mostra uma comparação das propriedades dos diferentes tipos de PE's, geralmente usados em moldação rotacional.

Tabela 1 – Comparação das propriedades dos diferentes tipos de PE's usados em moldação rotacional

	Resistência ao Impacto	Resistência Química	Rigidez	Contração/Empeno	Processabilidade
PEBD	Bom	Excelente	Baixo	Baixo	Fácil
PELBD	Bom	Excelente	Baixo	Baixo	Fácil
PEMD	Bom	Excelente	Médio	Baixo	Médio
PEAD	Muito Bom	Excelente	Elevado	Médio	Difícil

Existem ainda, outros materiais que atualmente são também utilizados no processo de rotomoldação, como é o caso do Polipropileno (PP), Policloreto de Vinilo (PVC), Policarbonato (PC) e a Poliamida (PA), contudo a sua utilização é em menor escala, isto é, cerca de 15% das aplicações comparando com 84% de PE, e apenas 1% de outros como ABS, PBT, PS, etc... ^{[9][10]}.

A necessidade de diversificar a escolha dos materiais utilizados em moldação rotacional, levou à investigação de novas misturas de materiais que através da incorporação de fibras naturais ou sintéticas com os polímeros, levam a que sejam originados compósitos com diferentes propriedades e mais eficientes, tanto do ponto de vista económico como ambiental ^{[13][14][15]}.

2.1.2. ETAPAS DO PROCESSO DE MOLDAÇÃO ROTACIONAL

O processo de moldação rotacional caracteriza-se por ter geralmente 4 etapas:

1. Carga do molde
2. Aquecimento e rotação do molde
3. Rotação e arrefecimento do molde
4. Extração da peça.

Todas estas etapas são ilustradas no esquema da figura 2.

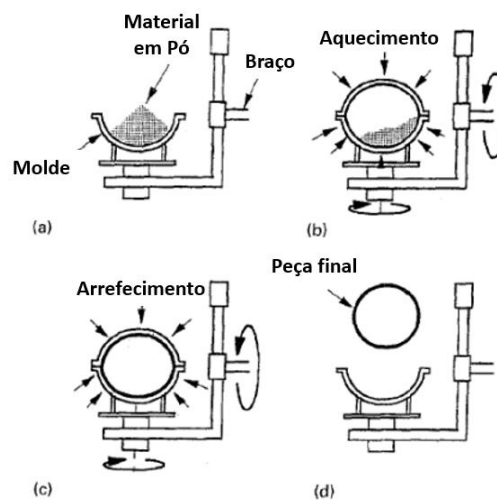


Figura 2 - Etapas do processo de moldação rotacional (adaptado de [9]).

A primeira etapa é relativa ao carregamento do material no molde. A quantidade de material a ser utilizada no processo é dependente da dimensão da peça e espessura pretendida para a mesma. Assim, quando se utiliza uma quantidade de material em excesso, resulta em espessuras elevadas para a peça que por vezes são desnecessárias, fazendo aumentar consideravelmente o tempo de ciclo; por outro lado, baixas quantidades de material resultam em baixas espessuras, podendo levar à diminuição de algumas propriedades mecânicas relevantes [16].

A segunda etapa é o aquecimento e rotação do molde. Nesta situação, o molde roda bi-axialmente sobre dois eixos perpendiculares, de modo a evitar a acumulação localizada do polímero e uniformizar a espessura final das peças. O molde é mantido num forno, normalmente com temperaturas entre os 250°C e os 300°C, dependendo da matéria-prima

utilizada. Esta fase é responsável por aquecer suficientemente o material até este fundir e formar uma camada homogénea que consiga preencher por completo os contornos do molde. É importante que o ciclo de aquecimento (geralmente entre os 5 e os 40 min), seja o mais curto possível para evitar a degradação do polímero e conseqüentemente aumente a fragilidade da peça final. Contudo deverá ser o suficiente para garantir a fusão de todo o material e a eliminação da porosidade no molde, para garantir a maximização das propriedades da peça ^{[10][16]}.

Na terceira etapa do processo, o molde é arrefecido (normalmente por ar ou água) sem parar o movimento de rotação. Quando é utilizado ar forçado no arrefecimento, o processo tende a tornar-se mais lento, o que por sua vez pode não ser desejável para a otimização do processo e dureza da peça final. Quando é utilizada água no arrefecimento do molde, o processo de arrefecimento torna-se muito mais rápido, no entanto o uso desta pode não ser muito aconselhável para alguns equipamentos. Esta etapa é deveras importante para que o material solidifique e adquira a geometria pretendida, sendo assim possível o seu manuseamento após a extração ^{[10][16]}.

A última etapa do processo é dada pela extração da peça do molde. Nesta fase o molde é movido para a estação de descarga, onde a rotação é interrompida, estando este devidamente arrefecido. É então aberto e é retirada a peça produzida. Para repetir o processo e moldar um novo produto, basta abastecer novamente o molde e repetir o processo ^{[12][16]}.

2.1.3. CONTROLO DE TEMPERATURAS EM MOLDAÇÃO ROTACIONAL

A monitorização de temperaturas no processo de moldação rotacional é extremamente importante, uma vez que é esta condição que define a passagem da etapa de aquecimento para a etapa de arrefecimento.

A temperatura do ar no interior do molde (PIAT), é provavelmente o parâmetro mais importante durante todo o processo, uma vez que permite acompanhar a fusão e o arrefecimento do material durante o tempo de ciclo. Uma leitura incorreta deste parâmetro, pode levar a que ocorram fenómenos de oxidação térmica no material que está em contacto com o ar interno do molde e a uma degradação do material que está em contacto com as

paredes do molde, levando a que, conseqüentemente, haja alteração da estrutura morfológica da peça e a alteração propriedades mecânicas.

O controlo do processo tem sido alvo de constantes evoluções ao longo do tempo. Inicialmente os parâmetros do processo e o tempo de cura do material eram controlados por modo de tentativa-erro, com base em características como a resistência ao impacto e o aspeto superficial [17].

Crawford et. al. [10], levou a que fosse desenvolvida a tecnologia *Rotolog*, que consiste na integração de um sistema eletrónico ao braço do molde, com termopares que permitem acompanhar ao pormenor as medições de temperatura, ao longo do tempo. A figura 3, representa um gráfico de temperatura-tempo típico de um ciclo de moldação rotacional, que se pode observar a partir desta tecnologia.

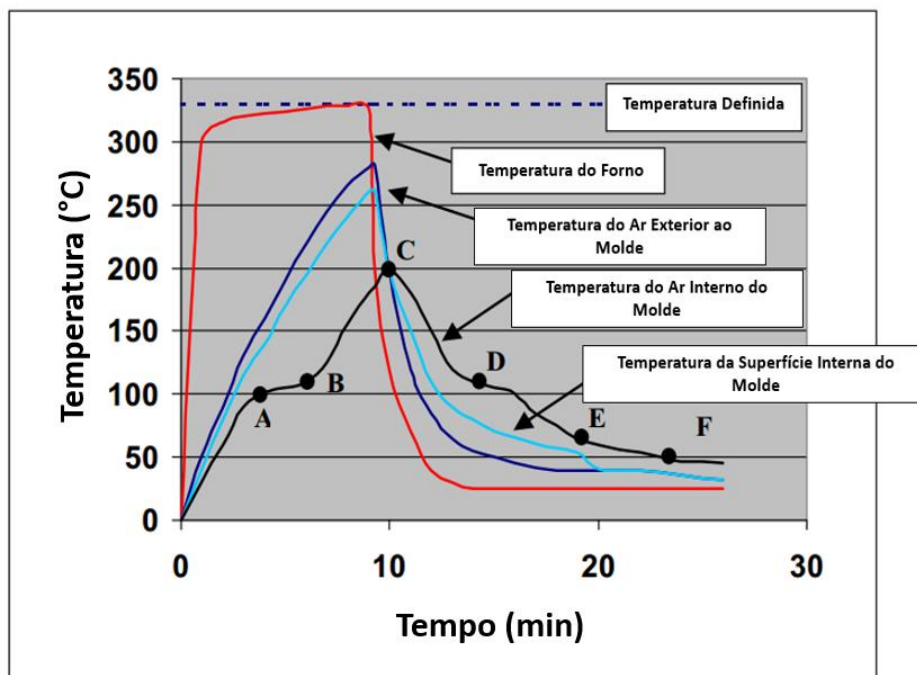


Figura 3 - Gráfico típico do processo de moldação rotacional através da tecnologia *Rotolog* (adaptado de [10]).

Desde o início do ciclo até ao ponto A, a temperatura do ar no interior do molde aumenta constantemente, enquanto que o pó de material se movimenta livremente dentro do molde [10][18].

No ponto A, o material já está suficientemente quente e o pó de polímero começa a fundir, formando uma película fina, que adere às paredes do molde (para o PE, esta temperatura ronda os 100°C) ^{[10][12]}.

Do ponto A ao ponto B, a temperatura do ar interno do molde sobe a um ritmo relativamente mais baixo, uma vez que uma parte considerável do calor fornecido pelo sistema é absorvido pelo polímero para a sua fusão, o que significa que menos calor está disponível para aumentar a temperatura do ar dentro do molde ^[10].

No ponto B, todo o pó de polímero já está fundido e aderiu devidamente às paredes do molde, não existindo assim mais pó solto dentro deste. Aqui, grande parte da energia utilizada para a fusão do material, começa a ser utilizada para aumentar a temperatura do ar no interior do molde, verificando-se o aquecimento rápido do ar (B a C) ^{[10][17]}. Neste intervalo, o material fundido agrega-se, formando uma película de fundido uniforme e ocorre a difusão de bolhas de ar. Próximo do ponto C, o pico de temperatura de ar interior (PIAT) é atingido, sendo o molde retirado do forno e movimentado para a câmara de arrefecimento. Neste ponto, a temperatura do forno e a temperatura do molde descem consideravelmente, contudo a temperatura do ar no interior continua a aumentar por um curto período de tempo (pode aumentar até 25°C geralmente) ^{[9][10][18]}.

Do ponto C ao ponto D, dá-se a fase de arrefecimento do material, que por sua vez pode ser efetuada por projeção de ar forçado, água, ou uma combinação de ambos.

No ponto D, ocorre a solidificação do material e o processo de cristalização, o que liberta energia, verificando-se no gráfico uma alteração do declive da curva ^[19].

No ponto E, o material sofre contração e a peça é separada das paredes do molde, para depois, quando a temperatura de extração for atingida, no ponto F, a peça possa ser extraída devidamente, pelo operador ^{[9][20]}.

2.1.4. INFLUÊNCIA DO PROCESSO NAS CARACTERÍSTICAS FINAIS DE PEÇAS EM POLIETILENO ROTOMOLDADO

Todas as etapas do processo de moldação rotacional possuem bastante influência na estrutura e propriedades do polietileno rotomoldado. O PIAT e o tipo de arrefecimento são as

variáveis que maior influência apresentam nas características morfológicas e mecânicas da peça.

Cramez et. al.^[21] estudaram a dependência do processo de moldação rotacional, na morfologia e propriedades das peças finais. Durante o processo de moldação rotacional, a degradação do material ocorre quando o PIAT é demasiado alto. Contudo, as reações de degradação apenas são significativamente importantes em camadas de cerca de 30 μm de espessura, localizadas na superfície interna, onde o polímero fundido entra em contato com o oxigênio residual no interior do molde.

A estrutura cristalina do polietileno na superfície interna é deveras afetada pela degradação do polímero. Durante o arrefecimento, as esferulites individuais crescem até atingir as esferulites vizinhas, criando assim uma estrutura cristalina. A taxa de arrefecimento ou a presença de processos de degradação influenciam a natureza do crescimento esferulítico e conseqüentemente, a morfologia da peça final é alterada para estruturas de maior dimensão [22] [23]. A figura 4, mostra os efeitos observados na morfologia da superfície interna das peças produzidas em moldação rotacional, de acordo com o PIAT utilizado.

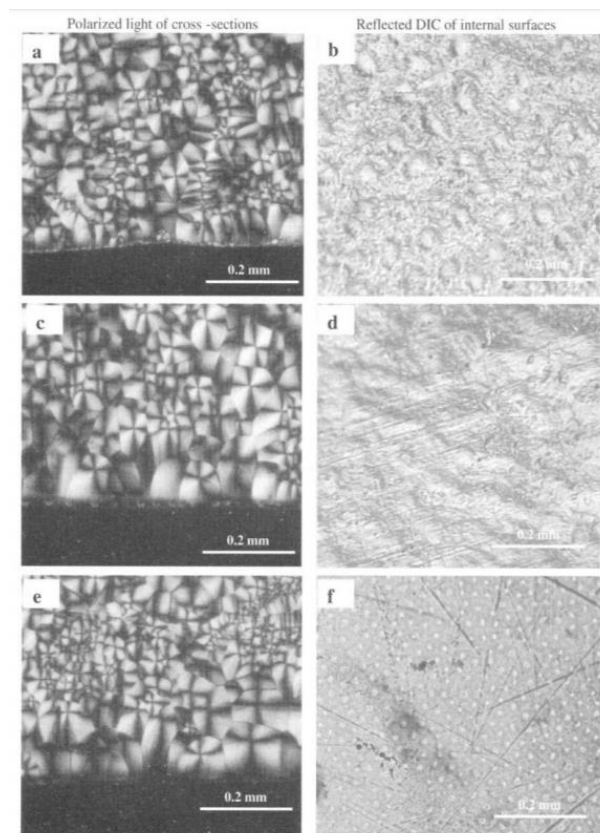


Figura 4 – Micrografias da camada interna do polietileno rotomoldado, processado com diferentes PIAT's. a) e b) PIAT=235°C ; c) e d) PIAT= 240°C ; e) e f) PIAT=250°C (adaptado de [21])

As propriedades mecânicas das peças rotomoldadas, principalmente a resistência ao impacto, dependem da variação da microestrutura e da degradação da camada interna da moldação. Nas peças processadas em que o PIAT é muito baixo, existe uma fraca coesão entre as partículas, estando presentes vazios, o que conseqüentemente irá levar à redução das propriedades mecânicas. No PIAT correto, os vazios desaparecem, isto é, a fusão entre as partículas é boa e a camada interna não mostra sinais de degradação, levando a que a força de impacto atinja o nível máximo. Quando o PIAT é demasiado alto, ocorre degradação devido à oxidação térmica existente, o que diminui a resistência ao impacto. A figura 5 mostra o efeito da temperatura do PIAT na força de impacto, em dois graus diferentes de polietileno rotomoldado [21].

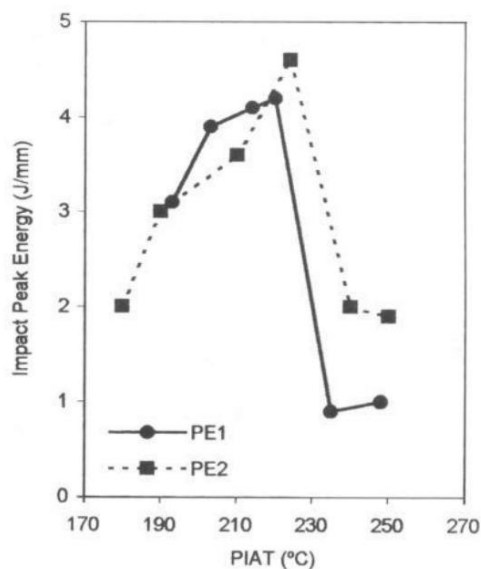


Figura 5 – Efeito da temperatura do PIAT, na força de impacto do polietileno rotomoldado (PE1, Sclair 8504; PE2, ME8152) – (adaptado de [21])

Comisso et al. [23], estudaram o efeito de diferentes tipos de arrefecimento na morfologia e no empeno de peças rotomoldadas de PELBD. Foram testados três tipos de arrefecimento: convecção de ar natural, convecção de ar forçado e uso de *spray* de água.

Em relação à morfologia das peças, verificou-se haver uma dependência com o tipo de arrefecimento (convecção de ar natural e convecção de ar forçado). A microestrutura varia de acordo com a posição da peça: na região em contacto com o molde observa-se a formação de esferulites de pequena dimensão quando comparadas com as regiões mais expostas ao ar interno. Estas são esferulites típicas com cruz de malta e anelares, com padrões de extinção

circular. O surgimento deste tipo de esferulites está relacionado com a estrutura do PE, a distribuição de massa molar, a distribuição de ramificações ao longo da cadeia e possíveis tensões desenvolvidas na peça durante o processamento.

As amostras submetidas ao arrefecimento por *spray* de água, submetidas a elevadas taxas de arrefecimento apresentaram esferulites pequenos, tanto nas regiões próximas das paredes do molde, como nas regiões mais internas, uma vez que a taxa de arrefecimento é suficiente para promover uma significativa densidade de nucleação.

Em relação aos fenômenos de contração e de empeno das peças rotomoldadas, de acordo com Comisso et. al ^[23] e Costa et al ^[24] este está diretamente relacionado com a taxa de arrefecimento, com o perfil de pressão desenvolvido dentro do molde durante o processo e com o momento de inércia da peça, que depende da resistência mecânica do polímero moldado e da sua espessura.

Costa et. al. ^[24], estudaram a influência das condições de processamento no desenvolvimento da contração e empeno do polietileno rotomoldado. O fenômeno do empeno está fortemente ligado à etapa de arrefecimento, podendo este ser classificado em três tipos: côncavo, convexo ou irregular, como se pode verificar na figura 6.

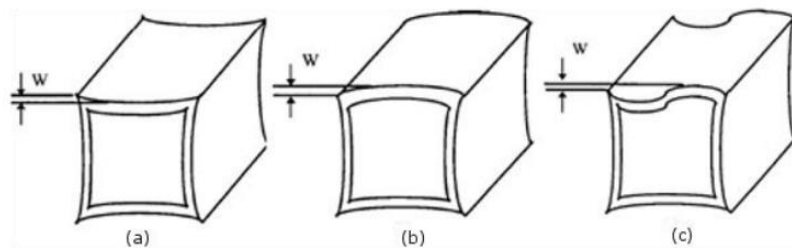


Figura 6 – Diferentes tipos de empeno: a) côncavo, b) convexo, c) irregular. (adaptado de [24])

Durante o arrefecimento, existe uma tendência de redução do volume do ar dentro do molde, o que faz com que a parte interna da peça não obtenha os contornos do molde, originando uma força compressiva no material.

Quando o plástico dentro do molde se encontra a altas temperaturas, a rigidez da peça é relativamente baixa. A força aplicada origina uma deformação na superfície, cujo resultado será uma contração côncava ou irregular.

O fenómeno de empeno, durante a fase de arrefecimento, resulta do arrefecimento começar na parte externa do molde, enquanto que a parte interna ainda está quente. Isto, origina um gradiente de temperatura, resultando assim numa contração convexa do material, que origina o empeno da peça.

O empeno existente na peça, difere na zona moldada pela parte fixa e pela parte móvel do molde. Na zona da peça moldada pela parte móvel do molde, a contração do material é constante e de uma ordem de grandeza de cerca de 1,5%, não apresentando empeno. Na zona moldada pela parte parte fixa do molde, existe uma variação da contração do material, resutando em dois tipos de empeno da peça – côncavo e convexo. Isto, pode ser explicado devido aos diferentes gradientes de temperaturas formados pelas diferenças de massa de metal utilizadas em cada parte do molde (fixa e móvel).

Um aumento da quantidade de material a processar (maior rigidez) resulta numa diminuição na contração final da peça, o que faz com que esta não se desvie das dimensões do molde.

Quando é utilizado ar forçado para arrefecer o molde, observa-se uma larga gama de oscilações na contração das peças obtidas e um maior empeno. Por outro lado, quando é utilizado arrefecimento a água, os resultados obtidos para a contração e para o empeno são mais uniformes, como se pode verificar nas figuras 7 e 8.

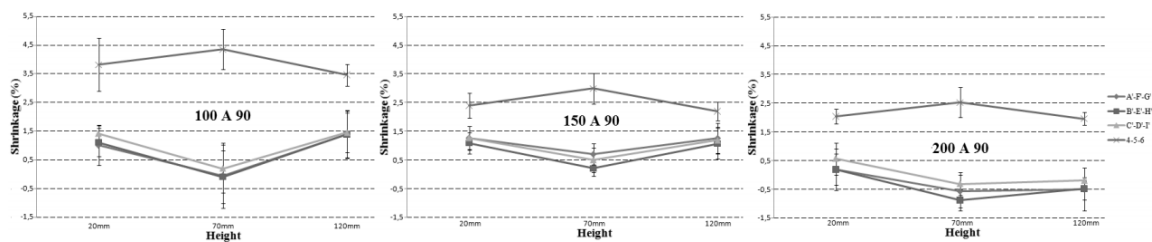


Figura 7 – Contração ao longo da altura da peça na “parte fixa do molde” com arrefecimento a ar e $\text{Textração}=90^\circ\text{C}$. (adaptado de [24])

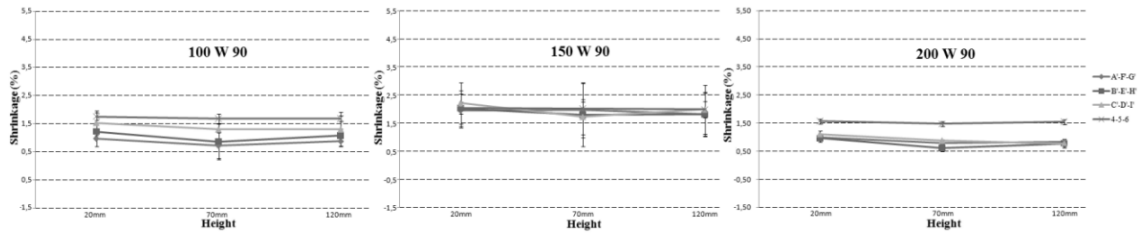


Figura 8 - Contração ao longo da altura da peça na “parte fixa do molde” com arrefecimento a água e Textração=90°C. (adaptado de [24])

Quando a remoção da peça é efetuada a uma temperatura elevada o suficiente para o material continuar a cristalizar, existe uma maior tendência para a ocorrência de contração e empeno, figura 9.

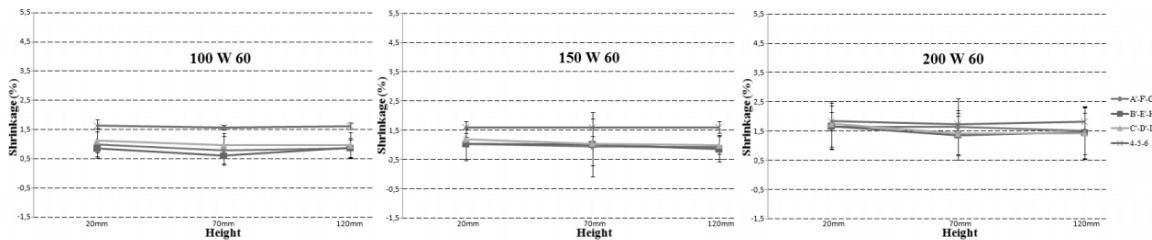


Figura 9 - Contração ao longo da altura da peça na “parte fixa do molde” com arrefecimento a água e Textração=60°C. (adaptado de [24])

Comisso et. al. [23] estudou a influência do tipo de arrefecimento no empeno da peça. Observou que para peças em que é utilizado arrefecimento por convecção de ar natural e/ou convecção de ar forçado, o aumento da espessura diminui o nível de empeno, contudo quando é utilizado arrefecimento por *spray* de água, observou-se uma inversão do efeito da espessura da peça, isto é, amostras mais espessas apresentaram níveis de empeno ligeiramente superiores do que peças de menor espessura. Observou-se também, que para arrefecimentos por convecção de ar natural e forçado, o aumento do diâmetro do tubo de saída de ar diminuiu o nível de empeno das peças rotomoldadas independentemente da espessura da peça, uma vez que para taxas de arrefecimento mais lentas, há tempo suficiente para equilibrar o perfil de pressão dentro da peça. Quando o arrefecimento é efetuado recorrendo a *spray* de água, as taxas de arrefecimento são mais bruscas e, neste caso, as peças apresentaram níveis de empeno relativamente altos, uma vez que o gradiente de tensão

desenvolvido através da espessura da peça deve atingir um nível crítico que supera o efeito do tamanho do tubo de saída de ar no empeno das peças moldadas.

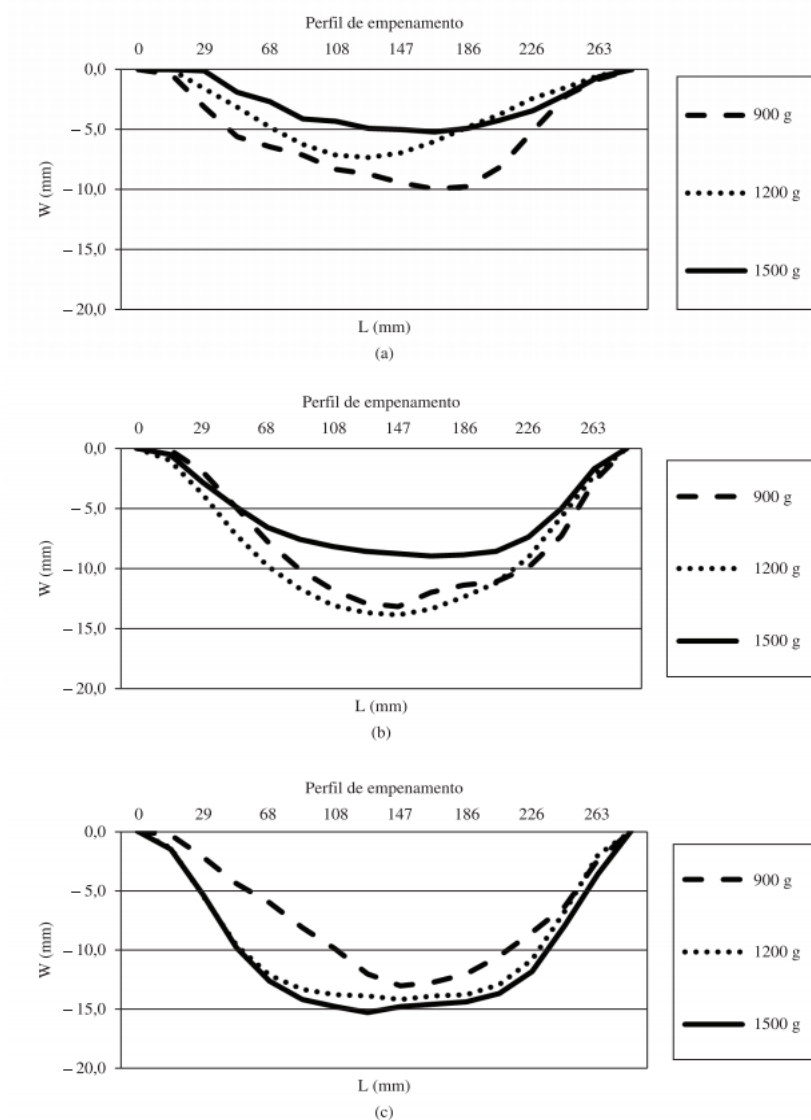


Figura 10 - Perfil de empeno em peças moldadas com diferentes espessuras. Condições de processo: tubo de saída de ar com diâmetro de 2 mm e arrefecimento com a) convecção natural, b) convecção forçada, c) spray de água. (adaptado de [23])

Ratzlaff et. al. ^[12], estudaram o comportamento mecânico do polietileno em moldação rotacional, mais propriamente a resposta da propriedade de impacto a diferentes temperaturas e diferentes tempos de aquecimento. Sem os devidos aditivos necessários para o bom desempenho do produto final, a propriedade de impacto pode variar consideravelmente com as condições do processo. Assim, foi utilizado um tipo de grau comum de PE modificado com vários tipos de aditivos antioxidantes e ainda vários tipos de PE's

comerciais, existentes no mercado. A tabela 2, indica a denominação, bem como densidade e índice de fluidez utilizados.

Tabela 2 – Denominação e Índice de Fluidez das Matérias-primas usadas. (adaptado de [12])

TABLE 1		
Resin	Density (g/cc)	Melt Index (g/10 minutes)
Nominal	ASTM D1505	ASTM D1238
A	0.938	3
B	0.935	6
C	0.935	6
D	0.942	2
E	0.942	2
F	0.945	6

Segundo Ratzlaff et. al. [12], as resinas não estabilizadas (em termos de aditivos), podem possuir uma resistência ao impacto aceitável, contudo exibem um decréscimo acentuado desta propriedade quanto maior for o tempo de aquecimento.

A figura 11, mostra a evolução da propriedade de impacto nos graus comerciais testados. Pode observar-se um comportamento variado desta propriedade, apresentando algumas matérias-primas uma janela de processamento alargada, enquanto que outras apresentam diferenças acentuadas, quanto maior for o tempo de aquecimento a que estejam expostas.

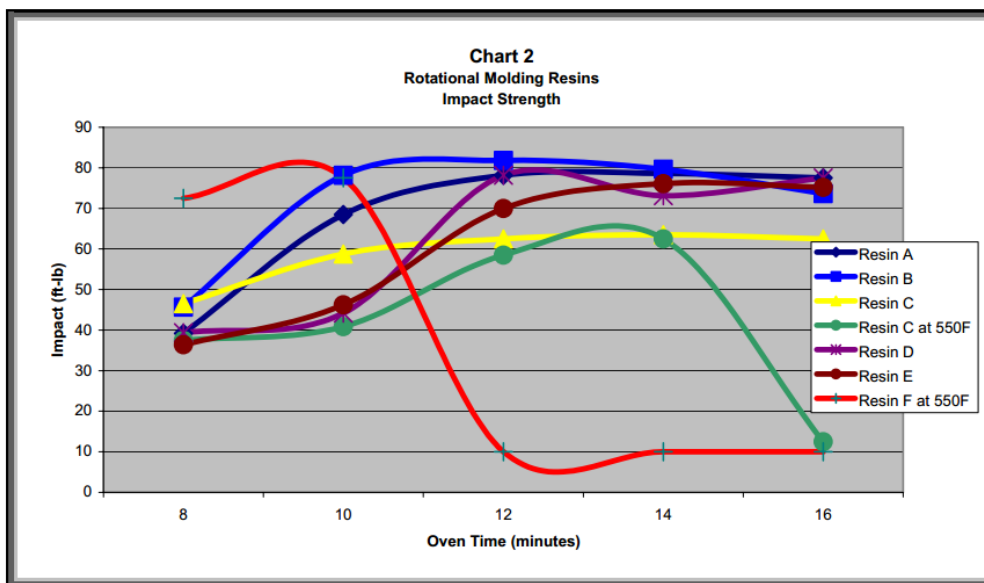


Figura 11 – Estudo da propriedade de impacto de diferentes tipos de PE comerciais. (adaptado de [12])

2.2. A MADEIRA

Desde o início da história, a madeira proveniente das florestas, desempenha um papel importantíssimo na atividade humana, uma vez que é das principais fontes responsáveis para a sustentabilidade biológica do planeta [25][26].

A madeira é um material de origem vegetal, produzido a partir do tecido formado por plantas lenhosas com funções de sustentabilidade mecânica. Uma das primeiras inovações do uso deste material pelo ser humano, foi a descoberta do fogo e o uso da madeira como combustível, seja para aquecimento ou para cozinhar. Atualmente, o uso da madeira estende-se a uma vasta área de aplicações, sendo esta utilizada em ferramentas, papel, edifícios, pontes, caminhos ferroviários, etc... [25]

A madeira apresenta na sua constituição química diferentes tipos de componentes, aos quais se deve dar especial atenção. Entre estes estão as substâncias macromoleculares, que estão presentes em todos os tipos de madeira, e os componentes minoritários de baixo peso molecular, extrativos e substâncias minerais, os quais são mais relacionados a certas espécies de madeira, no tipo e quantidade [25][27].

A figura 12, apresenta uma curta introdução à composição química da madeira, bem como as substâncias nela presentes, tais como:

- Celulose: é o componente maioritário, constituindo aproximadamente metade da estrutura das madeiras. É caracterizado como um polímero linear de alto peso molecular, sendo o principal componente da parede celular dos vegetais;
- Polioses (Hemiceluloses): estão em associação com a celulose na parede celular. As cadeias moleculares são mais curtas que as da celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos.
- Lignina: é o terceiro componente macromolecular da madeira. É um polímero aromático que confere rigidez às paredes celulares.
- Substâncias de baixo peso molecular: estas substâncias pertencem a classes muito diferentes em termos de composição química, havendo dificuldades em encontrar um sistema claro e compreensivo de classificação. Estas substâncias podem

dividir-se simplesmente em material orgânico (normalmente chamado de extrativos), e inorgânico (obtido por cinzas).

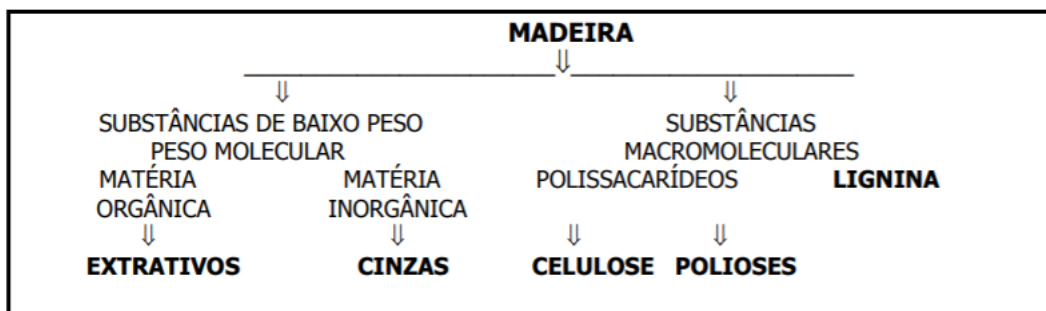


Figura 12 – Composição química da madeira. (adaptado de [27])

Embora estes componentes contribuam somente com uma pequena percentagem em massa na madeira, são muitas vezes responsáveis por certas propriedades e características desta como cheiro, cor, etc... [27]

Podem ainda encontrar-se na constituição da madeira, algumas substâncias poliméricas secundárias em pequenas quantidades, como amidos e substâncias pécticas [27].

A nível físico e mecânico, a madeira possui também um conjunto de propriedades relevantes aos quais se é preciso ter em conta, quando utilizada nas mais diversas aplicações. A nível físico, a madeira afirma-se como um material flexível e higroscópico, isto é, possui a capacidade de fletir sem quebrar e de absorver e libertar água da atmosfera envolvente, bem como apresenta elevada durabilidade. Em relação às propriedades mecânicas da madeira, pode verificar-se uma considerável resistência à compressão, tração e flexão [28].

As principais razões para a madeira ser considerada um material único e extremamente importante até aos dias de hoje, é o facto de esta ser um material totalmente reciclável, renovável e biodegradável. Isto, leva a que se consiga (ainda) descobrir novas propriedades e novos usos da madeira, de dia para dia. A nanotecnologia, por exemplo, representa o mais recente avanço no estudo da ciência dos materiais de madeira, podendo esta ser reduzida a tamanho nano, com propriedades extremamente desejáveis no desenvolvimento de novos produtos. Fibras de madeira, de diâmetro de 4 a 6 nm, e 200 a 300

nm de comprimento, são extremamente fortes e podem ser convertidas em produtos claros, ou serem combinadas em materiais compósitos [25].

No setor madeireiro, o maior motivo de preocupações passa sempre pela grande quantidade de resíduos gerados provenientes das mais diferentes áreas. Uma das alternativas para estes resíduos, é por exemplo, a produção de compósitos de plástico-madeira, tornando assim a madeira um dos materiais mais importantes, dentro do processo de reciclagem.

2.2.1. COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA

Os compósitos de plástico-madeira (CPM) ou “Wood-Plastic Composites (WPC)” são materiais criados a partir de cargas de madeira e plástico, com intuito de criar produtos mais eficientes e sustentáveis, tanto do ponto de vista das propriedades como o impacto ambiental [29].

Estes materiais, foram criados de forma a responder ao apelo de clientes e consumidores em busca de produtos amigos do ambiente, permitindo assim aliar a madeira (e/ou seus consequentes resíduos) a materiais poliméricos utilizando tecnologias apropriadas de fusão, de modo a reunir propriedades únicas e exclusivas da madeira, nomeadamente o facto de ser natural, renovável e de extremamente baixo custo económico, com o acabamento, performance mecânica e propriedades físicas e químicas que é possível obter através dos polímeros [30][31][32]. Estas propriedades podem variar consoante a quantidade de madeira introduzida na matriz polimérica, ou com a existência ou não de agentes compatibilizadores e reforços [33][34][35].

Na indústria de plásticos, as cargas de madeira normalmente utilizadas na produção de CPM, podem ser classificadas em dois grupos principais: partículas moídas, ou fibras. As partículas moídas podem ser usadas para aumentar as propriedades mecânicas dos produtos, se a adesão da interface polímero-carga for boa. Contudo são geralmente usadas apenas como carga, de modo a diminuir o uso de polímero. As fibras são usadas explicitamente para aumentar a rigidez e resistência deste tipo de compósitos [36].

De acordo com Anatole A. Klyosov [37], os produtos compósitos de madeira (baseados em PE, PP e PVC) apresentam vantagens significativas em relação aos materiais tradicionais,

o que é justificado não só pela boa aparência superficial e durabilidade característica dos CPM's, como pelas restantes propriedades (mecânicas, químicas, etc...). Por estas razões, os materiais compósitos são um dos segmentos de crescimento mais rápido da indústria de produtos de construção.

Uma das vantagens mais evidentes da junção da madeira ao plástico, em termos das propriedades dos materiais, é a capacidade de baixar substancialmente absorção de água. Segundo Anatole A. Klyosov ^[37], uma porção de madeira serrada submerso durante 24 horas absorve cerca de 25% de água em peso, podendo chegar mesmo a 100% se o tempo de exposição a esta for maior. Nos materiais compósitos a relação é distinta, sendo a absorção de água normalmente de 0,7 – 2,2% após 24 horas, 1 – 5% após uma semana, e apenas de 18 – 22% após vários meses. Este facto, torna este tipo de produtos compósitos uma alternativa cada vez mais viável ao uso da madeira convencional, melhorando não só a estabilidade dimensional e a durabilidade dos materiais, como previne também a degradação microbiana a que um produto 100% de madeira está exposto.

A figura 13 mostra o efeito da incorporação de PEAD na densidade e absorção de água de materiais CPM. Pode constatar-se que quanto maior for a quantidade de polímero existente, maior é a densidade dos compósitos e menor é a sua taxa de absorção de água.

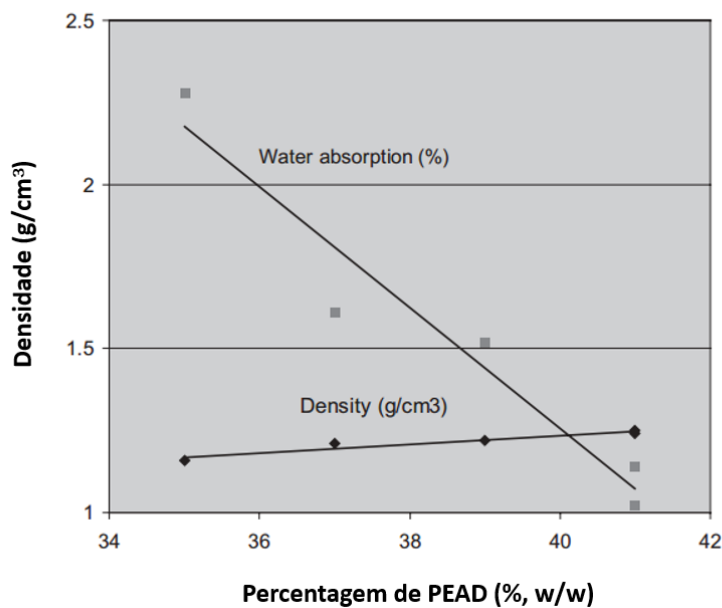


Figura 13 - Efeito da matriz PEAD, na densidade e absorção de água dos materiais CPM. (adaptado de [37])

Outra das vantagens deste tipo de materiais provenientes da mistura do plástico e da madeira, é a capacidade que prevenir a inflamabilidade, característica dos produtos de madeira 100% natural. Os materiais compósitos, assim como os plásticos, não se inflamam por si. A combustão só acontece quando o material inflamável atinge uma determinada temperatura na atmosfera, que contém uma quantidade suficiente de oxigênio. Esta pode ser controlada, através da presença de uma chama (ou outra fonte de combustão), ou não controlada, quando é utilizada uma estufa de aquecimento, com temperatura superior ou igual à temperatura de ignição do material ^[37]. Por esta razão, é extremamente necessário fazer um estudo prévio das temperaturas de processamento dos compósitos plástico-madeira, para assim poder prevenir eventuais acontecimentos indesejados que levem não só à degradação dos materiais, como também dos equipamentos utilizados.

Na literatura, encontram-se cada vez mais estudos envolvendo a madeira e os seus subprodutos combinados com materiais poliméricos, obtidos a partir de diferentes técnicas de processamento, tais como extrusão, compressão e injeção ^{[4][5][6][7][29][38]}. Estes materiais, obtiveram grande sucesso comercial devido às boas propriedades de mistura da madeira conseguidas com os polímeros; devido à reciclabilidade e utilização dos resíduos de madeira que normalmente se davam como desperdício; e também devido à eficiência e *design* deste tipo de produtos ^{[29][36]}.

Gacitúa et. al. ^[39], estudaram a relação entre características estruturais de diferentes espécies de madeira que afetam as interações entre fases poliméricas e o desempenho de compósitos plástico-madeira com matriz de PEAD, obtidos a partir de extrusão e injeção. Os resultados mostraram que as espécies de madeira com maiores áreas interfaciais das partículas, podem afetar o fluxo dos materiais durante o processo. Os processos de moldação por injeção e/ou extrusão reduzem a superfície de transferência de pressão entre as fases, promovendo por vezes o colapso celular e a criação de vazios nas peças (figura 14). Isto, leva a que as propriedades mecânicas dos compósitos, sejam deveras afetadas. As células de madeira não danificadas podem potencialmente ser preenchidas/envolvidas pela matriz termoplástica de PEAD e aumentar a resistência dos compósitos.

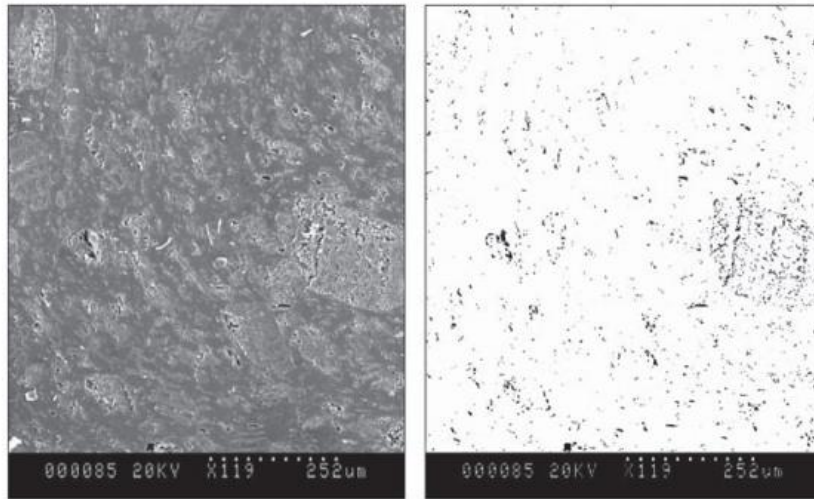


Figura 14 - Exemplo de uma imagem SEM e tratamento de imagem subsequente para determinar o conteúdo de vazios - Composto com madeira de pinho. (adaptado de [39])

Hanana et. al. [40], investigaram a possibilidade do uso da técnica de moldação rotacional para produzir compósitos híbridos baseados em polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e fibras de madeira. Estudaram também o tratamento superficial das fibras de madeira com polietileno enxertado com anídrico maleico.

As amostras em estudo foram preparadas primeiramente misturando a seco as cargas de madeira com o pó de PELBD. Foram utilizados diferentes conteúdos totais de fibra (10, 20 e 30% em peso), e razão de fibra (100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100).

A nível morfológico, os resultados deste estudo mostraram que o polietileno enxertado com anídrico maleico, melhorou a compatibilidade interfacial das partículas, produzindo amostras com menos defeitos (bolhas, vazios e lacunas interfaciais). Estes resultados são apresentados na Figura 15, onde as amostras testadas que não possuem tratamento superficial (a); c); e); g); i) possuem muitos mais vazios do que as amostras testadas com o anidrico maleico como agente compatibilizador (b); d); f); h); j)).

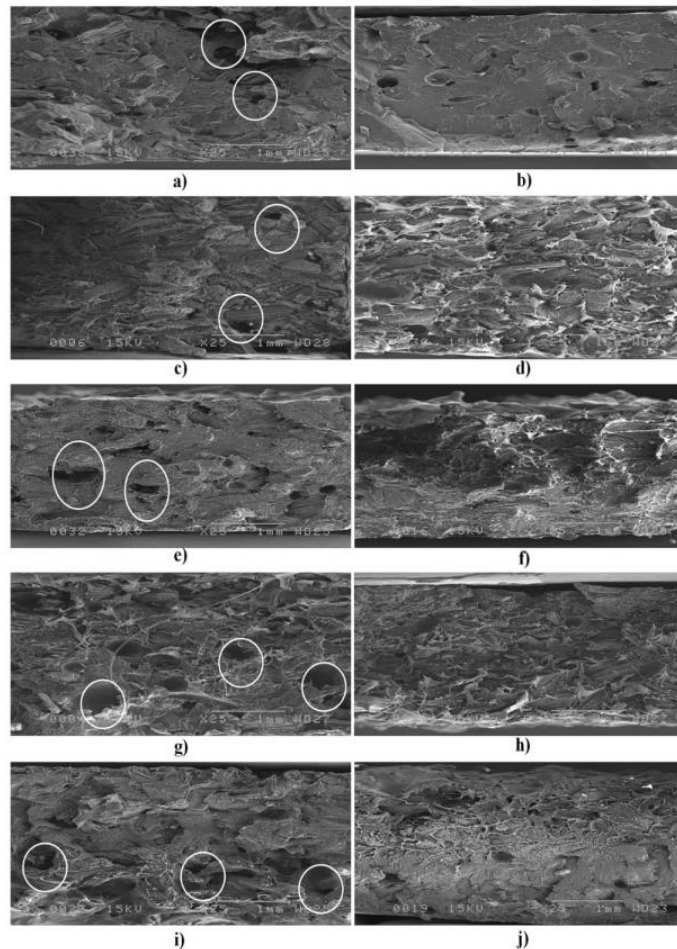


Figura 15 - Compósitos de fibras de madeira não tratadas e tratadas, respetivamente: a) S20L100U, b) S20L100T; são Compósitos híbridos de fibras de bordo não tratadas e tratadas, respetivamente: c) S20L75U, e) S20M75U, g) S30L75U, i) S30M75U, e d) S20L75T, f) S20M75T, h) S30L75T e j) S30M75T. Círculos são zonas onde se pode ver a extração de fibras. Todas as imagens obtidas por SEM. (Adaptado de [40])

Em relação às propriedades mecânicas estudadas, é de realçar que nem todas as composições produzidas são relatadas nos resultados, isto é, para as amostras com maior teor de fibra (30% em peso) existiram problemas de moldação, principalmente nas fibras sem tratamento superficial com anídrico maleico (figura 16 - g); h); i); j)).

Verificou-se uma melhoria geral nas propriedades mecânicas dos compósitos com fibras de madeira tratadas. Dentro dos compósitos produzidos sem tratamento superficial, foi verificada uma melhoria adicional destas propriedades nos compósitos híbridos. No geral, observou-se um aumento dos módulos de tração entre 13% e 19%, e da resistência à tração entre 15% e 33%. Este efeito não se observou nos compósitos híbridos com concentrações mais altas de fibras (30% em peso), principalmente devido à maior probabilidade de contacto com as fibras.

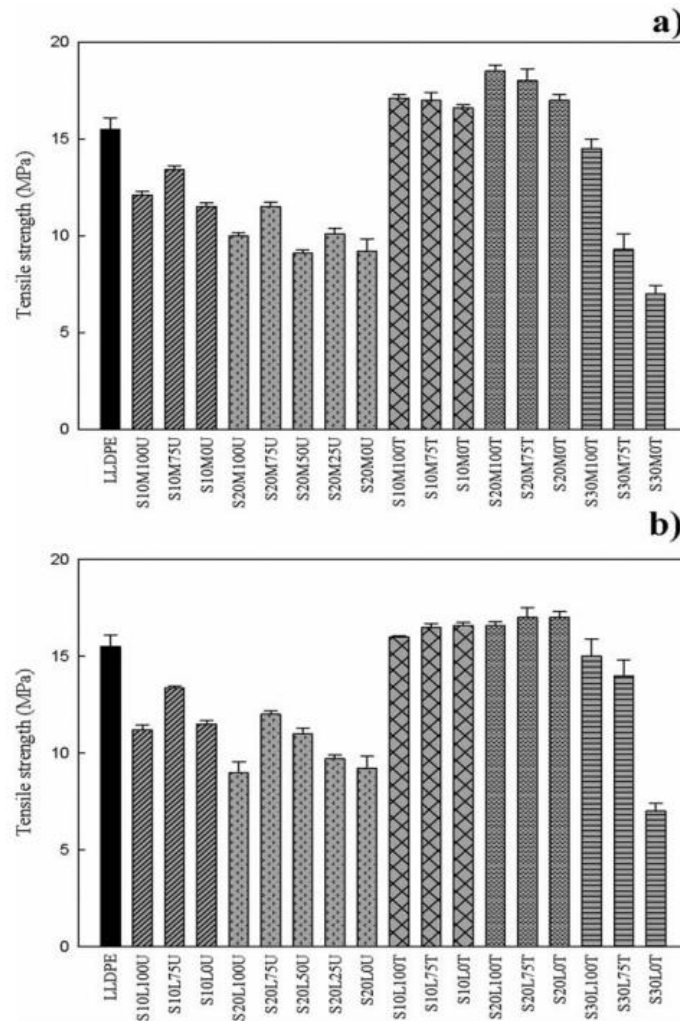


Figura 16 - Resistência à tração em função do teor de fibras (proporção diferente) para fibras de madeira não tratadas e tratadas: a) híbrido de SMF e MMF e b) híbrido de LMF e SMF. (adaptado de [40])

Posto isto, é apresentada uma introdução ao uso de fibras naturais de madeira para reforçar polímeros, em moldação rotacional. Apesar de atualmente já existir uma vasta gama de estudos e aplicações com este tipo de compósitos, principalmente produzidos por extrusão, compressão ou injeção, a verdade é que os estudos deste tipo de compósitos por moldação rotacional, estão ainda numa fase de estado prévio. Assim, é necessário trabalhar mais para melhorar estes resultados [41].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATÉRIAS-PRIMAS

3.1.1. POLÍMERO VIRGEM

Neste estudo foi utilizado um grau de polietileno de média densidade (PEMD), ADVANCE™ EM-3405-UVH, produzido pela empresa ETHYDCO. Este, é vocacionado à produção de peças rotomoldadas com especial incidência na produção de tanques químicos, recipientes de armazenamento e aplicações gerais estabilizadas contra raios UV, permitindo assim obter peças com boa qualidade superficial e brancura. Este grau é caracterizado por apresentar uma densidade de 0,934 g/cm³ e um índice de fluidez de 5 g/10 min a 190 °C. O material foi fornecido em pó e a ficha técnica do mesmo encontra-se apresentada no Anexo I.

3.1.2. RESÍDUOS DE MADEIRA

Foram fornecidos, pelo centro *CIS MADEIRA, Espanha*, diferentes tipos de resíduos de madeira, com diferentes granulometrias. As designações utilizadas são: Madeira Resíduo Virgem (MRV); Madeira Resíduo II (MRII); e Madeira Resíduo Fino II (MRFII), respetivamente. Na figura 18, faz-se a comparação dos materiais em relação à densidade aparente e o seu aspeto. Foram consideradas 10 gramas de material.

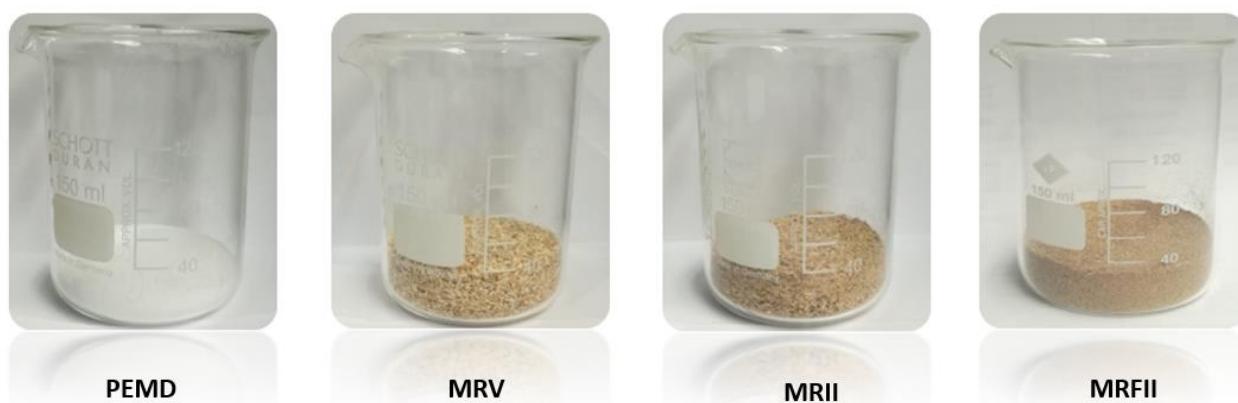


Figura 17 - Comparação direta das densidades aparentes das matérias-primas.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Para a caracterização das matérias-primas foi medida a densidade aparente e a sua granulometria.

Os resíduos de madeira bem como a matriz polimérica de PEMD, foram armazenados no pavilhão de processamento do Departamento de Engenharia de Polímeros (DEP) da Universidade do Minho, à temperatura ambiente sem qualquer tipo de tratamento prévio.

3.2.1. MEDIÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

Para o cálculo da densidade aparente das matérias-primas, foi utilizado um funil de medição do fluxo a seco e de densidades aparentes, existente no Departamento de Engenharia de Polímeros (DEP) da Universidade do Minho. O procedimento foi efetuado de acordo com o método indicado pela Associação de Moldação Rotacional, que se baseia na norma ASTM D1895-96. Este consiste primeiramente na medição e na pesagem do copo cilíndrico. De seguida, são depositadas 100 gramas de matéria-prima no recipiente do funil, sendo libertadas pelo orifício existente até encher por completo o copo. Após esta etapa, foi removido cuidadosamente o excesso de pó acima do cilindro, com um objeto nivelado e registado o valor do seu peso. Para obter o valor da densidade aparente, foi dividido o valor registado do material e dividido pelo volume do recipiente do funil. Foram efetuadas duas medições para cada um dos materiais em estudo, sendo apresentado o valor médio.

$$Densidade\ Aparente = \frac{M(pó\ de\ matéria-prima)}{V(Total)} \quad (1)$$

3.2.2. GRANULOMETRIA

Este ensaio foi efetuado a todas as matérias-primas, com o intuito de determinar qual a distribuição do tamanho do pó de cada uma das matérias-primas em estudo. O ensaio de granulometria foi efetuado nas instalações do DEP da Universidade do Minho, com um

agitador de peneiros Fritsh ANALYSETTE 3 SPARTAN, utilizando peneiros normalizados de acordo com a norma ASTM D1921-01. Este ensaio consiste num conjunto de peneiros empilhados sobre uma plataforma vibratória, em que, no topo se posiciona o peneiro com a malha de maiores dimensões e em baixo o peneiro com a malha de menores dimensões, seguida de uma base onde assenta o material que passa pelo último peneiro. Neste ensaio foi definida uma amplitude vibracional de 1,5 mm durante um tempo de 20 minutos, no qual foram utilizados peneiros com as seguintes aberturas de malha: 150 μm ; 300 μm ; 500 μm ; 710 μm , e 1mm. A massa inicial de matéria-prima colocada no primeiro peneiro, foi de 100 gramas. Foram efetuadas duas medições para cada matéria-prima.

3.2.3. MORFOLOGIA

A avaliação morfológica das matérias-primas de madeira, efetuada pela microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permitiu obter as informações necessárias para a visualização do tipo de partículas existentes em cada resíduo, em tamanho e forma.

O equipamento utilizado foi um microscópio de alta resolução NanoSEM – FEI Nova 200, presente no Laboratório de Serviços e Caracterização de Materiais (SEMAT), da Universidade do Minho.

As amostras foram fixadas num suporte de alumínio com o auxílio de uma fita-cola de carbono dupla face. De seguida, foram revestidas com ouro-paládio (Au-Pd) com cerca de 20 nm de espessura, de modo a tornar cada amostra eletricamente condutora a observação de SEM. As imagens foram obtidas recorrendo a uma voltagem de 10 kv, das quais foram utilizadas uma gama de ampliações de 100^x, 250^x e 1000^x.

3.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS E PROCESSAMENTO DE PEÇAS

Para a preparação dos compósitos foi considerada a mistura manual dos materiais (PE + Resíduos de Madeira) em diferentes percentagens, a iniciar-se com a incorporação de 10% resíduo de madeira na matriz polimérica, sendo gradualmente aumentada a percentagem de resíduo, até que não seja possível moldar uma peça completa. Foram estudados compósitos

de 90/10 wt% de PE/Madeira, até 40/60 wt%. A massa de cada compósito produzido perfaz um total de 200g.

Foram também produzidas peças em PEMD com 200g de modo a que seja possível comparar os resultados aquando dos ensaios de caracterização dimensional, mecânica, morfológica e estética, dos compósitos.

Para o processamento das peças, foi utilizada a máquina laboratorial presente no Departamento de Engenharia de Polímeros (DEP), existente na Universidade do Minho. Esta é uma máquina híbrida, e combina as características de uma máquina *“rock and roll”* com as de uma *“shuttle”*, isto é, o molde sofre rotações 360° sobre um eixo e de 45° para cada lado sobre outro eixo, como acontece nas máquinas *“rock and roll”*. Ao mesmo tempo, é utilizado um sistema de carris para movimentar o molde da estação de aquecimento para a estação de arrefecimento e para o local inicial para que o molde possa ser carregado com o material e no fim a peça possa ser extraída, tal como é utilizado identicamente em máquinas *“shuttle”* com duas estações ^[42].

A figura 18 apresenta uma fotografia das três principais zonas da máquina, nomeadamente: zona de carregamento do molde (A), o forno (B) e a zona de arrefecimento (C). A capacidade máxima de rotação do molde e de balanço do pêndulo é de 14 rpm e de 3,8 rpm, respetivamente.

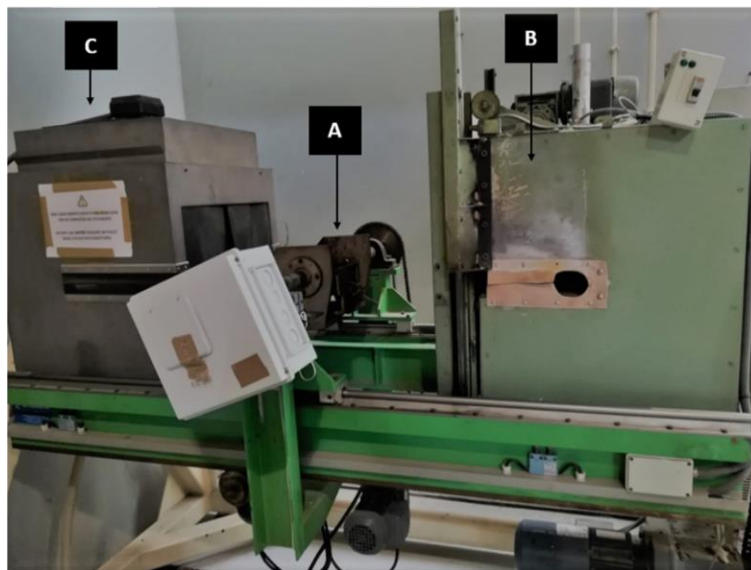


Figura 18 – Máquina de moldação rotacional utilizada no processamento das peças.

O molde utilizado no processamento das peças em estudo, figura 19, é feito em alumínio e produz peças paralelepípedicas com as dimensões de 140 x 90 x 90 mm. Este possui um revestimento em Politetrafluoretileno (PTFE), de modo a evitar a adesão do material nas paredes do molde e facilitar a extração das peças. O molde é composto por uma parte fixa (presa ao braço da máquina), e por uma parte amovível capaz de ser colocada/retirada, que permite ao utilizador a colocação da matéria-prima e/ou a extração da peça final.

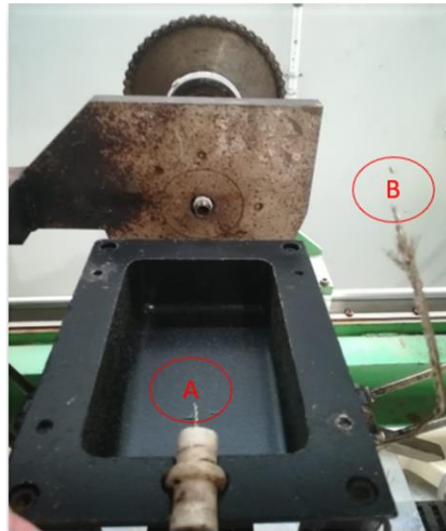


Figura 19 – Sistema de monitorização de temperatura utilizado.

Para a monitorização da temperatura, é utilizado um sistema acoplado ao braço da máquina que permite ao utilizador acompanhar as temperaturas do ar no interior do molde, do forno e da câmara de arrefecimento, em tempo real e durante todas as etapas do processo. A leitura dos valores de temperatura obtidos, é garantida através de dois termopares, tipo K, presentes no molde que estão ligados a um transmissor que comunica diretamente com um recetor ligado a um computador, onde o *software* transforma os dados obtidos num gráfico associado ao processo de rotomoldação. O equipamento utilizado possui uma capacidade máxima de 4 sensores, contudo, apenas são utilizados dois termopares, designados como *sensor 1* (A) e *sensor 2* (B), registando cada um deles, a temperatura do forno (temperatura exterior do molde) (B), e a temperatura do ar no interior do molde (A), respetivamente.

A monitorização e controle da temperatura durante o todo o processo, é de extrema importância, uma vez que permite analisar o comportamento do material durante as várias etapas do ciclo de moldação rotacional.

3.3.1. CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

As condições utilizadas para a produção das peças encontram-se descritas na tabela 3. As condições de temperatura foram selecionadas de modo a garantir que esta temperatura não é baixa o suficiente e exista material por fundir, nem demasiado alta para que ocorra a degradação deste. Os valores estudados relativamente a este parâmetro, assim como o efeito observado, tiveram em conta não só a janela de processamento do PEMD, como também as temperaturas possíveis de processamento dos resíduos de madeira ^{[12][43]}.

Tabela 3 – Condições de processamento utilizadas na produção das peças.

Massa (g)	200
Temperatura do Forno (°C)	300
PIAT (°C)	200
Temperatura de Extração (°C)	60
Tipo de Arrefecimento Externo	Ar Forçado
Rotação do Molde (rpm)	7
Balanço do Pêndulo (rpm)	1,5

De acordo com as condições descritas na tabela 3, as peças são processadas com PIAT de 200 °C. Quando essa temperatura é atingida o molde é retirado do forno e passa para a câmara de arrefecimento, onde é arrefecido com ar forçado até à temperatura de 60 °C. Após arrefecimento, o molde movimenta-se para a zona de abertura do molde e a peça é extraída. Durante todo este processo, o molde tem uma rotação de 7rpm e o pêndulo um balanço de 1,5 rpm.

Apesar da temperatura do forno ser definida para 300 °C, há sempre perdas de calor. Por essa razão, são apresentados nos Anexos II e III os valores reais da temperatura do forno e do PIAT dos vários ciclos de processamento efetuado para a produção das peças.

3.4. CARACTERIZAÇÃO ESTÉTICA

A avaliação das propriedades estéticas das peças rotomoldadas produzidas consistiu numa análise visual, e na medição da cor, de forma a verificar se as peças apresentam cor e toque semelhante ao da madeira.

3.4.1. ANÁLISE À COR DOS COMPÓSITOS

A análise à cor dos compósitos foi efetuada segundo o sistema CIE LAB, que permite observar qual o efeito do aumento da incorporação de resíduo na diferença de cor das peças produzidas em PE/Madeira.

O sistema CIE LAB, é um sistema criado pela comissão internacional de iluminação (CIE) que serve para quantificar a cor de um determinado objeto, segundo um eixo tridimensional de três coordenadas L^* , a^* e b^* , ou seja:

L^* - Luminosidade: entre 0 (preto) e 100 (branco);

a^* - conteúdo de vermelho a verde: entre +60 (vermelho) e -60 (verde);

b^* - conteúdo de amarelo a azul: entre +60 (amarelo) e -60 (azul)

A junção destas coordenadas permitem obter a cor da amostra requerida. A medição dos valores de cor das peças produzidas, foi efetuada segundo a norma ASTM D2244, através de um colorímetro *BYK Additives & Instruments*, modelo Spectro-Guide Sphere Gloss S, presente no Polo de Investigação em Engenharia de Polímeros (PIEP), sempre utilizando uma face lateral e plana da superfície externa das peças. As medições foram repetidas três vezes,

em três faces das peças, sendo que, no final foi considerado o valor da média das três medições efetuadas.

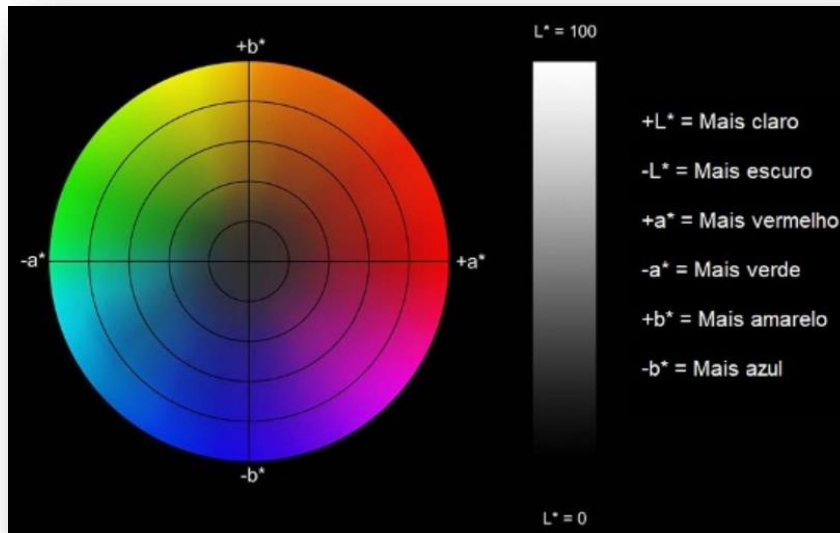


Figura 20 - Exemplificação do sistema CIE LAB (adaptado de [44])

3.5. CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL

Em termos de caracterização dimensional, foi avaliada a espessura das paredes das peças. A medição da espessura das paredes da peça, permite avaliar qual a influência das diferentes percentagens em massa de incorporação de resíduos de madeira na espessura final das paredes dos compósitos produzidos, para posteriormente, poder comparar esta com a espessura das peças de polietileno virgem.

A medição das peças foi efetuada através de um micrómetro digital Mytutoyo Absolute, com uma resolução de 0,01 mm, nos pontos referentes à parte da parede das peças (1, 3, 3, 4, 5 e 6). Estas foram cortadas numa serra de fita *DeWalt* em duas metades horizontalmente, sendo possível ser feita a medição em 6 pontos diferentes, como mostra a figura 28. Após a medição do valor da espessura nos pontos considerados foi feita a média e

o desvio padrão da espessura final das peças, tendo em conta os diferentes resíduos e percentagens de madeira.

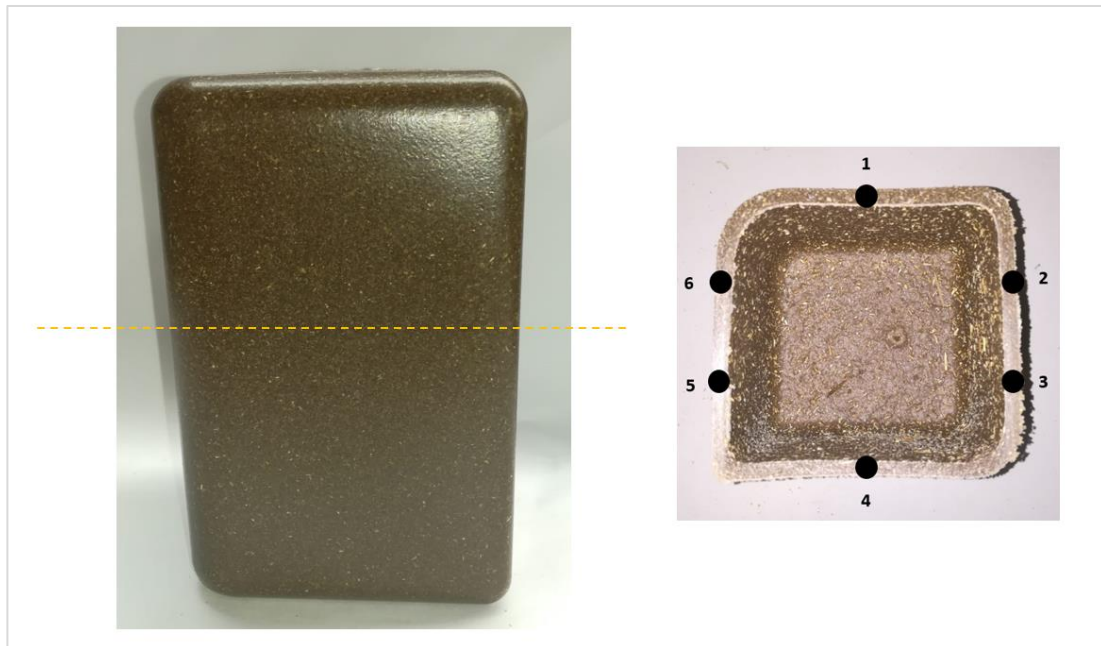


Figura 21 – Identificação da zona de corte e dos pontos referentes à medição da espessura das peças.

3.6. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS COMPÓSITOS

A caracterização morfológica permite avaliar a distribuição da carga na matriz polimérica, a microestrutura e morfologia dos materiais, e permite identificar possíveis defeitos ao longo da espessura das peças que poderão ter influência na performance dos compósitos, nomeadamente vazios e porosidades.

Para a caracterização morfológica foi utilizado um microscópio digital e o microscópio eletrónico de varrimento.

O equipamento *Leica DMS1000* foi utilizado para obter a ampliação da superfície interna e externa da peça e também ao longo da espessura, de modo a avaliar a distribuição das cargas e a compactação da madeira na matriz polimérica de polietileno. Para isso, foi efetuado um corte na base da peça e cortada, com uma lâmina de aço, uma amostra retangular com cerca de 15mmx30mm.

Para a análise microscopia eletrónica de varrimento (SEM) foi utilizado o microscópio de alta resolução NanoSEM – FEI Nova 200, presente no Laboratório de Serviços e Caracterização de Materiais (SEMAT) da Universidade do Minho, nas condições definidas no capítulo 3.2.3. Esta análise permitiu avaliar as características microestruturais dos compósitos de PE/Madeira, observação do efeito da adição dos diferentes pós de madeira em termos de dispersão, adesão e porosidade. A superfície analisada corresponde à superfície obtida após rotura da peça nos ensaios de impacto (descritos de seguida).

3.7. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

As peças rotomoldadas produzidas foram caracterizadas mecanicamente através de ensaios de impacto e flexão, necessários para determinar as propriedades como a resistência à flexão, resistência ao impacto, modulo de elasticidade, força máxima, etc... Estas, são propriedades importantes para a avaliação do desempenho dos materiais plásticos e para o controle de qualidade das peças.

3.7.1. RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Os ensaios de resistência à flexão são utilizados para determinar as propriedades de resistência à flexão, modulo de elasticidade, deformação sob flexão, etc...

O ensaio de flexão foi efetuado num equipamento de ensaios mecânicos universal INSTRON 5969, que utiliza uma barra de secção transversal retangular que repousa sobre dois apoios, sendo seguidamente aplicada (através de um punção) uma força no centro do provete. O ensaio seguiu o procedimento descrito pela norma ASTM D 790.

As condições deste ensaio, são descritas na tabela 4.

Tabela 4 – Condições utilizadas nos ensaios de flexão.

Velocidade de Flexão (mm/min)	2,9
Distância entre os pontos de apoio (mm)	100

Foram cortados 5 provetes de uma parede lateral por cada tipo de peça e condição a analisar, utilizando uma serra de fita *DeWalt*, com a geometria e dimensões apresentadas na figura 23.



Figura 22 - Representação das dimensões dos corpos de prova para o teste de flexão

Através dos dados recolhidos, força exercida e deslocamento resultante, é possível obter um gráfico de Tensão [Mpa] - Deformação [%]. Os valores da tensão e deformação são calculados a partir das seguintes formulas, respetivamente:

$$\sigma_f = 3PL/2bd^2 \quad (2)$$

Onde:

σ_f = tensão de flexão na superfície oposta ao carregamento, MPa;

P= carga num determinado ponto na curva de carga-deflexão, N;

L= distância entre apoios, mm;

b= largura do corpo de prova, mm;

d= espessura do corpo de prova, mm;

$$\varepsilon_f = 6Dd/L^2 \quad (3)$$

Onde:

ε = deformação sob flexão, mm/mm;

D= deflexão máxima no centro do corpo de prova, mm;

L= distância entre apoios, mm;

d= espessura do corpo de prova, mm;

3.7.2. RESISTÊNCIA AO IMPACTO

A resistência ao impacto é, por definição, a quantidade de energia que um corpo de prova pode absorver antes de fraturar.

As peças foram caracterizadas mecanicamente através de ensaios de impacto por queda de dardo, à temperatura ambiente. Este ensaio permite obter informação sobre os valores da força suportada e consequente energia absorvida, obtidos após a fratura decorrente da queda de um dardo nas amostras.

Os ensaios foram efetuados de acordo com a norma ISO 6603 : 2000, e submetidos a teste no equipamento Fractovis Plus, presente no Polo de Investigação em Engenharia de Polímeros (PIEP), sendo que as condições de ensaio são apresentadas na tabela 5.

Tabela 5 – Condições utilizadas nos ensaios de impacto

Número de provetes testados por tipo de peça	10
Peso (kg)	15
Energia aplicada (J)	196,6
Velocidade do dardo (m/s)	4,4
Altura (m)	1

Foram testados 10 provetes para cada condição. Os provetes têm a dimensão de 60x60, e foram obtidos a partir do corte das peças, na parede lateral da peça, com uma fita DeWalt, conforme ilustrado na figura 24.



Figura 23 – Representação das dimensões dos corpos de prova para o teste de impacto por queda de dardo

4. APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS DE MADEIRA

Na figura 24, é apresentada a comparação dos diferentes resíduos de madeira, que juntamente com a matriz polimérica de PEMD foram utilizados para a produção dos compósitos. As figuras apresentam o aspeto visual (A) dos resíduos de madeira e a sua observação por microscopia eletrónica de varrimento (B). De todos os resíduos, o MRFI é aquele que apresenta um menor tamanho de partículas em relação aos restantes e também, um aspeto visual mais escurecido, como se pode constatar pelas imagens de SEM.

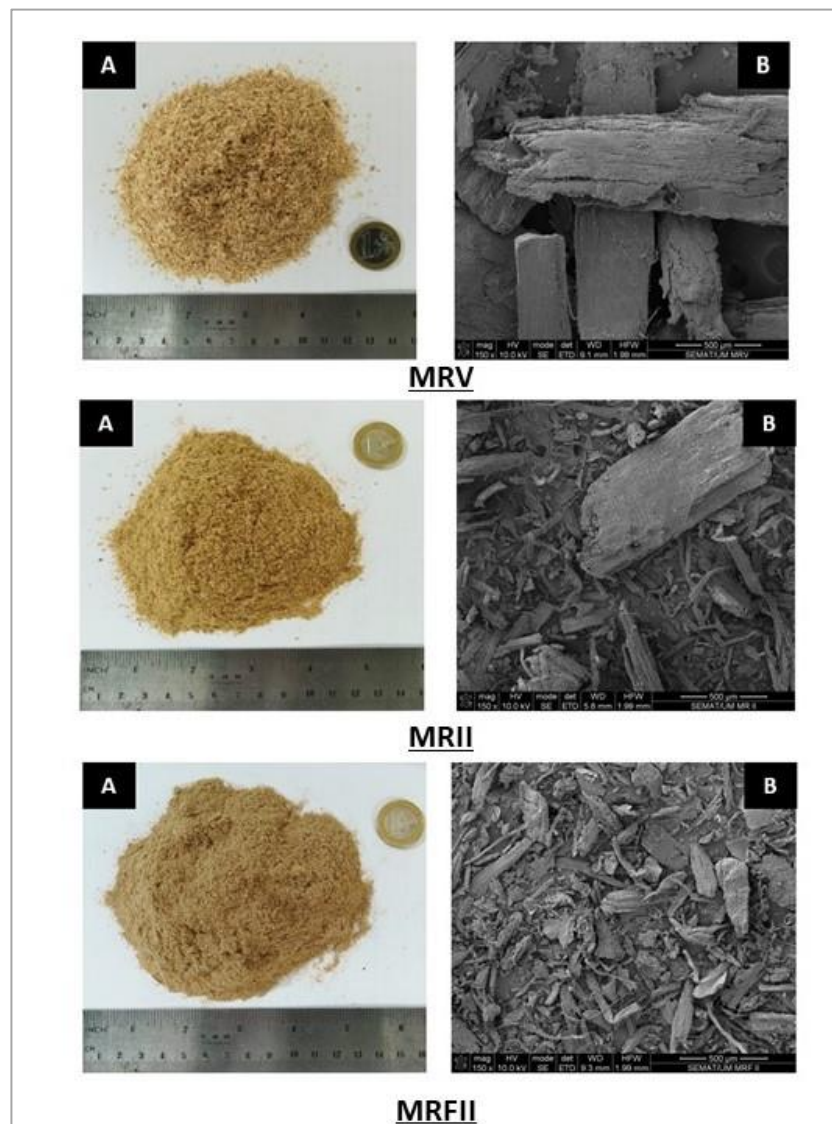


Figura 24 – A: aspeto visual dos resíduos de madeira; B: imagem das partículas dos resíduos, obtidas por SEM.

A distribuição do tamanho das partículas de todas as matérias-primas utilizadas neste estudo é apresentada na Figura 25.

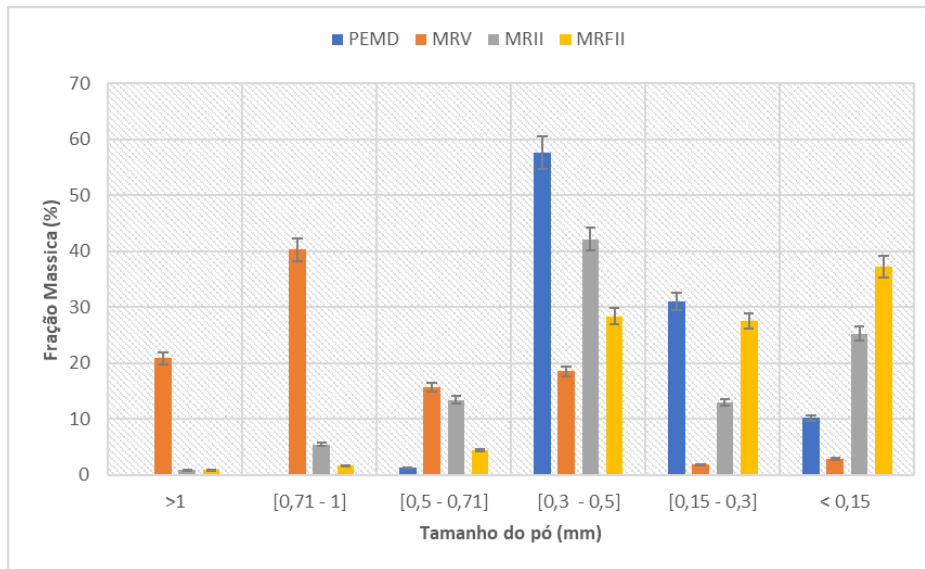


Figura 25 – Distribuição do tamanho do pó das matérias-primas.

Constata-se que a matriz de PEMD apresenta partículas maioritariamente inferiores a 0,5mm, sendo 60% da população entre 0,3-05mm, 30% entre 0,3-0,15 e 10% inferior a 0,15mm. Embora não exista qualquer definição real acerca da melhor distribuição do pó polimérico para moldação rotacional são geralmente utilizados pós com dimensões próximas de 0,5mm, pois oferecem um melhor compromisso entre custos de moagem e características de fusão do plástico [6][10][38]. O gráfico da figura 26 mostra-nos a distribuição do pó das matérias-primas de acordo com a percentagem retida acumulada de material nos peneiros.

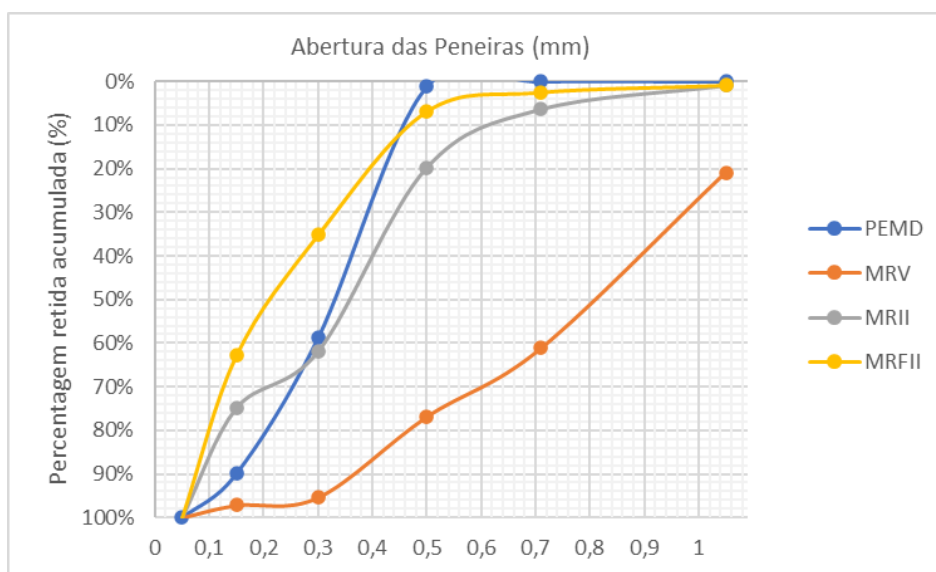


Figura 26 – Distribuição do tamanho do pó das matérias-primas, de acordo com a percentagem retida acumulada.

Nos materiais de madeira, existe uma relação distinta da granulometria das diferentes matérias-primas. Pode observar-se que o MRV, é o que possui uma distribuição mais larga de granulometria e também um maior tamanho das partículas. Neste caso, este apresenta partículas de todas as dimensões do espectro observado, sendo que destas, 62% são superiores as 0,5mm, e cerca de 38% apresentam tamanho inferior a este valor. É de referir ainda que a maior quantidade de partículas deste material apresenta um tamanho entre 0,71mm e 1mm.

Em relação ao MRII, é possível observar que das três matérias-primas de madeira, esta é aquela que apresenta uma granulometria intermédia em todo o espectro. Tal como o MRV, o MRII apresenta também partículas de todas as dimensões do espectro observado, contudo, este apresenta uma maior quantidade de partículas centrada no tamanho entre 0,3mm e 0,5mm. Da amostra analisada, cerca de 81% do pó apresenta um tamanho inferior a 0,5mm, sendo que apenas 19% está acima deste valor. É das três matérias-primas de madeira aquela que mais se assemelha ao PEMD utilizado, em termos de granulometria.

De todos os pós de madeira analisados o MRFII é o que apresenta uma distribuição do tamanho das partículas inferior aos restantes. Este apresenta também na sua constituição partículas de todas as dimensões do espectro observado, contudo 93% destas apresentam um tamanho inferior a 0,5mm, e só 7% das restantes apresentam tamanho superior a este.

4.1.1. DENSIDADES APARENTES

Na tabela 6, apresentam-se os resultados sobre a densidade aparente de todas as matérias-primas utilizadas no processamento das peças. Pode observar-se que os três resíduos de madeira possuem um valor de densidade aparente inferior ao do PEMD utilizado, variando entre 0,23 a 0,27. Todos os resíduos possuem valores de densidade dentro da mesma ordem de grandeza, pelo que a quantidade de material depositado para satisfazer qualquer percentagem de compósito é idêntica.

Tabela 6 – Densidades aparentes das matérias-primas.

Matéria-prima	Densidade Aparente (g/cm³)
PEMD	0,399
MRV	0,251
MRII	0,274
MRFII	0,233

4.2. ANÁLISE DA PROCESSABILIDADE DOS COMPÓSITOS PE/MADEIRA

Nas Figura 27, 28 e 29 apresentam-se imagens das peças produzidas, para cada um dos materiais utilizados. As peças produzidas com incorporação do MRV apresentam a nível visual um aspeto semelhante à madeira em todas as percentagens processadas acima de 20% de incorporação (nas percentagens até 20% ainda se observa demasiado a matriz polimérica). A nível de tato, só a partir de 40% de incorporação de resíduo é que se obtém o toque característico desta (figura 26). A percentagem máxima que se conseguiu incorporar de resíduo por peça foi de cerca de 60% em peso. Observou-se também que a cor das peças produzidas foi escurecendo com o aumento da quantidade de madeira introduzida.

As peças produzidas com incorporação de MRII, apresentam em todas as percentagens processadas um aspeto semelhante à madeira, contudo não existiu uma evolução lógica na cor destas, consoante a quantidade de resíduo adicionado. Só a partir 30% (figura 27), é que se obtém o toque característico desta. Tal como o MRV, o máximo de incorporação que se pode obter por peça foi de cerca de 60%MRII e 40% de matriz polimérica.

A utilização do MRFII permite também obter peças com o aspeto visual da madeira em todas as percentagens processadas. O toque característico desta é obtido a partir de percentagens superiores a 20%, apresentado para estas percentagens mais altas de incorporação de resíduo, uma superfície que larga pó ao toque. Na figura 28, é possível observar algum empeno existente nas peças com incorporação de 10% de resíduo. Neste tipo de resíduo, apenas se consegue obter uma percentagem máxima de 45% em peso, por peça. Ao contrário do MRV, observou-se que a cor das peças produzidas foi clareando cada vez mais, conforme o aumento da quantidade de madeira adicionada.

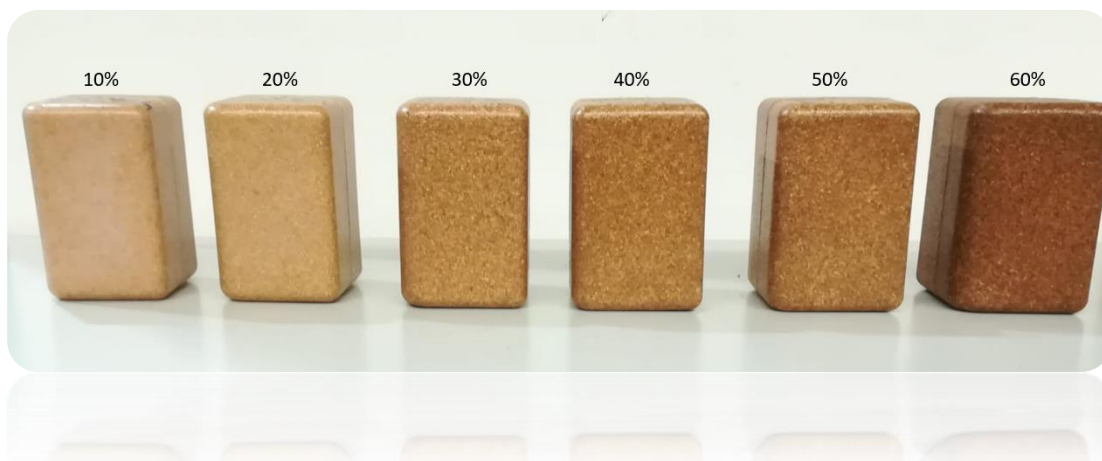


Figura 27 – Peças produzidas em PE/MRV, com diferentes percentagens de incorporação de madeira.

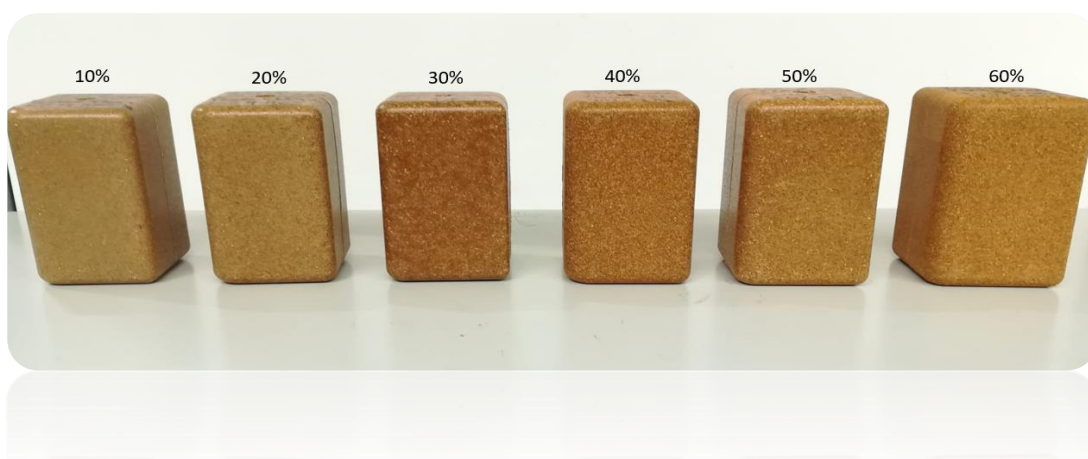


Figura 28 - Peças produzidas em PE/MRII, com diferentes percentagens de incorporação de madeira.

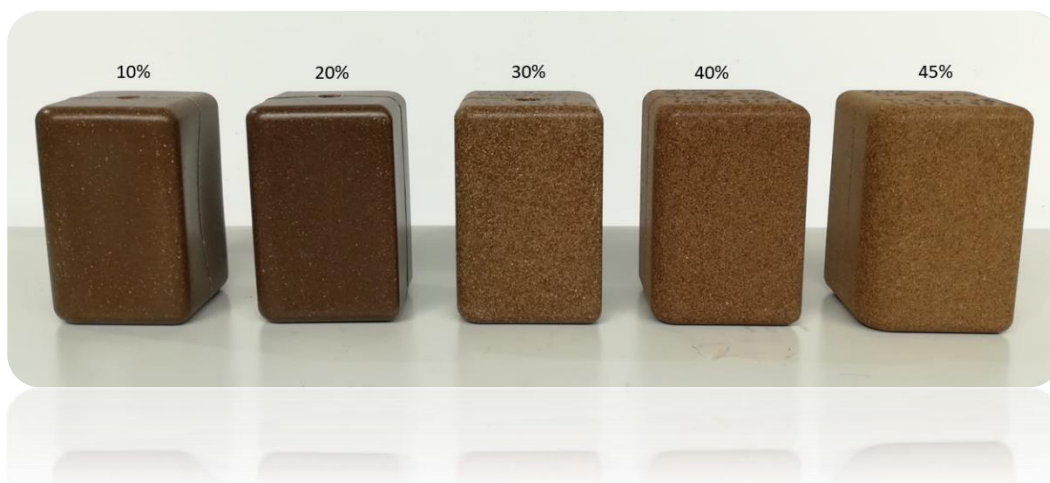


Figura 29 - Peças produzidas em PE/MRFII, com diferentes percentagens de incorporação de madeira.

4.2.1. AVALIAÇÃO DOS CICLOS DE PROCESSAMENTO DAS PEÇAS ROTOMOLDADAS

O ciclo de processamento é monitorizado através das curvas de temperatura-tempo, que se apresenta nas figuras 29, 30, 31, e 32, nomeadamente do PEMD virgem e dos compósitos PE/Madeira. No Anexo III, é possível observar todos os gráficos obtidos durante o processamento das várias peças, mostrando a variabilidade do processo (repetibilidade).

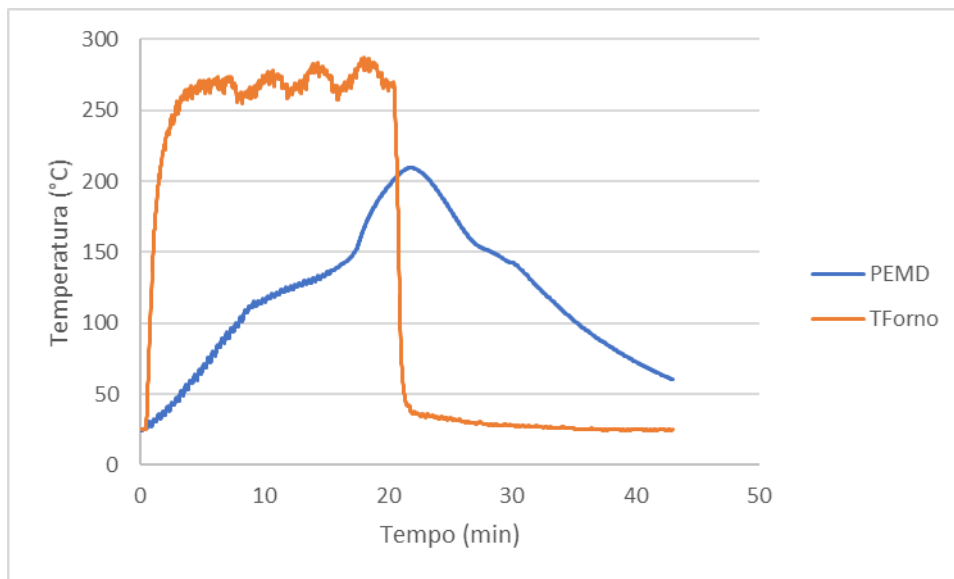


Figura 30 – Ciclo de Processamento do PEMD virgem, e variação da temperatura do forno.

A figura 30 apresenta a curva temperatura-tempo de uma peça produzida em PEMD virgem, bem como a temperatura real a que a estufa de aquecimento se encontra a trabalhar aquando o processamento das peças.

A partir deste gráfico, podem observar-se todas as etapas do ciclo de processamento do PEMD tais como, aquecimento, fusão, PIAT, arrefecimento e solidificação (já devidamente descritas e explicadas na secção 2.1.3). Pode observar-se também que conforme o molde é retirado da estufa de aquecimento, a temperatura do ar exterior diminui drasticamente, devido ao depósito deste na câmara de arrefecimento por ar forçado. Neste momento, a temperatura do ar no interior do molde continua a aumentar, até atingir o devido PIAT. Isto acontece devido à existência de sobreaquecimento. O processo de inversão térmica através da espessura do polímero leva tempo, sendo o resultado um arredondamento do ápice da temperatura do ar da cavidade do molde, o que é refletido na forma do gráfico ^[9].

São de seguida apresentadas as comparações dos ciclos de processamento do PEMD virgem e dos compósitos PE/Madeira produzidos, consoante o tipo de resíduo incorporado na matriz polimérica.

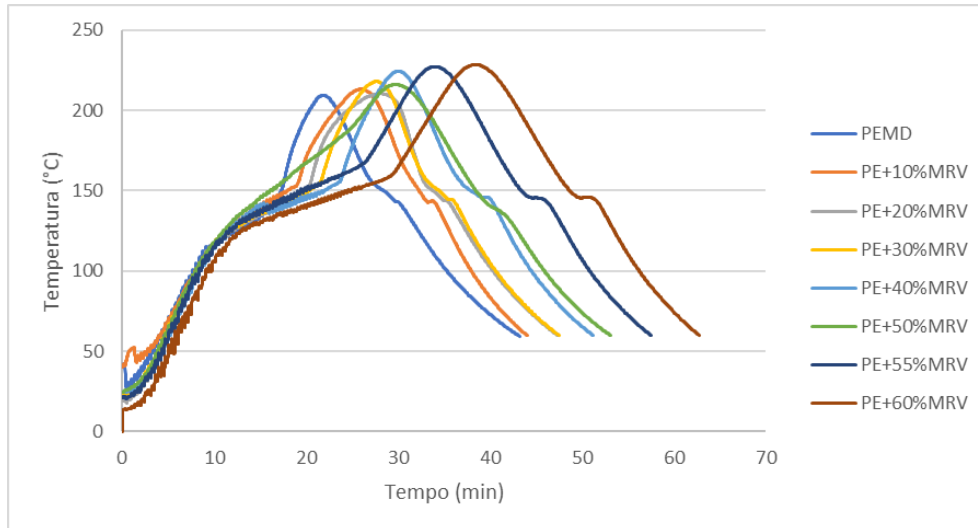


Figura 31 – Efeito da composição de PE/MRV no ciclo de processamento.

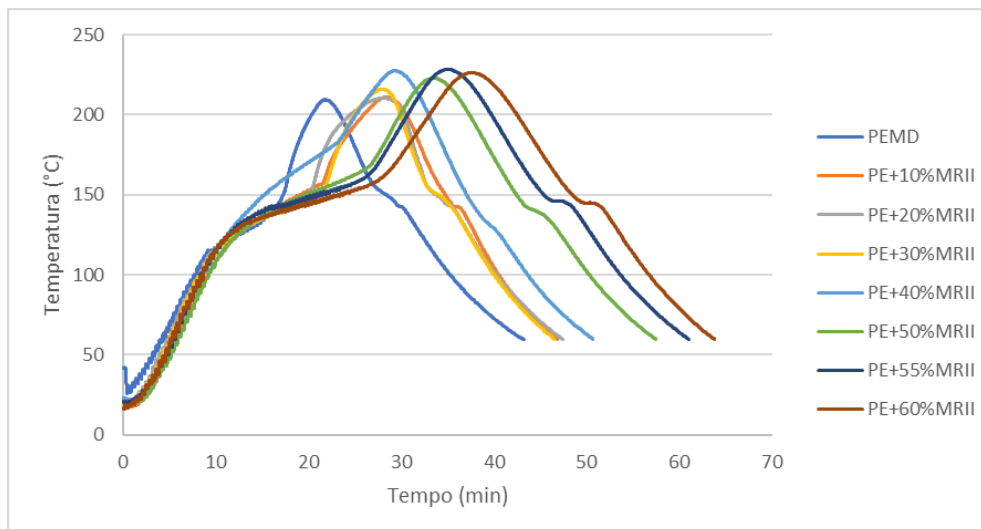


Figura 32 - Efeito da composição de PE/MRII no ciclo de processamento.

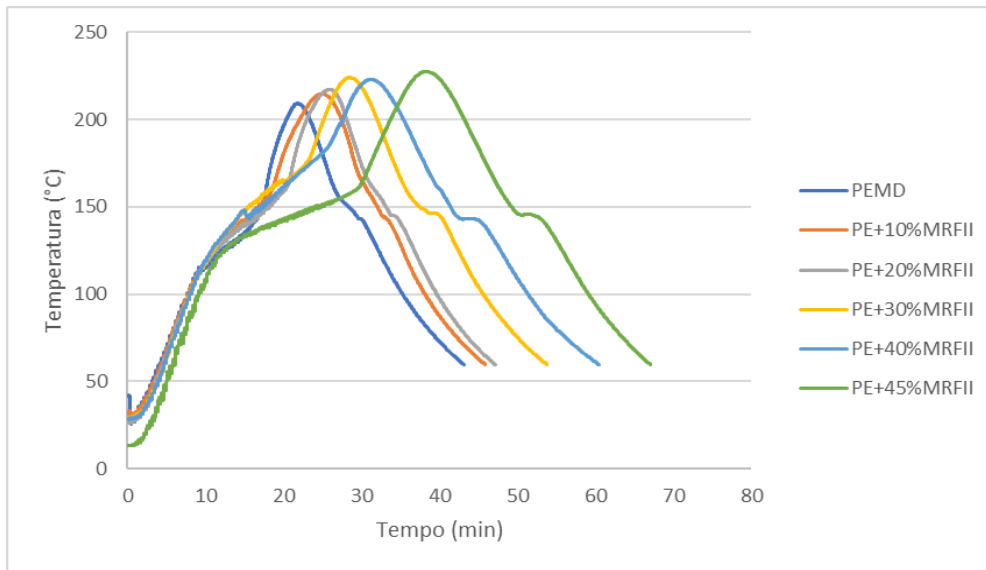


Figura 33 - Efeito da composição de PE/MRFII no ciclo de processamento

A partir dos gráficos das figuras 31, 32 e 33, pode-se verificar que existe um ligeiro atraso no tempo de ciclo dos compósitos em PE/Madeira, em relação ao ciclo de processamento do PEMD virgem. A maior diferença está na etapa de aquecimento e fusão total do material. Isto é, uma vez que nos compósitos existe a presença de partículas de polímero e madeira com características térmicas e dimensionais diferentes, a fusão do PE é dificultada pela baixa condutividade térmica da madeira. Consequentemente, vai aumentar o tempo necessário para a fusão completa do material e com isso aumenta o tempo de ciclo.

O máximo que se consegue incorporar de modo a que seja extraída uma peça completa com os contornos do molde, e com estabilidade dimensional suficientemente capaz de ser manuseada devidamente pelo utilizador, é cerca de 40% de PEMD e 60% de madeira nos materiais MRV e MRII, e cerca de 55% de PEMD e 45% de madeira, no material MRFII.

Comparando os três materiais, é possível observar que quanto menor for a incorporação de pó de madeira, nas peças menor é o tempo de ciclo por peça, ficando registado que o menor ciclo de processamento para os compósitos de PE/Madeira produzidos é para as peças com 10% de incorporação, sendo o maior tempo de ciclo registado para as peças com maior incorporação de pó de madeira, cerca de 60% para os materiais MRV e MRII, e 45% em MRFII.

Na tabela 7 são resumidos os tempos de processamento das diferentes fases de transformação do material.

Tabela 7 – Tempos de processamento das diferentes fases de transformação do material

Condição	PIAT real (°C)	Fim da fusão do material (min)	Tempo a atingir PIAT (min)	Solidificação do material (min)	Fim do ciclo (min)
PEMD	209	15,8 ± 0,15	21,8 ± 0,03	28,4 ± 0,06	43,1 ± 0,01
MRV					
MRV 10%	213	18,2 ± 0,05	25,9 ± 0,02	34 ± 0,06	44 ± 0,01
MRV 20%	210	19,7 ± 0,04	27,6 ± 0,08	35 ± 0,04	47,4 ± 0,02
MRV 30%	219	21,5 ± 0,03	27,9 ± 0,08	35,5 ± 0,03	47,5 ± 0,02
MRV 40%	224	23,8 ± 0,05	29,9 ± 0,04	39,3 ± 0,06	51,2 ± 0,01
MRV 50%	216	24,5 ± 0,03	30,2 ± 0,04	40 ± 0,03	53 ± 0,01
MRV 55%	227	26,4 ± 0,04	33,8 ± 0,05	45,3 ± 0,03	57,5 ± 0,01
MRV 60%	228	29,4 ± 0,02	38,2 ± 0,03	51 ± 0,04	62,8 ± 0,02
MRII					
MRII 10%	210	20,2 ± 0,07	28,3 ± 0,09	35,5 ± 0,09	46,4 ± 0,05
MRII 20%	210	20,4 ± 0,06	28,3 ± 0,14	34 ± 0,04	47,4 ± 0,02
MRII 30%	216	21,8 ± 0,06	28 ± 0,03	34,1 ± 0,23	46,6 ± 0,03
MRII 40%	227	23,4 ± 0,03	29,3 ± 0,07	39,4 ± 0,04	50,7 ± 0,02
MRII 50%	223	26,4 ± 0,03	33,3 ± 0,12	43,7 ± 0,04	57,4 ± 0,02
MRII 55%	227	26,7 ± 0,06	34,9 ± 0,06	47,2 ± 0,08	60,9 ± 0,03
MRII 60%	223	27,6 ± 0,06	37,4 ± 0,23	50,3 ± 0,06	63,7 ± 0,01
MRFII					
MRFII 10%	214	17,2 ± 0,07	24,9 ± 0,04	33,1 ± 0,06	45,8 ± 0,02
MRFII 20%	217	20,6 ± 0,04	25,7 ± 0,12	34 ± 0,05	47,1 ± 0,05
MRFII 30%	224	23 ± 0,04	28,4 ± 0,06	39,7 ± 0,07	53,8 ± 0,02
MRFII 40%	223	25,9 ± 0,07	31,2 ± 0,03	42,8 ± 0,05	60,4 ± 0,03
MRFII 45%	227	29,9 ± 0,06	38,2 ± 0,08	52,2 ± 0,06	66,9 ± 0,02

O tempo de ciclo é aproximadamente 44 minutos para o PE e aumenta para os compósitos PE/Madeira. Ambos os materiais possuem baixa condutividade térmica (cerca de 0,38 W/m.K para o PE, e 0,12 W/m.K para a madeira) ^{[18][45]}, o que faz com que sejam ambos maus condutores de calor. Contudo a madeira possui uma condutividade térmica inferior ao PE, o que faz com que consiga propagar a energia térmica de forma menos eficiente.

Relativamente ao MRV e MRII, pode observar-se também que em ambos os materiais é possível produzir uma maior panóplia de peças. Isto pode ser explicado, devido à diferença de densidade existente entre os materiais, ou seja, uma vez que a densidade aparente do MRFII é menor do que a dos restantes resíduos, isto faz com que seja necessário uma pequena quantidade a mais de resíduo a incorporar por peça, para corresponder à percentagem de madeira requerida, o que conseqüentemente faz com que exista uma menor liberdade para o material se movimentar dentro do molde.

É de referir também, o facto de que quanto maior é a quantidade de resíduo incorporada na matriz polimérica, mais demorado é o tempo que o material leva a atingir o PIAT, sendo que, uma vez que a liberdade que o material possui de se movimentar dentro do molde é diminuída, isto faz com que a transferência de calor existente ocorra com maior dificuldade. Aliado a isto, está o facto de a madeira ser um material isolador de calor, isto é, conduz a energia térmica de forma pouco eficiente, sendo assim necessário uma janela de processamento maior para a peça atingir o PIAT estabelecido, levando conseqüentemente a que haja um atraso no tempo de ciclo dos compósitos.

Como foi referido na secção 3.3.1, o PIAT estabelecido na produção dos compósitos PE/Madeira foi de 200°C (tendo em conta as temperaturas aconselháveis de processamento do PE e da madeira) ^{[12][43]}, contudo também foi referido que o valor real deste parâmetro não é necessariamente 200°C, uma vez que este depende da condutividade térmica dos materiais. Neste caso, ao comparar-se os compósitos produzidos com os três tipos de resíduos utilizados neste estudo, pode verificar-se que quanto maior é a quantidade de pó de madeira incorporada na matriz polimérica, maior é o PIAT a que a peça estará sujeita. Isto acontece devido ao facto de existir cada vez menos espaço para o material se movimentar dentro do molde, sendo necessária uma maior quantidade de madeira para perfazer uma peça completa (devido à diferença das densidades aparentes dos resíduos de madeira e da matriz polimérica de PE/MD), e por isso a energia acumulada demora mais tempo a libertar-se.

4.3. AVALIAÇÃO ESTÉTICA E DIMENSIONAL DAS PEÇAS

Devido à elevada panóplia de peças que é possível processar deste tipo de compósitos, foram selecionadas apenas 3 composições para continuar todo o estudo de caracterização e avaliação das propriedades. Assim, estabeleceu-se uma percentagem mínima de incorporação de 10% em todos os resíduos, uma percentagem intermédia de 30% de resíduo, e uma percentagem próxima do limite que é possível incorporar de resíduo na matriz de PE, e que permita obter uma peça sem defeitos e com os contornos do molde perfeitos, nomeadamente: 40% de MRFII e 55% de MRV e MRII. Foram reproduzidas cinco peças de cada condição previamente estabelecida. As imagens das peças obtidas encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Compósitos PE/Madeira produzidos para estudo e caracterização, de acordo com as matérias-primas utilizadas.

Matéria-Prima	MADEIRA RESÍDUO VIRGEM		
	PE+10%MRV	PE+30%MRV	PE+55%MRV
			
Matéria-Prima	MADEIRA RESÍDUO II		
	PE+10%MRII	PE+30%MRII	PE+55%MRII
			
Matéria-Prima	MADEIRA RESÍDUO FINO II		
	PE+10%MRFII	PE+30%MRFII	PE+40%MRFII
			

4.3.1. ANÁLISE À COR DOS COMPÓSITOS

Como foi referido na secção 3.4.1, a medição da cor foi efetuada com o intuito de observar qual o efeito que possuem as diferentes percentagens de resíduo de madeira na matriz polimérica, e conseqüentemente na cor da peça final. Na tabela 9, são expostos os valores das diferentes coordenadas CieLab, obtidas através dos testes realizados.

Tabela 9 – Variação das coordenadas de Lab dos compósitos, de acordo com a percentagem de madeira incorporada.

PERCENTAGEM DE INCORPORAÇÃO (%)	L*	a*	b*
10%MRV	53,95 ± 0,21	4,44 ± 0,06	12,21 ± 0,36
30%MRV	52,24 ± 0,27	7,80 ± 0,11	18,81 ± 0,03
55%MRV	46,68 ± 2,33	10,85 ± 0,11	19,08 ± 0,79
10%MRII	46,10 ± 0,66	7,40 ± 0,22	18,39 ± 0,23
30%MRII	42,72 ± 0,83	8,64 ± 0,04	17,22 ± 0,30
55%MRII	44,71 ± 0,86	11,77 ± 0,03	23,76 ± 0,54
10%MRFII	36,35 ± 1,05	5,44 ± 0,23	11,28 ± 0,76
30%MRFII	38,28 ± 0,87	6,51 ± 0,06	14,20 ± 0,35
40%MRFII	39,46 ± 1,40	7,65 ± 0,16	16,55 ± 0,85

A partir da tabela 9, podemos observar que as diferentes percentagens de madeira estudadas, possuem valores distintos de cor nas coordenadas CieLab, dependendo do tipo de resíduo de madeira que se está a incorporar na matriz polimérica de PE. Em geral, observa-se que o aumento da percentagem de madeira por peça conduz ao aumento dos valores das coordenadas (a*, b*), em todo os compósitos estudados (exceto para a percentagem de 30%MRII). Este comportamento não se verifica para os valores de luminosidade das peças, isto é, pode observar-se que com o aumento da percentagem de incorporação de resíduo de

madeira, os valores de luminosidade não variam acentuadamente entre si, contudo não existe uma relação proporcional entre estes. Para melhor compreensão dos dados da tabela 9, recorreu-se ao gráfico da figura 34, para tentar exemplificar tridimensionalmente os valores acima descritos.

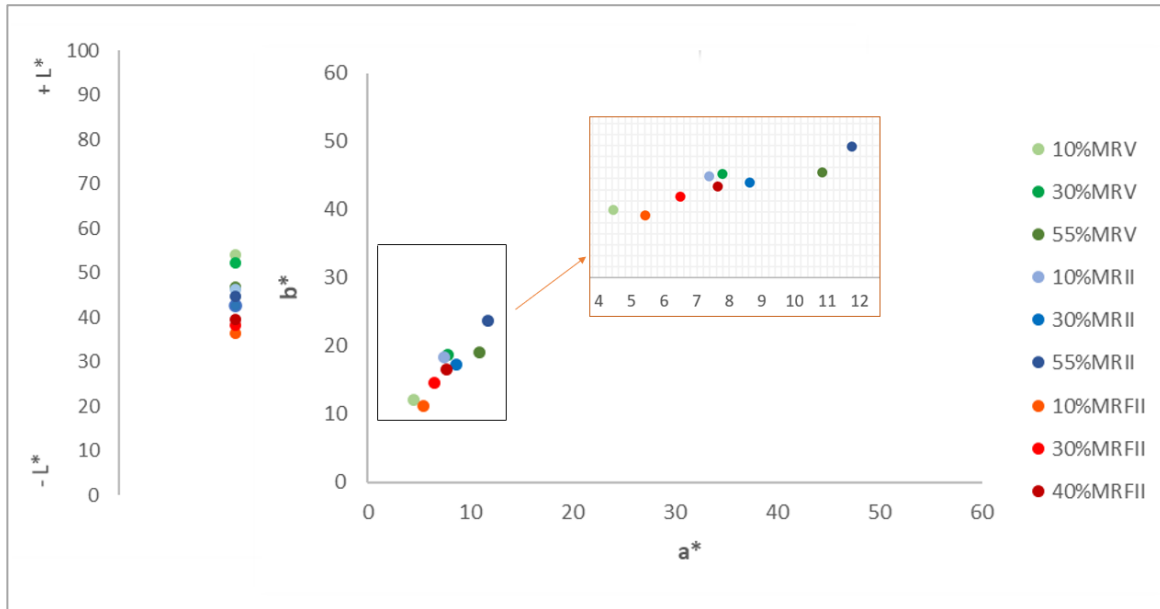


Figura 34 – Efeito da percentagem de madeira na cor dos compósitos estudado (média dos valores registados nas amostras testadas de cada condição de processamento).

A partir da figura 33, pode tirar-se conclusões distintas entre os diferentes tipos de compósitos e materiais produzidos. Portanto, constata-se que os compósitos produzidos com o MRV, possuem uma evolução lógica na cor conforme a quantidade de pó de madeira introduzida na matriz de PE, ou seja, pode verificar-se que quanto maior é a percentagem de madeira por peça, maiores são os valores das coordenadas (a^* , b^*) e conseqüentemente, menores são os valores das coordenadas de luminosidade (L^*), conduzindo cada vez mais a um escurecimento da cor das peças. Os compósitos produzidos com o MR II são os que possuem o comportamento mais irregular nos valores de cor observados, isto é, apesar de todas as peças obterem uma cor acastanhada semelhante à madeira (conforme é ilustrado na secção 4.3 – tabela 8), observa-se que as peças com 30% de incorporação de madeira apresentam valores intermédios nas coordenadas de Lab em relação às peças produzidas com 10% e 55% de incorporação, não existindo assim uma linha de tendência observada nos valores de cor. Por último, em relação aos compósitos produzidos com o MRF II, pode

observar-se que quanto maior é a percentagem de resíduo a incorporar por peça, maiores são os valores das coordenadas de cor observadas, existindo aqui uma relação lógica da evolução da cor dos compósitos produzidos. Neste caso, quanto maior é a percentagens de incorporação de madeira analisada, observar-se que as peças têm tendência a clarear ligeiramente. Os gráficos da evolução da cor observados para cada material específico, são apresentados no anexo IV.

4.3.2. EFEITO DA PERCENTAGEM DE MADEIRA NA ESPESSURA DAS PEÇAS

Em moldação rotacional não existe um controlo muito apertado na distribuição de espessuras ao longo das peças, sendo que a espessura dos compósitos pode ser também afetada pela boa ou má compactação dos materiais utilizados.

De um modo geral, é possível concluir que a espessura média das peças aumenta com o aumento da quantidade de madeira incorporada na matriz polimérica e que, quanto menor for a densidade aparente do resíduo a utilizar, maior será a quantidade de madeira a introduzir no molde de modo a obter a percentagem de incorporação desejada, e consequentemente, maior será a espessura das peças processadas.

É possível observar, pelas figuras 35, 36 e 37, que existe uma acumulação de material nos cantos das peças produzidas, comportamento típico de peças rotomoldadas. Este comportamento, verifica-se para todos os tipos de peças produzidas com as diferentes matérias-primas.

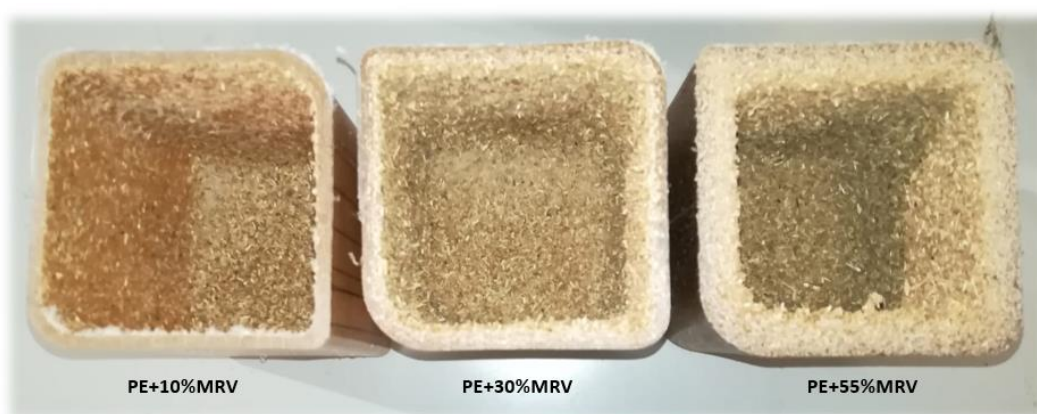


Figura 35 - Efeito da composição do material na distribuição de espessuras da peça produzida em PE/MRV

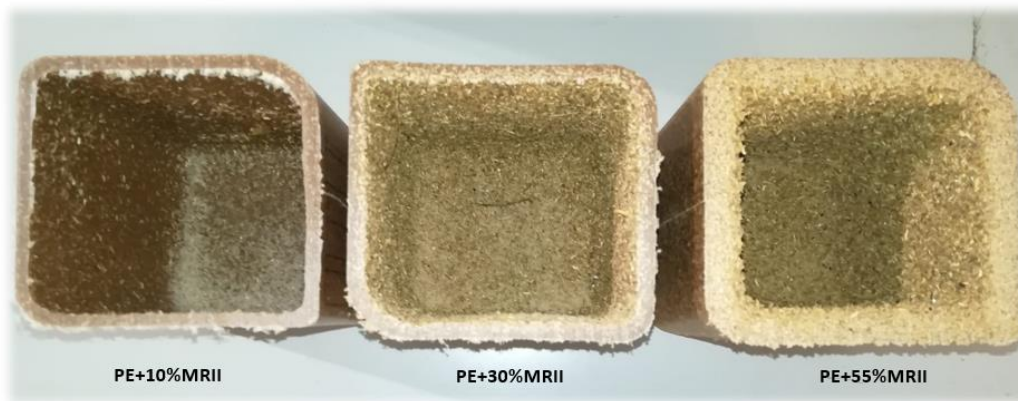


Figura 36 - Efeito da composição do material na distribuição de espessuras da peça produzida em PE/MRII

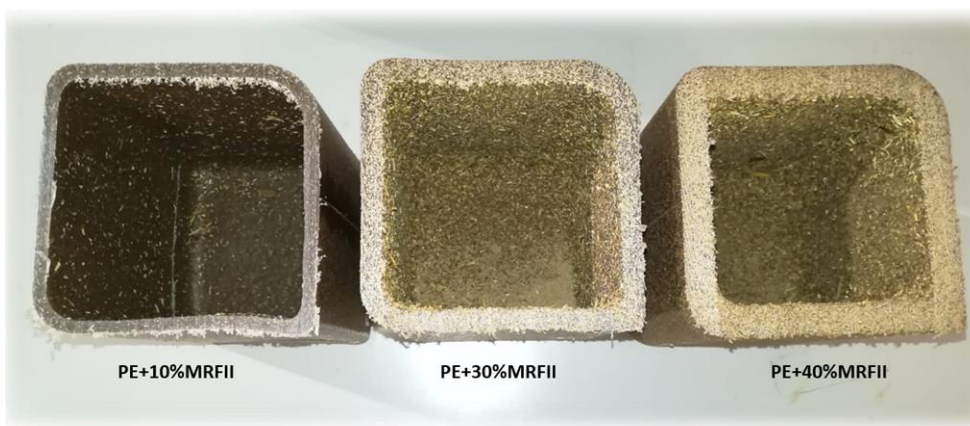


Figura 37 – Efeito da composição do material na distribuição de espessuras da peça produzida em PE/MRFII

As medições da espessura das paredes das peças podem ser observadas na figura 38. Não foram tidos em consideração a espessura nos cantos das peças.

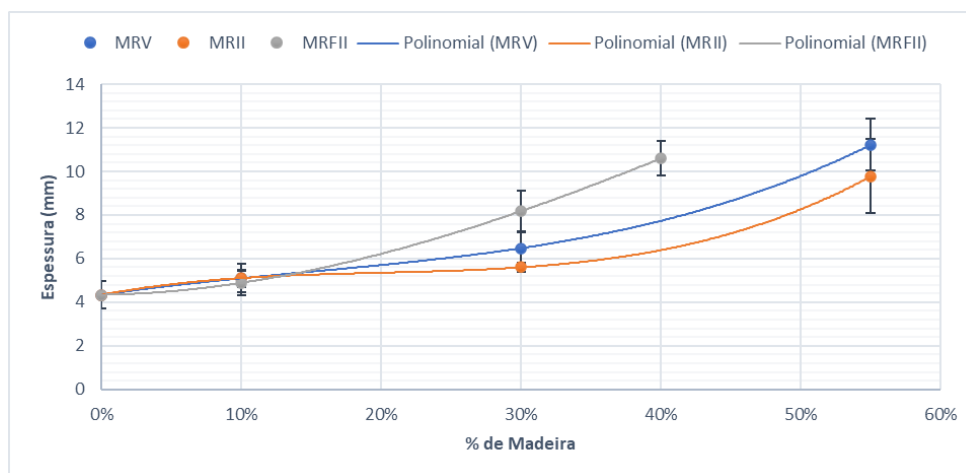


Figura 38 – Evolução da espessura das paredes peças, de acordo com a percentagem de madeira incorporada.

Verifica-se que a espessura média das paredes das peças em polietileno é inferior à espessura dos compósitos PE/Madeira, pelo que esta variação é mais acentuada quanto maior for a percentagem de madeira incorporada na peça. As peças com uma percentagem de apenas 10% de incorporação, mantêm semelhanças em relação ao PE. As paredes das peças em PE apresentam uma espessura média de, aproximadamente, $4,3 \pm 0,6$ mm, enquanto que em PE/MRV apresentam uma espessura de $5,1 \pm 0,4$ mm; em PE/MRII uma espessura de $5,1 \pm 0,6$ mm; e em PE/MRFII de $4,9 \pm 0,6$ mm.

A partir da figura 38, é possível observar também que para as percentagens mais altas analisadas em que é possível comparar os três materiais (percentagens de 30% de incorporação), os compósitos processados com o MRFII possuem um valor consideravelmente superior na espessura das paredes das peças, do que os restantes pós de madeira. Neste caso a espessura dos compósitos em PE/MRFII é na ordem dos $8,2 \pm 0,9$ mm, enquanto que em PE/MRV é de $6,5 \pm 0,7$ mm, e em PE/MRII é de $5,6 \pm 0,2$ mm.

Este facto, deve-se essencialmente à densidade aparente do MRFII ser inferior à dos restantes materiais. Isto é, uma vez que o MRFII apresenta uma menor densidade aparente, é necessária maior quantidade de material a introduzir no molde, resultando que a média da espessura das paredes destes compósitos seja relativamente maior devido ao facto de a espessura das peças rotomoldadas ser determinada pela quantidade de material introduzida dentro do molde.

Na figura 39, pode verificar-se que as peças produzidas com 10% de incorporação de madeira, são as que apresentam melhor compactação.

Com o aumento da percentagem de incorporação de madeira, a parede da peça torna-se mais porosa, parecendo não existir material polimérico suficiente para o embebimento completo das partículas de madeira e não existindo coesão no sistema.

Nos casos em que usam percentagens elevadas de madeira, verifica-se uma melhor compactação para o material MRFII e MRII, por serem estes os materiais que apresentam granulometrias menores e com partículas de dimensões mais homogêneas, em comparação com o MRV.

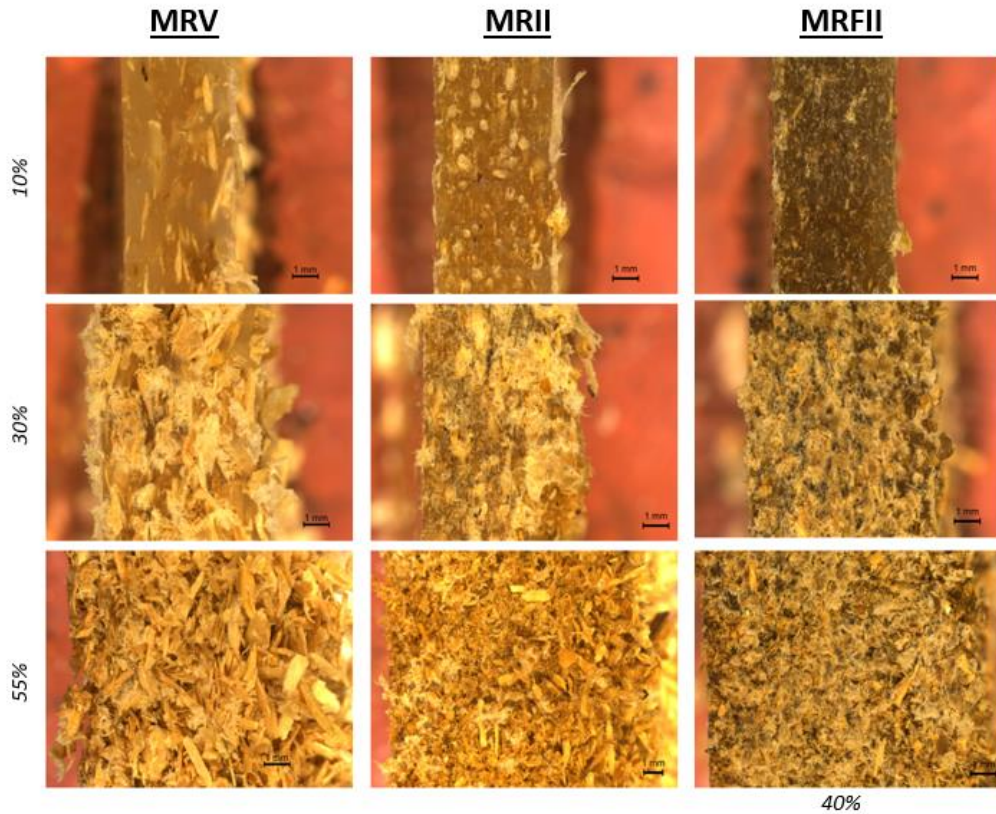


Figura 39 – Estrutura das peças ao longo da espessura da parede em função da composição do material e tipo de resíduo de madeira utilizada.

4.4. AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA DOS COMPÓSITOS PE/MADEIRA ESTUDADOS

Para uma avaliação correta da estrutura das peças produzidas com as diferentes percentagens de incorporação de madeira estudadas, foram observadas primeiramente as superfícies interna e externa dos compósitos. É apresentada nas tabelas 10, 11 e 12, a evolução da estrutura das superfícies dos compósitos PE/Madeira, de acordo com os resíduos utilizados e para as percentagens de incorporação estudadas.

A análise da superfície externa das peças permite verificar que o polímero envolve as partículas de madeira nos casos em que há apenas 10% de incorporação, contudo, com o aumento 30% ou 55% a superfície torna-se porosa.

A estrutura da superfície interna dos compósitos produzidos é extremamente difícil (por vezes impossível) de controlar. No caso em estudo, a superfície interior é irregular e repleta de pós e partículas de madeira que não estão adequadamente embebidas na matriz polimérica. Quanto maior for a quantidade de madeira incorporada por peça mais se agrava esta situação. Pelo contrário, quanto maior for a percentagem de polímero existente capaz de envolver a quantidade de madeira adicionada à mistura, melhor vai ser a compactação dos materiais, facilitando também o arrefecimento e solidificação, apresentando consequentemente uma estrutura das peças mais compacta.

Tabela 10 - Estrutura das superfícies dos compósitos em PE/MRV, obtidas pelo microscópio digital.

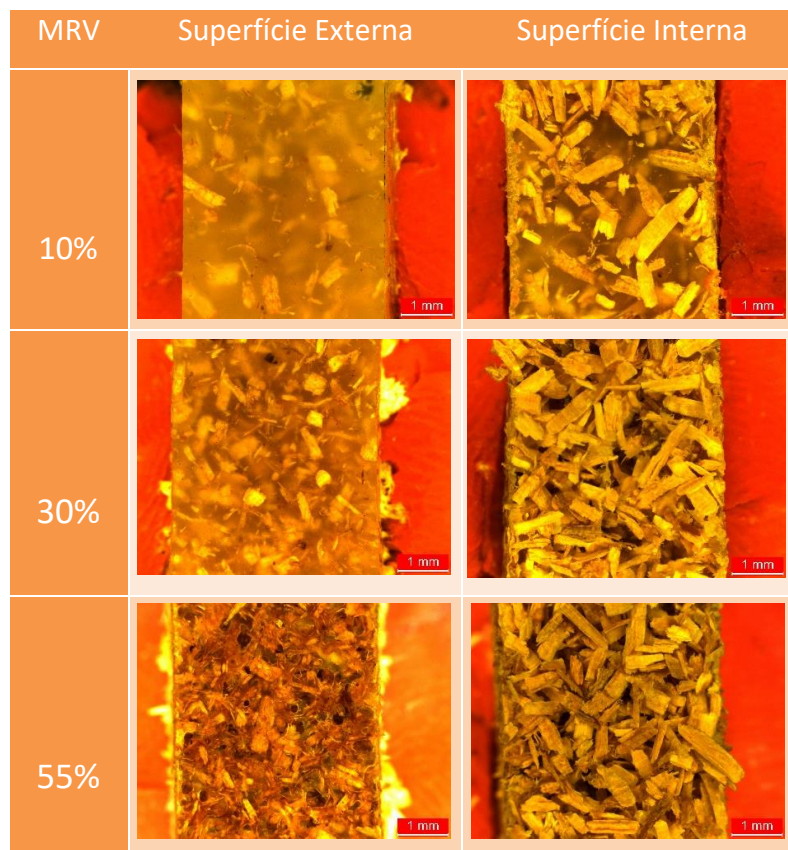


Tabela 11 - Estrutura das superfícies dos compósitos em PE/MRII, obtidas pelo microscópio digital

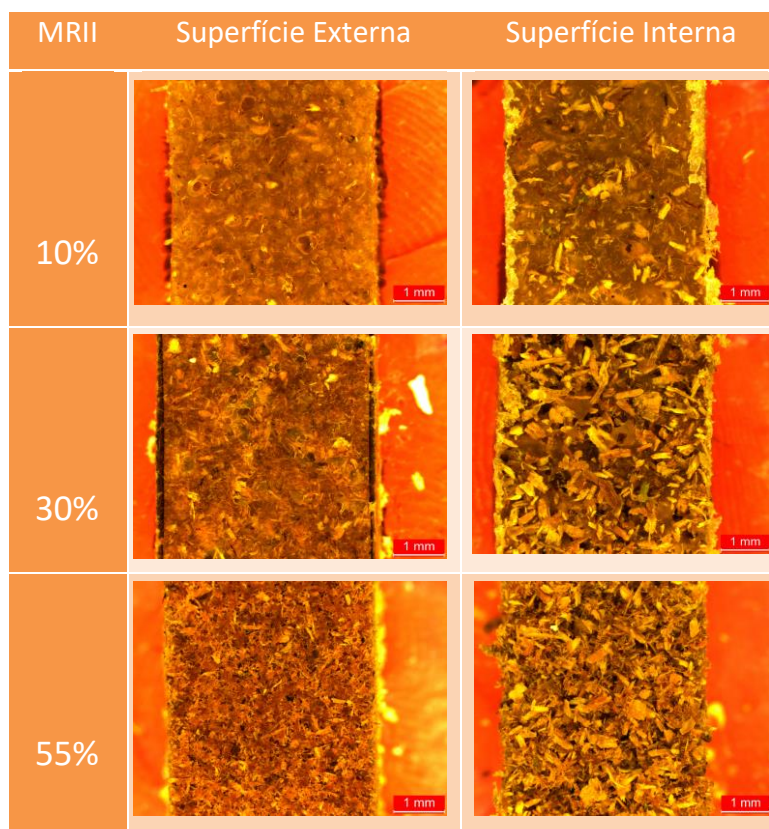
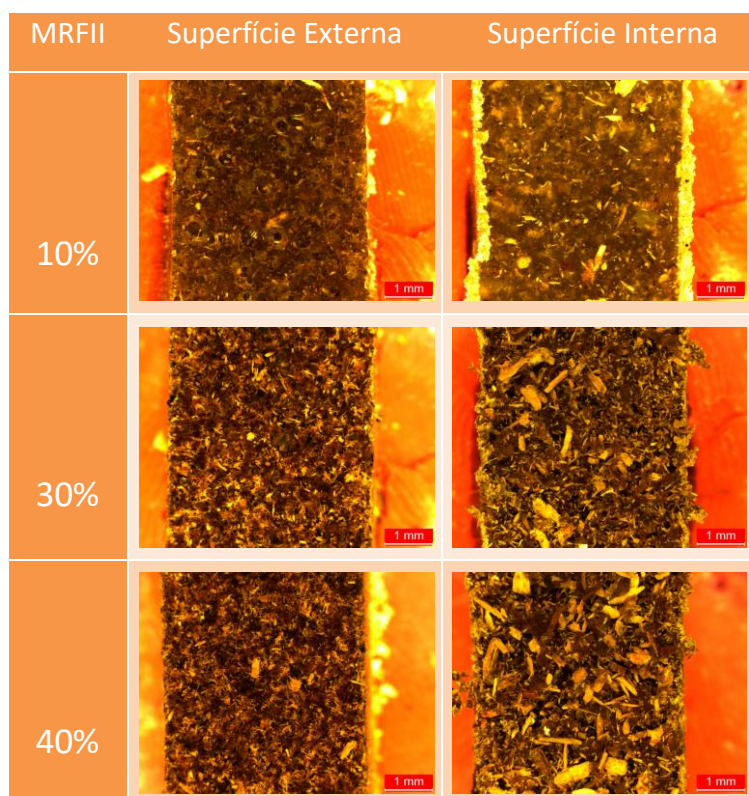


Tabela 12 – Estrutura das superfícies dos compósitos em PE/MRFII, obtidas pelo microscópio digital.



O processo de moldação rotacional consiste na rotação e aquecimento do material dentro de um molde. Tratando-se de misturas de materiais, enquanto o molde gira livremente sobre os seus eixos, a matéria-prima mais densa (por ação da gravidade) entra mais facilmente em contacto com as paredes do molde. Isto faz com que para as peças com pouca percentagem de madeira incorporada, a quantidade de matriz polimérica existente (material mais denso) consiga envolver quase na totalidade a quantidade de resíduo de madeira depositada na mistura, explicando assim que as superfícies destas peças obtenham uma aparência mais plástica, e conseqüentemente tenham menos vazios do que as peças com mais percentagem de madeira incorporada.

Observa-se que a evolução da estrutura depende também da matéria-prima utilizada, isto é, apesar da quantidade de madeira adicionada à matriz, a estrutura depende da granulometria e da forma das partículas de cada resíduo.

Na figura 40 são apresentadas as imagens de SEM efetuados às peças em PE/Madeira, relativas à estrutura morfológica interna das peças em PE/MRV, PE/MRII e PE/MRFII. Genericamente, existe uma boa compactação dos materiais, quando apenas 10% de resíduos de madeira são incorporados. Com o aumento da percentagem de resíduos aumenta o nível de porosidade existente na estrutura, sendo que para 40% (MRFII) ou 55% (MRV e MRII) de incorporação parece existir material polimérico suficiente para o embeбimento completo da madeira. É de salientar que no compósito de PE com MRII são visíveis muitos vazios na peça, eventualmente devido à falta de secagem dos materiais, antes de serem processados.

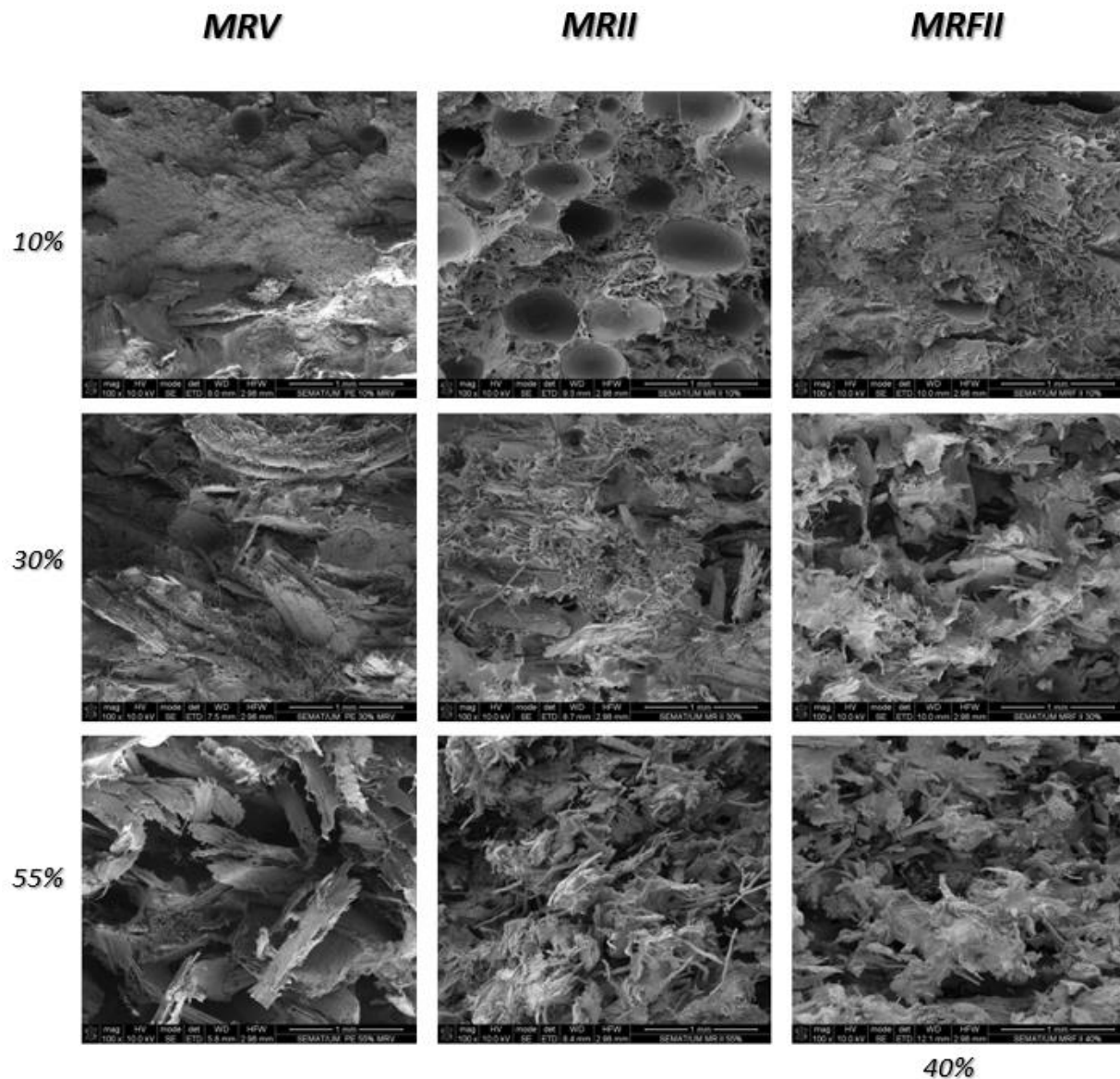


Figura 40 – Estrutura interna dos compósitos estudados (Imagens obtidas através de SEM).

No anexo 1, pode observar-se as micrografias obtidas por SEM referentes também à superfície dos compósitos analisados.

4.5. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS PEÇAS

4.5.1. ANÁLISE ÀS PROPRIEDADES DE FLEXÃO DAS PEÇAS

São apresentadas nas figuras 41, 42 e 43, as curvas de tensão-deformação obtidas através dos ensaios de flexão efetuados às peças. Os gráficos permitem visualizar a variabilidade das diferenças obtidas entre as curvas de flexão referentes à matriz polimérica e às restantes composições de material, consoante cada resíduo de madeira em estudo.

Os PEMD virgem, é aquele que exhibe melhores resultados à flexão, em relação aos compósitos em estudo. Observa-se também uma diminuição das propriedades de flexão dos provetes consoante o nível de quantidade de madeira adicionada à matriz polimérica.

Os gráficos para todos os provetes testados de acordo com cada condição repetida, são apresentados no anexo V.

Nos gráficos das figuras 41, 42 e 43, foram considerados apenas valores de deformação até aproximadamente 6%, pois para deformações superiores, eram visíveis algumas oscilações resultantes do escorregamento e/ou da rotura das amostras ao longo dos apoios, uma vez que estas se encontravam simplesmente apoiadas. Assim, reconheceu-se que seria inadequado considerar as curvas resultantes do ensaio de flexão a partir do momento em que os provetes já não se encontravam apoiados como inicialmente, ou quebraram.

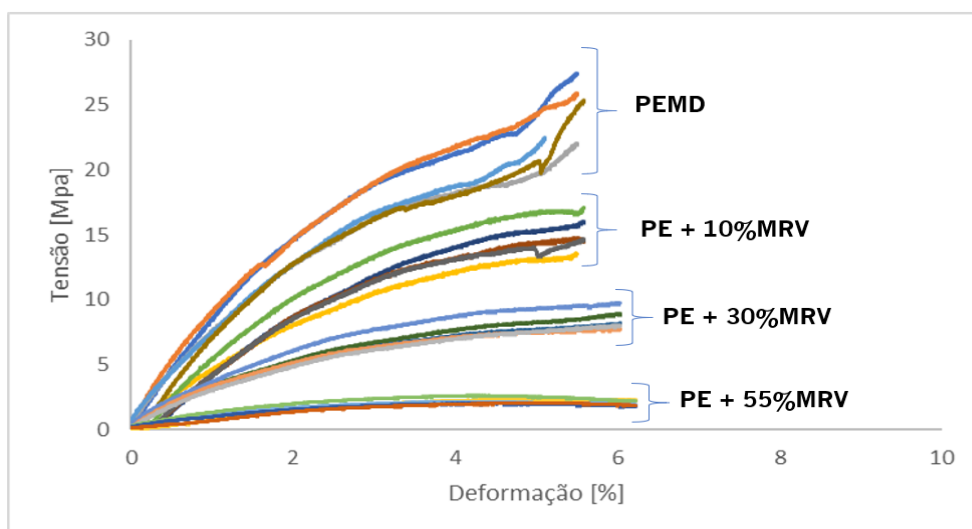


Figura 41 – Gráfico tensão-deformação. Comparação entre as peças em PE e PE/MRV.

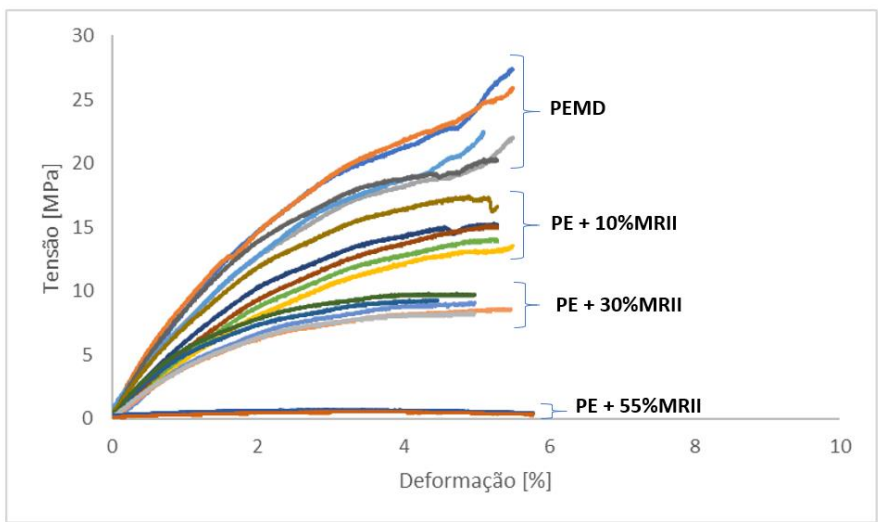


Figura 42 - Gráfico tensão-deformação. Comparação entre as peças em PE e PE/MRII.

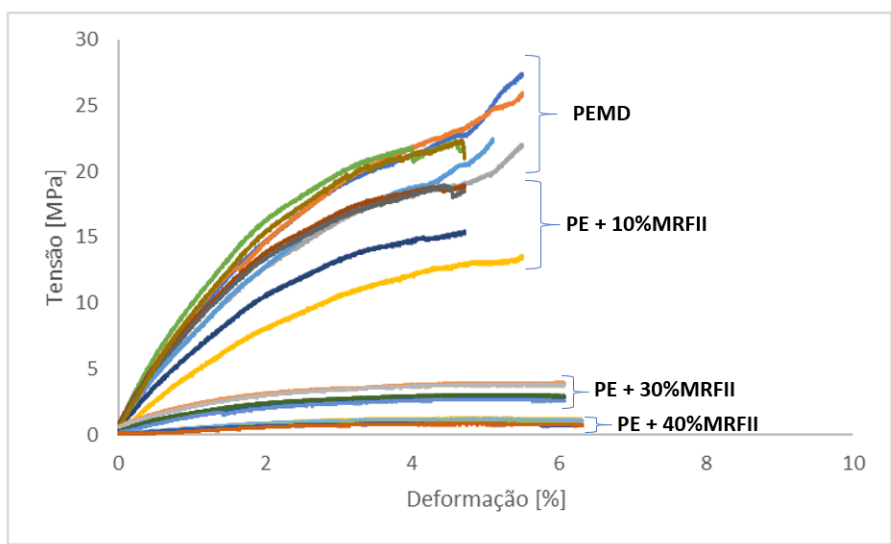


Figura 43 - Gráfico tensão-deformação. Comparação entre as peças em PE e PE/MRFII.

A tabela 13 mostra os resultados mais relevantes obtidos após os ensaios de flexão realizados aos provetes, nomeadamente o módulo de flexão e a tensão máxima aplicada.

Tabela 13 – Resultados obtidos nos ensaios de flexão.

	Tensão Máxima Aplicada (MPa)	Módulo de Flexão (GPa)
PEMD	22,29 ± 4,81	0,984 ± 0,240
PE+10%MRV		
	16,66 ± 2,2	0,819 ± 0,128
PE+30%MRV		
	8,84 ± 0,77	0,517 ± 0,016
PE+55%MRV		
	2,26 ± 0,23	0,090 ± 0,045
PE+10%MRII		
	16,83 ± 2,16	0,818 ± 0,220
PE+30%MRII		
	9,14 ± 0,53	0,502 ± 0,095
PE+55%MRII		
	0,56 ± 0,15	0,033 ± 0,006
PE+10%MRFII		
	19,51 ± 2,46	0,868 ± 0,312
PE+30%MRFII		
	3,28 ± 0,52	0,166 ± 0,042
PE+40%MRFII		
	1,28 ± 0,17	0,039 ± 0,004

A partir dos dados da tabela 13, pode verificar-se que até 10% de incorporação de madeira todos os compósitos estudados apresentam propriedades de flexão semelhantes e próximas ao PE virgem, nomeadamente módulos de flexão dentro da mesma ordem de grandeza (entre os 0,8 e 0,9 GPa).

Os compósitos estudados com uma percentagem de incorporação de 30% de madeira na matriz, apresentam valores de flexão semelhantes nas peças produzidas com o MRV e MRII, existindo uma diferença significativa em relação ao valor das propriedades de flexão dos compósitos produzidos com o MRFII. Para as percentagens analisadas a partir de 30%, este possui uma estrutura com elevada porosidade e vazios, consequentemente têm uma menor resistência a esforços mecânicos, neste caso a esforços de flexão.

Em relação aos compósitos analisados com as percentagens mais altas de incorporação de madeira na matriz de PE, verifica-se um valor das propriedades de flexão muito baixo. Isto, deve-se ao facto da quantidade de polímero existente, já não conseguir agregar com

qualidade a quantidade de resíduo presente na mistura, o que faz com que haja fraca coesão e compactação dos materiais, e conseqüentemente menor resistência a esforços de flexão.

Embora seja visível um decréscimo nos valores de flexão dos compósitos produzidos em relação à matriz polimérica de PEMD virgem, é possível verificar que os compósitos produzidos em PE/MRV são aqueles que mantêm as propriedades de flexão mais altas, para as diferentes composições em análise.

Na figura 44 ilustra-se imagens dos provetes de flexão dos compósitos e da matriz de PEMD virgem após realização do ensaio, de acordo com as condições iniciais impostas.

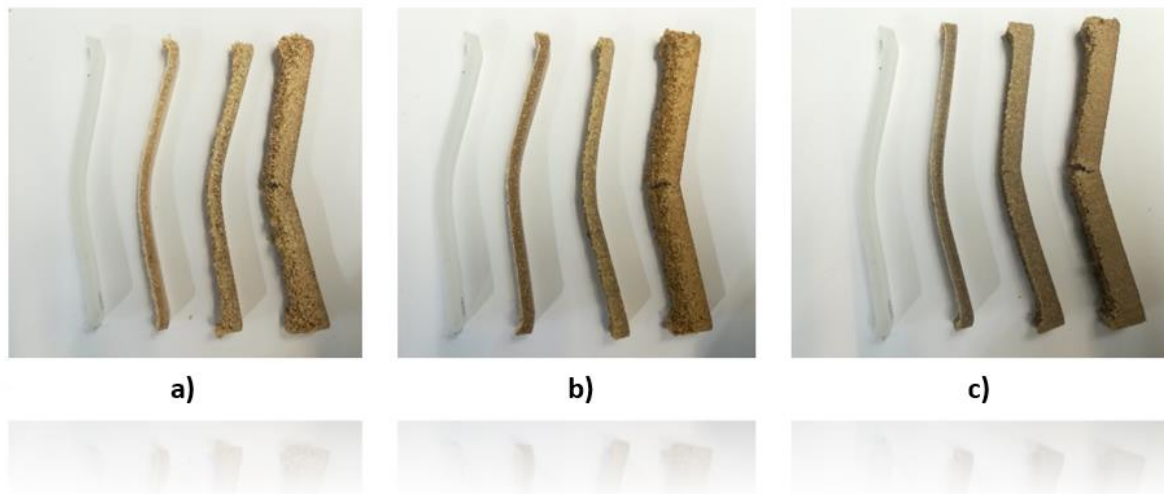














Figura 44 – Estado dos provetes após o ensaio de flexão: a) PE/MRV, b) PE/MRII, c) PE/MRFII (velocidade de ensaio = 2,9 mm/min)

4.5.2. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE IMPACTO POR QUEDA DE DARDO DAS PEÇAS

As propriedades de impacto foram medidas através de ensaios de impacto de queda de dardo realizados no PIEP- Polo de Investigação em Engenharia de Polímeros, com o intuito de aferir sobre a resistência ao impacto dos compósitos PE/Madeira, comparando estes com as peças produzidas em PEMD virgem. Na tabela 14, pode ser observada a superfície de fratura obtida nos diferentes tipos de peça processados neste estudo, em primeiro lugar é apresentado o PEMD virgem, seguido dos compósitos produzidos com os respectivos resíduos e percentagens de madeira utilizados/as.

Tabela 14 – Superfície de fratura dos provetes, após o ensaio de impacto queda de dardo.

PEMD	MADEIRA RESÍDUO VIRGEM		
	PE+10%MRV 	PE+30%MRV 	PE+55%MRV 
PEMD	MADEIRA RESÍDUO II		
	PE+10%MRII 	PE+30%MRII 	PE+55%MRII 
PEMD	MADEIRA RESÍDUO FINO II		
	PE+10%MRFII 	PE+30%MRFII 	PE+40%MRFII 

Verifica-se que as peças em PEMD virgem e os compósitos PE/Madeira testados, sofrem fraturas distintas aquando da queda de dardo. A amostra de PEMD virgem sofreu uma fratura num só momento, o que indica um comportamento dúctil do material, enquanto que nas peças em PE/Madeira, a fratura criada cresce continuamente após o dardo ter perfurado a amostra, revelando assim um comportamento mais frágil, quanto maior for a quantidade de madeira incorporada nas peças.

Assim sendo, foi necessário avaliar a força que as peças conseguem suportar e qual a energia que conseguem absorver à força máxima até ocorrer fratura e, para isso, avaliaram-se gráficos força-tempo e energia-tempo, respetivamente. A análise dos valores obtidos, foi efetuada de acordo com o tipo de resíduo utilizado, e conseqüentemente com a quantidade de madeira de cada tipo, incorporada na matriz.

A figura 45, mostra em termos de forma, as diferenças existentes entre as curvas de força máxima dos compósitos produzidos com o MRV. Observa-se que as propriedades de impacto tendem a diminuir, conforme for maior a quantidade de madeira introduzida na mistura. Em relação à matriz em PE virgem, observa-se que esta apresenta valores de força máxima cerca de três vezes superiores aos compósitos PE/10%MRV, quatro vezes superiores aos compósitos PE/30%MRV, e cerca de oito vezes superiores aos compósitos produzidos em PE/55%MRV. Em termos energéticos (figura 46), observa-se que, após se atingir a energia máxima absorvida, esta tende a apresentar um declive mais ou menos linear para todas as percentagens de incorporação estudadas.

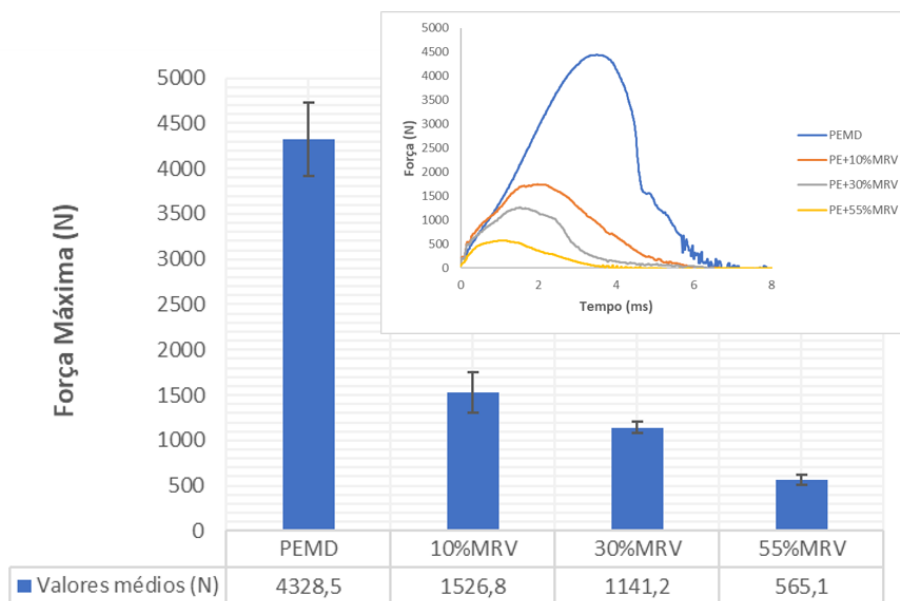


Figura 45 – Força máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRV.

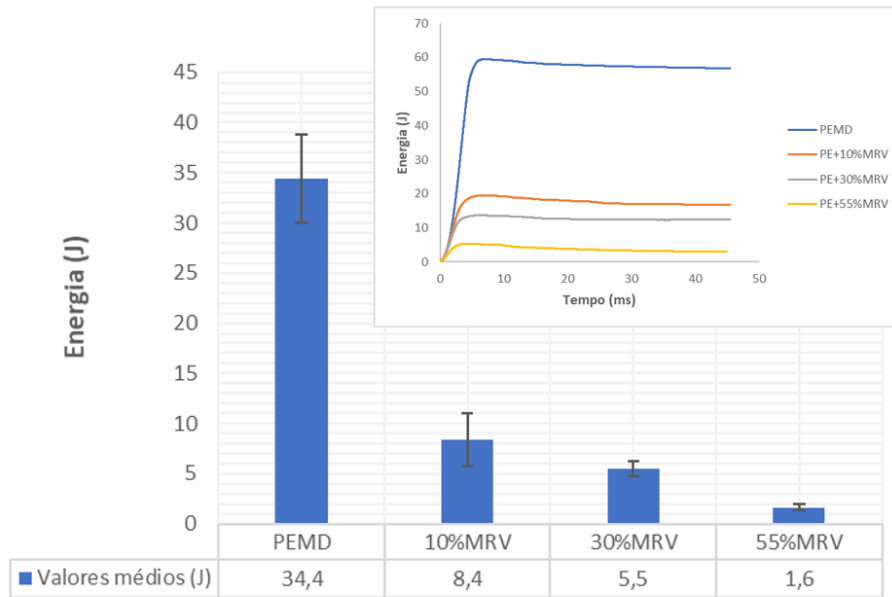


Figura 46 - Energia máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PE MD virgem e em PE/MRV.

As curvas de força máxima dos compósitos produzidos com o MRV (figura 47), apresentam uma forma ligeiramente diferente das curvas anteriormente visualizadas com o MRV. Aqui, observa-se um pico de força máxima mais extenso e menos definido, mostrando de seguida uma curva menos extensa ao longo do tempo, representando assim uma fragilidade deste tipo de compósitos. Em comparação com a matriz de PE virgem, observa-se que esta apresenta valores de força máxima aproximadamente de quatro vezes superiores aos compósitos PE/10%MRV, cerca de seis vezes superiores aos compósitos PE/30%MRV, e cerca de vinte vezes superiores aos compósitos produzidos em PE/55%MRV. Estes valores traduzem-se também na quantidade de energia máxima possível a ser absorvida pelas peças, que como é possível verificar pela figura 48, apresentam valores muito inferiores em relação às mesmas percentagens estudadas aquando da análise dos compósitos produzidos com o MRV.

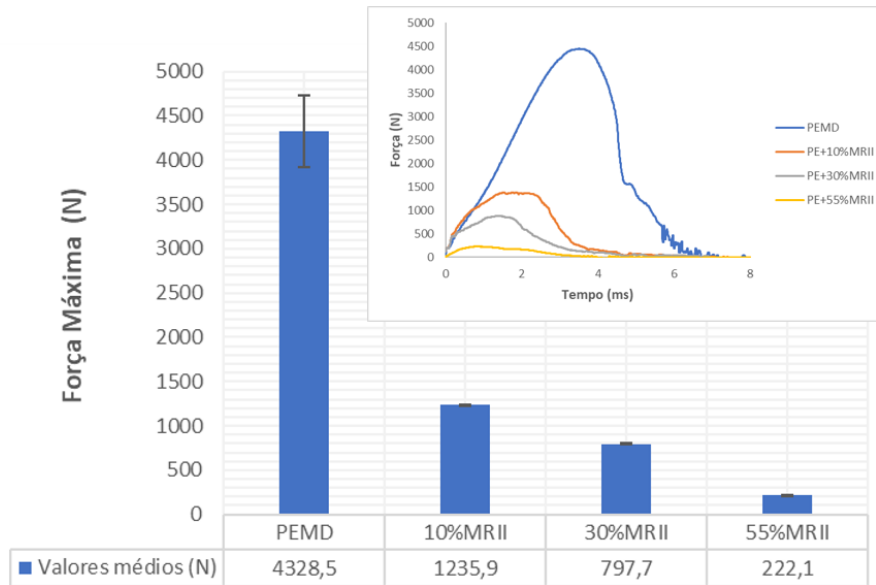


Figura 47 - Força máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRII.

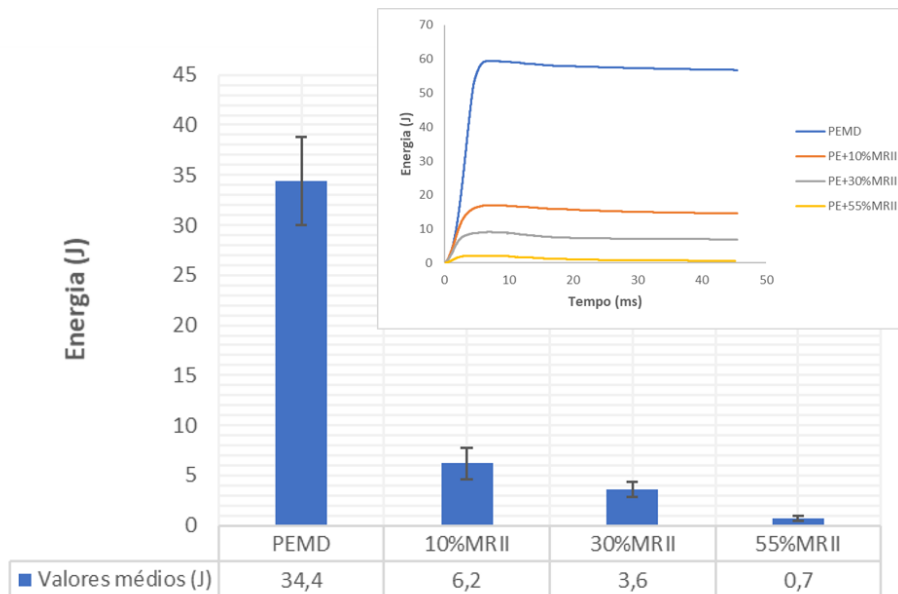


Figura 48 - Energia máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRII.

Em relação aos compósitos produzidos em PE/MRFII, podemos observar pela figura 49 que existe um pico definido nas curvas de força máxima dos compósitos e que depois de este ocorrer, existe um decréscimo acentuado da força. Isto, exhibe uma curva menos extensa ao

longo do tempo e leva a que este tipo de compósitos exibam menor capacidade em resistir a esforços de impacto, relativamente aos compósitos anteriormente estudados, com o MRV e MRII. Aqui, a matriz de PE virgem, apresenta valores de força máxima cerca de quatro vezes superiores aos compósitos produzidos em PE/10%MRFII, cerca de oito vezes superiores aos compósitos em PE/30%MRFII, e cerca de quinze vezes superiores aos compósitos em PE/40%MRFII. Na figura 50, referente à quantidade máxima de energia absorvida pelas peças, pode verificar-se uma variação quase linear da energia nos compósitos após o pico de energia máxima, para todas as percentagens estudadas.

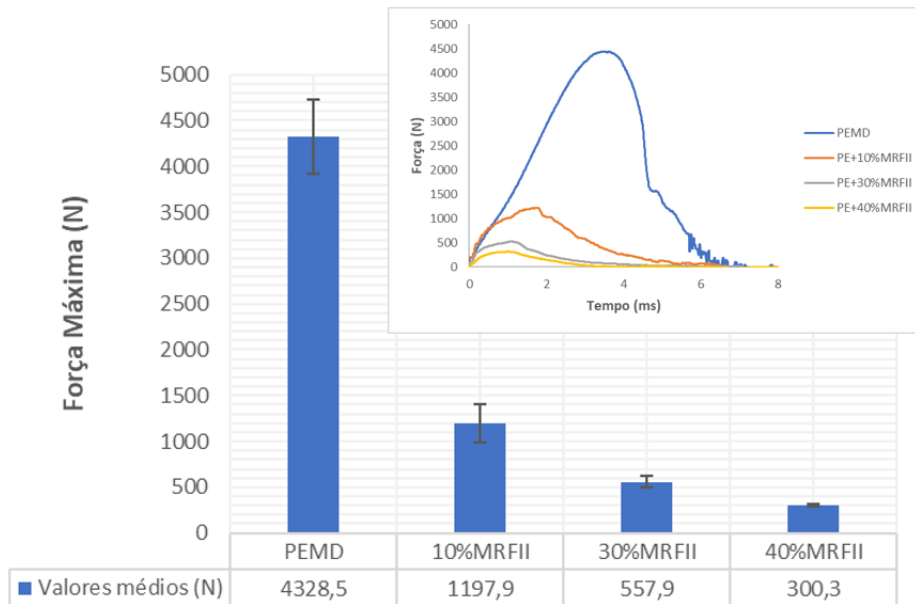


Figura 49 - Força máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRFII.

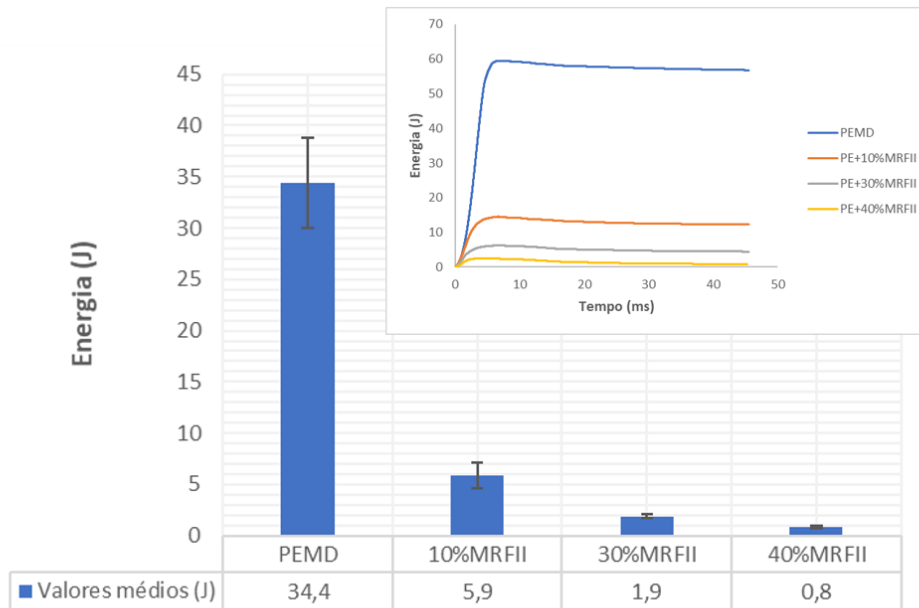


Figura 50 - Energia máxima suportada no ensaio de impacto queda de dardo, das peças em PEMD virgem e em PE/MRFII.

Posto isto, verifica-se de facto, um decréscimo das propriedades de impacto com o aumento da incorporação de madeira na matriz polimérica. Conforme a quantidade de madeira introduzida na matriz for maior, existe uma tendência para a força máxima absorvida ser inferior e a curva ser menos extensa ao longo do tempo. Pelo contrário, uma curva mais extensa pode indicar que a absorção de energia é conseguida num maior período de tempo, o que pode prevenir o aparecimento de acelerações de fratura indesejáveis consequentes do impacto.

Tal como concluído após a visualização das fraturas obtidas nas amostras, verifica-se que as peças em PE virgem são as que mais força suportam até ao momento de fratura e, portanto, como era de esperar são as que mais energia absorvem ao impacto, cerca de 4,3 KN N e 34 J, respetivamente.

No que toca às peças processadas em compósito, observa-se um decréscimo acentuado das propriedades de impacto, derivado da incorporação dos resíduos de madeira. Esta diminuição deve-se sobretudo à má compactação dos materiais, principalmente para as percentagens mais altas de incorporação. Quanto menor é a incorporação de madeira na matriz polimérica, menor é a espessura das peças resultante da melhor compactação dos materiais, levando assim a que estes compósitos possuam melhores propriedades mecânicas em relação aos restantes.

No anexo VI, encontram-se os gráficos obtidos para todas as condições produzidas.

Na tabela 15, é apresentada a comparação direta das propriedades máximas de impacto dos compósitos selecionados para este estudo, para facilitar a compreensão.

Tabela 15 – Tabela comparativa das propriedades de impacto dos materiais estudados

	Força Máxima (N)	Energia Máxima (J)
PEMD	4328,5 ± 405,6	34,4 ± 4,4
PE/10%MRV	1526,8 ± 221,7	8,4 ± 2,6
PE/30%MRV	1141,2 ± 64,4	5,5 ± 0,8
PE/55%MRV	565,1 ± 51,7	1,6 ± 0,3
PE/10%MRII	1235,9 ± 6,2	6,2 ± 1,5
PE/30%MRII	797,7 ± 3,6	3,6 ± 0,7
PE/55%MRII	222,1 ± 0,7	0,7 ± 0,3
PE/10%MRFII	1197,9 ± 206,5	5,9 ± 1,2
PE/30%MRFII	557,9 ± 60,8	1,9 ± 0,2
PE/40%MRFII	300,3 ± 18,7	0,8 ± 0,1

Em geral, observa-se que os compósitos produzidos com o MRV são os que obtêm melhores resultados ao impacto, em comparação com os compósitos produzidos com o MRII e com o MRFII. Uma explicação para este acontecimento poderá ser o facto de MRV apresentar uma maior quantidade de partículas de granulometria superior aos restantes resíduos, e uma densidade aparente semelhante aos restantes pós de madeira, o que facilita a mistura. Aquando do processamento da mistura no molde, devido ao fenómeno de gravidade existente, uma maior quantidade de partículas de PE agrega-se primeiro às paredes do molde, deixando grande parte das partículas de granulometria superior de MRV para trás, formando as paredes da peça. Estas partículas de maiores dimensões, apesar de não

apresentarem viabilidade na organização da estrutura ao longo da espessura das peças, como possuem maior área de secção, podem atuar como uma espécie de “reforço” em relação às propriedades de impacto, quando comparadas com os restantes resíduos, o que se traduz em melhores propriedades mecânicas e numa maior resistência ao impacto em relação aos restantes materiais.

5. CONCLUSÕES GERAIS

A dissertação tem como principal objetivo o estudo da processabilidade de compósitos polímero-madeira pelo processo de moldação rotacional e a análise das características das peças obtidas, tendo em vista a viabilização destes materiais para futuras aplicações industriais. Foram efetuadas misturas de PEMD com diferentes tipos de resíduos de madeira, nas proporções de 10% a 60% de resíduos de madeira. Os resíduos de madeira utilizados possuem diferentes características, nomeadamente, a sua granulometria.

Através do estudo efetuado, concluiu-se que é possível produzir peças em compósito plástico-madeira, através da técnica de moldação rotacional. Os resultados demonstram ser possível a produção de uma panóplia de peças utilizando o MRV e o MRII, com incorporação de até 60% de resíduo de madeira e 40% de Polietileno, enquanto que com o MRFII, a percentagem máxima possível de incorporar na matriz polimérica é de apenas 45% de resíduo.

As condições de processamento aplicadas foram as usualmente utilizadas para a produção de peças em PE, nomeadamente: temperatura do forno de 300°C e PIAT de 200°C. O tempo de ciclo aumenta consideravelmente com o aumento de percentagem de madeira incorporada, devido ao aumento do tempo necessário para a fase de fusão e adesão dos materiais à parede do molde e formação das paredes da peça.

O aumento do tempo de ciclo causa uma alteração da cor das peças, escurecendo-as, em relação aos materiais MRV e MRII. A exceção é observada para o resíduo MRFII em que a peça fica muito escura mesmo para ciclos mais reduzidos, como seja para 10% de incorporação de resíduo de madeira. A explicação pode, talvez, ter origem na granulometria mais fina do material ou até o tipo de tratamento que este resíduo possa ter, mas que não foi estudado no âmbito deste trabalho.

Em termos de microestrutura dos compósitos selecionados para estudo, verifica-se que com o aumento da percentagem de madeira incorporada na matriz, as peças tendem a apresentar mais vazios e uma estrutura cada vez mais porosa. Para além disso, é possível verificar também que a estrutura dos compósitos depende da matéria-prima utilizada, isto é, da granulometria e da forma das partículas de cada resíduo.

Este facto afeta a espessura das paredes das peças, tornando-se maior com o aumento da percentagem de madeira incorporada. Para as percentagens mais altas analisadas em que é

possível comparar os três materiais, as peças produzidas em PE/MRFII, são as que possuem maior espessura, uma vez que este tipo de resíduo possui uma densidade aparente inferior aos restantes, o que leva a que a quantidade a introduzir no molde (para obter uma percentagem igual aos restantes) seja superior.

Os testes às propriedades mecânicas das peças em compósito foram efetuados tendo como referência as peças em PE virgem. Verificou-se que as peças em PE virgem são as que obtêm melhores resultados quando sujeitos a esforços mecânicos. Verifica-se também um decréscimo das propriedades mecânicas com o aumento da incorporação de resíduo na matriz. O facto de a estrutura ser menos compacta e muito porosa à medida que aumenta a percentagem de resíduo leva a que as propriedades mecânicas diminuam. Em geral, observa-se que os compósitos produzidos em PE/MRV são os que obtêm melhores resultados mecânicos quando comparados com os compósitos em PE/MRII e PE/MRFII.

O estudo em questão revelou-se importante para o conhecimento técnico-científico de compósitos de polímero-madeira processados por moldação rotacional e para o desenvolvimento de soluções sustentáveis e inovadoras. Este estudo enfatiza a importância em combinar recursos que reduzam o impacto ambiental e se elevem as propriedades naturais e biodegradáveis da madeira com as boas propriedades e processabilidade dos materiais poliméricos.

5.1. PERSPETIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

No presente trabalho, a mistura entre as matérias-primas foi efetuada mecanicamente, como foi já referido. Deste ponto de vista, seria interessante talvez experimentar o uso de um misturador intensivo e/ou um uso de um agente compatibilizador para melhorar a mistura entre a matriz polimérica e os respetivos resíduos de madeira.

Ainda do ponto de vista do melhoramento da mistura entre as matérias-primas, neste estudo, estas foram armazenadas à temperatura ambiente sem qualquer tipo de tratamento prévio. Assim sendo, poderia ser interessante experimentar uma secagem prévia em estufa dos resíduos de madeira, durante um certo período de tempo definido, antes da produção

das peças. Isto, poderia evitar alguns vazios ou bolhas presentes nas peças, consequentes da característica higroscópica das madeiras.

Relativamente ao ciclo de processamento, seria vantajoso talvez testar outras temperaturas de PIAT, e/ou o sistema de pressurização existente durante o processamento, numa medida de validação de todas as condições operatórias dos compósitos. Aqui, o objetivo seria tentar diminuir o ciclo de processamento por peça, bem como ajudar a melhorar a compactação do material polimérico e das cargas de madeira, na medida de promover uma melhor adesão e remoção de bolhas nas peças em compósito. Poderia ser também interessante efetuar uma avaliação dos custos produtivos das peças, de forma a verificar se é compensatório o uso destes materiais, em função do ciclo de processamento.

Em relação às propriedades mecânicas dos compósitos, uma das estratégias a implementar para tentar obter melhores resultados seria por exemplo a produção de peças bi-camada, isto faria com que existisse não só um melhoramento das propriedades mecânicas, mas também das propriedades físicas e químicas dos compósitos. Ainda neste aspeto, outra das recomendações para trabalhos futuros, seria testar o uso de outra matriz polimérica como o Polipropileno (PP), de forma a constatar se existe ou não uma melhor compactação entre a matriz e a madeira, e consequentemente uma melhoria das propriedades mecânicas das peças.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Correia, “Desenvolvimento Sustentável em Engenharia Mecânica”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2017.
- [2] B. Soares, L. Reis, and L. Sousa, “Cork composites and their role in sustainable development,” *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 3214–3219, 2011.
- [3] A. M. Moreira, “Materiais Compósitos,” 2008. [Online]. Available: http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2932__Compositos_MC1.pdf. [Accessed: 02-Aug-2019].
- [4] F. M. Yamaji and A. Bonduelle, “Utilização Da Serragem Na Produção De Compósitos Plástico-Madeira,” *Floresta*, vol. 34, no. 1, pp. 59–66, 2004.
- [5] J. S. Fabiyi and A. G. McDonald, “Effect of wood species on property and weathering performance of wood plastic composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1434–1440, 2010.
- [6] M. T. P. Kuo, S. Wang, J. Chen, H. Hsueh, “Effects of material compositions on the mechanical properties of wood–plastic composites manufactured by injection molding,” *Mater. Des.*, vol. 30, pp. 3489–3496, 2009.
- [7] M. P. W. S. Migneault, A. Koubaa, F. Erchiqui, A. Chaala, K. Englund, “Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood–plastic composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, pp. 80–85, 2009.
- [8] D. Rodrigue, Ph. D., and Eng., “Rotomolded Polymer Composites Based on Natural Fibers – RotoWorld®,” *Rotoworld Magazine For the Rotational Molding & Plastics Design Industries*.
- [9] R. J. Crawford and J. L. Throne, *Rotational Molding Technology*, 1th editio. Norwich, New York 13815: Plastics Design Library / William Andrew Publishing, 2002.
- [10] R. J. Crawford and M. P. Kearns, *Practical Guide to Rotational Moulding*. 2012.
- [11] D. P. Inc., “All about Rotational Molding.” [Online]. Available: <http://www.rotationalmoulding.ca/materials.htm>. [Accessed: 21-Feb-2019].
- [12] J. D. Ratzlaff, “Polyethylene: Process sensitivity in rotational molding,” *Soc. Plast. Eng. SPE - 2004 Rotational Molding by Des. Conf.*, pp. 55–59, 2004.
- [13] E. O. Cisneros-López, M. E. González-López, A. A. Pérez-Fonseca, R. González-Núñez, D.


- Rodrigue, and J. R. Robledo-Ortíz, "Effect of fiber content and surface treatment on the mechanical properties of natural fiber composites produced by rotomolding," *Compos. Interfaces*, vol. 24, no. 1, pp. 35–53, 2017.
- [14] M. I. Baumer, J. L. Leite, and D. Becker, "Influence of calcium carbonate and slip agent addition on linear medium density polyethylene processed by rotational molding," *Mater. Res.*, vol. 17, no. 1, pp. 130–137, 2014.
- [15] P. Taylor *et al.*, "Materials and Manufacturing Processes Banana and Abaca Fiber-Reinforced Plastic Composites Obtained by Rotational Molding Process Banana and Abaca Fiber-Reinforced Plastic Composites Obtained by Rotational Molding Process," no. October 2014, pp. 37–41.
- [16] R. J. Crawford and M. P. Kearns, "Rotational moulding - Technical Guide," *Med. Device Technol.*, vol. 14, no. 8, pp. 2–15, 2003.
- [17] A. Spence and R. Scott, "Rotational Molding Process Control," *Annu. Tech. Conf. - ANTEC, Conf. Proc.*, vol. 1, pp. 1241–1245, 2003.
- [18] V. Araújo, "Estudo da Processabilidade de Novos Compósitos de Polietileno e Cortiça por Moldação Rotacional," Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2016.
- [19] C. I. Estate, "Designers Guide to Rotational Moulding," vol. 44, no. 0, Chesterfield, pp. 0–13.
- [20] Â. Rodrigues, "Estudo da influência do arrefecimento nas propriedades de polietileno moldado por rotação com diferentes percentagens de reciclado," Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2013.
- [21] M. C. Cramez, M. J. Oliveira, and R. J. Crawford, "Optimization of the Rotational Moulding Process for Polyolefins," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B-Journal of Engineering Manufacture*, vol. 217:3, Guimarães, pp. 323–334, 2003.
- [22] L. T. Pick, E. Harkin-jones, M. J. Oliveira, and M. C. Cramez, "The Effect of Cooling Rate on the Impact Performance and Dynamic Mechanical Properties of Rotationally Molded Metallocene Catalyzed Linear Low Density Polyethylene," *Wiley Intersci.*, pp. 1963–1971, 2005.
- [23] T. B. Comisso, C. A. S. De Lima, and B. De Melo Carvalho, "Estudo experimental do processo de rotomoldagem de PELBD: Efeitos sobre a morfologia e estabilidade dimensional," *Polimeros*, vol. 23, no. 1, pp. 97–107, 2013.


- [24] L. Costa, M. C. Cramez, and A. J. Pontes, "A study on shrinkage and warpage of rotational moulded polyethylene," *Mater. Sci. Forum*, vol. 730–732, pp. 957–962, 2013.
- [25] CRC Press, *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Second edi. Boca Raton, FL, EUA, 2012.
- [26] C. Woodford, "Wood," 2018. [Online]. Available: <https://www.explainthatstuff.com/wood.html>. [Accessed: 02-Dec-2019].
- [27] U. Klock, Graciela; Inez Bolzon de Muñiz, J. A. Hernandez;, and A. S. de Andrade, "QUÍMICA DA MADEIRA." Departamento de engenharia e tecnologia forestal, Universidade do Paraná, Curitiba, pp. 1–86, 2005.
- [28] "Estruturas da Madeira." [Online]. Available: <https://madeiraestrutural.wordpress.com/2010/11/24/caracteristicas-e-propriedades-da-madeira/>. [Accessed: 08-Oct-2018].
- [29] H. Cruz, "Compósitos de Madeira-Plástico," *Estruturas de Madeira*, Lisboa, pp. 38–40.
- [30] A. Ashori, "Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 11, pp. 4661–4667, 2008.
- [31] WCL Roofing Co Ltd, "5 benefits of WPC," *December 20th*, 2017. [Online]. Available: <https://wclroofing.com/5-benefits-wpc/>. [Accessed: 30-Oct-2019].
- [32] I. G. Nithya, "What are the advantages or benefits WPC (Wood Plastic Composite) offers?" [Online]. Available: <https://www.quora.com/What-are-the-advantages-or-benefits-WPC-Wood-Plastic-Composite-offers>. [Accessed: 30-Oct-2019].
- [33] A. J. Meyer, "Crosslinking affects sanding properties of wood-plastic.," *Wood fiber Sci.*, vol. 1, no. 18, pp. 89–94, 1968.
- [34] O. Faruk and L. M. Matuana, "Nanoclay reinforced HDPE as a matrix for wood-plastic composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 9, pp. 2073–2077, 2008.
- [35] Y. Cui, S. Lee, B. Noruziaan, M. Cheung, and J. Tao, "Fabrication and interfacial modification of wood / recycled plastic composite materials," vol. 39, pp. 655–661, 2008.
- [36] K. Englund, "A technology review of wood-plastic composites," no. January 1999, 2014.
- [37] A. A. Klyasov, *Wood-Plastic Composites*, 1^o edição. Hoboken, New Jersey, 2007.
- [38] F. M. B. Coutinho and T. H. S. Costa, "Performance of polypropylene – wood fiber composites," vol. 18, pp. 581–587, 1999.
- [39] W. Gacitúa and M. Wolcott, "Morphology of wood species affecting wood-

- thermoplastic interaction: Microstructure and mechanical adhesion,” *Maderas Cienc. y Tecnol.*, vol. 11, no. 3, pp. 217–231, 2009.
- [40] F. E. Hanana and D. Rodrigue, “Rotational Molding of Self-Hybrid Composites Based on Linear Low-Density Polyethylene and Maple Fibers,” *Polymer Composites*, Quebec, Canada, pp. 1–10, 2017.
- [41] F. E. Hanana and D. Rodrigue, “Rotational Molding of Polymer Composites Reinforced with Natural Fibers,” *Plast. Eng.*, vol. 71, no. 7, pp. 28–31, 2015.
- [42] A. J. Pontes, E. C. Ferreira, J. Mendes, J. Fonseca, M. C. Cramez, and A. S. Pouzada, “Desenvolvimento de Um equipamento Instrumentado para investigação em Moldação Rotacional: Um Estudo Sobre Estabilidade Dimensional,” *Revista da Cefanol - O Molde: Inovação na moldação por injeção*, Guimarães, pp. 23–29, 2014.
- [43] C. Clemons, “Interfacing wood-plastic composites industries in the U.S.,” *For. Prod. Jorneal*, vol. 52, no. 6, pp. 10–18, 2002.
- [44] M. Caetano, “Calorimetria.” [Online]. Available: <https://www.ctborracha.com/colorimetria/>. [Accessed: 14-Nov-2019].
- [45] Young; and Hugh D., *University Physics*, 7th editic. 2001.

7. ANEXOS

7.1. ANEXO I – FICHA TÉCNICA PEMD





ADVANCENE™ EM-3405-UVH

Medium Density Polyethylene Resin

Overview :

ADVANCENE™ EM-3405-UVH Medium Density Polyethylene (MDPE) Resin is a hexene copolymer with narrow molecular weight distribution and produced using UNIPOL™ PE Process Technology. This resin is intended for use in rotational molding applications such as chemical tanks, storage containers and general UV stabilized rotomolding applications.

Main Characteristics :

- Rotomolding.
- Narrow molecular weight distribution.

Physical	Nominal Value (SI)	Test Method
Density	0.934 g/cm ³	ASTM D792
Melt Index (190°C/2.16 kg)	5.0 g/10min	ASTM D1238, ISO 1133
Environmental Stress-Cracking Resistance		
50°C, 100% Igepal, F50	>1000 hr	ASTM D1693 ¹
Mechanical	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Strength		
Yield	14.0 MPa	ASTM D638,ISO 527
Break	16.0 MPa	
Tensile Elongation		
Break	650 %	ASTM D638,ISO 527
Flexural Modulus – 1% Secant	428 MPa	ASTM D638,ISO 527
Thermal	Nominal Value (SI)	Test Method
Brittleness Temperature	< -100 °C	ASTM D746, ISO-974 (E)

Notes :

¹ 1.9 mm specimen, slit

7.2. ANEXO II – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR SEM DAS SUPERFÍCIES DOS COMPÓSITOS

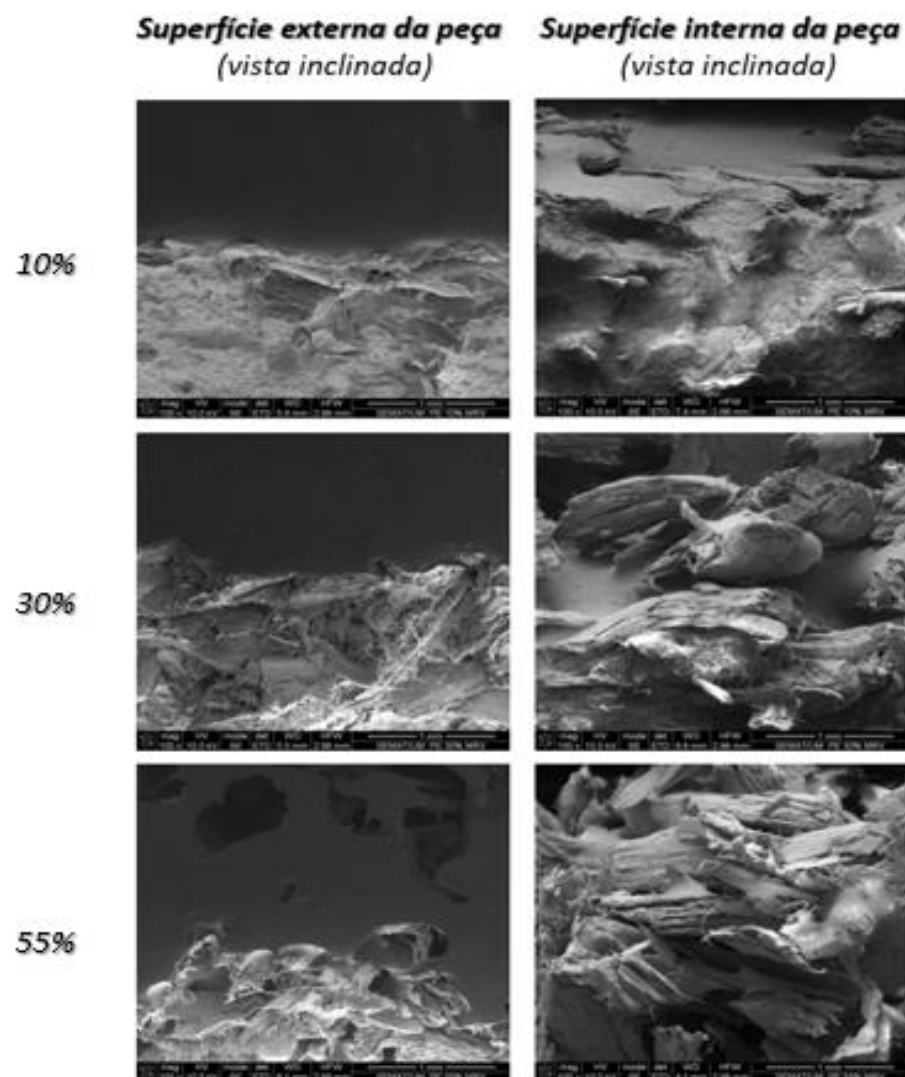


Figura 51 - Estrutura da superfície dos compósitos estudados em PE/MRV

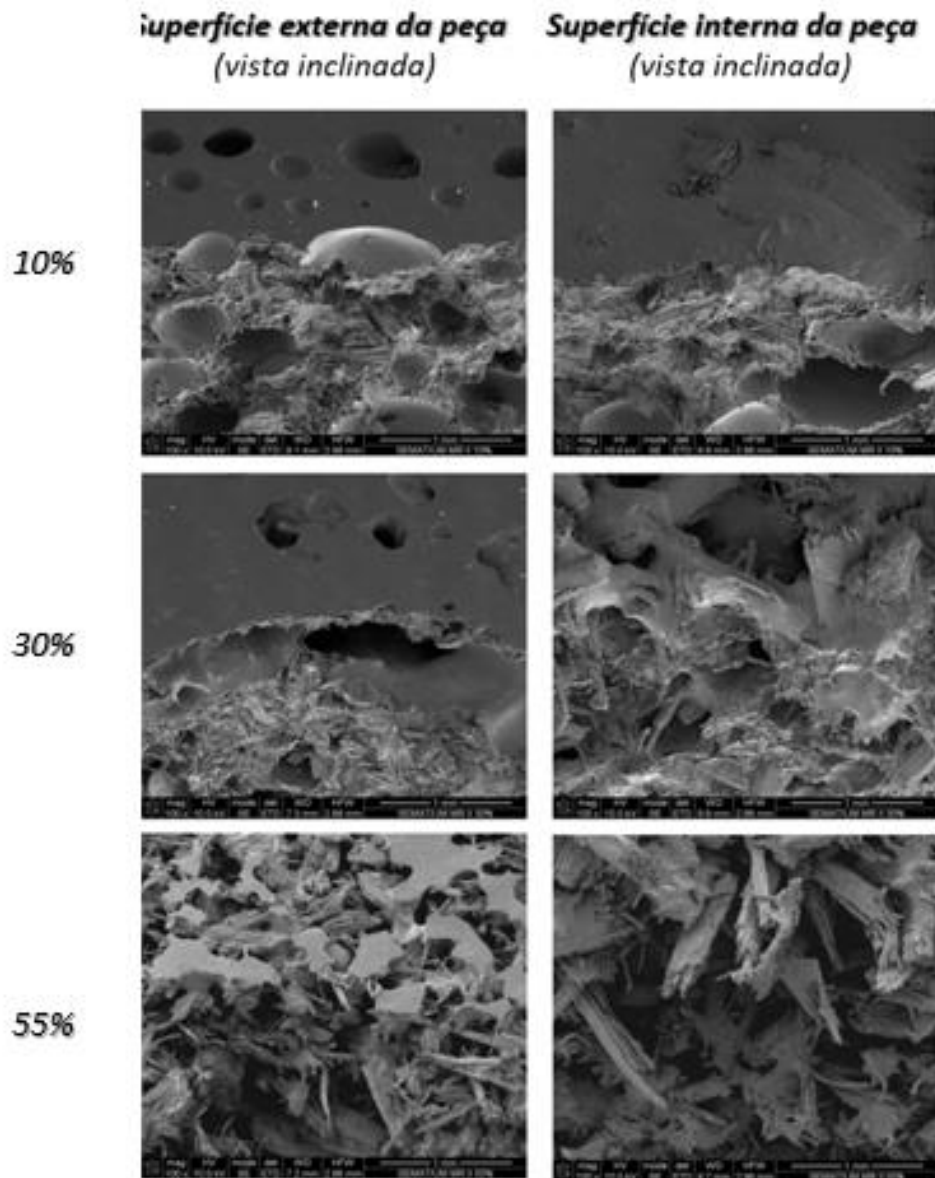


Figura 52 - Figura 53 - Estrutura da superfície dos compósitos estudados em PE/MRII

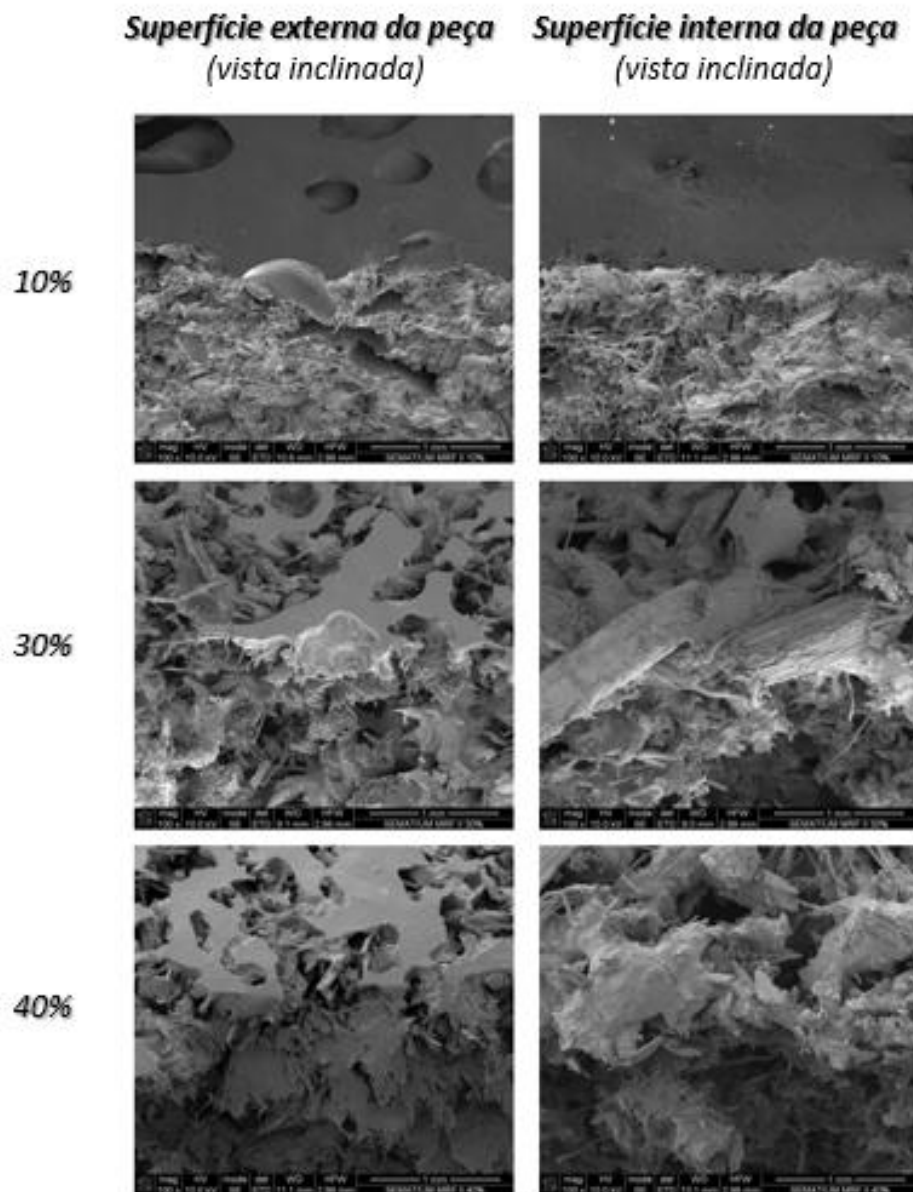


Figura 54 Figura 55 - Estrutura da superfície dos compósitos estudados em PE/MFRII

7.3. ANEXO III – GRÁFICOS DO PROCESSAMENTO DAS PEÇAS DE PEMD VIRGEM E DOS COMPÓSITOS PEMD/MADEIRA ESTUDADOS

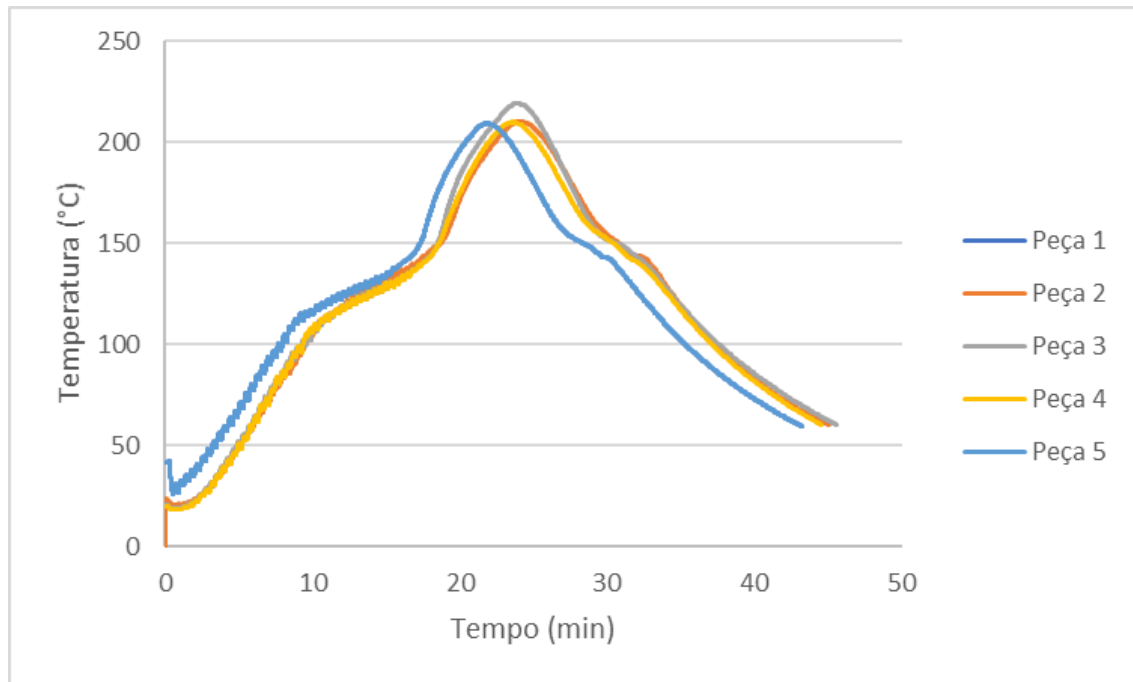


Figura 56 – Ciclos de processamento das peças rotomoldadas em PEMD virgem.

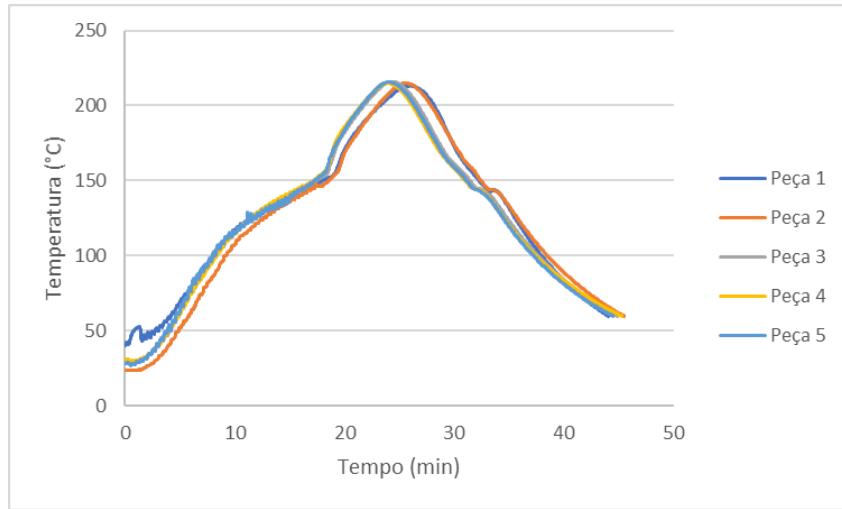


Figura 57 – Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/10%MRV.

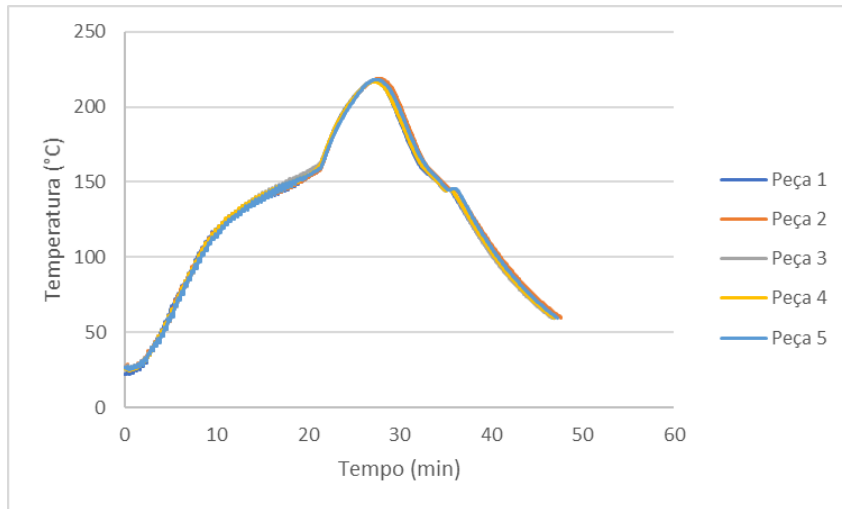


Figura 58 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/30%MRV.

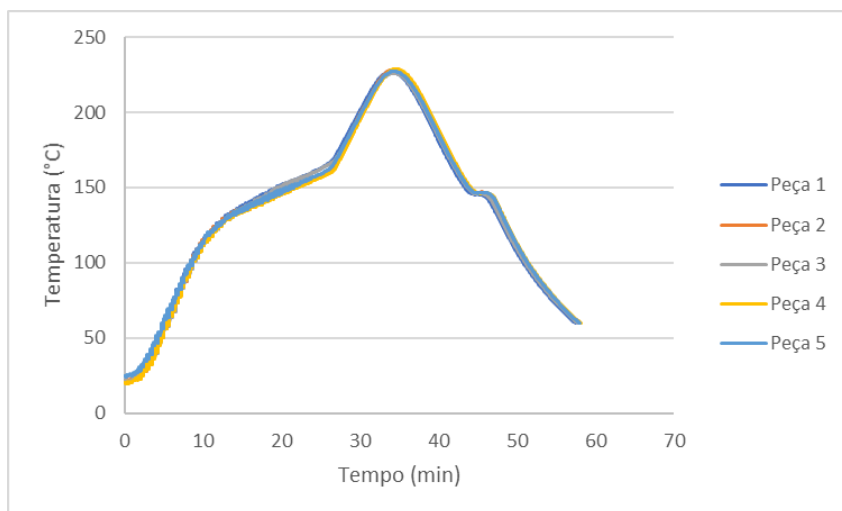


Figura 59 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/55%MRV.

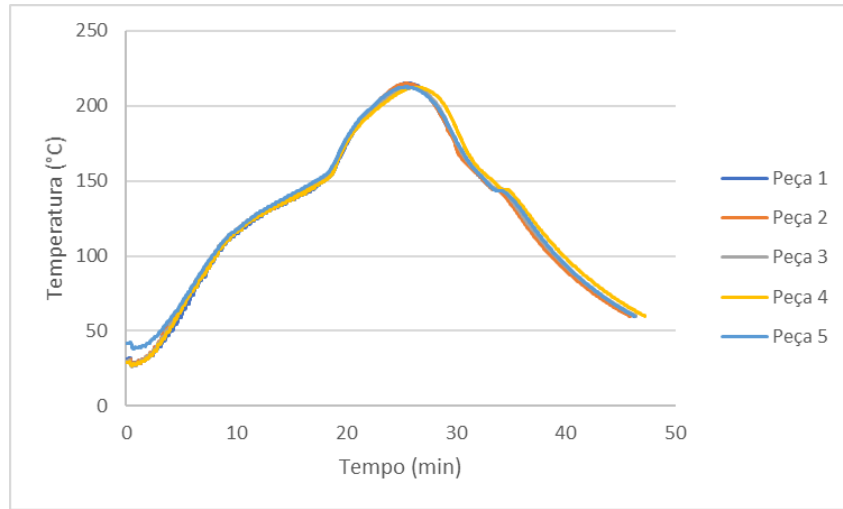


Figura 60 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/10%MRIL.

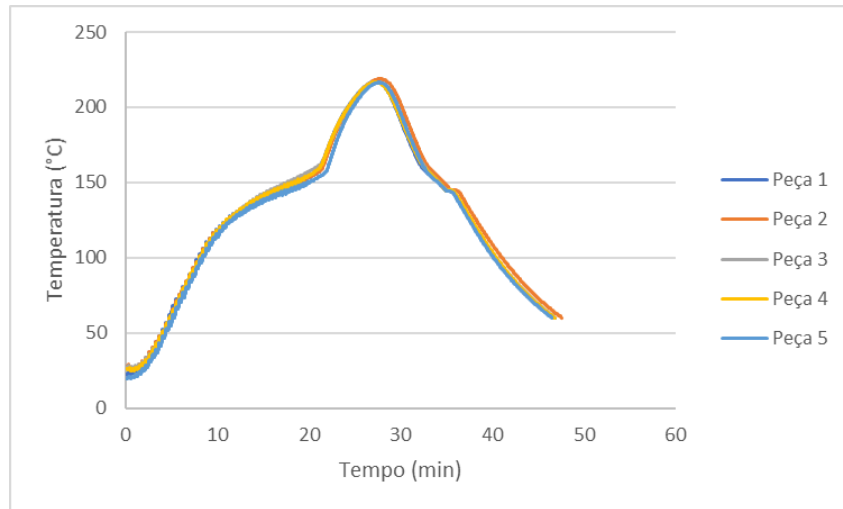


Figura 61 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/30%MRIL.

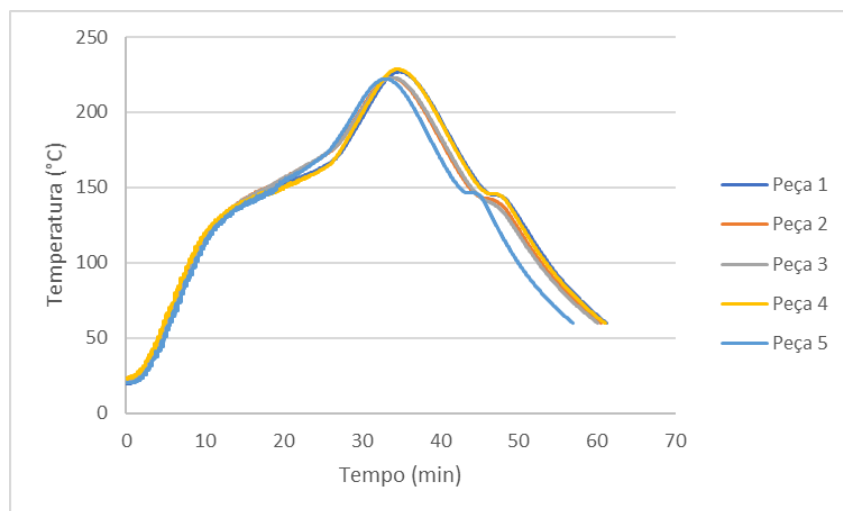


Figura 62 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/55%MRIL.

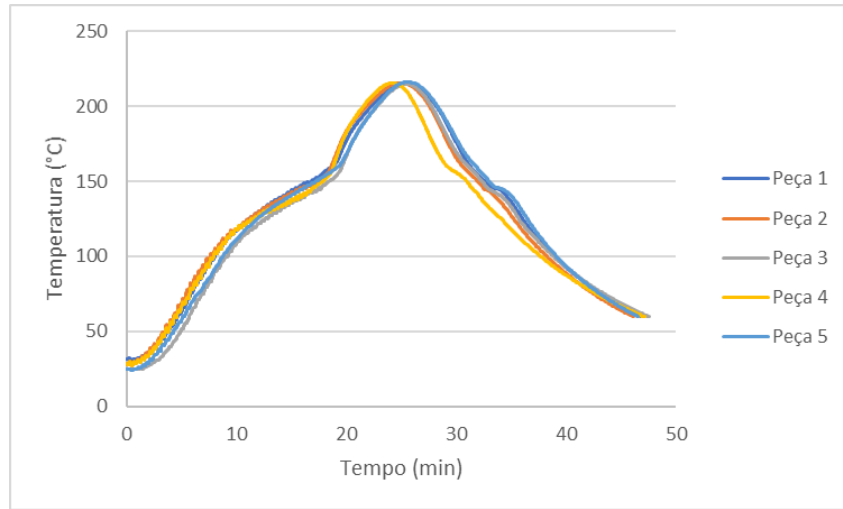


Figura 63 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/10%MRFII.

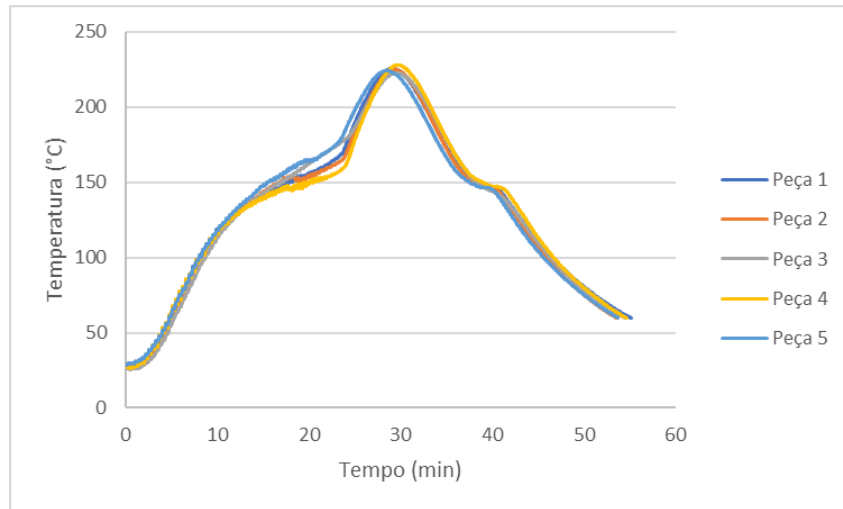


Figura 64 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/30%MRFII.

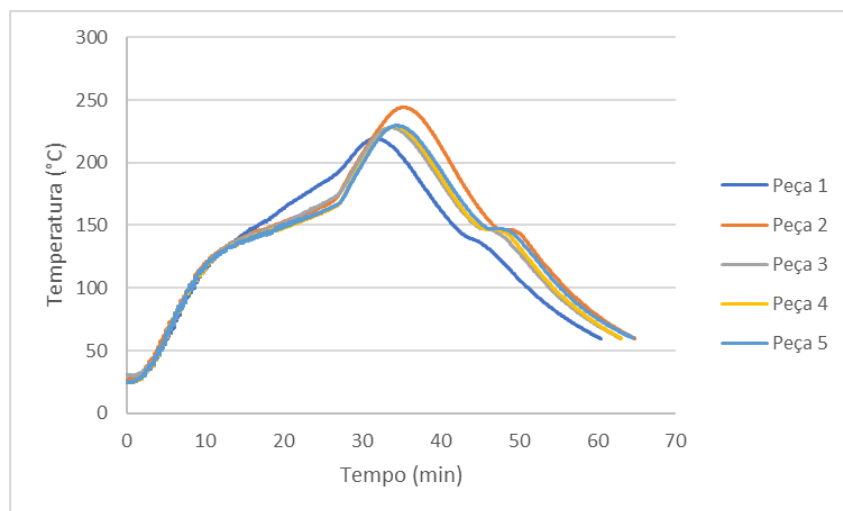


Figura 65 - Ciclo de processamento das peças rotomoldadas em PE/40%MRFII.

7.4. ANEXO IV - GRÁFICOS DA EVOLUÇÃO DA COR DOS COMPÓSITOS PE/MADEIRA

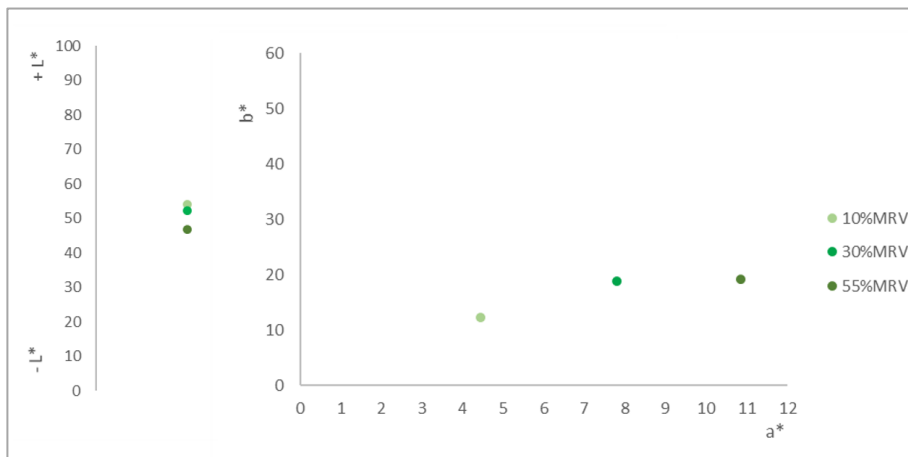


Figura 66 – Gráfico das coordenadas Lab, para os compósitos produzidos em PE/MRV.

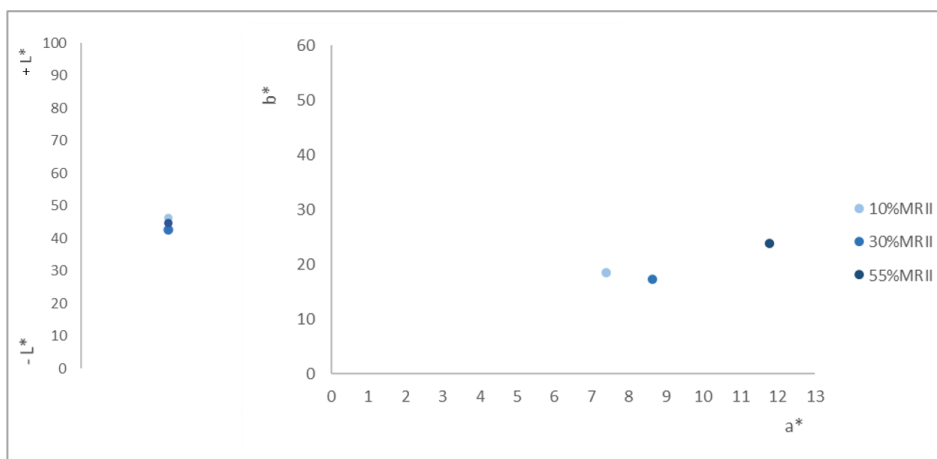


Figura 67 - Gráfico das coordenadas Lab, para os compósitos produzidos em PE/MRII.

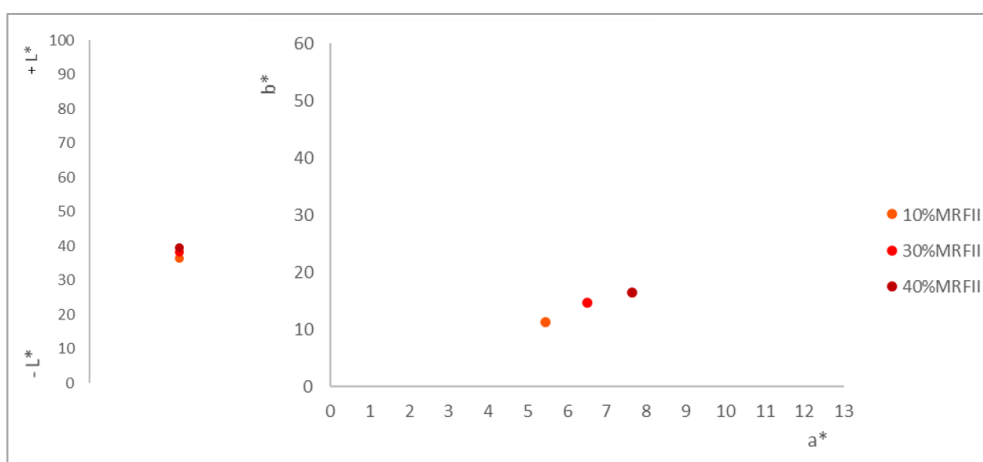


Figura 68 - Gráfico das coordenadas Lab, para os compósitos produzidos em PE/MRFII.

7.5. ANEXO V – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DAS PEÇAS DE PEMD VIRGEM E DOS COMPÓSITOS DE PE/MADEIRA, PARA TODOS O PROVETES TESTADOS

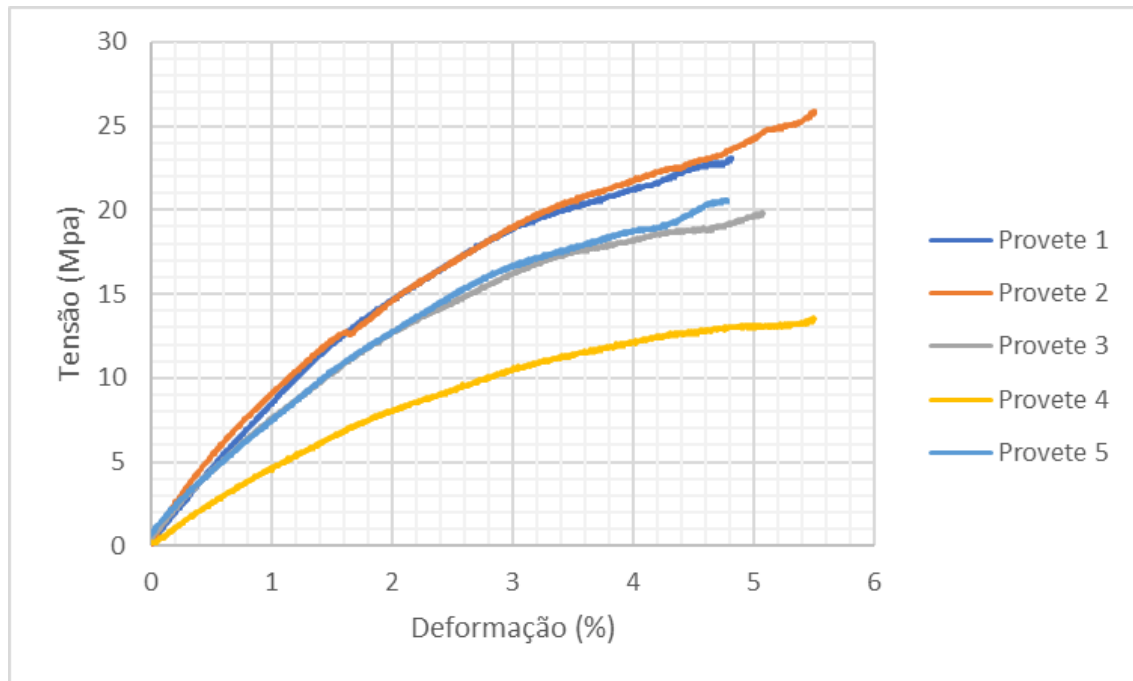


Figura 69 – Curvas tensão-deformação para os provetes em PEMD virgem.

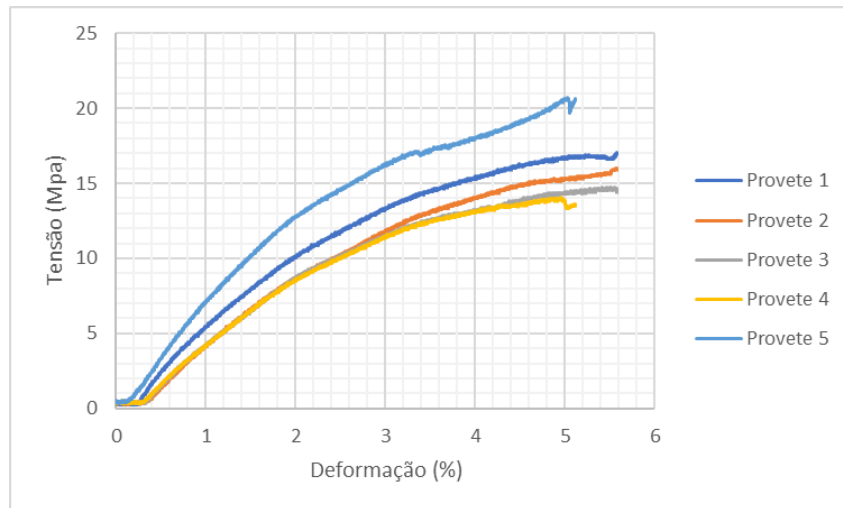


Figura 70 – Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/10%MRV.

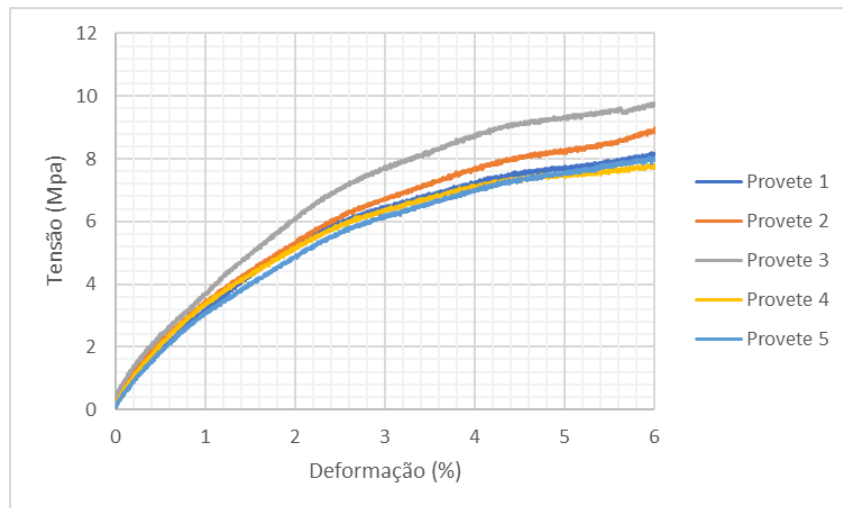


Figura 71 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/30%MRV.

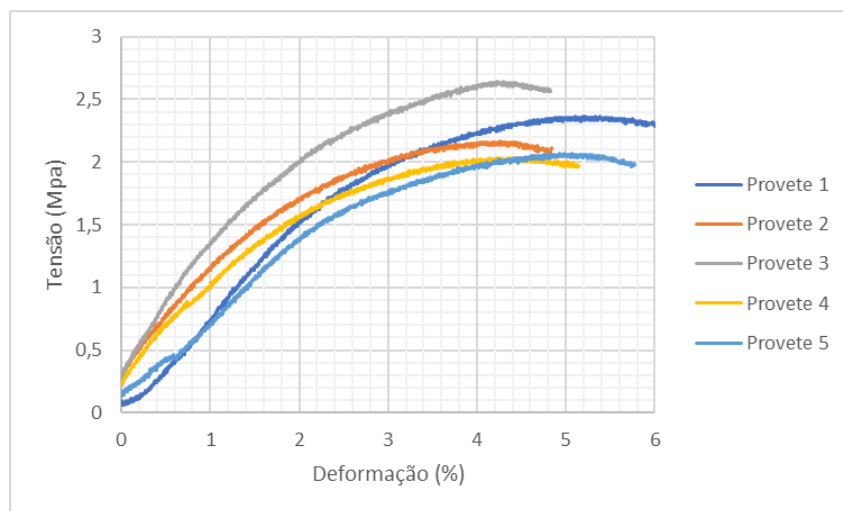


Figura 72 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/55%MRV.

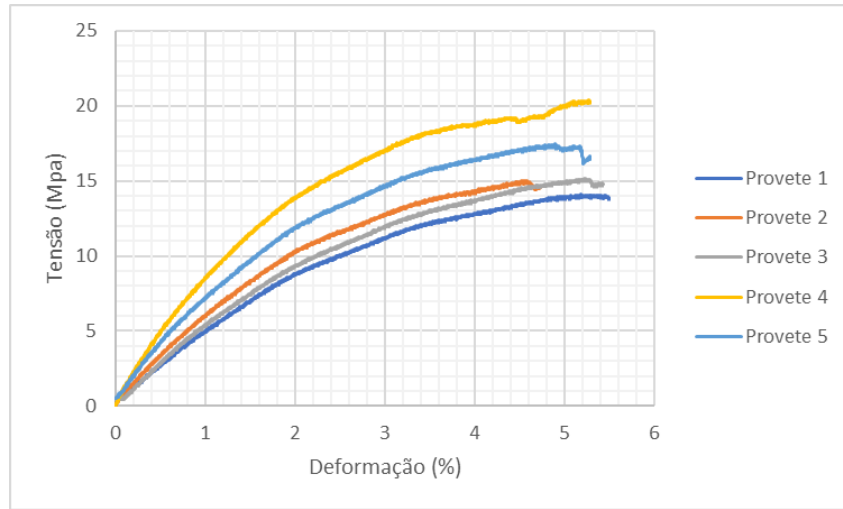


Figura 73 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/10%MRII.

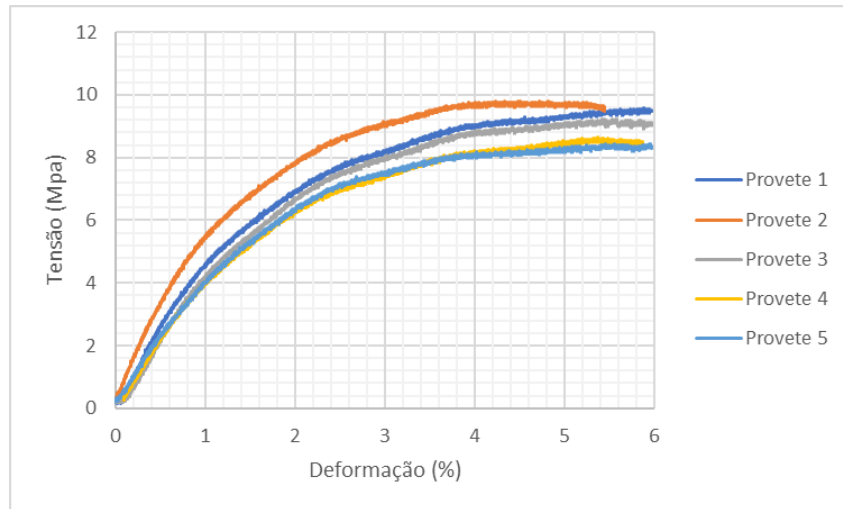


Figura 74 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/30%MRII.

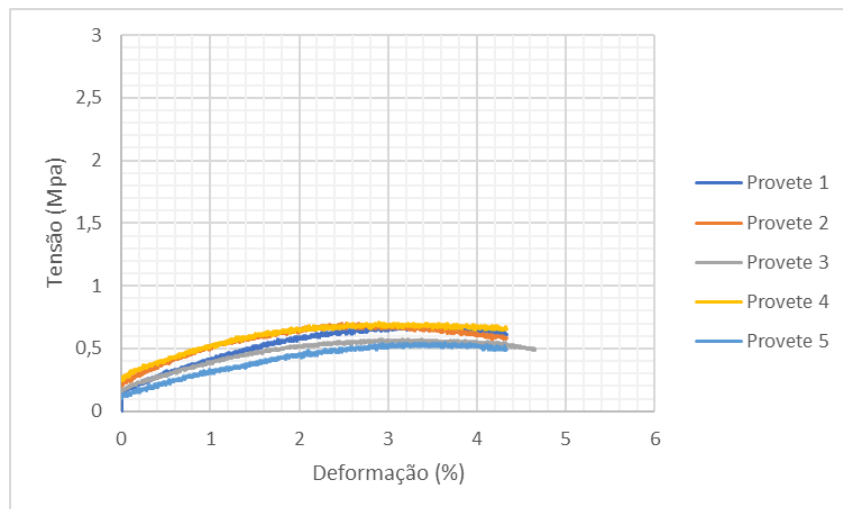


Figura 75 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/55%MRV.

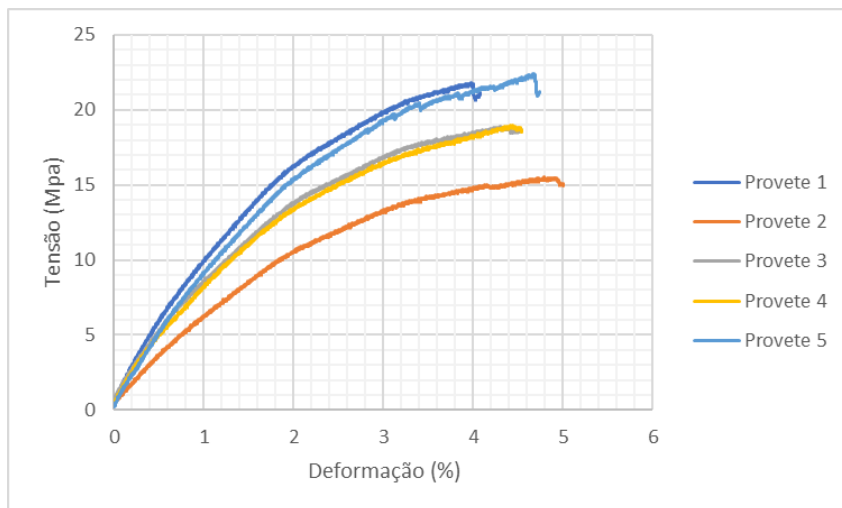


Figura 76 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/10%MRFII.

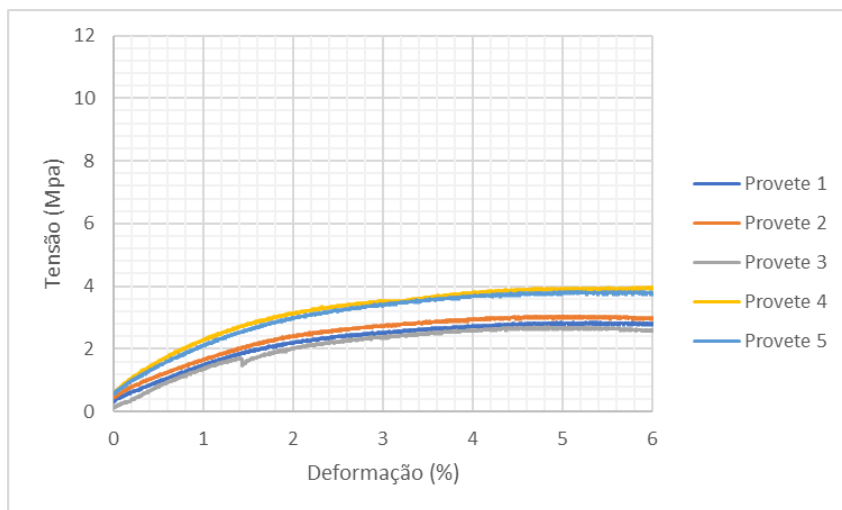


Figura 77 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/30%MRFII.

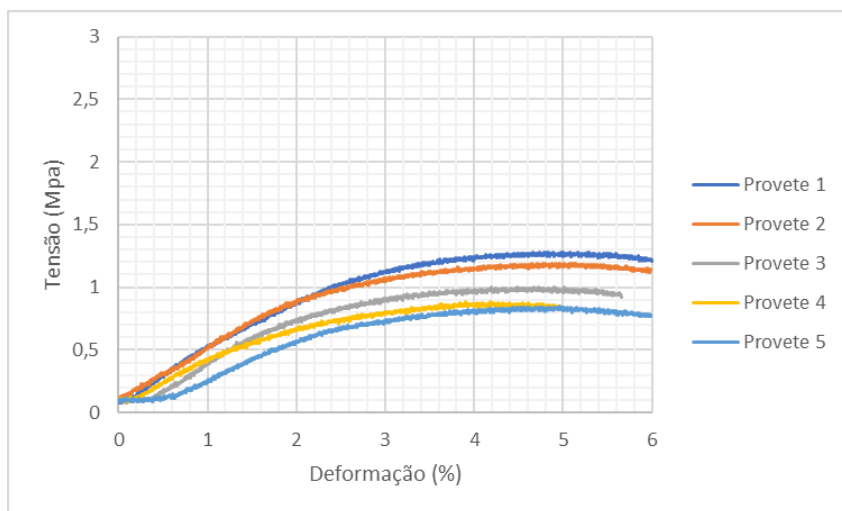


Figura 78 - Curvas tensão-deformação para os provetes em PE/40%MRFII.

7.6. ANEXO VI – CURVAS FORÇA-TEMPO E ENERGIA-TEMPO DAS PEÇAS, OBTIDAS PARA TODOS OS PROVETES NOS ENSAIOS DE IMPACTO QUESADA DE DARDO EFETUADOS

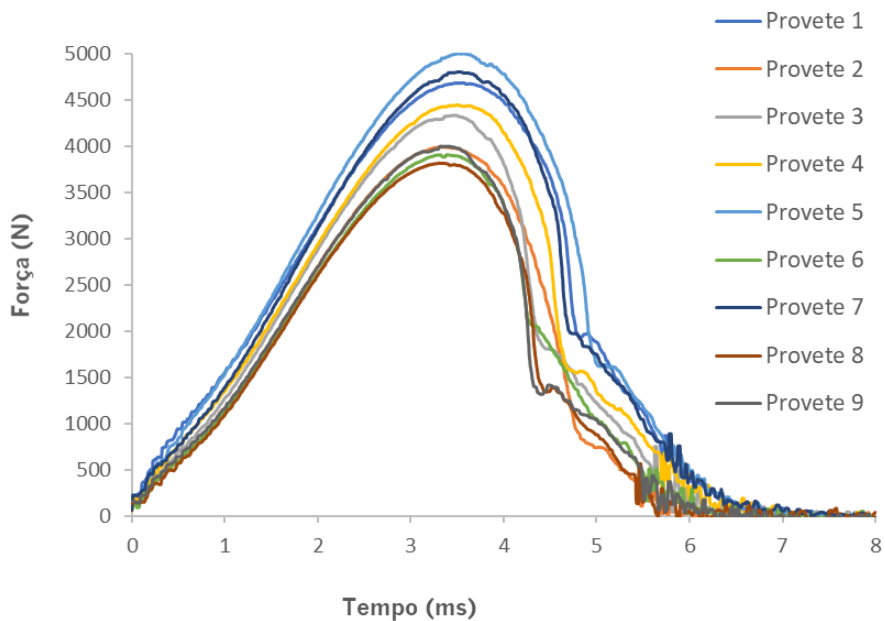


Figura 79 – Curva força-tempo para os provetes em PEMD virgem.

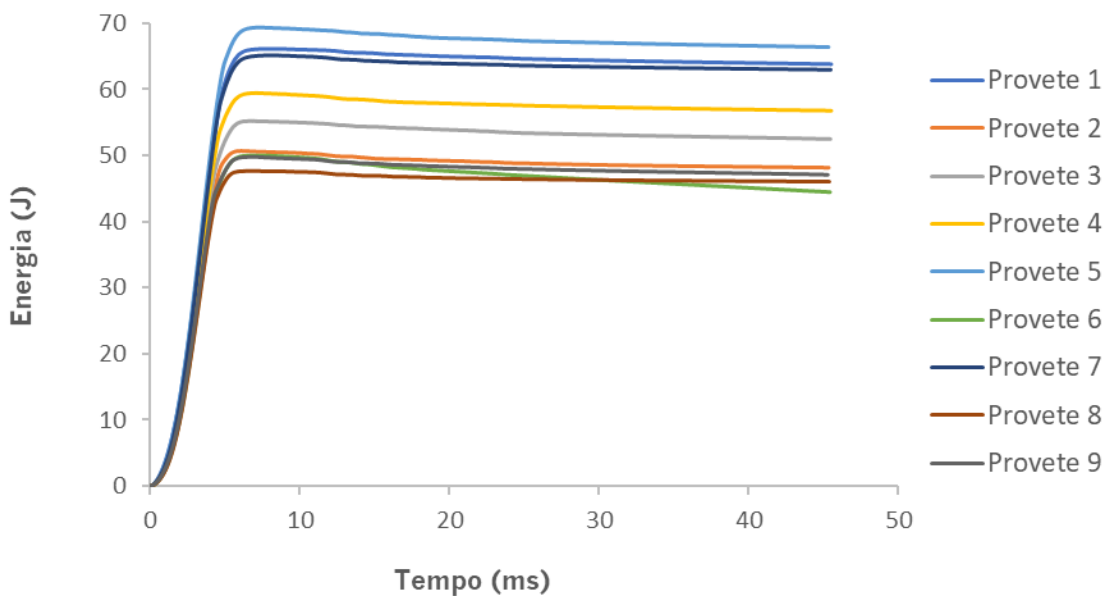


Figura 80 - Curvas energia-tempo para os provetes em PEMD virgem.

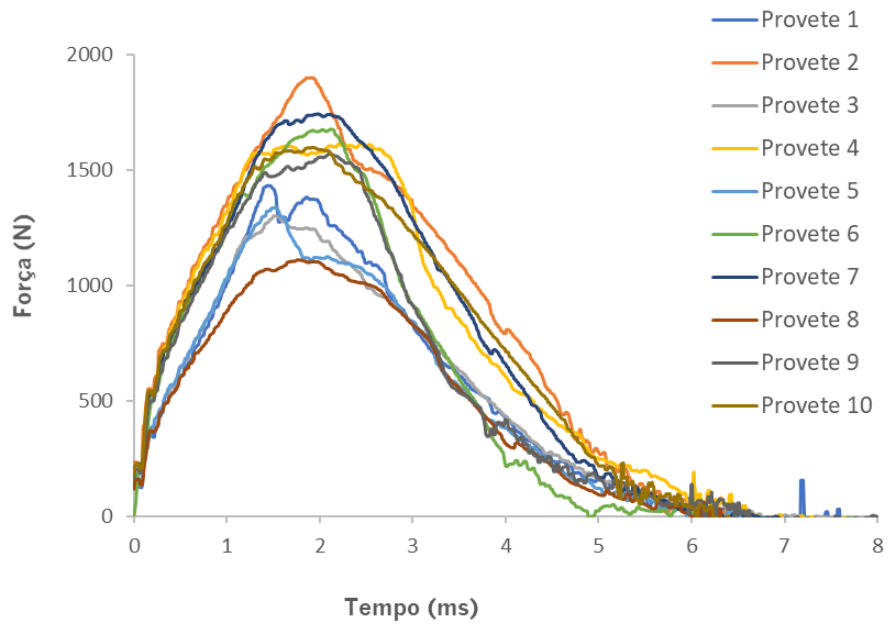


Figura 81 – Curvas força-tempo para os provetes em PE/10%MRV.

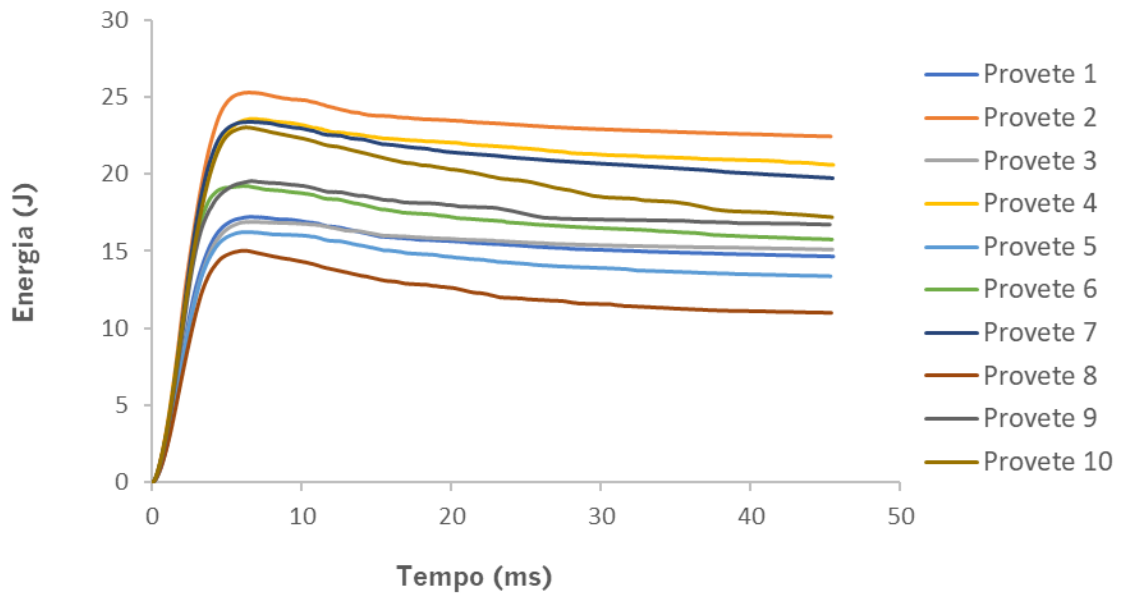


Figura 82 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/10%MRV.

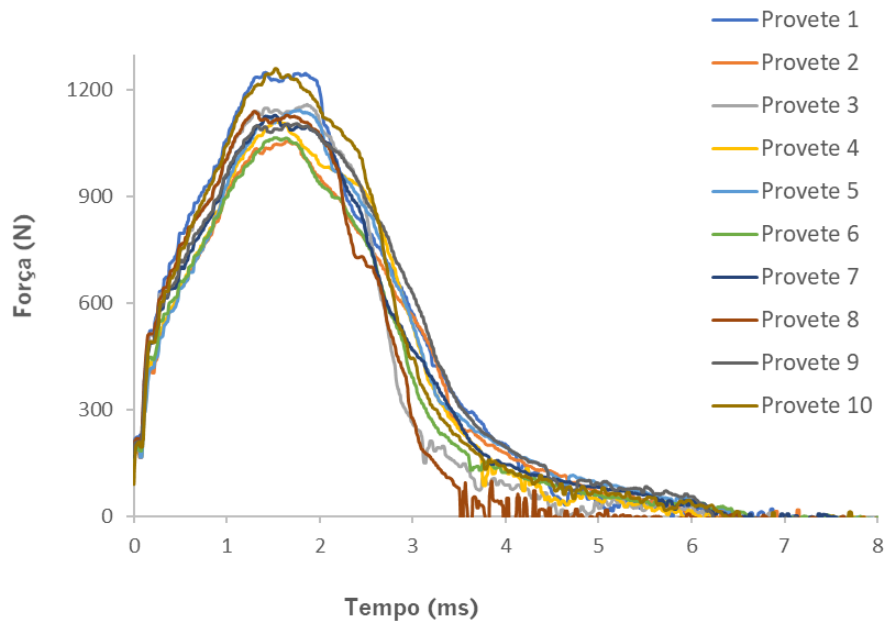


Figura 83 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/30%MRV.

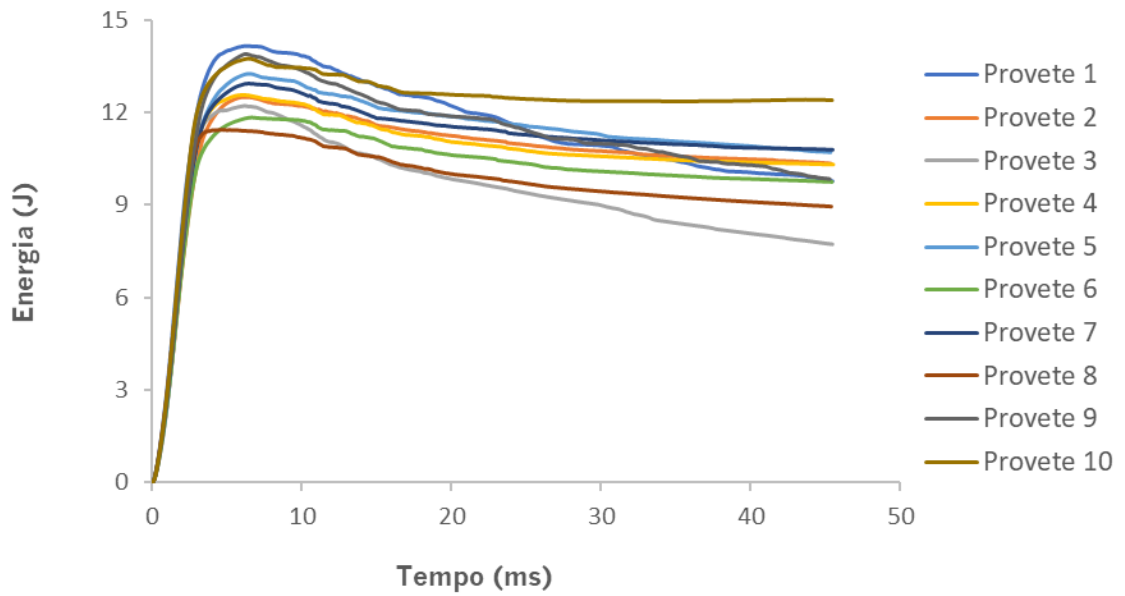


Figura 84 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/30%MRV.

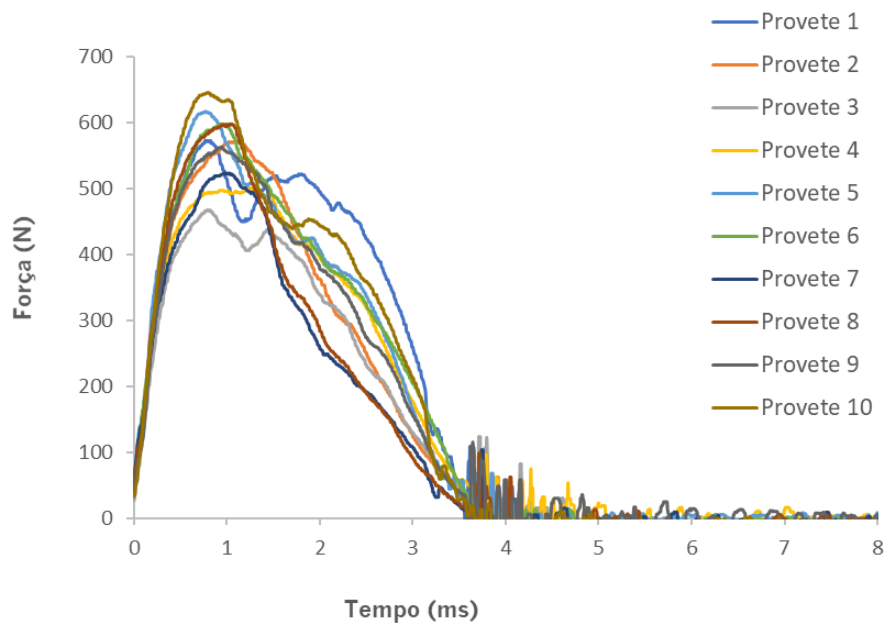


Figura 85 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/55%MRV.

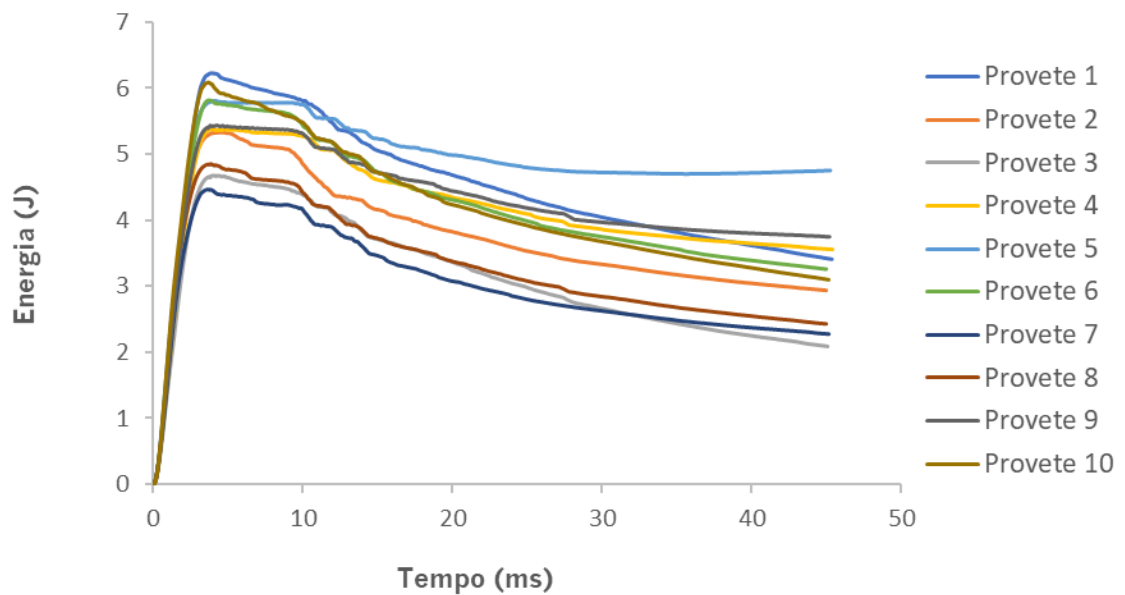


Figura 86 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/55%MRV.

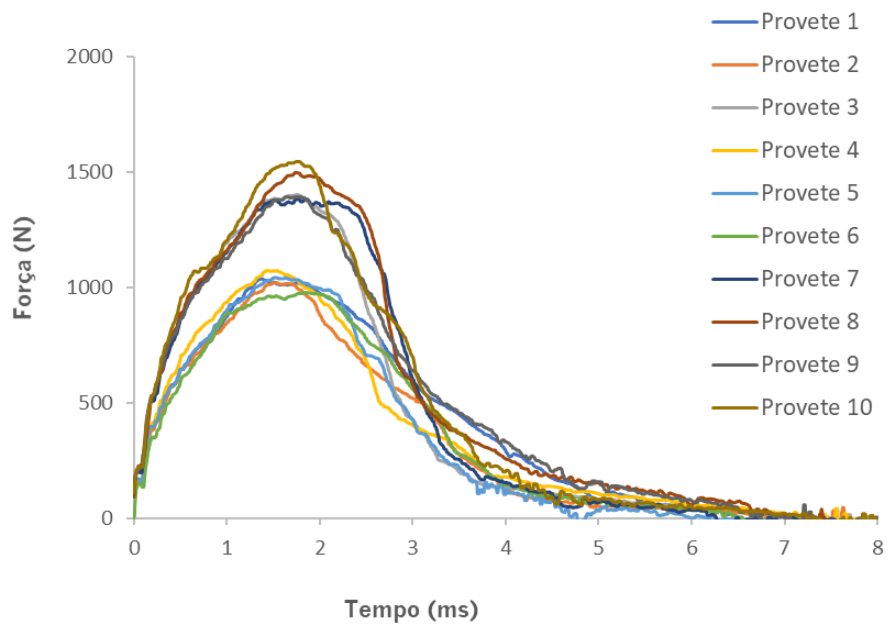


Figura 87 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/10%MRII.

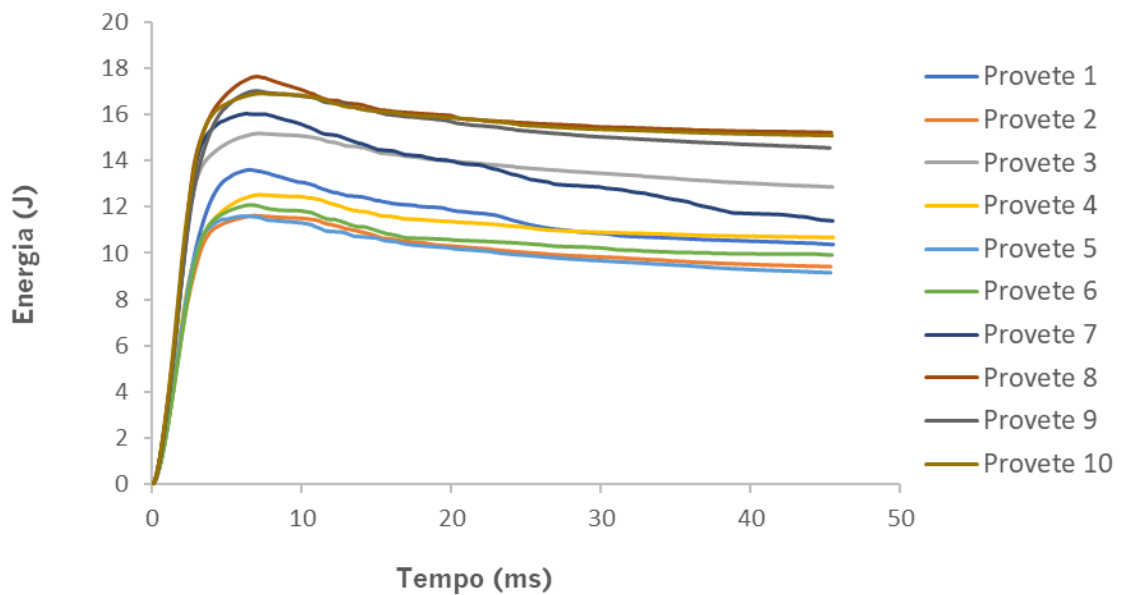


Figura 88 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/10%MRII.

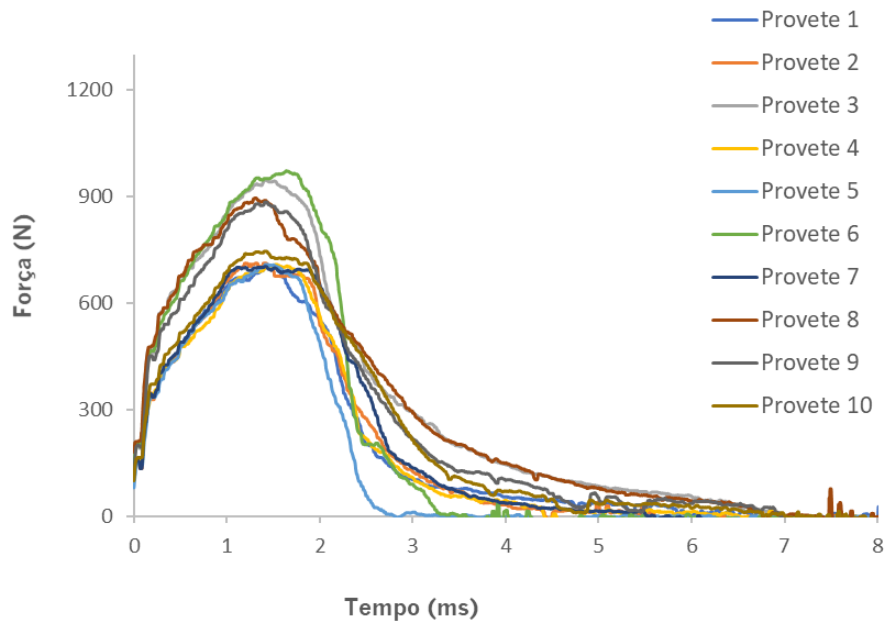


Figura 89 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/30%MRII.

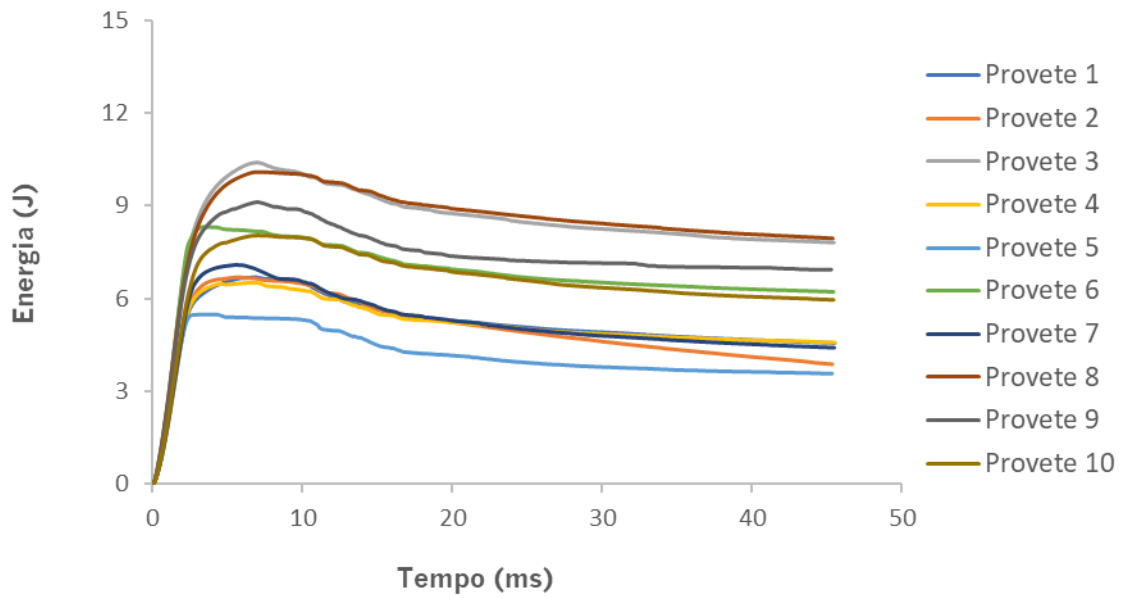


Figura 90 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/30%MRII.

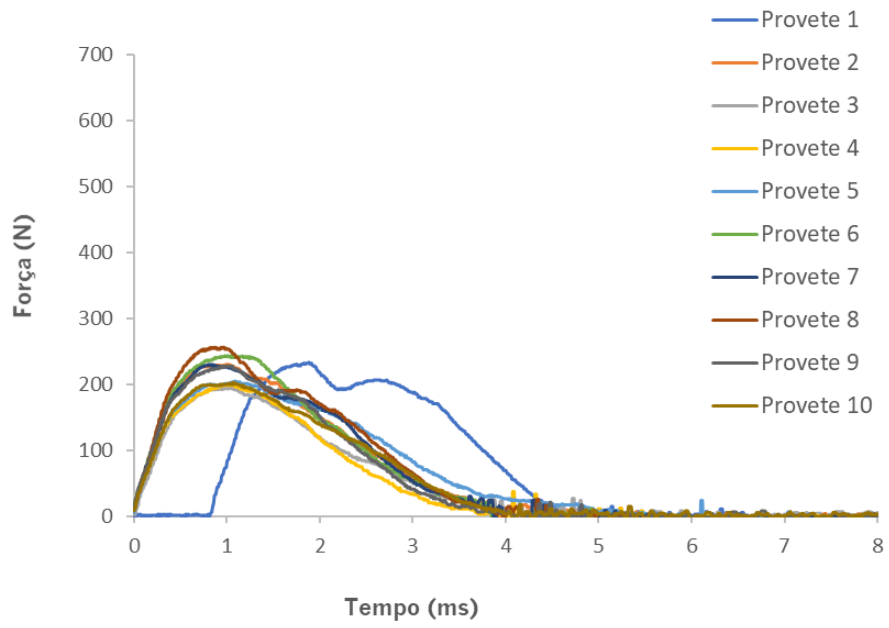


Figura 91 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/55%MRII.

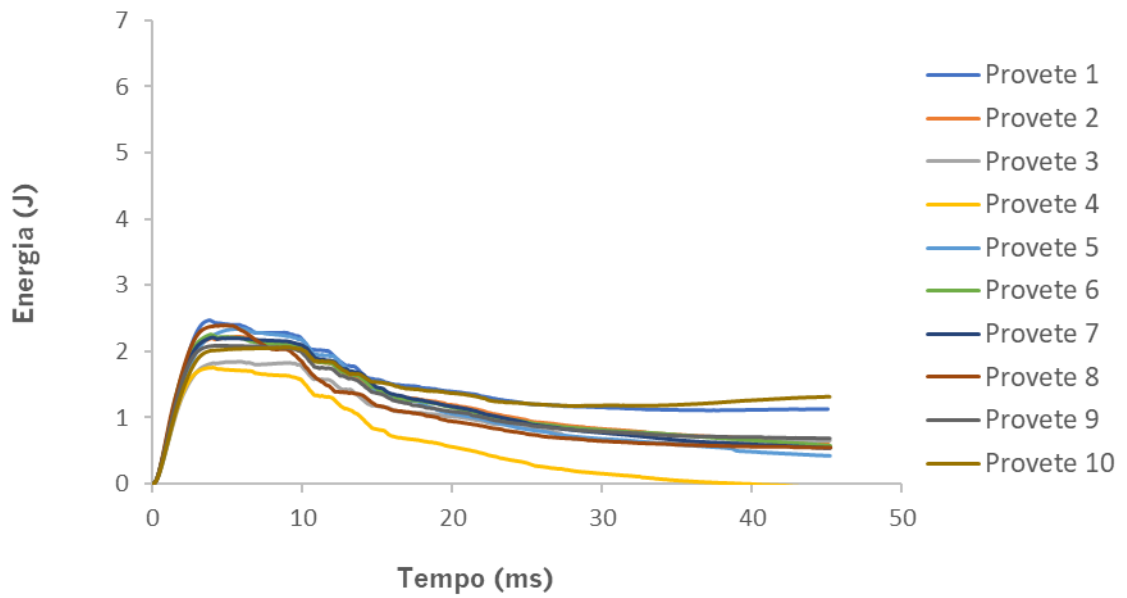


Figura 92 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/55%MRII.

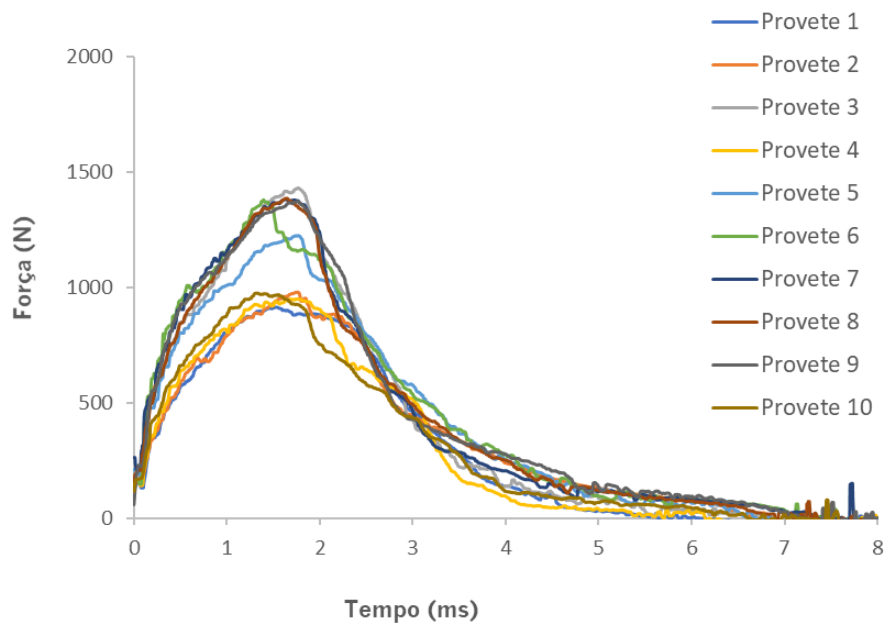


Figura 93 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/10%MRFII.

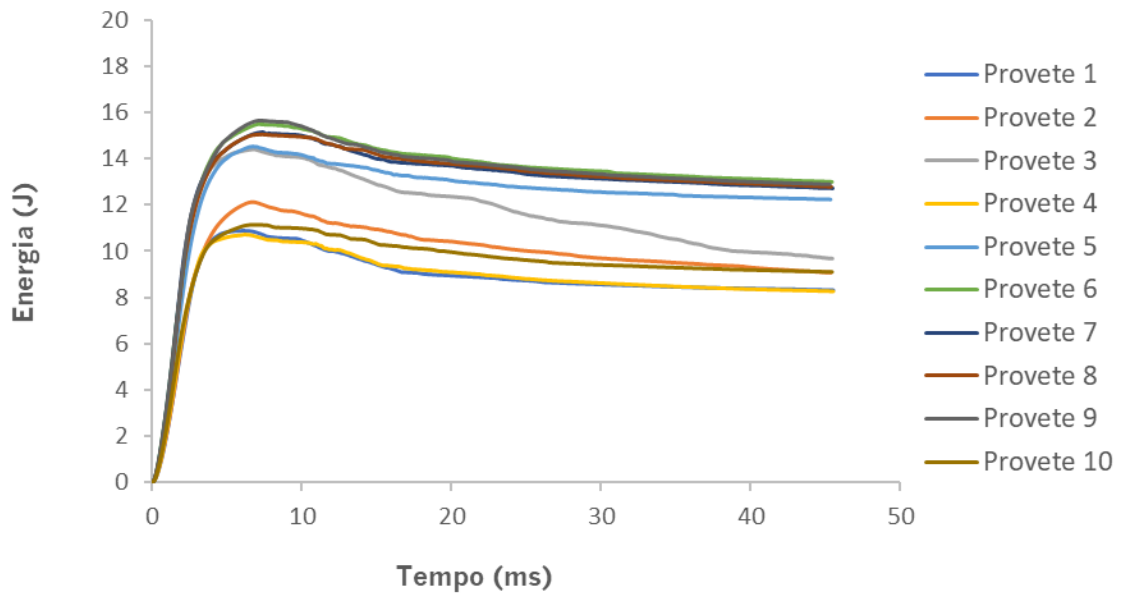


Figura 94 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/10%MRFII.

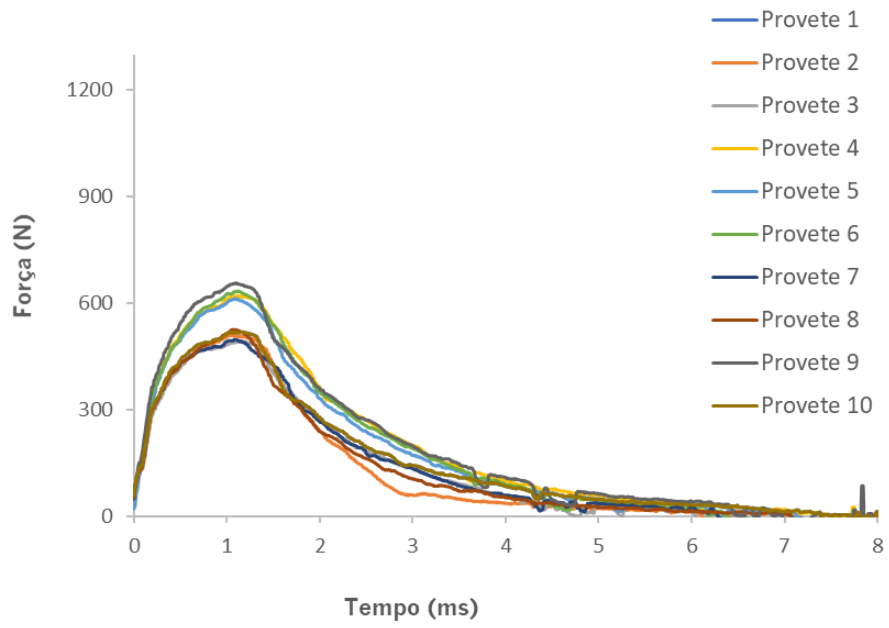


Figura 95 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/30%MRFII.

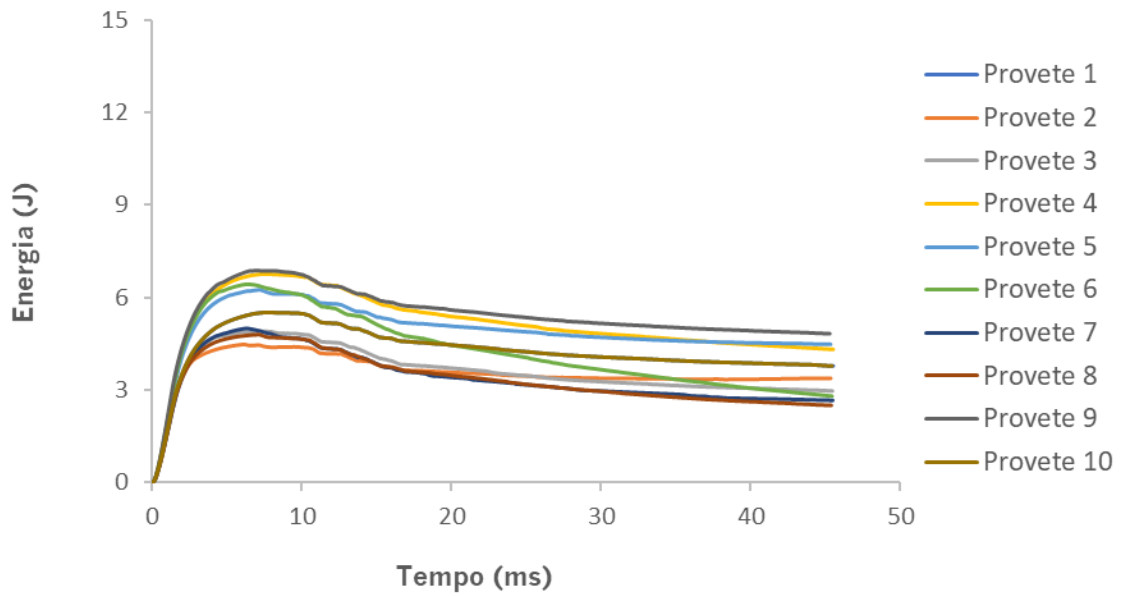


Figura 96 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/30%MRFII.

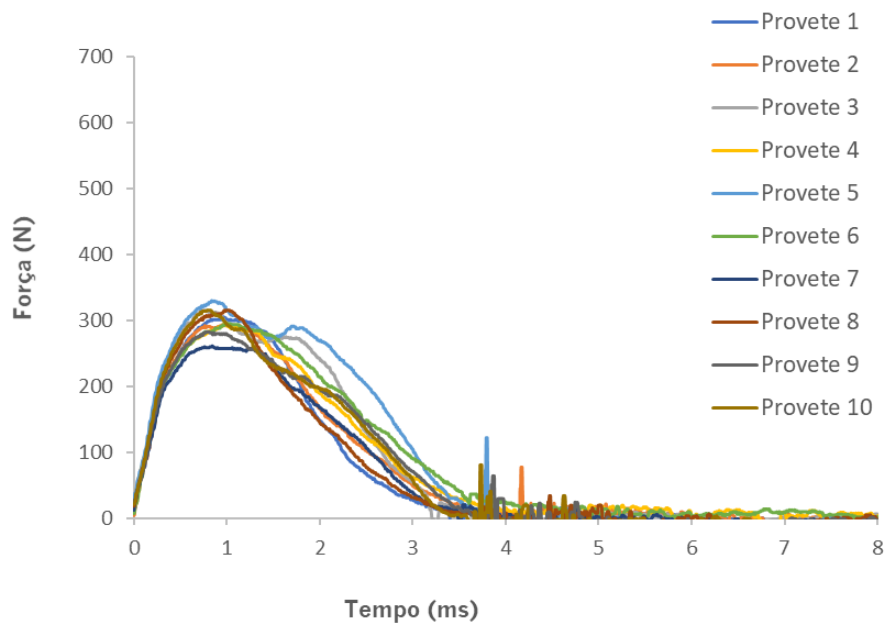


Figura 97 - Curvas força-tempo para os provetes em PE/40%MRFII.

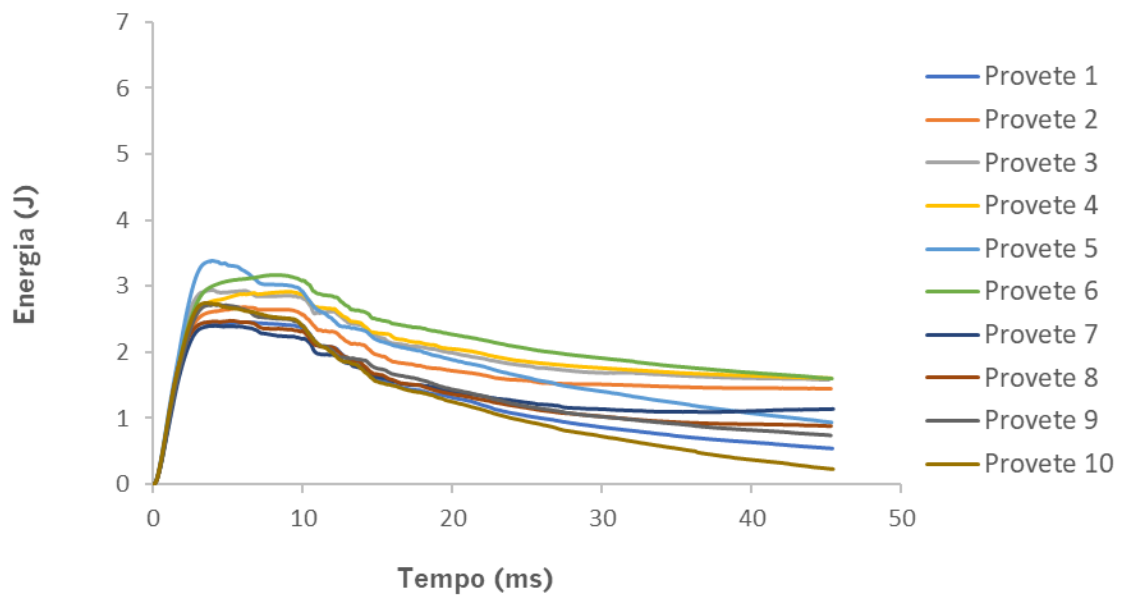


Figura 98 - Curvas energia-tempo para os provetes em PE/40%MRFII.