



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM RESÍDUOS DE
SIDERURGIA E FIBRA DE PIAÇAVA

DENISE DANTAS MUNIZ

ORIENTADOR: PROF. DR. NORMANDO PERAZZO BARBOSA

JOÃO PESSOA – PARAÍBA
AGOSTO DE 2020

DENISE DANTAS MUNIZ

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM RESÍDUOS DE
SIDERURGIA E FIBRA DE PIAÇAVA**

Trabalho de tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para a aprovação em defesa de tese e a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. NORMANDO PERAZZO BARBOSA

**JOÃO PESSOA – PARAÍBA
AGOSTO DE 2020**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M966c Muniz, Denise Dantas.

Compósitos poliméricos reforçados com resíduos de
siderurgia e fibra de piaçava / Denise Dantas Muniz. -
João Pessoa, 2020.
182 f. : il.

Orientação: Normando Perazzo Barbosa.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Construção civil. 2. Compósitos poliméricos. 3.
Viabilidade técnico-econômica. 4. Sustentabilidade. I.
Barbosa, Normando Perazzo. II. Título.

UFPB/BC

CDU 69(043)

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM RESÍDUOS DE
SIDERURGIA E FIBRA DE PIAÇAVA**

DENISE DANTAS MUNIZ

Normando Perazzo Barbosa, Prof. Dr., UFPB
(orientador)

Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, Prof. Dr., UFPB
(Examinador interno)

Fabiana de Fim Carvalho. Profa. Dra., UFPB
(Examinadora interna)

Edvaldo Amaro Santos Correia, Prof. Dr., IFPB
(examinador externo à instituição)

Eduardo Braga Costa Santos, Prof. Dr., SEECT-PB
(examinador externo à instituição)

JOÃO PESSOA – PARAÍBA
AGOSTO DE 2020

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, minha eterna gratidão e louvor ao Senhor Deus, Criador de todos os materiais que existiram, existem e haverão de existir em nosso Universo. Sem a permissão d'Ele, nada pode ser feito.

Aos meus amados pais Hilton e Maria Deuzirene, que sempre me ensinaram a batalhar nesta vida sem jamais abandonar a esperança de dias melhores para serem vividos.

A minha querida, amada e motivo de viver, minha filha Letícia, a quem crio com o maior carinho, amor, respeito e gratidão a Deus por ter me dado o presente de ter gerado esta maravilha em minha vida e que segue com fervor e perseverança os caminhos do conhecimento e da ciência.

Às minhas sobrinhas, Ana Beatriz e Ana Laura, que iniciaram suas trilhas rumo ao universo das ciências e da pesquisa ainda no Ensino Básico. Que vossos caminhos sejam iluminados pela inquietude da descoberta e do conhecimento.

Às minhas irmãs, Michelle e Renata, pela presença e carinho em nossa convivência diária.

Às minhas duas avós, Chaguinha (*in memoriam*) e Francisca. A primeira me guarda nos Céus e intercede junto a Deus por minha vida. A segunda me guarda aqui na Terra, para que eu possa trilhar o caminho dos justos e dos retos, não desviando o olhar jamais do amor e respeito à família.

Ao Professor Dr. Normando Perazzo Barbosa, a quem devo minha gratidão por ter me acolhido como sua orientanda e ter enxergado nesta tese mais do que um simples documento a ser escrito: um projeto de inovação, no qual poderá ser materializado em novas linhas de estudo, produtos sustentáveis e transformação na sociedade.

Ao grande amigo que, mesmo não conhecendo a minha trajetória dentro da UFPB, se tornou uma das pessoas mais importantes para que eu concluísse este doutorado, que atuou de forma justa e com o mais elevado espírito de solidariedade humana que já vi em alguém sem exigir nada em troca além da amizade sincera. Muitíssimo obrigada por todo o acolhimento, apoio e por seu senso de justiça, nobre amigo Jozenaldo Gama Barreto.

Ao Departamento de Engenharia de Produção da UFPB, cujas oportunidades de me inserir no mundo da pesquisa acadêmica e da docência foram oferecidas primeiramente por onde eu defendi o meu mestrado e tive os primeiros passos dados em consonância com as demais engenharias.

Ao meu primeiro orientador no PPCEM e que me acolheu como verdadeira amiga e “pai acadêmico”, cuja saudade e carinho serão eternos: Professor Doutor Severino Jackson Guedes de Lima, cujos primeiros passos neste doutorado foram dados graças a sua profissional atuação e sua paternal sabedoria, que permitiram abrir minha visão para explorar o universo da Engenharia de Materiais e fazer desta área uma vertente de inovação e convergência com a Engenharia de Produção.

Agradeço à CAPES pelo suporte financeiro concedido durante o período do doutorado.

À Gerdau AçoNorte pela disponibilização e concessão de uso do PAE e presteza ao fornecimento de informação quando requerido.

A Cerâmica Elizabeth Porcelanato pelo acesso ao Laboratório de Análise de Qualidade para realização do ensaio de abrasão.

Ao Laboratório de Materiais e Meio Ambiente da UESC pela realização dos ensaios de Impacto Izod e dureza Shore D.

Ao Laboratório de Nanotecnologia do IFPB pela realização da análise de TGA.

Ao Laboratório de Solidificação Rápida da UFPB pela realização dos ensaios de flexão, tração, compressão, DTA, MEV e FRX.

Ao Laboratório de Materiais Metálicos da UFPB pela realização da análise granulométrica.

À Profa. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos pela generosa concessão dos cadinhos de platina que muito ajudaram na realização do DTA.

Ao Laboratório de Materiais e Biosistemas da UFPB pela realização do ensaio de envelhecimento e do FTIR.

E o mais especial e apaixonado agradecimento à minha sobrinha caçula que, mesmo com um coração fisicamente limitado, possui a energia e a vontade de conhecer como uma cientista da vida e de viver tal qual uma verdadeira conquistadora de corações por este mundo tão vasto, que me proporciona forças e vigor todos os dias para superar e vencer os desafios que se encontram à minha frente. MUITÍSSIMO obrigada por alegrar a alma de uma família inteira; de ensinar-me com suas atitudes e sabedoria digna de uma criança adulta, que sabe muito bem o que quer e que leva no coração a esperança de toda a família por um amanhã de esperança e felicidades, minha princesa do Coração Valente, Bianca Maria.

*Todos os nossos sonhos podem se realizar, se
tivermos a coragem de persegui-los.*

Walt Elias Disney, 1901-1966.

*Bem aventurados os puros de coração, porque verão
a Deus. Bem aventurados os pacificadores, porque
serão chamados filhos de Deus.*

Mt. 5, 8-9.

SUMÁRIO

PUBLICAÇÕES ACADÊMICAS REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE QUADROS.....	xi
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	3
1.1.1. OBJETIVO GERAL	3
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
1.2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	3
2. REFERENCIAL TEÓRICO	5
2.1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL	5
2.2. SIDERURGIA E INDÚSTRIA SIDERÚRGICA	6
2.3. RESÍDUOS SIDERÚRGICOS	9
2.3.1. PÓ DE ACIARIA ELÉTRICO	14
2.4. FIBRAS VEGETAIS	30
2.4.1. PIAÇAVA (<i>ATTALEA FUNIFERA MARTIUS</i>)	33
2.5. MATERIAIS COMPÓSITOS	39
2.5.1. COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS	39
2.5.2. COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS	41
2.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ESTUDADOS	47
2.6.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	47
2.6.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	57
2.6.3. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	59
2.6.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA	62
2.7. ENSAIOS MECÂNICOS	64
2.7.1. ENSAIO DE FLEXÃO	64
2.7.2. ENSAIO DE COMPRESSÃO	67
2.7.3. ENSAIO DE IMPACTO	69
2.7.4. ENSAIO DE ENVELHECIMENTO	73
2.8. PLANEJAMENTO E DESENVOLVIMENTO DO PRODUTO	77

2.8.1.	PROJETO	77
2.8.2.	PRODUTO	78
2.9.	VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA DO PRODUTO	80
2.9.1.	MÉTODO DE ASHBY	83
3.	METODOLOGIA	89
3.1.	MATERIAIS	89
3.1.1.	PÓ DE ACIARIA ELÉTRICO	89
3.1.2.	FIBRA DE PIAÇAVA	89
3.1.3.	RESINA EPÓXI	90
3.2.	MÉTODO	90
3.2.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS REFORÇOS	90
3.2.2.	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	93
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	103
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE REFORÇO	103
4.1.1.	DENSIDADE	103
4.1.2.	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	105
4.1.3.	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	108
4.1.4.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	112
4.1.5.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	113
4.1.6.	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL – DTA	115
4.1.7.	ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO NA TRANSFORMADA DE FOURIER	117
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	119
4.2.1.	ABSORÇÃO DE UMIDADE	119
4.2.2.	ENSAIO DE FLEXÃO.....	121
4.2.3.	ENSAIO DE TRAÇÃO	125
4.2.4.	ENSAIO DE COMPRESSÃO	129
4.2.5.	ENSAIO DE DUREZA	133
4.2.6.	ENSAIO DE ABRASÃO	134
4.2.7.	ENSAIO DE IMPACTO IZOD	135
4.2.8.	ENVELHECIMENTO	136
4.2.9.	VIABILIDADE TÉCNICA DOS MATERIAIS SELECIONADOS	138
4.2.10.	ESTUDO TÉCNICO DE VIABILIDADE ECONÔMICA	141
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	146
6.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	148

7.	REFERÊNCIAS	149
----	-------------------	-----

PRODUÇÕES ACADÊMICAS REALIZADAS DURANTE O DOUTORADO

CAPÍTULOS DE LIVRO:

- SANTOS, E. B. C.; MUNIZ, D. D.; TELES, E. P.; CAVALCANTE, D. G. L.; SILVA, R. A. *Carbeto de boro (B_4C): revisão acadêmica acerca das propriedades e principais características*. **Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias 5**. Cleberton Correia Santos (organizador). Ponta Grossa – PR: Atena Editora, 2019.
- SANTOS, E. B. C.; MUNIZ, D. D.; TELES, E. P.; CAVALCANTE, D. G. L.; SILVA, R. A. *Análise da resistência à punctura do cobre por ensaio padronizado de ultramicrodureza*. **Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias 3**. Cleberton Correia Santos (organizador). Ponta Grossa – PR: Atena Editora, 2019.
- MUNIZ, D. D.; SANTOS, E. B. C.; BARBOSA, N. P. *Caracterização de resíduo siderúrgico para aplicação de reforço de matriz polimérica*. **III Encontro Institucional de Pós-Graduação**. João Pessoa – PB: EDUFPB, 2020 (no prelo).

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM EVENTOS NACIONAIS:

- MUNIZ, D. D.; TELES, E. P.; SANTOS, E. B. C. *Análise da resistência à punctura do cobre por ensaio padronizado de ultramicrodureza*. **XXI Encontro Nacional de Modelagem Computacional e IX Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais**. Búzios-RJ: UFF, 2018.
- MUNIZ, D. D.; TELES, E. P.; CAVALCANTE, D. L. G.; SANTOS, E. B. C. *Carbeto de boro (B_4C): revisão acadêmica acerca das propriedades e principais características*. **XXI Encontro Nacional de Modelagem Computacional e IX Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais**. Búzios-RJ: UFF, 2018.
- OLIVEIRA, B. F.; MUNIZ, D. D.; SANTOS, E. B. C. *Análise da qualidade da água superficial do rio mumbaba, na Paraíba, por lançamento de efluente*. **XXI Encontro Nacional de Modelagem Computacional e IX Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais**. Búzios-RJ: UFF, 2018.

RESUMOS PUBLICADOS EM EVENTOS REGIONAIS:

- MUNIZ, D. D. *Caracterizações morfológica e química da terra de shredder oriundo do processo de siderúrgico para aproveitamento de componentes metálicos puros na reinserção do processo de fabricação*. **II Semana de Engenharia de Materiais da UFPB: João Pessoa-PB, 2019**.
- MUNIZ, D. D. *Caracterização e análise estrutural de pó de aciaria oriundo de processo de siderúrgico para aproveitamento de componentes metálicos puros na reinserção do processo de fabricação*. **II Semana de Engenharia de Materiais da UFPB: João Pessoa-PB, 2019**.

- MUNIZ, D. D.; SANTOS, E. B. C.; BARBOSA, N. P. *Fibranato: compósito polimérico reforçado por fibras vegetais particuladas para uso como substituinte de rochas ornamentais. I Simpósio de Engenharia de Materiais: João Pessoa-PB, 2018.*

PROJETOS APROVADOS:

- MUNIZ, D. D. *Cactáguas: extração da pectina de cactáceas para purificação de água. Edital FINEP/FAPESQ nº 10/2019 – Chamada Pública do Programa Nacional de Apoio à Geração de Empreendimentos Inovadores – Programa Centelha-PB. João Pessoa: Diário Oficial do Estado da Paraíba, 2019.*

PREMIAÇÕES:

- UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA. **Prêmio de Inovação Tecnológica Professor Delby Fernandes de Medeiros.** *Concedido a Denise Dantas Muniz pela patente de número BR 10 2018 0144451 0. João Pessoa, 2019.*

PATENTES:

- SANTOS, E. B. C.; MUNIZ, D. D. *Fibranato: compósito polimérico reforçado por sobras de fibra vegetal para aplicação como concorrente de revestimentos oriundos de pedras ornamentais na construção civil através da técnica de moldagem por deposição; Categoria: produto e processo; Instituição de depósito: INPI – Instituto Nacional de Propriedade Intelectual; País: Brasil; Natureza: patente de invenção; Número de registro: BR 10 2018 014451 0.*
- MUNIZ, D. D.; SANTOS, E. B. C.; BARBOSA, N. P.; CORREIA, E. A. S.; ALVES, L. D. M. *Compósito polimérico sustentável reforçado por resíduos de origem siderúrgica para aplicação como revestimento na construção civil. Categoria: produto e processo; Instituição de depósito: INPI – Instituto Nacional de Propriedade Intelectual; País: Brasil; Natureza: patente de invenção; Número de registro: BR 10 2019 027565 0.*

Compósitos poliméricos reforçados com resíduos de siderurgia e fibra de piaçava.

Denise Dantas Muniz, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, 188 folhas.

Resumo: As fontes de recursos naturais usadas nos setores produtivos de base da economia, que são extraídas em volumes significativos, dão sinais de exaustão ao redor do mundo, o que leva a necessidade da busca de desenvolver materiais que possam desempenhar propriedades semelhantes aos convencionais e também prover destinação adequada aos resíduos gerados. Desta forma, o aproveitamento de resíduos da siderurgia, como o pó de aciaria elétrico – PAE, assim como o uso de sobras da produção de produtos florestais não madeireiros como as aparas de piaçava, tornam-se possíveis alternativas para setores diversos da economia, como a construção civil, na forma de coprodutos para produção de revestimentos de parede em áreas internas e externas. Esta tese tem como objetivo analisar a viabilidade técnico-econômica do uso desses dois resíduos, caracterizando-os através dos ensaios de Difractometria de Raios-X, Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier, Microscopia Eletrônica de Varredura, granulometria, densidade bulk, Análise Térmico-Dinâmico, Análise Termogravimétrica e Fluorescência por Raios-X. Os resíduos foram incorporados em matriz polimérica de resina epoxídica e os compósitos caracterizados usando-se os ensaios de dureza Shore D, impacto Izod, flexão em 3 pontos, resistências à tração, à compressão, à abrasão, absorção de umidade, envelhecimento, método de Ashby e EVTE – Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica. Os resultados obtidos indicam uma excelente interface promovida entre os resíduos e a resina, garantindo excelente molhabilidade e moldabilidade do compósito em volumes de geometria complexa, mas que requer condições específicas para garantir um menor percentual de poros e, conseqüentemente, melhor distribuição de material. Observa-se que o tamanho ideal de grão para trabalhar com a resina é inferior ao da malha da peneira 200 MESH, de forma que a dispersão na matriz ocorra de forma mais isotrópica. Destaca-se o percentual de metais pesados no PAE, indicando que seu uso requer cuidados no procedimento de mistura para não gerar contaminações ao usuário, mas que traz benefícios socioambientais ao se retirar um resíduo classe I do meio ambiente e aplicá-lo em processo industrial de alto valor agregado. Os resultados indicam que o uso de partículas de fibra de Piaçava e de PAE geram distribuição isotrópica de tensões, fazendo com que se tenha uma capacidade de absorção considerável de energia ao longo da área superficial ocupada. Observou-se também uma boa resistência a flamabilidade do PAE ao ser submetido a temperaturas acima de 1000 °C, permitindo indicar o material como retardante de chama.

Outro fator relevante está nas propriedades mecânicas dos compósitos híbridos, cuja mistura dos componentes promoveu ganhos na resistência à abrasão em comparação com os referenciais. Das composições analisadas, cada uma apresentou propriedades mecânicas para processo de produção e comercialização e a que teve o conjunto com mais propriedades otimizadas foi a reforçada em 15% de piaçava – resistência a abrasão, flexão em 3 pontos, pós-envelhecimento e compressão, cujas propriedades as enquadram como compósitos do tipo polimérico. Os compósitos com PAE também apresentaram bom desempenho na tração, dureza, impacto e absorção de umidade. Foi feita análise de viabilidade econômica e foram propostos produtos para revestimento de paredes e tetos. Destaque para o custo obtido ideal ser de R\$ 18,99/peça para o planejamento simulado com aproveitamento de 90% no processo produtivo e valor de venda mínimo em R\$25,70/peça, o que leva a um grau de sustentabilidade econômica do empreendimento em aproximadamente 19 meses, tornando-o um produto viável nos aspectos técnico, ambiental e econômico.

Palavras-chave: compósitos, construção civil, viabilidade técnico-econômica, sustentabilidade.

Piassava fiber and steel waste reinforced polymer composites. Muniz, Denise Dantas. Materials' Science and Engineering Post-Graduation Programming, Universidade Federal da Paraíba, 188 sheets.

Abstract: The natural sources used in the basic productive sectors of the economy, which are extracted in significant volumes, show signs of exhaustion around the world, which leads to the need to develop materials that can perform properties similar to conventional ones and also provide adequate destination for the waste generated. In this way, the use of steelmaking residues, such as electric arc furnace – EAF – dust, as well as the use of leftovers from the production of non-wood forest products such as piassava shavings, are possible alternatives for different sectors of the economy, such as civil construction and agriculture, in the form of co-products for the production of wall coverings in internal and external areas. This thesis aims to analyze the technical and economic feasibility of using these residues, performing the tests of X-Ray Diffractometry, Fourier Transform InfraRed spectroscopy, Scanning Electronic Microscopy, granulometry, bulk density, Dynamic Thermal Analysis, Thermogravimetric Analysis and X-Ray Fluorescence in the residues. For the characterization of the composites, the residues were incorporated in a polymeric matrix of epoxy resin and the Shore hardness tests, Izod impact, 3 point flexion, traction, compression, abrasion, moisture absorption, post-aging test, Ashby's analysis method and TEVS – Technical-Economic Viability Study. The results obtained indicate an excellent interface promoted between the residues and the resin, guaranteeing excellent wettability and mouldability of the composite in volumes of complex geometry, but which requires specific conditions to guarantee a lower percentage of pores and, consequently, better material distribution. It is observed that the ideal grain size for working with the resin is less than 200 MESH, so that the stress concentrations in the material can be distributed in a more isotropic way. The percentage of heavy metals in the EAF dust stands out, indicating that its use requires care in the mixing procedure so as not to generate contamination to the user, but that it brings socioenvironmental benefits by removing a class I slag from the environment and applying it in a high-level added value industrial process. The results indicate that the use of fiber particles and EAF dust generate isotropic stress distribution, making it possible to have a considerable energy absorption capacity over the occupied surface area. It was also observed a good resistance to the flammability of the EAF dust when submitted to temperatures above 1000 °C, allowing indicating the material as flame retardant. Another relevant factor is the mechanical properties of hybrid composites, whose mixture of components promoted gains in resistance to abrasion compared to the benchmarks.

About the analyzed compositions, each one presented mechanical for the production and commercialization process and the one that had the set with more optimized properties was the 15% piassava reinforced – resistance to abrasion, 3-point push-up, post-aging and compression resistance, whose properties frame them as composites of polymeric type. EAF dust composites also performed well in traction resistance, hardness, impact and water absorption. Economic feasibility analysis was carried out and products for wall and ceiling cladding have been proposed. Detach the production cost, where its cost is close R\$ 18.99/piece for simulated planning with 90% efficiency production and safety sale price at R\$ 25.70/piece, which leads to a degree of economic sustainability in approximately 19 months, making it a viable product in the technical, environmental and economic aspects.

Keywords: composites, construction, technical and economic feasibility, sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Evolução da produção de aço bruto por países em milhões de toneladas no Brasil 2005-2016	8
Figura 2.2. Rotas integradas e semi-integradas de produção do aço	9
Figura 2.3. Imagem da poeira de aciaria elétrica obtida por MEV. (a) 10000x e (b) 25000x	14
Figura 2.4. Difratomogramas obtidos para o PAE tratado em diferentes temperaturas	16
Figura 2.5. Micrografias obtidas para o PAE, PAE800H e PAE800C – pontos 1 e 2 utilizados para obtenção dos espectros de energia dispersiva	17
Figura 2.6. Padrões de difração de raios-X da escória de aço (a) e do agregado (b)	23
Figura 2.7. Resistência à compressão das amostras em função da concentração de SSW após 28 dias de cura	24
Figura 2.8. Representação esquemática do borbulhamento de uma bolha em superfície líquida	27
Figura 2.9. Recuperação calculada de (a) zinco e (b) ferro a partir do PAE a 950 °C	29
Figura 2.10. Diagrama esquemático de fragmento de molécula de celulose e suas estruturas internas	31
Figura 2.11. Palmeira de piaçava no pasto aberto (a) e capoeira em regeneração (b)	33
Figura 2.12. Curvas de análise termogravimétrica das amostras trabalhadas. Composições na sequência matriz/MAPP/fibra	37
Figura 2.13. Diferentes respostas de impacto: (a) controlado pelo limite da superfície e (b) controlado por oscilação	41
Figura 2.14. Esquema demonstrando diferentes mecanismos de dano devido a uma carga de impacto (a) de alta energia, (b) média energia e (c) baixa energia	42
Figura 2.15. Fatores de influência à resposta do impacto nos materiais compósitos	43
Figura 2.16. Fotografias de impacto de martelo de 5 J em (a) amostra seca – vista frontal, (b) amostra seca – vista traseira, (c) envelhecido por 24 meses – vista frontal – e (d) envelhecido por 24 meses – vista traseira	44
Figura 2.17. Esquematização da geometria Bragg-Brentano em um difratômetro	47
Figura 2.18. Espectro dos raios-X do molibdênio em função da voltagem aplicada (esq.) e ilustração esquemática da radiação característica de raios-X (dir.)	49
Figura 2.19. Parâmetros de rede dos cristais	51
Figura 2.20. As 14 redes de Bravais	54
Figura 2.21. Configuração experimental para o DTA	59
Figura 2.22. Esquematização de um Microscópio Eletrônico de Varredura	62
Figura 2.23. a) Imagem do MEV de uma amostra Al/Cu por BSE; b), c) Ilustrações simplificadas da interação entre o feixe de elétrons com o alumínio e o cobre. Átomos de cobre (maior Z) ricocheteiam mais elétrons de volta para o detector do que os átomos leves do alumínio e desta forma apresentam mais brilho na imagem do MEV....	63

Figura 2.24. (a) ensaio de três pontos e (b) ensaio de quatro pontos	65
Figura 2.25. Máquina de ensaio de compressão segundo norma ASTM D695	68
Figura 2.26. Ensaio de impacto a realizar em corpo de prova segundo ASTM D256-10	71
Figura 2.27. Mudanças médias de peso das amostras, submetidas a 80 °C com e sem a presença de UV, de (a) compósito polimérico de epóxi e (b) PVC	75
Figura 2.28. Diferentes ligações intermoleculares na lignina	76
Figura 2.29. Modelo geral de desenvolvimento de projeto de Asimow	81
Figura 2.30. Diretrizes para o projeto e desenvolvimento de produtos e sistemas	81
Figura 2.31. Modelo gráfico – diagrama de Ashby analisando a correlação entre densidade e módulo de Young (traduzido)	84
Figura 2.32. Modelo gráfico – diagrama de Ashby analisando a correlação entre densidade e resistência mecânica (traduzido)	85
Figura 2.33. Fluxograma da sequência de ações envolvidas na seleção de materiais	87
Figura 3.1. Pó de aciaria elétrico granulado	89
Figura 3.2. Fibra de piaçava moída em moinho de facas e moinho de bolas, respectivamente	90
Figura 3.3. Fluxograma dos procedimentos de caracterização dos reforços estudados ...	91
Figura 3.4. Analisador granulométrico utilizado na caracterização dos reforços	93
Figura 3.5. Fluxograma do processo de produção dos compósitos	94
Figura 3.6. Corpos-de-prova para ensaio de absorção de água conforme ASTM D570-18	96
Figura 3.7. Ensaio de flexão conforme a norma ASTM D790	97
Figura 3.8. Ensaio de tração conforme a norma ASTM D638	98
Figura 3.9. Ensaio de compressão conforme ASTM D695	98
Figura 3.10. Ensaio de impacto Izod conforme norma ASTM D256. Equipamento usado para o ensaio (esq.) e os corpos de prova submetidos ao ensaio (dir.)	99
Figura 3.11. Ensaio de dureza, tipo Shore D, conforme norma supracitada. Equipamento usado para o ensaio (esq.) e corpo de prova submetido ao ensaio (dir.)	100
Figura 3.12. Ensaio de envelhecimento por raios ultravioletas aplicados em câmara de atmosfera controlada (esq.) e amostras posicionadas para submissão ao ensaio (dir.)	100
Figura 3.13. Ensaio de abrasão conforme ABNT NBR 13818:1997	101
Figura 4.1. Densidade mássica das composições de resina epóxi reforçada com PAE ou PIA segundo a regra das misturas – modelo de Voigt	105
Figura 4.2. Distribuição dos tamanhos de partícula na amostra de PAE	105
Figura 4.3. Distribuição dos tamanhos de partícula na amostra de piaçava	107
Figura 4.4. Composição química do PAE	108
Figura 4.5. DRX do PAE	110
Figura 4.6. DRX da fibra de piaçava	111

Figura 4.7. Microscopia eletrônica do PAE analisado, onde é possível observar as variações morfológicas da amostra (a) com a formação de incrustações de óxidos na superfície de um possível metal livre, (b) a aglomeração de óxidos em grande quantidade na superfície de metal altamente oxidante, provavelmente zinco, (c) a estrutura ordenada de composições do PAE e (d) uma ampliação de (c), onde aponta uma formação cubóide do PAE incrustada com óxidos	112
Figura 4.8. Microscopia eletrônica da fibra de piaçava <i>in natura</i> (a) em 500x e (b) ampliação da fibra em 10.000x, respectivamente	113
Figura 4.9. TGA do PAE, destacando as regiões (A) evaporação e eliminação de umidade na superfície do material; (B) decomposição dos compostos orgânicos residuais no material, com destaque em azul para a faixa de transição e (C) calcinação dos óxidos existentes, com a liberação de O ₂ para a atmosfera	114
Figura 4.10. TGA da fibra de piaçava, destacando as regiões (A) evaporação de umidade na superfície do material; (B) ponto de início da degradação da celulose e hemicelulose e (C) ponto final de degradação térmica da celulose e hemicelulose	115
Figura 4.11. DTA-TG da amostra de PAE, onde (A) indica o início do processo de perda de massa proveniente do processo de calcinação de óxidos de baixa temperatura e (B) apontam a queda devido a decomposição do óxido com a liberação do O ₂ dos componentes de temperatura mais elevada	116
Figura 4.12. FTIR do PAE	118
Figura 4.13. FTIR do pó da fibra de piaçava	119
Figura 4.14. Taxa de absorção de umidade pelas composições analisadas	120
Figura 4.15. Curvas tensão-deformação típica no ensaio de flexão das amostras mais próximas à média obtida, conforme ASTM D790, para as composições com um reforço na sequência resina/PAE/piaçava	122
Figura 4.16. Curvas tensão-deformação típica no ensaio de flexão das amostras mais próximas à média obtida, conforme ASTM D790, para as composições híbridas na sequência resina/PAE/piaçava	124
Figura 4.17. Valores médios dos módulos de elasticidade e limites de tensão máximas dos compósitos desenvolvidos	125
Figura 4.18. Curvas de tensão-deformação das amostras mais próximas à média obtida, para composições com um único reforço, conforme ASTM D3039	127
Figura 4.19. Curvas de tensão-deformação das amostras mais próximas à média obtida, para as composições com reforço híbrido, conforme ASTM D3039	128
Figura 4.20. Valores médios do módulo de elasticidade e da tensão máxima de ruptura das composições desenvolvidas para o ensaio de flexão	129
Figura 4.21. Curvas de tensão-deformação das amostras mais próximas à média obtida na compressão das amostras de nomenclatura resina/PAE/PIA, conforme ASTM D695	130
Figura 4.22. Valores médios da tensão máxima e da tensão de ruptura das amostras observadas no ensaio de compressão	131
Figura 4.23. Curvas de tensão-deformação das amostras mais próximas à média obtida para a compressão das amostras híbridas na ordem resina/PAE/PIA conforme ASTM D695	132

Figura 4.24. Valores médios dos módulos de elasticidade e de esmagamento das composições estudadas	133
Figura 4.25. Dureza média das amostras ensaiadas segundo a norma ASTM D2240	133
Figura 4.26. Perda percentual de massa das composições analisadas via ensaio de abrasão (ABNT NBR 13818/1997)	135
Figura 4.27. Desgaste superficial por abrasão das composições desenvolvidas	136
Figura 4.28. Valores médios da resistência ao impacto dos compósitos desenvolvidos, segundo a norma ASTM D256	136
Figura 4.29. Ensaio de flexão realizado nas amostras envelhecidas por UV e comparadas com os equivalentes não envelhecidos	138
Figura 4.30. Análise da característica das amostras de melhor desempenho (amarelo = 15% PAE; vermelho = 15% piaçava) no módulo de elasticidade em função da densidade, segundo carta de Ashby (adaptada de [142])	140
Figura 4.31. Análise da característica das amostras de melhor desempenho (amarelo = 15% PAE; vermelho = 15% piaçava) na resistência a flexão em função da densidade, segundo carta de Ashby (adaptada de [142])	141
Figura 4.32. Curva de retorno do investimento na estruturação e viabilização de uma planta fabril do produto proposto	144
Figura 4.33. Modelos produzidos para comercialização a partir dos materiais desenvolvidos	144

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1. Metodologias usadas na pesquisa	20
Quadro 2.2. Raios-X característicos dos materiais anódicos	49
Quadro 3.1. Característica físico-química da resina epóxi utilizada	90
Quadro 3.2. Característica físico-química do endurecedor	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição química do PAE, PAE800H e PAE800C nos pontos 1 e 2 – valores estimados pela análise EDS	17
Tabela 4.1. Densidade volumétrica do PAE	103
Tabela 4.2. Densidade volumétrica da fibra de piaçava	104
Tabela 4.3. Distribuição de valores acumulados característicos do PAE	106
Tabela 4.4. Distribuição de valores acumulados característicos da piaçava	107
Tabela 4.5. Composição química elementar do PAE	109
Tabela 4.6. Absorção de umidade das composições analisadas, segundo a norma ASTM D570	120
Tabela 4.7. Módulo de elasticidade e limite máximo de tensão das amostras estudadas segundo ASTM D790	121
Tabela 4.8. Módulo de elasticidade e limite máximo de tensão das amostras estudadas segundo ASTM D3039	125
Tabela 4.9. Módulo de elasticidade e limite máximo de tensão das amostras estudadas segundo ASTM D695	129
Tabela 4.10. Dados de medição do ensaio de dureza Shore D, segundo a ASTM D2240	137
Tabela 4.11. Módulo de elasticidade e limite máximo de tensão das amostras envelhecidas segundo norma ASTM G154 e analisadas conforme ASTM D790	139
Tabela 4.12. Valores médios das propriedades observadas para as composições desenvolvidas	142
Tabela 4.13. Custos estimados de implantação para a respectiva operacionalização inicial de unidade fabril para produção de placas de revestimento de superfície	142
Tabela 4.14. Custos operacionais mensais estimados da unidade fabril para produção de placas de revestimento de superfície após fase de implementação, considerando o índice de produtividade da empresa em 100%	142
Tabela 4.15. Cálculo do <i>payback</i> e da taxa interna de retorno do fluxo de caixa para a viabilidade do produto	143
Tabela 4.16. Custo Marginal de Venda, por peça, para o produto apresentado	145

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – *American Society of Tests and Materials*

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

DRX – Difractometria por Raios-X

EPMA – *Electronic Probe Microanalysis*

EVTE – Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica

FEA – Forno Elétrico a Arco

FRX – Fluorescência por Raios-X

HTMR – *High Temperature Metal Recovering*

ICP-MS – *Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometry*

IN – Instrução Normativa

INAA – *Instrumental Neutron Activation Analysis*

ISO – *International Standardization Organization*

LD – Linz-Donawitz

LWA – argamassa leve (*lightweight aggregated*)

MEV-EDS – Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva

ml/min – mililitro(s) por minuto

NBR – Norma Brasileira Registrada

PAE – Pó de Aciaria Elétrico

PCA – Aglomerado de pré-moldagem

PEAD – Polietileno de alta densidade

PFNM ou NTFP – Produtos Florestais Não-Madeireiros/*Non-Timbered Florestal Products*

RTP-H2 – Redução com Hidrogênio a Temperatura Controlada

SPLP – Processo de Lixiviação e Precipitação Sintética

SSW – Escória sólida de aço

SWEP – *Special Waste Extraction Procedure*

TCLP – Procedimento de Lixiviação Característica de Toxicidade

TGA – Análise Termogravimétrica

USEPA – *United States Environment Protect Agency*

1. INTRODUÇÃO

O uso de recursos naturais, assim como a necessidade de atender novas demandas quanto à viabilidade de novos produtos e à sustentabilidade do meio ambiente, exigem o desenvolvimento de novas técnicas e novas formas de produção, o que inclui a criação de novos materiais através do reaproveitamento de resíduos e sobras do processo produtivo [1]. Uma das formas com maior efetividade de aproveitamento dos resíduos está no seu aproveitamento como coprodutos, isto é, recursos que são inseridos em atividades secundárias não diretamente ligadas ao processo produtivo original. Esta solução se deve ao fato da gestão de resíduos do processo industrial se tornar um problema relevante para a sociedade moderna, o que leva a soluções que adicionem valor ao resíduo [2]. Livrar-se desses materiais não é uma opção possível, uma vez que o meio ambiente é um sistema fechado em si, requerendo então a aplicabilidade destes em setores que possam fazer aproveitamento e reduzir o potencial contaminante dos mesmos.

A indústria siderúrgica gera grande e diversa quantidade de resíduos, que em geral contém em sua composição metais como Zn, Cu, Cr, Cd, Pb, Ni e outros metais. Quando descartados no meio ambiente, tais elementos provocam danos aos solos, aos lençóis freáticos e aos seres vivos, impactando significativamente em todo o ecossistema. Penetrando nos organismos, estes metais são de difícil remoção e possuem potencial para causar lesões graves em órgãos do corpo humano.

Neste ponto, o setor siderúrgico brasileiro, buscando se recuperar dos efeitos pós-crise e dos impactos negativos dos anos recentes, do protecionismo americano e a queda na demanda de commodities, reavaliou os projetos, influenciando diretamente a economia brasileira tanto em função da queda de produção quanto na dificuldade de abertura de mercados para o minério de ferro e o aço em lingote, exigindo que sejam desenvolvidas novas fontes de receita sem alterar a linha de produção ou impactando o meio ambiente de forma significativa.

Em outra linha do processo, os produtos florestais não-madeireiros – PFNM – vêm ganhando destaque por serem recursos cujas características atendem demandas cada vez mais específicas, que incluem boas propriedades mecânicas, térmicas, de lubrificação e químicas, atuando estes materiais como potenciais substitutos de produtos originados da extração e beneficiamento de insumos não renováveis, como minérios e o petróleo. Em consonância às demandas propostas, os diversos setores industriais buscam nos recursos renováveis soluções que possam atender as demandas de propriedades distintas, que atualmente ainda se encontra restrito a poucos insumos por motivos de estudos ainda em fase de desenvolvimento e que,

para as fibras vegetais, ganham uma dimensão maior devido às mudanças climáticas, que podem afetar a produtividade das mesmas.

Neste cenário, a fibra de piaçava possui um papel importante por ser uma PFNM já usada na indústria de limpeza, como vassouras e escovões, e na construção civil como revestimento de teto em bares e restaurantes, mas que demanda aplicação mais diversificada para incrementar não somente a produção, mas para agregar valor à cadeia produtiva da mesma e fomentar um processo de sustentabilidade voltado ao processo de Integração Lavoura-Pecuária-Floresta – ILPF.

Neste contexto, a produção de materiais compósitos que permitam reduzir a quantidade de resíduos destinados inadequadamente no meio ambiente se mostra como alternativa que permite também substituir recursos naturais cujas fontes de obtenção vão se tornando cada vez mais onerosos ou cujos efeitos no meio ambiente sejam negativos, como a extração de jazidas minerais, onde o relevo e os ecossistemas são fortemente impactados com as atividades de extração, beneficiamento e processamento de minérios.

Contudo, é importante ressaltar que é sensível ao processo industrial observar a variação das composições, pois as propriedades dos materiais estão em função das fontes dos insumos e o modelo de processamento, uma vez que as jazidas de extração possuem características geomorfológicas distintas de cada região de extração, assim como as fontes de sucatas direcionadas para o reaproveitamento e reciclagem, além de considerar que as fibras vegetais estão submetidas às condições edafoclimáticas e aos processos de manejo e colheita aplicados pelos produtores locais, o que provê características específicas e distintas para os insumos não-madeireiros, mesmo que extraído da mesma região ou até da mesma unidade extrativa.

Bhat *et al* [3] apontam que o uso de argila vermelha pode ser direcionado para melhoria de propriedades mecânicas e de abrasão de compósitos com matriz polimérica. Destacam que possuem em sua composição óxidos de alumínio, ferro, titânio, sódio e cálcio, entre outros constituintes minoritários, composição semelhante ao encontrado em resíduos de origem siderúrgica, como o pó de aciaria elétrica (PAE). Contudo, observa-se que a utilização do PAE em setores de alto valor agregado na construção civil ainda não foi explorada de maneira adequada e consistente. Desta forma é um material que tem uma oportunidade de expansão de mercado e uma alternativa viável para a destinação final. Isto permite assimilar o uso de resíduos industriais como coprodutos para produção de materiais que atendam mercados onde a obtenção dos materiais convencionais possua um custo elevado, o descarte

dos resíduos possua uma logística complexa e/ou os impactos ambientais para sua obtenção afetem severamente o ecossistema local [4].

Oliveira *et al* [5] apontaram a necessidade de se minimizar o descarte de resíduos industriais através de processos de recuperação, podendo ser utilizados como cargas para matrizes poliméricas e provendo características de ambos os componentes para diversos usos, com destaque para a indústria cimenteira. Contudo, apontam que o uso como carga em escala industrial ainda não é observado. Desta forma, existe um campo vasto para se atuar na criação e manufatura de produtos baseados em materiais compósitos voltados para setores da construção civil, como a produção de revestimentos de paredes e tetos para substituição de rochas ornamentais e outros materiais convencionais equivalentes, uma vez que o uso de resíduos destes setores produtivos para a construção civil foi estudado de forma limitada e para condição estrutural, não havendo uma aplicação mais direcionada para a criação de produtos de alto valor agregado no setor e que contribuam diretamente para o fortalecimento da cadeia produtiva que originam estes resíduos.

No sentido de contribuir para a redução dos problemas gerados pelo descarte dos resíduos produzidos pelas indústrias, esta tese apresenta os estudos realizados com a incorporação em matriz epoxídica com dois resíduos distintos, quais sejam o pó de aciaria elétrico e o pó das sobras da fibra de piaçava, no desenvolvimento de placas de revestimento para uso na construção civil. Face ao exposto, esta tese tem por objetivo resolver a seguinte questão: *Quais técnicas podem ser usadas para que estes resíduos sejam caracterizados e aplicados para produzir co-produtos em uma cadeia produtiva da construção civil, desenvolvendo produtos substituintes às rochas ornamentais, minimizando os impactos ambientais e proporcionando uma opção para o desenvolvimento econômico sustentável?*

1.1. Objetivos

1.1.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar compósitos de matriz polimérica a base de resina epoxídica, incorporando pó de aciaria elétrica e/ou pó de piaçava para produção de placas de revestimento para a construção civil.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar as características do PAE e do pó de piaçava – PIA – a partir dos dados na literatura e das caracterizações de TGA, DRX, FRX, granulometria, densidade bulk, MEV, FTIR e DTA;

- Otimizar os teores de incorporação dos dois materiais, individualmente e em conjunto;
- Obter as propriedades físicas, térmicas e mecânicas ótimas dos compósitos obtidos;
- Desenvolver o protótipo de uma peça com o material otimizado nas dimensões de um similar comercial;
- Analisar a viabilidade técnica-econômica do produto desenvolvido para escala semi-industrial;

1.2. Organização do trabalho

Esta tese é composta de 06 capítulos: Introdução, Referencial teórico, Metodologia, Resultados e Discussão, Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros.

O primeiro capítulo trata da contextualização em que os materiais designados e estudos serão aplicados, os motivos pelos quais estão sendo estudados e os objetivos ao realizar esta pesquisa de tese.

O segundo capítulo traz a luz da literatura pesquisada sobre os materiais utilizados, os estudos executados, as principais características e os resultados obtidos pelos autores citados.

No terceiro capítulo é apresentada a metodologia utilizada para realizar as caracterizações necessárias para preparar as composições a serem estudadas para permitir a replicabilidade do processo de análise dos materiais.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos a partir da metodologia executada e, com estas informações, gerar uma análise e discussão acerca das propriedades desejadas para a viabilidade técnico-econômica de aplicação das composições realizadas em um produto.

O quinto capítulo traz as considerações finais da tese.

O sexto capítulo apresenta as sugestões de futuros trabalhos derivados desta tese.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Problemática Ambiental

A contaminação ambiental por parte de resíduos, em particular da indústria siderúrgica, deve levar em conta os aspectos ambientais que estejam sobre influência direta do processo produtivo, no qual se observam as emissões atmosféricas, a geração de resíduos sólidos, efluentes, consumo de energia, água e matérias-primas, requerendo das usinas investimentos em sistemas de controle ambiental, eficiência energética do processo e gestão ambiental dos resíduos [6]. Conforme a referência, as empresas siderúrgicas investiram mais de R\$ 500 milhões em melhorias do processo relacionado à produção, operação e gestão de suas unidades, além da prevenção de impactos ambientais.

Reckziegel [7] considera relevante analisar o processo siderúrgico sob a ótica da problematização ambiental, uma vez que alguns resíduos não são reaproveitados no processo produtivo, o que leva ao descarte de grandes quantidades de resíduos em aterros de resíduos industriais. Gonçalves, Scapinelli e Bergmann [8] consideraram que a deposição de resíduos é uma fonte relevante de degradação ambiental e a deposição cumulativa dos resíduos industriais não é mais uma solução economicamente aceitável, dos quais existem duas linhas de proposta feitas pelos autores para a problemática: a otimização do processo de fabricação para minimizar a produção de resíduos e a reciclagem de resíduos em matéria-prima para outros processos de fabricação. No tocante à reciclagem de resíduos, os autores destacam que os ganhos incluem, considerando as especificidades tecnológicas, distâncias de transporte e metodologias de uso:

- Redução da poluição;
- Redução do consumo de recursos naturais;
- Redução do consumo de energia;
- Redução do volume dos aterros sanitários;
- Redução no custo de produção de materiais;

Ribeiro [9] pontuou que a Constituição Federal estabelece, no artigo 225, que as condutas e atividades que venham a ser lesivas para o meio ambiente levarão aos infratores a sanções penais e administrativas, independentemente da obrigatoriedade de reparar os danos causados, englobando também a questão do descarte inadequado de resíduos sólidos, que está determinada na lei 9605/1998, que dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, podendo atingir a cifra de até R\$ 50

milhões em multas e penas de reclusão em até cinco anos. E neste ponto, alternativas são propostas para redução ou eliminação do descarte do resíduo no meio ambiente, que são:

- Incineração;
- Plasma;
- Pirólise;
- Co-processamento;

No tocante ao co-processamento, Ribeiro [9] destaca que este se mostra economicamente viável devido ao uso de um processo existente e potencialmente aproveita o conteúdo energético do resíduo e não gera cinzas, havendo apenas um monitoramento das emissões gasosas. Contudo, aponta que alguns resíduos perigosos não podem ser co-processados devido à composição e necessidade de controle da emissão atmosférica.

É relevante também que as pesquisas sobre a reciclagem de resíduos industriais se intensificam e os investimentos em pesquisa e tecnologia para reaproveitamento dos resíduos aumentam a qualidade do produto reciclado e a eficiência do sistema produtivo [10], onde uma variedade de materiais como fibra de vidro, carbonatos e argilominerais tem sido utilizados como reforço que melhorem propriedades mecânicas como dureza e resistência mecânica de matrizes poliméricas, o que leva a uma redução do descarte destes materiais que antes eram considerados inservíveis e, portanto, descartados no meio ambiente.

Duarte [11] pontua que o processo siderúrgico gera um grande volume de resíduos e que a sustentabilidade é uma questão fundamental no que tange o desenvolvimento econômico, a preservação ambiental e a responsabilidade social, no qual se deve gerar alternativas para a gestão e utilização dos resíduos, reduzindo o consumo de recursos naturais com o desenvolvimento de coprodutos e aperfeiçoamento do processo de reciclagem por meio de técnicas como a sinterização. Contudo, as possibilidades de reaproveitamento não se restringem à reinserção do resíduo no processo produtivo, mas também provendo aplicações diversas ao próprio setor siderúrgico, como o setor cimenteiro, o setor da construção civil e o setor agrícola [12-14].

2.2. Siderurgia e Indústria Siderúrgica

Segundo Santos [15], a metalurgia pode ser definida dentro de uma sequência de processos com objetivo de se adquirir um metal a partir de um minério correspondente e a siderurgia é um ramo da metalurgia especializada na fabricação e tratamento de ferros

fundidos e aço a partir do minério de ferro. Ferreira [16] descreve a siderurgia como uma atividade tipicamente relacionada ao desenvolvimento econômico de um país, uma vez que seu produto final serve de insumo para outras indústrias como automobilística, civil, materiais de transporte e bens de consumo duráveis. Aponta também que a siderurgia é um dos setores mais energointensivos da indústria e que o consumo específico de energia pode ser afetado por diversos fatores, destacando a rota tecnológica, o tipo e qualidade das matérias-primas e o mix de produtos. Câmara [17] enfatizou que a indústria siderúrgica no Brasil é composta por 14 empresas privadas, controladas por 11 grupos empresariais e que operam 30 usinas distribuídas, sendo 15 integradas e 15 semi-integradas, por 10 estados, tornando o país o 8º maior produtor de aço e com capacidade total de produção em 50,3 milhões de toneladas [18].

Reckziegel [7] destaca que a indústria siderúrgica é grande consumidora de energia e de materiais, sendo responsável pela geração de significativo volume de resíduos sólidos como também de efluentes líquidos e gasosos. Aponta também que as usinas siderúrgicas que utilizam aciaria elétrica precisam de 1130 kg de sucata para produzir 1000 kg de aço bruto. A autora também descreve as usinas semi-integradas como unidades de transformação da sucata em aço e fazem uso da energia elétrica no processo de fusão, gerando também escórias como pó de aciaria elétrica, lodo de estações de tratamento de efluentes e resíduos dos trituradores de sucata, cuja produção destes somou-se a um total de 19 milhões de toneladas entre resíduos e coprodutos, implicando na razão de 640 kg de resíduos por tonelada de aço. Ribeiro [9] descreve o processo produtivo siderúrgico integrado como uma sequência de 05 etapas, que são:

- Mineração;
- Aglomeração ou preparação dos minérios;
- Redução do minério;
- Refino do aço;
- Laminação do aço;

A aplicação do processo em uma usina integrada requer minérios, redutores, combustíveis, fundentes, sucatas, ferros-liga, desoxidantes, dessulfurantes e refratários. Já os processos em usinas semi-integradas não requerem minérios, redutores e combustíveis, o que reduz o consumo de recursos minerais e de energia.

Pinzón *et al* [19] e a CNI [18] apontaram que a cadeia siderúrgica se caracteriza por grandes empresas que operam nas diferentes etapas do processo produtivo, desde a

transformação do minério em ferro primário até a produção de transformados. Neste ponto, destaca o autor que a produção de aço bruto brasileiro em 2016 chegou a 31,3 milhões de toneladas e 30,2 milhões de toneladas usados para fabricação de produtos siderúrgicos. Aponta-se, como consequência direta, para um problema de ociosidade da capacidade mundial de aço, que chega a 736 milhões de toneladas, revelando uma ocupação média inferior a 70% da capacidade instalada e que o período entre 2012 e 2016 demonstra uma queda da produção brasileira de aço, conforme Figura 2.1, implica também na redução da produção bruta de resíduos siderúrgicos.

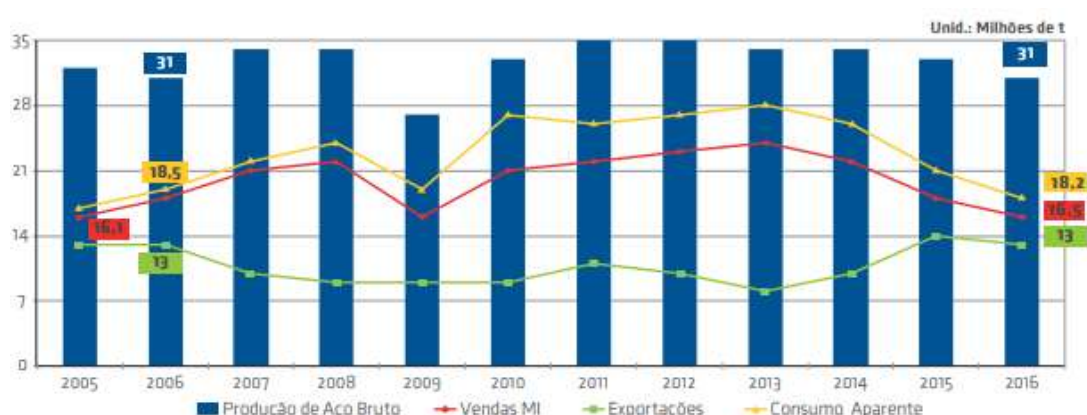


Figura 2.1. Evolução da produção de aço bruto em milhões de toneladas no Brasil 2005-2016 [18].

Entre 2017 e 2018, a produção de aço no Brasil acompanhou uma curva ascendente na demanda mundial de aço e a produção chegou a 34,9 milhões de toneladas de aço bruto, sendo 77,5% desta produção feita em usinas integradas, em altos fornos que usam o processo de redução por oxigênio, e 21,0% em usinas semi-integradas, que utilizam fornos elétricos [19].

Batista [6] classificou que a produção siderúrgica pode ser dividida em duas linhas: integrada e semi-integrada. A produção em uma usina integrada implica na transformação do minério e do aço estão concentrados em uma única unidade industrial, onde do minério de ferro, o coque e fundentes, produz-se o ferro-gusa que será convertido em aço. Já a usina semi-integrada é aplicada para o processamento de ferro secundário, eliminando a etapa de redução do minério de ferro e economizando uma quantidade significativa de energia, uma vez que as matérias-primas são transformadas novamente em aço comercial no forno elétrico de fusão, conforme a Figura 2.2 seguinte.

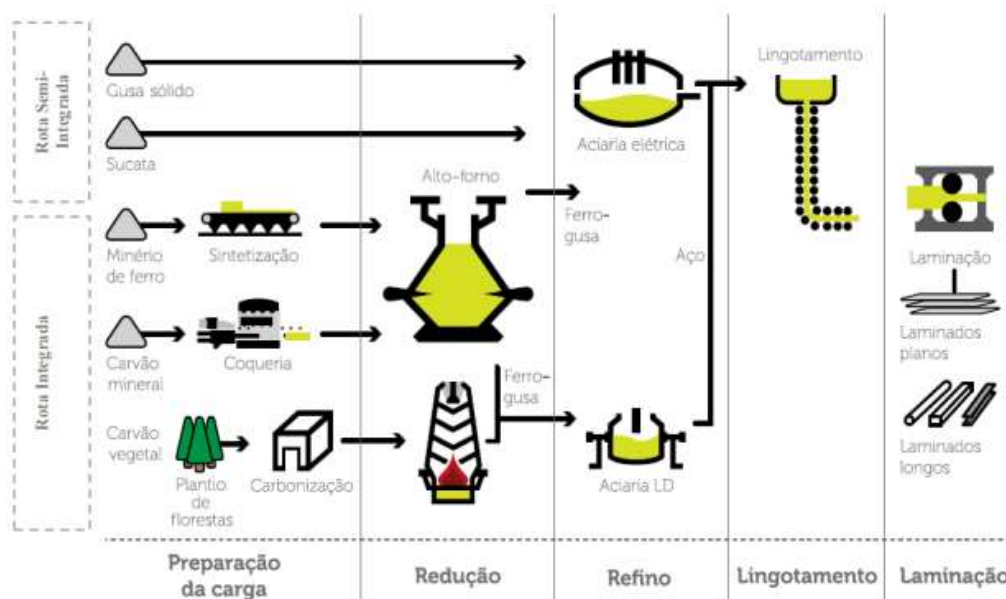


Figura 2.2. Rotas integradas e semi-integradas de produção do aço [6].

Duarte [11] apontou que as usinas integradas demandam três etapas para obtenção do aço, que são a redução, refino e conformação mecânica, pontuando que a redução transforma o minério de ferro em ferro-gusa, o refino que transforma o ferro-gusa em aço nas aciarias Linz-Donawitz – denominadas LD – ou a oxigênio por diminuição do teor de carbono e demais impurezas, e a conformação mecânica através do lingotamento e laminação para formatação no produto final. Destaca também que as usinas semi-integradas, por usar sucata de aço como matéria-prima, não tem a necessidade de realizar a redução e executando o processo em fornos elétricos a arco. Neste entendimento, Pereira e Batista [21] apontaram que a quantidade de resíduos gerados pela indústria mundial de aço é, em média, 30 milhões de toneladas anuais, sendo que no Brasil são gerados 1,2 milhão de toneladas, considerando os pós, lamas de alto forno, laminação e aciaria, poeiras de sinterização, carepas de lingotamento contínuo e escarfagem e os finos de coque.

2.3. Resíduos Siderúrgicos

A norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, em sua Norma Brasileira – NBR – de número 10004 [22], aponta que a classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características. E descreve o resíduo sólido como originado de atividade industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Incluem nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, os gerados em equipamentos e instalações de

controle de poluição, bem como líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água ou que exijam soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Batista [6] dissertou que a gestão de resíduos sólidos se tornou prioridade da gestão pública e privada, sendo justificado pelo impacto ambiental causado pela destinação e/ou disposição inadequada dos resíduos e pela evolução de visão quanto a aplicabilidade destes como fonte de matérias-primas em outros processos. Destacou também que 41,74% dos resíduos gerados foram destinados de forma inadequada em 2013, implicando que a gestão de resíduos é um potencial negócio que as indústrias estão adotando, ao transformarem seus resíduos em coprodutos e tratá-los como negócio estratégico. Para analisar os resíduos sólidos, faz-se necessário que se analise em conjunto a Portaria 204/97 do Ministério dos Transportes e as normas ABNT NBR 10005:2004, 10006:2004 e 10007:2004. De acordo com a ABNT NBR 10004, classificam-se os resíduos quanto a sua periculosidade e sua toxicidade e se denomina da seguinte forma:

- Resíduo classe I – perigoso;
- Resíduo classe II – não-perigoso;
 - Resíduo classe IIA – não inertes;
 - Resíduo classe IIB – inertes;

Destaca-se que, para os resíduos siderúrgicos, a classificação é como resíduo classe I pelo fato de se enquadrar no quesito da toxidade, no qual é avaliado segundo a norma ABNT NBR 10005, quando contiver qualquer um dos contaminantes com concentração superior aos valores descritos em seu anexo F ou possuir uma ou mais substâncias descritas no anexo C e apresentar toxidade [6,13,23,24].

Também, pela ABNT NBR 10004, podem se enquadrar na classe I os resíduos que apresentarem potencial, em seus constituintes ou produto tóxico de sua degradação, em migrar do resíduo para o ambiente sob condições impróprias de manuseio ou quando o constituinte possui potencial em se degradar em constituintes não perigosos, considerando a velocidade em que ocorra a degradação. Soma-se a estes pontos a questão de analisar a extensão com que os constituintes sejam capazes de bioacumulação nos ecossistemas ou que produzam efeito nocivo originado de agente teratogênico, mutagênico, carcinogênico ou ecotóxico, sejam associados a substâncias isoladas ou decorrentes do sinergismo entre as substâncias constituintes do resíduo [13,23,24]. Os resíduos gerados pela indústria siderúrgica podem ser classificados em três grupos, que são:

- Resíduos recicláveis, que contém ferro em quantidades entre 25 e 85% em peso;
- Resíduos carboquímicos;
- Escórias;

O primeiro tem ampla utilização na reinserção dentro do processo produtivo, enquanto as escórias não têm a mesma capacidade de aproveitamento pela indústria que a gera, que considerando a indústria brasileira, fica em torno de 37% as escórias de alto forno, 29% as escórias de aciaria, 14% os finos e pós, 5% de lamas, 2% de carboquímicos e 15% de outros resíduos [11]. Com esta condição, a produção de resíduos como a terra de *shredder*, a escória de aço carbono e a carepa de ferro contribuem com percentual significativo na geração de resíduos, somando 85,2% da composição média do descarte [17].

Bastos *et al* [12] procuraram estudar a disponibilidade de nutrientes e elementos não essenciais em amostras de latossolo vermelho tratados com resíduo de eletrodo para averiguar a possibilidade de cultivo do arroz em áreas que contenham este tipo de material. Destacaram os autores neste trabalho a necessidade de se controlar e averiguar os danos gerados pelo descarte inadequado de resíduos no meio ambiente, assim como o uso de resíduos industriais como substituintes de condicionadores de solo, reduzindo a demanda por fertilizantes minerais, como o zinco, o cobre e o cobalto. Para a caracterização química do resíduo através dos elementos-traço, foi utilizado o método USEPA 3051, analisando os seguintes elementos: P, S, Mg, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb. A área de estudo foi caracterizada segundo o método USEPA e o delineamento experimental foi feito em triplicata com oito tratamentos diferentes, constituído de seis doses do resíduo – 1, 2, 4, 8, 16 e 32 toneladas por hectare – equivalendo a doses de 0,5; 1; 2; 4 e 8 g/kg de solo, sendo nomeados T1 a T6, respectivamente. Somaram-se as amostras uma referência sem adubação – T7 – e um com adubação convencional – T8 – para o cultivo de arroz canastra.

Os autores realizaram a análise de fertilidade do solo, análise de matéria seca, teores de nutrientes e elementos-traço na cultura do arroz, sendo o material analisado tanto na parte aérea (perfilhamento e colheita) quanto o grão com casca (panículas) do arroz. Os resultados obtidos da caracterização do resíduo de eletrodo seguem a Instrução Normativa – IN – 27/2006 do Ministério da Agricultura, que contém os limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos para os fertilizantes minerais. Para o resíduo de eletrodo, os teores de Cr e Ni são elevados, enquanto os teores de Cd e Pb estão dentro dos parâmetros máximos da IN e o teor de zinco está dentro dos parâmetros estabelecidos. Contudo, os teores de

micronutrientes como o P, Mg e S estão abaixo do recomendado em comparação com os fertilizantes comerciais. Em análise do pH, o solo manteve-se entre 5,6 e 7,4 para todos os tratamentos. Apontaram também que os suprimentos de Cu, Zn, Mn e Fe no solo pós-colheita estão dentro dos limites aceitáveis e a concentração de elementos potencialmente tóxicos – Al, Fe, Mn, CO₂, ácidos orgânicos e H₂S – estão abaixo dos limites toleráveis. Destacaram que os rendimentos das amostras em T5 e T6 foram severamente afetados devido à alta concentração de metais como o Cd e Cr no solo e os tratamentos acima de 2ton./ha afetaram negativamente o rendimento dos cultivares, implicando que o uso do resíduo de eletrodo afeta negativamente a produtividade dos cultivares devido à alta concentração de metais tóxicos que disputam sítios de absorção com nutrientes relevantes à planta.

Pereira e Batista [21] analisaram o ciclo de produção siderúrgico e os resíduos produzidos pelo processo, que foram os sólidos de aciaria, de laminação, de têmpera e pó de alto-forno, cujas caracterizações foram realizadas por FRX, DRX e Redução com hidrogênio a Temperatura Programada – RTP-H₂ – para identificarem a composição química e estrutural dos resíduos supracitados com intuito de direcionar o uso na forma de coprodutos. Destacam os autores que os resíduos podem ser utilizados como agregado para pavimentação, agregado para construção de leito de estrada ferroviária, estabilização de solos, fertilizantes, produção de cimento e catalisador no tratamento de águas residuais.

Os resultados encontrados pelos autores apontaram para uma concentração elevada de ferro – 68,96% – no PAE analisado, seguido de silício – 16,53%. O percentual de zinco existente na amostra de PAE foi de 0,10%, indicando que a fonte da sucata analisada possuía uma quantidade bastante reduzida do metal e corrobora com a ideia de se caracterizar as fontes de obtenção antes de implicar uma condição generalizada para o material obtido. Contudo, a escória da laminação e da têmpera apresentaram teores de ferro superior a 90%, o que permite inferir uma possibilidade de aproveitamento como coproduto no processo siderúrgico. Destacaram também os autores que a inserção de H₂ na análise dos resíduos apontou uma variação da temperatura de degradação dos componentes, onde o ferro na amostra do pó de alto-forno teve uma redução iniciada em 615 °C, acima da temperatura real de 500 °C, implicando que existam óxidos como o K₂O, SrO e ZnO que interferem na cinética de degradação do material e que podem permitir uma capacidade maior do material em agir sobre propriedades como a de refratário ou em aplicações diversas ao reaproveitamento do material no processo siderúrgico.

Lima e Bernardez [25] caracterizaram a escória de chumbo descartada por uma usina localizada em Santo Amaro – BA e estudaram a capacidade de contaminação do chumbo e

outros elementos carcinogênicos. Destacaram os autores o impacto da contaminação por chumbo em crianças de até 4 anos que viviam próximo a área de extração e beneficiamento do metal, somado ao uso da escória como material de construção e pavimentação da área urbana da cidade. Apontaram também os autores em relação a estabilidade da escória depende diretamente da matéria-prima e o processo aplicado, que foi: sinterização por torrefação do concentrado de galena (65% Pb) para aglomerar o chumbo; fundição com uso de fornalha resfriada por água; e refinamento do aglomerado. O refinamento incluía as fases de amolecimento para obtenção de cobre, estanho, antimônio, astato, bismuto e de desprateamento para obtenção da prata. Os autores destacaram a produção de pó de combustão produzido, que era estimado entre 104-152 kg por tonelada de galena processada.

Para a caracterização da escória de chumbo, foram realizadas a pulverização da amostra e executadas as análises de DRX, MEV-EDS, microanálise de sonda eletrônica (EPMA), sendo as amostras armazenadas em resina epóxi e polidas cuidadosamente para evitar contaminação e deformação das partículas. Foram também realizadas as análises químicas via ativação instrumental de nêutrons (INAA) e espectrometria de emissão ótica de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). A densidade da escória foi medida por picnômetro. Os testes de lixiviação incluíram o TCLP, SPLP – processo de lixiviação e precipitação sintética – e a espectrofotometria de absorção atômica para analisar as concentrações de chumbo e zinco na fase líquida da escória.

Os resultados obtidos apontaram para uma concentração elevada de óxidos de ferro, cálcio e silício, além de concentrações elevadas de Zn, Mg, Pb, Al, C e Mn obtidos por processo pirometalúrgico, enquanto o traço elementar aponta uma concentração de Sr elevada. O DRX apontou picos cristalinos pouco elevados de franklinita $[(\text{Zn},\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4]$, com $2\theta = 30^\circ$, espinélio (MgAl_2O_4) e chumbo em $2\theta \approx 31^\circ$. A baixa intensidade se deve às imperfeições cristalinas formadas durante a têmpera rápida da escória, assim como os testes de TCLP apontaram que, em ambiente fracamente ácido, a solubilização dos elementos é abaixo dos limites de detecção. Somam-se que os testes SWEP e SPLP indicaram uma baixa solubilização da escória de Pb. Em ambientes fortemente ácidos, a solubilização do Pb aumenta significativamente e o Zn é limitado em ambos os ambientes – ácido e alcalino. Concluíram os autores que os elementos tóxicos da escória são estáveis em ambientes fracamente ácidos por curtos períodos, explicados pela baixa lixiviação do Pb metálico.

2.3.1. PÓ DE ACIARIA ELÉTRICO

Grillo *et al* [26] estudaram a caracterização da poeira de aciaria proveniente do refino primário do aço no forno elétrico a arco, de forma a verificar a viabilidade de reaproveitamento através da adição de gusa líquido na forma de briquete. A amostra foi caracterizada por DRX, MEV, FRX e análise granulométrica. Os autores apontam que o PAE equivale a 1,5% de todo o material carregado pelas emissões de gases do processo siderúrgico e caracterizado como perigoso pela NBR 10004. Conforme os autores descreveram, existem formas de reaproveitamento de parte do material encontrado no processo produtivo, como o ferro e o zinco. Para a produção das amostras, os autores identificaram a composição química do PAE e do redutor (finos do coque), considerando uma redução completa dos óxidos de ferro do PAE, e fizeram um cálculo estequiométrico para preparo dos briquetes em homogeneizador para moldagem em moldes de aço submetidos a uma pressão de 10 toneladas durante 1 minuto para desmoldagem e respectiva adição em banho de gusa líquido sob atmosfera de argônio com vazão de 5L/minuto para avaliação da recuperação de ferro presente no PAE, utilizando carbono estequiométrico em 10, 20 e 30% em excesso.

Os autores detectaram que o PAE estudado era composto em sua maior percentagem por compostos de ferro e zíncita – ZnO, chegando a 51,74% do teor em massa. Observaram também que o tamanho médio do grão do PAE analisado possui menos de 10 μm em 85% da amostra observada, dificultando seu uso direto no processo siderúrgico, requerendo o processo de briquetagem para facilitar a inserção na fundição. O DRX apontou uma presença significativa da magnetita (Fe_3O_4) e da franklinita (ZnFe_2O_4), juntamente com o ZnO e o quartzo (SiO_2). Destaca-se na morfologia do PAE seu aspecto esférico somado com uma quantidade de aglomerados, conforme a Figura 2.3 abaixo.

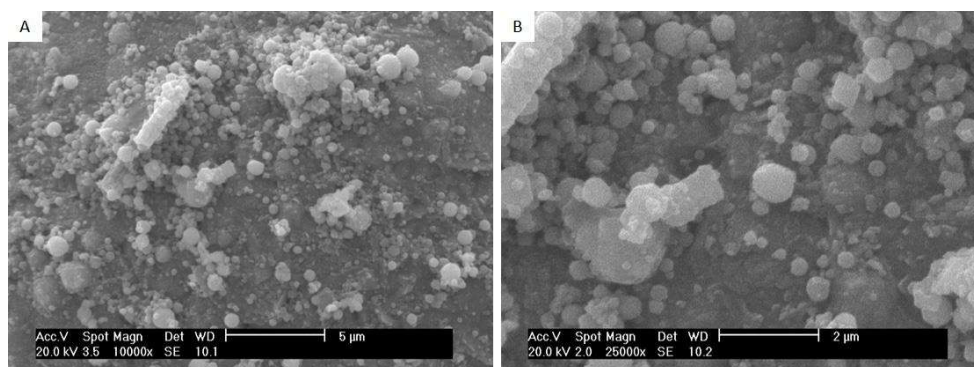
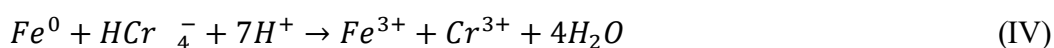
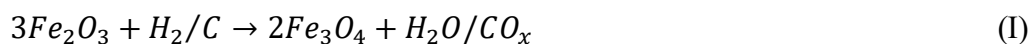


Figura 2.3. Imagem da poeira de aciaria elétrica obtida por MEV. (a) 10000x e (b) 25000x [24].

Os autores concluíram que a incorporação de carbono favorece a recuperação de óxido de ferro ao banho gusa e que a eficiência do processo é diretamente proporcional ao teor de carbono em excesso aplicado no bríquete.

De Paula *et al* [27] analisaram a utilização do PAE através da modificação e caracterização com a aplicação deste material para reduzir o cromo VI e torna-lo menos nocivo para o meio ambiente. A amostra foi modificada termicamente em fluxo de H₂ ou carvão em pó sob diferentes temperaturas em ordem de obter fases de ferro reduzidas (Fe₃O₄, FeO e Fe⁰). Os autores descreveram o PAE como sendo um resíduo rico em ferro que é gerado durante a produção de aço em siderúrgicas que utilizam o forno elétrico a arco (FEA).

Destacam que a produção de PAE é de 15 a 20 kg por tonelada de aço processado, o que leva a uma produção estimada de 614 mil toneladas de PAE no Brasil em 2012. Devido ao fato de ser considerado um resíduo perigoso ao conter percentuais de Pb, Cd, Cr, Ni, Fe, Zn significativos, estes geram um alto custo para a indústria siderúrgica quanto ao descarte e destinação final. Estes mesmos autores implicaram que o uso do PAE pode ser aplicado como um possível material para redução de metais pesados, como o cromo VI para o cromo III, podendo reduzir o Fe³⁺ e Fe²⁺ para Fe⁰ a partir de tratamento térmico na presença de espécies redutivas como o H₂ e C, conforme balanços I a IV.



Os autores modificaram o PAE através de tratamento térmico para redução do ferro utilizando como procedimento fluxo de gás hidrogênio (100 mL/min) durante 60 minutos e com a mistura do PAE com carvão vegetal na proporção de 1:2 (m/m) e posteriormente aquecido sob fluxo de nitrogênio (100 mL/min) durante 60 minutos para sequencial lavagem com água destilada, separação magnética e secar a 60 °C durante 4 horas em estufa. Neste ponto, após tratamento térmico, as amostras foram armazenadas em atmosfera inerte de N₂. Análises de redução à temperatura programada (TPR) a 3 temperaturas específicas (400, 600 e 800 °C), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios-X (DRX) e análise de adsorção de superfície (BET).

Os resultados obtidos pelos autores apontaram que o PAE, através da análise de TPR, possui picos de consumo de hidrogênio, identificando a hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄) e

wustita (FeO), respectivamente. No DRX realizado, conforme Figura 2.4, observa-se linhas de difração referentes à fase espinélio (Fe_3O_4), ZnO e KCl, corroborando com a análise química que o PAE foi submetido, destacando quantidades significativas de Zn^{2+} (12% m/m), Mn^{2+} (3,2% m/m) e Ca^{2+} (4,6% m/m), que podem atuar como substituintes isomórficos de átomos de ferro na magnetita, formando o $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$. Desta maneira, os autores afirmam que a presença de magnetitas substituídas por zinco e manganês é o parâmetro de rede obtido para a linha de difração mais intensa, conforme Figura 2.4.

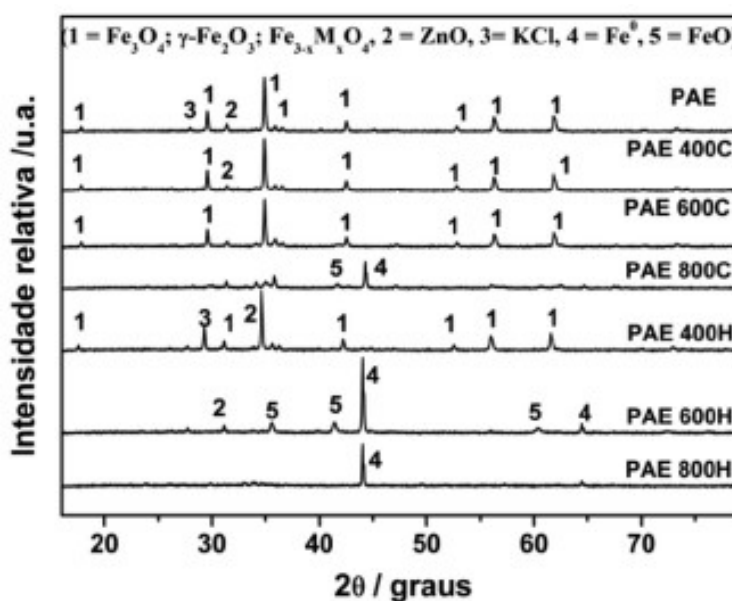


Figura 2.4. Difratomogramas obtidos para o PAE tratado em diferentes temperaturas [27].

Destaca-se que os autores apontam uma melhor eficiência em promover a redução das fases oxidadas para o tratamento térmico realizado com H_2 em relação ao carvão vegetal. O MEV obtido das amostras, de acordo com a Figura 2.5, aponta um formato predominantemente esférico para o PAE, enquanto para as amostras tratadas termicamente denotam aglomerados de partículas com pontos de coloração mais claros, denotando uma variação significativa de composição química nos pontos, conforme Tabela 2.1 explicita.

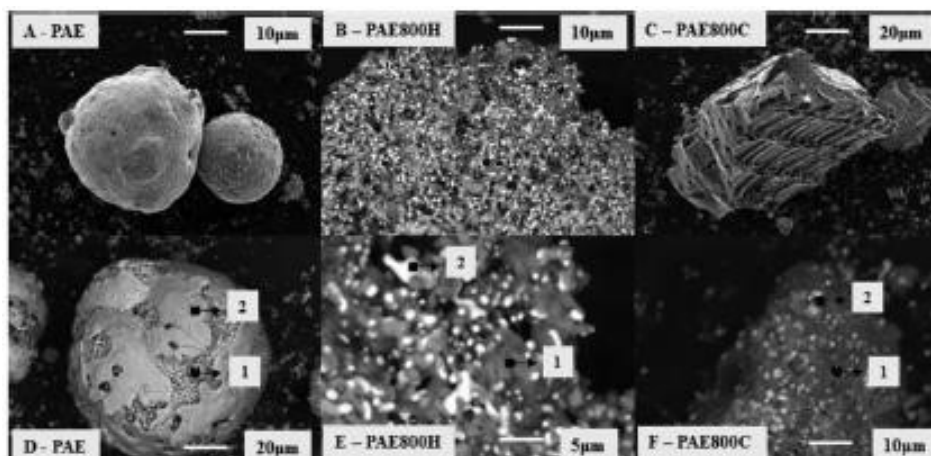


Figura 2.5. Micrografias obtidas para o PAE, PAE800H e PAE800C – pontos 1 e 2 utilizados para obtenção dos espectros de energia dispersiva [27].

Tabela 2.1. Composição química do PAE, PAE800H e PAE800C nos pontos 1 e 2 – valores estimados pela análise EDS [27].

	PAE		PAE800H		PAE800C	
	P1 (%)	P2 (%)	P1 (%)	P2 (%)	P1 (%)	P2 (%)
C	3	3,5	5,2	3,9	24	12,8
O	9,2	8,0	17,8	-	14	2,2
Mg	2,0	-	9,8	0,4	9	3,7
Al	0,5	-	1,0	-	1,9	0,4
Si	4	2,0	17,0	0,5	2,9	1,5
P	0,4	-	-	-	0,4	0,4
Ca	6,0	-	25,8	1,4	26,8	-
Cr	0,3	-	-	-	0,2	0,2
Mn	4,2	-	10,2	0,9	-	-
Fe	61,5	85,0	12,9	92,9	20,8	75,7
Zn	8,9	1,5	-	-	-	-
Na	-	-	0,3	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	3,0

Finalizando, os autores concluem que o tratamento térmico do PAE na presença do hidrogênio é mais efetivo do que sob presença de carvão vegetal, no qual o material obtido a temperatura de 600 °C apresentou maior eficiência na redução de cromo hexavalente apresentando constante de redução de 4,8 mg/L/min, no qual os materiais obtidos podem ser reativados facilmente após a perda de atividade de redução pelo tratamento térmico na

presença do agente redutor, permitindo agregar valor ao resíduo PAE como agente de remediação ambiental.

Buzin *et al* [28] analisam as influências das características físicas, químicas e minerais nas rotas de incorporação e reciclagem do PAE, destacando a discussão da influência da composição do pó, incluindo os efeitos dos elementos deletérios que podem abranger pontos importantes a serem considerados para uma conclusão efetiva das propostas de destinação do resíduo. Os autores descrevem a formação do PAE a partir da vaporização do ferro fundido com metais não ferrosos, bolhas de CO e a ejeção e remoção de partículas do banho de metal. O PAE, cujas partículas são muito finas, é arrastado pelos gases até um sistema de filtragem a seco conhecido como *baghouse*. Eles destacam que a composição do PAE depende do tipo de escória e dos *inputs* de forma que o PAE é o resultado de uma série de fenômenos físicos e químicos pelos quais definem o aspecto físico, a composição química e mineral do pó. Apontam também que os óxidos de ferro são os componentes principais do PAE, mas que também podem encontrar concentrações significativas de zinco na forma de zincita (ZnO) e franklinita (ZnFe_2O_4), além de diversos outros componentes. Um ponto a ser observado está na questão da composição do PAE variar significativamente não somente com o tempo, mas com o próprio processamento do mesmo aço em que foi originado o PAE.

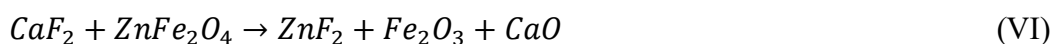
Outro ponto significativo está em se observar uma quantidade crescente de impurezas baseadas em cloretos que revestem os descartes, como borrachas, tintas e polímeros. Desta forma, durante a degradação térmica destas impurezas, parte do cloro é transferido para o PAE, formando cloretos associados a elementos metal-alcalinos e gases como o HCl e o Cl_2 . Desta forma, os autores apontam a necessidade de se analisar as opções quanto à destinação final do PAE, sendo descartado em aterros específicos, aproveitados em co-processamento ou liofilizando o material para reaproveitamento de metais para o processo produtivo das siderúrgicas.

Os autores também descreveram o processamento do PAE, analisando os processos mais utilizados, hidrometalurgia e pirometalurgia, realizando avaliações preliminares sobre a eficiência de cada um dos procedimentos. Destacam que os processos pirometalúrgicos (Recuperação de Metais a Altas Temperaturas – HTMR) proveram o retorno comercial necessário, sendo a grande maioria derivados do processo de Waelz, sendo a recuperação do zinco o objetivo mais procurado devido ao valor agregado de mercado que este metal possui. Apontam também as principais influências nas características do processamento do PAE, como o tamanho de partícula e densidade bulk, a concentração de zinco, a especificação

mineral do zinco (forma em que o zinco se encontra), a concentração de halogenetos (sais) e a presença de outros metais.

Concluíram os autores que a reciclagem do PAE com foco na obtenção do zinco é mais complexa do que a recuperação do ferro e que existe uma influência significativa da composição química e outras características físicas e minerais, e que o processo pirometalúrgico possui maior facilidade de processamento com vasto *range* da composição química e mineral do PAE, enquanto o processo hidrometalúrgico possui maior versatilidade para a recuperação de outros metais que não o zinco, por exemplo, o cobre. Contudo, são mais susceptíveis à presença do zinco nos minerais franklinita e por impurezas como cloretos, gerando efluentes e resíduos com alto custo de descarte.

Araújo e Schalch [29] propuseram a reciclagem do PAE para o uso no processamento de produção do aço, extraindo componentes desta composição com valor econômico significativo, como o zinco, o ferro, o chumbo e o cádmio, para reinserção destes materiais no processo produtivo, otimizando os custos de obtenção e de transformação da matéria-prima. Os autores atestam que para a produção de uma tonelada de aço é necessário o consumo de 1,1 toneladas de sucata ferrosa, ferro-gusa e outros metais, o que é considerado não somente um desperdício de recursos, como também um custo adicional e potencial impacto ambiental adverso caso não haja o descarte ambientalmente adequado destes resíduos. Os autores utilizaram PAE e escória de aço como material de processamento; carvão como agente redutor e fluoretos como aditivo devido às suas características como agente de fluxo para reduzir a reoxidação do zinco e sua concentração no aglomerado de pré-moldagem (PCA), conforme as reações V e VI seguintes.



A metodologia aplicada pelos autores está conforme a descrita no Quadro 2.1, onde a produção de PCA se deu em três estágios, no qual o primeiro estágio foi realizado com oito formulações específicas e caracterizou-as através do FRX e DRX, únicas técnicas viáveis de se caracterizar resíduos para produção de PCA. Em segundo estágio, as oito formulações analisadas no primeiro estágio foram selecionadas e identificar os principais efeitos e interações entre as composições do PCA para obter a formulação ótima. E no estágio final, testaram a intensidade das variáveis, carvão e fluoretos, na remoção de zinco.

Quadro 2.1. Metodologias usadas na pesquisa [29].

Parâmetro	Unidade	Método
Homogeneização e particionamento		ABNT NBR 10007:2004
Densidade atual de matérias-primas	g/cm ³	Dispersão de fluido
Distribuição do tamanho de partículas das matérias-primas	µm (Sedigraf) e % (Screens)	Decantação do material/escaneamento
Composição química das matérias-primas	%	Fluorescência de Raios-X
Fases cristalinas das matérias-primas		Difratometria de Raios-X
Fases cristalinas do PAE	%	Espectroscopia de Mössbauer
Classificação das misturas	Classe	ABNT NBR 10004:2004
		ABNT NBR 10005:2004
		ABNT NBR 10006:2004
		ABNT NBR 10004:2004
Classificação dos PCA's	Classe	ABNT NBR 10005:2004
		ABNT NBR 10006:2004
		ABNT NBR 10004:2004
Fases cristalinas das misturas		Difratometria de Raios-X
Fases cristalinas dos PCA's		Difratometria de Raios-X
Morfologia e característica topográfica das misturas		MEV-EDS/WDS
Morfologia e característica topográfica dos PCA's		MEV-EDS/WDS
Quantificação das fases		Estruturas de cristais Rietveld usando a <i>database</i> do ICSD

Os resultados obtidos pelos autores no primeiro estágio implicam nas seguintes características das amostras:

- Uma taxa inferior de PAE na mistura resulta em menor percentual de zinco no PCA;
- Um percentual maior de carvão na mistura resulta em uma menor taxa de zinco no PCA, indicando que o carvão atua para remover o zinco;
- Esperava-se que o aumento da concentração de cerâmica fluoretada elevasse a taxa de remoção de zinco do PCA;

Observou-se também que, no segundo estágio, o objetivo de obter um PCA com percentual inferior a 1% de zinco não foi atingido devido aos seguintes fatores: limitação no uso do carvão, degradação de 7% do equipamento e compactação de pellets dificultados pela difusão dos gases. Como conclusão, a primeira fase dos experimentos demonstraram a viabilidade técnica da obtenção de um coproduto, PCA, feito somente com resíduo sólido gerado internamente na produção de aço com a cerâmica fluoretada, resíduos cerâmicos e carvão. E que desta forma, obteriam uma reclassificação do resíduo para não-inerte e não-perigoso, classe II, conforme ABNT NBR 10004:2004, representando uma redução significativa de custos (75%) para a indústria siderúrgica. Identificaram, no segundo estágio, que os testes realizados viabilizam seu uso em altos fornos de pequena escala e que não foram

identificados anomalias no processo ou composição química do ferro-gusa. E no terceiro estágio, observou-se uma forte relação C/CaF₂ de 20% C e 10% CaF₂ para extração do zinco. Fora desta proporção, aumentos no percentual de C e de CaF₂ não aumentam a taxa de remoção do zinco.

Basegio *et al* [30] buscaram avaliar a utilização do PAE como componente na fabricação de telhas cerâmicas. Para tanto, os autores apontam que a produção de aço por forno a arco elétrico corresponde a 31% da produção mundial, no qual os EUA contribuem com a produção de 5 milhões de toneladas de PAE e o Brasil é responsável por aproximadamente 680 mil toneladas de PAE anualmente. Apontaram que existem soluções de neutralização para o PAE, uma vez que se enquadra como resíduo de classe I, viáveis e de baixo custo, sendo a vitrificação uma alternativa. Contudo, apontam que a estabilidade do material vitrificado é desconhecida e os metais, com destaque para o zinco, são totalmente perdidos. Soma-se a este ponto a necessidade de rigorosos testes antes de ser depositado em aterros específicos para este tipo de material. E desta forma, os materiais cerâmico se apresentaram como alternativa para o encapsulamento de rejeitos com teores elevados de metais potencialmente tóxicos.

Para tanto, os autores utilizaram PAE (6 partes de pó comum + 1 parte de pó de aço inox) sem tratamento e com densidade apontada entre 900 e 1000 kg/m³. Análises por FRX e distribuição granulométrica foram realizadas para identificar a composição química e os intervalos do tamanho de grão do pó. As formulações analisadas foram:

- Formulação padrão (AP);
- Massa cerâmica com pó de aciaria – aço inox a 2% (PI2);
- Massa cerâmica com pó de aciaria – aço comum a 2% (PC2);
- Massa cerâmica com pó de aciaria misturado (aço inox 1 – aço comum 6) a 3% (PM3);
- Massa cerâmica com pó de aciaria misturado (aço inox 1 – aço comum 6) a 5% (PM5).

A moagem das amostras com moinho de bolas e relação 3:1 entre corpo moedor de alumina (32 mm, 22 mm e 13 mm) e matéria-prima, realizando um tempo de moagem de 24 horas, com subsequente peneiramento da mistura em malha de 80 MESH e compactadas por prensa hidráulica a 20 MPa em matriz metálica de aço ferramenta com dimensões de 20 mm x 60 mm, mais a adição de álcool polivinílico como agente plastificante. Em seguida, foram

secas em estufa a 110 °C durante 24 horas e sinterizadas em forno tipo mufla em três temperaturas (900, 950 e 1000 °C) com taxa de aquecimento em 150 °C/h e patamar de 8 horas. As caracterizações realizadas incluem a absorção de água, porosidade e densidade aparente (Arquimedes); resistência mecânica (flexão a quatro pontos) e retração linear na queima.

Os resultados obtidos pelos autores implicaram que o aumento da temperatura de sinterização diminui a capacidade de absorção de água e que as taxas mais elevadas de absorção foram identificadas nas amostras PI2 e PC2. Destaca-se que o ensaio de porosidade reitera com o de absorção de água, apontando uma maior quantidade de vazios em amostras sinterizadas em menor temperatura. Outro ponto relevante foi o aumento da densidade aparente em função da temperatura de sinterização, o que traz como consequência o aumento da retração linear das amostras, também averiguada pelos autores. Por consequência de uma maior retração linear, aumento da densidade aparente e redução da porosidade, a resistência mecânica das amostras aumentou significativamente em razão do aumento da temperatura de sinterização. Contudo, o aumento de 900 a 950 °C não provocou melhoria da propriedade mecânica analisada, mas ao chegar a 1000 °C, as propriedades foram elevadas. Segundo destaque para o fato da amostra PM5 ter uma resistência mecânica 30% maior do que a amostra de referência, indicando os autores a utilização do PAE como componente para produção de materiais cerâmicos.

Furlani e Maschio [31] pesquisaram o uso de escória de aço (SSW, em inglês) como elemento de reforço em matrizes cimentíceas para produção de argamassa, analisando os ganhos de propriedades das argamassas hidratadas sem onerar significativamente em termos de desempenho de trabalhabilidade das pastas frescas em comparação com a pasta de referência. As amostras foram preparadas utilizando como matriz cimento CEM II/B-LL com finura Blaine de 3480 cm²/g (ISO EN 933-2), densidade de 2,46 g/cm³ e absorção de água em 0,37%, conforme ASTM C127 e C128. Misturou-se diferentes proporções de escória (5, 10, 20, 30 e 40 wt%), transformada em pó por moagem de bolas e peneirada em malhas de 1 mm, 500 µm e 200 µm, e substituição aos agregados convencionais.

O pó da escória foi coletado separadamente e agregado em proporções que representassem o tamanho de um agregado natural substituído. Incluiu-se o uso de superplastificante para agregar a argamassa. Caracterizações por análise química, perda por ignição, distribuição de tamanho de grão, difração de raios-X (DRX), microscopia óptica (MO). Mistura do material realizado em um planetário Hobart de 5L conforme a norma ASTM C305. A quantidade ótima de água foi determinada pela norma ASTM C1437 e

trabalhabilidade da pasta conforme normas UNI 7044:92 e ASTM C230, além da análise de condutividade térmica das amostras. A produção da pasta foi feita em moldes com dimensões 100x100x100 mm, selados com filme plástico para cura de 24 horas e primeira hidratação. Amostras foram desmoldadas e seladas em filme plástico, curadas ao ar durante 24 horas e imersas em água em temperatura ambiente por 28 dias, sendo a água trocada a cada 3 dias. Após os 28 dias, amostras foram secas com tecido e curadas em ar por 24 horas para as caracterizações supracitadas.

Teste de compressão conforme ASTM C39 e norma ASTM C642 modificada para analisar a absorção de água da argamassa, onde a amostra com 28 dias foi posta em estufa a 100 ± 5 °C durante 48 horas e pesada, colocadas em autoclave a 120 °C e com pressão de 2 kPa por 1 hora usando 2 litros de água. Após ferver, as amostras foram resfriadas em água, secas com tecido e pesada novamente.

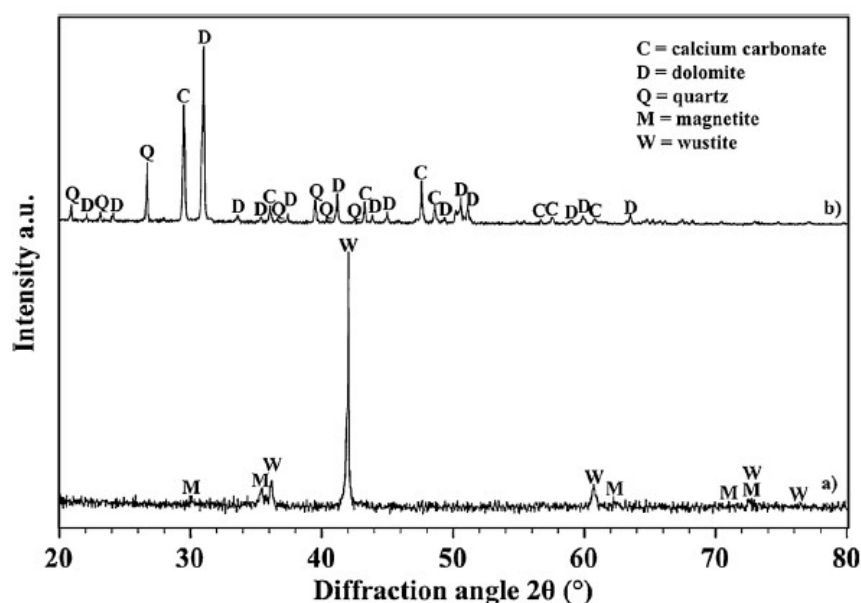


Figura 2.6. Padrões de difração de raios-X da escória de aço (a) e do agregado (b) [31].

Os autores identificaram, a partir da Figura 2.6, óxido de ferro (97,88%) e pequenas concentrações de outros óxidos (TiO_2 , MnO e Cr_2O_3). Identificou-se que o cimento contém alita (84%) e belita (16%), o agregado contém dolomita (65%), carbonato de cálcio (27%) e quartzo livre (8%) e o SSW contém wustita (92%) e magnetita (8%). Os testes de resistência à compressão indicaram uma queda da resistência a compressão à medida que aumentou a concentração de SSW na argamassa. Contudo, pela norma UNI EN 206-1, as amostras com resultados acima de 60 MPa se apresentam como de alta performance, conforme Figura 2.7 seguinte.

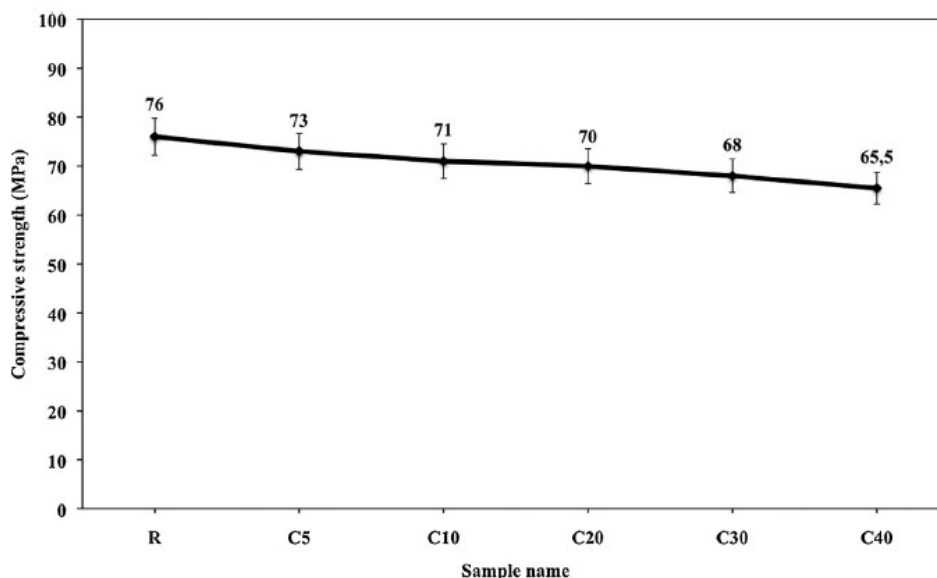


Figura 2.7. Resistência à compressão das amostras em função da concentração de SSW após 28 dias de cura [31].

Destaca-se também que houve um aumento da absorção de água pelas amostras em função da concentração de SSW, mas apontando que o aumento de absorção não indicou aumento de porosidade geral, mas sim o relacionou com os poros abertos das amostras. Os autores reiteram também que houve uma fraca correlação entre a absorção de água e a resistência à compressão. Quanto à condutividade térmica e a densidade aparente, as amostras tiveram um aumento em sua densidade aparente, uma vez que o SSW é muito mais denso que a argamassa e que as amostras com concentração de 5 e 10% apresentaram os valores mais altos de condutividade térmica se comparados com o concreto de referência ao observar a baixa absorção de água.

Cholake *et al* [32] analisaram a viabilidade econômica do uso de PAE como produto de alto valor agregado na construção civil através de sua inserção em xisto azul como elemento de ancoragem para produção de argamassas leves de alta resistência mecânica. Destacaram os autores que o uso de argamassa leve (LWA) advém de 1917 devido a baixa densidade ($2,0 \text{ g/cm}^3$) e com resistência a compressão variando de 5 a 19,5 MPa, cujo benefício mais direto está na redução considerável de transmissão de carga para a estrutura, o que torna este material bastante requisitado em regiões sujeitas a abalos sísmicos. Somam às vantagens que a inserção de LWA em concreto reduz entre 20 e 30% a densidade e em 50% a condutividade térmica em comparação com o concreto tradicional, além de melhorar a acústica, isolamento térmico e resistência ao fogo, reduzindo a quantidade crescente de volume de resíduos descartados no meio ambiente.

Os autores apontam uma necessidade econômica inerente de transformar resíduos em insumos e produtos aproveitáveis, o que leva ao uso de processos que neutralizem contaminantes e toxinas perigosas. Apontam que o PAE comumente possui metais pesados que podem contaminar leitos fluviais e subterrâneos, como chumbo, cádmio e mercúrio. Contudo, sua composição implica em uma quantidade significativa de agentes de fluxo que podem causar entumescimento de estruturas. Os autores caracterizaram o PAE por tamanho de partícula, DRX, FRX, DSC e TGA (30 a 1350 °C) e o utilizaram na produção de LWA com variação na adição de PAE (0%, 5% e 10%) no xisto azul sob diferentes temperaturas de sinterização em diferentes tempos de permanência e testados por ensaio de entumescimento, densidade bulk, absorção de água, compressão, MEV e sinterização com $T_i = 800$ °C e máximos de 1050, 1100 e 1150 °C sob tempos de permanência nos fornos de 0, 5, 10 e 30 minutos com taxa de aquecimento igual a 30 °C/minuto. O LWA com melhor desempenho foi então testado segundo o Procedimento de Lixiviação de Características Tóxicas (TCLP, em inglês) para determinar os elementos lixiviados, sendo que esta abordagem promete minimizar os impactos socioambientais associados ao descarte do PAE e reduzindo os custos ambientais e econômicos na produção de LWA.

Os resultados obtidos pelos autores indicam que o PAE, com presença de MgO e CaO, libera CO₂ quando convertido para o estado vítreo e que, pela baixa concentração de SiO₂, o PAE fica localizado fora da região de entumescimento. Destaca-se que os autores preferiram trabalhar com composições cuja concentração de CaO+MgO não ultrapassasse 7% e foi observado que uma baixa concentração de carbono favorece ao processo de entumescimento na argila. A adição de 5% de PAE produziu uma redução na temperatura de amolecimento do xisto azul, assim como se observou o processo de entumescimento, o que não é observado para a composição com 10% de PAE. Soma-se também que foram identificadas as fases minerais do PAE, destacando a presença de zinco-ferrita e demais óxidos de zinco e de ferro. Com o TGA, identificou-se a presença de umidade aos 100 °C, a degradação das cadeias de hidrocarbonetos a 400 °C e a curva de degradação máxima foi observada em 650 °C, no qual no final da análise, a perda de massa total ficou em 12%.

Os autores destacaram também que o custo energético de sinterização no estudo é similar aos observados no processo convencional utilizado na produção de LWA, desta forma apontando que o benefício monetário está no uso deste material como coproduto ao invés de realizar o processo de descarte, cujo custo é elevado. Concluíram os autores que o uso do PAE reforçando o xisto azul para produção de LWA reduz o custo de aquisição de materiais e provê uma melhora na eficiência estrutural. Apontaram também que ambos os componentes

liberam CO_2 , mas que o xisto azul é visto na região de entumescimento no diagrama de Riley devido ao seu conteúdo de alta fluidez, sendo a adição de 5% de PAE a solução otimizada para inserção de SiO_2 e Al_2O_3 para produção de LWA, além de reduzir a temperatura de amolecimento do xisto azul, aumentando de 12 para 29% o entumescimento submetido a 1150 °C durante 30 minutos. Consideraram também que a formação de um núcleo poroso com uma superfície dura devido a alta concentração de silício provido pelo PAE reduz a densidade do LWA. E finalizaram apontando que, através do ensaio TCLP, o LWA com 5% de PAE se torna um material não perigoso para o meio ambiente por não lixiviar metais pesados devido à estabilização na estrutura cristalina dos argilominerais em altas temperaturas de sinterização.

Guézennec *et al* [33] analisaram o procedimento de formação do PAE, considerando as fontes mais comuns do material, que é a liberação de gases por bolhas da superfície líquida do aço e averiguando a quantificação conforme as formas de borbulhamento observados: por filme e por jato. Destacaram no estudo o procedimento para obtenção do PAE, no qual estão o carregamento da fornalha, a fundição, refinamento, espuma de escória e moldagem. Os autores pontuaram que, durante o processo, os fumos são extraídos através da abertura superior da fornalha, queimados e removidos do pó transportado, que é coletado por filtros reservatórios. Apontaram que este pó contém elementos contaminantes e lixiviantes tais quais o zinco, chumbo e o cádmio, o que implica no armazenamento do PAE em aterros específicos. Assim sendo, no intuito de prover uma solução economicamente viável para reciclar e/ou reduzir a quantidade de PAE produzido, se fez importante entender a sua formação.

Os autores realizaram a identificação de formação do PAE através das caracterizações morfológicas e mineralógicas, observando a principal fonte de emissão, assim como conduziram experimento para quantificar e compreender o fenômeno. Os autores observaram e categorizaram o PAE conforme o tamanho de grão, categorizados em partículas grosseiras e partículas finas, sendo as partículas grosseiras classificadas em três níveis: com variação de tamanho entre 20 e 500 μm , cujas fontes principais são o carvão e a cal, cujas superfícies são irregulares; com tamanho entre 20 e 200 μm , que são esferoides cujas composições químicas correspondem às escórias que contém cálcio, alumínio, silício, ferro e outros metais, sendo provavelmente resultantes do fenômeno de projeção de deposição líquida nos pontos de impacto do arco elétrico ou do jato de oxigênio no banho líquido; com tamanho entre 20 e 1000 μm , cuja fratura é frágil e a formação das partículas ocorre por aglomeração em temperaturas baixas. As partículas finas são caracterizadas por possuírem tamanho inferior a

20 μm , no qual uma pequena proporção são monocristais de óxido de zinco, cuja identificação está em seu aspecto facetado e não são maiores do que 10^{-7} m. Já as demais partículas finas são esféricas e variam entre 0,2 e 20 μm , cuja morfologia pode ser uma esfera homogênea, proveniente da escória ou aço enriquecido com zinco; esferas heterogêneas provenientes de fase de escória e aço enriquecido com zinco, dispondo de estrutura dendrítica rica em ferro inserido em uma fase vítrea ou esferas submicroscópicas de zincita pura.

Os autores também afirmam que o PAE é o produto final de uma série de fenômenos, tais quais a emissão de partículas do banho de aço, o transporte das partículas pelo fluxo de gás no sistema de extração de fumos, as transformações físico-químicas subsequentes, dentre outros. Contudo, a análise morfológica do PAE apontou que a formação do mesmo ocorre em duas fases: a emissão dos formadores do pó dentro da fornalha e a conversão dos formadores por aglomeração e transformações físico-químicas. Destacaram também os mecanismos de formação de pó, que são: a volatilização (27%), a projeção das gotículas nos pontos de impacto do arco, a projeção de gotículas pelo borbulhamento das bolhas de CO pela decarburização do banho de aço (60%), borbulhamento de gotículas em contato com atmosfera oxidante e o *fly-off* direcionado de partículas sólidas. Pela teoria levantada pelos autores, o PAE é formado quando uma bolha emerge da superfície, formando um filme que progressivamente diminui de espessura até sua ruptura e a bolha se desintegrar em gotículas, formando filmes. Após a ruptura da bolha, a cavidade remanescente na superfície líquida se fecha, criando um jato vertical de Rayleigh instável que se quebra e é chamado de gotas jateadas, conforme a Figura 2.8 seguinte.

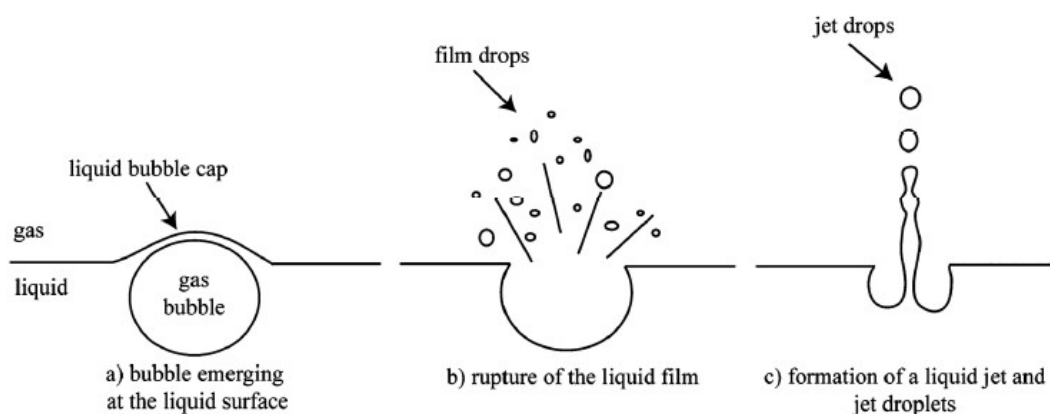


Figura 2.8. Representação esquemática do borbulhamento de uma bolha em superfície líquida [33].

Os autores obtiveram como resultado a partir do experimento desenvolvido que os mecanismos envolvidos no borbulhamento na superfície livre do aço líquido são semelhantes

aos que ocorrem nos sistemas ar-água existentes e que os filmes de gotículas não puderam ser observados devido ao tamanho diminuto, mas confirmada a existência pela observação em MEV das partículas coletadas nos filtros. As amostras com bolhas apresentaram partículas esferoides com diâmetros variando entre 0,5 e 40 μm , o que não aparece nas amostras sem bolhas. As conclusões obtidas pelos autores foram de que eles puderam definir os mecanismos de formação do PAE, do qual a fonte principal está na projeção de jateamento do fundido por borbulhamento na superfície líquida do aço. Identificaram também que formam-se tanto gotículas quanto filmes, mas são os filmes que garantem a formação do PAE, enquanto as gotículas se apresentam demasiadas grandes no tamanho para que pudessem passar pelo exaustor e caírem novamente no banho de aço. E que bolhas com diâmetro de 4,5 mm não produzem filmes, sendo o tamanho desta um parâmetro chave para a efetividade da produção do PAE.

Nezhad e Zabett [34] analisaram através de TGA o PAE para recuperação de zinco por redução carbotérmica na presença de ferrosilica, onde um processo de pré-aquecimento foi realizado para remover os componentes voláteis para evitar impurezas no zinco puro como produto. Os autores apontaram que 30% do zinco industrial é produzido pela recuperação de fontes de zinco secundários tais como folhas galvanizadas e pó de siderurgia, no qual a viabilidade econômica pelo PAE é obtida em concentrações acima de 15%. Destacaram também que os tratamentos pirometalúrgicos permitem reciclar até 80% do PAE através do processo em forno Waelz, onde o PAE é reduzido em alta temperatura e o zinco pode ser recuperado na forma de vapor e o ferro no estado líquido. Desta forma, puderam investigar as condições termodinâmicas para a redução do PAE pela mistura de carbono e ferrosilica, removendo compostos voláteis como o PbO , NaCl , KCl e CdO na forma de pré-tratamento.

Para a execução da metodologia, foi realizado o pré-tratamento com 100 gramas do PAE na presença de diferentes quantidades de ar na forma de gás transportador, para então analisar o equilíbrio termodinâmico com diferentes concentrações de carbono e ferrosilica – 1 a 20 gramas com intervalos de 1g – em diferentes temperaturas – de 850 °C a 900 °C com intervalo de 5 °C para o pré-tratamento e de 950 °C a 1050 °C com intervalos de 10 °C para a redução. O PAE foi aquecido em recipiente de alumina em forno elétrico a 875 °C por 4 horas e resfriado até temperatura ambiente, sendo depois submetido ao processo de recuperação via mistura de diferentes quantidades de pós de grafite e ferrosilício para inserção em panelinha cilíndrica de alumina.

Os autores obtiveram como resultado que o aumento da concentração de carbono potencializa a perda de zinco no processo de pré-aquecimento, sendo esta perda em função da

temperatura, indicando que aquecimentos inferiores a 900 °C se tornam desejáveis por evitar a perda de zinco. Outro ponto está na remoção de voláteis, onde a quantidade de mols de ar necessários para remoção de chumbo, cádmio e potássio é de 73, 93 e 108, respectivamente. O percentual de recuperação do zinco a 950 °C com concentração de 14% de carbono ao PAE é completo e que sob baixas quantidades de redutores, há uma região em que a recuperação de zinco é relativamente constante, conforme Figura 2.9 seguinte.

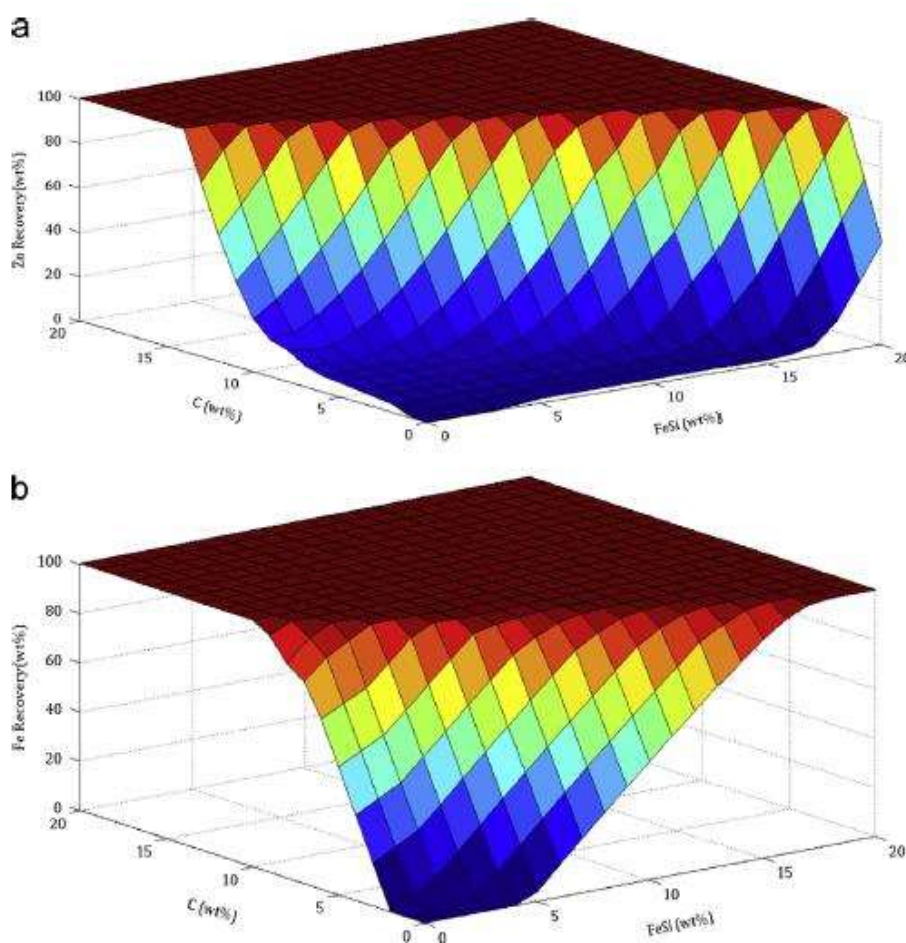


Figura 2.9. Recuperação calculada de (a) zinco e (b) ferro a partir do PAE a 950 °C [34].

As quantidades limites na região triangular apontadas na Figura 2.9 estão limitadas a 9% de carbono e 15% de ferrosilício, correspondendo à região no qual a recuperação de ferro aumenta rapidamente pelo aumento da quantidade de redutores. Concluíram os autores que, sob baixas quantidades de redutores, a redução do óxido de zinco será termodinamicamente melhorada após substancial recuperação do ferro e que, na ausência de ferrosilício, as recuperações de ferro e zinco são realizadas de reações de redução indireta.

Indicaram também que o aumento de temperatura em ambiente com ausência de ferrosilício resulta na queda da recuperação de ferro e aumento na recuperação de zinco. Soma-se a estas informações que a presença de ferrosilício à mistura do PAE e carbono melhoram as condições de redução, modificando o potencial de oxigenação e a razão $\text{CO}:\text{CO}_2$ no sistema. Destacaram também que a massa de escória e a composição afetam as reações de redução dos óxidos de zinco e de ferro, não havendo fase da escória quando a concentração de ferrosilício é inferior a 5%.

2.4. Fibras Vegetais

As fibras vegetais são descritas como um grupo de carboidratos complexos que, uma vez ingeridas, não são digeridas pelas enzimas intestinais humanas. São compostas basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, além de conterem pectinas, minerais e fração de solúveis [35-46]. As fibras vegetais, em relação à parte de extração, são subdivididas de acordo com sua origem na estrutura da planta, podendo ser sementes, tronco, folha, mesocarpo, caule, pseudocaule e bainha foliar [36,40,43,44].

Entre os constituintes das fibras vegetais, o componente mais abundante é a celulose, um polímero polissacarídeo complexo feito de moléculas de glicose conectadas ponta a ponta e a fórmula empírica é $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, o que lhe confere uma alta hidrofília. Juntamente com a hemicelulose, que é um polissacarídeo curto e altamente ramificado, com a lignina, que é uma macromolécula tridimensional amorfa encontrada de forma associada às cadeias de celulose para formar as microfibrilas, conferindo rigidez, impermeabilidade e resistência a fungos e bactérias [35,42-47].

As moléculas de celulose são encontradas agrupadas nas paredes das células que formam a madeira, constituindo a fibrila elementar, onde são agregadas em unidades de feixes mais largos, podendo cada microfibrila agregar entre 100 e 2000 moléculas de celulose [47]. É possível observar na Figura 2.10 a estrutura de uma molécula de celulose, onde se destacam o lúmen, região que concentra as maiores taxas de lignina dentro da estrutura vegetal, com características hidrofóbicas e altamente ramificada, e a hemicelulose, que agregam as celulosas, pectinas e demais constituintes aromáticos.

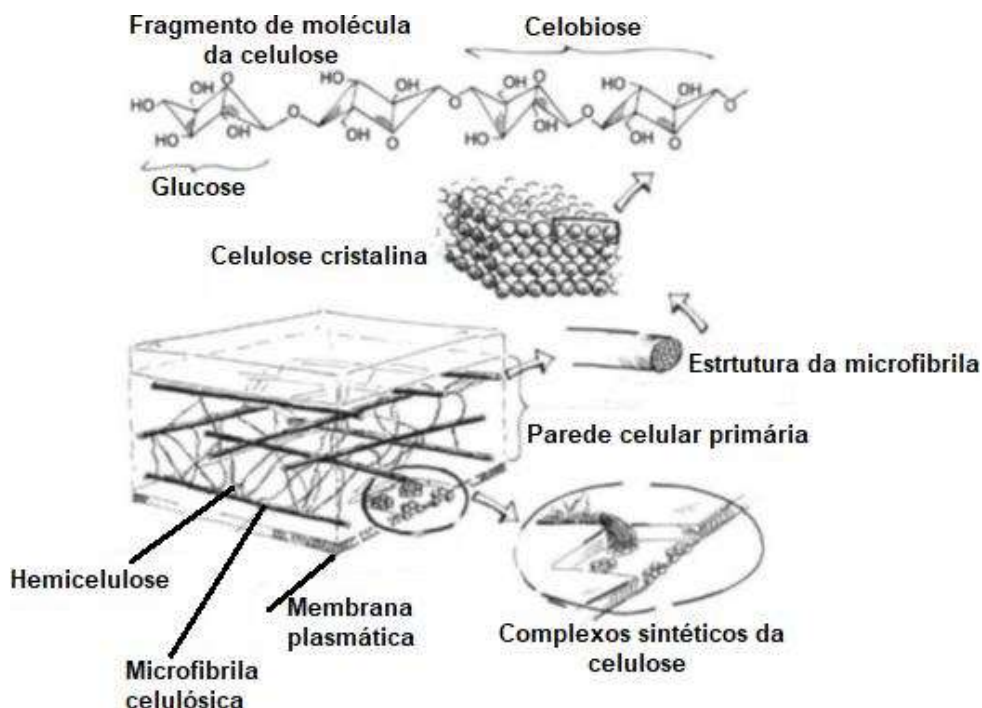


Figura 2.10. Diagrama esquemático de fragmento de molécula de celulose e suas estruturas internas [47].

Cada componente da fibra vegetal tem uma finalidade mais adequada de acordo com a solicitação ao qual o material é demandado. A celulose, quando organizada com as pectinas e os glicanos em forma de rede e baixo ângulo das microfibrilas garantem a capacidade de resistência à compressão e maior resistência da fibra à tração, respectivamente. Caso a fibra requeira esforços elásticos, o ângulo das microfibrilas deve aumentar. Já a lignina, que é um polímero de cadeias aromáticas e alifáticas com estrutura amorfa, é rígida e confere resistência a tensões na parede secundária da fibra vegetal. No entanto, sua melhor funcionalidade reside nas funções bactericida e fungicida, além de agir como elemento ligante na estrutura da fibra [35,42].

Kabir *et al* [45] e Li *et al* [46] analisaram as fibras vegetais e descrevem suas características a fim de serem utilizadas como reforço de matrizes poliméricas através de uma revisão acadêmica. Os autores conceituaram as fibras vegetais, a matriz e as técnicas de processamento utilizando materiais compósitos, apontando as vantagens e desvantagens do uso de matrizes termoplásticas e termofixas. Apontaram também os fatores que podem afetar as propriedades dos materiais compósitos, dos quais se destacam a estrutura, a estabilidade térmica, as características dimensionais (comprimento, carga e orientação), porosidade e a higroscopia das fibras estudadas. Destacaram também sobre a interface matriz-reforço quanto aos tipos de tratamentos superficiais. Concluíram que o uso de fibras vegetais podem trazer

boas razões custo-benefício quanto às propriedades mecânicas desejadas para as matrizes poliméricas, mas que para atingirem melhores resultados, existe a necessidade de se realizar tratamentos superficiais de forma a melhorar a interface entre as superfícies dos componentes.

Martin *et al* [48] investigaram as propriedades químicas, físicas, térmicas e estruturais da fibra de sisal para ser aplicada como reforço em compósitos para a indústria, realizando para tal ensaios de resistência a tração, análises térmicas, composição química, DRX e MEV. Descreveram os autores que a fibra de sisal é a fibra dura mais produzida no mundo devido às boas propriedades mecânicas que são encontradas nelas e que a região nordeste possui as condições ideais de cultivo e produção desta fibra, concentrando a produção nos estados da Bahia, Paraíba e Rio Grande do Norte. Apontaram que as fibras são obtidas das folhas, que podem ter de 8 a 10 cm de largura e chegam até 2 metros de comprimento, com eficiência de 3 a 5%, sendo o restante denominado resíduos do beneficiamento, direcionado para uso como adubo orgânico, ração animal e pela indústria farmacêutica.

As fibras de sisal utilizadas pelos autores são da variedade *Agave sisalana*, com 4 anos de idade e do segundo ano de colheita, cuja caracterização foi feita em fibras longas divididas em 4 partes: 0-30 cm (basal), 30-60 cm, 60-90 cm e 90-120 cm (apical). A composição química foi determinada pelos métodos de Browning e Rowell. As medidas de DRX foram realizadas em difratômetro Siemens a 40 kV e 30 mA para identificar o índice de cristalinidade das fibras naturais pelo método de Segal. O ensaio de tração foi baseado nas normas ASTM D2256 e ASTM D76 para um total de 50 fibras para cada amostra. A TGA e o DSC foram feitos em fluxo de nitrogênio de 20 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e intervalo de temperatura entre 30 e 600 °C. O MEV foi feito em microscópio Zeiss DSM 960 operando a 20 kV na modalidade SEI e metalização da amostra em ouro.

Os autores apontaram que o DRX detectou os planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos, cuja reflexão mais intensa está no plano (002) e o índice de cristalinidade é mais elevado na região apical. Identificaram também que as regiões mais distantes do basal aumentam o percentual de celulose e reduzem-se, por consequência, os percentuais de hemicelulose e lignina. Quanto às propriedades mecânicas, a região entre 30-60 cm apresentou os maiores valores de resistência a tração e módulo de elasticidade, enquanto a região apical apresentou os menores valores. Para o TGA, a temperatura de degradação da fibra se inicia a 250 °C e acelera até 420 °C, com redução da velocidade até 520 °C e apenas cinzas são identificadas acima de 520 °C.

Os autores concluíram que a fibra de sisal estudada apresentou propriedades mecânicas dentro do apontado pela literatura para serem utilizados como reforço em matrizes

poliméricas, apresentando boa estabilidade térmica até 250 °C, sendo a parte da fibra com as melhores propriedades localizada entre 30-60 cm da base da fibra.

Mulinari *et al* [49] estudaram o tratamento alcalino realizado em fibras de coco para serem usadas como reforço em resina poliéster, sendo avaliadas por MEV, DRX, TGA e FTIR. Os autores pontuaram as vantagens das fibras naturais e as pesquisas realizadas sobre, de forma que sejam usadas como reforço em matrizes poliméricas, apresentando boas propriedades mecânicas. Contudo, o estudo do comportamento de fadiga não recebeu a devida atenção pela comunidade científica.

Foram usadas fibras de coco extraídas do exocarpo, secas, moídas e peneiradas, maceradas em solução alcalina a 1% e lavadas em água destilada. As fibras então foram caracterizadas por MEV, DRX para índice de cristalinidade, FTIR e TGA. Os compósitos foram preparados em placa de vidro com as fibras tratadas em concentração de 10% em massa, com a mistura feita manualmente e foram analisadas em ensaio de fadiga, segundo a ASTM D 3039, e as fraturas analisadas por MEV.

Os resultados obtidos indicaram uma grande quantidade de resíduos aderidos à superfície da fibra sem tratamento, enquanto as fibras tratadas apontaram uma superfície mais rugosa, devido à remoção de componentes não-fibrosos, lignina e hemicelulose da superfície, conferindo maior área de superfície de contato. Os picos cristalinos das fibras tratadas também foram mais elevados do que as fibras sem tratamento, convergindo com as informações do MEV. Quanto ao TGA, as fibras tratadas tiveram um deslocamento para a direita da temperatura inicial de degradação e uma formação menor de cinzas na temperatura final de degradação. Em relação ao FTIR, foram identificadas modificações de sinal nas bandas de 2885 cm^{-1} e 1732 cm^{-1} , que indicam o estreitamento dos grupos CH simétricos e dos grupos CO não conjugados presentes em polissacarídeos e xilanos. Apontaram também que a resistência à fadiga reduziu com a inserção das fibras, caracterizadas pela baixa dispersão das fibras pela matriz, conforme o MEV realizado, apontando também fibras fraturadas e a presença de pontos de escorregamento.

Concluíram os autores que as fibras tiveram seus ciclos de fadiga reduzidos quando submetidos a tensões elevadas, promovidos pelos mecanismos de falha como fibras fraturadas e a presença de pontos de escorregamento e baixa interface entre matriz e reforço.

2.4.1. PIAÇAVA (*ATTALEA FUNIFERA MARTIUS*)

A fibra de piaçava é originada da piaçaveira, espécie de palmeira endêmica no litoral baiano (*Attalea funifera martius*) e na região amazônica (*Leopoldinia piassaba*). É uma fibra

com características mecânicas elevadas, das quais se destacam a resistência à tração, tenacidade, dureza e razão de aspecto. Seu uso está diretamente ligado à produção de vassouras, escovas e cordas e faz parte da economia de diversas comunidades brasileiras baseadas na extração e processamento destas fibras [50,51]. Sua localização está em solos arenosos, associados à vegetação secundária sob a mata ou em áreas expostas à luz, sendo também observado em solos areno-argilosos, estando a planta cultivada de forma racional por até 60 quilômetros a partir da linha do mar e sua distribuição é de 300 plantas por hectare em um campo natural e chega a 1000 plantas por hectare quando cultivadas [52-55].

Piaçava vem do tupi e significa “planta fibrosa”, sendo descrita por Martius em 1825 e catalogadas 22 espécies de palmeiras deste gênero, dos quais a *Attalea funifera* é a mais importante economicamente, no qual as principais características estão em ter uma altura média entre 8 e 15 metros e o diâmetro do caule variar entre 20 e 25 cm, cujas fibras rígidas podem chegar a 3,5 metros de comprimento, conforme Figura 2.11 [53]. A piaçava é classificada como produto florestal não madeireiro – NTFP, isto é, um insumo que possui viabilidade econômica e que não demanda o corte da espécie para se extrair o recurso desejado, sendo importante a conservação dos ecossistemas que garantem a proteção da espécie e o cultivo sustentável [54].

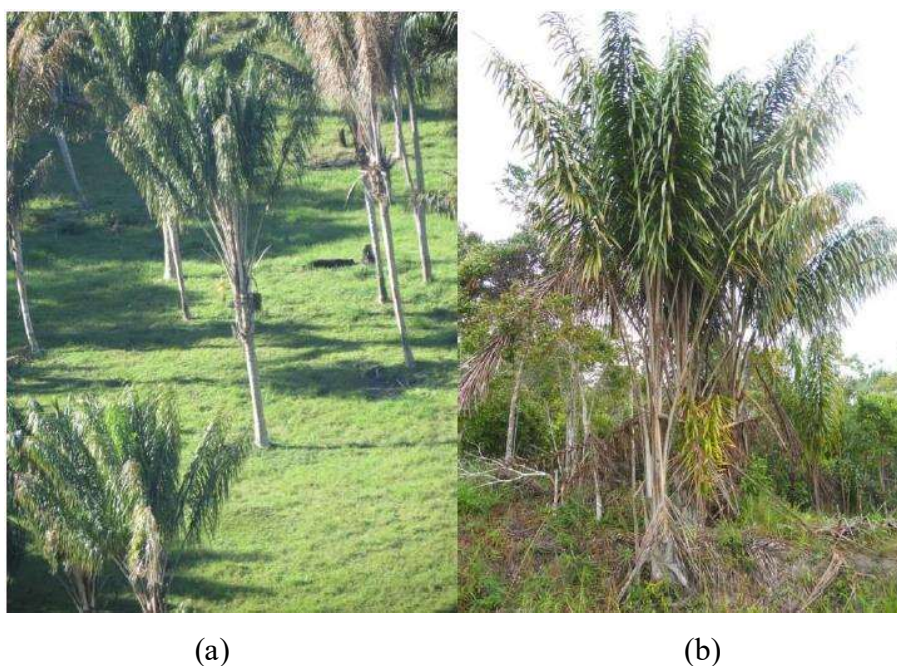


Figura 2.11. Palmeira de piaçava no pasto aberto (a) e capoeira em regeneração (b) [53].

Bonelli, Elzubair, Suarez e Mano [51] abordaram o comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade – PEAD – reciclado reforçados

com fibras de piaçava da espécie *Leopoldinia piassaba*, com e sem tratamento superficial, nas concentrações de 5, 10 e 15% de fibra, de forma que se torne um material alternativo e economicamente viável para a produção de placas de baixo custo para estruturas submetidas a pequenos esforços. Apontaram os autores que a presença de embalagens plásticas pós-consumidas no meio ambiente representa uma preocupação crescente, destacando as poliolefinas como as que se encontram em maior quantidade nos resíduos urbanos.

Afirmaram também que as fibras naturais se apresentam como alternativa devido ao baixo custo de aquisição, biodegradabilidade e propriedades mecânicas conferidas ao compósito, no qual a fibra da piaçava, ao reforçar matrizes de poliéster insaturado, permite a substituição de madeira em aplicações tradicionais. As fibras de piaçava utilizadas foram triadas em *in natura* e tratadas, sendo as tratadas lavadas em água corrente e secas em estufa a 100 °C para tratamento com 3-metacriloxipropil-trimetoxi-silano. A matriz de PEAD foi submetida ao ensaio de fluidez segundo a norma ASTM D1238, ensaio de densidade conforme norma ASTM D792, DSC com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. As fibras e a matriz foram misturadas em câmara de mistura haake e moldadas por compressão. Os compósitos foram submetidos a TGA com taxa de aquecimento de 20 °C/minuto e intervalo de 200 a 700 °C sob atmosfera de nitrogênio, ensaio de flexão segundo a norma ASTM D790, ensaio de tração de acordo com a ASTM D638 e MEV em um equipamento JEOL modelo JSM 5800LV a partir de amostras fraturadas em nitrogênio líquido e revestidas em película de ouro.

Os resultados obtidos pelos autores apontaram para uma temperatura *onset* de 200 °C para o compósito, onde ocorreu leve diminuição na estabilidade térmica do PEAD após a adição da fibra em diferentes composições, mas não chegando a comprometer a moldagem e placas dos compósitos. Observaram também que a adição de fibra não tratada à matriz não proporcionou melhoria na resistência à flexão, determinado pela remoção de lignina provocada pela solução de metanol. Contudo, determinou-se que a lignina é a provável responsável pelo aumento do reforço estrutural da fibra e que o tratamento com silano promoveu aumento na resistência à flexão. Destaque também para os resultados de resistência à tração, cujos módulos de elasticidade obtiveram ganhos com a fibra tratada com silano. Quanto ao MEV, foram observados que a fibra não tratada não teve uma boa interface com a matriz e, por consequência, há uma nítida separação entre os componentes, enquanto na fibra tratada com silano existe uma maior rugosidade na interface, reforçando as informações obtidas pelos ensaios mecânicos.

Miranda *et al* [56] analisaram compósitos desenvolvidos com glicerol e reforçados com fibra de piaçava em suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas. Os autores destacaram o uso do resíduo da fibra de piaçava, denominada borra, como elemento com potencial de uso na forma de reforço em matrizes poliméricas e que o grande desafio está na interação da matriz com a fibra, uma vez que a matriz é apolar e a fibra é polar, sendo que a resistência e o módulo de elasticidade de compósitos reforçados com fibras curtas dependem diretamente da eficiência de transferência de tensões da matriz para as fibras.

As fibras foram lavadas com água destilada e uma parte submetidas à mercerização em solução de NaOH 10% v/v por 1 hora em temperatura ambiente e lavadas novamente até atingirem o pH igual a 7, sendo posteriormente secas a 100 °C durante 48 horas em estufa com circulação de ar e produzidos compostos com concentração de 2, 5 e 10% em massa de fibra lavada e composto com concentração de 5% de fibra mercerizada. As amostras foram submetidas ao TGA, DSC, tração e MEV. Os autores descobriram que o compósito tem estabilidade térmica até 250 °C e não se modifica este padrão com a concentração da fibra no material, assim como a adição de fibra, o comportamento do material sob tensão, com deformação inicial seguido por empescoamento.

Detectaram também que o tratamento aumenta a rugosidade da superfície da fibra, melhorando a interface entre matriz e reforço, aumentando a rigidez e a resistência, além do compósito ter a sua densidade reduzida à medida que aumenta a concentração de fibra. A tensão máxima e o módulo de elasticidade também aumentam em função da concentração de fibra, sendo as composições com 2% e 10% que apresentaram uma redução da deformação na falha, enquanto a composição com 5% de fibra tratada aumentou a rigidez devido ao aumento da rugosidade da superfície de contato entre fibra e matriz. Contudo, os efeitos são minimizados com a degradação da fibra pelo processo de mercerização, que reduz a capacidade de resistência aos esforços mecânicos.

Garcia Filho e Monteiro [57] analisaram a eficiência de compósitos de resina epóxi reforçados por fibras de piaçava como camada intermediária em sistema de armadura multicamada – MAS, sendo os compósitos produzidos com variação na fração volumétrica de 10 a 50% e a fibra embebida na matriz. Foram realizados testes balísticos com munição de rifle 7.62 mm e a análise da performance balística foi medida pela penetração causada em um argilomineral que assemelha-se ao corpo humano, segundo a norma NIJ 0101.06 e as partes fraturadas foram analisadas por MEV.

Os autores apontaram que o uso de fibras vegetais como reforço em materiais atenuadores de impacto no setor de segurança tem crescido, principalmente para o uso em

MAS e contra projéteis de alta energia. Destacaram também que, apesar do uso de fibras sintéticas como o Kevlar e o Twaron serem eficientes como componentes do MAS, seu efeito individual de absorção de impacto é muito menor, requerendo uma segunda camada de material cerâmico e gera como resíduo partículas que podem contaminar o indivíduo. Foram produzidos MAS com três camadas, sendo a primeira de placas hexagonais de Al_2O_3 adicionadas de 4% de Nb_2O_5 com 10 mm de espessura. A segunda camada foi produzida com uma placa do compósito desenvolvido com a fibra de piaçava nas dimensões de 120x150x10 mm³ e nas concentrações delimitadas. A terceira camada foi de liga de alumínio 5052 H34.

Os ensaios realizados nas amostras foram o teste balístico, conforme a norma NIJ-0101.06 e a análise da fratura na zona de interação entre o projétil e o MAS é realizado em MEV em equipamento modelo Quanta FEG 250 FEI com fonte de emissão de elétrons secundários e analisada a composição química através de espectroscopia dispersiva de energia – EDS. Os resultados obtidos pelos autores incluíram a detecção de um percentual considerável de vazios e protusões na estrutura da fibra, o que indica uma melhor interface do reforço com a matriz epoxídica.

Com os testes balísticos, averiguou-se que o MAS não foi perfurado em nenhuma composição que continha a fibra de piaçava, assim como a quantidade de fraturas reduziu com o aumento do percentual na composição, mantendo a integridade física após o impacto balístico. Porém, nenhuma composição manteve a integridade total. Observaram também que as rupturas observadas indicam uma separação da interface matriz/fibra e que ocorreram na mesma direção da fibra, somados ao fator do reforço em configuração uniaxial não é viável, assim como o reforço unidirecional não é apropriado, sugerindo o uso da fibra em configuração biaxial a 90° por ter apresentado melhores resultados de resistência à punctura e aos ensaios balísticos.

Nunes *et al* [58] estudaram o uso da fibra de piaçava como reforço para matrizes de polipropileno reciclado para a produção de materiais compósitos, variando as concentrações da fibra de piaçava em 10, 20 e 30% em massa, com e sem o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico – MAPP – em 10% de massa componente do compósito. Os compósitos foram submetidos às análises mecânicas e térmicas, somando as avaliações da temperatura de deflexão por calor, índice de fluidez, densidade e morfologia superficial.

Os autores destacaram o advento da concepção da construção verde a partir do uso de recursos renováveis. Este tema levou as indústrias e pesquisadores a buscarem materiais ambientalmente corretos, que pudessem ter propriedades em igual ou superior desempenho em relação aos materiais convencionais, como o uso de fibras vegetais para a produção de

compósitos poliméricos e destacando propriedades como baixa densidade, baixo custo, biodegradabilidade, atoxicidade e renovabilidade.

Apontaram que, devido ao fato de haver uma baixa interface natural entre as fibras vegetais e as matrizes poliméricas, é comum o uso de um terceiro componente para melhorar a compatibilidade matriz/fibra, servindo como um agente de ancoragem entre os componentes. Para o experimento, os autores usaram PP advindo de coleta de descarte na universidade onde o trabalho foi executado, a fibra de piaçava, na forma de mistura de coproduto e aparas de produção de vassouras, foi cedida por uma cooperativa agrícola de produtores do município de Nilo Peçanha – BA e o MAPP (Orevac CA100, Arkema). Os componentes foram medidos volumetricamente e misturados em extrusora dupla rosca co-rotacional e os pellets secos a 110 °C durante 08 horas para remoção de umidade, dos quais foram injetados para produção dos corpos de prova.

As caracterizações aplicadas foram o de densidade – ASTM D792, temperatura de deflexão do calor (HDT) – ASTM D648, índice de fluidez de massa (MFI) – ASTM D1238, estabilidade térmica – ASTM E1131, calorimetria exploratória diferencial (DSC) – ASTM D3417, ensaio de flexão – ASTM D790, ensaio de tração – ASTM D638, dureza Shore – ASTM D2240, ensaio de impacto Izod – ASTM D256 e análise morfológica da superfície por MEV com revestimento das amostras com ouro.

Os resultados obtidos permitiram delimitar que a densidade do compósito aumenta conforme o percentual de composição da fibra de piaçava na matriz polimérica, uma vez que a densidade do PP é de 0,93 g/cm³ e a da fibra de piaçava analisada é de 1,45 g/cm³. Desta forma, os autores também deduziram que a viscosidade do compósito diminui com o aumento da concentração da fibra. A temperatura de degradação inicial da fibra analisada é de 260 °C e dois picos no DTG foram localizados em 300 °C para a hemicelulose e lignina e 380 °C para a celulose, cuja taxa de decomposição da fibra é máxima. O intervalo de degradação da fibra de piaçava é identificado entre 275 e 415 °C, apenas havendo material inorgânico além desta faixa de temperatura. A curva de degradação detectada para o PP reciclado foi de 415 a 480 °C, apontando que as fibras deslocam a degradação do compósito para a esquerda na Figura 2.12 e reduziram a taxa de cristalinidade do material reforçado, alegando a questão da obstrução estérica durante o processo de cristalização observada no DSC e que um aumento na concentração de fibra gerou um aumento na rigidez do compósito e do HDT.

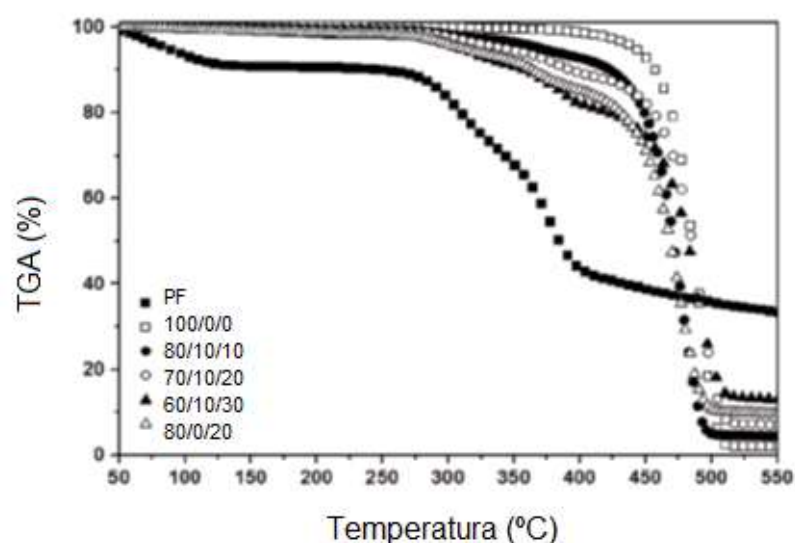


Figura 2.12. Curvas de análise termogravimétrica das amostras trabalhadas. Composições na sequência matriz/MAPP/fibra [58].

Quanto aos ensaios mecânicos, os compósitos com maior concentração de fibra apresentaram os maiores resultados de tensões, no qual atribuem a uniformidade da distribuição das fibras, o que não se observa em compósitos com concentrações menores de fibras, o que promoveu uma dispersão não uniforme das fibras ao longo da matriz. Desta forma, os compósitos apresentaram um comportamento mais frágil em comparação à referência. Apontaram também que o uso do agente de acoplamento permite um ganho significativo das propriedades mecânicas devido à melhoria da interface entre a matriz e a fibra. Quanto à dureza, houve um ganho à medida que se aumentou a concentração de fibra no material, o que levou também a identificação de uma redução na resistência ao impacto, uma vez que a fibra incorporada à matriz dúctil tornou o compósito mais rígido e reduziu a tenacidade. Os resultados dos ensaios e caracterizações foram reforçados pelo MEV, que apontaram a adesão da matriz à fibra em todas as composições que possuíam o MAPP. Concluíram os autores que, para uma interface matriz/reforço eficiente e garantir um ganho de propriedades reais no uso dos componentes, o uso de um agente de acoplamento se fez necessário, de forma que o uso das fibras de piaçava teve desempenho satisfatório e pode ser aplicado na produção de madeira plástica.

2.5. Materiais Compósitos

2.5.1. COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS

De acordo com Callister e Rethwisch [59], as propriedades mecânicas das matrizes poliméricas são especificadas por muitos dos mesmos parâmetros que são usados para os

metais, tais como o módulo de elasticidade, limite de escoamento e limite de resistência a tração, sendo um ensaio tração-deformação aplicado para caracterizar alguns parâmetros mecânicos. Smith e Hashemi [60] e Askeland e Wright [61] apontam que as características mecânicas das matrizes poliméricas incluem elevada ductilidade, sensibilidade à temperatura e à natureza química do ambiente, nos quais pontuam a necessidade de adequação de ensaios mecânicos em função das técnicas e das configurações dos corpos de prova [62-67].

Tipicamente são observados três tipos diferentes de comportamento tensão-deformação, em que se observam as fraturas em polímeros frágeis, polímeros plásticos e elastômeros. Para as matrizes poliméricas, o módulo de elasticidade e a ductilidade, em função do percentual de alongamento, são determinados tais quais os metais, sendo o limite de escoamento o ponto de transição da deformação elástica para a deformação plástica e o limite de ruptura o valor máximo da curva. Destacam também que os módulos de elasticidade das matrizes poliméricas são bastante inferiores em relação aos materiais metálicos e a variação das propriedades mecânicas em função da temperatura são significativas [59-61].

São observados também, nas deformações macroscópicas das matrizes poliméricas semicristalinas, onde é formado um pescoço na seção útil do corpo de prova ao atingir o limite de escoamento superior e, nesta condição, as cadeias da matriz polimérica ficam orientadas e leva a um aumento localizado da resistência. Neste ponto, ao encontrar resistência, o alongamento do corpo de prova prossegue pela propagação do pescoço ao longo do comprimento útil. E se observar a deformação em matrizes poliméricas amorfas, a deformação viscoelástica indica que tais matrizes podem se comportar de forma vítrea em temperaturas baixas, com características elastoméricas em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea – T_g – e como líquido viscoso à medida que a temperatura continue aumentando até o início da temperatura de degradação das cadeias [59].

Outro ponto relevante ao analisar as propriedades de matrizes poliméricas está no processo de resistência a fratura, onde são caracterizados em frágil – matrizes termofixas – e dúctil – matrizes termoplásticas. Ao ocorrer a fratura frágil, trincas se formam em regiões com concentração de tensões localizada, sendo a tensão amplificada nas extremidades das trincas, levando à propagação e fratura abrupta, isto é, sem possibilidade do usuário identificar o momento em que a ruptura ocorra. Caso a fratura seja dúctil, haverá um processamento de empescoamento ao longo do comprimento útil do corpo de prova, no qual há uma acomodação das cadeias e a energia possa ser transmitida ao longo da matriz para os reforços até que se atinja o limite máximo de tensão e, assim, permita ao usuário identificar o

momento em que a ruptura do material irá ocorrer, como ocorrem nos ensaios mecânicos [63,65-68].

2.5.2. COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

Orowho e Ejimofor [4] analisaram as propriedades mecânicas de compósitos de resina epóxi reforçadas por pó de aciaria elétrico – PAE. Os autores apontaram a viabilidade do uso de resíduos como reforços para a produção de materiais compósitos, nos quais as propriedades permitem seu uso como componentes de engenharia. Destacaram as vantagens do desenvolvimento de compósitos poliméricos quanto a variedade de tamanhos e formatos, possuindo um custo operacional baixo devido ao manejo de parte do volume de resinas por reforços que incorporam e proporcionam melhorias em propriedades como o módulo de elasticidade, força, temperatura de deflexão e as propriedades tribológicas. Afirmaram também que as resinas epóxi estão em uma categoria de pré-polímeros reativos que contém o grupo epóxi e, sob efeito de um catalisador, faz ligações do tipo *crosslink* e se tornam uma rede tridimensional para formar uma resina termofixa, enquanto o PAE é composto parcialmente de pequenas partículas originados da fundição do aço, que é oxidado e capturado como partículas em suspensão, no qual sua composição depende diretamente de uma série de fatores, que incluem a origem da matéria-prima.

A metodologia aplicada incluiu a preparação de amostras conforme as normas ASTM para os ensaios de densidade, absorção de umidade, dureza Shore, tração e resistência ao impacto. Para a produção das amostras de compósitos, a regra das misturas foi aplicada conforme a Equação 1.

$$\rho_c = (1 - V_p)\rho_e + \rho_m V_p \quad (1)$$

Onde ρ_c é a densidade do compósito, V_p é a fração volumétrica do PAE, ρ_e é a densidade teórica do epóxi com valor de densidade obtida de 1,04 g/cm³ e ρ_m é o valor de densidade média do PAE registrado experimentalmente em 2,9765 g/cm³. Soma-se que a resistência do material é a tensão máxima que pode ser sustentada sob tensão uniaxial ao submetê-lo a carga. Destacaram Orowho e Ejimofor [4] que em compósitos com micro e nanopartículas, a resistência recai na efetividade da transmissão de tensão entre a matriz e o reforço, de forma que o compósito dependerá da resistência no ponto mais fraco das microestruturas, enquanto a resistência é determinada pelo comportamento das fraturas associadas com os valores extremos de diversos parâmetros que incluem as relações de adesão da interface, distribuição espacial dos concentradores de tensão e os defeitos. Assim,

aplicaram também um modelo no qual se assume que a seção de cruzamento da matriz é zero quando a fração volumétrica do reforço seja menor que 1, conforme a Equação 2.

$$\sigma_c = \left[\frac{1-V_p}{1+2,5V_p} \sigma_m \right] \exp(BV_p) \quad (2)$$

Onde B é uma constante que depende da área superficial das partículas, densidade da partícula, energia de interface e a natureza da interface superficial existente, no qual $\{0 \leq B < 4\}$. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que os compósitos não apresentaram diferenças na quantidade de massa após a imersão das amostras separadamente em banhos d'água durante 30 dias em temperatura ambiente. A densidade dos compósitos aumentava linearmente à medida que se aumentava a fração volumétrica de PAE em substituição a fração da resina. Por consequência, a dureza medida dos compósitos também aumentou à medida que se aumentou a fração de PAE. Considerando a resistência à tensão, a substituição da fração volumétrica de resina epóxi por PAE reduziram os valores, sendo que a concentração de 40% de PAE possui resistência 12% menor que o de referência – resina epóxi pura.

Os autores destacaram também que, ao aplicarem a Equação 2 a título de comparação com os valores experimentais coletados, o modelo fornece um bom nível de previsão à medida que se aumenta a fração volumétrica do PAE. Já no tocante à resistência ao impacto, os autores pontuaram que existe um aumento da resistência ao impacto à medida que se aumenta a concentração volumétrica de PAE no compósito. Contudo, os valores máximos são atingidos quando a concentração de PAE é de 20%, onde o aumento desta concentração já provoca a redução desta propriedade, mas que todas as composições apresentaram valores superiores ao da referência. Desta forma, os autores confirmaram a relação entre a resistência mecânica do material compósito com a adesão entre a matriz e o reforço e a concentração da partícula para a interação/agregação das partículas, sendo que a magnitude da propriedade mecânica, em qualquer concentração de reforço, depende do efeito da força de ligação entre as partículas. Concluíram que, para as propriedades mecânicas dos compósitos, o PAE serve como reforço e promove melhorias quanto a dureza e resistência ao impacto, porém apresentaram uma queda na resistência a tração.

Andrew *et al* [69] analisaram os parâmetros influenciadores na resposta ao impacto em compósitos poliméricos reforçados por fibras para a indústria aeroespacial através de um *review* acadêmico. Os autores apontaram que os compósitos poliméricos leves reforçados com fibras são altamente empregados em aplicações aeroespaciais de alto desempenho devido à sua elevada resistência específica e rigidez, resistência à corrosão, reparabilidade e resistência

à fadiga. Contudo, para os autores, os compósitos são vulneráveis quando se trata de resistência ao impacto. Afirmaram que investigar o mecanismo de geração do dano durante o impacto é o passo inicial para entender os fatores principais que define o desempenho estrutural da estrutura do compósito em função da carga de impacto, como observado na Figura 2.13. Para tanto, consideraram a natureza anisotrópica dos compósitos reforçados por fibras e a distribuição não homogênea das tensões sob a carga transiente, o que torna o entendimento do processo de dano dos compósitos complexo.

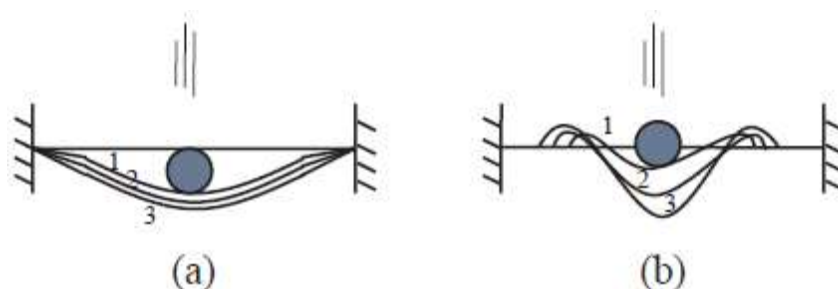


Figura 2.13. Diferentes respostas de impacto: (a) controlado pelo limite da superfície e (b) controlado por oscilação [69].

Consideraram que, de acordo com o nível de impacto gerado sobre o compósito, diferentes efeitos seriam observados, conforme Figura 2.14. Esta Figura destaca os efeitos nos quais o compósito estará sujeito ao receber uma determinada carga de impacto, onde estes possuem natureza de fratura frágil e absorvem energia na zona elástica, tornando-o susceptível ao dano por impacto.

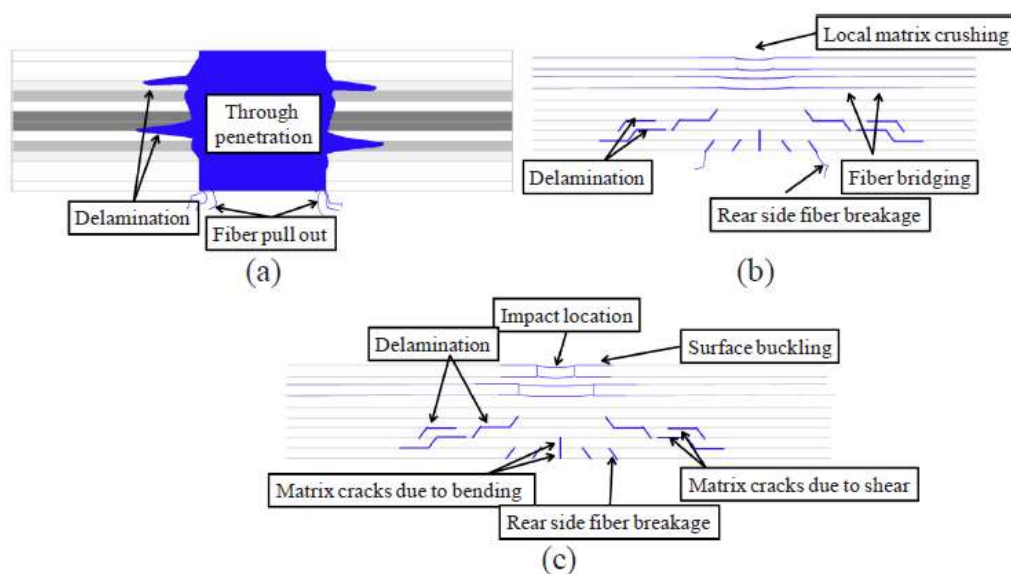


Figura 2.14. Esquema demonstrando diferentes mecanismos de dano devido a uma carga de impacto (a) de alta energia, (b) média energia e (c) baixa energia [69].

Observaram os autores também os efeitos da velocidade de impacto, no qual definem que a carga de impacto gera ondas elásticas a partir do local do impacto e que a energia de dissipação e vibração do alvo somado à propagação das ondas pode levar para um comportamento de degradação do material, somando a esta condição o tempo de contato entre as partes, onde este parâmetro possui uma função central em controlar os tipos de resposta ao impacto, conforme diagrama apresentado pela Figura 2.15. Conforme se observa nos ensaios, quando a duração do impacto é maior do que o tempo para as ondas elásticas atingirem aos limites alvo, o comportamento do ensaio será quasi-estático, gerando uma deflexão e a carga associada a um carregamento estático.

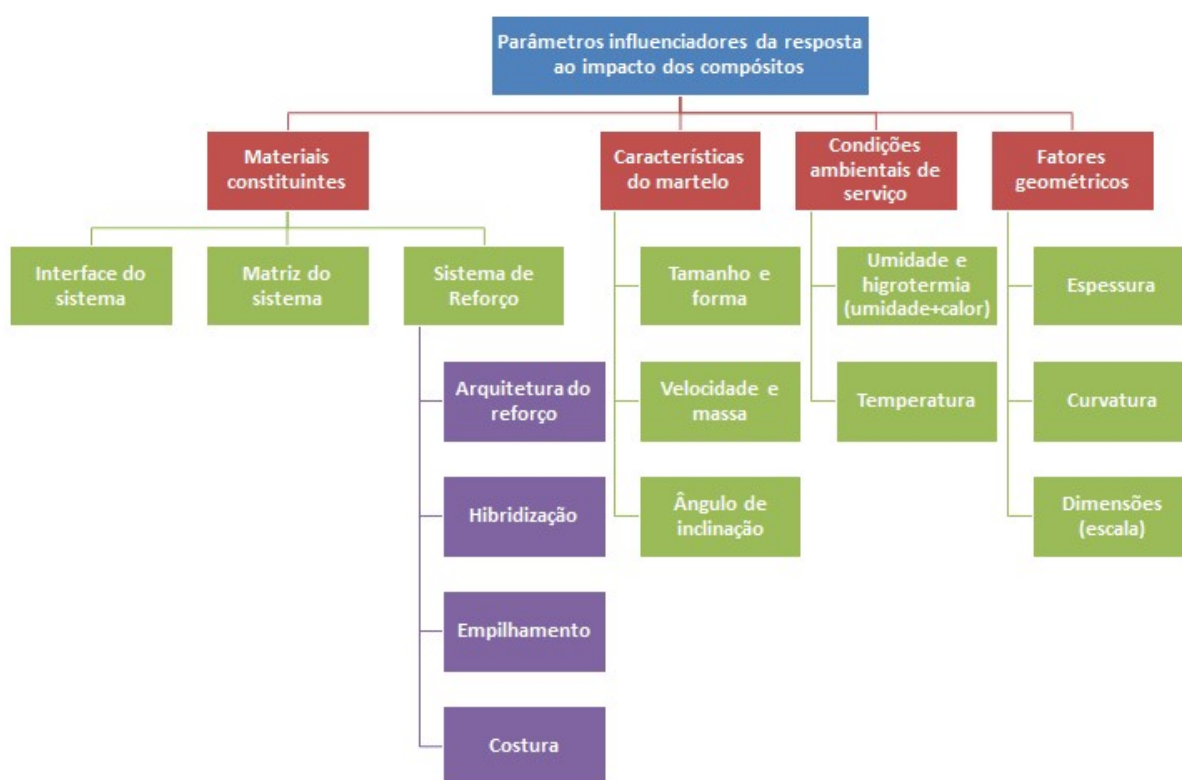


Figura 2.15. Fatores de influência à resposta do impacto nos materiais compósitos.

Apontaram também os tipos de impacto conforme a velocidade aplicada no procedimento, dos quais os mais pesquisados são o de baixa velocidade (0-11 m/s), cujo equipamento utilizado é o martelo de impacto e seu uso analisa impactos de baixa energia, e o de alta velocidade (>11 m/s, mas abaixo da velocidade do som), onde o equipamento utilizado é um dispositivo de disparo por ar comprimido e aplicado para o setor militar. Argumentaram também sobre os demais parâmetros influenciadores do dano pelo impacto, dos quais se observam três sistemas chave: a matriz, o reforço e a área de interface. Neste ponto,

observaram a influência dos sistemas da fibra na resposta ao impacto, a arquitetura das fibras, o processo de costura das fibras, o processo de hibridização e a sequência de empacotamento das fibras.

Neste quesito, abordaram o sistema de interface com a matriz e fizeram observações quanto ao tipo de matriz, dos quais apontaram a energia de ligação entre a matriz e o reforço como função do desempenho de resistência ao impacto. Observaram os fatores geométricos, como a espessura, os efeitos de dimensionamento e a curvatura da fibra, assim como as características do equipamento de impacto, como o formato, o tamanho, a massa, a velocidade, o ângulo de ação; avaliaram também as condições ambientais, destacando a umidade, o envelhecimento hidrotérmico e a temperatura.

Os autores concluíram que o estudo observou os parâmetros principais que afetam o comportamento estrutural dos compósitos poliméricos sob carga de impacto. Apontaram que as características mecânicas e químicas do material influenciam a forma no qual os compósitos se deformam e fraturam e que, conforme escolha cuidadosa da orientação ou arquitetura da fibra e o comportamento do material em cada camada, podem obter melhorias referentes às necessidades de carga enquanto reduz a quantidade de camadas.

Argumentaram também que os parâmetros geométricos afetam significativamente o comportamento de absorção do impacto e a exposição a diferentes condições ambientais podem resultar em consideráveis variações de expansão volumétrica que podem induzir a tensões localizadas e deformações de área nestes materiais. Destacaram que a energia de absorção depende diretamente da quantidade de camadas de reforço e do nível de delaminação da interface, influenciando diretamente o dano superficial dos compósitos e o uso de fibras de piaçava permite uma concentração de tensão nos materiais em função da difusividade da umidade e respectiva perda de propriedade quando aliada em função de temperaturas elevadas, conforme Figura 2.16 abaixo.

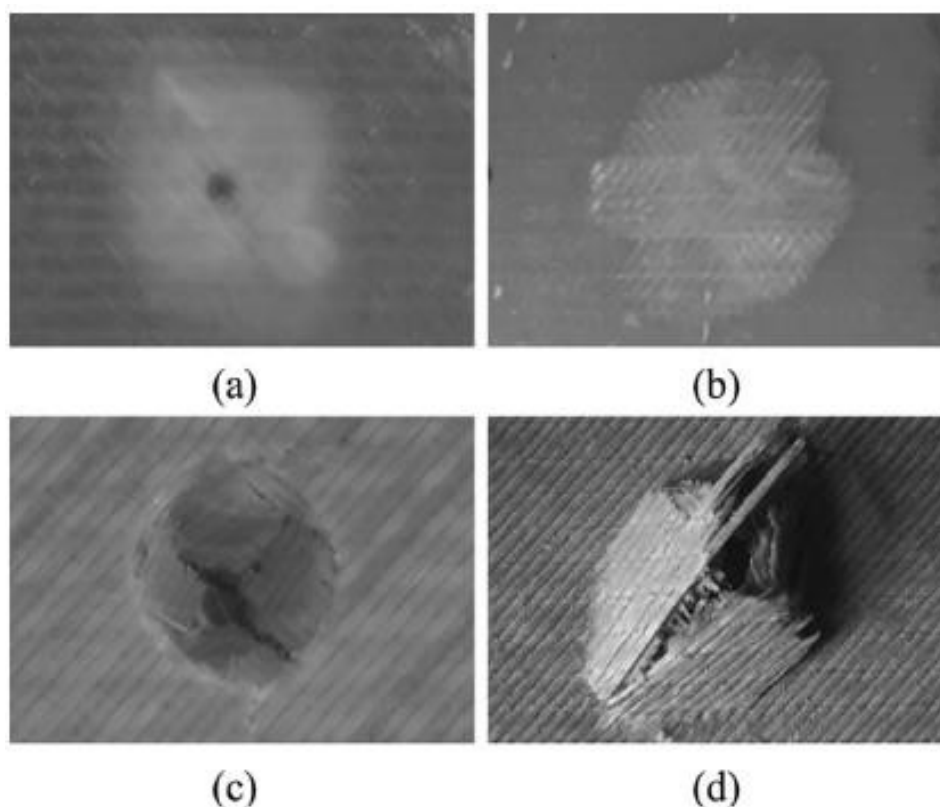


Figura 2.16. Fotografias de impacto de martelo de 5J em (a) amostra seca – vista frontal, (b) amostra seca – vista traseira, (c) envelhecido por 24 meses – vista frontal – e (d) envelhecido por 24 meses – vista traseira [56].

Tvergaard e Needleman [70] analisaram os efeitos da espessura nos ensaios de impacto Izod através da comparação dos campos de tensão e deformação conforme as diferentes geometrias observadas na prática, variando desde amostras com secção quadrada até dimensões com $\frac{1}{4}$ do valor da espessura padrão. Os autores destacaram o uso do ensaio de impacto Izod para plásticos, no qual a norma determina as dimensões, mas que permite a variação de largura, o que garante um elevado grau de atendimento das necessidades de caracterização dos materiais, em particular os compósitos poliméricos [58]. As amostras com pequena largura sofrem deformações sob condições próximas às tensões planas, enquanto as que possuem secções quadradas possuem maiores restrições na fluidez plástica e então maiores níveis de tensão. Apontaram também que a deformação plástica geralmente inicia com um pico de tensão e o nível deste então decai durante uma longa deformação até que a deformação em rede absorva elevadas quantidades de energia, assim como o estreitamento da rede essencialmente para a deformação plástica.

Os autores apontam os critérios observados no ensaio de impacto, como o problema de valor inicial/limítrofe, no qual se faz o uso de uma formulação lagrangiana coordenada

convexa, baseada no princípio dinâmico de trabalho virtual, conforme as equações 3 a 5 seguintes.

$$\int_V \tau^{ij} \delta E_{ij} dV = \int_S T^i \delta u_i dS - \int_V \rho \frac{\partial^2 u^i}{\partial t^2} \delta u_i dV \quad (3)$$

$$T^i = (\tau^{ij} + \tau^{kj} u_{,k}^i) v_j \quad (4)$$

$$E_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i} + u_{,i}^k u_{k,j}) \quad (5)$$

Onde τ^{ij} são os componentes contravariantes das tensões de Kirchhoff sob a rede coordenada cônica deformada ($\tau^{ij} = J \cdot \sigma^{ij}$), no qual σ^{ij} são os componentes contravariantes de Cauchy ou tensão verdadeira e J a taxa corrente para o volume de referência), v_j e u_j são os componentes covariantes da referência superficial normal e dos vetores de deslocamento, respectivamente, ρ é a densidade mássica, V e S são o volume e a superfície do objeto nas configurações de referência; e $(\)_{,i}$ denota a diferenciação covariante no sistema referencial, onde todos valores de campo são considerados funções das coordenadas cônicas, y^i , e o tempo t . Os autores também estudaram a relação constitutiva que explana o processo de impacto, no qual apontaram características relevantes, como a não consideração dos efeitos elásticos não-linear e a parte elástica da resposta é regida por uma relação linear hipoelástica, no qual a diferença entre as tensões de Cauchy e de Kirchhoff são ignoradas devido às pequenas deformações elásticas e deformações plásticas incompressíveis.

Os autores acima realizaram modelagens matemáticas que representavam qualitativamente a resposta de um polímero e analisaram-se os efeitos de tensão e compressão no impacto observado nas amostras estudadas para identificar a convergência das taxas. Concluíram os autores que a deformação inelástica ocorre em uma estreita zona inicial e que as oscilações cessam após a tensão entrar na zona elástica, deduzindo que as características da resposta ao impacto possui a mesma resposta para toda largura w . Contudo, para amostras mais espessas, há um pico de força que não é observado em amostras com espessuras pequenas.

2.6. Técnicas de caracterização dos materiais estudados

2.6.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Os raios-X gerados para o procedimento da difratometria (DRX) e consequente análise do material a se estudar implica primeiramente em compreender que os raios-X são um fenômeno que ocorre quando uma partícula de alta energia cinética é desacelerada em um curto espaço de tempo ou quando pela excitação dos átomos do alvo [71-73]. O elétron recebe

uma alta carga de energia e é disparado do tubo catódico, podendo ser um tubo de filamento, onde a fonte dos elétrons é um filamento quente, ou um tubo de gás, nos quais os elétrons são produzidos a partir da ionização de uma pequena quantidade de gás no tubo. Esta condição vem atender a teoria do movimento cinético, cujo entendimento clássico se apresenta como:

$$KE = e \quad \frac{1}{2}mv^2 \quad (6)$$

Onde “m” é a massa do elétron ($m = 9,11 \times 10^{-28}$ g) e “v” a velocidade logo antes do impacto. Desta forma, afirma-se que a maior parte da energia cinética do elétron, quando este acerta o alvo, se converte para calor, sendo que menos de 1% realmente se torna raios-X e a difração dos raios-X pelos cristais é muito menos eficiente que a produção, a intensidade dos feixes de raios-X difratados são bem baixos [71].

A técnica de difração de raios-X consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, consistindo em um feixe difratado. Em materiais nos quais os átomos estão arranjados no espaço de maneira periódica, os feixes difratam nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg. A captação do feixe difratado é feito por meio de um detector, que pode ser uma tela fluorescente, um filme fotográfico ou um dispositivo ionizante, estruturado de acordo com o arranjo geométrico denominado de geometria Bragg-Brentano, conforme Figura 2.17.

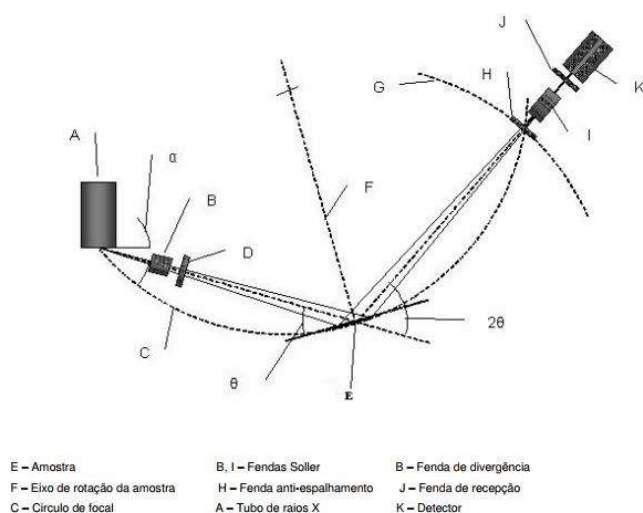


Figura 2.17. Esquematização da geometria Bragg-Brentano em um difratômetro [72].

Em um tubo de voltagem de 30 kV práticos, a velocidade do elétron é próxima a 1/3 da velocidade da luz. O elétron disparado colide com um átomo do material que se deseja analisar. Ao atingir o átomo do material, um elétron deste da camada K é liberado na forma

de fotoelétron, o que leva a uma vacância na camada, obrigando o sistema a inserir um elétron na camada K para ser preenchida e assim libera-se uma quantidade de energia na forma de um fóton de raios-X, o que leva a identificar o material analisado quando se observa a diferença de energia entre as duas camadas em que o elétron se movimentou devido à vacância da camada K [73,74].

Considera-se também que, ao analisar esta diferença de energia entre as camadas, é plausível deduzir que a energia irá gerar um comprimento de onda observado e que este comprimento de onda está inversamente proporcionalizado pela diferença de potencial entre os terminais, conforme Equação 7 da energia de um fóton seguinte.

$$E = hf \quad (7)$$

Onde “f” é a frequência e “h” a constante de Planck. Como a velocidade da onda se calcula por $v = \lambda f$, a frequência pode ser calculada como $f = v/\lambda$ e substituir na Equação da energia para ser encontrada uma nova Equação para o cálculo da energia a partir do comprimento de onda, conforme Equação 8.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (8)$$

Kittel destaca que para o estudo de cristais, os fótons gerados devem possuir energias no intervalo entre 10 e 50 keV e o alvo mais usado para a execução da difratometria é o cobre, que possui uma linha forte $\text{CuK}\alpha$ de 1,5418 Å no centro do intervalo [72]. No entanto, não é o único material a ser usado em tubos de raios-X. Outros elementos como o Molibdênio, Cromo, Tungstênio e Ferro também são materiais utilizáveis na produção de tubos de raios-X, produzindo estas faixas de comprimento de onda variáveis, conforme quadro 2.2 seguinte.

Quadro 2.2. Raios-X característicos dos materiais anódicos [73].

Anode Material	Atomic Number	$K\alpha$ (nm)	Critical Excitation Potential (keV)	Optimum Voltage (kV)
Cr	24	0.22291	5.99	40
Fe	26	0.1937	7.11	40
Cu	29	0.1542	8.98	45
Mo	42	0.0710	20.00	80

As radiações que são observadas ocorrem quando a voltagem de um tubo de raios-X é elevada acima de um valor crítico, característico do alvo metálico, com aproximação máxima da intensidade em certos comprimentos de onda, superposicionando no espectro contínuo, de forma que estes comprimentos estejam bastante estreitos e sejam característicos do alvo metálico usado, o que indica a existência de uma radiação característica do alvo, enquanto os demais comprimentos de onda são designados como radiação branca, oriundas do *bremsstrahlung* (radiação de frenamento, ou elétrons desacelerados por colisões com núcleos pesados) [71,73,75]. Destaca-se que normalmente se utilizam a camada K do átomo do material diretamente para o DRX, sendo somente as 3 mais fortes observadas na difração ($K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta_1$), no qual α_1 e α_2 estão muito próximas, de forma a serem resolvidas em linha única, com a relação $\alpha_1 = 2\alpha_2$ quanto à intensidade, enquanto α é 5 vezes mais intenso que β .

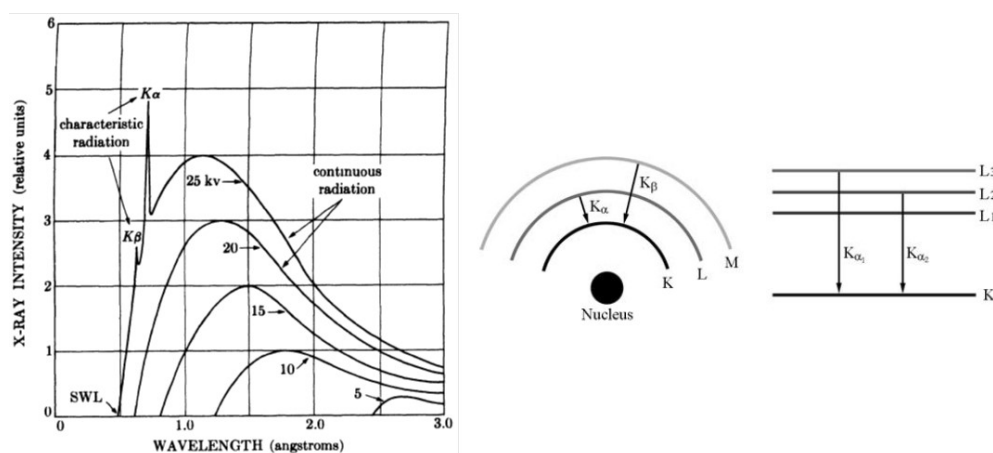


Figura 2.18. Espectro dos raios-X do molibdênio em função da voltagem aplicada (esq.) e ilustração esquemática da radiação característica de raios-X (dir.) [71,73].

Os raios-X, quando analisados a partir do alvo, consistem em uma mistura de diferentes comprimentos de onda, e a variação da intensidade depende da voltagem do tubo, como observado pela Figura acima. Neste quesito, a intensidade do comprimento de onda é igual a zero até uma intensidade limite chamado limite de onda curta (λ_{SWL}), que aumenta rapidamente a um máximo e então decai, sem um limite de corte para as ondas longas. Outro fator importante é em relação a voltagem do tubo, onde as intensidades dos comprimentos de onda aumentam, incluso os limites da onda curta e da posição do máximo da onda. A radiação representada por tais curvas é denominada *heterocromática*, *contínua* ou *branca*, onde tal tipo de radiação depende da fonte de geração.

Assim sendo, é plausível tecer a afirmação de que o espectro contínuo é devido à rápida desaceleração dos elétrons que se colidem com o alvo e a desaceleração emite uma

quantidade de energia, porém não na mesma direção tampouco na mesma intensidade, uma vez que alguns elétrons colidirão diretamente com o alvo, serão parados e haverá a liberação total de energia, assim como outros serão desviados pelos átomos do alvo e liberando partes da energia cinética até que toda a energia seja consumida, esclarecida pelo efeito Compton, que se vale de três fundamentos para representar o procedimento quântico da luz:

- Luz como uma partícula;
- Dinâmica relativística;
- Trigonometria.

Neste ponto, é possível considerar a quantidade de energia em função de uma colisão frontal com a absorção total da energia cinética, no qual gerarão as energias máximas e, conseqüentemente, os raios-X de menor comprimento de onda, conforme equações seguintes que informam o limite do comprimento de onda curta (Å) em função da voltagem aplicada V .

$$ev = hv_{max} \quad (9)$$

$$\lambda_{SWL} = \frac{c}{v_{max}} = \frac{hc}{ev} \quad (10)$$

$$\lambda_{SWL} = \frac{12400}{V} \quad (11)$$

Nesta condição, as afirmações apontam que, se um elétron não for completamente parado no impacto, mas seguir uma trajetória alternativa com redução parcial desta energia, então uma fração desta energia é emitida e a energia produzida pelo fóton possui energia inferior ao $h\nu_{max}$. Reescrevendo para o movimento ondulatório, o raio-X correspondente tem uma frequência inferior a ν_{max} e comprimento de onda superior a λ_{SWL} [71-73,76]. Ressalta-se que a energia total de raios-X emitida por segundo depende também do número atômico Z do material alvo e da corrente elétrica i do tubo, sendo a corrente uma medida do número de elétrons que atingem o alvo por segundo, conforme Equação 12.

$$I_{CS} = AiZV^m \quad (12)$$

Onde I_{CS} é a intensidade do espectro contínuo, “ A ” é uma constante proporcional e $\{m \in \mathbb{R} \mid m \geq 2\}$. Quando se deseja uma quantidade considerável de radiação branca, se faz necessário o uso de um metal pesado como o tungstênio ($Z = 74$) como alvo e a voltagem tão alta quanto possível. Os autores detalham que o material do alvo afeta a intensidade, mas não afeta a distribuição do comprimento de onda do espectro contínuo.

Outra informação relevante ao entendimento centra-se nos cristais e nas estruturas cristalinas, onde o formato geométrico da estrutura celular do material gera um padrão de leitura característico, que permite identificar através de picos originados pela diferença de energia entre as camadas eletrônicas, as estruturas cristalinas e consequentemente o material analisado.

Neste caso, o material possui características específicas tanto no seu fator de empacotamento atômico (FEA) quanto nas proporções dimensionais referentes ao cristal, onde dependendo dos parâmetros de rede quanto aos vetores (a , b , c) e quanto à angulação entre os vetores (α , β , γ), é possível definir os parâmetros de rede cristalina observáveis na natureza, geram-se sete parâmetros de rede, conforme Figura 2.19 abaixo [59,71].

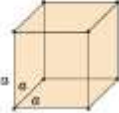
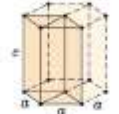
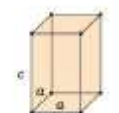
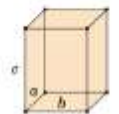
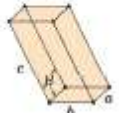
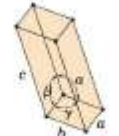
Sistema Cristalino	Relações Axiais	Ângulos entre os Eixos	Geometria da Célula Unitária
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico (Trigonal)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Figura 2.19. Parâmetros de rede dos cristais [59].

Como existem muitas estruturas cristalinas diferentes, existe a convivência de dividir estas estruturas em grupos, variando as configurações das células unitárias e/ou arranjos atômicos, com enfoque na geometria da célula unitária, observada na Figura 2.19, que tem o formato de um paralelepípedo independentemente das posições dos átomos nestas células. Desta forma, é possível determinar estruturas como CFC (Cúbica de Face Centrada), CCC (Cúbica de Corpo Centrado) e HC (Hexagonais Compactas), como é observado em praticamente todos os materiais disponíveis, não se limitando aos metais.

Outro ponto a ser analisado quanto às estruturas cristalinas envolvem as direções cristalográficas, no qual são definidas como uma linha entre dois pontos ou um vetor. E para tanto, é necessário considerar algumas etapas para se determinar os três índices direcionais:

- Um vetor com comprimento conveniente é posicionado de tal maneira que este passe através da origem do sistema de coordenadas. Isto implica que qualquer vetor pode ser transladado, desde que o paralelismo não seja afetado;
- Determinam-se os comprimentos das projeções do vetor sobre cada um dos três eixos, que são medidos em termos das dimensões a , b , c da célula unitária;
- Os números são multiplicados ou divididos por um fator comum, reduzindo-os aos menores valores inteiros;
- Os três índices, sem separação por vírgulas, são colocados entre colchetes, $[u \ v \ w]$, correspondendo às projeções reduzidas ao longo dos eixos x , y , z , respectivamente. Desta forma, é possível estabelecer identificar os planos cristalográficos que são analisados pelo DRX.

Esta forma de identificação com três índices são usados para as estruturas cristalinas cúbicas, enquanto as estruturas cristalinas hexagonais demandam um sistema com quatro índices, que advém de uma conversão do sistema de três índices, conforme conversão abaixo.

$$[u'v'w'] \rightarrow [u \ v \ t \ w] \quad (13)$$

Esta conversão é realizada com o emprego das seguintes fórmulas:

$$u = \frac{1}{3}(2u' - v') \quad (14)$$

$$v = \frac{1}{3}(2v' - u') \quad (15)$$

$$t = -(u + v) \quad (16)$$

$$w = w' \quad (17)$$

Em que os índices “linha” estão associados ao sistema com três índices e os índices sem “linha” estão associados ao novo sistema Miller-Bravais com quatro índices. Desta forma, as orientações dos planos em uma estrutura cristalina são representadas de maneira semelhante. E em todos os sistemas cristalinos, com a exceção do hexagonal, os planos cristalográficos são especificados por índices de Miller na forma (h k l), e quaisquer dois planos paralelos entre si possuirão índices idênticos e são equivalentes. O procedimento utilizado para indicar os valores h, k, l dos índices de Miller são especificados como a seguir:

- O plano passando através da origem que foi selecionada, ou outro plano paralelo que deva ser construído no interior da célula unitária através de uma translação apropriada, ou uma nova origem deve ser estabelecida no vértice da outra célula unitária;
- Assim sendo, o plano cristalográfico intercepta ou é paralelo a um dos três eixos, sendo o comprimento da interseção planar a cada eixo é determinado em termos dos parâmetros da rede a, b, c.
- Obtêm-se os valores inversos destes números. Um plano paralelo pode considerar que o índice é zero;
- Se necessário, os números mudam para os menores inteiros por fator comum;
- Os índices são colocados entre parênteses: (h k l);

Enquanto os sistemas cúbicos apresentam o fato exclusivo de que os planos e direções cristalográficos com índices iguais são perpendiculares entre si, enquanto nos demais sistemas cristalinos não há relações geométricas simples entre planos e direções. Quando analisados sobre o DRX, a leitura que será observada no difratograma é justamente a dos planos cristalográficos que são detectados.

Neste quesito, apontam-se as relações entre os tipos de simetria que são observados nas estruturas cristalinas das células unitárias, da geometria analisada pelo espaço recíproco que é visualizado pela representação gráfica com o uso dos índices de Miller, fornecendo as informações sobre as 14 redes de Bravais que existem na natureza [77]. E para tanto, utiliza-se a Lei de Bragg ($PO + OQ = n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$) e encontra-se o ângulo de Bragg, no qual este ângulo indicará uma leitura do pico do plano cristalográfico observado do material. Tal condição, identificando os picos cristalográficos em função dos ângulos de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), que atende a lei de Snell-Descartes (n_1

$\text{sen}\theta_i = n_2 \text{sen}\theta_r$) (Segunda Lei da Refração), permite gerar um difratograma que irá identificar o material analisado.

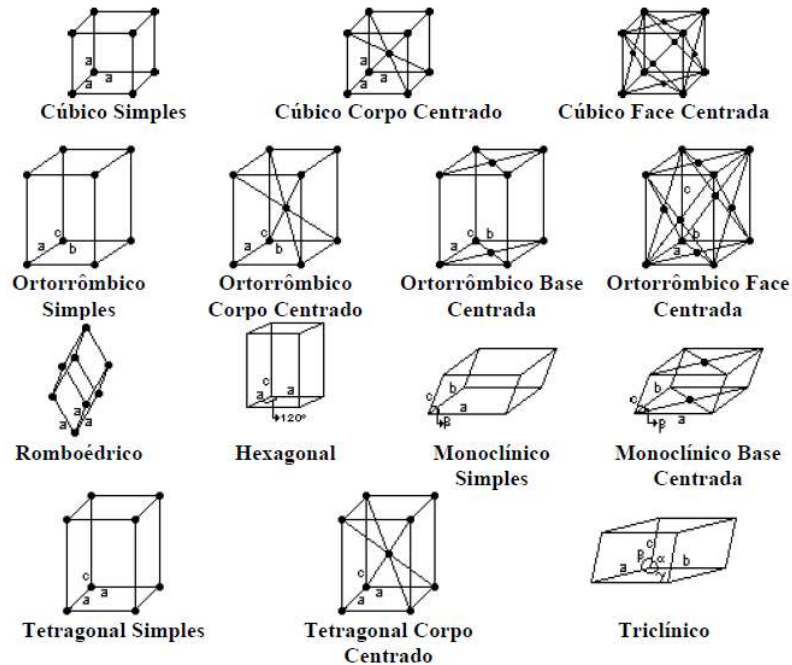


Figura 2.20. As 14 redes de Bravais [77].

Desta maneira, deixa-se claro que, para a lei de Bragg, que as direções para as quais ocorre difração (interferência construtiva) são determinadas pela geometria do reticulado e que os espaçamentos entre os planos ($h\ k\ l$) para as redes de Bravais estão em função dos parâmetros e ângulos dos cristais [77]. Aplicando a lei de Bragg para calcular a distância interplanar de uma estrutura cristalina (neste caso, uma quando $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), obter-se-á como Fórmula específica para a estrutura cúbica:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (18)$$

Onde h, k, l são as coordenadas planares do cristal e a, b, c são as medidas das dimensões do cristal. Para os demais cristais, demandam-se Fórmulas para cada sistema cristalino, como se segue:

$$\text{Tetragonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (19)$$

$$\text{Hexagonal: } \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (20)$$

$$\text{Romboédrico: } \frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2) \sin^2\alpha - (hk+kl+hl)(\cos^2\alpha - \sin^2\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)} \quad (21)$$

$$\text{Ortorrômico: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (22)$$

$$\text{Monoclínico: } \frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2h \cos^2 \beta}{ac} \right) \quad (23)$$

$$\text{Triclínico: } \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl) \quad (24)$$

onde, para os cristais triclinicos, V = volume da célula, $S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha$, $S_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta$, $S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma$, $S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$, $S_{23} = a^2bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$ e $S_{13} = ab^2c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$.

A vantagem inerente neste processo é de que a identificação dos materiais pela estrutura cristalina é facilitada, uma vez que cada cristal possui um padrão único de difração, e com isto uma atuação de uma análise química pode ser dispensada, já que este tipo de análise é considerado não destrutivo. Desta forma, a interação com as estruturas cristalinas de um compósito se dá diretamente pelo efeito da mudança da posição dos elétrons do material em função da camada que perde 1 elétron fruto do choque com o elétron advindo do tubo de emissão de raios-X. Este gerará um comprimento de onda que será registrado por um alvo metálico e cujo tubo emissor estará posicionado em um ângulo de incidência em que se produzirá um ângulo de Bragg 2θ que fornecerá informações dos picos cristalográficos dos componentes do material.

Para a leitura compreensível e identificação correta dos elementos difratados, existe a necessidade de se ajustar um difratograma a um padrão difratométrico que permita extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. Desta forma, entender os picos individuais, dos quais características como altura, posição, largura da banda, forma e área são dependentes do tipo de átomos e da posição destes. De acordo com Rietveld [78], é necessário adaptar um modelo estrutural que considere parâmetros como estrutura cristalina (*coordenadas da posição dos átomos, deslocamentos atômicos, densidade ocupacional, dimensões das células unitárias e ângulos entre os vetores, tensões e deformações, textura, tamanho dos cristalitos, discordâncias e defeitos planares*), perfil das reflexões (*larguras das reflexões e forma do pico*), globais (*função da radiação de fundo, correção que inclui o zero da escala 2θ , deslocamento da amostra e absorção*) e intensidade (*fator de escala para ajuste de altura das reflexões do padrão difratométrico ao difratograma*).

Os picos são gerados em função da concentração de um dos materiais, que se torna mais intenso à medida que o percentual do elemento aumenta em detrimento dos demais

componentes, seja por questão de tratamentos superficiais, ataques químicos, tempo de cura, temperatura de processamento e outros fatores relevantes que venham a propiciar mudanças nas concentrações e distribuição dos elementos dentro do material analisado. Os picos podem ser obtidos do cálculo de intensidade relativa do difratômetro por [71,73,77]:

$$I = |F|^2 p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos} e^{-2M} \quad (25)$$

Neste contexto, o padrão difratométrico é construído adequado à fase que se pretende estudar, comparando com o difratograma observado. A diferença entre os dois é minimizada variando os parâmetros no modelo estabelecido baseado no método dos mínimos quadrados, chamado de refinamento estrutural, sendo o modelo de Rietveld um modelo iterativo. Desta forma, o método pode usar ajustes empíricos a partir da forma do pico (*Gauss, Lorentz, Voigt, Pseudo-Voigt, Pearson VII*) ou a partir de características experimentais (*comprimento e largura das fendas de incidência e divergência, da fonte, da fenda do detector, das fendas Soller e os raios primário e secundário do goniômetro*).

2.6.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Esta análise caracteriza-se por identificar as ligações químicas através das frequências características que representam a estrutura, o ângulo de contato e o comprimento da mesma. Conforme a literatura [79-82], as moléculas, individualmente, possuem a capacidade de interagirem com a radiação incidente pela absorção de radiação em comprimentos de onda específicos. Descrevem a vantagem do FTIR em registrar a energia de absorção de uma amostra em um intervalo de frequências, no qual os picos de absorção individuais podem ser identificados e assimilados a ligações químicas individuais, de forma que se identifiquem componentes individuais tanto qualitativamente quanto quantitativamente em sistemas complexos.

Khattab *et al* [79] estudaram as propriedades do PAE para averiguarem a viabilidade técnica de uso deste resíduo na forma de coproduto cerâmico. Para tanto, os autores aplicaram diversas técnicas de caracterização, dos quais foram utilizados o FRX, DRX, MEV-EDS, MET, VSM e o FTIR. Destacaram os autores que as amostras coletadas de PAE foram submetidas a tratamentos térmicos sob diferentes temperaturas de sinterização. Observaram os autores que as amostras analisadas possuem morfologia esferoidal e que a composição química das amostras possuíam concentrações consideráveis de Fe_xO_y (41,3 – 56,4%) e ZnO

(9,6 – 15,0%). Destaque para concentrações de CaO, MgO e SiO₂. Quanto à análise no FTIR, todo o espectro apresenta uma larga banda no intervalo de 3460 cm⁻¹ devido ao estiramento do hidrogênio nas ligações O-H oriundos de água na interface.

As ligações O-H dos grupos hidroxilas da laurionita (Pb(OH)Cl), hidrocerussita (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) e hidrozinquita (Zn₅(OH)₆(CO₃)₂) não estavam claramente identificadas no espectro e podem estar ocultos por detrás de ligações mais fortes. Apontaram também que as bandas perto de 1440 e 1040 cm⁻¹ estão associadas a vibrações de carbonatos (CO₃⁻²) da hidrocerussita e hidrozinquita. Observaram também que estas duas bandas desaparecem quando a amostra foi sinterizada a 1000 °C. As bandas estreitas na região entre 1100–932 cm⁻¹ estão associadas às vibrações Si-O e as bandas localizadas em 574, 465 e 433 cm⁻¹ são relacionadas a vibrações de óxidos simples e espinélios (AB₂O₄).

Afirmaram, no final da análise, que conforme a temperatura aumenta de 200 a 1000 °C, todo carbonato (CO₃⁻²), cloreto (Cl⁻), hidróxido (OH⁻) e até mesmo matéria orgânica têm as concentrações reduzidas, indicando a decomposição e/ou evaporação dos íons no pó. E que, devido à complexidade da composição do pó, algumas bandas desconhecidas não puderam ser identificadas.

Swann e Patwardhan [81] realizaram estudo para analisarem a pureza da sílica biogênica direcionadas por análises geoquímicas para uso em pesquisas paleoambientais através do FTIR. Os autores apontam que as análises geoquímicas permitem analisar o ciclo global do silício assim como as mudanças ambientais em altas latitudes, cujas regiões onde os carbonatos não são preservados na forma de sedimentos. Para tanto, os autores destacam o uso do FTIR como forma de averiguarem não somente a estrutura química da sílica biogênica, mas também da maturação da sílica com o aumento da proporção das ligações Q4 para Q3 e a dissolução em diátomos.

Os autores realizaram análise prévia por FRX para identificar o percentual de contaminações a título de comparação com o uso do FTIR. Pastilharam a amostra com KBr e a coleta de dados foi feita em um intervalo espectral de 4000-380 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹. Os resultados obtidos apontaram que as análises de FTIR de diferentes alíquotas de uma amostra simples produzem espectro idêntico e que variações aconteceram em amostras com alta concentração de contaminantes. Identificaram também que os picos individuais variam significativamente, onde as amostras sem contaminantes apontaram para um comprimento de 1100 cm⁻¹ e centralizados sobre o espectro principal dos picos dos contaminantes.

Concluíram os autores que o FTIR é eficaz em caracterizar em momentos que requeiram uma avaliação rápida de rotina da pureza da amostra, em especial quando a

quantidade de material para análise é insuficiente para se realizar análises geoquímicas. Determinaram também que, havendo as devidas aproximações, o problema de homogeneização da amostra pode ser solucionado realizando análise de diferentes partes da mesma amostra. Apontam a necessidade de realizarem estudos mais profundos acerca do uso do FTIR em amostras com alto nível de erros residuais em amostras contaminadas detectadas pela medição com o FTIR.

Cecen *et al* [83] estudaram através do FTIR e do MEV a interação entre a matriz e os reforços, apontando quimicamente e morfologicamente os níveis de interação fibra/matriz as possibilidades de aplicação dos compósitos desenvolvidos. Destacaram os autores que a boa adesão é alcançada quase exclusivamente pelo tratamento superficial através de ligações covalentes da matriz com a fibra. E, para tanto, técnicas de processamento são aplicadas para garantir uma boa interface, onde destacam a moldagem por transferência de resina a vácuo (VARTM, em inglês). Foram produzidas, para a realização do artigo, amostras de compósitos foram produzidas com matrizes de resina poliéster e resina epóxi reforçadas por fibras de vidro e de carbono em concentrações distintas para análises em FTIR, MEV, ensaio de tração e flexão em 3 pontos. Os resultados obtidos pelos autores apontaram para a formação de ligações entre as fibras e as matrizes, observando que as bandas foram deslocadas devido à presença dos reforços na matriz epoxídica e a formação de bandas nos compósitos reforçados com fibra de carbono, indicando reatividade da matriz com o reforço. Concluíram os autores que existe uma interação mais forte entre a resina epoxídica e a fibra de carbono do que com a fibra de vidro, em contradição às interações da resina poliéster com as fibras.

2.6.3. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A análise térmica diferencial – DTA – é uma ferramenta de grande aplicabilidade na investigação da matéria. Através deste método, as diferentes transformações de fase e reações podem ser determinadas [84-86]. Destaca-se que o princípio da técnica é bastante similar ao da análise termogravimétrica, com a diferença na qual é realizada uma medição da diferença de temperatura entre a amostra e o referencial sob uma taxa de aquecimento constante. Deste modo, o *plot* da diferença de temperatura – termograma – revela as reações exotérmicas e endotérmicas que podem ocorrer na amostra. A aplicabilidade da técnica é vasta e permite mensurar o comportamento da cinética de degradação térmica dos materiais, por exemplo.

O DTA fornece informações sobre ponto de fusão, cristalização, reações químicas e transições de fases polimórficas, de maneira que, em muitas ocasiões, é recomendada para temperaturas elevadas – acima de 1000 °C – e que normalmente o TGA não é capaz de

trabalhar. Destaca-se que o DTA, em função do projeto do equipamento, calibração do instrumento, taxa de aquecimento e preparação da amostra, os resultados podem ser afetados. Assim, a taxa de aquecimento recomendada está entre 10 e 20 °C/minuto, no qual as amostras devem ter uma massa média entre 50 e 100 mg e o tamanho de grão dos mesmos deve ser igual ou menor que 100 MESH. Aponta-se que os resultados expostos de um material polimérico cristalino ou semicristalino irá exibir um pico endotérmico e o pico de temperatura é correspondente ao ponto de amolecimento, para o caso de um polímero.

A área sobre o pico é proporcional à fração cristalina da amostra, de forma que blendas poliméricas e materiais compósitos podem ser caracterizados, uma vez que os pontos de amolecimento/mudança de fase dos componentes não são afetados, na maioria dos casos, por estarem misturados. Uma configuração típica de experimento envolvendo o DTA pode ser observado na figura 2.21, onde dois pequenos cadinhos, feitos preferencialmente de platina, são posicionados dentro de um bloco cerâmico, com a função de absorvedor de calor.

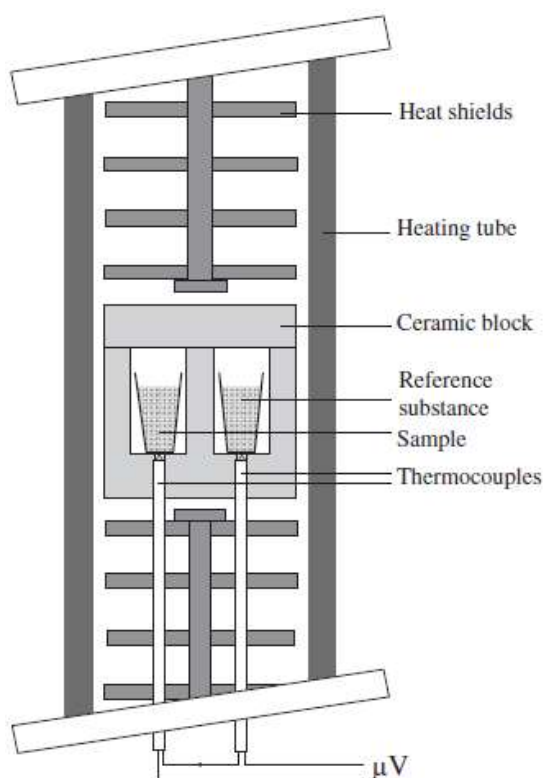


Figura 2.21. Configuração experimental para o DTA [86].

A quantidade de amostra a ser analisada varia entre 0,05 e 0,5 g, cuja medição do intervalo de temperatura implica na substância referência não passar por transformação de

fase ou reação com a atmosfera na qual está submetida. A recomendação mais comum para a amostra referência é o pó de alumina purificado e seco.

Zhao [85] apontou que o DTA é uma técnica que permite analisar, a partir de um amplo espectro de temperatura entre a temperatura ambiente e, em alguns sistemas, chegar a 2400 °C e pode também ser analisado simultaneamente com o TGA. Destacou também, por utilizar uma taxa de aquecimento relativamente baixa – em torno de 10 °C por minuto, as amostras ficam mais próximas do ponto de equilíbrio, o que permite uma melhor análise no estudo dos equilíbrios de fases, mas que podem resultar em picos menos intensos e dificultar a interpretação da informação. Contudo, taxas de aquecimento mais elevadas permitem obter picos mais estreitos e com maior intensidade, porém o pico de temperatura pode não representar a temperatura de transição da fase de equilíbrio, recomendando para tal seguir normas ASTM E473 – terminologia padrão para análises térmicas, ASTM E1142 – terminologia referente às propriedades termofísicas, ASTM E967 – calibração de temperatura do DTA e ASTM E794 – método padronizado para temperaturas de fusão e cristalização por análise térmica.

Outro ponto significativo está nos materiais utilizados como recipientes, no qual a contaminação da amostra deve ser minimizado, sendo recomendado o uso de platina quando se analisam materiais cerâmicos. Klančnik, Medved e Mrvar [87] realizaram um *review* acadêmico sobre os métodos de análise de calorimetria diferencial por varredura – DSC – e o DTA, apontando as principais características de cada uma das técnicas estudadas, variando as metodologias de execução do ensaio. Destacaram no artigo que o DTA detecta através de fluxos endotérmicos ou exotérmicos os processos que ocorrem no material durante a variação de temperatura, além de ser uma ferramenta de apoio para analisar resultados de DRX, FRX e microscopias. Soma-se a estas informações o seu uso em medições de entalpia, aliando simultaneamente dados das mudanças na massa das amostras. Pelo fato do DTA permitir a mensuração da perda de massa, é também considerada útil em materiais com decomposição intensa. Para o cálculo da entalpia, fez-se o uso da Equação 26.

$$\frac{dH}{dt} = K_1 K_2 \frac{DTA_1 - DT_2}{m_s,1 - m_s,2} \quad (26)$$

Onde K_1 é determinado pela transferência de calor do forno para a amostra, que depende do coeficiente de transferência de calor α_s ; K_2 é o parâmetro relativo do aparelho; DTA_x é a área entre duas curvas de DTA; m_s é a massa da amostra inerte e dH/dt é a capacidade calorífica específica da amostra. Concluíram os autores que a sensibilidade dos

equipamentos utilizados para as duas caracterizações é o objetivo maior para ter um bom ensaio, considerando o tipo da amostra, do material e da preparação, assim como os dispositivos mecânicos existentes nos equipamentos para estabelecer níveis de confiabilidade apropriadas, atendendo as normas estabelecidas.

2.6.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura usa de quase todos os sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons e o espécime, provendo uma grande quantidade efetiva de informações sobre os materiais. No MEV, um feixe de elétrons de 5-50 KeV varre a superfície do espécime. São produzidos raios-X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários que são detectados e analisados por diferentes técnicas. Podem ser obtidos aumentos de até 100.000X com resoluções da ordem de 20 nm [90].

O MEV funciona com os mesmos princípios do microscópio ótico, exceto que utiliza elétrons ao invés de luz para produzir uma imagem e lentes magnéticas ao invés de lentes de vidro para focalizar o feixe. O MEV trabalha em vácuo e seu poder de resolução é em escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) em geral, com efeitos destrutivos para a amostra (Figura 2.22). Em compensação, o MEV não é capaz de dar uma boa informação quanto às dimensões volumétricas do material.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento de tungstênio, por efeito termiônico, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo entre 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra [88-90].

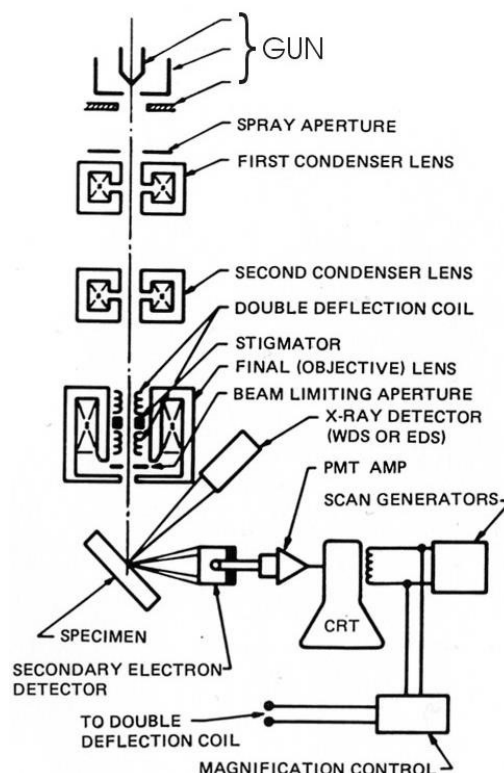


Figura 2.22. Esquematização de um Microscópio Eletrônico de Varredura [88].

Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva, sendo que a objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos mesmos atingirem a amostra analisada.

Os feixes resultantes da interação com a amostra, combinados através da lente objetiva vão trazer informação interna do material analisado como morfologia, estrutura cristalina, defeitos etc. Além disto, usando detectores especiais, os sinais gerados pela interação do feixe com a amostra podem ser coletados, por exemplo, para se obter informação composicional. Os sinais gerados quando um feixe incidente de alta energia interage com a amostra.

Os elétrons retroespalhados (BSE – Backscattered Electrons) são elétrons do feixe primário que, após choques aproximadamente elásticos (interações com mudança de direção sem perda acentuada de energia) com o núcleo dos átomos da amostra, escaparam do material. Estes elétrons de alta energia (por convenção 50 eV até a voltagem de aceleração do feixe primário) resultam em um elevado volume específico de interação e em uma imagem

com menor resolução que a originada pelo SE. O contraste nas imagens obtidas por BSE decorre das diferenças de número atômico dos elementos que compõem a amostra: números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes na amostra. Desta forma, a imagem virtual resultando dá ideia da heterogeneidade da composição da amostra, conforme Figura 2.23 seguinte.

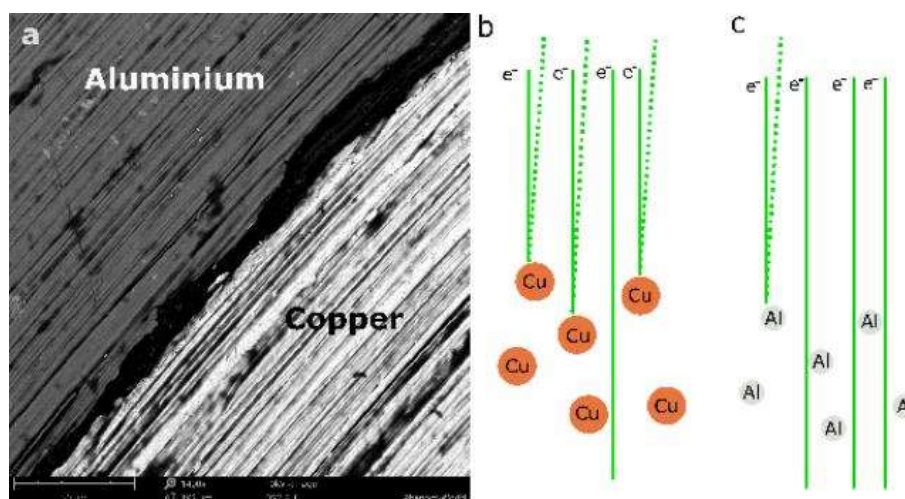


Figura 2.23. a) Imagem do MEV de uma amostra Al/Cu por BSE; b), c) Ilustrações simplificadas da interação entre o feixe de elétrons com o alumínio e o cobre. Átomos de cobre (maior Z) ricocheteiam mais elétrons de volta para o detector do que os átomos leves do alumínio e desta forma apresentam mais brilho na imagem do MEV.

2.7. Ensaios Mecânicos

2.7.1. ENSAIO DE FLEXÃO

A resistência à flexão é caracterizada ao definir que um corpo tem a capacidade de absorver a energia aplicada, se deformar e retornar ao estado original [91,92]. Tal característica é importante nos corpos que são projetados para colisões repetitivas e/ou submissão constante de carga em vigas engastadas. Para a aplicação industrial é extremamente necessário seu conhecimento, onde devido às cargas aplicadas, as vigas desenvolvem forças cortantes [93-95]. O comportamento de qualquer barra deformável, quando sujeita a momento fletor, faz com que uma face da amostra sofra tração e a outra, consequentemente, sofra compressão. Descrevendo a propriedade, ao impor um carregamento aplicado no centro de uma viga bi-apoiada caracteriza uma resistência δ à flexão do corpo, onde este é considerado estático, uma vez que provoca deslocamentos verticais ao longo da viga [94], conforme Equação 27.

$$\delta = \frac{PL^3}{48EI} \quad (27)$$

Onde P é a carga máxima aplicada [N], L é o comprimento útil do corpo de prova analisado [mm], E é o módulo de elasticidade do material [N/mm²] e I o momento de inércia [mm⁴], que se calcula:

$$I_z = \frac{bh^3}{12} \quad (28)$$

Onde b é a largura do CP; h é a espessura da amostra e I_z é o momento de inércia em relação à linha neutra do corpo de prova. O material compósito, quando submetido à flexão em três pontos, tem a carga apoiada no centro distribuído ao longo do comprimento efetivo, no qual se considera as dimensões efetivas de aplicação da carga, quando do corpo-de-prova está biapoiado em roletes, de forma que o resultado final fornecerá a tensão de ruptura do material σ_{rup} .

$$\sigma_{rup} = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (29)$$

Determinando a Equação diferencial da linha elástica, que é igual a:

$$\frac{d^2v}{dx^2} = -\frac{M}{EI_z} \quad (30)$$

Onde M é o momento fletor, E é o módulo de Young do material e v é a deflexão linear da barra durante a aplicação da carga. Resolvendo por dupla integração e calculando $v(x)$ para $x = (l/2)$:

$$v\left(\frac{l}{2}\right) = \frac{PL^3}{48EI_z} \quad (31)$$

A partir desta Equação, considerando uma pré-carga de 20% da força de ruptura e cargas com deflexões de até 50% da força de ruptura, é possível então determinar o módulo de elasticidade do material.

$$E = \frac{L^3}{4bh^3} \left(\frac{\Delta P}{\Delta v} \right) \quad (32)$$

Tratando da flexão dos compósitos, a grande maioria das fibras tende a apresentar uma fratura frágil, sem qualquer deformação elastoplástica prévia, geralmente visível nas fibras sintéticas como a fibra de carbono, fibra de vidro e fibras cerâmicas [1]. Quando os

compósitos de matriz polimérica (PMCs) são submetidos a certo tratamento térmico, ocorrem modificações dos tamanhos e perfeições dos cristalitos, assim como na estrutura esferulita. Desta forma, para materiais que não sejam estirados e submetidos a tratamento térmico com tempo constante, o aumento da temperatura de recozimento gera: (1) um aumento do módulo de tração, (2) aumento do limite de escoamento e (3) redução da ductilidade [59].

Canevarolo Jr. [96] apontou que as fraturas dúcteis são trabalhadas com materiais cuja tensão sofrida gera o escoamento (*yield point*) da amostra, caracterizando um empescoamento e a deformação plástica da mesma. Callister e Rethwisch [59] afirmaram que as fraturas frágeis são observadas quando ocorre uma redução na temperatura, um aumento na taxa de deformação, a presença de um entalhe afiado, uma maior espessura da amostra e qualquer modificação na estrutura do polímero que aumente a temperatura de transição vítrea. Destaca-se também a questão da fibrilação (*crazing*), onde microvazios aparecem na estrutura quando submetido a deformação, gerando fibrilas interligadas.

O método para ensaiar as propriedades de flexão de materiais reforçados ou não, incluindo compósitos de alto módulo e os isolantes elétricos, está na forma de barras retangulares moldadas diretamente ou cortadas de placas, como mostra a figura 2.24. Tal método está geralmente aplicado tanto para materiais rígidos como semirrígidos [97]. No entanto, é importante ressaltar que a resistência à flexão não pode ser determinada em materiais cuja deformação ultrapasse o limite de 5,0%. Dois procedimentos são descritos para o ensaio em três pontos:

- Procedimento A: projetado para materiais que possuem baixa deflexão;
- Procedimento B: projetado para materiais que possuem alta taxa de deflexão durante os ensaios.

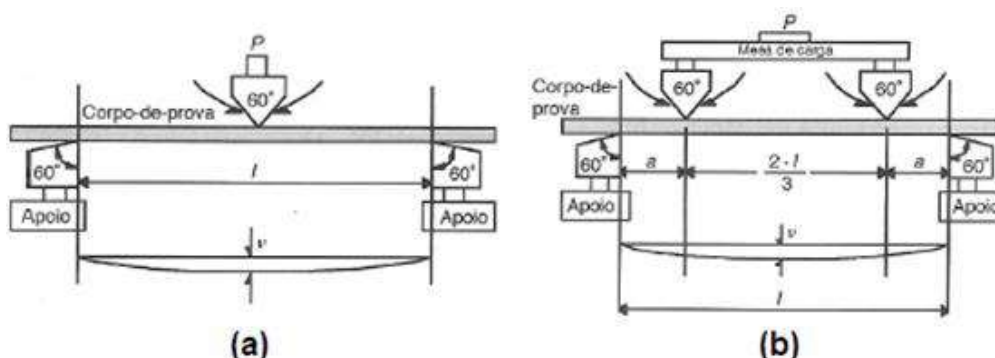


Figura 2.24. (a) ensaio de três pontos e (b) ensaio de quatro pontos [95].

As propriedades de flexão variam conforme a profundidade da amostra, temperatura, condições atmosféricas e na diferença dos níveis de deformação especificados nos

procedimentos A e B. Geralmente, o procedimento A é utilizado para determinar propriedades cognatas, particularmente o módulo de flexão. O procedimento B pode ser usado na medição da resistência a flexão somente. As informações do módulo tangente pelo procedimento A tende a exibir menores desvios quando comparados aos obtidos pelo procedimento B. De certa forma, materiais que não falham ao atingir a deformação máxima permitida no ensaio de três pontos são submetidos ao ensaio de quatro pontos [92,95], que não concentra a carga em um ponto, mas a distribui ao longo de uma área no qual permite identificar com maior facilidade os pontos que estão localizados as discordâncias e vazios do corpo de prova.

2.7.2. ENSAIO DE COMPRESSÃO

Uma propriedade pouco analisada nos compósitos é a resistência à compressão, no qual a força compressiva axial dos compósitos é controlada pelos modos de esmagamento das fibras. A compressão é um esforço uniaxial, que tende a provocar um encurtamento do corpo submetido a este esforço [98,99], onde até a tensão de escoamento, os materiais se comportam elasticamente. Desta forma, é possível determinar que as relações válidas para a tração sejam para a compressão, onde à medida que um corpo é achatado, este oferece maior resistência. Tal propriedade permite avaliar o comportamento mecânico de materiais como o concreto, madeira, compósitos e materiais de baixa ductibilidade.

Materiais dúcteis possuem comportamento elástico de dilatação sob carregamento, enquanto os materiais frágeis não possuem capacidade de deformar quando submetidos à tensão, sofrendo fratura quando atingem o limite de compressão, trincando nas regiões com vazios e discordâncias na estrutura. Nesta perspectiva, as amostras submetidas a este tipo de esforço também estão submetidas à lei de Hooke, o que implica na determinação da tensão de compressão, variação da deformação axial e consequentemente, o módulo de elasticidade, conforme desenvolvimento da fórmula abaixo.

$$A = \frac{\pi d^2}{4} \quad (33)$$

Onde A é a área da seção da base do corpo de prova e d é o diâmetro desta seção. Determinando a área da seção, calcular-se-á a tensão de compressão σ e a deformação ε .

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{F}{A} \\ \varepsilon &= L_0 - L_f \end{aligned} \quad (34)$$

Onde L_0 é o comprimento inicial e L_f é o comprimento final do CP. Por fim, determina-se o módulo de elasticidade E .

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (35)$$

Uma vez que o CP, quando submetido ao esforço de compressão, chega na zona plástica, sofre o efeito do esmagamento. O esmagamento ocorre quando um bastão, sob compressão se torna instável aos movimentos laterais da região central do CP, no qual a amostra absorve o máximo de carga possível antes de liberá-la para o meio na forma de trincas ou explosões [66,100].

A partir deste procedimento, é possível analisar que os corpos usados em análises e ensaios devem ser homogêneos para que os resultados obtidos sejam os mais próximos do ideal. Uma importante propriedade dos compósitos quando submetidos a esforços de compressão é observada: o esmagamento de Euler σ_b , que avalia a influência do módulo de elasticidade de acordo com a relação entre a área de contato do CP e o comprimento do mesmo, conforme Equação 36 [1].

$$\sigma_b = \frac{\pi^2 E}{16} \left(\frac{d}{L} \right)^2 \quad (36)$$

Onde E é o módulo de elasticidade, d o diâmetro e L o comprimento do corpo. O esmagamento é favorecido quando o bastão possui uma razão (L/d) inferior a 2. No entanto, o comportamento das fibras no compósito é mais difícil de ser previsto, uma vez que parte da estabilidade lateral é provida diretamente pela matriz polimérica, mesmo quando há uma baixa rigidez da estrutura [59].

Compósitos poliméricos, por possuírem uma zona elástica relativamente grande, possuem características dúcteis bastante visíveis, o que limita as margens de relação entre o diâmetro e o comprimento do CP. Contudo, é importante ressaltar as limitações de se avaliar a propriedade da compressão, uma vez que ao ensaiar, outras forças estão sendo acionadas. As principais dificuldades ao aferir esta propriedade são quanto ao atrito entre as áreas de contato e à deformação lateral do CP dúctil, no qual o esforço de compressão, quando a amostra possui comprimento muito superior ao diâmetro, é derivado em um esforço de flexo-compressão.

O método aplicado envolve a determinação da propriedade mecânica referente aos plásticos termorrígidos reforçados e não reforçados, incluindo compósitos de alto módulo, carregados sob compressão em níveis uniformemente baixo de deformação e carregamento

aplicação repentina de um dano induzido em um determinado material e os fatores que levam a uma fratura repentina [94,101,102]. A maior dificuldade atualmente é evidenciada não somente pela baixa quantidade de pesquisas na área, como também pelo fato dos compósitos se deformarem quase estaticamente, uma vez que o fenômeno é tipicamente dinâmico [103], no qual se desenvolvem grandes forças entre os corpos em um período muito curto de tempo, provocando um defeito localizado, modificando a quantidade de movimento [94], conforme fórmula da força de impacto abaixo.

$$p = mv \quad (37)$$

Onde p é a quantidade de movimento, m é a massa da estrutura e v é a velocidade da estrutura. Tal modificação da quantidade de movimento pode determinar o grau de plasticidade do material e , que varia de 0 a 1. A partir da Equação 38, é concebível entender a perda de energia provocada pela submissão de um revestimento de superfície para a construção civil, como placas e pisos. Mesmo com a devida importância que é se estudar a resistência ao impacto dos materiais, pouco é compreendido devido em parte esta propriedade não ser muito bem definida. O impacto pode ser caracterizado de acordo com a velocidade, o tipo de dano ocorrido ou percentual de deformação [97,102,104-106].

Neste ponto, o processo de absorção e dissipação de energia dos materiais compósitos através do impacto é influenciado diretamente pela área de contato do CP. Desta forma, é possível equacionar as energias envolvidas a partir da Equação do movimento.

$$m\ddot{u} + (k_1 + k_2)u = k_1 v_t \quad (38)$$

Onde m é a massa, u é o deslocamento da massa, k é a rigidez de contato e v a velocidade do martelo. As condições iniciais se seguem:

$$u = \dot{u} = 0, \text{ quando } t = 0 \quad (39)$$

Resultando na seguinte definição:

$$u = \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) v_t \left(t - \frac{\sin \omega t}{\omega} \right) \quad (40)$$

Onde ω é a velocidade angular e obtida por:

$$\omega = \sqrt{\frac{k_1 + k_2}{m}} \quad (41)$$

A partir disto, a força de contato P_1 entre o martelo e o CP resulta em:

$$P_1 = k_1(v_t - u) = \left(\frac{\alpha}{\alpha+1}\right) k_2 \frac{v_t}{\omega} (x + \alpha \sin x) \quad (42)$$

No qual α é o ângulo de elevação do martelo após o contato com o CP, sendo esta a razão entre a rigidez de contato entre o martelo e o CP, do qual podemos extrair:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} \quad (43)$$

$$x = \omega t \quad (44)$$

Assim, a força aplicada no corpo de prova será definida por:

$$P_2 = k_2 u = \left(\frac{\alpha}{\alpha+1}\right) k_2 \frac{v_t}{\omega} (x - \sin x) \quad (45)$$

E a energia perdida U_1 pelo pêndulo no momento do impacto no corpo de prova:

$$U_1 = \left(\frac{\alpha}{\alpha+1}\right) k_2 \left(\frac{v_t}{\omega}\right)^2 \left[\frac{x^2}{2} - \alpha(\cos x - 1)\right] \quad (46)$$

Desta forma, a energia U_2 obtida pelo corpo de prova, isto é, a energia transferida efetiva do pêndulo, tem valor igual a:

$$U_2 = \left(\frac{\alpha}{\alpha+1}\right) k_2 \left(\frac{v_t}{\omega}\right)^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{\alpha+1}\right) (x - \sin x)^2\right] \quad (47)$$

Segundo a norma ASTM D256-10 [61], o ensaio serve para “determinar a resistência dos plásticos para pêndulos do tipo martelo padronizados acoplados em equipamentos ‘padronizados’, cujo um único balanço do pêndulo possa quebrar CPs padrões”. Pelo esquema exposto na figura 2.26, os CPs requerem um entalhe de forma que aumente a probabilidade de fratura frágil ao invés de dúctil. Este tipo de ensaio é regido por uma série de outras normas complementares ao procedimento.

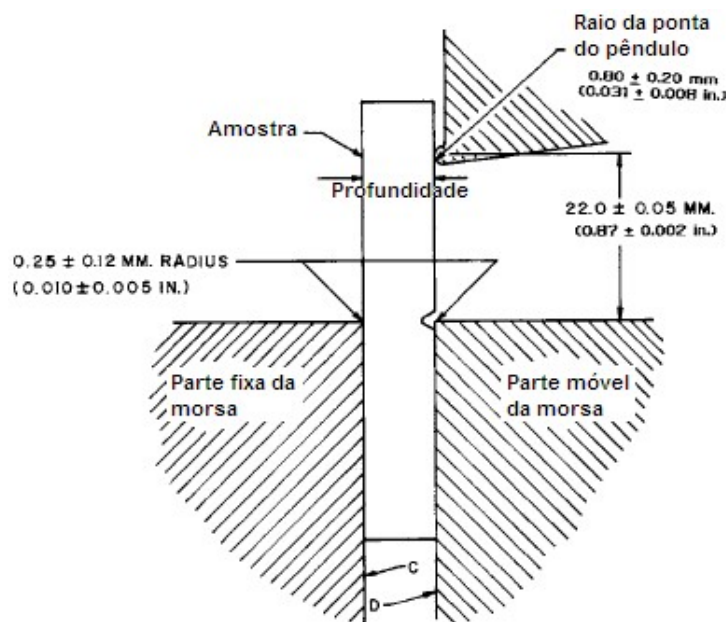


Figura 2.26. Ensaio de impacto a realizar em corpo de prova segundo ASTM D256-10 [61].

Vale ressaltar que variáveis como dimensões do entalhe e configuração do equipamento influenciam os resultados do teste [94], sendo de fato o ensaio Izod um ensaio comparativo. De fato, observando este ponto, a capacidade dos materiais ensaiados absorverem energia do impacto está diretamente ligada à tenacidade destes. O ensaio Izod fornece informações sobre a capacidade de determinado material em absorver e dissipar esta energia, como também a susceptibilidade do mesmo à transição dúctil-frágil. Tal ensaio pode ser realizado de quatro formas, que são:

- Modelo A, no qual o CP é fixado em uma morsa vertical e é quebrado por um único balançar do martelo, com distâncias do contato inicial fixadas;
- Modelo C, onde possui similaridades com o modelo A. No entanto, diferencia-se pela adição de um procedimento para determinar a energia dispendida na parte do CP que é arremessada após o impacto do martelo. Este tipo de método é preferível quando os materiais possuem resistência ao impacto Izod inferior a 27 J/m no entalhe;
- Método D, que provê uma medida da sensibilidade do entalhe do material. A concentração de tensões no entalhe aumenta à medida que diminui o raio do entalhe;
- Método E, que possui similaridades com o método A, exceto pela parte em que o entalhe do CP está girado em 180° em relação ao sentido de direção do martelo. Usado para indicar a resistência ao impacto de plásticos sem entalhe. No entanto,

os resultados nem sempre estão de acordo com os obtidos em CP sem entalhe algum.

2.7.4. ENSAIO DE ENVELHECIMENTO

Uma técnica altamente utilizada para simular as condições em que um determinado material estará reagindo em função do tempo é o ensaio de envelhecimento. O processo de envelhecimento é observado em toda a matéria existente no Universo e indica o comportamento das propriedades dos materiais em função do tempo de existência. Neste ponto, é salutar apontar que o envelhecimento é uma propriedade de caráter intrínseco a todas as áreas abrangidas pela ciência humana, uma vez que toda matéria é sujeita a transformações sob determinadas condições [107]. Contudo, diversos materiais possuem um ciclo de vida longo, isto é, o tempo cronológico necessário para observar a degradação completa é maior que o tempo disponível para um pesquisador avaliar os efeitos [108]. Desta forma, três métodos de envelhecimento são amplamente aplicados nas pesquisas e na indústria, quando demandam analisar a viabilidade técnica e econômica do material, que são:

- Ensaio por envelhecimento térmico: é um ensaio que analisa as condições de exposição do material para avaliar a resistência térmica do material em função do tempo através de um processo de aceleração do envelhecimento do material através de radiação não-ionizante, no qual o material é exposto a ciclos de aquecimento e resfriamento por períodos significativos de tempo. A norma aplicada para os casos em que se envolvem compósitos poliméricos é a ASTM D3045 [109] e este ensaio pode ser utilizado como um guia para comparar as características de envelhecimento térmico dos materiais medidos, de forma que o critério de falha e o tempo de exposição possam ser relacionados para a definição de uso destes materiais. Considera-se que a alta temperatura não seja fator suficiente para degradação do material, mas a exposição prolongada a temperaturas elevadas causarão certa degradação, com mudanças progressivas nas propriedades físicas;
- Ensaio de envelhecimento por ultravioleta – UV: este ensaio, descrito na norma ASTM D4329 [110], é caracterizado por averiguar a resistência do material em resistir a deterioração das propriedades mecânicas, elétricas e óticas causada pela exposição a luz, água e calor através da indução da mudança de propriedades associadas às condições de uso final, incluindo os efeitos de irradiação solar,

umidade e calor, de forma que o ensaio não busca simular a deterioração causada por um fenômeno local específico, tal qual poluição, maresias e ataque biológico;

- Ensaio de envelhecimento em ambientes ricos em O_2 : este ensaio, caracterizado pela norma ASTM G114 [111], descreve as práticas utilizadas para avaliar sistematicamente os efeitos do envelhecimento natural – tipo A – ou envelhecimento acelerado – tipos B e C – sob ambiente com oxigênio. A norma recomenda que se utilize o tipo A quando possível por ser mais preciso, porém demanda tempo elevado de ensaio, o que em diversas situações, o pesquisador não dispõe.

Lu *et al* [107] estudaram o desenvolvimento de um modelo de análise da degradação de materiais e compósitos poliméricos através de raios UV, considerando a intensidade do raio, a topografia da superfície e o tempo de exposição. Os autores apontam que a exposição intensa do material aos raios UV aceleram o processo de degradação, causando envelhecimento por fotoxidação, provocando a quebra de cadeias poliméricas, produzindo radicais livres e reduzindo a massa molecular dos polímeros, gerando uma perda no brilho da superfície e deterioração significativa de diversas propriedades em função do tempo.

Destacaram também que as propriedades envolvidas no envelhecimento devem ser analisadas de forma correlacionada e sinérgica, trazendo as condições de intempérie mais próximas a realidade. Analisaram, para efeitos de viabilidade do modelo desenvolvido, compósitos de epóxi reforçados com fibra de vidro e amostras de PVC, onde estas foram submetidas a incidência de luz e calor a uma temperatura de 80 °C por 1000 h, com comprimento de onda de 340 nm, irradiação de 1,50 W/m² e umidade relativa do ar em 3±2%. As amostras foram analisadas em condições de incidência de luz UV, incidência de calor e a combinação dos dois fatores.

Os resultados obtidos implicam em perdas de massa para as situações de submissão ao calor e ao calor junto com o UV, apontando uma aceleração da perda de massa em ambas as composições quando submetidos a ação conjunta do calor e dos raios UV em função do tempo. Observou-se também que, para o compósito polimérico de epóxi reforçado com fibra de vidro, a perda de massa segue uma tendência mais próxima da linear e com elevado índice de confiabilidade do processo, enquanto o PVC possui menor confiabilidade ao ter dados de forma mais dispersada, conforme Figura 2.27.

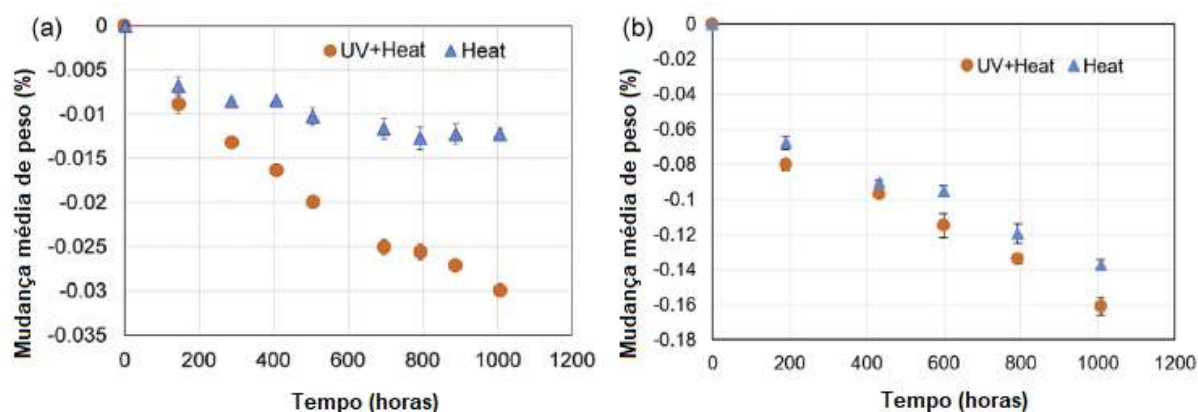


Figura 2.27. Mudanças médias de peso das amostras, submetidas a 80 °C com e sem a presença de UV, de (a) compósito polimérico de epóxi e (b) PVC.

Os autores também confirmaram que a exposição aos raios UV modificam a superfície dos materiais e compósitos poliméricos, de forma que a degradação da superfície polimérica por UV é altamente dependente do seu comprimento de onda, intensidade e tempo de exposição. Destacaram que o ângulo de inclinação da incidência dos raios determina a taxa de degradação do material e que uma superfície rugosa, de característica sinusoidal tende a se degradar e ter a superfície planificada após longo período de exposição ao UV, independente do ângulo de incidência, havendo uma redução da rugosidade da superfície em 12,5% após 1000 horas de exposição.

Goliszek *et al* [108] investigaram o envelhecimento acelerado de materiais compósitos, que continham lignina em sua composição, em função de exposição a luz e umidade. Apontaram os autores que o uso de fibras vegetais como reforço, mas que o uso de lignina ou lignosulfonatos no preparo de materiais compósitos ainda é bastante restrito a combinação de biopolímeros com sílica. Apontaram também que o fator crítico associado a aplicação e destinação dos compósitos está no comportamento durante as condições de uso, podendo ser analisado pelos estudos de biodegradabilidade e de envelhecimento. Descrevem o envelhecimento como sendo um fenômeno de variações nas propriedades do material ao longo do tempo devido a fatores como: temperatura, níveis de oxigênio, pressão, vibração, radiação ionizante e não-ionizante, umidade, etc.

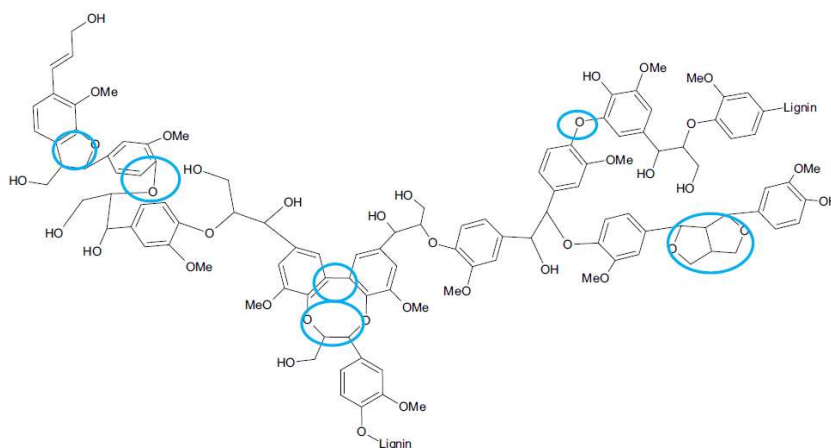


Figura 2.28. Diferentes ligações intermoleculares na lignina [108].

Destacaram que o comportamento térmico da lignina é um importante parâmetro para os materiais compósitos, uma vez que sua geometria e composição complexa, ilustrada na Figura 2.28, impactam no padrão de degradação, que depende de sua natureza e é influenciada pela temperatura, atmosfera de degradação e taxa de aquecimento. Desta forma, o objetivo estabelecido pelos autores foi avaliar as propriedades dos compósitos com lignina antes e depois do processo de envelhecimento através da exposição a luz e umidade controlados.

Foram desenvolvidas composições utilizando metil-metacrilato e estireno como matriz, α,α' -azois-bis-butironitrila e lignina, variando a composição entre os componentes. Foi submetida a iluminação com lâmpada xeon de arco, posicionada no centro para simular a luz do sol, com potência de 60 W/m², temperatura da câmara a 38 °C, temperatura de câmara preta a 65 °C, umidade relativa de 50%, ciclos de borrifamento on/off de 18/102 minutos e um tempo total de 1000 horas. As composições foram analisadas por análise elementar, BET, TG/DTG, DSC, FTIR, perfilômetro ótico e ensaio de dureza Shore D. Os resultados obtidos pelos autores apontaram que, sob baixas concentrações de lignina, o reforço participa na formação de redes poliméricas. Para concentrações elevadas de lignina, os materiais com metil-metacrilato se tornam mais heterogêneos e o efeito plasticizante da lignina é observado.

Revelou-se também os picos endotérmicos para todos os materiais sintetizados e associados com a degradação térmica máxima, onde em função do tempo de envelhecimento, as temperaturas de degradação deslocam-se com o aumento da concentração de lignina. Identificou-se pelo FTIR que há uma variação nos níveis de transmitância das bandas em função do tempo para ambos os compósitos produzidos, com destaque para a aparição de bandas de ligação -OH para amostras com 500 e 1000 horas. Concluíram também que a estrutura heterogênea dos compósitos com lignina resultou em redução da dureza e aumento

da susceptibilidade desta queda provocada pelo envelhecimento, de forma que os compósitos produzidos com estireno obtiveram melhor propriedade em relação aos produzidos com metil-metacrilato.

2.8.Planejamento e Desenvolvimento do Produto – PDP

2.8.1. PROJETO

É plausível que todo projeto deva incluir em sua estruturação pessoas que trabalhem de forma cooperativa atrás de um objetivo comum, com um prazo de execução definido e com um quantitativo de recursos delimitado para produzir entregas identificáveis. E durante um longo período de tempo, o sucesso de um projeto estava vinculado aos critérios do tempo, orçamento e entregas [112]. Neste ponto, é relevante ressaltar que o projeto é um empreendimento de caráter temporário, com prazos definidos, objetivos estabelecidos e recursos limitados, de forma que o projeto de desenvolvimento de um produto deve ser realizado de forma sistemática e com aplicação de ferramentas, métodos e técnicas que suportem a transformação de necessidades do consumidor em produtos físicos, softwares ou dispositivos [113-115].

Conforme o PMBoK – *Project Management Book of Knowledge* [115], todo projeto deve considerar os níveis da organização, envolvendo uma ou até milhares de pessoas, podendo requerer uma quantia de tempo que varie de 1 a mais de 10.000.000 de horas-trabalho, sendo desenvolvido de forma isolada ou na forma de consórcios, tomando a função da complexidade de execução do mesmo. Desta forma, é plausível apontar que os projetos são componentes críticos dentro da estrutura e da estratégia de negócios das organizações de todo modelo de gestão, sejam estas com objetivo de lucro, como as empresas de caráter privado, assim como as que não possuem objetivo de fim lucrativo, como as instituições de ensino superior – IES – públicas, destacando as universidades, institutos e centros de pesquisa. Desta forma, uma boa gestão do projeto implica em garantir vantagens no processo de execução das atividades e alcançar as metas que são propostas, como [115117]:

- Padronização das atividades a serem executadas;
- Melhoria no fluxo de comunicação entre as partes envolvidas;
- Redução da negligência de atividades críticas;
- Ênfase no uso dos recursos de forma eficiente;
- Controle sobre o andamento do projeto;
- Tratamento otimizado dos riscos;

- Potencialização das chances de sucesso do projeto.

Bolgenhagen [117] definiu que existe uma série de métodos para solução de projetos que permita uma maior probabilidade de sucesso, dos quais ele destacou as diretrizes da Associação dos Engenheiros Alemães – VDI – número 2221 e 2222, onde os fundamentos dos sistemas técnicos, os fundamentos das abordagens sistemáticas e no processo geral de solução de problemas dividem o processo de planejamento e projeto do produto em quatro fases principais, que são:

- Planejamento e esclarecimento da tarefa;
- Projeto conceitual;
- Projeto do conjunto (*embodiment design*);
- Projeto detalhado;

Ao considerar os projetos de pesquisa, o pesquisador deve descrever o tema a ser pesquisado, as intenções em realizar a pesquisa, o tempo necessário e os custos envolvidos, sendo que cada área possui particularidades que não devem ser generalizadas e, assim, permitir um desenvolvimento adequado dos resultados obtidos e avaliar a eficiência dos procedimentos adotados, evitando que o projeto se prolongue de forma indefinida sem atingir os objetivos [118-121].

2.8.2. PRODUTO

Dentro do projeto, o PMBoK estabelece que o resultado final deve ser um produto [115], onde este deve agregar uma série de características que o torna único e permite atender as necessidades do consumidor final. Para tanto, Cosenza [122] aponta que um produto ou serviço é o que o consumidor percebe como capaz de satisfazer uma necessidade, tangível ou não. Assim, o produto, ao ter a sua diferenciação, varia conforme o critério que se é utilizado, pois mesmo que não haja mudanças significativas na configuração do produto, o mesmo pode ser percebido pelo consumidor como tal [123,124].

Reforça-se, neste ponto, que o produto é originado da transformação da ideia em algo físico, cujos requisitos do Planejamento e Desenvolvimento do Produto – PDP – devem atender a viabilidade técnica, que compreende as premissas de funcionalidade do produto, as limitações referentes às propriedades mecânicas, térmicas, químicas, acústicas, reológicas e morfológicas, assim como a viabilidade econômica em suprir as demandas estabelecidas com

a disponibilidade dos recursos propostos, somados a fatores como a aceitação do consumidor em adquirir o produto pelo valor proposto. Neste ponto, existem seis tipos de novos produtos que podem ser desenvolvidos, que são [124,125]:

- Novos para o mundo, com o objetivo de gerar um novo mercado, não explorado;
- Novas linhas de produto, que permitem à empresa buscar entrar em um mercado já existente e que possua concorrência;
- Acréscimos às linhas de produtos, onde os novos produtos complementam o portfólio de produtos já existentes e comercializados;
- Aperfeiçoamentos e revisões, no qual se busca melhorar a performance de uma ou mais características específicas ao se realizar a substituição de um produto existente;
- Reposicionamentos, onde o produto já existente é direcionado para novas aplicações ou ser inserido em novos mercados;
- Reduções de custo, destacando os ganhos no processo produtivo ou distribuição, ao ofertar produtos com desempenho similar aos produtos referenciais no mercado, cujo repasse é feito de forma parcial ou total ao cliente final.

Como o produto de cada projeto é único, as características peculiares que o distinguem devem ser progressivamente elaboradas, cujas definições já estão previamente estabelecidas e vão sendo explícitas e detalhadas quando a equipe adquire melhor e mais completa percepção do produto. Nesta linha, traz-se o planejamento do produto como a procura sistemática, seleção e desenvolvimento de ideias promissoras de produtos, onde a necessidade identificada no mercado deve ser suprida e formar uma oportunidade de negócio [117]. Soma-se que o produto é, na maior parte das vezes que é concebido, um projeto conceitual, onde o produto é uma ideia que está suficientemente desenvolvida para avaliação do princípio físico que há de governar seu comportamento. Assim, aspectos importantes dos princípios de funcionamento, bem como o dimensionamento e as restrições de funcionamento precisam ser conhecidas, para poder ter detalhes suficientes para que a ideia de funcionalidade possa ser assegurada, cujas etapas são [117,125]:

- Julgamento da viabilidade;
- Avaliação da disponibilidade tecnológica;
- Seleção passa-não passa;
- Matriz de decisão ou Método Pugh;

A partir da viabilidade definida e estabelecidas as normatizações do processo de produção, é recomendável que se faça a estruturação do projeto detalhado do produto a ser feito, onde serão executados um grande número de passos corretivos, nos quais a análise e a síntese constantemente se alternam e se complementam [117]. Assim, ao concluir toda a fase do planejamento, os testes do protótipo se fazem essenciais para se comparar o funcionamento com os objetivos do projeto, considerando as análises de falhas, robustez, parametrização, tolerâncias e experimentos do projeto. Maia destacou que o teste do protótipo se faz essencial para testar o produto sob condições reais de operação, considerando o desempenho técnico das composições desenvolvidas e critérios que agreguem valor ao produto, como [123]:

- Confiabilidade: capacidade de um sistema técnico satisfazer os requisitos pertinentes à sua utilização segura em uma unidade de tempo;
- Disponibilidade: relação entre o tempo de uso efetivo de um sistema ou que este se encontra à disposição para tanto e em perfeito estado;
- Segurança: considerar diferentes áreas de mercado, tomando por base os ciclos de produção, uso e descarte, observando os efeitos que possam atingir os usuários;

2.9. Viabilidade Técnico-Econômica do Produto

Callister e Rethwisch [59] afirmam categoricamente que as decisões tomadas na engenharia de materiais têm consequências econômicas em relação tanto aos custos dos materiais quanto aos custos de produção. Destacam também a importância de considerar os impactos socioambientais, uma vez que as demandas em relação aos recursos naturais do planeta aumentam e os níveis de poluição idem, gerando impactos sobre o consumo de energia e matérias-primas, contaminando recursos como a água e o ar, a saúde humana, o clima global e a capacidade de reciclagem dos produtos consumidos, sendo a qualidade de vida da humanidade dependente de como tais questões serão abordadas pela comunidade mundial da engenharia. Neste quesito, é importante ressaltar que o produto deve possuir características que são tratadas dentro da engenharia de materiais, que são o projeto do componente, os materiais empregados e as técnicas de fabricação aplicadas.

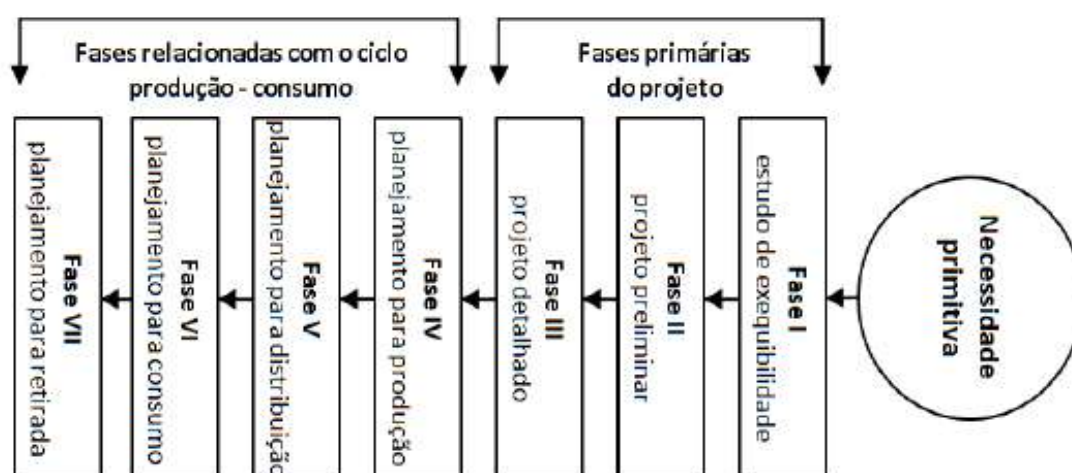


Figura 2.29. Modelo geral de desenvolvimento de projeto de Asimow [125].

Observando o modelo sequencial da Figura 2.29, salienta-se que o desenvolvimento, a produção e o consumo estão integrados em um grande fluxo de informações que agrega valor ao projeto do componente, que levam ao sucesso do produto, onde há o atendimento às expectativas dos usuários, além de atender prazos e custos que representem valor [125,128]. Neste quesito, diversas metodologias para validar o produto tanto tecnicamente quanto no âmbito econômico são aplicadas, dos quais uma das metodologias que melhor contempla a viabilidade técnico-econômica é amparada pela VDI – *Verein Deutsche Ingenieure* – de número 2221, que trata da estruturação do ciclo de desenvolvimento do produto, conforme Figura 2.30.

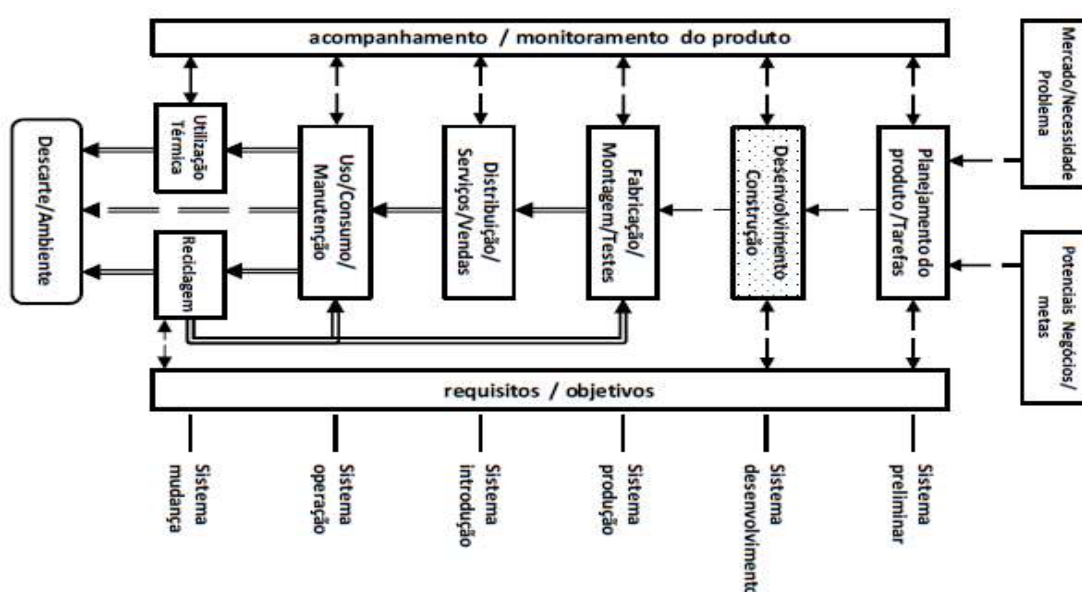


Figura 2.30. Diretrizes para o projeto e desenvolvimento de produtos e sistemas [125].

E deve se considerar que o desenvolvimento do projeto de um produto não ocorre de forma linear e sim de forma interativa, onde cada item depende de outros para que todo o sistema funcione harmonicamente. Desta forma, se torna importante que todos os parâmetros observados para a viabilidade de um produto esteja amparado tecnicamente em função dos materiais que serão utilizados em todas as caracterizações que serão requeridas, assim como as funcionalidades que são agregadas pelas propriedades buscadas e o custo operacional envolvido [125].

Destacam-se na área de materiais que os fatores que podem ser controlados estão sujeitos a uma série de restrições que, conforme a demanda e a necessidade do usuário final, ao afetar a viabilidade econômica, podem tornar o produto inviável ou restrito de acesso ao público-alvo desejado. Ao tratar do projeto do componente, devem ser observadas as especificações de dimensões, forma e configuração, que atuam diretamente no desempenho do componente, onde as caracterizações indicarão a viabilidade de uso para a proposta sugerida. E neste itinerário, o custo aproximado do produto é determinado pelo projeto estruturado, permitindo que possam ser realizadas mudanças e correções de forma a minimizar o custo do erro, onde a medida que o erro avança no projeto e se consolida no produto sem haver a identificação do mesmo, tornando o custo de correção elevado o suficiente para que se torne inviável a manutenção e a viabilização do produto [125,128,129].

Analizando os materiais, deve se considerar as propriedades – resistência a tensão, flexão, compressão, impacto, dureza, inflamabilidade, cisalhamento, entre outros – e o custo de aquisição dos mesmos. Soma-se a análise das técnicas de fabricação, que dependem diretamente do projeto e dos materiais selecionados, no qual se observam as operações primárias – conversão da matéria-prima em peça reconhecível – e secundárias – produção da peça acabada. A estes três elementos observados, faz-se prioritário adequar o produto com o elemento-chave que guia a viabilidade do mesmo no mercado: sustentabilidade.

Conforme Chofreh *et al* [128], o conceito de sustentabilidade se tornou um tema essencial a medida que o pensamento sobre conservação da natureza se consolidou, enveredando nos conceitos de gestão de projetos e se firmando como indicador chave de sucesso de uma empresa. Desta forma, possuir uma gestão de projetos sustentável implica em antecipar objetivos, cuja área de engenharia de materiais se faz presente, podendo se valer de diversos recursos, destacando a identificação dos fatores críticos de sucesso na indústria da construção através de técnicas de decisão multicriteriais. Nesta linha, os autores observaram que a viabilidade de um produto e/ou um projeto, dentro do âmbito da sustentabilidade e do desenvolvimento sustentável, se concentram em quatro pontos relevantes, que são:

- Modelo de negócio com inovação sustentável;
- Gestão de *stakeholders* (interessados no objeto de estudo);
- Vantagens competitivas e econômicas;
- Economia de recursos e políticas ambientais;

Destaca-se que a área de seleção e processo de materiais é recente e que possui um rápido desenvolvimento, em particular no meio acadêmico. Este ponto é relevante, uma vez que o vasto número de materiais e processos disponibilizados para os engenheiros, assim como a variedade de requisições nos procedimentos de projeto, se tornaram um desafio elementar no problema de seleção.

2.9.1. MÉTODO DE ASHBY

A necessidade em se ter acesso às informações referentes aos materiais a serem utilizados no projeto do produto, pois todo material possui um limite de desempenho e a gama de materiais disponíveis para o uso dos engenheiros ocasionalmente se torna um desafio. Neste ponto, a seleção e o processo de materiais é um ponto crítico na viabilidade do produto, onde os diversos materiais, quando combinados, devem buscar prover as propriedades que os produtos requeiram para seu funcionamento otimizado.

Observa-se que a aproximação apontada pelo método de Ashby é amplamente aceita devido à sua capacidade de focalizar os objetivos dos produtos de forma sistematizada e embasada. Estes gráficos têm por objetivo representar uma correlação entre duas propriedades ou características analisáveis, mesmo aquelas que possuam delimitações distintas [129,130]. De forma simplificada, permite analisar um grande conjunto de materiais em função das propriedades estudadas, tal qual se observa na Figura 2.31 seguinte.

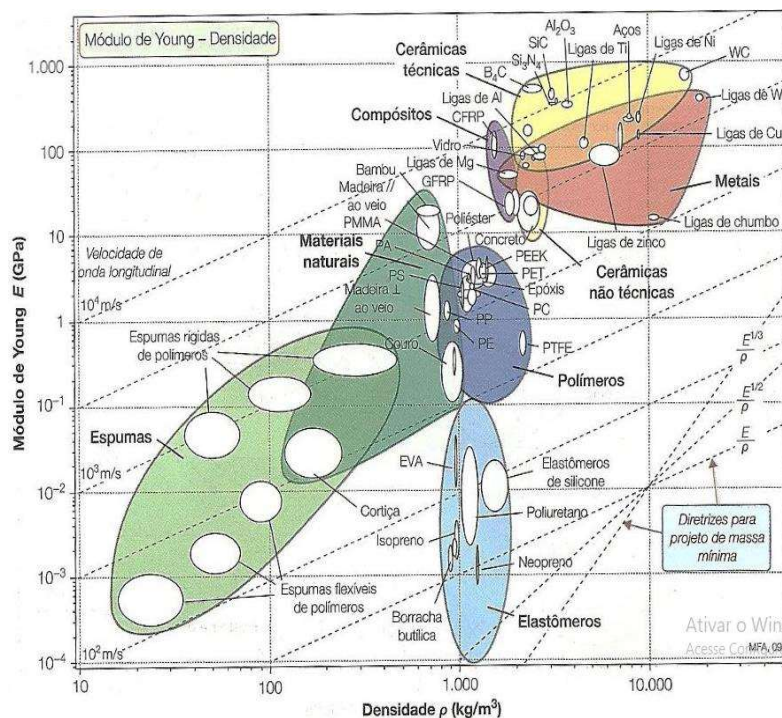


Figura 2.31. Modelo gráfico - diagrama de Ashby analisando a correlação entre densidade e módulo de Young (traduzido) [129].

O uso desta ferramenta gráfica para analisar com precisão os materiais que poderão compor o produto final e que possam entregar as propriedades requeridas torna o processo de seleção de materiais mais objetivo e reduz drasticamente as questões de tentativa e erro comumente observados, destacando a vantagem de que os diagramas de Ashby se adequam conforme as propriedades requeridas que são correlacionadas, conforme a Figura 2.32 seguinte.

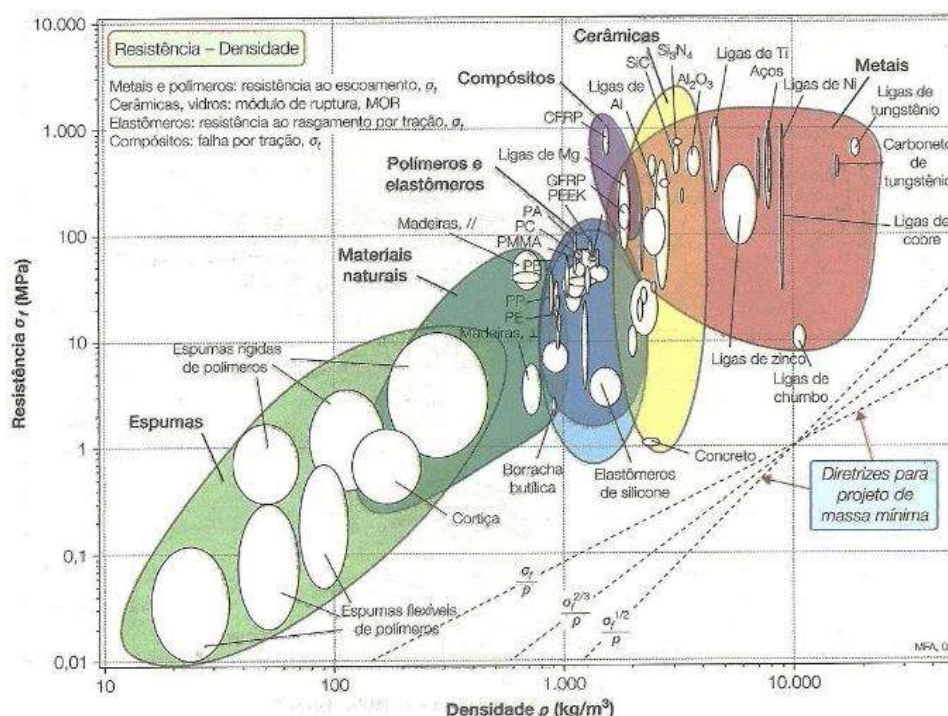


Figura 2.32. Modelo gráfico - diagrama de Ashby analisando a correlação entre densidade e resistência mecânica (traduzido) [129].

Uma vez que a necessidade da aplicação é decidida e os índices de performance são descobertos, todos os materiais são considerados e as propriedades são estudadas [129-133]. Neste método, é proposto que se faça a análise de quatro itens na forma de perguntas e cinco critérios de organização, que são, respectivamente:

- A funcionalidade: o que o componente faz?
- O objetivo: quais as condições essenciais devem ser encontradas?
- As restrições: o que deve ser maximizado ou minimizado?
- As variáveis livres: quais variáveis do projeto são modificáveis?
- A estrutura hierárquica para os *databases*: tanto materiais quanto processos devem ser organizados de forma sistemática, de maneira que se garanta a precisão da informação com o nível da especificidade do *database*;
- A descrição de todos os membros do *database* por grupo de atributos equivalentes: onde nenhum dado de material ou de processo deve ser superestimado ou subestimado;
- Uma análise objetiva do desempenho: dependendo da metodologia dos índices de desempenho para a seleção de materiais e de uma estimativa de custo simples para o processo de seleção;

- Um direcionamento aproximado dedutivo ao minimizar a intervenção dos julgamentos e critérios subjetivos: requerendo uma definição estrita das restrições e dos objetivos;
- Uma aproximação progressiva: rastreando os possíveis candidatos, elencando de acordo com as propriedades para otimizar o objetivo e fornecendo as informações necessárias para um número limitado de pessoas;

Desta forma, ao selecionar os materiais plotados e analisados conforme os gráficos de propriedades descritos pelas Figuras 2.31 e 2.32, os materiais que atendem as necessidades são considerados e, conforme a aproximação de Ashby, uma função é procurada para descrever o desempenho do elemento sob consideração, conforme Equação 52.

$$p = f\{F, G, M\} \quad (52)$$

Onde F, G e M expressam respectivamente as requisições funcionais, parâmetros geométricos e índices dos materiais e p é o desempenho, podendo ser reescrito no formato da Equação 53 e facilitar a simplificação, onde para todo F e G, o desempenho pode ser otimizado pela otimização dos índices do material apropriado, cuja melhoria pode ser observada nos gráficos com os eixos correspondentes às diferentes propriedades do material.

$$p = f_1\{F\}f_2\{G\}f_3\{M\} \quad (53)$$

Onde a Equação 53 permite uma grande simplificação, onde para todo F e G, a performance pode ser otimizada pela melhoria do índice do material apropriado e esta otimização pode convenientemente ser apresentada na forma de gráficos com eixos correspondentes às diferentes propriedades ou índices do material. Nesta condição, um sequenciamento proposto por Parate e Gupta pode ser aplicado para que se definam quais materiais podem ser utilizados para o desenvolvimento de um determinado produto, conforme Figura 2.33 seguinte [130].

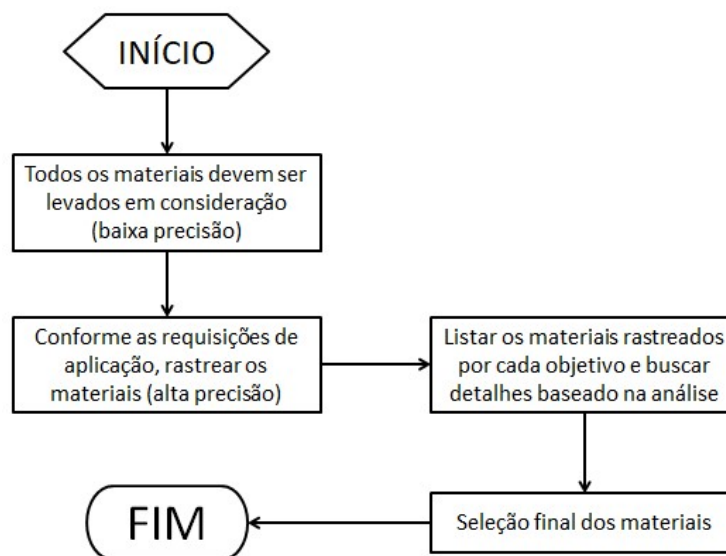


Figura 2.33. Fluxograma da sequência de ações envolvidas na seleção de materiais [130].

Ao observar a sequência apontada pela Figura 2.33, o método de Ashby busca também trazer luz para a sustentabilidade e impacto ambiental, onde deve ser feita uma ênfase da importância do comportamento ambiental dos materiais como um dos critérios de seleção dos mesmos. Tais critérios são observados também por Brechet *et al* [133], que trata da implementação sistemática da seleção de múltiplos critérios e elementos de projeto como uma extensão do método de Ashby e discute a usabilidade deste método para situações na área de produção, no qual os *frameworks* de estruturação dos *databases* e procedimentos de seleção oferecem guias confiáveis para habilitar a progressão de uma ferramenta pedagógica utilizável para uma ferramenta de projeto aplicável em problemas de cunho industrial.

Destacaram os autores que o uso do método de Ashby não habilitará um recém-formado engenheiro a tratar de forma completa um problema de seleção de materiais. Contudo, permite uma visualização confiável de possibilidades dadas pelos métodos de seleção e suas implementações através de softwares e as soluções propostas foram razoáveis a medida que as informações eram selecionadas conforme a viabilidade das mesmas. Apontaram também que, em 25% dos casos, os problemas de seleção estão mais ligados aos processos secundários tais como ligação e tratamento de superfícies, que influenciam diretamente propriedades como a resistência a corrosão e a abrasão, fatores essenciais para o ciclo de vida. E soma-se a este fator que as principais dificuldades encontradas nos problemas de seleção dos materiais começam desde o procedimento adotado, na definição das requisições, nos problemas de seleção multicritério e a correlação entre a seleção dos

materiais com o processo serem mais fortes do que uma simples correlação biaxial, não dando condições para realizar uma descrição confiável.

Desta forma, os autores apontaram que o método de Ashby promove ganhos significativos acerca da forma em que os problemas descritos anteriormente, destacando quatro quesitos em que há a necessidade de uma melhoria substancial nos métodos então aplicados, que são:

- Quando o projeto do componente envolve uma grande quantidade de restrições;
- Quando o projeto do componente possui diversas aplicações;
- Quando o projeto do componente envolve otimizações simultâneas de mais de um elemento de projeto;
- Quando o projeto do componente se torna deveras complexo;

Os autores concluem que este modelo ultrapassa os limites acadêmicos em diversos sentidos, agregando valor para problemas reais da indústria e sendo um direcionador para soluções razoáveis, ajudando a projetar além das ideias pré-concebidas e dialogando com seleções multicriteriais, de forma que a implementação sistemática a partir de um software é viável para dialogar com o problema da concepção do elemento multiprojetável. Soma-se que a eficiência deste método é melhorada pela ligação com *databases* específicos, tais quais ferramentas direcionadoras para procedimentos iterativos para identificar o conjunto de requisições. Destacaram os autores as oportunidades de aplicação deste modelo, no qual a complexidade de configurações realistas de requisições tem levado ao uso de métodos de otimização mais sofisticados do que a simples localização de um *database* finito, como por exemplo, a lógica fuzzy, métodos simplex e algoritmos genéticos.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

3.1.1. PÓ DE ACIARIA ELÉTRICO

O PAE empregado neste trabalho apresenta-se na cor marrom e de característica pulverulenta, tendo sido cedido pela Gerdau Açonorte, Recife. Não houve necessidade de moagem do material, tendo sido feito apenas o peneiramento nas malhas de 100, 200 e 270 MESH.



Figura 3.1. Pó de aciaria elétrico granulado.

3.1.2. FIBRA DE PIAÇAVA

A fibra de piaçava da espécie *Attalea funifera martius* foi obtida junto à COOPRAP – Cooperativa das Produtoras e Produtores Rurais da APA do Pratigi – localizada no município de Nilo Peçanha – BA. Esta foi triada para remoção de impurezas como restos de plásticos e metais, sendo então a fibra moída em moinho de facas tipo Willye, ficando na forma de grãos. Então, foram peneiradas em jogo de peneiras com malhas de 50, 100 e 200 MESH, selecionando-se as fibras que passaram da malha de 200 MESH.



Figura 3.2. Fibra de piaçava moída em moinho de facas e moinho de bolas, respectivamente.

3.1.3. RESINA EPÓXI

A resina epóxi e o agente endurecedor foram adquiridos junto à *IBEX Químicos e Compósitos*. Abaixo seguem informações sobre sua caracterização, fornecida pelo fabricante.

Quadro 3.1. Característica físico-química da resina epóxi utilizada.

PROPRIEDADES FÍSICAS DA RESINA EPÓXI YD 128
Estado Físico: Líquido
Cor: branco a amarelo
Odor: Fraco
Ponto fulgor – Copo Fechado: 252°C PMCC, ASTM D93
Densidade: 1,16 g/cm ³
Solubilidade na água: insolúvel
Viscosidade dinâmica: 11000 – 13500 mPa.s a25°C ASTM D 445

Quadro 3.2. Característica físico-química do endurecedor usado com a resina epóxi.

PROPRIEDADES FÍSICAS DO ENDURECEDOR W341
Estado Físico: Líquido
Cor: amarelo pálido
Odor: Amoniacal
Ponto de ebulição: 150 °C
Densidade relativa: 0,94 g/cm ³
Solubilidade na água: miscível em água
Viscosidade dinâmica: 45 – 75 mPa.s 25°C ASTM D 445

3.2. Metodologia

3.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS REFORÇOS

O PAE e a fibra de piaçava foram averiguados manualmente para verificar a existência de impurezas macroscópicas. O PAE sofreu peneiramento em agitador magnético com velocidade de agitação de 4 Hz e tempo de 15 minutos com jogo de peneiras com malha de 100, 200 e 270 MÊS. A amostra foi de 50±2,5 gramas, seguindo a norma ASTM D422-16 e

recomendação da fabricante do jogo de peneiras Bronzinox. Os materiais pulverulentos oriundos do peneiramento foram secos em estufa com circulação de ar por 24 horas a 110 °C e armazenados em tubos *falcon* com fechamento rosqueável. As amostras então foram caracterizadas através dos seguintes ensaios, conforme figura 3.3 seguinte.

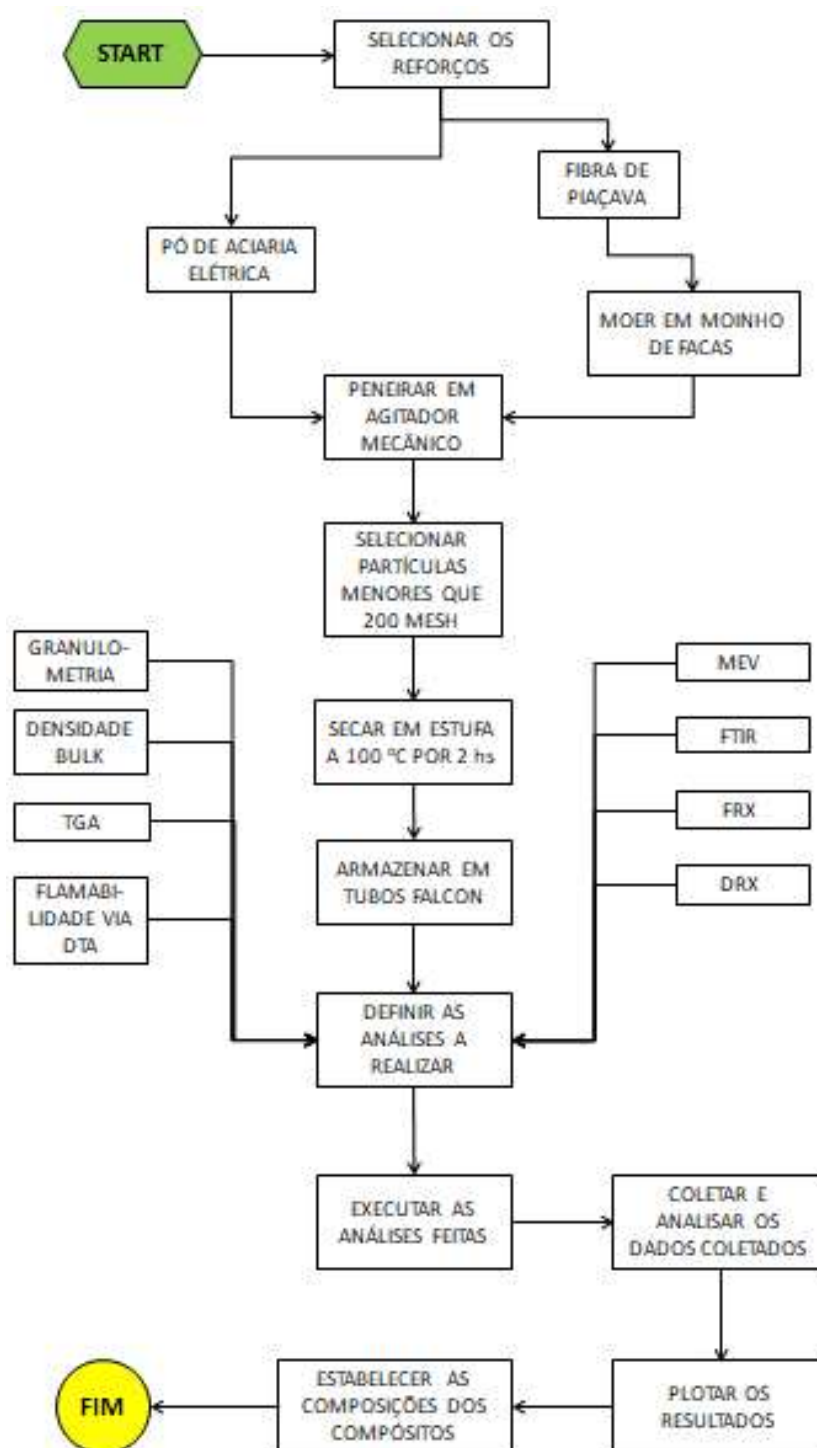


Figura 3.3. Fluxograma dos procedimentos de caracterização dos reforços estudados.

Para determinação da densidade, as amostras foram comprimidas na forma de pastilhas cilíndricas em prensa hidráulica localizada no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR – da Universidade Federal da Paraíba – Campus I, sob carga de 20 kN durante 20 segundos e levadas à estufa sem circulação de ar a 100 ± 3 °C durante 48 ± 1 horas para remoção de umidade residual conforme ASTM C29/C29M-17a. As dimensões das amostras então foram medidas com paquímetro digital da marca Mitutoyo e pesadas em balança digital de precisão da marca Shimadzu, fazendo-se um total de 10 medições de amostras distintas do mesmo lote.

A composição química da amostra foi obtida por Fluorescência de Raios-X (FRX) e os picos cristalinos foram identificados por Difratorômetro de Raios-X (DRX) da Shimadzu, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande com radiação de $\text{CuK}\alpha$, potência de 40 kV a 25 mA, velocidade de $0,6^\circ/\text{minuto}$ e passo de $0,05^\circ$ com intervalo de banda 2θ entre 3 e 90° . O cálculo das intensidades da estrutura analisada é feito conforme a Equação 54.

$$I = F_{hkl}^2 \cdot p \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \right) \cdot e^{-2M} \quad (54)$$

Onde I é a intensidade da estrutura analisada, F_{hkl} é o fator da estrutura, p é o fator de multiplicidade, θ o ângulo de difração, $\left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 2\theta \cos \theta} \right)$ é o fator de polarização de Lorentz e e^{-2M} é o fator de temperatura.

Para a realização do MEV, as amostras foram metalizadas com ouro e analisadas em equipamento modelo Leo 1430, da Zeiss, localizado no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR – da Universidade Federal da Paraíba – Campus I, por meio de sinal gerado por elétrons secundários a uma potência de 20 kV.

O DTA foi realizado em equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H, localizado no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR – da Universidade Federal da Paraíba – Campus I, com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto em intervalo de 30 a 1350 °C, utilizando panela de alumina e atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 ml/min, sendo medida as variações em *software* fornecido pela TA Instruments.

O TGA foi realizado em analisador termogravimétrico da NETZSCH, modelo STA 449F3, localizado no Laboratório de Nanomateriais – LANANO – do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – Campus João Pessoa, com velocidade de aquecimento de 10 °C/minuto e intervalo de 25 a 1000 °C para averiguar a velocidade de

decomposição do material e identificar, segundo as informações obtidas na literatura, a cinética de degradação térmica.

Para o FTIR, as amostras foram analisadas na forma de pastilhas diluídas em KBr (1% p.p.). O equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho modelo IRAffinity-1 da Shimadzu, localizado no Laboratório de Materiais e Biosistemas – LAMAB – da Universidade Federal da Paraíba – Campus I, em número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

A análise granulométrica foi realizada em equipamento CILAS modelo 1090, localizado no Laboratório de Materiais Metálicos – LMM – da Universidade Federal da Paraíba – Campus I, conforme Figura 3.4, em intervalo de tamanho de grão entre 0,10 e 500 μm , sob pressão de distribuição da amostra em 2500 mbar e obscuração de 7%.



Figura 3.4. Analisador granulométrico utilizado na caracterização dos reforços.

3.2.2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Após experimentação preliminar, foram definidas as seguintes composições para produção dos diferentes corpos de prova a serem ensaiados:

- Referência: 100 % de resina
- 85 % resina + 15 % de PAE
- 85 % resina + 15 % de fibra piaçava
- 70 % resina + 30 % de PAE
- 70 % resina + 30 % de fibra piaçava

Foram também testadas as composições híbridas PAE-Piaçava correspondendo às porcentagens de 50-50, 75-25 e 25-75 entre aqueles materiais:

- 85 % resina + 7,5 % de PAE + 7,5 % de piaçava

- 85 % resina + 11,25 % de PAE + 3,75 % de piaçava
- 85 % resina + 3,75 % de PAE + 11,25 % de piaçava

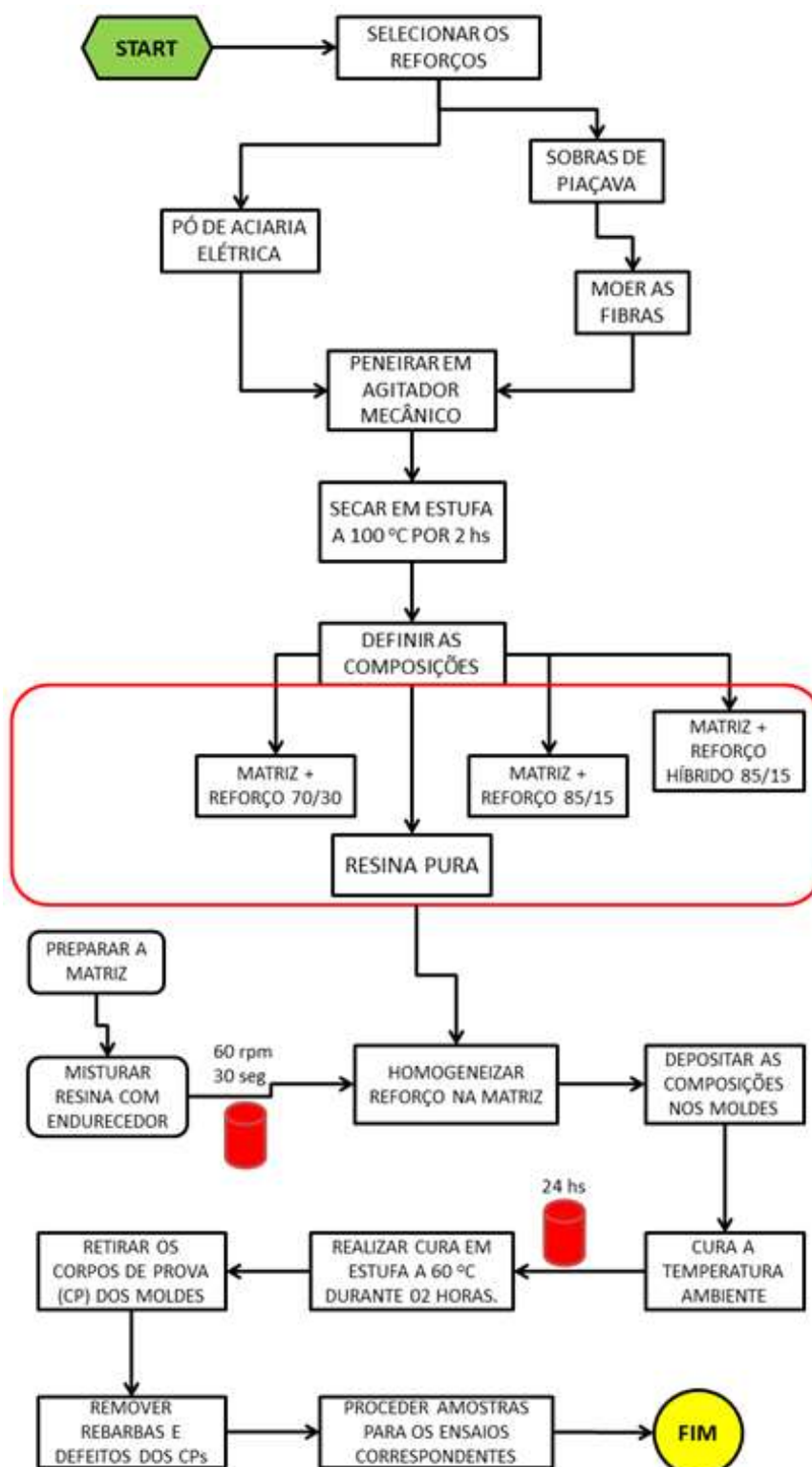


Figura 3.5. Fluxograma do processo de produção dos compósitos.

A resina epóxi é misturada com endurecedor em misturador mecânico a uma velocidade de 200 rpm durante 30 segundos. Definidas as composições, os reforços são inseridos logo em seguida e misturados em mesma velocidade durante 30 segundos para homogeneizar a mistura, com a subsequente deposição do material em moldes dimensionados conforme as normas estudadas. Os corpos de prova foram deixados para cura em temperatura ambiente por 24 horas e levados à estufa sem circulação de ar por 2 horas a uma temperatura de $60 \pm 1^\circ \text{C}$. Ao terminar a cura, as amostras são retiradas da estufa e as rebarbas são removidas para encaminhar aos ensaios correspondentes, que são:

- Densidade;
- Absorção de água;
- Resistência à flexão;
- Resistência à tração;
- Resistência à compressão;
- Impacto Izod;
- Dureza Shore;
- Envelhecimento por ultravioleta;
- Resistência à abrasão;

A densidade dos compósitos pode ser obtida segundo a regra das misturas descrita na Equação 55 e atendendo preceitos observados na norma ASTM C29/C29M.

$$\rho_c = \rho_m \times \%_m + \rho_f \times \%_f \quad (55)$$

Onde ρ_c é a densidade do compósito analisado, ρ_m é a densidade da matriz, $\%_m$ é o percentual em massa da matriz, ρ_f é a densidade dos reforços e $\%_f$ é o percentual em massa dos reforços utilizados. Destaca-se que, para compósitos que tenham a parte do reforço hibridizada, isto é, que contenha mais de um tipo de reforço combinado, a Equação 56 implica na somatória das partes de cada reforço aplicado.

$$\rho_f \times \%_f = \sum_{i=1}^n \rho_i \times \%_i \quad (56)$$

Os corpos de prova foram produzidos em moldes feitos com borracha de silicone em gabaritos moldados com as dimensões correspondentes às exigidas pelas normas dos ensaios mecânicos. O material compósito moldado é mantido em processo de cura em temperatura ambiente durante $24 \pm 0,2$ horas e desmoldado para remoção de rebarbas e pontas com lixa

d'água tamanho 80 em politriz com velocidade de 125 rpm para retirada de rebarbas. Após os ajustes dimensionais das amostras, é que se fez a medição das dimensões a serem usadas na interpretação dos resultados dos ensaios.

Absorção de água

Ensaio de absorção de umidade foi realizada segundo a norma ASTM D570-18, seguindo o procedimento de imersão das amostras por 24 horas em recipiente com água destilada sob temperatura ambiente, com subsequente secagem em pano seco e pesagem em balança analítica com precisão de 10^{-3} g.

As amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 80 ± 2 °C durante 2 horas para minimizar a presença de umidade em suas superfícies e, em seguida, pesadas e colocadas em ensaio por 3 dias, onde a cada 24 horas de teste, as amostras eram pesadas em estado úmido, secas com pano, levados para a estufa nas condições citadas e novamente pesadas para um novo ciclo de 24 horas, reiterando o método da imersão segundo os preceitos da norma supracitada, com conclusão em 72 horas, uma vez que a variação de massa entre duas medições sendo inferior a 0,005 g ou 1% do aumento total entre a medida da amostra seca e a amostra pós-imersão, o que apresentasse valor maior.



Figura 3.6. Corpos de prova para ensaio de absorção de água conforme ASTM D570-18.

A taxa de absorção de umidade é demonstrada por $[C]$ e é calculada da seguinte forma:

$$[C] = \left(\frac{m_u - m_s}{m_s} \right) \times 100 \quad (57)$$

Onde m_s é a massa seca da amostra antes da imersão, m_u é a massa da amostra após o tempo de imersão e $[C]$ é o percentual de umidade absorvido pela amostra e calculado conforme a Equação 57.

Resistência à flexão

O ensaio de flexão em 3 pontos foi realizado segundo a norma ASTM D790 em máquina de ensaio universal Shimadzu modelo AGS-X, com carga máxima de 10 kN aplicando-se uma velocidade de deformação de 20 mm/min, localizado no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR – da Universidade Federal da Paraíba – Campus I (Figura 3.7).



Figura 3.7. Ensaio de flexão conforme a ASTM D790.

Resistência à tração

O ensaio de tração direta foi realizado segundo norma ASTM D638 no mesmo equipamento do ensaio de flexão (Figura 3.8), com a mesma velocidade de carregamento, localizado no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR – da Universidade Federal da Paraíba – Campus I. O módulo de elasticidade é calculado conforme o item 11.4 da norma supracitada descrita na Equação 58.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A}{dl/l} \quad (58)$$

Onde F é a carga aplicada sobre o corpo de prova, A é a área medida no centro do corpo de prova e $\varepsilon = dl/l$ é a deformação específica correspondente a F .



Figura 3.8. Ensaio de tração conforme a ASTM D638

Resistência à compressão

Ensaio de compressão foi realizado segundo a norma ASTM D695 em máquina de ensaio de compressão SERVOPULSER da Shimadzu, modelo SFL-50, com carga máxima de 50 kN, com velocidade de deslocamento de 20 mm/min em corpos de prova com razão L/D entre 1,5 e 2,0, localizado no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR – da Universidade Federal da Paraíba – Campus I, conforme Figura 3.9.



Figura 3.9. Ensaio de compressão conforme ASTM D695.

Impacto Izod

O ensaio de impacto Izod foi realizado em pêndulo de impacto PANANTEC ATMI, modelo PID-22, segundo a norma ASTM D256-10, utilizando martelo de impacto de 11 J à velocidade de descida de 3,5 m/s, localizado no Laboratório de Materiais e Meio Ambiente – LAMMA – da Universidade Estadual de Santa Cruz, conforme figura 3.10. Para cada composição analisada, um total de 05 corpos foi testado, conforme define a norma.



Figura 3.10. Ensaio de impacto Izod conforme norma ASTM D256. Equipamento usado para o ensaio (esq.) e os corpos de prova submetidos ao ensaio (dir.).

Dureza Shore

O ensaio de dureza Shore D foi realizado em durômetro DUROTEST, modelo SD300, com relógio analógico com ponta tipo cone e diâmetro de $1,25 \pm 0,15$ mm, seguindo a norma ASTM D2240, localizado no Laboratório de Materiais e Meio Ambiente – LAMMA – da Universidade Estadual de Santa Cruz. Para a realização do ensaio, um relógio com ponta na forma de cone e inclinação de 120° foi instalado e a ponta é direcionada para a superfície da amostra. A amostra é pressionada contra a agulha do relógio durante 6 ± 1 segundo e depois a pressão é retirada para o ponteiro do relógio indicar a dureza no local analisado. Um total de 6 marcações devem ser feitas para cada composição testada, conforme a norma citada.



Figura 3.11. Ensaio de dureza, tipo Shore D, conforme norma supracitada. Equipamento usado para o ensaio (esq.) e corpo de prova submetido ao ensaio (dir.).

Envelhecimento

O ensaio de envelhecimento foi realizado em equipamento AMETEK, localizado no Laboratório de Materiais e Biosistemas – LAMAB – da Universidade Federal da Paraíba – Campus I, seguindo a norma ASTM G154, aplicando para tal o ciclo A, escala Flórida, com um período de 32 horas a uma temperatura de 40 °C e potência de 0,71 W/m², equivalendo a 20 dias de exposição a clima com umidade relativa acima de 40% e temperatura ambiente entre 25 e 35 °C.



Figura 3.12. Ensaio de envelhecimento por raios ultravioletas aplicados em câmara de atmosfera controlada (esq.) e amostras posicionadas para submissão ao ensaio (dir.).

Resistência à abrasão

O ensaio de abrasão foi realizado no Laboratório de Controle de Qualidade na unidade da Elizabeth Porcelanato, localizado no município de Alhandra – PB, segundo a norma ABNT

NBR 13818:1997, anexo D, item D.1.3 – via perda de massa, em abrasímetro SERVITECH modelo GT-246 com velocidade de 300 ± 5 rpm durante 20 minutos e em amostras com dimensões de 8×8 cm² e preenchidos os espaços com rejunte, conforme estabelecido na norma, com sequência apontada na Figura 3.13.



Figura 3.13. Ensaio de abrasão conforme ABNT NBR 13818:1997.

O corpo de prova, previamente moldado conforme a norma supracitada, foi posicionada sobre a base superior do equipamento e averiguou-se que as dimensões de 8×8 cm² foram insuficientes e a norma, prevendo esta situação, recomendou o uso de argamassa endurecida para preencher os vazios e garantir a realização do ensaio. As amostras foram pesadas em balança analítica e preenchidas lateralmente foram secas em estufa sem circulação de ar a 110 ± 5 °C durante 60 minutos para remoção de umidade. Novamente foram pesadas para averiguar a massa de argila anexada na amostra e minimizar as variações de cálculo.

A amostra, devidamente posicionada e com os espaços vazios preenchidos, foi juntamente com a base superior posicionada no equipamento e travada por rosqueamento dos dois dados do equipamento. Para tanto, foi inserida na abertura superior a carga abrasiva, na forma de esferas de aço com diâmetros definidos pela norma ABNT NBR 13818:1997, óxido de alumínio branco fundido de grana F80 e água destilada para aplicação do método descrito

no item D.3.4.1 da referida norma. A amostra é revolucionada então a 300 rpm durante 20 minutos, perfazendo um total de 6000 rotações. As amostras foram retiradas, lavadas, sendo as bordas com argila endurecida removida cuidadosamente para evitar danos às amostras e estas foram novamente secas em estufa nas condições anteriormente citadas e pesadas em balança para averiguar a massa após ensaio.

Após a pesagem, foi determinada a perda de massa por área submetida à abrasão segundo a equação 59, que é:

$$\lim \quad aw_l = \frac{m_{b0} - m_{b1}}{m_{b0}} = [0.03, 0.03] \left[\frac{mg}{mm^2} \right] \quad (59)$$

Onde aw_l é a taxa de perda de massa do desgaste por abrasão, m_{b0} é a massa seca da amostra antes do ensaio e m_{b1} é a massa seca da amostra após o ensaio, de forma que a perda de massa possa ser aferida percentualmente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Apresentam-se, a seguir, inicialmente os resultados da caracterização dos materiais PAE e fibras de Piaçava. Depois, seguem-se os resultados que foram obtidos com os diferentes ensaios nos compósitos.

4.1. Caracterização dos materiais de reforço

4.1.1. DENSIDADE

Os resultados da densidade do PAE constam na Tabela 4.1. O valor médio chegou a 2,3525 g/cm³, implicando que o material tem boa capacidade de compactação volumétrica e isso permite indicar seu potencial uso como reforço em matrizes poliméricas. Contudo, sua composição pode ser modificada em função da oxidação dos componentes químicos com o tempo e as condições ambientais nas quais o resíduo estaria armazenado antes da coleta. Portanto, o valor obtido se refere ao PAE utilizado neste trabalho, que é originado de sucatas das mais diversas origens. Valores diferentes, de PAE de origem diversa, podem ser encontrados na literatura.

Tabela 4.1. Densidade volumétrica do PAE conforme ASTM C29/C29M-17a.

Amostra	Massa (g)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
1	6,010	2,553	2,3541
2	8,449	3,594	2,3509
3	7,095	3,026	2,3448
4	7,562	3,215	2,3518
5	6,465	2,742	2,3574
6	9,338	3,972	2,3511
7	8,010	3,404	2,3529
8	10,667	4,539	2,3499
9	4,679	1,986	2,3561
10	7,352	3,121	2,3559
Média	7,5627	3,2152	2,3525
Desvio Padrão	1,6986	0,7244	0,0037

Desta forma, nas composições desenvolvidas, o PAE como reforço da matriz epóxi na produção do material compósito aumenta a densidade do mesmo, de forma que é possível extrapolar matematicamente os valores, conforme equação 55 e Figura 4.1. Nota-se que densidade do compósito ainda é inferior ao dos revestimentos cerâmicos convencionais, em geral superiores a 2,7 g/cm³, o que é vantajoso pois pode reduzir os custos logísticos de transporte por serem menos pesados e, por consequência, exigirem menos combustível dos modais utilizados

Já a fibra de piaçava possui uma densidade média de 1,038 g/cm³, conforme a Tabela 4.2 que está de acordo com a literatura [41,42,82-84], que indica densidade entre 1,01 e 1,06 g/cm³. Destaca-se que essa densidade ligeiramente maior que a água está ligada a presença de elementos existentes na composição química do material, como o silício proveniente dos locais em que é cultivada, em particular as regiões litorâneas, que possuem um solo arenoso e rico em sílica. E neste caso, a possibilidade da existência de sílica na estrutura da fibra é um dos fatores que dá à piaçava as propriedades de resistência ao desgaste, boas propriedades mecânicas e resistência à degradação bacteriológica. Por conta disso, a piaçava é muito usada na fabricação de vassouras e já foi aplicado nas navegações como cordames de navios.

Tabela 4.2. Densidade volumétrica da fibra de piaçava conforme ASTM C29/C29M-17a

Amostra	Massa (g)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)
1	2,581	2,483	1,039
2	2,613	2,517	1,038
3	2,71	2,629	1,031
4	3,367	3,184	1,057
5	3,181	3,103	1,025
6	3,001	2,855	1,051
7	3,814	3,681	1,036
8	4,218	4,012	1,051
9	3,865	3,744	1,032
10	3,799	3,729	1,019
Média	3,315	3,194	1,038
Desvio Padrão	0,589	0,568	0,012

A densidade dos reforços influi na densidade final dos compósitos. As misturas que envolvem a substituição de resina por fibra de piaçava implicam em uma redução da densidade das mesmas ao passo que, com o aumento do teor de PAE, há um acréscimo dela. Usando-se as densidades dos materiais e a regra das misturas (equações 55 e 56), podem ser obtidos os gráficos da Figura 4.1.

Destaca-se que, à medida que se substitui o percentual de matriz por percentual mássico equivalente de reforço, a densidade varia de forma linear. Outro ponto que pode ser observado, macroscopicamente, é a capacidade de molhabilidade da matriz no reforço, que influencia diretamente na viscosidade do compósito e, por consequência, atua sobre a capacidade da moldabilidade das composições em moldes com geometria complexa.

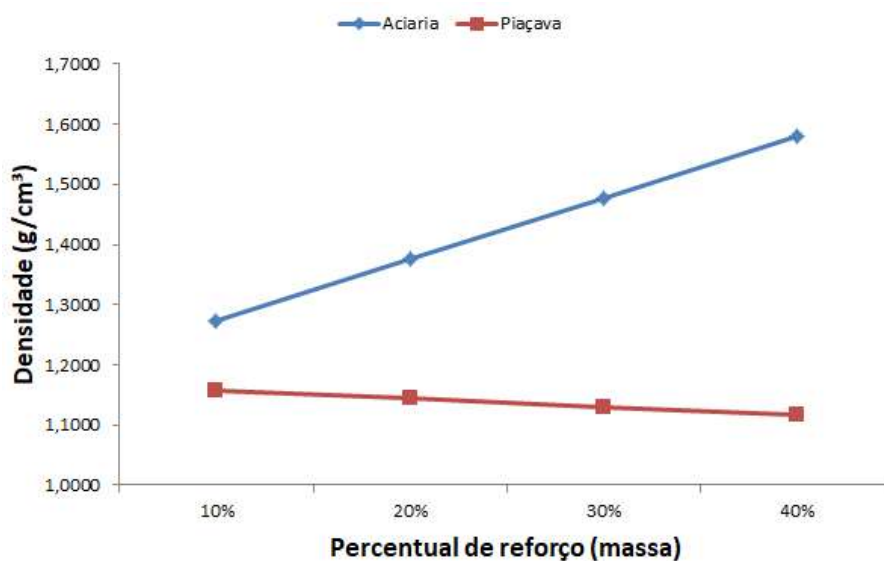


Figura 4.1. Densidade mássica das composições de resina epóxi reforçada com PAE ou PIA segundo a regra das misturas – modelo de Voigt.

4.1.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Conforme pode ser observado nas Figuras 4.2 e 4.3, os diâmetros médios dos reforços utilizados na incorporação junto à matriz epoxídica se mostram bastante distintos. O PAE utilizado possui um diâmetro máximo de 15 μm sendo muito mais fino que a piaçava, cujo diâmetro médio é de 131,27 μm .

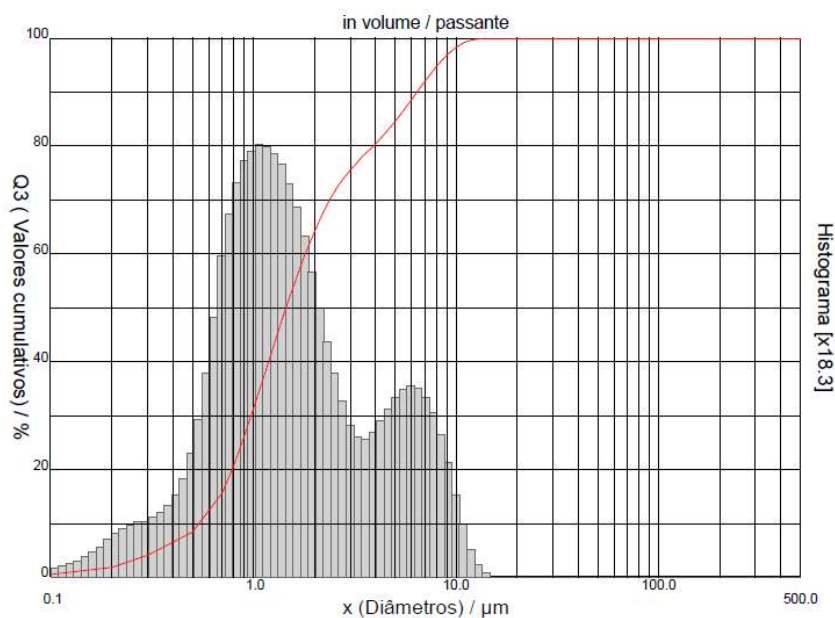


Figura 4.2. Distribuição dos tamanhos de partícula na amostra de PAE.

A Tabela 4.3 aponta que os tamanhos de partícula do PAE variam de 0,1 μm a 15 μm . O diâmetro médio é de 2,46 μm , a densidade de distribuição das partículas se concentra entre 1,00 e 2,20 μm . No percentil 90, o diâmetro máximo chega ao limite de 6,41 μm .

Neste caso, indica-se que este material possui uma área superficial específica bastante elevada, sendo classificada como poeira fina e implicando que a distribuição de tensões internas tem uma característica mais isotrópica e corrobora com os dados obtidos nos ensaios de flexão, tração e dureza. Os diâmetros medidos também confirmam os perfis de rugosidade superficial do material encontrados com o MEV, onde é possível destacar uma interface forte entre a matriz e o PAE, garantindo maiores energias de contorno de superfície.

Tabela 4.3. Distribuição de valores acumulados característicos do PAE.

Φ (μm)	Q (%)	Q	Φ (μm)	Q (%)	Q	Φ (μm)	Q (%)	q
0,10	0,58	0,04	1,80	59,98	3,96	5,30	85,76	1,91
0,20	1,92	0,18	2,00	64,21	3,67	5,60	86,96	1,99
0,30	4,19	0,51	2,20	67,54	3,19	6,00	88,50	2,04
0,50	8,45	0,76	2,40	70,20	2,79	6,50	90,31	2,07
0,70	15,62	1,95	2,60	72,34	2,44	7,00	91,97	2,05
0,80	20,78	3,53	2,80	74,08	2,14	7,50	93,45	1,96
0,90	26,11	4,13	3,00	75,51	1,89	8,00	94,76	1,85
1,00	31,27	4,47	3,20	76,69	1,67	8,50	95,89	1,70
1,10	36,08	4,61	3,40	77,73	1,57	9,00	96,85	1,53
1,20	40,53	4,67	3,60	78,66	1,49	10,00	98,29	1,25
1,30	44,60	4,64	3,80	79,54	1,49	11,00	99,17	0,84
1,40	48,31	4,57	4,00	80,38	1,50	12,00	99,66	0,51
1,50	51,69	4,47	4,30	81,64	1,59	13,00	99,88	0,25
1,60	54,74	4,32	4,60	82,89	1,69	14,00	99,97	0,11
1,70	57,50	4,16	5,00	84,54	1,81	15,00	100,00	0,04
5,30	85,76	1,91	7,50	93,45	1,96	11,00	99,17	0,84
5,60	86,96	1,99	8,00	94,76	1,85	12,00	99,66	0,51
6,00	88,50	2,04	8,50	95,89	1,70	13,00	99,88	0,25
6,50	90,31	2,07	9,00	96,85	1,53	14,00	99,97	0,11
7,00	91,97	2,05	10,00	98,29	1,25	15,00	100,00	0,04

*Q = frequência acumulada; q = densidade de distribuição.

Na Figura 4.3 vê-se que a fibra de piaçava apresenta um diâmetro médio consideravelmente maior do que o PAE, com valor de 131,27 μm , uma densidade de distribuição concentrando-se na faixa entre 100 μm e 300 μm . 90 % das partículas têm o diâmetro de até 260 μm . Agora o reforço não se caracteriza como poeira fina, uma vez que seu diâmetro médio é muito superior a 10 μm e deve ser, para tanto, caracterizada como mesofibra [134].

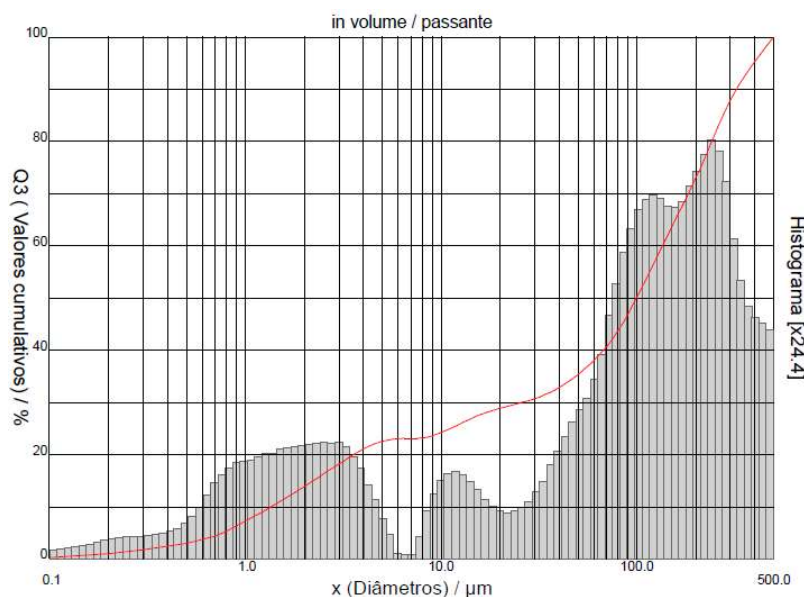


Figura 4.3. Distribuição dos tamanhos de partícula na amostra de piaçava.

Destaca-se neste ponto que o tamanho da fibra de piaçava, associada à sua morfologia, promoveu ganhos de propriedade mecânica, como a resistência à compressão, resistência a abrasão e resistência ao impacto Izod.

Soma-se a isso que a composição da fibra, de acordo com a literatura, possui certo percentual de compostos não-fibrosos em sua composição [135-138], levantando a possibilidade de se realizar algum tipo de tratamento superficial que permita ganhos de interface entre o reforço e a matriz epoxídica, permitindo com que os protótipos e os produtos possam incrementar seu desempenho em condições reais de aplicação.

Tabela 4.4. Distribuição de valores acumulados característicos da piaçava.

$\emptyset$ (µm)	Q (%)	Q	$\emptyset$ (µm)	Q (%)	q	$\emptyset$ (µm)	Q (%)	Q	$\emptyset$ (µm)	Q (%)	q
0,10	0,37	0,02	3,80	20,62	0,66	21,50	29,21	0,30	100,00	50,15	2,17
0,20	1,09	0,07	4,00	21,07	0,62	23,00	29,49	0,29	110,00	53,22	2,27
0,30	1,85	0,13	4,30	21,65	0,57	24,50	29,76	0,30	120,00	56,10	2,33
0,50	3,02	0,16	4,60	22,10	0,47	26,00	30,02	0,31	130,00	58,77	2,35
0,70	4,46	0,30	5,00	22,56	0,39	28,00	30,37	0,33	140,00	61,21	2,32
0,80	5,40	0,50	5,30	22,79	0,28	30,00	30,73	0,37	150,00	63,44	2,28
0,90	6,35	0,57	5,60	22,96	0,22	32,00	31,11	0,42	160,00	65,52	2,27
1,00	7,27	0,62	6,00	23,09	0,13	34,00	31,52	0,48	170,00	67,48	2,28
1,10	8,12	0,63	6,50	23,12	0,03	36,00	31,94	0,52	180,00	69,36	2,32
1,20	8,91	0,64	7,00	23,14	0,02	38,00	32,40	0,60	190,00	71,20	2,40
1,30	9,66	0,66	7,50	23,16	0,02	40,00	32,87	0,65	200,00	72,98	2,45
1,40	10,37	0,68	8,00	23,21	0,05	43,00	33,61	0,72	210,00	74,72	2,51
1,50	11,03	0,67	8,50	23,39	0,21	46,00	34,37	0,79	220,00	76,41	2,56
1,60	11,67	0,70	9,00	23,64	0,31	50,00	35,41	0,88	240,00	79,69	2,66
1,70	12,28	0,71	10,00	24,25	0,41	53,00	36,19	0,94	260,00	82,76	2,70
1,80	12,86	0,72	11,00	24,94	0,51	56,00	36,97	1,00	280,00	85,49	2,60
2,00	13,94	0,72	12,00	25,62	0,55	60,00	38,00	1,05	300,00	87,85	2,41
2,20	14,93	0,73	13,00	26,26	0,56	63,00	38,79	1,14	330,00	90,62	2,05

2,40	15,84	0,74	14,00	26,83	0,54	66,00	39,60	1,23	360,00	92,81	1,77
2,60	16,69	0,75	15,00	27,32	0,50	70,00	40,71	1,33	400,00	95,21	1,61
2,80	17,48	0,75	16,00	27,74	0,46	75,00	42,21	1,53	430,00	96,80	1,55
3,00	18,21	0,75	17,00	28,10	0,42	80,00	43,76	1,69	460,00	98,25	1,52
3,20	18,90	0,75	18,00	28,40	0,37	85,00	45,35	1,85	470,00	98,71	1,51
3,40	19,53	0,73	19,00	28,66	0,34	90,00	46,96	1,99	490,00	99,58	1,47
3,60	20,11	0,72	20,00	28,90	0,33	95,00	48,57	2,10	500,00	100,00	1,47

*Q = frequência acumulada; q = densidade de distribuição.

4.1.3. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Na Figura 4.4 tem-se o resultado do ensaio de FRX e na Tabela 4.5, os elementos químicos (sem o oxigênio) presentes. Nota-se que os principais componentes são óxidos ligados a metais de transição, dos quais se destacam a zincita (ZnO), a hematita (Fe_2O_3), o óxido de magnésio (MgO) e cal virgem (CaO). Ferreira e Batista [11] acharam concentrações elevadas de ferro na forma de óxidos II e III ($\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) mas ressaltando a condição de que a amostra analisada se referia a PAE obtida de minério de ferro. Um óxido que caracteriza a possível toxicidade do PAE é o óxido de chumbo (PbO), cuja concentração é de 1,421%, o que pode indicar a restrição ao uso como elemento de reforço para latossolos sem que haja um processo de remoção daquele óxido. Porém, sua presença não representa qualquer impedimento de seu uso como reforço em matrizes poliméricas para aplicação na construção civil, já que a matriz epoxídica revestirá a superfície do PAE e evitará que haja contaminação do meio.

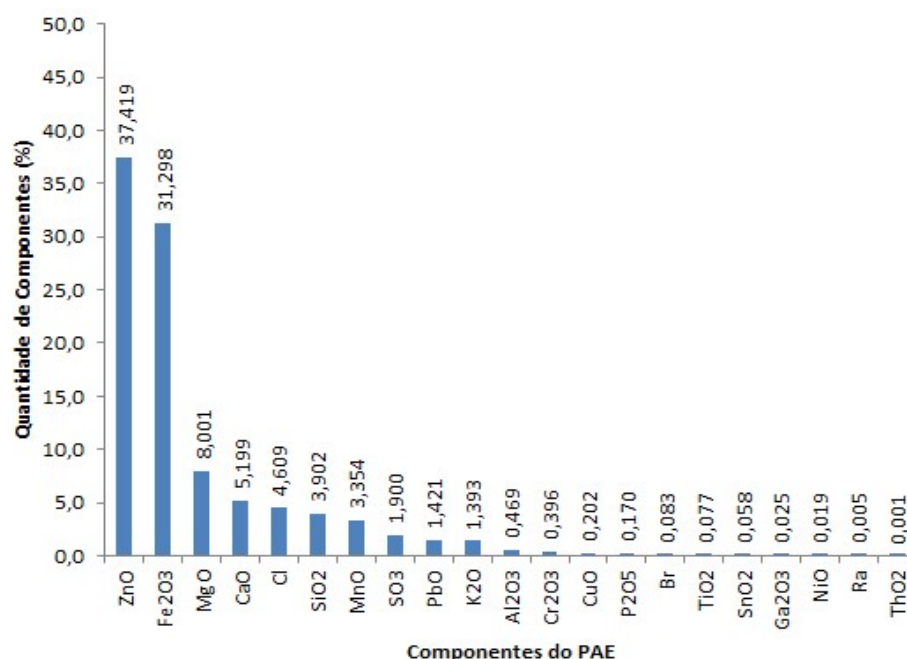


Figura 4.4. Composição química do PAE.

Tabela 4.5. Composição química elementar do PAE.

Elemento Presente	Percentual (%)
Zn	37,42
Fe	31,30
Mg	8,00
Ca	5,20
Cl	4,61
Si	3,90
Mn	3,36
S	1,90
Pb	1,42
K	1,39
Al	0,47
Cr	0,40
Cu	0,20
P	0,17
Br	0,08
Ti	0,08
Sn	0,06
Ni	0,02
Ra	0,01
Th	0,01
Total	100,00

Esta composição observada indica a possibilidade de se aproveitar o PAE e buscar métodos de extração do zinco e do ferro, cujas concentrações na forma de óxidos somadas são próximas a 68,71%, o que é confirmado por Ferreira *et al* [4]. Estas composições, quando eletrolisadas, são liberadas do PAE em quantidade significativa para possível reaproveitamento dos metais supracitados em co-processamento e reinserção na linha produtiva do aço como ânodo de sacrifício em ligas metálicas para minimizar a oxidação dos elementos catódicos. Também atua no processo de mineralização de latossolos empobrecidos, fertilizando mineralmente o solo e elevando a produtividade de cultivos. Também pode ser usado como matéria-prima na produção de cimento na indústria cimenteira como substituto parcial do clínquer [136-138] e de reaproveitamento na adição de gusa líquido na forma de briquete [26].

A Figura 4.5 apresenta o difratograma do PAE e está corroborando com os resultados do FRX, indicando a existência de quantidades elevadas de óxidos de zinco e de ferro. Destacam-se que os picos cristalinos mais proeminentes do Fe_3O_4 e do ZnO são os planos (311) e (101) nos ângulos $2\theta = 35^\circ$ e $36,5^\circ$ [139,140] respectivamente, sendo possível observar também que há um pico a $2\theta \approx 32^\circ$, no qual se destaca a wollastonita (CaSiO_3) [141], cujo plano é (320) e a hematita, que aparece em $2\theta = 57^\circ$ no plano (511).

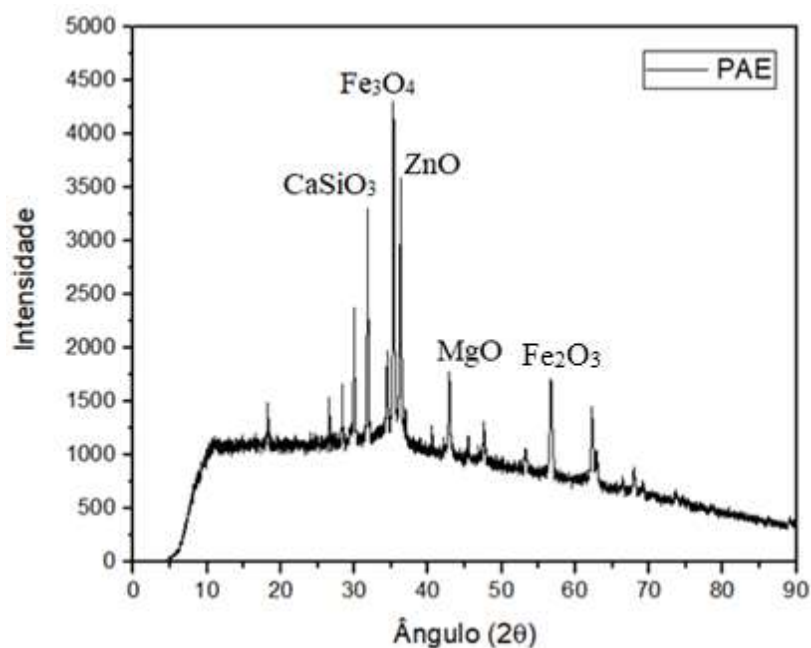


Figura 4.5. DRX do PAE.

Observa-se que existem picos menores localizados apontando os demais óxidos cujas concentrações são ainda significativas dentro da amostra, como o óxido de magnésio (MgO), calcita (CaO), dióxido de silício (SiO_2), óxido de manganês (MnO), hematita e o óxido de chumbo (PbO).

Com a fibra de piaçava, conforme Figura 4.6, é possível observar que sua estrutura celulósica altamente cristalina permite uma molhabilidade de sua área superficial à medida que o tamanho do grão reduz e os vazios na fibra permitem uma penetração da matriz, o que garante boa ancoragem no material. Destaca-se na análise do DRX presença da celulose em $2\theta = 23^\circ$, localizado no plano cristalino (002), conforme apontam Miranda *et al* [142], Santos *et al* [143] e Zhao *et al* [144]. Eles destacam que a celulose do tipo I é considerada metaestável, o que leva a apontar uma estrutura amorfa e, portanto, não perceptível no pico cristalino designado. Logo, o pico observado na análise é da celulose do tipo II, considerada estável pela literatura.

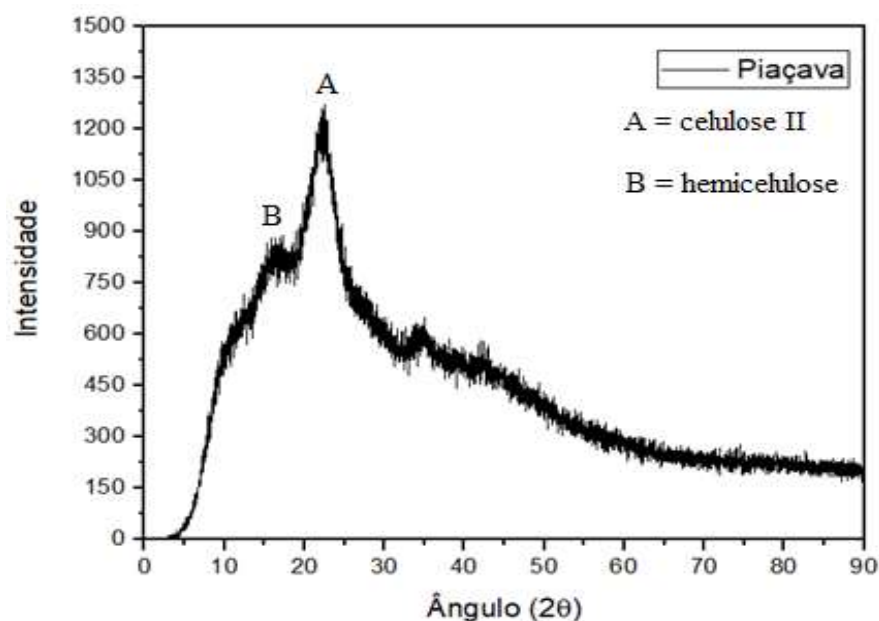


Figura 4.6. DRX da fibra de piaçava.

Aponta-se também que dois halos, isto é, pequenas elevações perceptíveis, em 16°, localizado no plano cristalino (101) e em 35°, no plano (040), correspondem à parte amorfa da fibra, que corresponde à presença de hemicelulose, material que reforça a celulose e permite com que a fibra apresente propriedades mecânicas consideráveis, sendo elemento necessário para prover ganhos de resistência quando em contato de interface com a resina epóxi, e da lignina, material estruturante da fibra e que possui ação bactericida e antifúngica nas plantas. A possibilidade de se usar fibras submetidas a tratamentos superficiais pode garantir maiores picos cristalinos de celulose do tipo II, o que pode permitir ganhos mais significativos nas propriedades mecânicas quando misturados à matriz supracitada, por ser uma variedade estável da celulose.

4.1.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 4.7, tem-se algumas imagens obtidas através de microscópio eletrônico. Observa-se que a morfologia do PAE é altamente heterogênea, sendo observada incrustação de óxidos na superfície dos grãos.

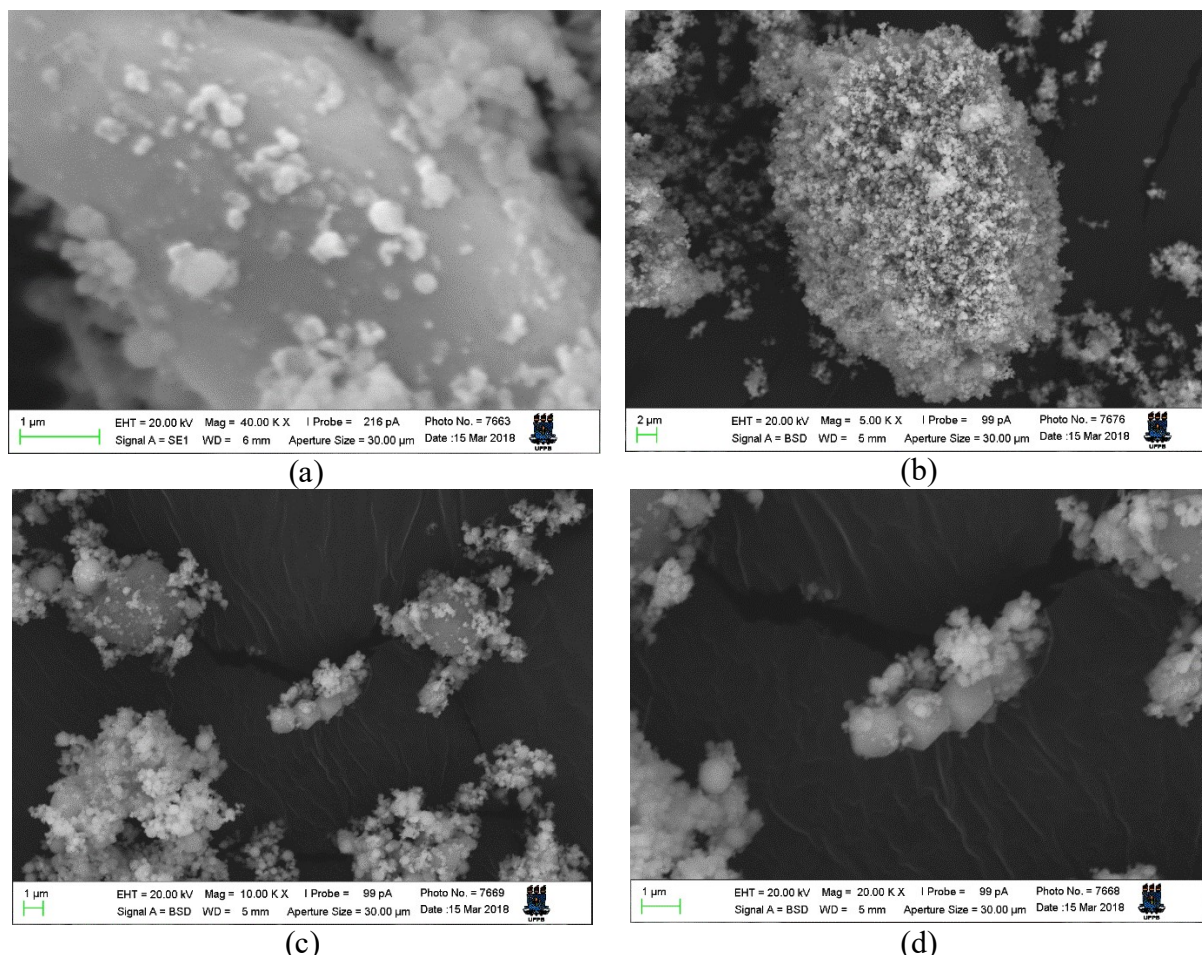


Figura 4.7. Microscopia eletrônica do PAE analisado, onde é possível observar as variações morfológicas da amostra (a) com a formação de incrustações de óxidos na superfície de um possível metal livre, (b) a aglomeração em grande quantidade na superfície de metal altamente oxidante, (c) a estrutura ordenada de composições do PAE e (d) uma ampliação de (c), onde aponta uma formação cubóide do PAE incrustada com óxidos.

A partir das informações geradas pelo FRX e DRX, os componentes observados podem ser os óxidos que estão em maior concentração, como o ZnO, Fe₂O₃ e MgO, conforme é observado por Khattab *et al* [75] nas microscopias realizadas.

Na Figura 4.8 tem-se a morfologia da piaçava, indicando grãos com estrutura diversificada, uma elevada razão de aspecto, com áreas superficiais específicas diversas e que permitem à matriz polimérica uma boa interface com o reforço. Destacam-se os componentes não-fibrosos localizados nas superfícies da fibra *in natura* que podem atuar como possíveis

limitadores da ligação com a matriz, o que limita também as melhorias de propriedade mecânica dos compósitos. Contudo, a molhabilidade da superfície da fibra pela matriz também pode anular as possíveis perdas decorrentes da existência de pectinas, ceras vegetais e ácidos graxos que compõem a grande maioria das fibras vegetais.

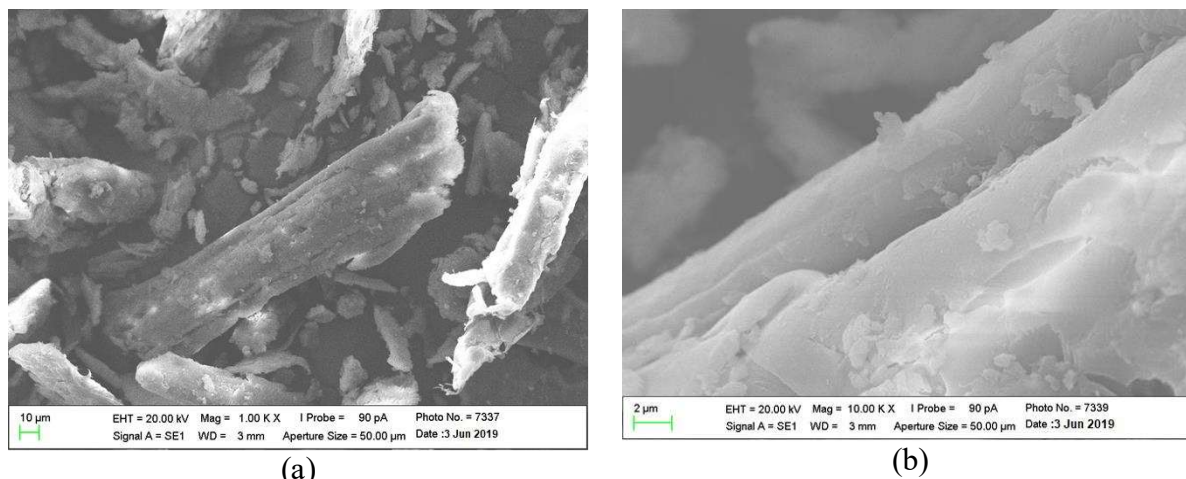


Figura 4.8. Microscopia eletrônica da fibra de piaçava *in natura* (a) em 500x e (b) ampliação da fibra em 10.000x, respectivamente.

4.1.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Conforme observado na Figura 4.9, o PAE possui uma perda de massa relativamente pequena até o ponto de 660 °C, destacada pela evaporação de umidade residual na superfície dos grãos, assim como pelo início do processo de calcinação do ZnO, no qual a perda de massa da amostra pode chegar a 1% na temperatura de 150 °C e atingir um limite de 3% para estabilizar-se no intervalo entre 540 e 630 °C, além de componentes orgânicos que podem estar misturados juntos ao PAE, potencializando a perda de massa. A partir de 660 °C, observa-se uma perda de massa mais acentuada até 1000 °C, destacando o Fe₂O₃, cuja perda de massa da amostra pode acumular mais 5,5% podendo chegar a 9,5% na temperatura limite da análise realizada.

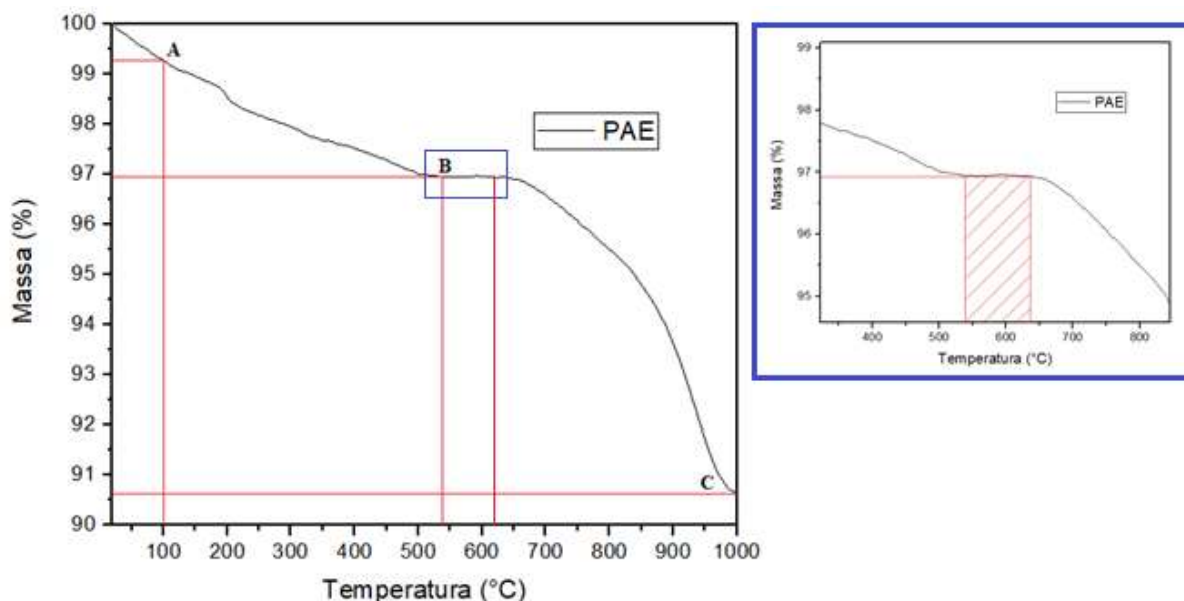


Figura 4.9. TGA do PAE, destacando as regiões (A) evaporação e eliminação de umidade na superfície do material; (B) decomposição dos compostos orgânicos residuais no material, com destaque em azul para a faixa de transição e (C) calcinação dos óxidos existentes, com a liberação de O_2 para a atmosfera.

A taxa média da perda de massa observada pode ser calculada dividindo o percentual de massa perdida pelo intervalo de temperatura observado, que é igual a $0,0087\%/^{\circ}C$. E este argumento possui embasamento no tamanho do grão que, em função da taxa de aquecimento, proporciona uma elevada área de superfície de contato para troca de energia com o meio. Contudo, os dados para a degradação térmica do PAE permitiu deduzir que em patamares mais elevados que $1000^{\circ}C$, haveria a continuidade da perda de massa, uma vez que a decomposição térmica atuou somente sobre alguns óxidos cuja transformação de fase requer temperaturas relativamente baixas de processamento.

Quanto à fibra de piaçava, ela possui fases distintas que são facilmente identificáveis, como observado na Figura 4.10. Há uma perda inicial nas proximidades de $100^{\circ}C$ decorrente da evaporação de umidade retida na estrutura da fibra. Segue-se uma perda pequena até a faixa de 220 a $230^{\circ}C$, quando se inicia uma queda significativa de massa proveniente da degradação da celulose e da hemicelulose até aproximadamente $370^{\circ}C$. A partir daí há a degradação da lignina até $700^{\circ}C$, sendo a massa residual cinzas e alguns compostos não-fibrosos.

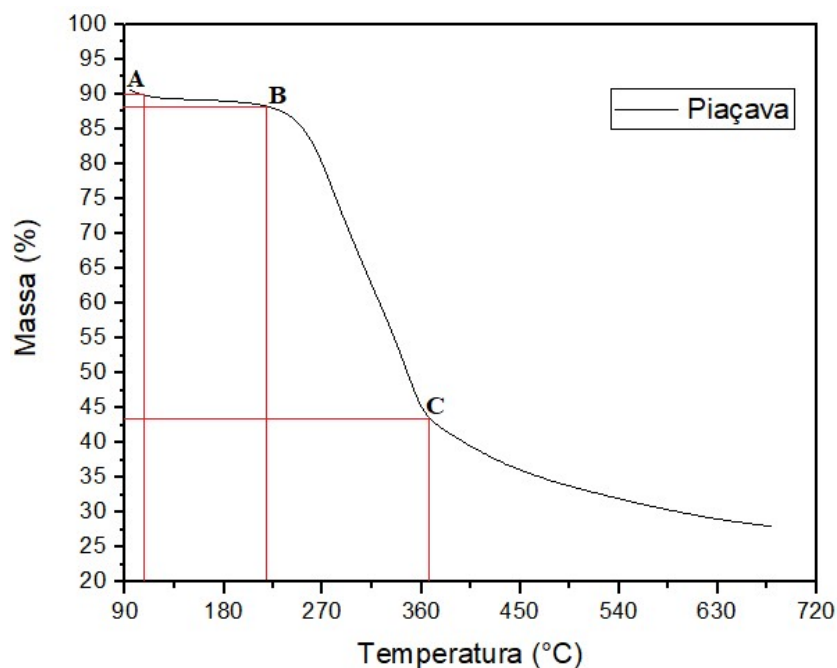


Figura 4.10. TGA da fibra de piaçava, destacando as regiões (A) evaporação de umidade na superfície do material; (B) ponto de início da degradação da celulose e hemicelulose e (C) ponto final de degradação térmica da celulose e hemicelulose.

4.1.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL – DTA

O DTA, em função de sua versatilidade em analisar o comportamento dos materiais em função da variação da temperatura, permite ao pesquisador tratar não somente da condutividade térmica do material, mas também de outras caracterizações com maior assertividade e auxiliar o mesmo em tomadas de decisão quanto à viabilidade técnico-econômica de um determinado material para a aplicabilidade do mesmo, permitindo também identificar propriedades que estejam correlacionadas de forma comercial, como ao processo de resistência a combustão e decomposição por calor [145].

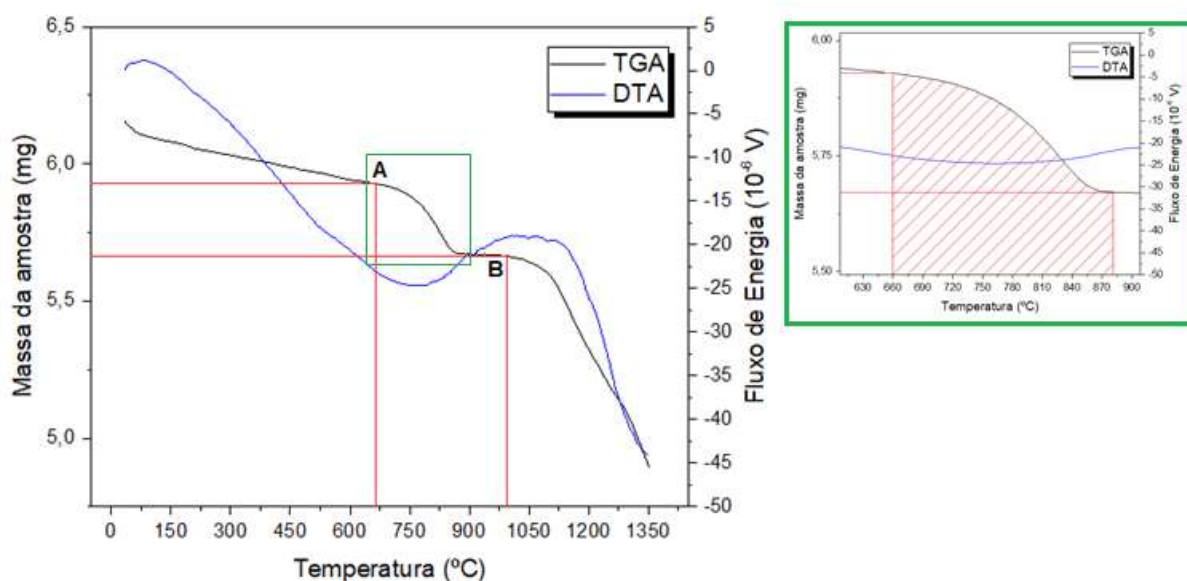


Figura 4.11. DTA-TG da amostra de PAE, onde (A) indica o início do processo de perda de massa proveniente do processo de calcinação de óxidos de baixa temperatura e (B) apontam a queda devido a decomposição do óxido com a liberação do O₂ dos componentes de temperatura mais elevada.

Conforme a Figura 4.11, é visível que o PAE tem um comportamento de leve perda de massa até os 660 °C em função da absorção de energia pela amostra e decomposição dos componentes orgânicos residuais existentes, uma vez que a separação mecânica não é suficiente para selecionar somente os componentes que se deseja analisar e comprovado pela figura 4.9. Neste ponto A, o intervalo entre 672 e 887 °C aponta a decomposição dos compostos óxidos através do processo de calcinação, liberando oxigênio no ambiente.

Destaca-se que o PAE atingiu o primeiro máximo de absorção de energia em seu primeiro ciclo na faixa de 750 °C, coincidindo com a taxa máxima de degradação nesta primeira parte, apontando que há o início do processo de calcinação dos óxidos existentes na composição e que o ciclo do fluxo de energia oscila no intervalo entre 750 e 1000 °C, coincidindo com a perda de massa observada entre os pontos A e B. Verifica-se uma nova perda de massa promovida pela calcinação dos óxidos e início de sinterização do PAE, retornando a um aumento da absorção de energia e nova perda de massa até o fim da análise em 1350 °C, indicando o início do processo de sinterização do material.

Estes resultados encontram suporte quando comparados com análises referentes à ligas metálicas que são estudadas em critérios semelhantes, mas que a literatura já consolidou a metodologia aplicada [146-148], como ao observar em especial os processos de sinterização e calcinação para análise de propriedades magnéticas de ligas metálicas e/ou compósitos. Neste quesito, o material indica uma resistência a flamabilidade consideravelmente elevada e gera a

possibilidade de uso como material para a construção civil, por dificultar a propagação de chamas ao longo da estrutura e retardar a velocidade de transmissão de calor entre pavimentos e cômodos.

4.1.7. ESPECTROSCOPIA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Conforme observado nas Figuras 4.12 e 4.13, as amostras de reforços foram analisadas por FTIR, buscando identificar os grupos funcionais dos componentes constituintes do PAE e da piaçava, respectivamente. Pode-se observar que, no PAE, existem duas principais regiões de transmitância: a primeira região com comprimentos de onda altos, na faixa de 3460 cm^{-1} e a segunda região com comprimentos de onda mais baixos, na faixa de 1700 a 1300 cm^{-1} . Destacam-se no ponto I ligações características que aparecem em 3460 cm^{-1} referente a vibrações de estiramento mais preponderantes na amostra, apontando para a existência de ligações O–H provenientes da umidade residual [75], características de misturas que contenham elementos como o chumbo, zinco e cloro em sua estrutura química, como pode ser o caso da laurionita, hidrocerussita e da hidrozincolita. Já as bandas em 1628 cm^{-1} e 1420 cm^{-1} , no ponto II, vibraram provavelmente em função da existência de grupos CO_3^{2-} provenientes de óxidos com maior percentual na composição, como o Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e o FeCr_2O_4 . Este tipo de informação corrobora com dados observáveis na literatura estudada [7,8,75]. Na faixa entre 1200 e 800 cm^{-1} , existem pequenas bandas observáveis que são assimiladas às ligações do tipo Si–O, destacando também as vibrações na faixa de 500 cm^{-1} são associadas a existência de óxidos simples, do tipo MO, e espinélios.

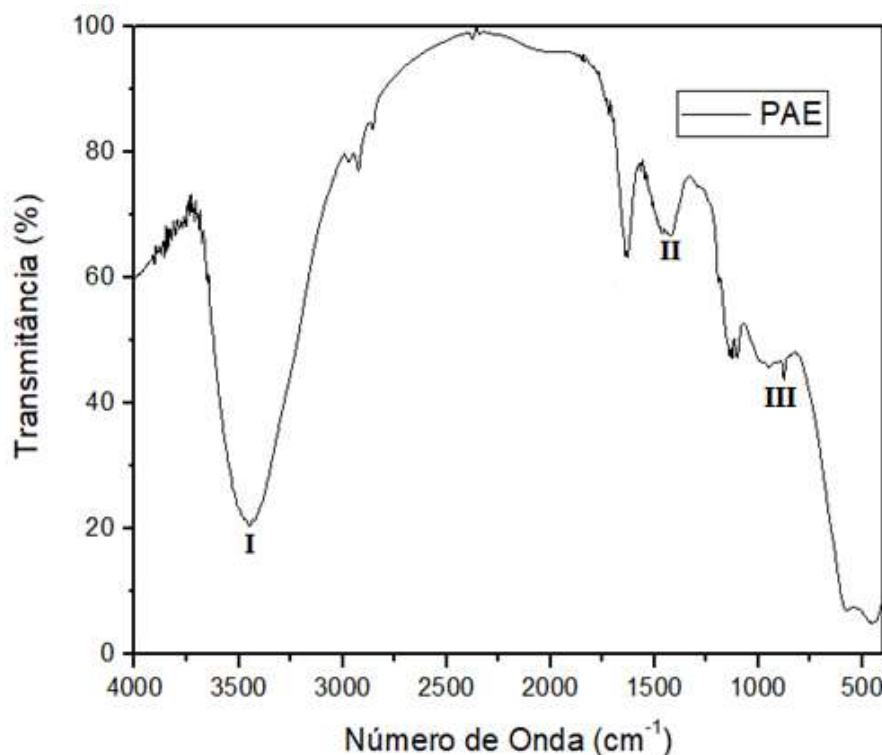


Figura 4.12. FTIR do PAE.

Quanto à fibra de piaçava na Figura 4.13 é possível observar que existem duas regiões distintas nas faixas de 3750 a 2800 cm^{-1} e de 1800 a 700 cm^{-1} . Os grupos funcionais característicos da celulose aparecem em 3340 cm^{-1} referente a vibrações de estiramento do grupo OH, devido às ligações com o hidrogênio na celulose. Vibrações detectadas em 2930 e 2850 cm^{-1} referem-se a estiramentos CH alifático dos grupos metil e metileno, respectivamente. A presença da vibração em 1724 cm^{-1} é característica do grupo da carbonila não conjugada C=O, sendo esta um pico representativo da hemicelulose, assim como em 1246 cm^{-1} se refere ao grupo acetil [41,81]. As bandas em 1270, 1168 e 1047 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do grupo C-O-C, que são presentes no anel glucose da celulose [41]. Já a vibração em 898 cm^{-1} é decorrente da ligação β -glicosídica e se atribui esse pico em 898 cm^{-1} como sendo característico de uma fase cristalina de celulose do tipo I [41,81-84].

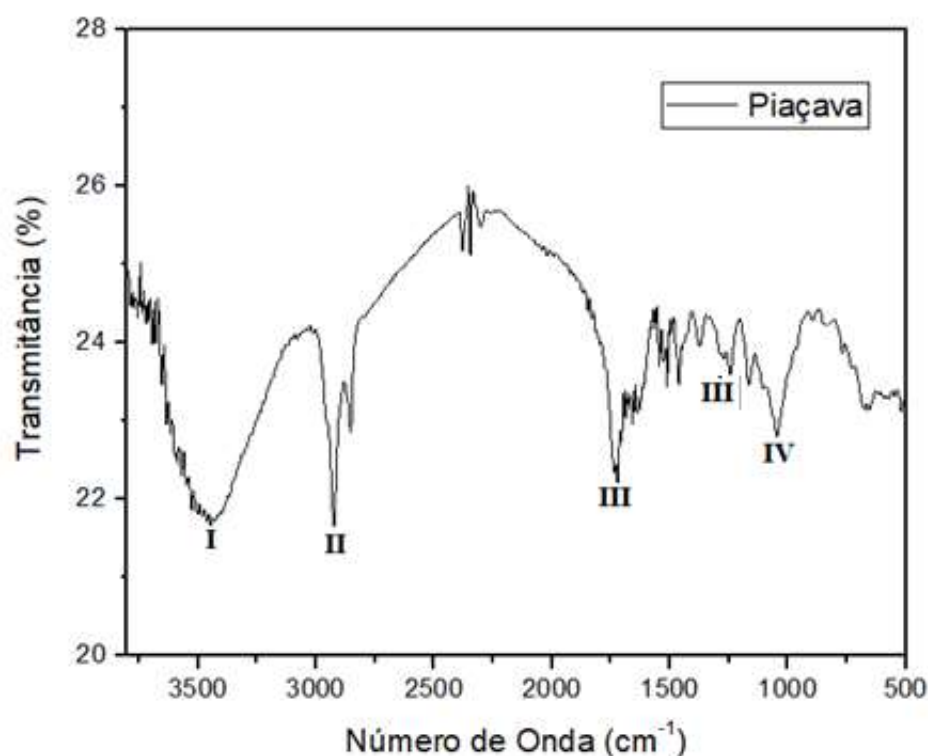


Figura 4.13. FTIR do pó da fibra de piaçava.

4.2. Caracterização dos compósitos

Apresentam-se agora os resultados referentes aos ensaios feitos nos compósitos de forma a se ter sua caracterização. Lembrando que esses ensaios foram:

- absorção de água;
- resistência à flexão;
- resistência à tração;
- resistência à compressão;
- impacto Izod;
- dureza Shore D;
- envelhecimento por UV;
- resistência à abrasão;

4.2.1. ABSORÇÃO DE ÁGUA

A Figura 4.14 indica que a penetração de água está abaixo de 3 % o que é satisfatório em placas de revestimento usadas na construção civil. As amostras de referência e que contêm a piaçava como reforço principal absorveram uma quantidade maior de umidade do que as amostras cujo reforço principal era o PAE. Uma menor taxa de absorção de umidade implica que o produto gerado a partir do material terá melhor estabilidade dimensional. Destaca-se a

referência como o que mais absorveu água durante o ensaio, justificado pela existência de vazios em sua estrutura e que foram formados durante o processo de cura, que liberou grande quantidade de energia e dilatou significativamente o volume contido no recipiente.

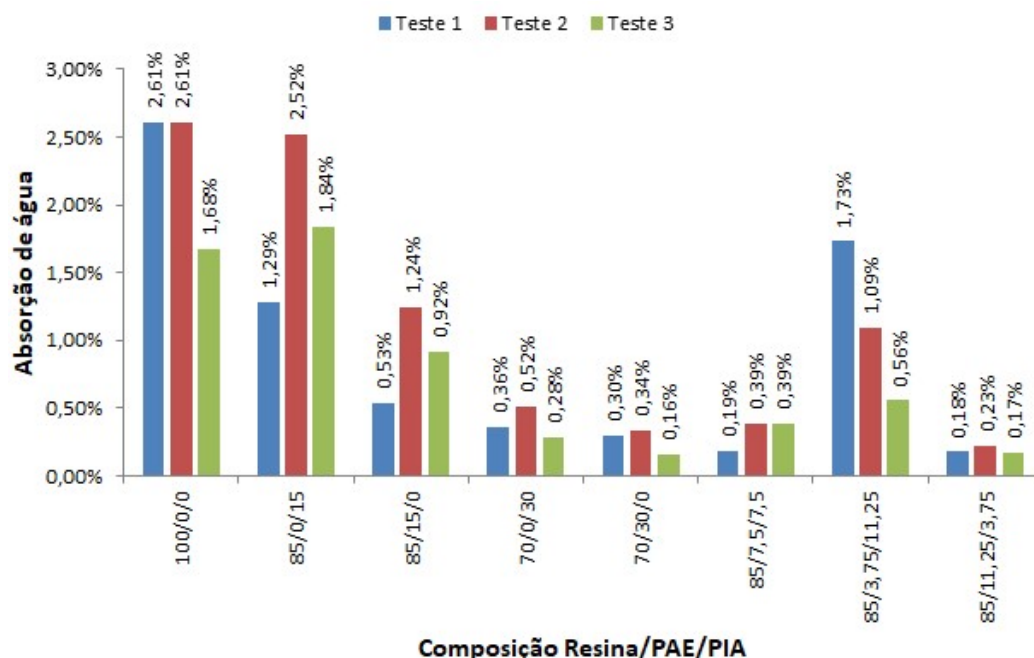


Figura 4.14. Taxa de absorção de umidade pelas composições analisadas.

Tabela 4.6. Absorção de umidade das composições analisadas, segundo a norma ASTM D570.

	TESTE 1 – DIA 1			TESTE 2 – DIA 2			TESTE 3 – DIA 3			Média
Composição	m _s (g)	m _u (g)	[C]	m _s (g)	m _u (g)	[C]	m _s (g)	m _u (g)	[C]	[C]
100/0/0	41,608	42,724	2,61%	42,060	43,186	2,61%	42,354	43,077	1,68%	2,30%
85/0/15	20,851	21,123	1,29%	20,826	21,364	2,52%	20,900	21,291	1,84%	1,88%
85/15/0	48,483	48,743	0,53%	48,472	49,081	1,24%	48,586	49,036	0,92%	0,89%
70/0/30	60,021	60,237	0,36%	59,953	60,265	0,52%	59,941	60,110	0,28%	0,39%
70/30/0	57,386	57,558	0,30%	57,375	57,570	0,34%	57,393	57,487	0,16%	0,27%
85/7,5/7,5	44,646	44,730	0,19%	44,638	44,811	0,39%	44,644	44,817	0,39%	0,32%
85/3,75/11,25	21,809	22,193	1,73%	21,885	22,127	1,09%	21,941	22,064	0,56%	1,13%
85/11,25/3,75	51,776	51,869	0,18%	51,750	51,868	0,23%	51,749	51,836	0,17%	0,19%
Média	43,323	43,647		43,370	43,784		43,439	43,715		
Desvio	14,867	14,794		14,835	14,775		14,810	14,765		

Destaca-se, neste resultado, que as amostras com concentração de 30% de reforço obtiveram uma taxa de absorção de umidade relativamente baixa, levando a deduzir que os reforços foram bem molhados, de tal forma que a matriz epoxídica hidrofóbica dificulte a retenção de umidade na superfície do material.

Nas amostras com piaçava, devido a heterogeneidade do tamanho de suas partículas, assim como a possível distribuição dentro do volume da amostra, além das propriedades

hidrofílicas devido às ligações polares –OH existentes em sua superfície, foi observada uma maior taxa de absorção de água, apontando que é plausível a realização de tratamentos superficiais ou o uso de agentes de ancoramento para melhorar a taxa de ligação da fibra com a matriz, diminuindo a inserção de umidade na amostra. Contudo, a taxa de absorção de umidade observada para as composições com 30% de reforço e os híbridos com concentração significativa de PAE estão dentro dos parâmetros observados na norma ASTM C373-18 para materiais altamente vitrificantes, cujo limite tolerável de absorção de água para porcelanas é de 0,5%. Neste caso, o uso destas composições se faz possível para aplicação como revestimentos de superfícies laterais, uma vez que se prova resistente para ambientes considerados úmidos e conservam a estrutura por tempo prolongado.

4.2.2 ENSAIO DE FLEXÃO

Tabela 4.7. Módulo de elasticidade e resistência à flexão dos compósitos, segundo ASTM D790 (excluídos resultados que se afastaram mais do que 15% da média).

Composição	Amostra	E (GPa)	$\bar{X}$ (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\bar{X}$ (MPa)
Referência (100% resina)	1	1,14	1,10	46,90	44,34
	2	1,01		41,48	
	3				
	4				
	5	1,13		44,65	
85% resina + 15% PAE	1	1,15	1,15	43,58	42,58
	2				
	3	0,96		36,07	
	4	1,35		48,08	
	5				
70% resina + 30% PAE	1	0,51	0,58	12,59	14,09
	2				
	3				
	4	0,55		13,80	
	5	0,68		15,89	
85% resina + 15% Piaçava	1	2,91	2,57	74,72	68,27
	2	2,24		61,83	
	3				
	4				
	5				
70% resina + 30% Piaçava	1	1,24	1,61	27,83	29,59
	2	1,96		28,23	
	3				
	4	1,45		30,77	
	5	1,80		31,56	
85% resina + 7,5% PAE + 7,5% piaçava	1	1,27	1,36	27,50	27,21
	2	1,24		26,44	
	3	1,34		26,67	
	4	1,23		24,39	
	5	1,70		31,07	
85% resina + 3,75% PAE + 11,25% piaçava	1		1,81		34,95
	2	2,14		38,96	
	3	1,56		31,68	
	4				

	5	1,73		34,20	
85% resina + 11,25% PAE + 3,75% piaçava	1		0,80		18,89
	2	0,90		19,40	
	3	0,71		18,56	
	4				
	5				

Na figura 4.15 constam as curvas tensão-deformação típicas das misturas com apenas um tipo de reforço. Foi observado que existe um ganho significativo na resistência à flexão quando é inserido o reforço de 15% de piaçava na matriz epóxi. A média do módulo de elasticidade registrado foi de 2,57 GPa e uma média da tensão máxima suportada de 68,270 MPa, superando os valores da amostra de referência em 53,95% no limite de tensão máxima alcançado, implicando que o reforço apresentou efeito significativo na melhoria da propriedade da matriz.

Quanto à composição 85% resina + 15% PAE, os ganhos na resistência a flexão são significativos e atingiram uma média no módulo de elasticidade de 1,15 GPa e uma média da resistência de 42,5 MPa, com valores próximos ao apresentado pela referência. Isto leva a tratar o resíduo siderúrgico supracitado como um elemento de reforço com possibilidade de uso em produtos que demandem esforços físicos consideráveis, como revestimento de pavimentos e superfícies de circulação de pessoas.

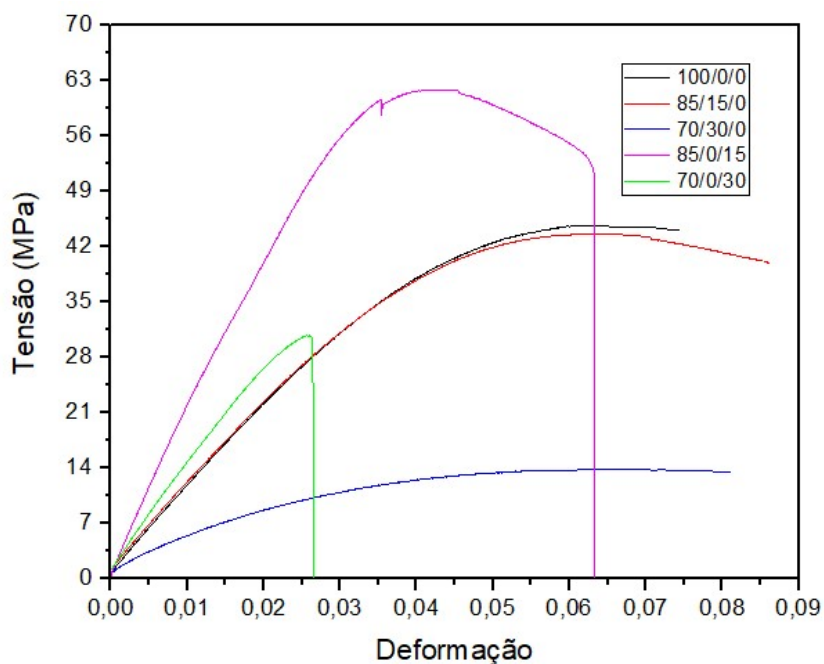


Figura 4.15. Curvas tensão-deformação típica no ensaio de flexão das amostras mais próximas à média obtida, conforme ASTM D790, para as composições reforçadas com um tipo de reforço na sequência resina/PAE/piaçava.

Já a composição 70% resina + 30% PAE acaba obtendo um módulo de elasticidade médio de 0,58 GPa e uma resistência de 14,09 MPa. Acompanha a tendência de perda de resistência a flexão a composição 70% resina + 30% Piaçava, cujos valores médios do módulo de elasticidade e limite de tensão máxima são de 1,61 GPa e 29,59 MPa, respectivamente, indicando que há um percentual máximo de substituição da matriz pelo reforço e que, ultrapassado este limite, inicia-se perda de propriedades mecânicas relevantes. Considera-se, neste caso, a probabilidade da formação de microvazios na estrutura do material compósito, onde a teoria mais plausível para sustentar este argumento é devido às reações de reticulação da matriz incorporar gases da atmosfera, o que pode limitar a interface da matriz com o reforço, produzindo regiões de concentração de tensão e a facilitação da formação de microtrincas na estrutura da amostra. Soma-se o fator de que o percentual de resina não foi o suficiente para molhar a superfície do reforço.

Destaca-se, na Figura 4.16, que as composições híbridas não obtiveram bons resultados na resistência à flexão. Os resultados das curvas apontam para uma perda significativa em comparação com a referência, indicando que os reforços não agiram efetivamente na melhoria das propriedades. É possível levantar uma hipótese no tocante aos impactos provocados pelo uso concomitante da fibra de piaçava e do PAE simultaneamente, no qual o PAE, por ser uma partícula fina, deve ter se incrustado na superfície da fibra e reduzido a capacidade desta em ser molhada pela resina, reduzindo também sua capacidade de molhabilidade. Desta forma, os dois resíduos acabaram atuando negativamente um para com o outro e, desta forma, tiveram seus potenciais de ganho de flexão prejudicados.

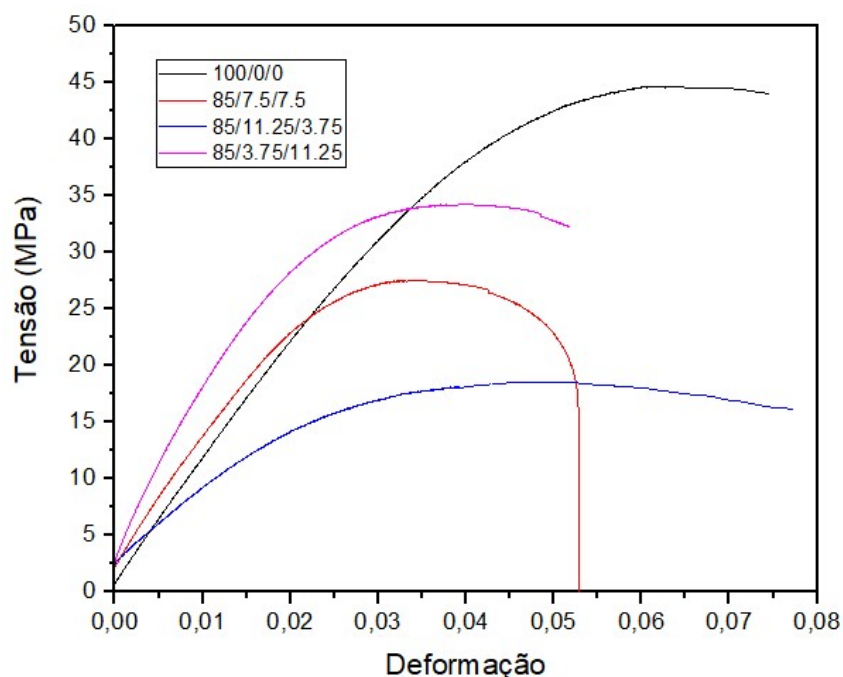


Figura 4.16. Curvas tensão-deformação típica no ensaio de flexão das amostras mais próximas à média obtida, conforme ASTM D790, para as composições híbridas na sequência resina/PAE/piaçava.

No tocante às composições híbridas, destaca-se a composição 85/3,75/11,25 que tem um valor médio do módulo de elasticidade de 1,81 GPa e limite de tensão máxima de 34,95 MPa. Esta pontuação, considerando os dados da referência tratados na tabela 4.6, permite indicar que houve um ganho da relação tensão x deformação e que a média do limite de tensão máxima é 21,18% menor que o referencial, o que não é critério suficiente para excluir esta composição de possíveis portfólios que façam usos adjacentes desta composição.

É observado na Figura 4.16 que o módulo de elasticidade e o limite de tensão máxima das composições híbridas são inferiores ao observado na referência, indicando que seu uso não proporciona melhorias de propriedade mecânica, mas não descarta a possibilidade de aplicação em áreas da construção civil, como o revestimento de superfícies laterais. Desta forma, observa-se na Figura 4.17 que o ganho de propriedade é mais bem observado nos compósitos com 15%, destacando-se que o PAE promoveu melhor resultado no limite de tensão máxima e a piaçava gerou maiores ganhos no módulo de elasticidade.

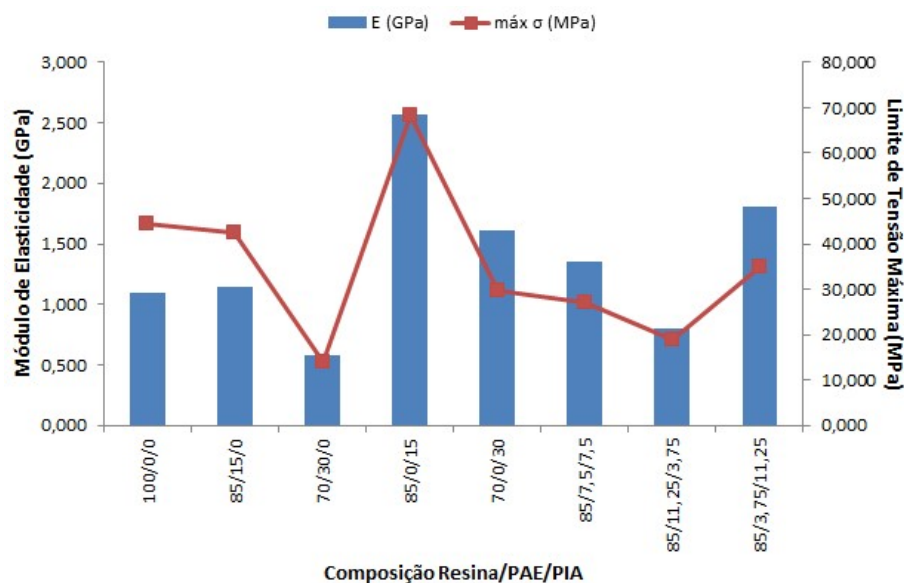


Figura 4.17. Valores médios dos módulos de elasticidade e limites de tensão máximas dos compósitos desenvolvidos.

4.2.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

Tabela 4.8. Módulo de elasticidade e limite máximo de tensão das amostras estudadas segundo ASTM D3039 (excluídos resultados que se afastaram mais do que 15% da média).

Composição	Amostra	E (MPa)	$\bar{X}$ (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\bar{X}$ (MPa)
Referência (100% resina)	1		488,72	37,49	39,85
	2	480,10		37,71	
	3				
	4				
	5	497,35		44,38	
85% resina + 15% PAE	1	674,49	614,48	46,80	40,87
	2	564,67		34,24	
	3	577,03		37,96	
	4			44,24	
	5	641,74		41,11	
70% resina + 30% PAE	1	749,20	744,13	36,28	37,45
	2			41,53	
	3	879,15		35,22	
	4	603,34			
	5	744,84		36,93	
85% resina + 15% Piaçava	1	893,91	804,35		32,65
	2	762,18		32,39	
	3	815,45		28,92	
	4	725,99		34,38	
	5	824,23		34,92	
70% resina + 30% Piaçava	1		837,03	24,07	24,26
	2	861,13		25,91	
	3	813,20		23,36	
	4			24,39	
	5	836,76		23,56	
85% resina + 7,5% PAE + 7,5% piaçava	1	553,63	642,47	31,68	31,75
	2	730,83		33,03	
	3	566,82			
	4			32,63	
	5	718,59		29,64	

85% resina + 3,75% PAE + 11,25% piaçava	1		695,57		31,66
	2	760,25		30,06	
	3	629,04		33,84	
	4	770,06		35,51	
	5	622,93		27,25	
85% resina + 11,25% PAE + 3,75% piaçava	1		656,22		30,53
	2	778,64		34,54	
	3	589,95		28,05	
	4	631,41		29,09	
	5	624,88		30,46	

Em relação ao ensaio de tração executado, as composições observadas na Figura 4.18 indicam que a substituição de matriz por reforço na maioria das composições diminuiu a resistência à tração, no qual a diferença da tensão última chega a 37,30% no comparativo ao referencial analisado, no qual a composição de 70% Resina + 30% Piaçava obteve uma tensão limite média de 24,258 MPa, indicando que as características isotrópicas do reforço não colaboraram para a melhoria da propriedade analisada.

Contudo, a composição contendo 15% de PAE produziu um ganho na tensão última média de 2,09% em relação a referência, implicando que as propriedades de interface tenham atuado de forma eficaz em prover ganhos na resistência a tração. Deve-se destacar que tal propriedade, por demandar que os reforços sejam direcionáveis, implica em uma característica anisotrópica e que, conforme a morfologia observada dos reforços serem isotrópicos quanto à distribuição de tensões, traria como consequência direta a limitação do uso do material compósito na produção de revestimentos superficiais submetidos a forças tracionantes, do qual a composição com 15% de PAE destoa.

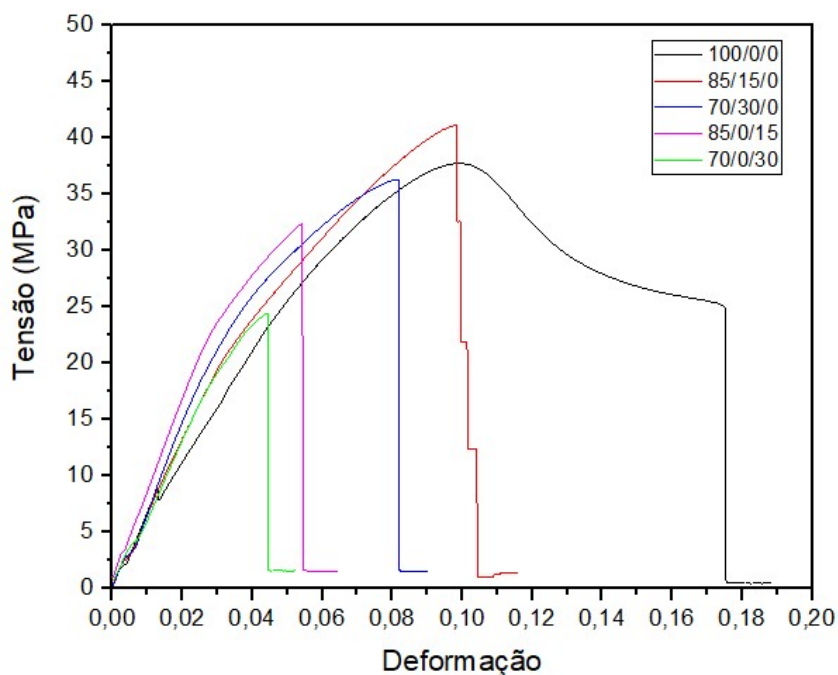


Figura 4.18. Curvas de tensão-deformação das amostras mais próximas à média obtida, para composições com um único reforço, conforme ASTM D3039.

Em relação aos compósitos híbridos, conforme Figura 4.19, observou-se que os resultados seguem a mesma tendência observada nos compósitos com um único reforço e tal dedução é corroborada pela literatura, implicando também que outros motivos como a existência de componentes não fibrosos na piaçava, como as pectinas e as ceras, dificultando a molhabilidade da resina sobre o reforço. Soma-se também que a interface entre matriz e reforço, devido à existência de umidade residual no reforço decorrente da característica higroscópica de ambos os reforços, dificulta uma maior capacidade na transmissão de esforços solicitantes sobre a amostra.

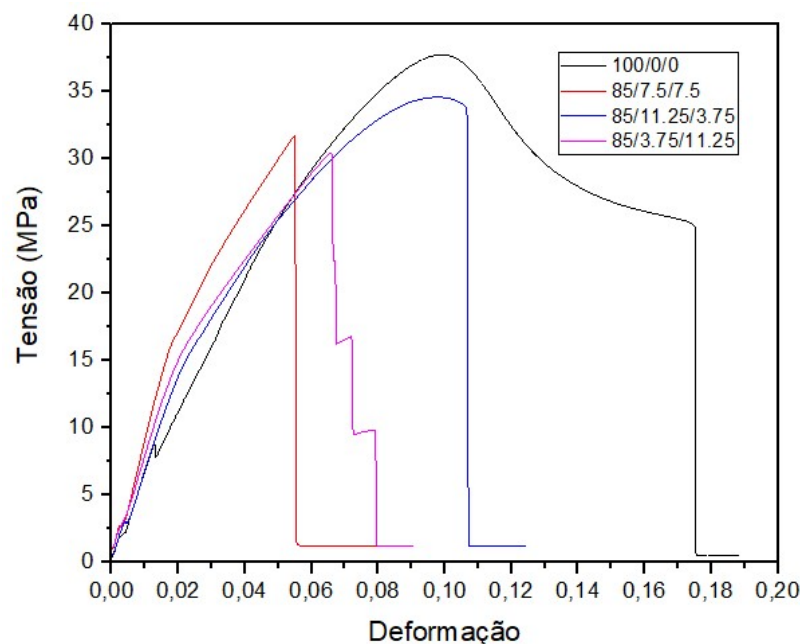


Figura 4.19. Curvas de tensão-deformação das amostras mais próximas à média obtida, para as composições com reforço híbrido, conforme ASTM D3039.

Neste ponto, é assertivo tratar quanto à resistência a tração na relação entre o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura, no qual é visto na Figura 4.20 que há uma relação inversamente proporcional entre as variáveis observadas. Observando a referência, que apresenta o menor módulo de elasticidade e a maior tensão de ruptura, é dedutível que os reforços agregam valor na relação tensão x deformação, traduzida pelos valores de módulo de elasticidade serem superiores em todas as composições reforçadas.

Contudo, há uma queda conforme o percentual e o tipo de reforço incorporado, de forma que o compósito com 30% de piaçava apresenta o módulo de elasticidade mais elevado. Dos compósitos produzidos, o incorporado com 15% de PAE possui o melhor desempenho para a resistência à tração.

Pontua-se que a influência provocada pelos reforços nos compósitos híbridos não traduzem diretamente a tendência observada quando comparadas com os compósitos produzidos com um reforço apenas, uma vez que as geometrias dos reforços não são semelhantes e a distribuição das forças de tensão pela amostra não é homogênea, o que se traduz nos resultados observados para as composições híbridas da Figura seguinte.

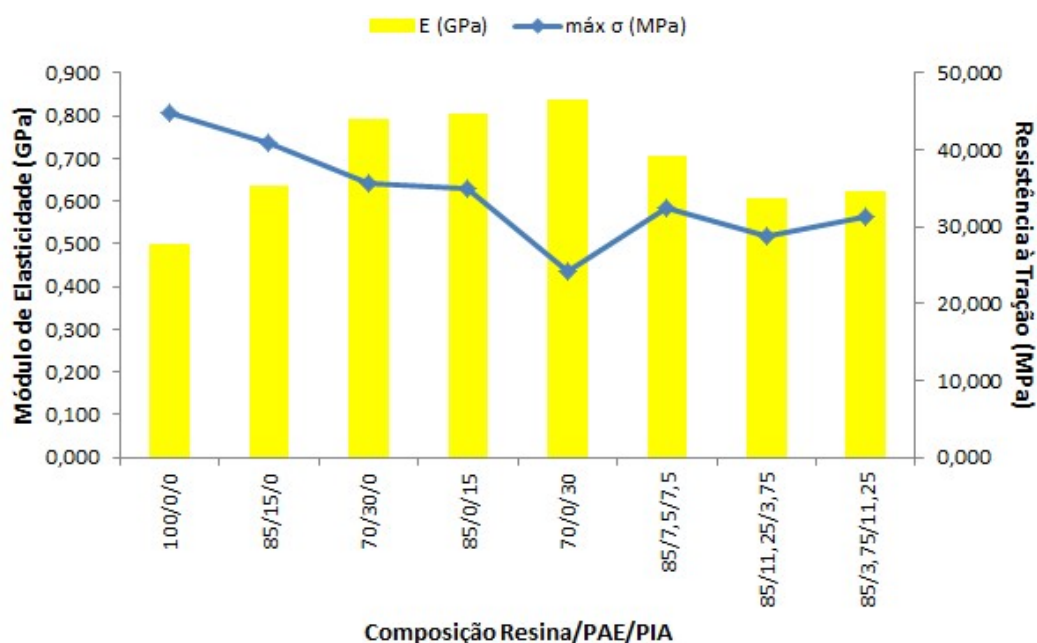


Figura 4.20. Valores médios do módulo de elasticidade e da tensão de ruptura à tração dos compósitos no ensaio de flexão.

4.2.4 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Tabela 4.9. Módulo de elasticidade e limite máximo de tensão das amostras estudadas segundo ASTM D695 (excluídos resultados que se afastaram mais do que 15% da média).

Composição	Amostra	E (GPa)	$\bar{X}$ (GPa)	σ (MPa)	$\bar{X}$ (MPa)
Referência (100% resina)	1	0,180	0,16	60,896	54,20
	2	0,143		52,403	
	3			51,443	
	4	0,137		47,519	
	5	0,178		58,744	
85% resina + 15% PAE	1	0,130	0,14	50,452	52,04
	2	0,134		50,466	
	3	0,152		53,618	
	4	0,147		48,942	
	5	0,160		56,734	
70% resina + 30% PAE	1	0,174	0,17	54,140	53,76
	2	0,174		55,500	
	3	0,170		55,648	
	4	0,183		54,472	
	5			49,035	
85% resina + 15% Piaçava	1	0,143	0,15	50,614	58,68
	2	0,143		48,735	
	3			59,906	
	4	0,174		66,436	
	5			67,705	
70% resina + 30% Piaçava	1	0,154	0,15	51,537	57,61
	2				
	3	0,162		63,007	
	4	0,134		62,245	
	5	0,143		53,667	
85% resina + 7,5% PAE + 7,5% piaçava	1	0,096	0,10	33,114	34,79
	2				
	3	0,114		37,265	

	4	0,107		34,849	
	5	0,102		33,952	
85% resina + 3,75% PAE + 11,25% piaçava	1	0,126	0,13	44,094	44,52
	2	0,138		44,679	
	3	0,113		43,532	
	4	0,142		46,759	
	5	0,131		43,548	
85% resina + 11,25% PAE + 3,75% piaçava	1	0,122	0,13	48,880	43,83
	2	0,118		41,699	
	3	0,137		44,511	
	4	0,116		41,918	
	5	0,138		42,166	

Quanto ao ensaio de compressão realizado, é observado que a composição com 30% de PAE apresenta ganho no módulo de elasticidade médio e redução de menos de 1% na resistência a compressão, enquanto as composições híbridas tiveram desempenho inferior à referência. Destaca-se as composições com um tipo de reforço obtiveram as melhores médias de resultados frente a referência, no qual os valores foram relativamente próximos.

Os resultados permitem inferir que as composições com um reforço promovem ganhos significativos no custo-benefício e os tornam potenciais materiais para serem aplicados na construção civil, sejam como revestimentos de superfícies laterais como de pisos que recebam múltiplas e aleatórias cargas distribuídas ao longo da vida útil, uma vez que os reforçados com PAE não possuem perda significativa e os reforçados com piaçava apresentaram ganhos na resistência à compressão.

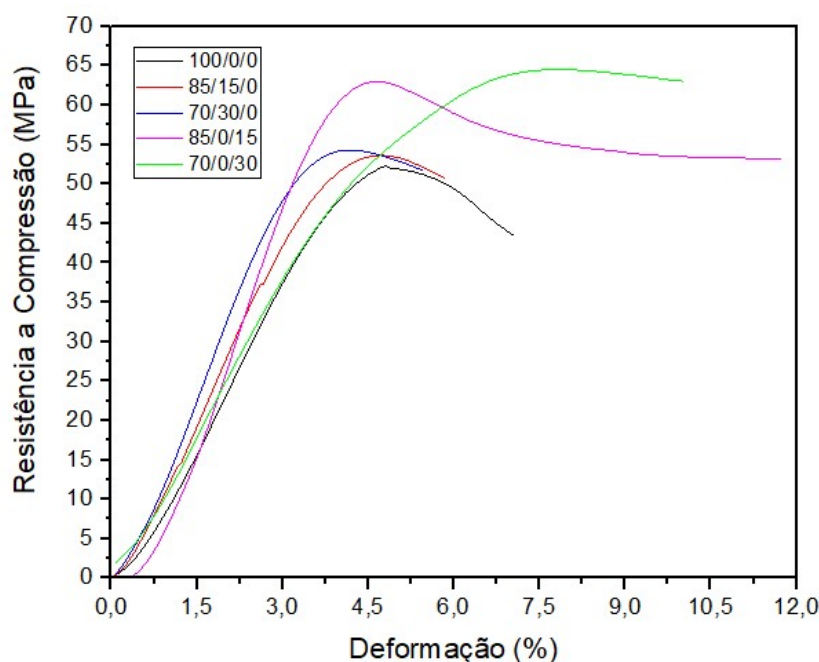


Figura 4.21. Curvas de tensão-deformação das amostras mais próximas à média obtida na compressão das amostras de nomenclatura resina/PAE/PIA, conforme ASTM D695.

Observa-se que as composições reforçadas com PAE possuem resistência à compressão próxima ao da referência, enquanto as composições com fibra de piaçava particulada obtiveram melhores resultados de tensão última e de deformação plástica. Convém destacar que a resistência no momento da fratura da amostra é superior à referência para todas as amostras observadas na Figura acima, indicando que o reforço atua positivamente nesta propriedade mecânica, sendo as composições com 30%, para cada tipo de reforço aplicado, as que apresentam os melhores resultados, conforme Figura 4.22.

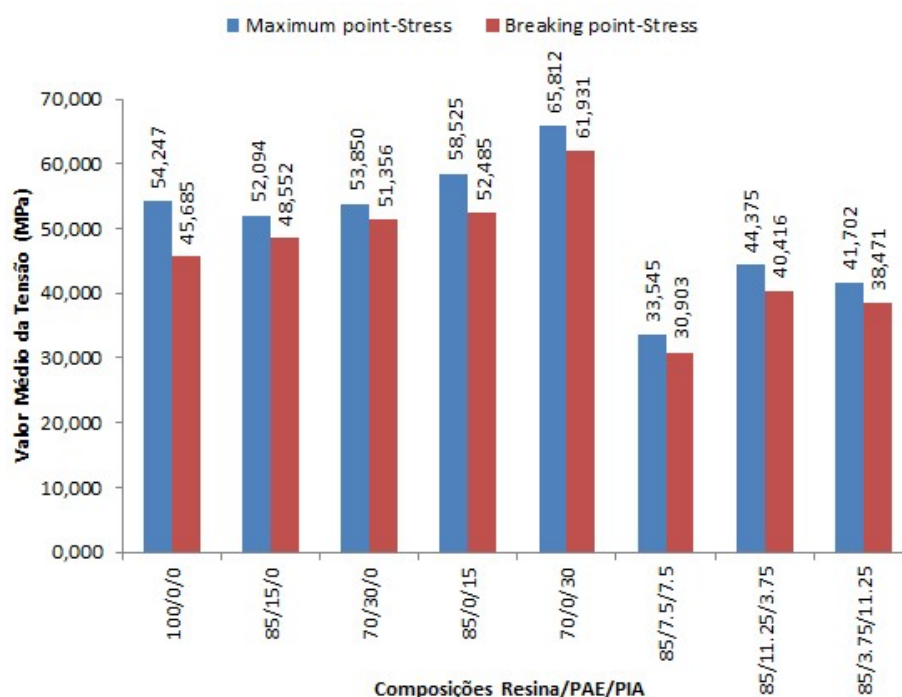


Figura 4.22. Valores médios da tensão máxima e da tensão de ruptura das amostras observadas no ensaio de compressão.

Na Figura 4.23, destaca-se que os resultados esperados de ganhos ocasionados pelo uso simultâneo dos reforços foram inferiores aos produzidos pelo referencial, implicando que as composições híbridas, na composição de 85% resina + 15% reforço, não estão agregando sobre a resistência à compressão do material. Uma hipótese considerada para este resultado está em o PAE e o grão de piaçava, por possuírem características bastante distintas, não conseguiram ter as suas propriedades aproveitadas de forma otimizada para a compressão uniaxial. As possibilidades incluem a diferença significativa de densidade, molhabilidade e interface entre a matriz e os reforços, deduzindo que o hibridismo não atende às demandas da propriedade desejada.

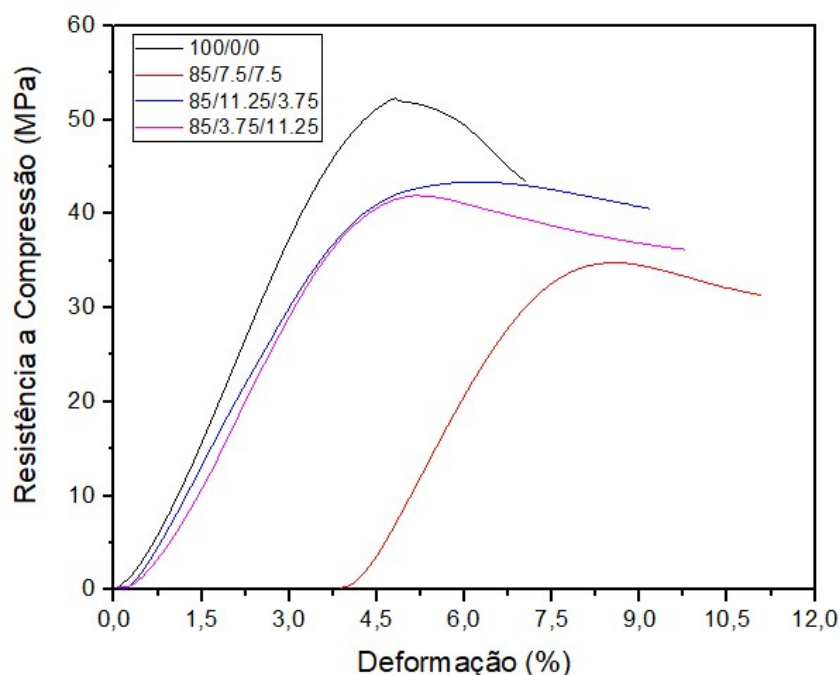


Figura 4.23. Curvas de tensão-deformação das amostras mais próximas à média obtida para a compressão das amostras híbridas na ordem resina/PAE/PIA conforme ASTM D695.

Neste ponto, é assertivo tratar quanto à resistência a compressão na relação entre o módulo de elasticidade e a resistência à compressão, no qual é visto na Figura 4.24 que há uma relação diretamente proporcional entre as variáveis observadas. Observando a referência com os valores marcados na tabela 4.8, é dedutível que os reforços agregam valor na relação tensão x deformação, traduzida pelos valores de módulo de elasticidade serem superiores em todas as composições com um reforço.

Há um leve aumento conforme o percentual e o tipo de reforço incorporado, de forma que o compósito incorporado com 30% de PAE apresenta o módulo de elasticidade mais elevado, o que pode indicar uma maior capacidade de resistir a cargas elevadas aplicadas em determinada quantidade de tempo. Dos compósitos produzidos, o incorporado com 15% de piaçava melhor desempenho comparado à referência quanto à resistência a compressão, o que implica em se observar a relação custo/benefício conforme a aplicação que se destinará o produto e o reforço pode contribuir significativamente para a redução de custos operacionais na fabricação de produtos voltados a construção civil.

Pontua-se que a influência provocada pelos reforços nos compósitos híbridos não traduzem diretamente a tendência observada quando comparadas com os compósitos produzidos com um reforço apenas, corroborando com a possibilidade das geometrias dos reforços não serem homogêneas. Assim como a distribuição das forças de tensão, soma-se o fato da baixa interface superficial entre a matriz e a fibra de piaçava e a diferença de área

superficial entre os reforços, o que se traduz nos resultados observados para as composições híbridas da Figura seguinte e o desempenho inferior nas variáveis observadas nas composições híbridas.

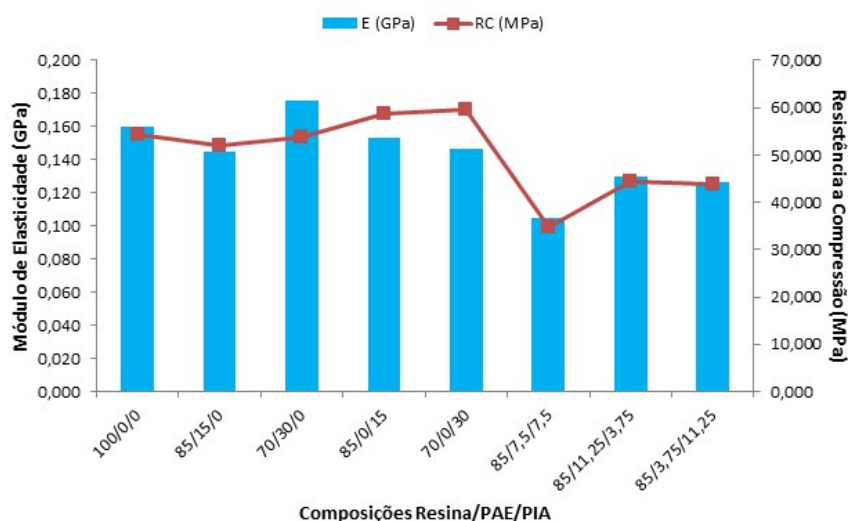


Figura 4.24. Valores médios dos módulos de elasticidade e de resistência à compressão das composições estudadas.

4.2.5 ENSAIO DE DUREZA

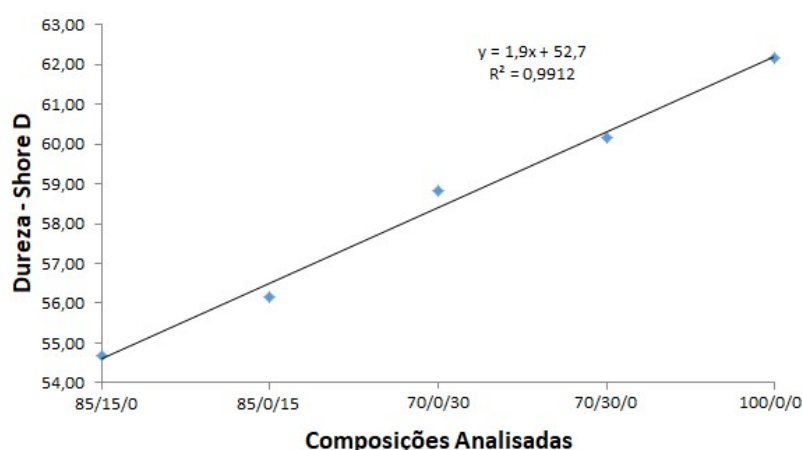


Figura 4.25. Dureza média das amostras ensaiadas segundo a norma ASTM D2240.

Em relação à dureza dos compósitos, conforme Figura 4.25, vale ressaltar que todos os compósitos preparados com um único tipo de reforço apresentaram medida de dureza Shore D em média inferior ao observado na referência. Os reforços usados não contribuíram diretamente para incrementar a resistência à punctura dos compósitos. Contudo, os valores observados na Tabela 4.10 apontam que o processo aplicado para a produção das amostras teve um grau satisfatório de homogeneidade, uma vez que o desvio-padrão encontrado nas

medições é inferior a 5% do valor médio calculado, o que pode indicar a baixa taxa de vazios nas amostras estudadas, assim como se pode deduzir uma distribuição homogênea dos reforços no volume da amostra.

Tabela 4.10. Resultados do ensaio de dureza Shore D, segundo a ASTM D2240.

AMOSTRAS	85/15/0	85/0/15	70/0/30	70/30/0	100/0/0
1	52	54	59	59	61
2	53	57	60	58	61
3	53	56	59	59	63
4	56	57	58	62	63
5	56	55	59	63	62
6	58	58	58	60	63
Média	54,67	56,17	58,83	60,17	62,17
Desvio	2,34	1,47	0,75	1,94	0,98
Percentual	4,28%	2,62%	1,28%	3,23%	1,58%

4.2.6 ENSAIO DE ABRASÃO

No ensaio de abrasão, foi observado que os reforços atuaram significativamente na melhoria da resistência ao desgaste superficial em comparação com o referencial, conforme Figuras 4.26 e 4.27. Os reforços, em todas as composições desenvolvidas, geraram impacto positivo na redução da perda de massa do material, implicando que as amostras reforçadas promovem melhorias na resistência à abrasão, permitindo a viabilidade de seu uso como revestimento de superfície em obras da construção civil.

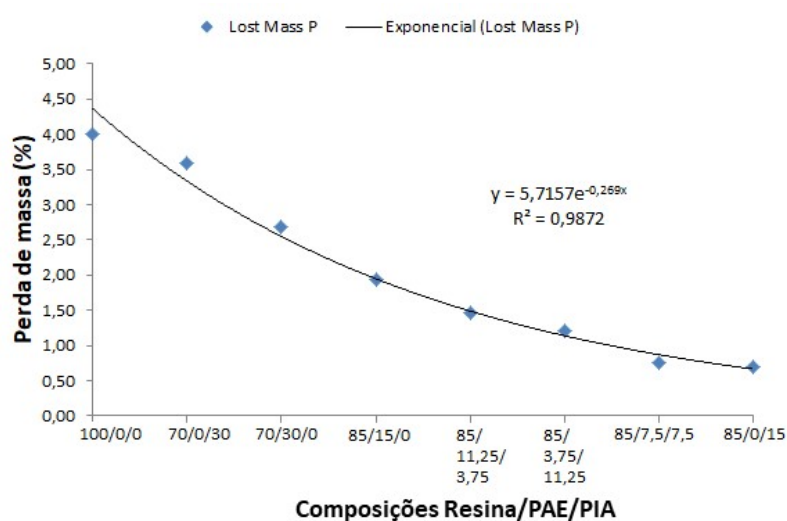


Figura 4.26. Perda percentual de massa das composições obtidas no ensaio de abrasão, segundo a norma ABNT NBR 13818/1997.

Observa-se que as menores perdas de massa identificadas estão nas composições com 15% de reforço, indicando que o desgaste nestas amostras foi inferior devido a fatores como a molhabilidade do reforço pela matriz. Destaca-se que a inserção de reforços na matriz garante uma melhoria na resistência a abrasão, implicando que pode se considerar a viabilidade do material compósito como matéria-prima para a produção de revestimentos. Contudo, pela norma ABNT NBR 13818, a taxa de desgaste dos compósitos desenvolvidos é superior ao limite estabelecido para revestimentos cerâmicos de piso, que é de $0,032 \pm 0,002 \text{ mg/mm}^2$, conforme Figura 4.27.

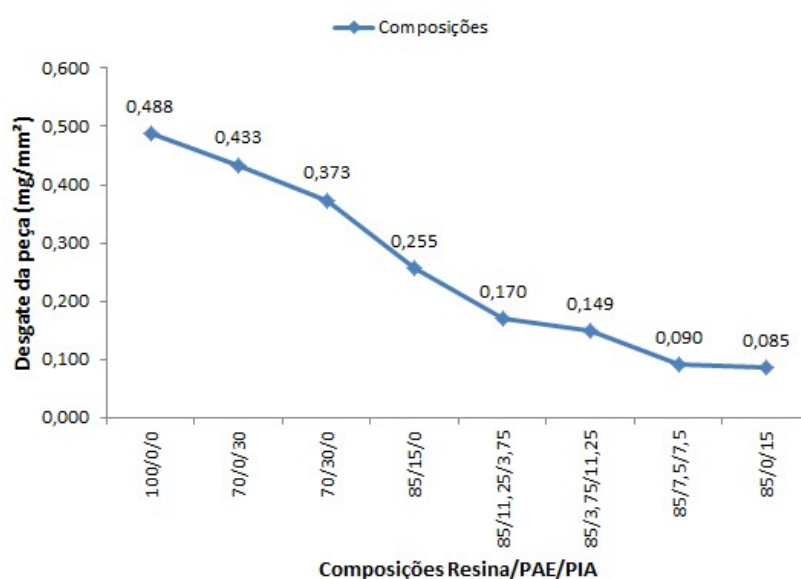


Figura 4.27. Desgaste superficial por abrasão das composições desenvolvidas.

4.2.7 ENSAIO DE IMPACTO IZOD

Com relação à resistência ao impacto, na Figura 4.28 estão plotados os resultados obtidos. Vê-se que existe uma tendência natural do reforço *in natura* aplicado na matriz não contribuir significativamente na melhoria da propriedade observada. Em igualdade de teor de reforço, o compósito com piaçava se comporta melhor que aquele com PAE.

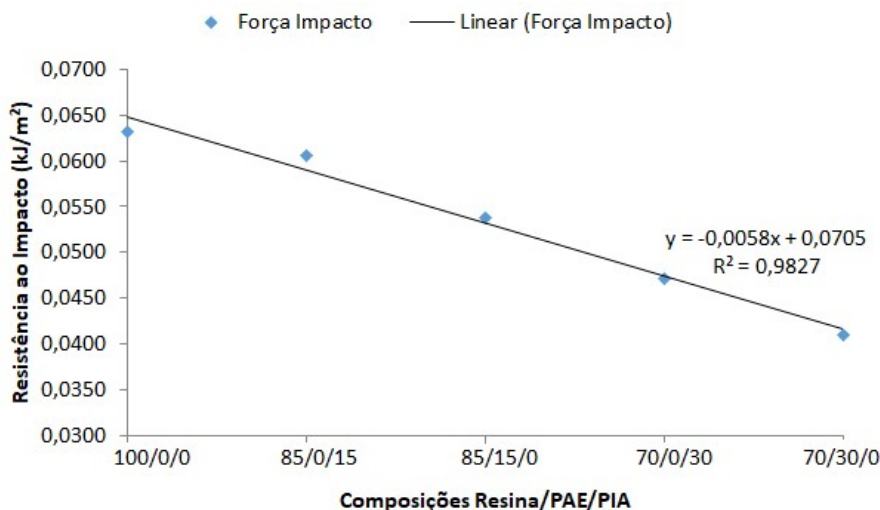


Figura 4.28. Valores médios da resistência ao impacto dos compósitos desenvolvidos, segundo a norma ASTM D256.

Neste ponto, a capacidade de absorção do impacto observada pode estar relacionada com a geometria dos grãos e a interface entre matriz e os reforços. As fibras de piaçava, conforme observado na Figura 4.28, possuem maior razão de aspecto e permite uma melhor interface com a matriz. E neste ponto, o aumento do percentual de reforço na composição gerou uma redução na resistência média ao impacto, provavelmente provocado pelo aumento no número de pontos de propagação de trincas, o que pode ter levado a uma redução da tenacidade das amostras analisadas.

4.2.8 ENVELHECIMENTO

O ensaio de envelhecimento tem por objetivo identificar as perdas de propriedade dos materiais em função das intempéries ao qual o material estará submetido no meio ambiente. Este ensaio evoca as condições edafoclimáticas em que um determinado produto estará sendo posto, porém não implica em uma avaliação direta de uma propriedade específica, o que indica sua condição de ensaio não destrutivo e complementar, por ser uma propriedade considerada comparativa [107-111,150]. Destaca-se que o ensaio de envelhecimento, por ser uma simulação acelerada, deve ter as devidas ponderações ao tratar do comportamento do material.

Foi realizado o ensaio de envelhecimento nas composições que apresentaram os melhores resultados. O ensaio utilizado para se ver perda de propriedades foi o de flexão. Na Figura 4.29 têm-se as curvas típicas obtidas. O resultado obtido aponta para uma perda de propriedade para os compósitos com um tipo de reforço. A exposição do material a condições

edafoclimáticas influencia diretamente no desempenho mecânico dos materiais, chegando-se a queda de resistência de aproximadamente 10% quando observado o compósito com 15% de piaçava no comparativo com o equivalente não envelhecido.

Tabela 4.11. Módulo de elasticidade e limite máximo de tensão na flexão das amostras envelhecidas segundo norma ASTM G154 e analisadas conforme ASTM D790 (excluídos resultados que se afastaram mais do que 15% da média).

	Composição	Amostra	E (GPa)	$\bar{X}$ (GPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\bar{X}$ (MPa)
AMOSTRAS ENVELHECIDAS	85% resina + 15% PAE	1	2,367	2,258	46,962	44,94
		2	2,153		45,645	
		3	2,086		39,804	
		4	2,407		46,120	
		5	2,275		46,174	
	85% resina + 15% piaçava	1	2,314	2,214	68,400	67,84
		2	2,181			
		3	2,319		70,857	
		4			64,269	
		5	2,040			
	85% resina + 7,5% PAE + 7,5% piaçava	1	2,401	2,439	38,134	40,09
		2	2,554		39,467	
		3	2,396		40,179	
		4	2,336			
		5	2,507		42,569	
AMOSTRAS NÃO ENVELHECIDAS	85% resina + 15% PAE	1	1,147	1,223	43,582	44,14
		2				
		3	1,124		40,764	
		4	1,399		48,077	
		5				
	85% resina + 15% piaçava	1	2,911	2,573	74,715	68,27
		2	2,235		61,825	
		3				
		4				
		5				
	85% resina + 7,5% PAE + 7,5% piaçava	1	1,275	1,277	27,497	26,25
		2	1,247		26,439	
		3	1,367		26,672	
		4	1,218		24,390	
		5				

Conforme observado na tabela 4.11, as amostras submetidas ao processo de envelhecimento acelerado por raios ultravioleta produziu ganhos no módulo de elasticidade nos compósitos selecionados que contém PAE como reforço, já que os valores aferidos no compósito reforçado com fibra de piaçava apresentou leve decréscimo no comparativo com seu análogo não envelhecido. Os dados também apontam que os compósitos analisados possuem propriedades que, em função do tempo, não comprometem significativamente o desempenho do produto.

Ao observar os valores médios para as tensões máximas de flexão, o compósito reforçado com 15% de piaçava é o que apresenta melhor resultado, porém é o que também

denota maior percentual de queda da resistência quando envelhecido, indicando que a relação custo/benefício é favorável este compósito quando o reforço está disponível. Destaque para o compósito híbrido 85/7,5/7,5 que apresentou ganhos consideráveis de propriedade, tanto no módulo de elasticidade quanto na resistência após ser submetido ao processo de envelhecimento, o que indica uma influência positiva quando da existência de ambos os reforços na composição.

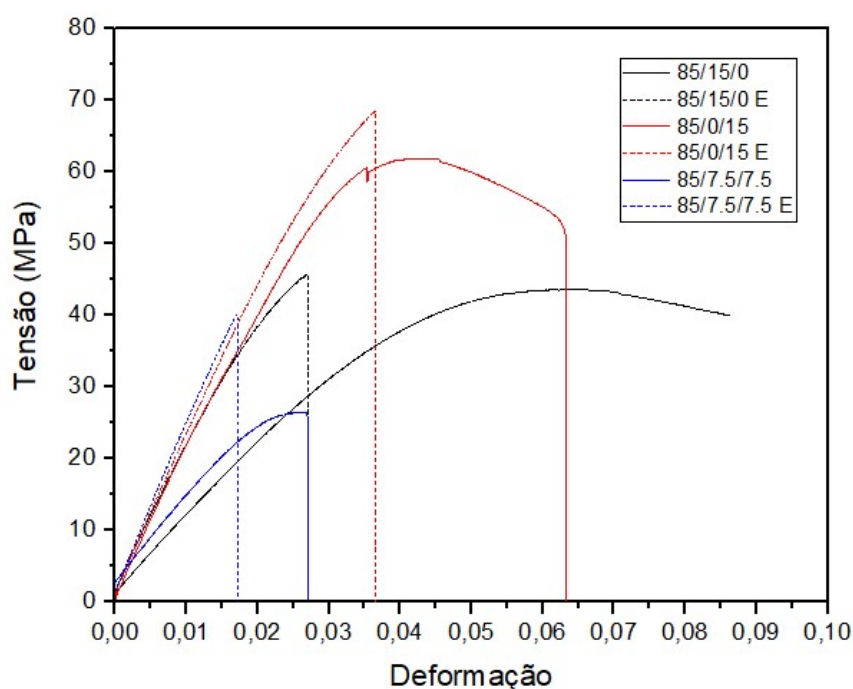


Figura 4.29. Ensaio de flexão realizado nas amostras envelhecidas por UV e comparadas com os equivalentes não envelhecidos.

Deve-se destacar que, para o compósito híbrido analisado, houve um ganho de propriedade na resistência a flexão, o que leva a supor que a combinação dos reforços promova uma melhoria do compósito quando submetido à luz solar. Esta informação não condiz com a literatura e com a propriedade de resistência a flexão executada em amostras não submetidas ao envelhecimento, o que leva a necessidade de análises mais detalhadas sobre a possibilidade da interface da matriz com os reforços.

4.2.9 VIABILIDADE TÉCNICA DOS MATERIAIS SELECIONADOS

Em face das propriedades observadas e analisadas das amostras desenvolvidas e trabalhadas, a tabela 4.12 apresenta os resultados obtidos pelos ensaios até então.

Tabela 4.12. Valores médios das propriedades observadas para as composições desenvolvidas.

		PROPRIEDADES MECÂNICAS						
	COMPOSIÇÃO	[A]	[B]	[C]	[D]	[E]	[F]	[G]
REFERÊNCIA	100/0/0	44,34	39,85	54,20	62,17	0,488	0,063	2,30%
15% PAE	85/15/0	42,58	40,87	52,04	54,67	0,255	0,050	0,90%
30% PAE	70/30/0	14,09	37,45	53,76	60,17	0,373	0,033	0,27%
15% PIA	85/0/15	68,27	32,65	58,68	56,17	0,085	0,050	1,88%
30% PIA	70/0/30	29,59	24,26	57,61	58,83	0,433	0,038	0,39%
7,5% PAE / 7,5% PIA	85/7,5/7,5	27,21	31,75	34,79	n/a	0,090	n/a	0,32%
3,75% PAE / 11,25% PIA	85/3,75/11,25	34,95	31,66	44,52	n/a	0,149	n/a	1,13%
11,25% PAE / 3,75% PIA	85/11,25/3,75	18,89	30,53	43,83	n/a	0,170	n/a	0,19%
15% PAE Envelhecida	85/15/0 Env	44,94	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
15% PIA Envelhecida	85/0/15 Env	67,84	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
7,5% PAE / 7,5% PIA Envelhecida	85/7,5/7,5 Env	40,09	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

[A] = Resistência a Flexão; [B] = Resistência a Tração; [C] = Resistência a Compressão; [D] = Dureza Shore; [E] = Resistência a Abrasão; [F] = Impacto Izod; [G] = Absorção de Água; n/a = não avaliado.

Destaca-se nesta tabela que, em comparação com a referência, os compósitos apresentam vantagem quanto à absorção de água e desgaste à abrasão, indicando que as propriedades que levam ao desgaste temporal são melhoradas e os reforços agregam valor ao produto. Contudo, conforme é observado para as propriedades mecânicas que demandam carga constante, as composições variam significativamente em relação às propriedades, onde os compósitos com fibras vegetais apresentam resultados superiores aos reforçados com PAE na flexão e na compressão, mas que perdem desempenho quando analisada a resistência na tração.

Observando estes critérios, o método de Ashby é aplicável para classificar os materiais, pois possui versatilidade por indicar o comportamento dos materiais conforme as propriedades que são analisadas. Aponta-se a existência de zonas em que os materiais são classificados e suas propriedades são comparadas com o grupo de materiais em que os valores computados estão alocados. Destaca-se neste quesito que os valores obtidos podem não coincidir com a zona na qual, em teoria, deveria estar enquadrado, como observado nas Figuras 4.30 e 4.31 seguintes, avaliando o material nas relações, que são:

- Módulo de elasticidade x Densidade;
- Resistência x Densidade;

Conforme pode ser observado na figura 4.30, as amostras que apresentaram melhores resultados foram as reforçadas com 15% de piaçava ou PAE. Mas deve-se observar que os valores do módulo de elasticidade do material em função da densidade não as enquadram como material compósito na Figura, cujo resultado obtido está mais próximo de caracterizar como um polímero. O compósito com 15% de piaçava aponta um comportamento próximo ao do poliestireno, enquanto o compósito com 15% de PAE tem propriedade semelhante ao do nylon. Esta razão pode ser embasada no percentual da matriz ser muito superior ao percentual de reforço, assim como os reforços não foram submetidos a tratamentos de superfície ou adicionados de agentes de ancoramento, o que poderia ter proporcionado ganhos de propriedade mais significativos.

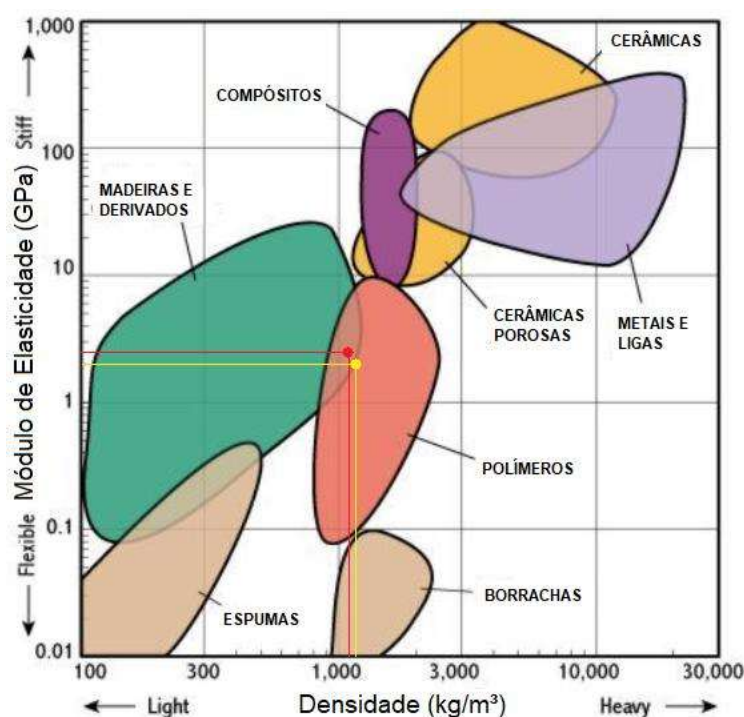


Figura 4.30. Análise da característica das amostras de melhor desempenho (amarelo = 15% PAE; vermelho = 15% piaçava) no módulo de elasticidade em função da densidade, segundo carta de Ashby (adaptada de [151]).

Analisando a Figura 4.31 quanto à relação da resistência mecânica em função da densidade, os resultados obtidos indicam que os materiais analisados e que obtiveram os melhores resultados na resistência a flexão se enquadram dentro da zona dos materiais compósitos. Destaca-se o compósito com 15% de PAE, embora com valor inferior aos compósitos reforçados com fibra de vidro ou fibra de carbono. O compósito com 15% de piaçava está ligeiramente fora da zona, sendo enquadrada na característica de uma cerâmica

porosa. Neste ponto, os valores plotados na carta indicam que os materiais analisados podem ser aplicados na produção de produtos que demandem certo nível de resistência à flexão, como pisos e revestimentos de paredes em ambientes internos na construção civil.

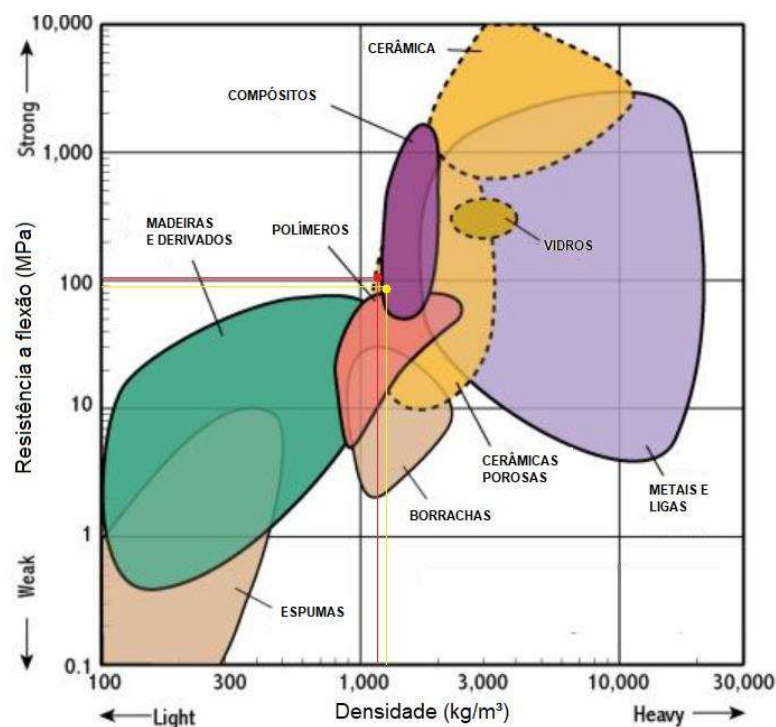


Figura 4.31. Análise da característica das amostras de melhor desempenho (amarelo = 15% PAE; vermelho = 15% piaçava) na resistência a flexão em função da densidade, segundo carta de Ashby (adaptada de [151]).

4.2.10 ESTUDO TÉCNICO DE VIABILIDADE ECONÔMICA

Considera-se que a unidade fornecedora do PAE estudado ceda uma quantidade estimada em 450 quilogramas mensais do resíduo supracitado e que, caso venha a ser instalada uma unidade de produção de placas de revestimento de superfícies, observar-se-á que será necessário um investimento significativo na produção de gabaritos e no armazenamento dos componentes. Contudo, os investimentos necessários para garantir a viabilidade do produto desenvolvido, conforme estudo de viabilidade técnico-econômica das patentes BR 10 2018 014451 0 e BR 10 2019 027565 0, seguem a linha da tabela 4.13 abaixo quanto aos investimentos necessários.

Tabela 4.13. Custos estimados de implantação para a respectiva operacionalização inicial de unidade fabril para produção de placas de revestimento de superfície.

Investimentos	Quantidade	Custo Unitário	Frete CIF/FOB	Valor Total (R\$)
Gabarito de silicone para placa de revestimento	30	139,00	325,00	4.495,00
Resina Epóxi + Endurecedor	12x180kg	9286,00	7.923,63	119.365,23
Pó de Aciaria Elétrico	450kg	0,00	300,00	300,00
Fibra de piaçava	450kg	2,25	600,00	1.612,50
Moinho de facas tipo Wyllie	1	16.000,00	incluso	16.000,00
Moinho de solos com rotor vertical	1	3.840,00	incluso	3.840,00
Estufa com circulação de ar 280L	2	6.974,00	967,57	14.915,57
Agitador mecânico com haste	3	3.202,56	257,49	9.865,17
Caixa de papelão 30x30x30 cm	1000	4,50	incluso	4.500,00
Obras civis	1	55.000,00	incluso	55.000,00
Total estimado				229.893,47

Neste quesito, observa-se a otimização do custo referente à aquisição do PAE por não haver mercado consolidado do resíduo na forma de coproduto e não necessidade de se realizar uma triagem prévia do PAE. Como vantagem adicional, possui um tamanho de grão relativamente pequeno e que, por consequência, permite com que se tenha uma elevada eficiência na obtenção do tamanho de partícula. Portanto, adequa-se ao processo de produção através de moldagem por deposição do compósito e subsequente aquecimento na estufa a 60 °C, desmoldagem, esmerilhamento, embalagem e despacho para minimizar os níveis de estoque de produto finalizado. Neste ponto, considerando a produção inicial em uma jornada de 510 minutos diários e utilizando todos os 30 gabaritos de silicone disponíveis, com um tempo de ciclo de 65 minutos e capacidade instalada média de 236 peças diárias, o custo de execução mensal é descrito na tabela 4.14 seguinte.

Tabela 4.14. Custos operacionais mensais estimados da unidade fabril para produção de placas de revestimento de superfície após fase de implementação, considerando o índice de produtividade da empresa em 100%.

Investimentos	Consumo Diário	Custo Unitário (R\$)	Dias uteis	Valor Total (R\$)
Resina Epóxi + Endurecedor	72kg	53,78/kg	22	85.187,52
Pó de Aciaria Elétrico	30kg	-----	22	-----
Fibra de piaçava	30kg	2,00/kg	22	1.485,00
Energia elétrica	36 kWh	0,81/kWh	22	641,52
Thinner para limpeza	2	10,00/L	22	440,00
Embalagens de papelão com marca registrada para 10 unidades	6	4,00/unid.	22	528,00
Papel para revestimento	13 m²	1,50/m²	22	429,00
Total estimado				88.711,04

Observando-se o custo operacional tratado acima, com a capacidade diária instalada de 236 peças por dia útil, o que leva a um volume bruto máximo de 5192 peças mensais, é

possível averiguar por quanto cada peça produzida deve ser vendida. Isto para se atingir um *payback* no limite aceitável de 3 anos, de forma a retornar o investimento feito para a instalação da unidade fabril e considerando uma taxa de desconto do recurso em 12%. Então, calculou-se o Valor Presente Líquido – VPL – e a taxa de lucratividade do empreendimento para uma situação oscilante de fluxo de caixa, indicando que o *payback* é de 18,7 meses e, conforme é observado na tabela 4.15. O *payback* deve ser atingido em tempo exequível para que o produto seja considerado viável [152].

Tabela 4.15. Cálculo do *payback* e da taxa interna de retorno do fluxo de caixa para a viabilidade do produto.

Investimento Inicial	R\$ 229.893,47		
Taxa de Desconto	12%		
Período (mês)	Fluxo de Caixa	Valor Presente (R\$)	VP Acumulado
0	-R\$ 229.893,47	- R\$ 229.893,47	- R\$ 229.893,47
1	R\$ 5.800,00	R\$ 5.178,57	- R\$ 224.714,90
2	R\$ 8.900,00	R\$ 7.095,03	- R\$ 217.619,87
3	R\$ 12.400,00	R\$ 8.826,08	- R\$ 208.793,80
4	R\$ 18.600,00	R\$ 11.820,64	- R\$ 196.973,16
5	R\$ 22.100,00	R\$ 12.540,13	- R\$ 184.433,03
6	R\$ 35.700,00	R\$ 18.086,73	- R\$ 166.346,30
7	R\$ 42.400,00	R\$ 19.179,61	- R\$ 147.166,69
8	R\$ 47.600,00	R\$ 19.224,81	- R\$ 127.941,85
9	R\$ 41.100,00	R\$ 14.821,07	- R\$ 113.120,78
10	R\$ 38.300,00	R\$ 12.331,57	- R\$ 100.789,20
11	R\$ 45.200,00	R\$ 12.993,92	- R\$ 87.795,28
12	R\$ 49.800,00	R\$ 12.782,42	- R\$ 75.012,86
13	R\$ 56.200,00	R\$ 12.879,59	- R\$ 62.133,27
14	R\$ 61.700,00	R\$ 12.625,04	- R\$ 49.508,23
15	R\$ 64.700,00	R\$ 11.820,45	- R\$ 37.687,78
16	R\$ 69.900,00	R\$ 11.402,20	- R\$ 26.285,58
17	R\$ 70.500,00	R\$ 10.267,93	- R\$ 16.017,65
18	R\$ 74.800,00	R\$ 9.726,96	- R\$ 6.290,69
19	R\$ 79.600,00	R\$ 9.242,10	R\$ 2.951,41
20	R\$ 81.400,00	R\$ 8.438,47	R\$ 11.389,88
21	R\$ 89.200,00	R\$ 8.256,32	R\$ 19.646,20
22	R\$ 83.400,00	R\$ 6.892,39	R\$ 26.538,59
23	R\$ 89.100,00	R\$ 6.574,51	R\$ 33.113,09
24	R\$ 91.700,00	R\$ 6.041,39	R\$ 39.154,48
Soma VPs (mês 1 a 24)	R\$ 269.047,95		
VPL do projeto	R\$ 39.154,48		
Taxa Interna de Retorno – TIR	13,56%		
Taxa de Lucratividade	1,170		
Tempo de Payback	18,68		

Destaca-se nesta projeção de fluxo de caixa que a taxa interna de retorno é de 13,56%, com fator de lucratividade de 1,17, ou seja, para cada R\$1,00 investido, retornará em termos de valor presente, R\$1,17 e fomentará um VPL no final do período é de R\$ 39.154,48 (3,05% do faturamento bruto). Este valor, apesar de apresentar-se relativamente baixo, é um valor

consideravelmente sustentável dentro de um planejamento estratégico no qual se assumam condições mais próximas da realidade, que está representado na Figura 4.32.

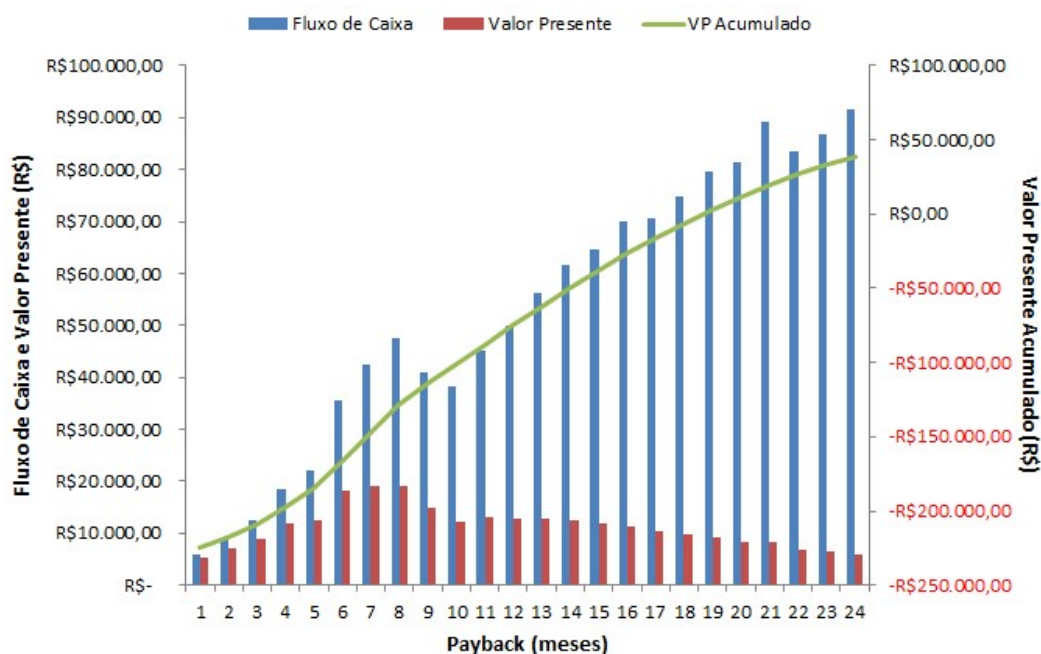


Figura 4.32. Curva de retorno do investimento na estruturação e viabilização de uma planta fabril do produto proposto.

Este argumento é reforçado considerando-se momentos de oscilação no fluxo de caixa das empresas e também a perda do poder de compra do dinheiro em função do tempo, indicando a expectativa de sustentabilidade do produto a partir da proposta de soluções que agreguem valor e torne a aquisição dos materiais desenvolvidos viável para cada finalidade especificada, como os modelos apresentados na Figura 4.33.



Figura 4.33. Modelos produzidos para comercialização a partir dos materiais desenvolvidos.

Mesmo com os eventos atípicos que atinjam fortemente a economia, como a pandemia do novo coronavírus, o material possui ainda um elevado potencial de capilaridade na construção civil como elemento que agrega valor ao processo produtivo, provendo ao setor uma opção de produto com potencial econômico sustentável e tecnicamente de impacto inferior às placas cerâmicas convencionais quanto ao descarte e transporte.

Quanto ao valor de mercado adequado para tornar o processo produtivo economicamente sustentável a longo prazo, o valor mínimo a ser atingido em uma situação ideal de processamento está no custo operacional mensal dividido pela capacidade máxima de produção, que é igual a R\$ 17,08 (dezesete reais mais oito centavos) a peça produzida com 450 cm³ (30x30x0,5), considerando já os custos médios para um portfólio utilizando tanto a fibra de piaçava quanto o PAE.

Considerando que a produtividade seja de 90% (noventa por cento), o valor factível do custo operacional de cada peça é de R\$ 18,99 (dezoito reais mais noventa e nove centavos). Observando a taxa interna de retorno – TIR – que deve ser tomado no cálculo da peça para cobrir demais custos não observados ao longo do processo produtivo, levando o custo marginal do produto para R\$ 21,96 (vinte e um reais mais noventa e seis centavos). Considerando o fator de lucratividade obtido no cálculo do VPL, então o valor adequado de venda para atender todo o ciclo produtivo e torna-lo sustentável em longo prazo deve ser um mínimo de R\$ 25,70 (vinte e cinco reais mais setenta centavos), conforme Tabela 4.16 seguinte.

Tabela 4.16. Custo Marginal de Venda, por peça, para o produto apresentado.

C.O.T.	Quantidade Produzida	C.U.P.	C.U.F.	[E]	[F]	[G]
R\$ 88.711,04	5192	R\$ 17,08	R\$ 18,99	R\$ 21,96	R\$ 25,70	66,5%

[E] = Custo de Produção Após TIR; [F] = Valor Marginal de Venda; [G] = taxa de efetividade marginal do processo;

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um dos objetivos deste trabalho foi propor um produto com a aplicação de dois tipos de resíduos: um danoso ao ambiente e o outro fruto da agricultura familiar e nativo da Mata Atlântica, que são o pó de aciaria elétrica e os resíduos das fibras de piaçava, respectivamente, pudessem ser incorporados.

Mostrou-se que a incorporação de resíduos de pó de aciaria em matrizes poliméricas se mostrou viável mesmo num teor de 30% em massa. O mesmo pode-se dizer da incorporação das fibras obtidas dos resíduos da piaçava. Testados os teores de 15% e 30%, o melhor desempenho ocorreu com a menor taxa de incorporação.

Foram feitos 07 ensaios para avaliar o desempenho dos compósitos, apontando que não existe uma composição cuja correlação entre as propriedades analisadas seja direta ou inversa, no qual em diversas ocasiões um compósito apresenta-se melhor em um ensaio e pior em outro.

Foram também testadas composições híbridas que não apresentaram resultados proporcionais aos valores computados em parte das propriedades mecânicas analisadas, indicando a possibilidade de que o processo de produção influencie significativamente na distribuição dos reforços ao longo do volume da peça a ser ensaiada e promova variações consideráveis na medição das propriedades.

A composição que atende a maioria das propriedades analisadas e com razão custo/benefício otimizado é a 85% resina incorporados com 15% de fibra de piaçava por apresentar condições, até o presente momento, suficientes para ser aplicado no setor econômico, uma vez que seu custo de aquisição é relativamente baixo, é um produto endêmico do Brasil e cultivado no regime de Integração Lavoura-Pecuária-Floresta (ILPF), não havendo concorrência econômica no tocante à sustentabilidade e desenvolvimento social.

Soma-se que o PAE apresenta boas propriedades térmicas e proporciona ganhos mecânicos na tração, abrasão e absorção de água, possuindo características bastante relevantes para facilitar o processo de molhabilidade por resinas e conformidade do compósito em peças de geometria complexa, como uma provável elevada área de superfície específica, gerando uma elevada adesão superficial entre o reforço e a matriz, além de seu custo de obtenção ser muito inferior ao da piaçava, por ser um resíduo cujo descarte é ambientalmente oneroso. Esta dedução de que possui uma considerável resistência à tensão ao cisalhamento do compósito é corroborada pelo ensaio de abrasão e que traz potencial de uso para revestimento de superfícies externas, sujeitas a intempéries como radiações não ionizantes, umidade, calor, frio e infrassons.

Pelas cartas de Ashby, os materiais desenvolvidos podem ser aplicados em funções não estruturais em superfícies laterais, servindo como material para produção de peças de geometria complexa, assim como também na aplicação como revestimento de superfícies, como é observado nos porcelanatos líquidos comerciais. Destaca-se que, para os parâmetros analisados, o comportamento é próximo de polímeros como o polipropileno e o nylon, o que confere uma aplicação que requeira baixa rigidez, mas em compensação, com grande tenacidade.

Devem ser levados também em consideração os custos operacionais e a viabilidade de aplicação dos resíduos conforme as requisições para os quais o(s) produto(s) foram planejados. Neste quesito, é relevante consolidar as informações obtidas com o custo de execução da produção unitária e da produção em lotes, agregando os custos fixos e indicando a real capacidade operacional de atuação deste material no mercado da construção civil, cujo mercado de atuação se apresenta dentro de revestimentos de ambientes e que, por serem produtos com apelo sustentável por retirar da natureza material tóxico e transformá-lo em coproduto, seu valor de revenda inicial e tenha um nicho mercadológico considerável em públicos de classe C e B em primeira instância, podendo ser expandido para a classe D, conforme os custos de produção possam ser reduzidos à medida que a produção seja aumentada.

Com a expansão do processo produtivo, a redução do custo unitário é inevitável e o barateamento do produto ser possível, alimentando uma cadeia produtiva que faz uso de resíduos siderúrgicos como coproduto de uma indústria de alto valor agregado, oportunizando o uso destes materiais como potenciais substitutos de rochas ornamentais, como o mármore e o granito, ambos de difícil extração e custo logístico mais elevado, além de atuar com potencial significativo como substituto de pisos vinílicos e opção para insumo de *river tables* e porcelanato líquido os componentes dos produtos denominados FIBRANATO® e PETRANATO®.

Contribuir-se-á diretamente para a geração de coprodutos de elevado valor agregado no processo produtivo, minimizando o impacto do descarte de resíduo siderúrgico e de valorização de produto florestal não-madeireiro, que tem por conjuntura o modelo extrativo de forma artesanal e que, por estar incluso em uma cadeia produtiva com elevado potencial de crescimento do *valuation*, permitirá com que os produtores locais, em especial as cooperativas que atuam em Arranjos Produtivos Locais – APL – possam garantir a manutenção da cultura da fibra e fomentem um ciclo econômico virtuoso em suas regiões, minimizando os impactos socioambientais do êxodo rural e o inchaço das bolhas urbanas.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados apresentados para o compósito de resina epóxi reforçado com PAE e/ou fibra de piaçava, sugere-se que sejam realizados alguns estudos não abrangidos nesta pesquisa, por exemplo:

- Estudar a evolução das propriedades mecânicas em função do tempo de envelhecimento. Este estudo permitirá que possa se analisar o comportamento mecânico dos materiais ao longo de um tempo mais extenso, uma vez que as condições climáticas interferem na vida útil dos produtos que estão sujeitos a intempéries;
- Avaliar processos de produção diferentes da moldagem por deposição, verificando a efetividade do processo, as taxas de desperdício e as variações de propriedades obtidas. Este estudo permitirá que o pesquisador possa avaliar os processos de produção e delimitar a técnica ótima para produção em larga escala;
- Estudar as características microscópicas de interface do material compósito e averiguar as influências que cada componente realiza, identificando e determinando os elementos causais dos resultados que foram aferidos;
- Desenvolvimento de processo de lixiviação do PAE para remoção de componentes considerados tóxicos para aplicação com possíveis polímeros biodegradáveis e aferir as propriedades nesta tese elencadas;
- Comparar e analisar tratamentos superficiais de baixo custo para a fibra de piaçava e desenvolver compósitos com tamanhos de fibra curta e longa para avaliar as propriedades obtidas;
- Analisar as composições desenvolvidas e prototipadas para funções diferentes da aplicação na construção civil, em particular nos setores que requeiram materiais de alto desempenho;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HULL, D.; CLYNE, T. W. **An introduction to the composite materials**. 2nd edition. 326 p. New York: Cambridge University Press, 1996.
- [2] LUCAS, A. A. *et al.* **Natural fiber polymer composites technology applied to the recovery and protection of tropical forests allied to the recycling of industrial and urban residues**. *Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man-Made Materials*. Rijeka: IntechOpen, 163-194, 2011.
- [3] BHAT, A. H. *et al.* **Thermoplastic polymer based modified red mud composite materials**. *Advances in Composite Materials – Ecodesign and Analysis*. Rijeka: IntechOpen, 55-86, 2011.
- [4] OROWHO, O. F.; EJIMOFOR, R. A. **Mechanical properties of electric arc furnace dust filled epoxy composite**. *IOSR J. Mech. Civil Eng.* 14:5, 26-31, 2017.
- [5] OLIVEIRA, A. *et al.* **Incorporation of metallurgical wastes as inorganic fillers in resins**. *Wastes: Solutions, treatments and opportunities II*. London: Taylor & Francis Group, 2018.
- [6] BATISTA, D. C. **Classificação e caracterização dos resíduos de beneficiamento da sucata de ferro e aço utilizada no processo siderúrgico para viabilidade de aplicação**. Dissertação, 132 fls. Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento. Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- [7] RECKZIEGEL, V. N. **Caracterização para o aproveitamento do resíduo de um triturador de sucata em uma usina siderúrgica**. Dissertação, 90 fls. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [8] GONÇALVES, M. R. F.; SCAPINELLI, C.; BERGMANN, C. P. **Utilização da carepa como agregado para produção de artefatos de cimento**. ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. Universidade de São Paulo, 2004.
- [9] RIBEIRO, M. M. **Material particulado da planta de sinterização de usina siderúrgica integrada em composição de massa de cerâmica vermelha**. Tese, 163 fls. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2010.
- [10] CARRIJO, V. C. P. *et al.* **Reaproveitamento de resíduos de siderurgia e refinaria no desenvolvimento de materiais de revestimento**. Disponível em <https://web-resol.org/> Acesso em 21/10/2019.

- [11] DUARTE, A. S. **Síntese e caracterização de sinter utilizando resíduos siderúrgicos com foco na resistência mecânica**. Dissertação, 96 fls. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Centro Universitário de Volta Redonda, 2016.
- [12] BASTOS, A. R. R. *et al.* **Aplicação do resíduo da indústria de eletrodo no cultivo de arroz de sequeiro: análise físico-química do solo e da planta**. *Eclet. Quim.* 38:61-75, 2013.
- [13] DA SILVA, J. **Avaliação do potencial agrônomo e de contaminação ambiental decorrente do uso de uma escória de aciaria como corretivo e fertilizante de solos**. Tese, 155 fls. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. Universidade Federal de Viçosa, 2003.
- [14] GAO, J.-T. *et al.* **Experimental study on solid state recovery of metallic resources from EAF dust**. *Ironmak. Steelmak.* 39(6):446-53, 2012.
- [15] SANTOS, S. V. **Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas**. Dissertação, 99 fls. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [16] FERREIRA, F. B. **Análise da eficiência relativa das usinas *mini-mills* da Gerdau s/a nas américas: um estudo a partir da análise envoltória de dados**. Dissertação, 102 fls. Programa de Pós-graduação em Ciências Contábeis. Universidade Vale do Rio dos Sinos, 2012.
- [17] CÂMARA, G. G. **Caracterização das frações do resíduo do triturador de sucata de uma siderúrgica**. Dissertação, 100 fls. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- [18] CNI – CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **A indústria do aço no Brasil**. Brasília: CNI, 2017.
- [19] PINZÓN, F. M. **Análise da eficiência energética em segmentos industriais selecionados**. Brasília: Empresa de Pesquisa Energética, 2018.
- [20] WORLD STEEL ASSOCIATION. **World steel in figures**. Brussels: World Steel Association, 2019.
- [21] FERREIRA, T. C. P.; BATISTA, M. S. **Caracterização de resíduos siderúrgicos**. Anais. XIX Encontro Nacional de Modelagem Computacional e IX Encontro de Ciência e Tecnologia dos Materiais. João Pessoa – PB, 2016.
- [22] SANTOS, C. S. **Resíduos sólidos – classificação – ABNT NBR 10004**. Disponível em <http://www.claudiomirsilva.pro.br/> Acesso em 16/05/2019.

- [23] DE ALMEIDA, E. **Potencial de utilização do resíduo “carepa de aço” na fabricação de blocos de concreto.** Dissertação, 100 fls. Programa de Pós-graduação em Ambiente e Desenvolvimento. Centro Universitário Univates, 2009.
- [24] FERREIRA, T. R. *et al.* **Influência da temperatura de laminação na formação de carepa em aço grau 27xx.** *Cadernos UniFOA* s.n:39-43, 2012.
- [25] LIMA, L. R. P. A.; BERNARDEZ, L. A. **Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil.** *J. Hazar. Mat.* 189:692-9, 2011.
- [26] GRILLO, F. F. *et al.* **Caracterização da poeira de aciaria elétrica visando o seu reaproveitamento.** Anais. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Campos do Jordão, 2010.
- [27] DE PAULA, L. N. *et al.* **Modificação e caracterização do resíduo pó de aciaria elétrica (PAE) para aplicação em reações de redução de cromo (VI).** *Quim. Nova* 36(9):1332-7, 2013.
- [28] BUZIN, P. J. W. K.; HECK, N. C.; VILELA, A. C. F. **EAF dust: an overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes.** *J. Mater. Res. Technol.* 6(2):194-202, 2017.
- [29] ARAUJO, J. A.; SCHALCH, V. **Recycling of electric arc furnace (eaf) dust for use in steel making process.** *J. Mater. Res. Technol.* 3(3):274-9, 2014.
- [30] BASEGIO, T. *et al.* **Utilização de pó de aciaria no processo de fabricação de telhas cerâmicas.** Anais. 20º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais. Joinville, 2012.
- [31] FURLANI, E.; MASCHIO, S. **Steel scale waste as component in mortars production: an experimental study.** *Case Stud. Constr. Mater.* 4:93-101, 2016.
- [32] CHOLAKE, S. T.; FARZANA, R.; NUMATA, T.; SAHAJWALLA, V. **Transforming electric arc furnace waste into value added building products.** *J. Cleaner Prod.* 171:1128-39, 2018.
- [33] GUÉZENNEC, A-G. *et al.* **Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles.** *Powder Technol.* 157:2-11, 2005.
- [34] NEZHAD, S. M. M.; ZABETT, A. **Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction of electric arc furnace dust in the presence of ferrosilicon.** *CALPHAD* 52:143-51, 2016.
- [35] FARUK, O. *et al.* **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010.** *Prog Poly Sci* 37:1552-96, 2012.

- [36] SANTOS, A. M. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno/fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia.** Curitiba, 2006. 90 fls. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná.
- [37] SAXENA, M. et al. **Composite materials from natural resources: recent trends and future potentials.** Advances in composite materials – analysis of natural and man-made materials. Intech: Zagreb, HR, 121-62, 2010.
- [38] LUCAS, A. A. et al. **Natural fiber polymer composites technology applied to the recovery and protection of tropical forests allied to the recycling of industrial and urban residues.** Advances in composite materials – Analysis of natural and man-made materials. Intech: Zagreb, HR, 163-94, 2011.
- [39] FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H-P.; SAIN, M. **Progress report on natural fiber reinforced composites.** *Macromol. Mater. Eng.* 299:9-26, 2014. DOI: <https://dx.doi.org/10.1002/mame.201300008>
- [40] FARSI, M. **Thermoplastic matrix reinforced with natural fibers: a study of interfacial behavior.** Some critical issues for Injection moulding. Intech: Rijeka, HR, 225-50, 2012.
- [41] BARBOSA, A. P. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de buriti.** Campos dos Goytacazes, 2011. Tese. 141f. (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- [42] BRÍGIDA, A. I. S. et al. **Effect of chemical treatments on properties of green coconut fibers.** *Carbohydr Polym* 79:832-8, 2010.
- [43] BLEDZKI, A. K.; REIHMANE, S.; GASSAN, J. **Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites.** *J. Appl. Polym. Sci.* 59:1329-36, 1996.
- [44] PAMPONÉT, T. C. **Crescimento, assimilação de carbono e produtividade após redução de área foliar e distribuição do sistema radicular em piaçaveiras cultivadas a pleno sol ou em sub-bosque.** Ilhéus, 2009. 61 fls. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Universidade Estadual de Santa Cruz.
- [45] KABIR, M. M. et al. **Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: a review.** *Composites Part B* 43:2883-92, 2012.
- [46] LI, X.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. **Chemical treatments of natural fiber for use in fiber-reinforced composites: a review.** *J. Polym. Environ.* 15:25-33, 2007.

- [47] SOUZA, T. F. **Avaliação da resistência de compósitos de argamassa leve de EVA reforçada com fibras de piaçava.** Ilhéus, 2012. 143 fls. Dissertação (Mestrado em Ciência, Inovação e Modelagem em Materiais) – Universidade Estadual de Santa Cruz.
- [48] MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A.; MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F. **Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *agave sisalana*.** *Polim. Ciên. Tecn.* 19(1):40-6, 2009.
- [49] MULINARI, D. R.; BAPTISTA, C. A. R. P.; SOUZA, J. V. C.; VOORWALD, H. J. C. **Mechanical properties of coconut fibers reinforced polyester composites.** *Procedia Engin.* 10:2074-9, 2011.
- [50] ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M. **Mechanical behavior of recycled polyethylene/piassava fiber composites.** *Mat. Sci. Eng.* 557:29-35, 2012.
- [51] BONELLI, C. M. C. ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava.** *Polim. Cien. Tecnol.* 15(4):256-60, 2005.
- [52] MELO, J. R. V. *et al.* **Perspectiva da produção de sementes de piaçava (*Attalea funifera martius*) em áreas litorâneas do estado da Bahia.** Rio de Janeiro: Instituto Ambiental Biosfera, 2000.
- [53] PIMENTEL, N. M. **Uso tradicional, manejo e processamento da piaçava da Bahia (*Attalea funifera martius*).** Tese. 228 fls. Doutorado em Ciências Florestais. Universidade de Brasília, 2015.
- [54] OLIVEIRA, T. L. S. *et al.* **Palms as source of non-timber forest products in the southern Bahia coast, Brazil.** *Agrotrópica* 29(3):183-94, 2017.
- [55] GUIMARÃES, C. A. L.; SILVA, L. A. M. **Piaçava da Bahia (*Attalea funifera martius*): do extrativismo à cultura agrícola.** Ilhéus: Editus, 2012.
- [56] MIRANDA, C. S. *et al.* **Thermal, mechanical and morphological properties of composites developed from glycerol and dicarboxylic acids reinforced with piassava fibers.** *Macromol. Symp.* 319:74-82, 2012.
- [57] GARCIA FILHO, F. C.; MONTEIRO, S. N. **Piassava fiber as an epoxy matrix composite reinforcement for ballistic armor applications.** *J. Min. Met. Mat. Soc.* 71(2):801-8, 2019.
- [58] NUNES, S. G. *et al.* **Study of composites produced with recovered polypropylene and piassava fiber.** *Mat. Res.* 20(1):144-50, 2017.
- [59] CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** Tradução de S. M. S. Soares. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

- [60] SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5ª edição. Porto Alegre: AMGH Editora, 2015.
- [61] ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais**. 3ª edição. São Paulo: Cengage Learning, 2014.
- [62] AMERICAN SOCIETY OF TESTS AND MATERIALS. **ASTM D256-10. Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics**. Pittsburgh, PA: ASTM, 2010.
- [63] _____. **ASTM D638-10. Standard test method for tensile properties of plastics**. Pittsburgh, PA: ASTM, 2010.
- [64] _____. **ASTM D3039-17. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials**. Pittsburgh, PA: ASTM, 2017.
- [65] _____. **ASTM G174-17. Standard test method for measuring abrasion resistance of materials by abrasive loop contact**. Pittsburgh, PA: ASTM, 2017.
- [66] _____. **ASTM D695-10. Standard test method for compressive properties of rigid plastics**. Pittsburgh, PA: ASTM, 2010.
- [67] _____. **ASTM C29/C29M-17a. Standard test method for bulk density (“unit weight”) and voids in aggregate**. Pittsburgh, PA: ASTM, 2017.
- [68] PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. 1ª edição. Curitiba: Hemus, 2000.
- [69] ANDREW, J. J. *et al.* **Parameters influencing the impact response of fiber-reinforced polymer matrix composite materials: a critical review**. *Comp. Struct.* 224:1-26, 2019.
- [70] TVERGAARD, V.; NEEDLEMAN, A. **An analysis of thickness effects in the izod test**. *Intl. J. Sol. Struct.* 45:3951-66, 2008.
- [71] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Reading: Addison-Wesley Publishing Co., 1956.
- [72] KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- [73] LENG, Y. **Materials characterization: introduction to microscopic and spectroscopic methods**. Singapura: John Wiley & Sons, 2008.
- [74] MACEDO JR, M. A. V.; PEREIRA, J. A. M. **Desvendando a composição química de materiais a partir da técnica de fluorescência de raios-X**. Anais. VIII ENPEC. 9pp. Campinas, 2011.
- [75] CARAM, R. **Formação e imperfeições da estrutura cristalina**. FEM Unicamp, 2016.

- [76] CHUNG, F. H. **Quantitative interpretation on x-ray diffraction patterns of mixtures. II. adiabatic principle of x-ray diffraction analysis of mixtures.** *J. Appl. Cryst.* 7:526-31, 1974.
- [77] PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise microestrutural.** São Paulo: Hemus, 2004.
- [78] RIETVELD, H. M. **The early days: a retrospective view.** In: *The Rietveld Method*. R. A. Young (org.). Atlanta: International Union of Crystallography, 1995.
- [79] KHATTAB, R. M.; EL-SAYED SELEMAN, M. M.; ZAWRAH, M. F. **Assessment of electric arc furnace dust: powder characterization and its sinterability as ceramic product.** *Ceram. Intl.* 43:12939-47, 2017.
- [80] NAYAK, S.; McPHERSON, I. J.; VINCENT, K. A. **Adsorbed intermediates in oxygen reduction on platinum nanoparticles observed by *in situ* IR spectroscopy.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 57:12855-8, 2018.
- [81] SWANN, G. E. A.; PATWARDHAN, S. V. **Application of fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for assessing biogenic silica sample purity in geochemical analyses and palaeoenvironmental research.** *Clim. Past.* 7:65-74, 2011.
- [82] MUNAJAD, A.; SUBROTO, C.; SUWARNO. **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis of transformer paper in mineral oil-paper composite insulation under accelerated thermal aging.** *Energies* 11:1-12, 2018.
- [83] CECEN, V. *et al.* **FTIR and SEM analysis of polyester- and epoxy-based composites manufactured by VARTM process.** *J. App. Poly. Sci.* 108:2163-70, 2008.
- [84] DANĚK, V. **Physico-chemical analysis of molten electrolytics.** Países Baixos: Elsevier, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52116-3.X5000-4>
- [85] ZHAO, J-C. **Methods for phase diagram determination.** Países Baixos: Elsevier, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044629-5.X5000-9>
- [86] EBNESAJJAD, S.; KHALADKAR, P. R. **Fluoropolymers applications in the chemical processing industries: the definitive user's guide and databook.** Países Baixos: Elsevier, 2004.
- [87] KLANČNIK, G.; MEDVED, J.; MRVAR, P. **Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation.** *RMZ – Mat. Geoenviron.* 57(1):127-42, 2010.
- [88] SWAPP, S. **Scanning Electronic Microscope.** Geochemical Instrumentation and Analysis. Disponível em <https://serc.carleton.edu/>

- [89] COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4ª edição. Revista e atualizada por COSTA E SILVA, A. L. V. São Paulo: Blucher, 2008.
- [90] MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. Colaboração de P. F. Schmidt, G. F. Vander Voort e D. B. Williams. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002.
- [91] BASTOS, P. S. S. **Flexão normal simples – vigas**. Estruturas de concreto I, novembro/2010. 91f.
- [92] AMERICAN SOCIETY FOR TESTS AND MATERIALS. **ASTM D790-10. Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials**. ASTM International, Pennsylvania, EUA, 2011.
- [93] HIBBELER, R. C. **Resistência dos materiais**. 5ª edição. Pearson Education do Brasil. São Paulo, Brasil, 2004.
- [94] PONTÍFICA UNIVERSIDADE CATÓLICA. **Conceitos importantes no estudo de impacto**. Editora PUC-Rio. Certificação digital nº 0621120/CA, Rio de Janeiro, 20--.
- [95] RUCHERT, C. O. F. T. **Ensaio mecânicos dos materiais – flexão, fluência e fadiga**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. Anotações. 201-. Disponível em <https://edisciplinas.usp.br> Acesso em 02/07/2020.
- [96] CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2ª edição. Artliber Editora. São Paulo, 2006.
- [97] ROBINSON, P.; DAVIES, G. A. O. **Impactor mass and specimen geometry effects low-velocity impact of laminated composites**. *Intl. J. Imp. Eng.* 12(2):89-207, 1992.
- [98] GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. 1ª edição. LTC, Rio de Janeiro. 2000.
- [99] GERE, J M.; GOODNO, B. J. **Mecânica dos Materiais**. 7ª edição. Traduzido. Editora CENGAGE Learning. São Paulo, 2009.
- [100] CARVALHO, L. H.; CAVALCANTI, W. S. **Propriedades mecânicas de tração de compósitos poliéster/tecidos híbridos sisal/vidro**. *Polím. Ciên. Tecnol.* 16(1):33-37, 2006.
- [101] ESAB. **Destructive testing of welds**. Disponível em <http://www.esabna.com/> Acesso em 17/01/2020.
- [102] HANCOX, N. L. **Fibre composites hybrid materials**. Applied Science Publisher Ltd, Londres, Reino Unido. 1981, 290 p.
- [103] CORRADINI, E. *et al.* **Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos cultiváveis de coco verde**. *Rev Bras Frutic* 31(3):837-846, 2009.

- [104] ABRATE, S. **Impact engineering on composite structures**. CISM, Udine, Itália. 2011, 305 p.
- [105] RICHARDSON, M. O. W.; WILSHEART, M. J. **Review of low-velocity impact properties of composite materials**. *Comp Part A* 27:1123-1131.
- [106] SJOBLUM, P. O.; HARTNESS, J. T.; CORDELL, T. M. **On low-velocity impact testing of composite materials**. *J Comp Mat* 22(1):30-52, 1988.
- [107] LU, T. *et al.* **UV degradation model for polymers and polymer matrix composites**. *Poly. Degrad. Stab.* 154:203-10, 2018.
- [108] GOLISZEK, M. *et al.* **Investigation of accelerated aging of lignin-containing polymer materials**. *Intl. J. Biol. Macrom.* 123:910-22, 2019.
- [109] AMERICAN SOCIETY OF TESTS AND MATERIALS. **ASTM D3045. Standard practice for heat aging of plastics without load**. Pittsburgh, PA: ASTM, 2018.
- [110] _____. **ASTM D4329. Standard practice for fluorescent ultraviolet (UV) lamp apparatus exposure of plastics**. Pittsburgh, PA: ASTM, 2013.
- [111] _____. **ASTM G154. Standard practices for operating fluorescent ultraviolet (UV) lamp apparatus for exposure of nonmetallic materials**. Pittsburgh, PA: ASTM, 2016.
- [112] HENRIE, M.; SOUSA-POZA, A. **Project management: a cultural literary review**. *Proj. Manag. J.* 36(1):5-14, 2005.
- [113] MARINHO, J. S. *et al.* **Multidisciplinaridade e projeto do produto: desenvolvimento de produtos a partir de rejeitos industriais**. In: XXXV Encontro Nacional de Engenharia de Produção: perspectivas globais para a engenharia de produção. Fortaleza-CE, 2015.
- [114] KWAK, Y. H.; ANBARI, F. T. **Analyzing project management research: perspectives from top management journals**. *Intl. J. Proj. Manag.* 27:435-46, 2009.
- [115] PROJECT MANAGEMENT INSTITUTE – PMI. **A guide to the project management book of knowledge – PMBoK®**. 6th edition. Philadelphia, USA: PMI, 2016.
- [116] IRIBARREN, D.; MOREIRA, M. T.; FEIJOO, G. **Implementing by-product management into the life cycle assessment of the mussel sector**. *Resour. Conserv. Recycl.* 54:1219-30, 2010.
- [117] BOLGENHAGEN, N. J. **O processo de desenvolvimento de produtos: proposição de um modelo de gestão e organização**. Dissertação, 118 fls. Mestrado Profissional em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS, 2003.
- [118] ASTI VERA, A. **Metodologia da pesquisa científica**. 7^a edição. Porto Alegre: Globo, 1983.

- [119] CERVO, A. L.; BERVIAN, P. A.; SILVA, R. **Metodologia científica**. 6ª edição. São Paulo: Pearson do Brasil, 2006.
- [120] LEITE, F. T. **Metodologia científica – métodos e técnicas de pesquisa (monografias, dissertações, teses e livros)**. São Paulo: Ideias&Letras, 2014.
- [121] MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M. **Metodologia científica**. 7ª edição atualizada. São Paulo: GEN/Atlas, 2017.
- [122] COSENZA, A. J. **Processo de desenvolvimento de novos produtos**. Disponível em <http://www.eaesp.fgvsp.br/> Acesso em 21/10/2019.
- [123] MAIA, S. F. D. **Viabilidade técnica de plástico reciclado na fabricação de frechal utilizado na construção de habitação unifamiliar**. Dissertação, 103 fls. Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2013.
- [124] BAXTER, M. **Projeto de produto: guia prático para o design de novos produtos**. 3ª edição. São Paulo: Blucher, 2011.
- [125] FERROLI, P. C. M.; LIBRELOTTO, L. I. **Uso de modelos e protótipos para auxílio na análise da sustentabilidade no design de produtos**. *GEPROS* 7(3):107-25, 2012.
- [126] PAHL, G. *et al.* **Projeto na engenharia – fundamentos do desenvolvimento eficaz de produtos, métodos e aplicações**. São Paulo: Edgar Blücher, 2005.
- [127] DA SILVA, G. C. **Modelo de referência para o processo de desenvolvimento do produto automotivo e diretrizes para seleção de protótipos virtuais e físicos**. Tese, 230 fls. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade de São Paulo, 2013.
- [128] CHOFREH, A. G. *et al.* **The imperative and research directions of sustainable project management**. *J. Clean. Prod.* 238:1-14, 2019.
- [129] ASHBY, M. **Seleção de materiais no projeto mecânico**. 1ª edição, Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.
- [130] PARATE, O.; GUPTA, N. **Material selection for electrostatic microactuators using Ashby approach**. *Mat. Des.* 32:1577-81, 2011.
- [131] GENIN, G. M.; BIRMAN, V. **Micromechanics and structural response of functionally graded, particulate-matrix, fiber-reinforced composites**. *Intl. J. Sol. Struct.* 46:2136-50, 2009.
- [132] SAPUAN, S. M.; MUJTABA, I. M.; WRIGHT, C. S. **State of the art review of engineering materials selection methods**. *Multidiscip. Model. Mat. Str.* 5:263-8, 2009.
- [133] BRECHET, Y. *et al.* **Challenges in materials and process selection**. *Prog. Mat. Sci.* 46:407-28, 2001.

- [134] DA COSTA, C. R.; RATTI, A.; DEL CURTO, B. **Product development using vegetable fibers**. In: Natural filler and fibre composites – development and characterisation. WITpress: Southampton, Reino Unido. 1:1-12, 2015.
- [135] D'ALMEIDA, J. R. M.; AQUINO, R. C. M. P.; MONTEIRO, S. N. **Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers**. *Comp. Part A* 37:1473-9, 2006.
- [136] MAGALHÃES, M. S. *et al.* **Influence of alkali addition on the setting and mechanical behavior of cement pastes and mortars with electric arc furnace dust**. *Constr Build Mat* 214:413-9, 2019.
- [137] METZ, J. C. *et al.* **Oportunidades para adição de pó de aciaria elétrica no cimento**. Anais. p. 2217-25. 70º Congresso Anual da ABM – Internacional. São Paulo: 2015.
- [138] ŠTURM, T. *et al.* **The use of EAF dust in cement composites: assessment of environmental impact**. *J. Haz. Mat.* 166:277-83, 2009.
- [139] NANOAMOR. **Iron oxide (Fe₃O₄) chart**. JCPDS card #19-629. Disponível em <https://nanoamor.com> Acesso em 08/07/2020.
- [140] SHATNAWI, M. *et al.* **Influence of Mn doping on the magnetic and optical properties of ZnO nanocrystalline particles**. *Res. Phys.* 6:1064-71, 2016.
- [141] SUN, H. *et al.* **A novel MgO-CaO-SiO₂ system for fabricating boné scaffolds with improved overall performance**. *Mat.* 9(287):1-12, 2016.
- [142] MIRANDA, C. S. *et al.* **Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera martius***. *Quim. Nova* 38(2):161-5, 2015.
- [143] SANTOS, E. B. C. *et al.* **Effect of alkaline and hot water treatments on the structure and morphology of piassava fibers**. *Mat. Res.* (s.n.):1-11, 2018.
- [144] ZHAO, H. *et al.* **Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis**. *Carbohydr. Poly.* 68:235-41, 2007.
- [145] CARROLL-PORCZYNSKI, C. Z. **Application of simultaneous DTA/TGA and DTA/MS analysis for predicting flammability of composite textile fabrics and polymers**. *Comp* 4(1):9-15, 1973.
- [146] LÁZARO-COLÁN, V. *et al.* **Efeito da temperatura e da pressão de oxigênio da sinterização nas perdas magnéticas de cerâmicas magnéticas de manganês-zinco**. Anais. 61º Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, 2006.
- [147] ARNT, A. B. C.; ROCHA, M. R.; BERNARDIN, A. M.; MELLER, J. G. **Influência da temperatura de sinterização em cerâmica vermelha com adição de carepa/resíduo de**

laminação. Anais. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia de Ciência dos Materiais. Campos do Jordão, 2010.

[148] NETO, A. S. **Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel – cobre.** Dissertação. 140 fls. Programa de Pós-graduação em Química: Universidade Federal da Paraíba, 2016.

[149] GAMA, A. M. *et al.* **Efeito da calcinação e das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas de Mn-Zn.** Disponível em <http://pmt.usp.br/> Acesso em 28/03/2020.

[150] AREA, M. C.; CHERADAME, H. **Paper aging and degradation: recent findings and research methods.** *Biores* 6(4):5307-37, 2011.

[151] CAMBRIDGE UNIVERSITY. **Material selection charts.** Disponível em <https://www.cam.ac.uk/> Acesso em 01/03/2020.

[152] PRATES, W. R. **Qual a diferença entre payback simples e descontado?** Disponível em <https://www.wrprates.com/> Acesso em 01/03/2020.



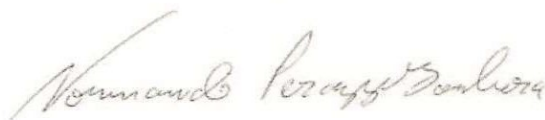
**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Ata da defesa de Tese de Doutorado apresentada pela aluna
DENISE DANTAS MUNIZ, no dia 11 de agosto de 2020.

Às nove horas do 11 de agosto de 2020, em ambiente remoto específico, em virtude da impossibilidade de reunião presencial por ocasião da pandemia do COVID-19, reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Prof. Dr. NORMANDO PERAZZO BARBOSA - UFPB/PPCEM (Presidente, Orientador), Prof^a. Dra. FABIANA DE CARVALHO FIM - UFPB/PPCEM (Examinadora Interna), Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA - UFPB/PPCEM (Examinador Interno), Prof. Dr. EDUARDO BRAGA COSTA SANTOS (Examinador externo à Instituição), Prof. Dr. EDVALDO AMARO SANTOS CORREIA (Examinador externo à Instituição), a fim de avaliarem a Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM RESÍDUOS DE SIDERURGIA E DE FIBRAS DE PIAÇAVA" de autoria da aluna DENISE DANTAS MUNIZ, matrícula 20161014320. A reunião foi aberta pelo Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando o candidato a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer:

Considerando o trabalho escrito, a apresentação oral e a arguição por parte da banca examinadora, a aluna foi considerada APROVADA.

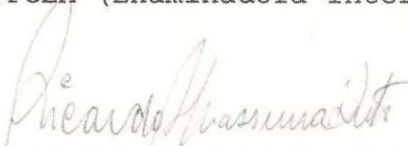
A aluna é obrigada a realizar as sugestões da banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além do referido discente que apresentou a defesa de seu doutorado.



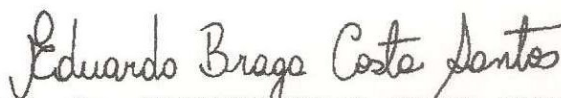
Prof. Dr. NORMANDO PERAZZO BARBOSA
UFPB/PPCEM (Presidente, Orientador)



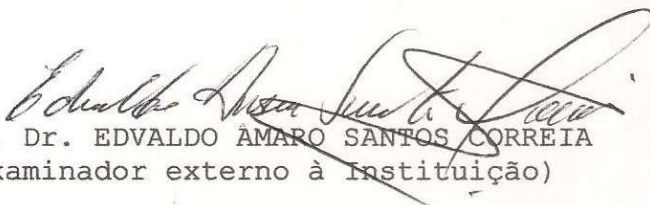
Prof^a. Dra. FABIANA DE CARVALHO FIM
UFPB/PPCEM (Examinadora Interna)



Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
UFPB/PPCEM (Examinador Interno)



Prof. Dr. EDUARDO BRAGA COSTA SANTOS
(Examinador externo à Instituição)



Prof. Dr. EDVALDO AMARO SANTOS CORREIA
(Examinador externo à Instituição)



DENISE DANTAS MUNIZ
(Discente)