

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO DE MATERIAL  
POLIMÉRICO PE COM A CINZA PESADA RESULTANTE DA  
QUEIMA DO CARVÃO MINERAL**

**MARIA ANA PIGNATEL MARCON MARTINS**

Florianópolis  
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE UM COMPÓSITO DE MATERIAL  
POLIMÉRICO PE COM A CINZA PESADA RESULTANTE DA  
QUEIMA DO CARVÃO MINERAL**

**MARIA ANA PIGNATEL MARCON MARTINS**

Tese apresentada como requisito à obtenção do grau de doutora. Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis

2008

## **DEDICATÓRIA**

A minha filha Anneta, e meu esposo João pela paciência, carinho e estímulo nesta caminhada. Aos meus irmãos pelo incentivo. Aos meus pais *in memoriam*, pelo amor e educação.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Senhor meu Deus pelas inúmeras bênçãos que recebo a cada instante de minha vida, dentre elas a oportunidade de realizar este trabalho de enriquecimento científico.

À minha família pelas palavras de incentivo e paciência

Ao meu orientador Dr. Eng . Humberto Gracher Riella que me prestigiou com sua extraordinária sapiência ao me transmitir seus conhecimentos.

A Universidade do Sul de Santa Catarina – UNISUL e a Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC pela disponibilidade de realizar os experimentos.

A Escola Técnica de Comercio de Tubarão pelo incentivo.

A amiga Kátia Teresinha Mateus Mazzuco pela amizade e companheirismo .

A Deyse Gonzaga Gomes pelo apoio, ajuda e incentivo.

Aos colegas da UNISUL pelo convívio apoio e amizade.

“A força não vem da capacidade física. Vem de uma vontade indômita.”  
(Gandhi)

## RESUMO

Nos dias atuais, a preocupação com o meio ambiente tem se tornado algo concreto, gerando uma busca incessante em tecnologias para que produtos e subprodutos retornem a um ciclo fechado sustentável. Neste trabalho foi realizado um estudo do desenvolvimento de um material compósito do tipo cinza pesada gerada na queima do carvão na usina termelétrica Jorge Lacerda com material polimérico polietileno de baixa densidade linear, apresentando uma alternativa ao subproduto resultante da queima do carvão mineral. A incorporação de cinza ao material polimérico apresenta mudanças nas propriedades mecânicas em relação ao polímero puro. O material foi preparado por processo de extrusão e injeção e caracterizado através de ensaios de densidade, resistência a tração, MEV (microscopia eletrônica de varredura, Infravermelho (FTIR) e análise térmica (DSC). A incorporação de resíduos de cinza no polímero (PEBDL) apresenta uma menor resistência à tração em relação ao polímero puro, demonstra a viabilidade do uso como função estrutural e apresenta potencialidade industrial para a fabricação de novos produtos e reduzir o passivo ambiental.

Palavras-chave: Polietileno de baixa densidade linear, cinza, compósitos.

## **ABSTRACT**

Nowadays, the concern with the environment has become something concrete, creating an incessant technologic search for products and by-products that going back to a sustainable cycle. This work was accomplished studying the development of a composite material of a general type in heavy ash from burning coal in power plant Jorge Lacerda polymer using linear low density polyethylene, providing an alternative to the by-product resulting from burning of coal. The ash incorporation on polymer material introduces some changes in mechanical properties relatively to the pure polymer. The material was prepared by the extrusion and injection process and characterized by density and resistance to traction tests, SEM (scanning electron microscopy), Infrared (FTIR) and thermal analysis (DSC). The waste ash incorporate in the polymer (LLDPE) presents lower resistance to traction against the pure polymer, showing the feasibility of using as a structural function and provide industrial qualifications for the manufacture of new products and reduce the environmental liabilities.

Keyword: linear low density polyethylene, heavy gray, composites.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reservas mundiais de carvão mineral - em 2002 (milhões de toneladas).....	18
Figura 2 – Mapa de localização da Região Carbonífera de Santa Catarina. ....	19
Figura 3 – Depósito de cinza pesada em bacia de sedimentação .....	26
Figura 4 – Macromolécula.....	30
Figura 5 – Catalisador metalloceno para polimerização de polietileno.....	35
Figura 6 – Reações caluniando.....	35
Figura 7 – Tipos de ramificações do PEBDL e PEBD.....	37
Figura 8 – Distribuição do PEBD por suas aplicações.....	39
Figura 9 – Classificação dos materiais poliméricos . ....	41
Figura 10 – Empresas transformadoras ou distribuição produtiva/aplicação final .....	50
Figura 11– Compósitos.....	59
Figura 12 – Tipos gerais de curvas de tensão-deformação.....	61
Figura 13 – Difratograma de raios-X da cinza pesada. ....	64
Figura 14 – Distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada do carvão mineral.....	66
Figura 15 – Corpos-de-prova.....	67
Figura 16 – Densidade dos compósitos .....	69
Figura 17 – Teste de absorção de água.....	70
Figura 18 – Sobreposição do espectro de infravermelho dos compósitos e do PEBDL.....	71
Figura 19 – Deformação máxima.....	73
Figura 20 – Força máxima.....	73
Figura 21 – Força na ruptura .....	73
Figura 22 – Deformação plástica.....	73
Figura 23 – Deformação na ruptura.....	73
Figura 24 – Módulo .....	73
Figura 25 – Tensão máxima de escoamento.....	74
Figura 26 – Micrografias do (a) PEBDL puro, (b) da cinza e de um (c) compósito.....	75
Figura 27 – Micrografia da fratura dos compósitos .....	76
Figura 28 – Micrografia da distribuição das partículas dos compósitos .....	77
Figura 29 – Micrografia no ponto de 30 e 50 % de deformação dos compósitos .....	78
Figura 30 – Espectro de energia dispersiva do compósito .....	79
Figura 31 – Termograma de DSC dos compósitos PEBDL/Cinza.....	80
Figura 32 – Sobreposição dos termogramas de DSC do PEBDL e do compósito .....	81



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Situação da reservas geológicas em Santa Catarina. ....	20
Tabela 2 - Principais gases causadores do efeito estufa .....	22
Tabela 3 - Análise química da cinza pesada bruta e da cinza leve, em óxidos .....	27
Tabela 4 – Alguns polímeros comerciais e suas datas de introdução. ....	30
Tabela 5 – Algumas propriedades mecânicas de diferentes polietilenos .....	46
Tabela 6 – Composição nominal em óxidos, da cinza pesada em estudo .....	57
Tabela 7 – Proporção de PEBDL e cinza .....	58
Tabela 8 – Principais atribuições de bandas de absorção do espectro de infravermelho. ....	60
Tabela 9 – Análise química da cinza pesada de carvão mineral em estudo .....	63
Tabela 10 – Determinação de tamanho de partícula da cinza pesada .....	65
Tabela 11 – Teste de resistencia à compressão .....	71

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

- °C – Graus Celsius
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- CFC's – Clorofluorcarbonos
- CH<sub>4</sub> – Metano
- CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono
- EUA – Estados Unidos da América
- ICI – *Imperial Chemical Industries*
- IF – Índice de fluidez
- N<sub>2</sub>O – Óxido nitroso
- NO<sub>x</sub> – Óxidos de nitrogênio
- O<sub>3</sub> – Ozônio
- PEAD – Polietileno de alta densidade
- PEBD – Polietileno de baixa densidade
- PEBDL – Polietileno de baixa densidade linear
- PET – Politereftalato de etileno
- POM – *Polycyclil organic matter*
- PP – Polipropileno
- Ppm(v/v) – Parte por milhão em volume
- PVC – Poli cloreto de vinila
- SO<sub>x</sub> – Óxidos de enxofre

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 FUNDAMENTAÇÃO DA PESQUISA .....</b>	<b>14</b>
<b>1.2 OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
1.2.1 Objetivo Geral .....	15
1.2.2 Objetivos Específicos .....	15
<b>1.3 JUSTIFICATIVA PARA A PROPOSTA DE TESE .....</b>	<b>16</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Carvão mineral .....</b>	<b>17</b>
2.1.1 Carvão e meio ambiente .....	20
2.1.2 Principais poluentes .....	22
2.1.3 Usinas termelétricas .....	23
2.1.4 Cinza de Carvão Mineral .....	24
2.1.5 Tipo de carvão utilizado no Complexo Jorge Lacerda .....	27
2.1.6 Cinza Úmida .....	27
<b>2.2 Materiais Poliméricos .....</b>	<b>29</b>
2.2.1 Histórico .....	29
2.2.2 Definições .....	30
2.2.3 Estrutura dos polímeros .....	32
2.2.4 Classificação dos polímeros .....	40
<b>2.3 Compósitos .....</b>	<b>47</b>
<b>3.0 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>53</b>
<b>3.1 Metodologia empregada.....</b>	<b>53</b>
<b>3.2 Metodologia da pesquisa.....</b>	<b>54</b>
<b>3.3 Materiais.....</b>	<b>55</b>
<b>3.4 Métodos .....</b>	<b>56</b>
3.4.1 Determinação do ponto de fusão PEBDL .....	56
3.4.2 Determinação do índice de fluidez do PEDBL e do compósito .....	56
3.4.3 Determinação da composição da cinza pesada.....	56
3.4.4 Determinação do teor de umidade da cinza pesada.....	57

3.4.5	Determinação da densidade da cinza pesada .....	57
3.4.6	Determinação de tamanho de partícula de cinza .....	58
3.4.7	Preparação dos compósitos .....	<b>58</b>
3.4.8	Determinação da densidade do compósito .....	59
3.4.9	Absorção de água do compósito .....	59
3.4.10	Resistência ao choque térmico do compósito .....	<b>60</b>
3.4.11	Resistência à compressão do compósito .....	<b>60</b>
3.4.12	Espectroscopia de infravermelho do compósito .....	<b>60</b>
3.4.13	Testes mecânicos .....	61
<b>3.5</b>	<b>Caracterização dos materiais .....</b>	<b>63</b>
3.5.1	Determinação da composição química da cinza pesada .....	<b>63</b>
3.5.2	Determinação da densidade da cinza pesada .....	64
3.5.3	Determinação de tamanho de partícula de cinza .....	<b>64</b>
3.5.4	Índice de fluidez do PEBDL .....	66
3.5.5	Testes mecânicos .....	66
3.5.6	Microscopia eletrônica de varredura .....	67
3.5.7	Calorimetria diferencial de varredura .....	68
<b>3.6</b>	<b>Resultados e discussões .....</b>	<b>69</b>
3.6.1	Densidade dos compósitos .....	69
3.6.2	Absorção de água dos compósitos .....	69
3.6.3	Resistência ao choque térmico .....	70
3.6.4	Resistência á compressão .....	70
3.6.5	Espectroscopia de Infravermelho .....	71
3.6.6	Índice de fluidez .....	72
3.6.7	Testes mecânicos .....	72
3.6.8	Microscopia eletrônica de varredura .....	74
3.6.9	Calorimetria diferencial de varredura .....	79
<b>4.0</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>82</b>
<b>5.0</b>	<b>RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>84</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O grande crescimento da população humana, à busca de maiores quantidades de alimentos, energia e melhores condições de saúde, conforto, lazer e segurança, provoca o uso de uma certa quantidade de compostos químicos cujos resíduos causam, na maioria das vezes, alterações nocivas ao meio ambiente.

A escassez de recursos naturais, juntamente com a dificuldade, no sentido de uma disposição adequada dos resíduos, está convencendo o homem da necessidade de efetuar a reciclagem nos resíduos urbanos por ele produzidos. Existe pressão da sociedade através dos órgãos de controle ambiental para a devida otimização e utilização desses resíduos.

A presença de embalagens plásticas pós-consumidas no meio ambiente tem representado uma preocupação crescente da sociedade em função de seu alto volume, conseqüente descarte e lenta degradação. As poliolefinas, principalmente polietileno, são os materiais plásticos encontrados em maior quantidade nos resíduos urbanos, pois são vastamente utilizados como embalagens de curta vida útil como sacarias, tampas, potes, frascos, baldes, caixas, etc... (BONELLI, MANO,2005). O grande interesse no reaproveitamento desses polímeros tem levado ao desenvolvimento de várias técnicas de reciclagem, dando origem a materiais reciclados com diversas aplicações práticas, como seu emprego para a obtenção de compósitos (DINTCHEVA, JILOV, MANTIA,1997).

Na tentativa de se encontrarem formas alternativas, atualmente, vem se intensificando cada vez mais o número de estudos com materiais compósitos, envolvendo rejeitos. Os resultados positivos têm incentivado centros de pesquisas e empresas a investirem no desenvolvimento de novos compósitos e no aprimoramento de técnicas de processamento para a fabricação de produtos com propriedades mecânicas agregadas e com viabilidade econômica.

A produção destes compósitos apresenta-se, também, como uma alternativa de reciclagem, tendo em vista a possibilidade do reaproveitamento de alguns rejeitos industriais de interesse.

Os compósitos são materiais projetados a conjugar características desejáveis de dois ou mais materiais. Vários tipos de materiais particulados têm sido utilizados como carga em compósitos poliméricos, como carbonato de cálcio, talco, argilas e microesferas de vidro, influenciando de maneira positiva nas propriedades como resistência à fluência, rigidez e temperatura de distorção ao calor.

## 1.1 FUNDAMENTAÇÃO DA PESQUISA

A termoelétrica Jorge Lacerda, situada no município de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina, utiliza carvão mineral para a produção de energia elétrica.

A quantidade de carvão consumido pelo complexo termoelétrico Jorge Lacerda (em questão) é de 220000 ton/mês. A combustão do carvão para a produção de energia elétrica se dá em altas temperaturas, entre 1200 e 1600 °C, num ambiente gasoso oxidante, suficiente para a fusão total ou parcial da matéria mineral. Dois tipos de cinzas são formados: cinza pesada e cinza volante.

Devido à lei ambiental (RESOLUÇÃO CONAMA/N.º 008 de 06 de dezembro de 1990), o complexo só pode produzir 43% de cinza de todo o carvão queimado.

A quantidade de cinza total - leve e pesada - produzida no complexo é em torno de 94.600 ton/mês. A quantidade de cinza leve é em torno de 70% da cinza produzida, ficando em torno de 66.220 ton/mês, enquanto a quantidade de cinza pesada, 30% da cinza produzida, sendo, aproximadamente, 28.380 ton/mês.

O maior problema das termoelétricas é dar um destino final à cinza pesada depositada em bacias de sedimentação, além da poluição visual, as cinzas podem contaminar o solo através de forças de percolação, atingindo o lençol freático na região próxima às bacias.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um material compósito do tipo cinza pesada gerada na queima do carvão na usina termelétrica Jorge Lacerda com material polimérico polietileno de baixa densidade linear, apresentando uma alternativa ao subproduto resultante da queima do carvão mineral, desta forma podendo contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias que apresentem potencialidade industrial para a fabricação de novos produtos e reduzir o passivo ambiental.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Produzir um compósito de material polimérico com a inserção da cinza nas proporções de 0 a 40%.

Avaliar o efeito dos parâmetros de extrusão, com temperatura entre 150 e 170°C e rotação de rosca de 50 rpm, durante o processamento do compósito.

Avaliar parâmetros físicos do compósito, como densidade, índice de fluidez, resistência ao choque térmico, resistência à compressão, espectroscopia ao infravermelho, absorção de água, calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica e testes mecânicos para possíveis aplicações industriais.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

A demanda crescente de alimentos e bens de consumo faz com que o homem transforme, cada vez mais, matérias-primas em produtos acabados, gerando maiores quantidades de resíduos, que, dispostos inadequadamente, comprometem o meio ambiente.

Uma das maiores dificuldades de se empreender uma ação concreta de beneficiamento e destinação de resíduos, além de problemas econômicos, políticos e administrativos, está na ausência de processamento e beneficiamento compatíveis com as dimensões e características das localidades interessadas na solução dos problemas.

A reciclagem é uma oportunidade de transformação de uma fonte importante de despesas em uma fonte de faturamento ou, pelo menos, de redução das despesas de deposição. A incorporação de resíduos nos processos produtivos reduz custos e abre novas oportunidades de negócios, além de reduzir o volume de extração de matérias-primas, preservando os recursos naturais limitados.

Atualmente, duas possibilidades de reciclagem de resíduos estão sendo exploradas: a reciclagem primária, onde o resíduo é incorporado dentro do mesmo processo que o originou, e a reciclagem secundária, definida como reciclagem de um resíduo em outro processo produtivo que não aquele que o originou. Dentre elas, mais comumente empregada é a reciclagem secundária.

Assim, a partir das características definidas para reciclagem primária observou-se a possibilidade do aproveitamento da cinza gerada pelas termoelétricas, propõe-se a preparação de um compósito para utilização na construção civil, como suporte para ferragens, piquetes, entre outros.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARVÃO MINERAL

O carvão é uma complexa e variada mistura de componentes orgânicos sólidos, fossilizados ao longo de milhões de anos, como ocorre com todos os combustíveis fósseis. Sua qualidade, determinada pelo conteúdo de carbono, varia de acordo com o tipo e o estágio dos componentes orgânicos. (ANEEL, 2002)

A turfa, de baixo conteúdo carbonífero, constitui um dos primeiros estágios do carvão, com teor de carbono na ordem de 45%; o linhito apresenta um índice que varia de 60% a 75%; o carvão betuminoso (hulha), mais utilizado como combustível, contém cerca de 75% a 85% de carbono, e o mais puro dos carvões: o antracito, apresenta um conteúdo carbonífero superior a 90%. (IEA, 1997)

Da mesma forma, os depósitos variam de camadas relativamente simples e próximas da superfície do solo e, portanto, de fácil extração e baixo custo, a complexas e profundas camadas de difícil extração e custos elevados.

Paulatinamente, a partir da época dos grandes descobrimentos, o carvão mineral foi substituindo a lenha, até então considerada como a principal fonte de energia utilizada pelo homem. A combustão direta do carvão, para produção de vapor, foi a principal alavanca para o progresso da humanidade em direção à industrialização. (FAPESP, 2000)

As máquinas a vapor, alimentadas pelo carvão, surgiram em meados de 1700 e foram aperfeiçoadas por Watt, que passou a construí-las, comercialmente, em Birmingham, na Inglaterra, de 1774 a 1800.

Atualmente, o principal uso da combustão direta do carvão é na geração de eletricidade, por meio de usinas termoeletricas. Essa tecnologia está bem desenvolvida e é economicamente competitiva. (FAPESP, 2000)

No final do século XIX, começou a exploração do carvão mineral no Sul do estado de Santa Catarina – Brasil. A mineração atingiu terras férteis e poluiu os mananciais. Sem respeito ao código de mineração, nove décadas de exploração do carvão levaram esta região a se tornar conhecida como uma área crítica de degradação ambiental. Foi somente no final dos anos 80 que as preocupações mundiais com o meio ambiente começaram a surtir efeito na região carbonífera: a fiscalização ambiental pelos órgãos governamentais tornou-se mais severa, e a população começou a perceber que os problemas ambientais decorrentes da exploração do carvão, estavam afetando sua qualidade de vida. Hoje a população da região

tem consciência de que é preciso recuperar o passivo deixado pela mineração e, também, fiscalizar com rigor as novas frentes de lavra e deposição deste material, tornando-se aliada dos organismos de fiscalização ambiental. (HEIDEMANN, 1981)

O principal uso do carvão mineral em Santa Catarina é na geração de energia termelétrica e na produção de calor na indústria, sendo que, a partir do primeiro choque mundial do petróleo, foi também utilizado como substituto direto do óleo combustível nas indústrias de cimento, papel e outros. Como insumo para produção de energia elétrica, o carvão possibilitou a implantação das usinas termelétricas de Presidente Médici, Jorge Lacerda e Candiota, que consomem hoje 67% do carvão nacional. (HEIDEMANN, 1981)

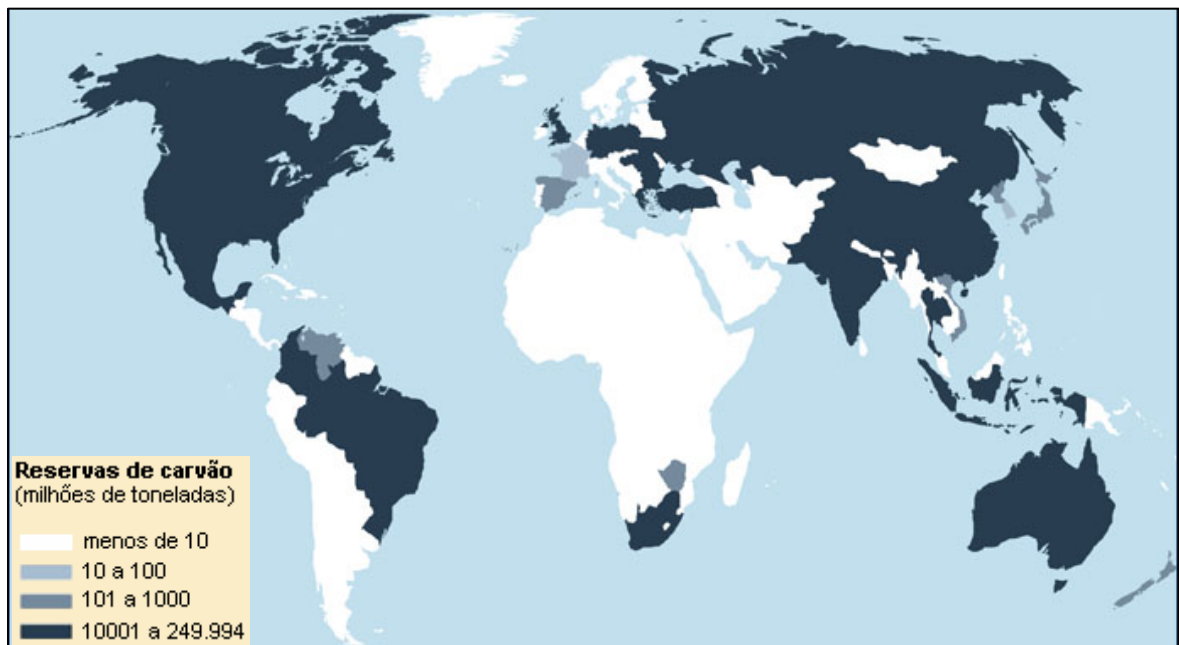


Figura 01 - Reservas mundiais de carvão mineral - situação em 2002 (milhões de toneladas) em 2002

Fonte: BP, 2003

Os principais problemas enfrentados pela indústria extrativa de carvão são:

- O passivo ambiental deixado pela extração no oeste de Santa Catarina, cuja dimensão ultrapassa os limites da tolerabilidade e põe em risco toda a sustentabilidade ambiental, o desenvolvimento econômico e a própria segurança da população de uma vasta região daquele estado;
- o desemprego gerado pela paralisação de carvão metalúrgico, que atingiu com mais intensidade os municípios da Bacia Carbonífera de Santa Catarina;

- as dificuldades de competir com os preços de outros produtos, sobretudo o óleo combustível, que, dependendo da especificação, de tipo, seu preço ( que é determinado pelo governo) fixado muito abaixo da realidade internacional, o que vem provocando a substituição do carvão nacional em vários segmentos consumidores importantes, como as indústrias de cimento e cerâmica.

A Bacia Carbonífera de Santa Catarina, localizada a sudeste do estado, estende-se das proximidades de Morro dos Conventos – Arroio Silva, no litoral ao sul até as cabeceiras do rio Hipólito, ao norte. No limite oeste, atinge Nova Veneza, e a leste, a linha natural de afloramento vai até Lauro Müller e Brusque do Sul. A Bacia possui um comprimento conhecido de 95 km e uma largura média de 20 km, compreendida na área delimitada pelas coordenadas 28011' a 29003' de latitude sul e 49010' a 49037' de longitude oeste (Figura2).

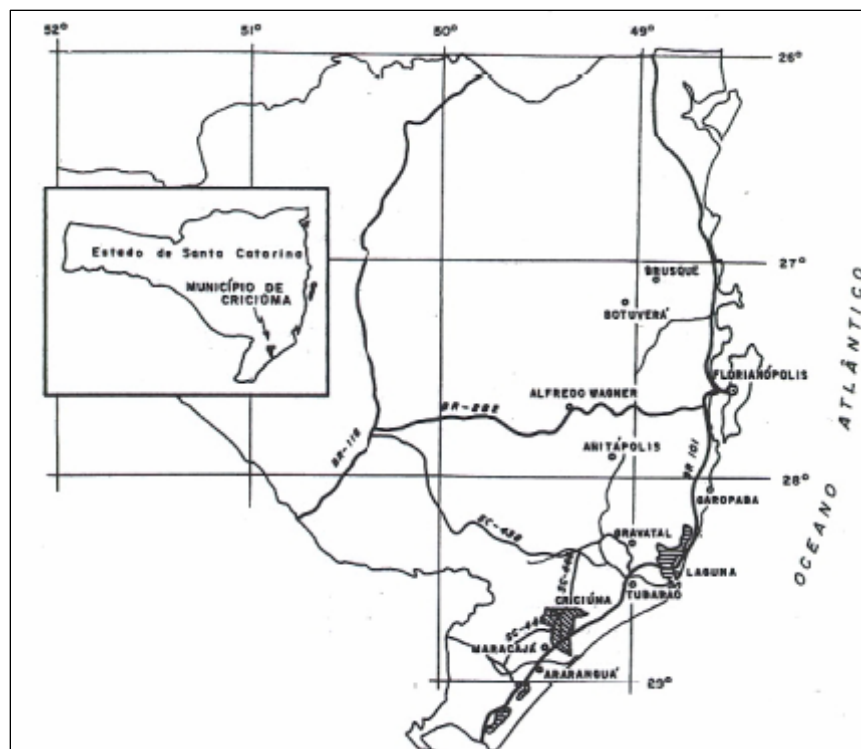


Figura 02 - Mapa de localização da Região Carbonífera de Santa Catarina

O Estado de Santa Catarina é o 2º maior produtor brasileiro de carvão. Em 1999, foram produzidas 2.247.277 toneladas, representando 39,3% da produção total brasileira de 5.719.607 toneladas.

Tabela 01 - Situação das reservas geológicas em Santa Catarina

<b>Reserva</b>	<b>Próspera</b>	<b>Metropolitana</b>	<b>Criciúma</b>	<b>CCU</b>
Medida – CA	-	72.410	70	4.730
Medida – SS	203.315	177.440	206.57	458.370
Indicada	214.315	371.815	3.524	10.72
Inferida	-	95.165	-	6.958
<b>Total</b>	<b>417.674</b>	<b>716.830</b>	<b>210.251</b>	<b>480.850</b>
% participação	17,57	30,15	8,84	20,22
<b>Com mineração</b>	<b>121.175</b>	<b>209.654</b>	<b>50.664</b>	<b>40.240</b>
% participação	15,31	26,48	6,4	5,08
<b>Sem mineração</b>	<b>296.499</b>	<b>507.185</b>	<b>159.587</b>	<b>440.610</b>
% participação	18,69	31,98	10,06	27,78

Fonte: (SNIEC, 2006)

Observação:

- a) Unidade de referência = Reservas da Companhia x 1.000 toneladas;
- b) CA = mineração a céu aberto e SS = mineração subterrânea;
- c) Nos valores apresentados foram consideradas as minas em atividade ou paralisadas, em implantação ou com projeto aprovado.

### 2.1.1 Carvão e meio ambiente (MANO,2005)

A queima de combustíveis fósseis resulta na emissão de uma série de poluentes para o ar. No caso, sua classificação pode ser resumida em:

- Particulados: Cinzas pesada e volante;
- Gases: SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>;
- Orgânicos: hidrocarbonetos e POM (*polycyclic organic matter*) e
- Elementos traços.

As emissões originárias do processo de combustão são causadas por:

- Componentes inorgânicos ou elementos traços presentes;
- Combustão incompleta;
- Combustão do ar (exclusivamente nos casos de redução térmica de NO<sub>x</sub>).

Segundo ANEEL 2002, os maiores impactos socioambientais do carvão decorrem de sua mineração, que afeta principalmente os recursos hídricos, o solo e o relevo das áreas circunvizinhas. A abertura dos poços de acesso aos trabalhos de lavra, feita no próprio corpo do minério, e o uso de máquinas e equipamentos manuais, como retroescavadeiras, escarificadores e rafas, provocam a emissão de óxido de enxofre, óxido de nitrogênio, monóxido de carbono e outros poluentes da atmosfera.

O beneficiamento do carvão gera rejeitos sólidos, que também são depositados no local das atividades, criando extensas áreas cobertas de material líquido, as quais são lançadas em barragens de rejeito ou diretamente em cursos de água. Grande parte das águas de bacias hidrográficas circunvizinhas é afetada pelo acúmulo de materiais poluentes (pirita, silito e folhelhos). As pilhas de rejeito são percoladas pelas águas pluviais, ocasionando a lixiviação de substâncias tóxicas, que contaminam os lençóis freáticos.

A posterior separação de carvão coqueificável de outras frações de menor qualidade forma novos depósitos, que cobrem muitos hectares de solos cultiváveis.

Além dos referidos impactos da mineração, a queima de carvão em indústrias e termelétricas causa graves impactos socioambientais, em face da emissão de material particulado e de gases poluentes, dentre os quais se destacam o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). Além de prejudiciais à saúde humana, esses gases são os principais responsáveis pela formação da chamada chuva ácida, que provoca a acidificação do solo e da água e, conseqüentemente, alterações na biodiversidade, entre outros impactos negativos, como a corrosão de estruturas metálicas. (ANEEL, 2002)

Os impactos ambientais das usinas a carvão também são grandes, não só pelas emissões atmosféricas, mas também pelo descarte de resíduos sólidos e poluição térmica, além dos riscos inerentes à mineração.

Fatores externos, como pressão, temperatura tectônica e tempo de exposição, determinam o grau de carbonificação destes combustíveis. Durante este período de modificações, existe perda de oxigênio e água, associados ao enriquecimento de carbono.

Na região carbonífera de Santa Catarina, a poluição hídrica causada pelas drenagens ácidas é provavelmente o impacto mais significativo das operações de mineração, beneficiamento e rebeneficiamento (ALEXANDRE E KREBS, 1995). Esta poluição é decorrente da percolação da água de chuva através dos rejeitos gerados nas atividades de lavra e beneficiamento, alcançando os corpos hídricos superficiais e/ou subterrâneos.

### 2.1.2 Principais poluentes

Os principais causadores do efeito estufa, considerando todas as atividades econômicas, incluem formas diretas e indiretas, as últimas em conversão para dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Tabela 02 - Principais gases causadores do efeito estufa

<b>Gases de forma direta</b>	<b>Gases de forma indireta</b>
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	Vapor de água (H <sub>2</sub> O)
Metano (CH <sub>4</sub> )	Óxido de carbono (CO)
Óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	Óxidos de nitrogênio (NO <sub>x</sub> )
Clorofluorcarbonos (CFC's)	Ozônio (O <sub>3</sub> )

Fonte: IPCC, 1996

- Gás carbônico (CO<sub>2</sub>)

O gás carbônico (CO<sub>2</sub>) possui concentração na atmosfera de aproximadamente 360 partes por milhão através de volume (ppm(v/v)), 30% mais alto do que no começo da revolução industrial, duzentos anos atrás. A combustão de óleos combustíveis, carvão mineral e gás natural para geração de energia e as queimadas de florestas e outras vegetações são as causas principais deste acréscimo. Este gás participa com a maior contribuição global para o aumento do efeito estufa, resultante de atividades econômicas, aproximadamente 60% do total.

- Metano (CH<sub>4</sub>)

O metano (CH<sub>4</sub>), embora presente em quantidades muito pequenas na atmosfera, aproximadamente 1,7 ppm(v/v), é responsável por aproximadamente 20% do total, resultante de atividades econômicas. Sua concentração aumentou cerca de 145% durante os últimos duzentos anos.

Os processos digestivos do gado e outros ruminantes, cultivo de arroz, utilização de petróleo e gás natural, o metano das minas produzido pelo emprego de carvão mineral,

decomposição de resíduos em zona de aterros sanitários e industriais, são algumas das fontes principais para as emissões de metano.

- Óxido nitroso ( $N_2O$ )

O óxido nitroso ( $N_2O$ ) pode ser obtido pela realização de queimadas, emissões de gases industriais e atividades de agrícolas. Desde a revolução industrial, o seu aumento foi de 15 %, aproximadamente 0,31 ppm(v/v).

A redução no consumo de combustíveis fósseis, o aumento da eficiência térmica na utilização e troca por combustíveis que emitem menores quantidades de dióxido de carbono para uma mesma quantidade de energia (por exemplo, substituição do carvão mineral por gás natural) estão entre os meios disponíveis para a redução das emissões de gases de efeito estufa. (SNIEC, 2006)

### 2.1.3 Usinas termelétricas (AMBIENTE BRASIL, 2006)

#### Definição:

Instalação que produz energia elétrica a partir da queima do carvão, óleo combustível ou gás natural em uma caldeira projetada para esta finalidade.

#### Funcionamento:

O funcionamento das centrais termelétricas é semelhante, independente do combustível utilizado. O combustível é armazenado em parques ou depósitos adjacentes, de onde é enviado para a usina, onde será queimado na caldeira. Esta gera vapor a partir da água que circula por uma extensa rede de tubos que revestem suas paredes; a função do vapor é movimentar as pás de uma turbina, cujo rotor gira juntamente com o eixo de um gerador que produz a energia elétrica. Esta energia é transportada por linhas de alta tensão aos centros de consumo. O vapor é resfriado em um condensador e convertido outra vez em água, que volta aos tubos da caldeira, dando início a um novo ciclo. A água em circulação que esfria o condensador expulsa o calor extraído da atmosfera pelas torres de refrigeração, grandes estruturas que identificam essas centrais. Parte do calor extraído passa para um rio próximo ou para o mar.

Para minimizar os efeitos contaminantes da combustão sobre as redondezas, a central dispõe de uma chaminé de grande altura (algumas chegam a 300m) e de alguns precipitadores que retêm as cinzas e outros resíduos voláteis da combustão. As cinzas são recuperadas para aproveitamento em processos de metalurgia e no campo da construção, onde são misturadas com cimento.

Como o calor produzido é intenso, devido às altas correntes geradas, é importante o resfriamento dos geradores. O hidrogênio é melhor veículo de resfriamento que o ar; como tem apenas um quatorze avos da densidade deste, requer menos energia para circular. Recentemente, foi adotado o método de resfriamento líquido, por meio de óleo ou água. Os líquidos nesse processamento são muito superiores aos gases, e a água é 50 vezes melhor que o ar.

A potência mecânica obtida pela passagem do vapor através da turbina – fazendo que esta gire – e no gerador – que também gira acoplado mecanicamente à turbina – transforma-se em potência elétrica.

A energia, assim gerada, é levada através de cabos ou barras condutoras, dos terminais de gerador até o transformador elevador, onde tem sua tensão elevada para a adequada condução, através de linhas de transmissão, até os centros de consumo.

Daí através de transformadores abaixadores, a energia tem sua tensão levada a níveis adequados para utilização pelos consumidores.

A descrição anterior refere-se às centrais clássicas, uma vez que existe, ainda que em fase de pesquisa, outra geração de termelétricas que melhoram o rendimento na combustão do carvão e diminuem o impacto sobre o meio ambiente: são as centrais de combustão de leito fluidificado. Nessas centrais, queima-se carvão sobre um leito de partículas inertes, através das quais se faz circular uma corrente de ar que melhora a combustão.

Uma central nuclear também pode ser considerada uma central termelétrica, onde o combustível é um material radioativo que, em sua fissão, gera a energia necessária para seu funcionamento.

#### 2.1.4 Cinza de Carvão Mineral

“Cinzas” são os resíduos sólidos da combustão de um combustível sólido.



O combustível utilizado na obtenção de vapor de água para a produção da energia termelétrica é o carvão-vapor pulverizado. O vapor gerado movimenta as turbinas, que, acopladas, aos alternadores permitem a geração de energia. O tipo de carvão utilizado depende da região onde se encontra a usina.

As cinzas de um carvão mineral podem ser “intrínsecas” ou “acidentais”.

As “intrínsecas” são constituídas pela matéria mineral procedente do vegetal que originou o carvão mineral. A matéria “acidental” é constituída por argila ou outra matéria inorgânica depositada juntamente com o carvão.

A matéria mineral do carvão consiste, principalmente, de silicatos hidratados de alumínio, “piritas” de ferro ( $\text{FeS}_2$ ), carbonatos de cálcio e magnésio, cloretos alcalinos e outros compostos inorgânicos em quantidades diminutas. Quando o carvão é queimado, a matéria mineral decompõe-se ou se transforma, produzindo óxidos e pequenas quantidades de sulfatos. O peso de cinza é menor do que o peso da matéria mineral original do carvão. (HILSDORF, 2003)

As cinzas são classificadas como secas (volantes) ou pesadas (úmidas), em função das diferentes zonas de temperatura da caldeira durante o processo de queima do carvão pulverizado. (MARQUES; FONSECA, 1996)

O resíduo finamente dividido resultante da combustão que é arrastado pelos gases de exaustão é chamado de cinza volante. Ela pode ser utilizada na construção civil como substituto parcial de areia, bem como material para subleitos de estrada. (KNIESS, 2001)

As cinzas pesadas não têm esse mercado. São eliminadas em bacias de sedimentação ou na regularização de terrenos, gerando um problema de ordem ambiental e estética na área e vizinhança de influência de operação da usina. Além disso, apesar da vantagem de serem secas e estocadas em silos - o que facilita seu transporte, retirada e manuseio - mesmo as cinzas secas ainda possuem um baixo consumo. Grande parte é umidificada e eliminada com as cinzas pesadas nas bacias de sedimentação. (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2003)

Um dos principais problemas ambientais causados por usinas termoelétricas é derivado da produção de toneladas de cinzas de carvão no processo de geração de energia elétrica. A necessidade de retirar, a baixo custo, as cinzas da usina, fez com que se adotassem práticas de disposição em áreas inadequadas e sem as medidas de proteção necessárias.



Figura 03 – Depósito de cinza pesada em bacia de sedimentação

Fonte: KNIESS, 2001

A lixiviação de áreas de disposição de cinzas traz consigo a possibilidade de que elementos menores, como metais pesados, e íons sulfato possam ter acesso ao lençol freático contaminando fontes de abastecimento atuais e potenciais. O teor de compostos solúveis em cinza varia de traços a um percentual variável, e estas espécies também podem entrar na cadeia alimentar via plantas. O principal esforço no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente deve ser dirigido no sentido de analisar suas potencialidades para a utilização em outros processos industriais. (RIBEIRO, 2002)

As cinzas de carvão mineral são constituídas, basicamente, de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que respondem por cerca de 50% e 30% da sua massa, respectivamente. A capacidade de troca catiônica das cinzas é 100 mmol.kg . (VILLANOVA, BERGAMANN, 2007)

No Brasil, estima-se uma disponibilidade de três milhões de toneladas/ano de cinzas, composta de 65% a 85% de cinzas volantes e 15% a 35% de cinzas pesadas. A média anual de produção de cinzas de carvão, nas termoelétricas catarinenses, está em torno de 850 mil toneladas.

No caso brasileiro, um forte argumento para o uso de cinzas pesadas é a quantidade gerada pela combustão dos carvões nacionais (sub-betuminoso), que pode chegar a 43% em massa. Estas cinzas possuem valor de mercado pelo menos quatro vezes menor que muitos minerais comerciais.

### 2.1.5 Tipo de carvão utilizado no Complexo Jorge Lacerda.

É utilizado o carvão mineral, com teor de cinza em torno de 42%. O carvão é caracterizado, para se determinarem suas propriedades físico-químicas.

Na operação das usinas termoeletricas, para cada 100 toneladas de carvão mineral consumidas, são geradas 42 toneladas de cinzas, das quais 70% são extraídas a seco, chamadas de cinzas secas (volantes) e 30% via úmida, que são as cinzas úmidas ou pesadas. Devido às suas características físico-químicas, a cinza seca ou volante é vendida às cimenteiras e concreteiras, para adição no cimento Portland ou ao concreto.

Tabela 03 – Análise química da cinza pesada e da cinza leve, em óxidos (% em massa)

Óxido	Cinza pesada	Cinza leve
SiO <sub>2</sub>	54,34	58,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,82	27,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,96	5,66
CaO	1,55	1,36
Na <sub>2</sub> O	0,17	0,30
K <sub>2</sub> O	2,4	2,74
MgO	0,51	0,88
TiO <sub>2</sub>	1,07	1,41
MnO	0,03	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,28
Perda ao fogo	7,07	3,45

Fonte: (KNISS, KUHNEN, RIELA, 2002)

### 2.1.6 Cinza Úmida

A cinza a qual este trabalho se refere é um resíduo sólido proveniente da combustão do carvão mineral.

A Usina Termelétrica Jorge Lacerda tem capacidade de produzir 1000 toneladas/dia de cinzas como rejeito. Boa parte desse material é estocada em bacias de sedimentação. Estas bacias estão localizadas em uma área equivalente a 22 hectares.

A cinza volante, formada na fornalha, é arrastada pelos gases, dirigindo-se ao precipitador eletrostático, antes, porém, passa pelo aquecedor regenerativo. A cinza, atraída pelas placas, é retirada por meio dos vibradores de placas, a qual e é totalmente aproveitada pelas cimenteiras.

A parte da cinza que cai no fundo da fornalha é retirada hidráulicamente e é levada para as bacias de sedimentação. A esta chamamos de cinza úmida. Estes depósitos de cinza, com o passar do tempo, tornam-se prejudiciais ao meio ambiente. Por ter tamanho de partículas muito baixo, além de ser poluidor visual, prejudica o solo e as áreas que estão ao seu redor. O pH do solo chega a 4,6, o que inviabiliza o cultivo.

Em relação à cinza pesada, trabalhos, como o de ROCHA et al (1999), utilizam este subproduto na produção de artefatos de cimento para a construção civil, substituindo tanto o cimento Portland empregado na dosagem dos artefatos, como agregador (areia fina e grossa).

De uma forma geral, observa-se nos, trabalhos referentes à cinza do carvão mineral, que um dos principais problemas consiste na grande variedade de óxidos presentes.

São poucos trabalhos na literatura sobre a utilização da cinza pesada do carvão mineral.

## 2.2 MATERIAIS POLIMÉRICOS

### 2.2.1 Histórico

Em séculos passados, o homem conhecia apenas macromoléculas orgânicas de origem natural, assim como a madeira, a lã, a celulose e outras. Esses materiais eram extensamente utilizados na fabricação de vários objetos, na construção civil e no vestuário, dentre outras aplicações (BILLMEYER, 1984).

Relatos apresentam que os primeiros métodos para a obtenção de polímeros sintéticos surgiram em 1812, quando Alexandre Parker obteve um material celulósico, a partir do tratamento de resíduos de algodão com ácido nítrico e ácido sulfúrico, em presença de óleo de rícino. O material obtido, chamado parkesina, não teve sucesso comercial devido ao seu elevado custo de produção. Entretanto, em 1868, John W. Hyatt aprimorou o produto desenvolvido por Parker, substituindo o óleo de rícino pela cânfora, conseguindo um produto economicamente viável, o celulóide. A partir desse composto, obteve-se o primeiro produto fabricado com material sintético: as bolas de bilhar. O celulóide foi usado durante muito tempo na fabricação de pentes, cabo de talheres, bonecas, dentaduras, armações de óculos, bolas de pingue-pongue e filmes fotográficos, deixando de ser empregado, contudo, com o aparecimento de outros materiais poliméricos, menos inflamáveis e menos combustíveis (ROSEN, 1993).

Hoje o mundo moderno não é concebível sem a presença dos plásticos e borrachas, podendo o progresso de um país ser medido pelo seu nível de produção de plásticos. Segundo fontes recentes, o consumo *per capita* de plástico, em 1995, no Brasil, foi de 14 kg /hab/ano, índice muito baixo se comparado com o de outros países, como Taiwan, Japão, Estados Unidos e países da Europa Ocidental. Entretanto este consumo no Brasil tem aumentado significativamente nos últimos anos, o que acarreta o desenvolvimento da indústria de produção e transformação de plásticos no país e, principalmente, a melhor qualidade dos produtos (BIRLEY, 1995).

O desenvolvimento destas estruturas em laboratório permitiu a produção de polímeros com propriedades físicas e químicas adequadas para as mais diversas aplicações da indústria. Atualmente, os polímeros sintéticos são de fundamental importância para o desenvolvimento da engenharia, substituindo, em muitos projetos, a madeira, o metal e a cerâmica com igual ou superior eficácia.

### 2.2.2 Definições

#### Polímeros:

O termo polímero refere-se a uma molécula com massa molecular elevada, formada pela repetição múltipla de átomos ou grupos de átomos. Estes grupos de átomos são denominados de monômeros e os polímeros podem ser naturais, como por exemplo: quitina, lã, cabelo, couro, seda, etc, ou podem ser também sintéticos, obtidos através de uma reação de polimerização, exemplo: policloreto de vinila, nylon, poliestireno, polipropileno. (MANO,1999)

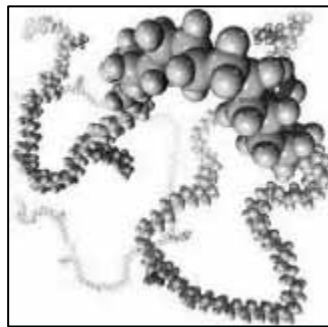


Figura 04 - Macromolécula

Fonte: COUTINHO, 2003

A palavra polímero é derivada de palavras gregas, *poli* (muitos) e *meros* (partes). Por apresentarem um elevado número de unidades repetitivas (meros) a sua grande maioria é da ordem de até  $10^5$  meros. Alguns pesquisadores preferem atribuir aos polímeros os termos macromoléculas ou grandes moléculas. No entanto não importando esta nomenclatura, os mesmos princípios físicos e químicos são igualmente aplicados aos polímeros (SEYMOUR, 1992).

Tabela 04 - Alguns polímeros comerciais importantes e suas datas de introdução.

<b>Data</b>	<b>Polímero</b>	<b>Data</b>	<b>Polímero</b>
1930	Borracha de butadieno-estireno	1943	Silicones
1936	Policloreto de vinila	1944	Politereftalato de etileno
1936	Neopreno	1947	Epóxidos
1936	Polimetilmetacrilato	1948	Resina ABS
1936	Poliacetato de vinila	1955	Polietileno linear
1937	Poliestireno	1956	Polioximetileno

1939	66- Nylon	1957	Polipropileno
1941	Politetrafluoretileno	1957	Policarbonato
1942	Poliésteres insaturados	1964	Poli(óxido de fenileno)
1943	Polietileno ramificado	1965	Poliamidas
1943	Borracha Butil	1970	Elastômeros termoplásticos
1943	6-Nylon	1974	Poliamidas aromáticas

---

Fonte: (BILLMEYER, 1984 & WIEBECK, HARADA, 2005)

Os polímeros comerciais em sua maioria são baseados em meros à base de carbono que são produzidos pela síntese de materiais brutos simples, baseados em petróleo, sendo produzidos por meio de processos conhecidos como polimerização. O número de meros da cadeia polimérica é denominado *grau de polimerização* e as condições de polimerização para cada tipo de monômero utilizado determinam o peso molecular dos polímeros. Sendo assim, as propriedades dos polímeros variam progressivamente com o peso molecular até um limite de grandeza da ordem de  $10^5$ , e a partir deste as variações são praticamente desconsideradas. O fato de o peso molecular final ser tão alto este material também é caracterizado por seu tamanho, estrutura química e interações intramoleculares (ligações primárias) e intermoleculares (ligações secundárias) (MANO, 1999).

Podem-se citar exemplos de polímeros: polietileno de baixa, média e alta densidade, polipropileno, poliestireno entre muitos outros.

Resinas Plásticas:

A produção de resinas plásticas no Brasil foi uma atividade recente até a década de 70, quando foram implantadas as primeiras unidades, todo o plástico consumido era importado. Hoje entre produtoras de resinas e transformadoras de plásticos já existentes há aproximadamente seis mil empresas instaladas no país.

Resinas plásticas são substâncias constituídas de grandes cadeias de moléculas, formando macromoléculas. Para a obtenção dessas macromoléculas são feitas reações químicas que podem ser de três tipos:

**Resinas de polimerização:** acontecem entre moléculas iguais (monômeros), quimicamente não-saturadas, que se unem em grandes cadeias lineares, formando as moléculas (homopolímeros).

**Resinas de copolimerização:** acontecem entre moléculas diferentes (monômeros diferentes), que se unem em grandes cadeias, formando macromoléculas (copolímeros).

**Resinas de policondensação:** podem acontecer entre moléculas iguais ou diferentes, que reagem entre si, com eliminação de água, álcool ou outros compostos simples, originando moléculas mais complexas.

### 2.2.3 Estrutura dos Polímeros

#### 2.2.3.1 Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL)

- A descoberta do polietileno (Química e Derivados, 1995)

A descoberta da polimerização do etileno foi um caso de serendipidade (procurar uma coisa e encontrar outra).

Em 1933, R.O. Gibson e outros químicos da I.C.I. (*Imperial Chemical Industries*), na Inglaterra, desenvolviam um programa de pesquisa sobre os efeitos de altas pressões, nunca antes utilizadas, sobre reações químicas. Uma das experiências consistia em submeter etileno e benzaldeído a 1.400 atmosferas e 170° C. Terminada a operação, acharam, sobre as paredes do reator, um sólido branco e céreo, que foi identificado como um polietileno. Quando repetiram a experiência, usando só etileno, houve uma violenta explosão devido às condições extremas e a ser a reação fortemente exotérmica.

Em 1935, depois de projetar, construir e experimentar um equipamento mais seguro, realizaram uma nova experiência. Ao atingir 180° C, a pressão caiu, inesperadamente, devido a um vazamento, e, então, introduziram mais etileno no reator. Acabada a operação, encontraram, no reator, oito gramas de um sólido branco pulverulento, que também foi identificado como polietileno. Analisando os resultados, concluíram que o etileno acrescentado fora do programa continha, por acaso, oxigênio na proporção certa para agir como iniciador da polimerização.

O fato de apresentar este PE, o fenômeno de estiramento a frio, igual aos poliésteres e às poliamidas de W.H. Carothers, da *Du Pont*, nos Estados Unidos, fazia supor que tivesse um peso molecular elevado e uma cadeia linear ou pouco ramificada.

A primeira aplicação prática do PE foi a de recobrir cabos elétricos submarinos, por ser excelente isolante da eletricidade e ter semelhanças mecânicas com a guta-percha (polímero natural, isômero da borracha) então usada com esta finalidade.

Em 1939, foi instalada uma pequena fábrica de PE, que permitiu dispor de modestas quantidades do produto e adquirir mais experiência sobre ele.



Uma segunda aplicação do PE, que surgiu em consequência da guerra, foi seu uso como isolante de cabos elétricos flexíveis para alta frequência usados no recém inventado radar, que resultou na superioridade aos aliados sobre os submarinos do eixo.

Usos posteriores do PE foram garrafas, mangueiras, brinquedos, folhas e muitos outros.

Estudos realizados em 1940, por espectroscopia no infravermelho, revelaram que a cadeia deste PE era ramificada.

Exigindo a polimerização do etileno, altas pressões e temperaturas, interessava encontrar um modo de obter PE em condições mais suaves.

Então, novamente, intermediou a serendipidade. O professor K. Ziegler e seus colaboradores tentavam, na Alemanha, polimerizar etileno a baixas pressões, catalisando com alquil-lítios e outros compostos organometálicos, mas os polímeros obtidos eram de baixo peso molecular e, portanto, sem utilidade. Em 1953, uma das experiências deu, imprevisivelmente, apenas um dímero do etileno e não um polímero. Estudando detalhadamente o resultado anômalo, concluíram que o recipiente utilizado tinha restos de níquel, que não haviam sido convenientemente removidos de uma experiência anterior.

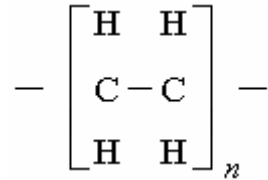
A descoberta de que o níquel catalisava a dimerização do etileno induziu a estudar a ação de compostos de níquel e de outros metais na reação de etileno, encontrando, que outros metais também inibiam a polimerização.

E, mais uma vez, a serendipidade fez sua aparição. Para sua surpresa, certos cloretos metálicos (como tetracloreto de titânio,  $TiCl_4$ ), agindo conjuntamente com compostos organoalumínicos (como trietil-alumínio,  $Al(C_2H_5)_3$ ), geravam catalisadores muito ativos da polimerização do etileno, dando, a pressões normais ou baixas e a temperaturas inferiores a  $100^\circ C$ , um PE de alto peso molecular de cadeia linear e de densidade e ponto de fusão maiores que os do PE da I.C.I.

O professor G. Natta, em 1954, na Itália, utilizou o catalisador de Ziegler na polimerização do propileno com pleno êxito e obteve um polipropileno (PP) linear, cristalino, cabeça-cauda, isostático e com excelentes propriedades físicas e mecânicas, iniciando, assim, uma nova era na aplicação industrial da estereoquímica dos polímeros.

Este novo tipo de polimerização (denominado polimerização por coordenação) também foi aplicado para obter uma borracha sintética exatamente igual à natural (cis-1,4-poliisopreno) e muitos outros polímeros estereorregulares.

- O polietileno
- ✓ Mero: etileno (designação antiga do eteno):



- ✓ G.P. = 50.000 a 300.000
- ✓ Principais propriedades:
  - Baixo custo.
  - Elevada resistência química e a solventes.
  - Baixo coeficiente de atrito.
  - Macio e flexível.
  - Fácil processamento.
  - Excelentes propriedades isolantes.
  - Baixa permeabilidade à água.
  - Atóxico.
  - Inodoro.
- ✓ Densidade: 0,918-0,940 g/cm<sup>3</sup>.

O polietileno compreende toda a série de produtos sólidos obtidos por direta polimerização do etileno. Apresenta o maior volume de polímeros termoplásticos em uso na atualidade e é encontrado em ampla faixa de propriedades.

Polietileno de Baixa Densidade Linear é um polímero fabricado pela copolimerização com outros alquenos, usando catalisadores Ziegler-Natta, o qual só tem ramificações muito curtas, entretanto ele tem baixa densidade e melhores propriedades mecânicas que PEBD. Durante as últimas décadas, blendas de PEBDL e PEBD vêm tendo maior aplicação em filmes de polietileno – O PEBD dá força no estado fundido, de forma que o polímero pode ser extrudado, enquanto o PEBDL dá boas propriedades mecânicas ao produto final.

Recentemente, catalisadores metallocenos têm sido de grande interesse. Estes executam as mesmas funções como os Ziegler-Natta, mas produzem o polietileno com propriedades superiores.

O Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL) é direcionado, principalmente, ao segmento da indústria de transformação plástica que utiliza o processo de extrusão na fabricação de filmes, destinados à fabricação de bobinas e sacolas.

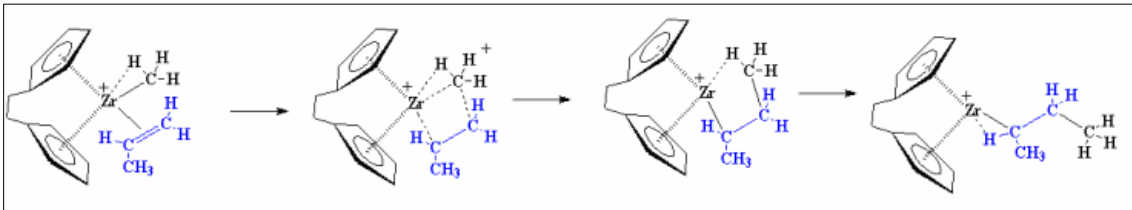


Figura 05- Catalisador metalloceno para polimerização de polietileno

Fonte: (GUEVARA, 2001)

Cadeias curtas são formadas pelo que é chamado de "reações caluniando" que tendem a dar ramificações a só quatro unidades de carbono - isso acontece quando a cadeia de polímero crescente reage consigo mesma, enquanto puxa um hidrogênio para fora da cadeia e gera um local radical que pode somar mais unidades de monômeros como é ilustrado abaixo para polietileno.

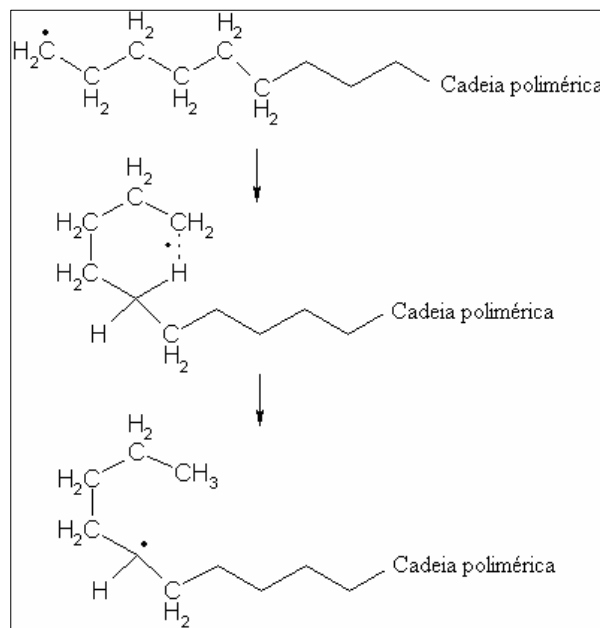


Figura 06 - Reações caluniando

Fonte: GUEVARA, 2001

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobrada em zig-zag, para cada 5 a 15nm, embora haja defeitos que são pouco freqüentes. (DOAK, 1986)

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C, são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto dois fenômenos podem ser observados (NEVES,1999):

- Interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material;

- Interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial.

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo, inclusive, ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares (SILVA, 1999)

Resinas de PELBD, contendo diferentes  $\alpha$ -olefinas, incorporadas na cadeia polimérica, têm sido produzidas tanto em nível acadêmico como comercial. Uma variedade de catalisadores de metal de transição tem sido usada sob pressão de 145 MPa (21.000 psi) e temperatura de até 200 °C, com solvente do tipo hidrocarboneto em reatores de diferentes tipos. Nas polimerizações catalisadas por metais de transição a baixas pressões e temperaturas, a polimerização ocorre pelo mecanismo de coordenação aniônica. A propagação se dá por coordenação e inserção do monômero na ligação metal de transição-carbono. Essas ligações podem ser geradas por alquilação de um composto de metal de transição usando um alquil-alumínio. A redução do catalisador  $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$  por uma olefina pode também fornecer sítios para polimerização. Compostos de metal de transição, mesmo os de baixo número de oxidação, ou seja,  $\text{TiCl}_2$ , são capazes de atuar como catalisadores. (DOAK, 1986)

O peso molecular pode ser controlado pela temperatura da reação e pela concentração de agente de transferência de cadeia. Hidrogênio tem sido o mais empregado por ser um agente de transferência de cadeia altamente efetivo com uma grande variedade de

catalisadores. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas. Essa distribuição é função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Toda molécula de monômero que é inserida na cadeia polimérica sofre a influência do catalisador. Geralmente, catalisadores metalocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogênea do que os catalisadores de Ziegler–Natta. (BARBI, 1999) (GABRIEL, 2001)

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas (Figura 7) e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD). (INOUE, 1999)

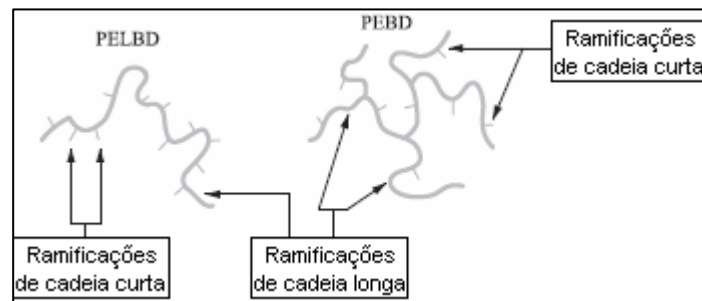


Figura 07 – Tipos de ramificações do PELBD e PEBD

Fonte: SILVA, 1999

A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina. (SCHOUTERDEN, 1987)

As ramificações de cadeia curta têm influência, tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas, tais como rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já as ramificações de cadeia longa presentes no PEBD apresentam um efeito mais pronunciado sobre a reologia do fundido devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos. (SHIRAYAMA, 1972)

COUTINHO, 2003 compara o polietileno linear de baixa densidade com o polietileno de baixa densidade e verificaram que, como uma consequência do baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas, o PELBD é mais cristalino. TODO,

et al. estudaram as diferenças nas probabilidades de inclusão das ramificações nos cristais lamelares para vários PELBD. (TODO, 1996)

Os resultados indicaram que a probabilidade de inclusão de ramificações etila no cristal é duas vezes maior do que a de n-butila e, por isso, os graus de perfeição dos cristais são diferentes. Por essa razão, as ramificações de cadeias curtas controlam efetivamente a cristalinidade dos polímeros e a morfologia dos cristais. Com cadeias lineares de baixo grau de ramificações curtas, o PELBD cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD. Conseqüentemente, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão. (INOUE, 1999)

A maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura do fundido fazem com que o processamento do PELBD seja mais difícil em comparação com o do PEBD. No entanto as ótimas propriedades mecânicas de filmes de PELBD, aliadas às suas boas características ópticas, mostram que vale a pena tentar vencer as dificuldades encontradas no processamento desse polímero. (COUTINHO, 2003)

As propriedades de filmes de PELBD são atribuídas a sua linearidade e cristalinidade. A estrutura molecular do PELBD é essencialmente linear devido ao tipo de catalisador usado. Sua cristalinidade, embora muito menor que a do PEAD, é maior do que a do PEBD. Essa maior cristalinidade em adição à linearidade das cadeias poliméricas, afeta positivamente as propriedades mecânicas dos filmes sem causar decréscimo em suas características ópticas. Comparado ao PEAD, o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme aumenta o teor de ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgamento (filmes).

O polietileno de baixa densidade linear é uma nova classe de polietileno que apresenta propriedades mecânicas muito superiores ao do PEBD e possui grande aplicação em filmes para embalagens. (QUENTAL, 2000)

Reprojetado, em função da globalização, o mercado brasileiro de polietileno ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos (*grades*) de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação. As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43% correspondem aos polietilenos. (RETO, 2000)

O mercado brasileiro de polietileno cresce em um ritmo duas vezes superior ao do Produto Interno Bruto (PIB). Entre 1999 e 2000, as vendas aumentaram em mais de 150 mil toneladas (cerca de 10% da produção nacional). O mercado de polietileno linear avança

acentuadamente sobre a resina de baixa densidade convencional, cujas vendas estão estagnadas e a sua produção apresenta tendência de queda. Enquanto o volume de produção do polietileno linear de baixa densidade cresceu 25% entre 1999 e 2000 e o de alta densidade aumentou 17%, o de baixa densidade convencional caiu 2%. (RETO, 2000)

A principal aplicação do PEBD é em filmes flexíveis, utilizados por máquinas de empacotamento automático, com destaque para os filmes destinados ao empacotamento de alimentos.

O PELBD é um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações.

É utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos. A extrusão de filmes tubulares fornece materiais para embalagem de aves e de pão. Em misturas com PEAD ou com PEBD, o PELBD é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola. A extrusão de filmes planos fornece produtos para serem utilizados em plástico bolha.

Com a entrada do PET em substituição às garrafas de vidro, o PEBD encontrou um novo nicho de mercado – os filmes *shrink*, que são os filmes que envolvem conjuntos de garrafas.

A distribuição de suas aplicações entre os diversos segmentos finais pode ser observada na figura abaixo:

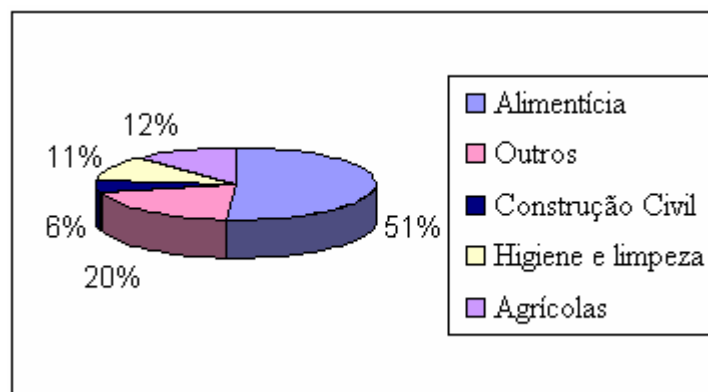


Figura 08 - Distribuição do PEBD por suas aplicações

Fonte: ABIQUIM, 2005

#### 2.2.4 Classificação dos polímeros

É inerente aos materiais poliméricos que suas propriedades sejam diferentes dos materiais não-poliméricos. As diferenças surgem essencialmente devido as suas longas moléculas, tendo suas propriedades associadas às estruturas orgânicas, que são unidades de repetição da sua cadeia principal (meros). Tais características manifestam-se em diferentes valores para sua densidade, índice de refração e permeabilidade relativa, entalpia, condutividade térmica e difusividade, expansão térmica, desempenho químico, temperatura de fusão e de amolecimento, solubilidade e outros (BIRLEY, 1995).

Numa avaliação primária, as diferenças entre os polímeros, incluindo plásticos, fibras, elastômeros ou borrachas são determinadas pelas forças intermoleculares e intramoleculares e pela natureza dos grupos funcionais presentes na estrutura do polímero (BILLMEYR, 1984). Nesse contexto, os polímeros são classificados de acordo com suas propriedades.

Devido ao elevadíssimo número de tipos de polímeros, tornou-se conveniente, com base nas diferenças de estruturas e propriedades, a classificação em grupos para os materiais poliméricos. A Figura 9 apresenta uma classificação proposta e aplicada.

As propriedades dos materiais poliméricos são, fortemente, influenciadas pela temperatura e pela natureza e configuração da cadeia polimérica. Devido aos diversos comportamentos apresentados pelos diferentes tipos de polímeros diante do fator temperatura, os materiais poliméricos são, atualmente, classificados por Termoplásticos ou Termorrígidos. Ainda, de acordo com a existência e configuração de mais de um tipo de monômero, são classificados como homopolímeros ou copolímeros.



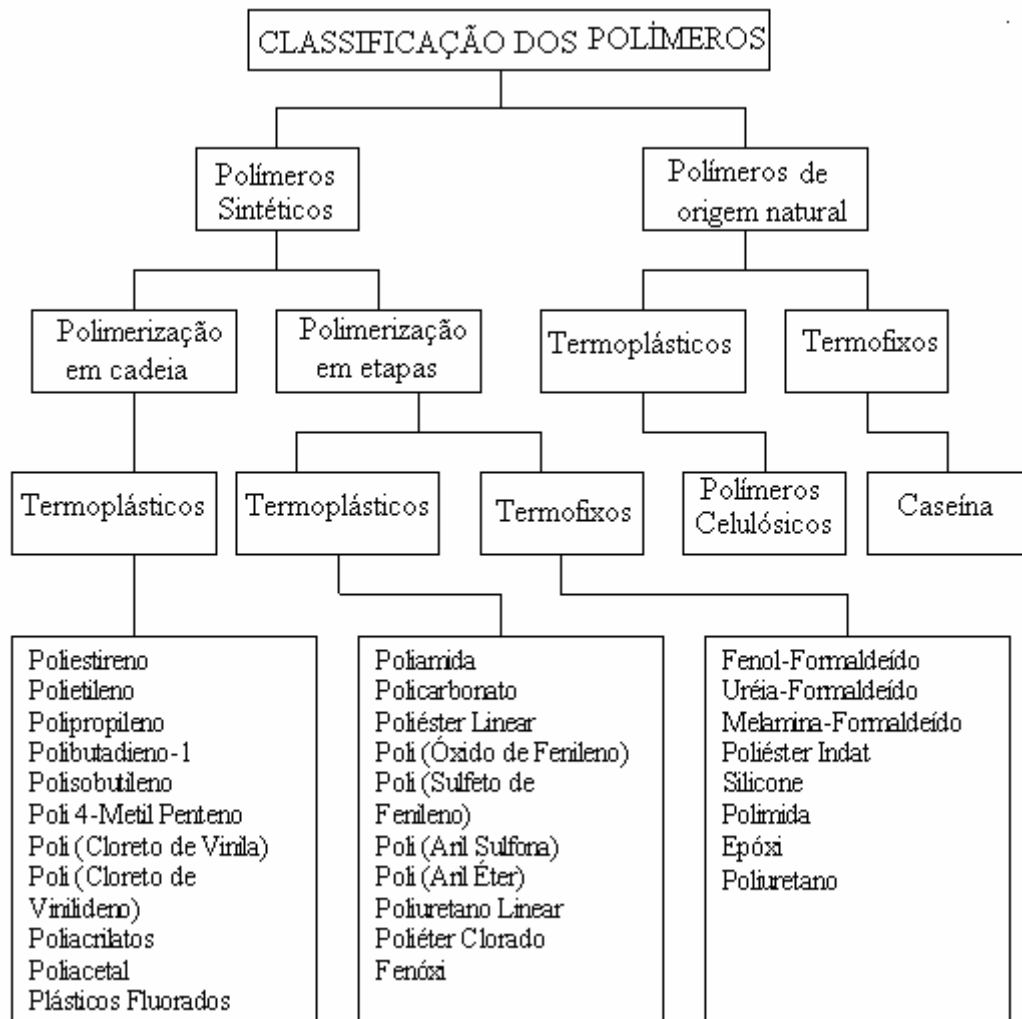


Figura 09 - Classificação dos materiais plásticos

Fonte: Adaptado de MANO, 1999

⇒ Classificação quanto ao tipo de estrutura química (PROGELHOF, THRONE, 1993)

Quanto ao tipo de estrutura química, os polímeros se subdividem em Homopolímeros e Copolímeros.

- Homopolímeros – É o polímero constituído por apenas um tipo de unidade estrutural repetida. Ex. Polietileno, poliestireno e poliácrlonitrila. Considerando-se A como mero presente em um homopolímero, sua estrutura será:



- Copolímeros – É o polímero formado por dois ou mais tipos de meros. Supondo-se que A e B sejam os meros de um copolímero, pode-se subdividir os copolímeros em:

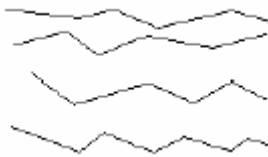


- Polímeros acrílicos
- Polímeros vinílicos
- Poliuretano
- Resinas formaldeídicas

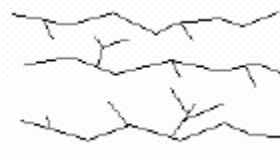
⇒ Classificação quanto à forma da cadeia polimérica (MANO, 1999).

A cadeia polimérica pode assumir as seguintes formas:

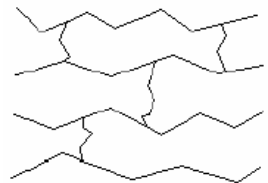
- Lineares – A cadeia não possui ramificações



- Ramificadas - O polímero se apresenta ramificado, ou seja, com pequenas cadeias laterais.



- Reticuladas – Os polímeros possuem estrutura tridimensional, na qual as cadeias estão unidas por ligações químicas (ligações cruzadas).



⇒ Classificação quanto às características de fusibilidade (PROGELHOF, THRONE, 1993)

Os Polímeros podem ser classificados de diversas formas. Do ponto de vista das características tecnológicas podem ser divididos em Termoplásticos e Termorrígidos. Dependendo do comportamento ao serem aquecidos, os polímeros podem ser designados como:

- *Termoplásticos* - São polímeros que fundem ao serem aquecidos e que se solidificam ao serem resfriados. Ex: Polietileno, nylon, etc.

Apesar da existência de uma grande variedade de termoplásticos, apenas cinco deles, ou seja, o PE, o PP, o PS, o PVC e o PET, representam cerca de 90% do consumo nacional. No Brasil, em 1997, os principais termoplásticos foram utilizados em embalagens primárias (31%), descartáveis (22%), construção civil (14%), outros materiais (13%), produtos ao consumidor (6%), filmes (5%), eletrodomésticos (5%), fibras (3%) e setor automotivo (1%)

- *Termorrígidos* – São polímeros que formam ligações cruzadas ao serem aquecidos, tornando-se infusíveis e insolúveis. Ex: Resina fenol-formol, resina uréia-formol, etc.

⇒ Classificação quanto ao comportamento mecânico (MANO, 1999).

- *Plásticos* – São materiais poliméricos estáveis nas condições normais de uso, mas que, em algum estágio de sua fabricação, são fluidos, podendo ser moldados por aquecimento, pressão ou ambos. Ex: Polietileno, polipropileno, poliestireno.

- *Elastômeros* – São materiais poliméricos de origem natural ou sintética que, após sofrerem deformação sob ação de uma força, retornam a sua forma original, quando esta força é removida. Ex: Polibutadieno, borracha nitrílica.

- *Fibras* – São corpos em que a razão entre o comprimento e as dimensões laterais é muito elevada. Geralmente são formadas por macromoléculas lineares orientadas longitudinalmente. Ex: Poliésteres, poliamidas e poliácridonitrila.

⇒ Classificação quanto à escala de fabricação (WIEBECK, HARADA, 2005)

- *Plásticos de comodidade* – São termoplásticos de uso geral que apresentam baixa resistência à temperatura e propriedades mecânicas limitadas, são normalmente empregados em aplicações como embalagens descartáveis. Representam o maior volume consumido e o menor custo. Como, por exemplo, PE, PP, PS.

- *Plásticos de especialidade* – Plásticos que possuem um conjunto de propriedades, produzidos em menor escala. Ex: Poli (óxido de metileno) e poli (cloreto de vinilideno).

⇒ Classificação quanto a plásticos descartados.

Os plásticos descartados podem ser classificados em pós-industriais e de pós-consumo.

- *Pós-industriais*: Os quais provêm, principalmente, de refugos de processos de produção e transformação, aparas, rebarbas, etc.

- *Pós-consumo*: São os descartados pelos consumidores, sendo a maioria proveniente de embalagens.

⇒ Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas podem ser consideradas as mais importantes de todas as propriedades físicas e químicas dos polímeros para a maioria das aplicações.

Há vários fatores estruturais que determinam a natureza das propriedades mecânicas destes materiais tais como:

1. Peso molecular,
2. Ligação cruzada e ramificação,
3. Cristalinidade e morfologia do cristal,
4. Orientação molecular.

Variáveis externas também são importantes na determinação das propriedades mecânicas:

1. Temperatura,
2. Tempo,
3. Frequência da taxa de tensão ou deformação,
4. Amplitude de tensão e deformação,
5. Tipo de deformação (cisalhamento, tensão biaxial),
6. Tratamento por aquecimento ou história térmica,

7. Natureza da atmosfera circundante,  
8. Pressão.

Tabela 05 - Algumas propriedades de diferentes tipos de Polietilenos.

<b>Propriedades</b>	<b>PEBDL</b>	<b>PEBD</b>	<b>PEAD</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,910-0,925	0,915-0,935	0,941-0,967
Temperatura de Fusão (°C)	120	106-112	130-133
Tensão de deformação (MPa)	14-21	6,9-17,2	18-30
Alongação até a Ruptura (%)	200-1200	100-700	100-1000
Módulo de Flexão (MPa)	248-365	415-795	689-1654
Resist. ao Impacto Izod (J/m)	—	0,67-21	27-160
Dureza (Shore D)	41-53	45-60	60-70

Fonte: Adaptado de: FELDMAN; BARBALATA, 1996

## 2.3 COMPÓSITOS

A busca pela qualidade oriunda do processo emergente de globalização tem despertado o interesse em solucionar os problemas ambientais.

Um aspecto interessante do desenvolvimento dos polímeros no fim do século foi a aplicação de procedimentos industriais diversos para a recuperação do material plástico pós consumido, visando a sua reentrada no processo produtivo e a despoluição ambiental. (MANO; MENDES, 2000)

O plástico tem sido cada vez mais utilizado em nosso cotidiano em diversos produtos. Diversas alternativas têm sido buscada para minimizar o impacto ambiental.

O lixo brasileiro contém de 5 a 10% de plásticos, conforme o local. São materiais que, como o vidro, ocupa um considerável espaço no meio ambiente. O ideal: serem recuperados e reciclados. Plásticos são derivados do petróleo, produto importado (60% do total no Brasil). A reciclagem do plástico exige cerca de 10% da energia utilizada no processo primário.

Segundo levantamentos feitos em grandes cidades brasileiras, os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos são o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), o PET, o PVC e o PP. Outros tipos de polímeros encontrados correspondem a apenas 11% do total. (AGNELLI, 1996)

Materiais compósitos são conhecidos como materiais conjugados. Cargas são incorporadas ao polímero com o objetivo de reduzir o custo dessas composições. (WIEBECK, HARADA, 2005) De acordo com a capacidade de reforço, podem-se classificar as cargas como:

- Carga inerte ou enchimento: são partículas sólidas, substancialmente inertes quimicamente, que são adicionadas ao polímero em quantidade suficiente para diminuir o custo;
- Carga ativa ou reforçante: propiciam a modificação de propriedades, como, por exemplo, aumento da resistência à tração.

A substituição da reciclagem de polímeros puros por misturas de polímeros descartados é, economicamente interessante; a reciclagem provoca quebra de cadeias do polímero puro, prejudicando suas propriedades.

A idéia de se reforçarem plásticos iniciou-se na década de 40, utilizando a fibra de vidro, baseada na estrutura do bambu. Depois da década de 60, os compósitos poliméricos tinham seus usos restritos a alguns setores, como a indústria bélica, a produção de mísseis,

foguetes e aeronaves de geometrias complexas, e tiveram sua utilização ampliada. Atualmente, estruturas de alto desempenho e baixo peso vêm sendo utilizadas também em indústrias automotivas, esportivas e construção civil, entre outras. (WIEBECK, HARADA, 2005)

Durante os últimos 20 anos, um substancial desenvolvimento de compósitos para aplicações estruturais foi observado. A principal motivação dessa grande evolução foi a possibilidade de se produzirem compósitos com altas propriedades mecânicas e baixas densidades que, potencialmente, poderiam substituir materiais, usualmente, utilizados como o aço e a madeira.

A combinação de polímeros de alto desempenho com fibras cerâmicas ou poliméricas de alto módulo elástico e resistência mecânica permitiu a produção de novos compósitos com um grupo de propriedades específicas (por unidade de peso) superiores ao aço, alumínio e outros. Esses compósitos apresentam em geral altas razões módulo/peso e resistência/peso superiores à de materiais cerâmicos, poliméricos e metálicos.

O objetivo principal em se produzir compósito é de combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários. Dessa forma, compósitos com finalidades ópticas, estruturais, elétricas, óptico-eletrônicas, químicas e outras são facilmente encontrados em modernos dispositivos e sistemas. (ORÉFICE, 2007)

Muitos compósitos são formados por duas fases: uma fase contínua, denominada matriz, e outra descontínua, denominada fase dispersa, sendo que suas propriedades variam em função de suas fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, isto é, de sua forma, tamanho, distribuição e orientação. (WIEBECK, HARADA, 2005)

Os materiais compósitos de matriz polimérica surgiram, na sua vertente estrutural, em meados do século XX. A elevada resistência e rigidez específica continuam a ser a combinação que lançam os materiais compósitos para novas áreas. No entanto a grande capacidade de amortecimento e o baixo coeficiente de expansão térmica são características que podem ser adaptadas para aplicações específicas. Os compósitos avançados reduzem os problemas de fadiga e dá uma maior flexibilidade de concepção, o que pode reduzir significativamente o número de peças necessárias. Outras vantagens dos materiais compósitos são as resistências, a temperaturas extremas, corrosão e desgaste, especialmente, em aplicações industriais. Essas características podem conduzir, a custos mais baixos, o ciclo de vida do produto. Apesar de não serem classificados de compósitos avançados, os betões



poliméricos surgem como materiais compósitos com um potencial de crescimento muito elevado nos próximos anos.

Ainda no domínio das matrizes termoplásticas espera – se o aparecimento e uma grande penetração em diversos mercados, particularmente, nas indústrias de automóvel, dos nanocompósitos. (MARQUES, 2007)

A obtenção de estruturas inteligentes será um dos aspectos onde os materiais compósitos se vão impor neste milênio. (MARQUES, 2007)

Sendo um material multifásico, um compósito exhibe, além das propriedades inerentes de cada constituinte, propriedades intermediárias decorrentes da formação de uma região interfacial. As fases dos compósitos são chamadas de matriz (que pode ser de três tipos: cerâmica, polimérica e metálica) e a fase dispersa (geralmente fibras ou partículas que servem como carga). A matriz geralmente é um material contínuo que envolve a fase dispersa. (NETO, 2006)

É necessário que haja uma afinidade entre os materiais que serão unidos, pois devem trabalhar juntos, respondendo aos esforços físicos do meio. Por isso é muito importante conhecer as propriedades químicas e físicas dos diferentes materiais que serão unidos. De modo particular, as propriedades das interfaces (ou superfícies) destes materiais. A adesão de um material a outro está associada ao estabelecimento de interações que podem ser dos tipos: eletrostáticas, ligações de hidrogênio, ligações covalentes ou forças de Van Der Walls. A natureza destas interações está associada à afinidade química entre a matriz e a fase dispersa. Geralmente as cargas (fase dispersa) apresentam natureza hidrofílica, enquanto que o polímero (matriz) tem natureza hidrofóbica. (NETO, 2006)

Nas últimas décadas, a busca por materiais, ecologicamente, corretos tem desenvolvido materiais de matrizes poliméricas com fibras naturais. A princípio as fibras naturais apresentaram poucas vantagens, pois, geralmente, às propriedades mecânicas são pioradas ou se mantêm quase inalteradas. No entanto o apelo comercial venceu em vista dos baixos custos destas fibras, que são originárias de fontes renováveis e inesgotáveis, por possuírem baixa densidade, menor abrasão causada nas máquinas de processamento e também por terem a capacidade de boa adesão à matriz. O uso destas fibras em compósitos estruturais tem crescido no setor industrial. (NETO, 2006)

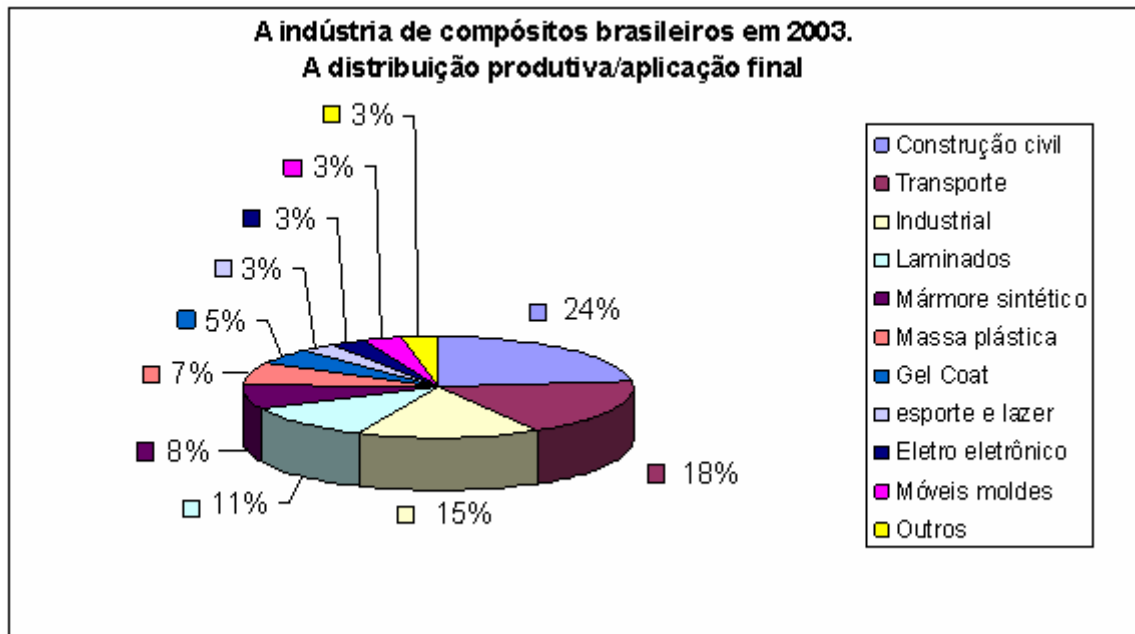


Figura 10 - Empresas transformadoras ou distribuição produtiva/aplicação final

Fonte: WIEBECK, HARADA, 2005.

#### *Indústria da Construção Civil:*

Durante muito tempo, os compósitos poliméricos têm sido utilizados basicamente para reparos e adequações de pontes e edificações danificadas. No entanto a deterioração da parte pavimentada das pontes (leito da ponte) é considerada um sério problema de infraestrutura. Tal desafio tem levado à investigação de materiais não-convencionais para solucionar esses problemas. Avanços na manufatura de compósitos poliméricos reforçados com fibras, somados aos valores de resistência e rigidez desses materiais nas condições de uso, simulados em laboratório, levaram à produção, nos Estados Unidos da América, no estado da Virgínia, de módulos de leitos de pontes para reparos temporários ou permanentes. Inicialmente, o custo desses leitos em material compósito é cerca de 60% maior que o correspondente à produção de leitos em concreto. No entanto a busca por uma produção em escala industrial e o menor peso desses leitos, facilitando o seu transporte e a sua colocação final, têm motivado a continuidade dos trabalhos de substituição de materiais convencionais.

Uma outra área da indústria da construção civil que tem dedicado atenção especial aos compósitos poliméricos estruturais, na tentativa de minimizar o peso das estruturas e diminuir os riscos de desabamentos, mantendo as mesmas características mecânicas dos materiais convencionais, é a construção de edificações em áreas sujeitas aos abalos sísmicos.

A prática da trançagem de fibras (*braiding*) foi, por muito tempo, utilizada para a obtenção de estruturas simples, de uso decorativo ou como cordas. Atualmente esse processo vem sendo utilizado na manufatura de componentes aeroespaciais, e mais recentemente, na produção de hastes, estacas e tubos de menor peso aplicados no setor da construção civil, como componente com exigências estruturais. O uso de fibras estruturais, como carbono, vidro, aramida, tem viabilizado a obtenção de pré-formas trançadas, com a combinação de fibras ou não, cilíndricas ou planas, impregnadas com termorrígidos ou termoplásticos. Essas estruturas trançadas, dependendo dos tipos de fibra e matriz polimérica utilizado tem apresentado, em geral, preço competitivo, com interessantes valores de resistência e rigidez, resistência à corrosão e menor peso. (REZENDE, [200?])

#### *Leveza e facilidade de transporte*

Devido ao peso específico das resinas e das fibras de reforço, os produtos fabricados a partir dos compósitos apresentam um baixo peso específico. Devido a esta e a outras propriedades características dos materiais compósitos é que eles são amplamente utilizados nos setores de aeronáutica, naval, automobilístico e outros. (REZENDE, [200?])

#### *Resistência química*

Os compósitos apresentam excepcional inércia química, o que permite sua utilização em uma ampla gama de ambientes agressivos quimicamente. Além disso, aditivos especiais e resinas específicas estão à disposição dos técnicos para solucionar aplicações que requeiram propriedades além das usuais. (REZENDE, [200?])

#### *Resistência às Intempéries*

Umidade, vento, sol, oscilações térmicas tem baixa ação prejudicial sobre os compósitos. E, quando características não usuais são requeridas, aditivos como protetores de UV, agentes *anti-dust*, resinas especiais, são amplamente utilizáveis. (REZENDE, [200?])

#### *Flexibilidade Arquitetônica*

Os compósitos têm uma grande vantagem sobre outros materiais estruturais, pois moldes com formas complexas são facilmente adaptáveis aos processos em utilização, como curvas, formas diferenciadas, detalhes arquitetônicos das empresas de materiais compósitos. (REZENDE, [200?])

### *Durabilidade*

O compósito, devido à sua composição e ao *crosslinking* polimérico formado durante o processo de moldagem, apresenta como característica uma alta durabilidade. (REZENDE, [200?])

### *Fácil Manutenção*

Os compósitos, além de sua longevidade tradicional, apresentam fáceis e simples técnicas de reparo e manutenção. (REZENDE, [200?])

### *Resistência Mecânica*

Devido às suas características e à variedade de combinações que podem ser realizadas entre as resinas e os materiais de reforço, os compósitos apresentam uma excelente resistência mecânica que possibilita a sua utilização em aplicações no setor de aeronáutica, naval, automobilístico e outras. (REZENDE, [200?])

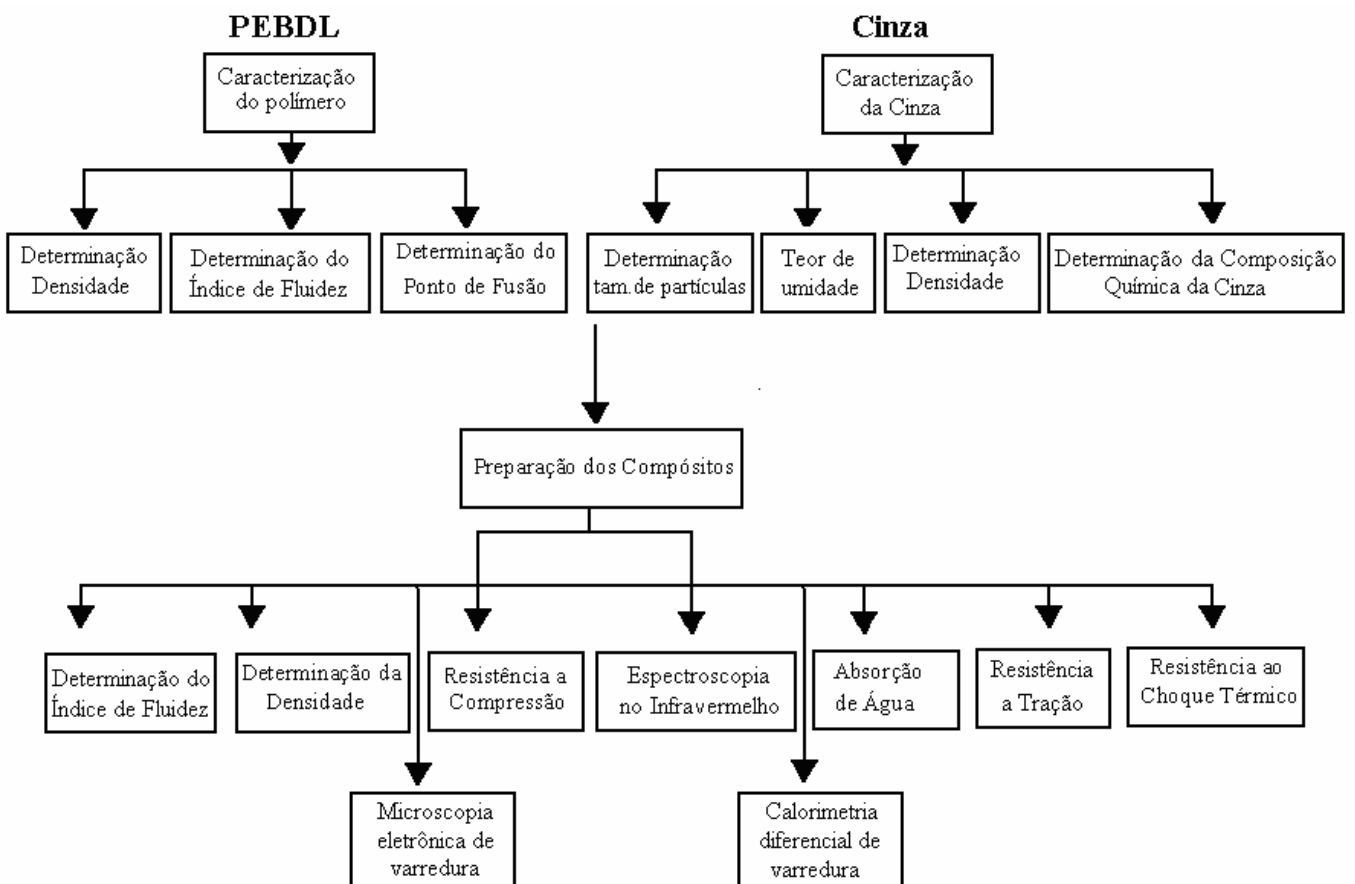
### *Feito sob medida*

Compósitos são sinônimos de produtos feitos sob medida. Decidir pela utilização de um compósito é ter à sua disposição a possibilidade de resolver seus problemas de engenharia com um produto feito sob medida, isto é, um produto fabricado na medida certa e exata de sua necessidade. (ABMACO, 2007)

### 3.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Metodologia empregada

Para uma melhor visualização da metodologia da análise utilizada neste trabalho, segue-se a apresentação do fluxograma a baixo.



### 3.2 Metodologia da pesquisa

O presente trabalho é classificado segundo Rauen (2002) como uma pesquisa experimental, que tem por característica a intervenção do pesquisador na realidade pesquisada.

A pesquisa experimental é considerada o melhor exemplo de pesquisa científica, pois há um alto controle de situação, podem-se isolar todas as estruturas de qualquer interferência no meio exterior, gerando maior confiabilidade em seus resultados. Mesmo assim ela é flexível, podendo dar inúmeras respostas diferentes a problemas diferentes com um único experimento.

As pesquisas com base em seus objetivos podem ser classificadas em três grandes grupos: exploratórias, descritiva e explicativa. (GIL, 2002).

- Pesquisas Exploratórias: estas pesquisas têm como objetivo proporcionar maior familiaridade com problemas, com vistas a torná-los explícitos ou constituir hipóteses. Pode-se dizer que esta pesquisa tem como objetivo principal o aprimoramento de idéias ou a descoberta de induções. Na maioria dos casos a pesquisa exploratória assume a forma de pesquisa bibliográfica ou de estudo de caso.

- Pesquisa Descritiva: tem como objetivo primordial a descrição das características de determinada população ou fenômeno, ou o estabelecimento de situações entre variáveis. Entre as pesquisas descritivas salientam-se aquelas que têm por objetivo estudar as características de um grupo: por sua distribuição, idade, sexo, procedência, nível de escolaridade, estado de saúde física e mental, etc.

- Pesquisa Explicativa: tipo de pesquisa abordada no trabalho, tem como preocupação central identificar os fatores que determinam ou contribuem para a ocorrência dos fenômenos. É o tipo de pesquisa que mais aprofunda o conhecimento da realidade, porque explica a razão, o porquê das coisas. Pode-se dizer que o conhecimento científico está assentado nos resultados oferecidos pelos estudos explicativos. A pesquisa explicativa pode aparecer sob forma de pesquisa experimental e estudo de caso e controle.

### 3.3 Materiais

O Polietileno de Baixa Densidade Linear utilizado neste trabalho é proveniente da empresa OPP Química S/A. É uma resina virgem, possui uma densidade  $0,923\text{g/cm}^3$  e seu ponto de fusão  $126\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A cinza pesada foi coletada nas bacias de sedimentação do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda situada em Capivari de Baixo, SC, realizando um quarteamento para melhor homogeneização da amostra.

### 3.4 Métodos

#### 3.4.1 Determinação do ponto de fusão do PEDBL

O ponto de fusão ocorre quando dada temperatura provoca mudança no estado físico, isto é, quando uma substância passa do estado sólido para o estado líquido. Esta passagem ocorre com o aumento da temperatura, pressão normal. Essa análise é de grande importância. Pois serve para identificar as substâncias puras, e no caso dos polímeros serve para saber qual a temperatura ideal para que ocorra a fusão entre a cinza e o polímero na formação do compósito.

A determinação do ponto de fusão do polímero foi obtido através do aparelho MAQPF-301, com o objetivo de comprovar a especificação já existente.

#### 3.4.2 Determinação do Índice de fluidez do PEDBL e do compósito

O Índice de Fluidez (IF) é definido como a taxa de fluxo mássico do polímero através de um capilar específico em condições controladas de temperatura e pressão, sendo determinado através de medidas da massa do termoplástico fundido que escoou pelo capilar em um determinado intervalo de tempo.

Este método de ensaio é particularmente utilizado para indicar a uniformidade da taxa de fluxo do polímero em um processo, sendo por isto um indicativo de outras propriedades. Assim sendo, o IF serve também como uma medida indireta da massa molecular e da processabilidade, embora com ressalvas. Serve ainda para testes no controle de qualidade de termoplásticos. (CANEVAROLO, 2002)

O índice de fluidez foi medido à temperatura de 190°C e uma carga de 2,16 kg em um plastômetro fabricado pela empresa DSM Instrumentação Científica, modelo MI-3, seguindo a norma ASTM D1238.

#### 3.4.3 Determinação da composição da cinza pesada

A cinza pesada utilizada na formulação dos compósitos é o resíduo da queima do carvão mineral utilizado na termelétrica Jorge Lacerda, situada no município de Capivari de



Baixo, SC.

A análise química deste subproduto foi realizada através de fluorescência de raios-X, e está apresentada na tabela 06.

Tabela 06 – Composição nominal, em óxidos, da cinza pesada de estudo.

Óxido	Cinza pesada
SiO <sub>2</sub>	54,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,96
CaO	1,55
Na <sub>2</sub> O	0,17
K <sub>2</sub> O	2,4
MgO	0,51
TiO <sub>2</sub>	1,07
MnO	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06
Perda ao fogo	7,07

#### 3.4.4 Determinação do teor de umidade da cinza pesada

Pesaram-se os lotes da amostra e em seguida foram submetidas em uma estufa a 105°C durante 24 horas. Retirou-se, e imediatamente foi levada a um dessecador, após resfriada pesou-se novamente, calculando o teor de umidade.

#### 3.4.5 Determinação da densidade da cinza pesada

A densidade é definida como a razão entre massa do compósito pelo volume da água deslocada. Essa análise foi realizada para saber a relação entre a massa do compósito em relação ao seu volume.

Para a determinação da densidade da cinza foi utilizado o método de Lê Chatelie, conforme a norma NBR 6474.

#### 3.4.6 Determinação do tamanho de partícula da cinza pesada

A distribuição do tamanho de partículas das matérias primas torna-se importante em relação à homogeneidade da mistura dos componentes da formulação desejada.

A distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada foi realizada por técnica de peneiramento em peneiras vibratórias, segundo a norma NBR/NM 248.

#### 3.4.7 Preparação dos compósitos

As amostras foram preparadas fundindo-se o polímero e adicionando-se a carga (cinza úmida) em uma extrusora do tipo mono-rosca com 0,25mm de diâmetro do tipo espagueteira da Shumatz, com quatro zonas de aquecimento, a uma temperatura de processamento de 150°C na entrada de processo e 170°C na matriz sendo que a rotação da rosca foi de 50 rpm.

As amostras foram preparadas com as proporções dispostas na tabela:

Tabela 07 - Proporções de PEBDL e cinza

Polímero PEBDL (%)	Cinza Pesada (%)
100	0
90	10
80	20
70	30
60	40

Foi utilizado como limite máximo 40% de cinza, pois acima de 40% o compósito formado não apresenta boa homogeneização ocasionando uma grande abrasividade na rosca da extrusão.

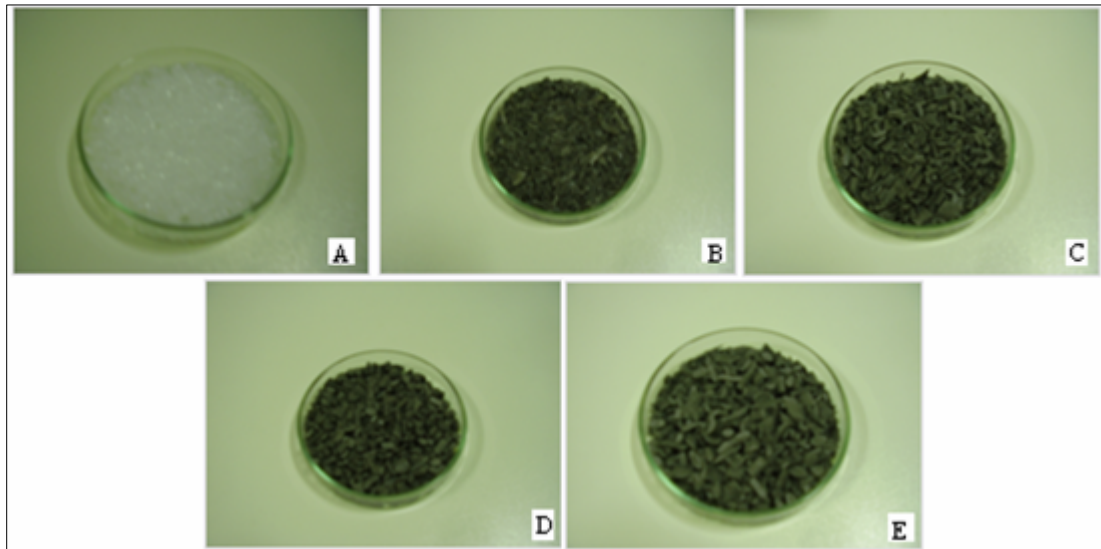


Figura 11 – Compósitos

a) PEBDL puro; b) 90% PEBDL; c) 80% PEBDL; d) 70% PEBDL; e) 60% PEBDL

#### 3.4.8 Determinação da densidade do compósito

A densidade é definida como a razão entre massa do compósito pelo volume da água deslocada. Essa análise realizou-se para saber a relação entre peso do compósito em relação ao seu volume.

As medidas de densidade do polímero puro e dos compósitos foram realizadas utilizando a técnica de picnômetro.

#### 3.4.9 Absorção de água do compósito

A absorção de água é o aumento de massa que ocorre em um material sólido, em relação a sua massa seca, quando submergido totalmente em água. A técnica consiste em verificar o grau de porosidade do compósito, conforme sua porosidade interna, sendo que quanto maior a porosidade, maior será a absorção da água. Segundo a norma ASTM D570.

#### 3.4.10 Resistência ao choque térmico do compósito

Choque térmico é submeter um material a variações de temperatura, de  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ . Primeiramente o material é aquecido até a temperatura de  $50^{\circ}$  e em seguida mergulhado em uma solução com água, gelo e sal a uma temperatura de  $-5^{\circ}$ . Realizou-se o teste para avaliar se o compósito sofreria mudanças em seu estado físico, referente ao inicial.

#### 3.4.11 Resistência à compressão do compósito

A resistência à compressão de um material é definida como sendo a capacidade deste resistir à tensão sem rupturas. A ruptura é algumas vezes identificada como aparecimento de fissuras. A análise foi realizada para se saber qual a resistência do compósito. Foi realizada numa prensa segundo a norma ASTM C109

#### 3.4.12 Espectroscopia de infravermelho do compósito

Os espectros de infravermelho do polímero puro e dos compósitos foram obtidos diretamente da superfície dos filmes formados utilizando um equipamento da Perkin Elmer com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , sendo realizadas várias varreduras para cada amostra. Foi analisada somente a região de interesse para a verificação de compatibilidade entre os materiais. (CANEVAROLO, 2005)

As principais atribuições das bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) do espectro de infravermelho de PEBDL encontram-se na tabela a seguir.

Tabela 08 - As principais atribuições das bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) do espectro de infravermelho de PEBDL

PEBDL	Atribuição
2925	Estiramento assimétrico de C-H de grupos $\text{CH}_3$ alifáticos
2861	Estiramento assimétrico de C-H de grupos $\text{CH}_2$ alifáticos

Fonte: (ROCHA, 1999)

### 3.4.13 Testes mecânicos

São os mais populares e tradicionais e são descritos por normas ASTM tais como D638, D882 e D412.

Em testes de tensão-deformação o aumento da força é medido mediante uma taxa de deformação constante da amostra. Isto é ilustrado na Figura 12.

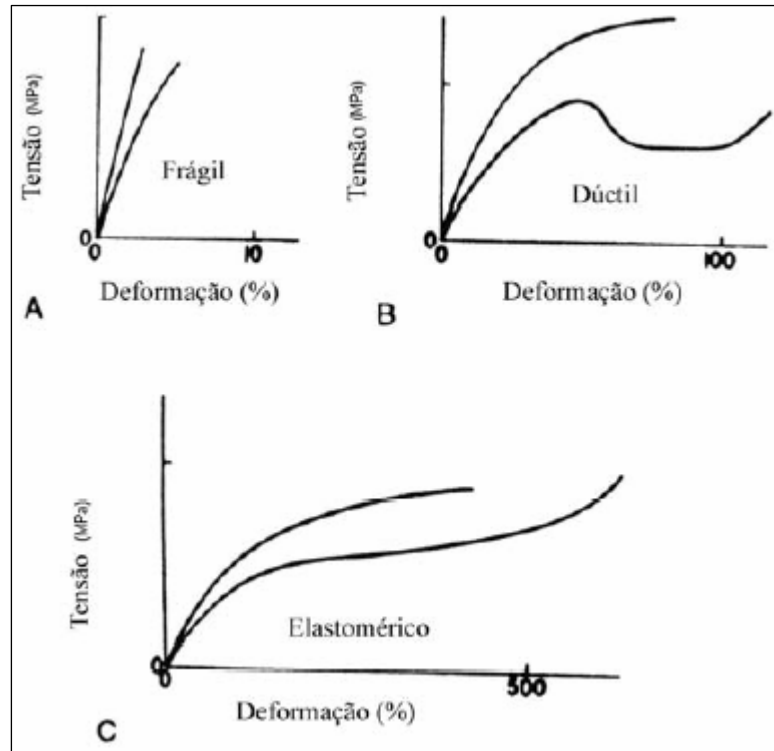


Figura 12 - Tipos gerais de curvas tensão-deformação

Fonte: NIELSEN;LANDEL, 1984.

A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura no corpo-de-prova.

Os corpos-de-prova para o teste de resistência à tração foram preparados em uma injetora da marca HIMACO, modelo LHS 150-80, com zonas de aquecimento variando entre 160 e 190 °C.

O desenvolvimento do processo de injeção foi influenciado pelo desenvolvimento dos materiais termoplásticos, acompanhando as evoluções das técnicas e particularidades de fabricação dos novos plásticos que aparecem no mercado.

A injeção é o principal processo de fabricação de peças de plástico. Cerca de 60% de todas as máquinas de processamentos de plásticos são injetoras. Com elas podem ser fabricadas peça desde miligramas até 90 kg . (MICHAELI, 1995)

Injetoras são em geral, máquinas universais. Sua função abrange a produção descontinuada de peças. (MICHAELI, 1995)

Em sua forma mais simples, a máquina de injeção conta com um cilindro aquecido onde desliza um pistão ou rosca que transporta o material para seu interior. No extremo do mesmo há um bico que faz a conexão com o molde relativamente frio.

O material que cai no funil é empurrado para o cilindro, onde é fundido e transferido com ajuda da pressão para o molde, circulando através de uma bucha de injeção, canais e entradas para encher as cavidades com a forma desejada, após resfriado é retirado do molde.

### 3.5 Caracterização dos materiais

#### 3.5.1 Determinação da composição química da cinza pesada

A cinza pesada utilizada na composição dos compósitos é o resíduo da queima do carvão mineral sub-betuminoso utilizada na usina Jorge Lacerda, situada no município de Capivari de Baixo, SC. Para utilizar este resíduo foi determinada a sua composição através de fluorescência de raios-X.

Tabela 09 - Análise química da cinza pesada de carvão mineral em estudo (elementos traços).

Constituintes	Cinza Pesada (ppm)
Ba	299
Nb	27
Zr	286
Sr	168
Rb	71
Pb	27
Zn	32
Cu	34
Ni	48
Cr	224

Os constituintes majoritários da cinza pesada de carvão mineral são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sendo que os dois primeiros representam cerca de 80% do total da composição. Os percentuais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e outras impurezas presentes na cinza pesada são baixos. Observa-se a presença de alguns constituintes minoritários como o  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{TiO}_2$ . A cinza apresenta baixas concentrações de metais alcalinos, e o cálcio (Ca) é o elemento alcalino-terroso predominante.

O conteúdo de carbono nas cinzas é evidenciado pelo valor de perda ao fogo. Cabe ressaltar, que as cinzas pesadas apresentam, contudo, perda ao fogo consideravelmente superior à das cinzas leves, devido à presença, em alguns casos, de carvão não queimado.

- Caracterização Mineralógica da Cinza Pesada de Carvão Mineral

A caracterização das fases cristalinas deste subproduto foi realizada através da técnica de difração de raios-X.

A Figura 13 apresenta o difratograma de raios-X da cinza pesada de carvão mineral. As fases cristalinas presentes foram identificadas utilizando os bancos de dados JCPDS (JCPDS 1981) e ICDS (ICSD, 1995). A análise do difratograma mostra que a cinza pesada é formada pelas fases cristalinas quartzo ( $\text{SiO}_2$  - JCPDS 5-490), mulita ( $\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{13}$  - JCPDS 15-776), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - JCPDS 19-629) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - JCPDS 13-534).

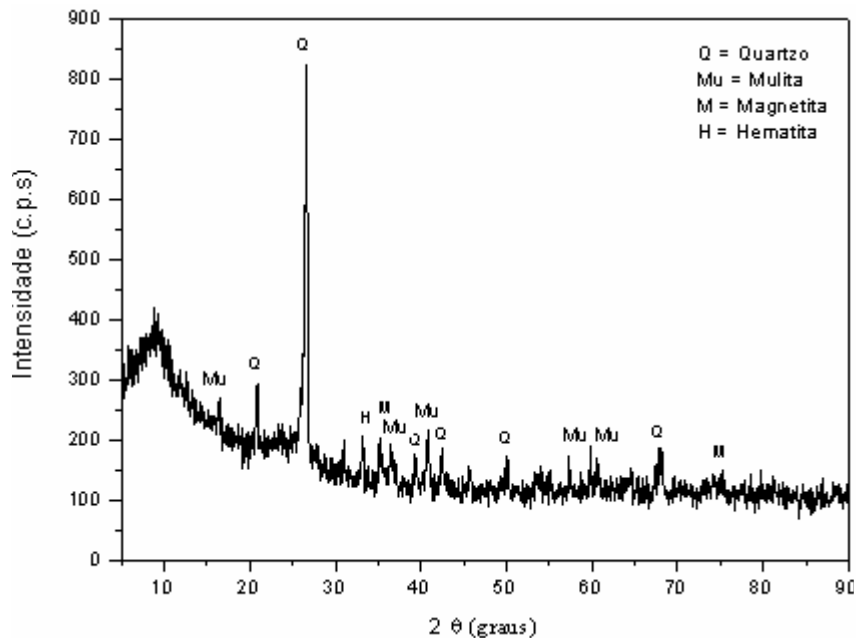


Figura 13 – Difratograma de raios-X da cinza pesada de carvão mineral.

### 3.5.2 Determinação da densidade da cinza pesada:

A densidade da cinza foi determinada através do método de Lê Chatelier e obteve-se o resultado de  $2,2 \text{ g/cm}^3$ .



### 3.5.3 Determinação distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada:

A distribuição do tamanho de partículas da matéria-prima torna-se importante para uma melhor homogeneização dos compósitos. Neste estudo foi utilizado somente o material que foi obtido com tamanho de partículas igual ou inferior a 0,15 mm .

Tabela 10 - Distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada

Abertura em mm	Massa em gramas	Massa em %
0,59	18,13	5,18
0,5	5,75	1,64
0,25	47,01	13,43
0,15	82,89	23,68
<0,15	194,54	55,58
	<b>348,32</b>	<b>99,52</b>
	<b>Perda de 0,48%</b>	

- Distribuição do Tamanho de Partícula e Área de Superfície Específica da Cinza Pesada de Carvão Mineral

A Figura 14 apresenta a distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada utilizada neste trabalho. Observa-se que 10% das partículas do subproduto encontram-se abaixo do diâmetro de 1,88 $\mu$ m, 50% abaixo do diâmetro de 10,05  $\mu$ m e 90% abaixo do diâmetro de 38,89  $\mu$ m. O diâmetro médio de partícula determinado é de 17,47  $\mu$ m.

A área de superfície específica da cinza pesada, determinada por meio do método BET, é de 17,2 m<sup>2</sup>/g.

Em relação aos limites de liquidez e plasticidade, as cinzas pesadas de carvão mineral podem ser consideradas como não plásticas e não coesivas.

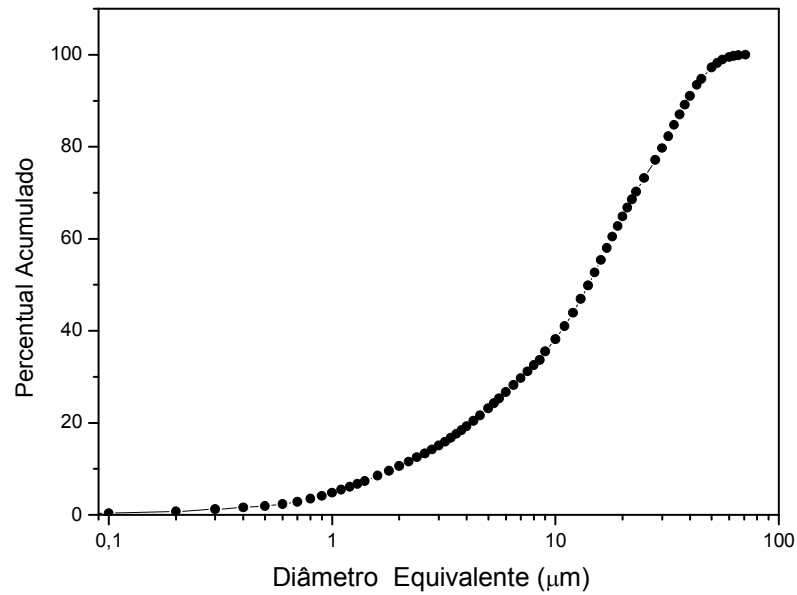


Figura 14 – Distribuição do tamanho de partículas da cinza pesada de carvão mineral.

#### 3.5.4 Índice de fluidez do PBDL

O índice de fluidez do material polimérico medido seguindo as normas da ASTM 1238 é de 1,3 g/10 min.

#### 3.5.5 Testes mecânicos

Os compósitos foram produzidos em cinco composições diferentes: PEBDL/Cinza: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40.

As propriedades mecânicas dos polímeros foram avaliadas em uma Máquina de Ensaio Universal – EMIC DL 10000, segundo a norma ASTM D638, com as seguintes condições: abertura entre garras de 50 mm, velocidade de deslocamento das garras igual a 100 mm/min, célula de carga de 100 N. Foram ensaiados 5 corpos-de-prova.

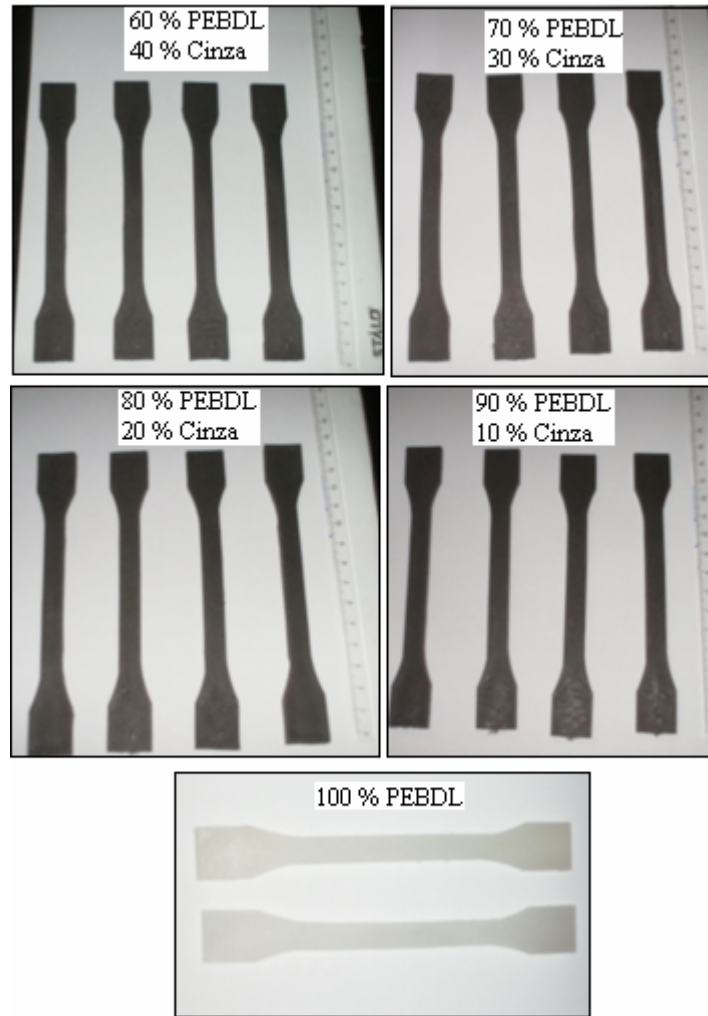


Figura 15 – Corpos-de-prova

### 3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras dos compósitos fraturados foram presas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono e a superfície fraturada foi submetida ao recobrimento metálico com ouro com uma espessura de 8nm sob atmosfera de argônio no vácuo com aproximadamente 30 mtorr. Após foi estabelecido seu índice de condutividade elétrica através de uma fita de alumínio e a amostra.

As amostras foram submetidas a análise em um equipamento MEV modelo ISM 6390 Jeol.

### 3.5.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O DSC fornece informações com relação à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ )

As curvas de análise térmica foram obtidas em um calorímetro Shimadzu 50, utilizando nitrogênio como gás de arraste.

O polímero puro e os compósitos foram aquecidos a uma taxa de 10 °C/min da temperatura ambiente até 170 °C

### 3.6 - Resultados e discussões

#### 3.6.1 Densidade dos compósitos

Observou-se através do teste de densidade que à medida que se adicionava carga ao polímero, obtém-se o aumento da densidade do compósito. Sobre este aspecto o material apresenta características importantes para o uso na construção civil, uma vez que os pesquisadores buscam materiais mais leves para a redução de cargas totais das obras.

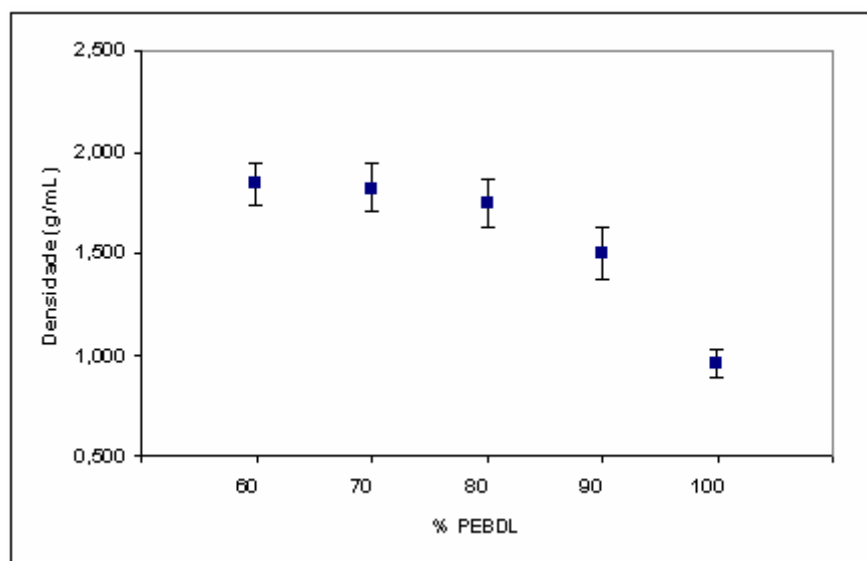


Figura 16 - Densidade dos compósitos

#### 3.6.2 Absorção de água dos compósitos

De acordo com os ensaios realizados, pode-se observar que as amostras praticamente não absorvem água, caracterizando assim, sob esta ótica um excelente material para utilização em alguns serviços na construção civil, como por exemplo, para revestimentos de paredes e tetos, condutores, esquadrias, etc.

Os níveis de absorção de água ficaram entre 0% e 0,03%.

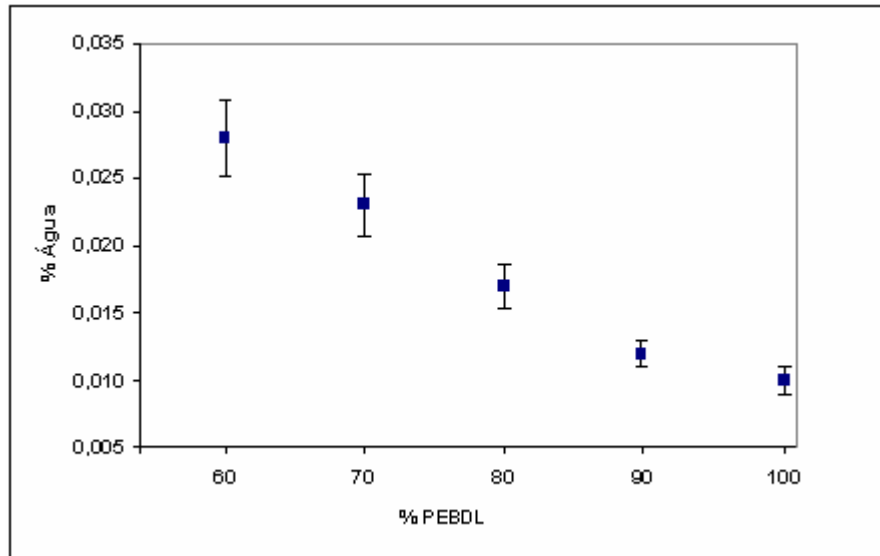


Figura 17 - Teste de absorção de água

### 3.6.3 Resistência ao choque térmico

Percebeu-se que com a realização do teste os compósitos não apresentaram alterações em suas propriedades iniciais, caracterizando assim um excelente material a ser utilizado em locais onde há bruscas variações de temperaturas. Os compósitos foram submetidos a variações de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.6.4 Resistência à compressão

Pode-se observar que os compósitos não sofreram rompimento na tensão utilizada. Consequentemente nota-se deformação nas dimensões originais dos corpos-de-prova, como era de se esperar.

Este comportamento vem indicar que na faixa de tensões usuais observada na construção civil estes materiais não sofreram rompimento. A taxa de compressão utilizada nos ensaios foi de  $150\text{ kg f/cm}^2$ , com velocidade de  $20\text{ kg f/s}$ .

Tabela 11 - Teste de resistência à compressão

Amostra		(cm)	Deformação de
Polímero x cinza			área (%)
PEBDL 100%	Altura	1,46	42,67
	Diâmetro	2,8	32,41
PEBDL 90%	Altura	1,42	39,62
	Diâmetro	2,8	29,35
PEBDL 80%	Altura	1,48	38,53
	Diâmetro	2,8	29,28
PEBDL 70%	Altura	1,46	37,58
	Diâmetro	2,8	29,57
PEBDL 60%	Altura	1,44	36,78
	Diâmetro	2,8	29,43

### 3.6.5 Espectroscopia de Infravermelho

A verificação do deslocamento de bandas de absorção no infravermelho em relação ao número de ondas, avalia a miscibilidade dos componentes do compósito. Isso é possível devido à interação entre os grupos funcionais do material envolvido.

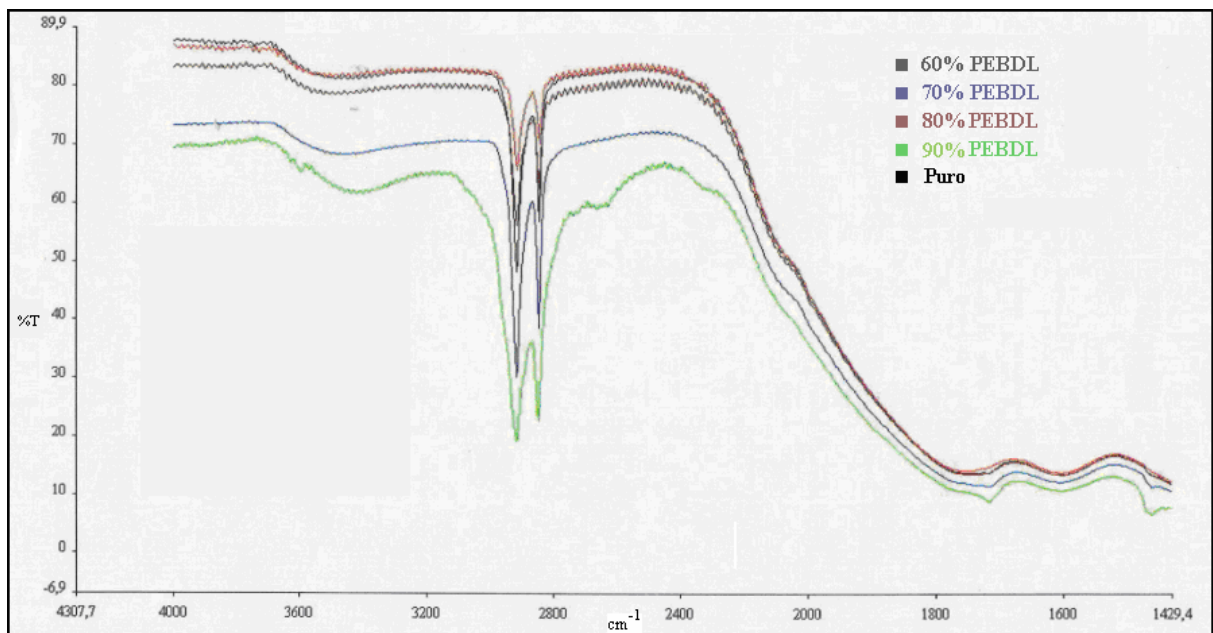


Figura 18 – Sobreposição do espectro de infravermelho das diferentes porcentagens de cinza e PEBDL

Na figura 18 se encontra o espectro de infravermelho do PEBDL e dos compósitos.

Nos espectros de infravermelho dos compósitos e do PEBDL não houve alteração em relação às bandas entre  $2800$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ , que mostra a formação de um estiramento assimétrico de C – H de grupos  $\text{CH}_3$  alifática e C – H de grupo  $\text{CH}_2$  alifática.

### 3.6.6 Índice de Fluidiez

O índice de fluidiez está relacionado inversamente ao peso molecular do polímero. É um excelente indicador das características das resinas, pois mostra o comportamento da fusão e a vazão da resina, e também a funcionalidade da resina em termos de transformação e aplicação.

Segundo boletim técnico da Braskem o índice de fluidiez dos polietilenos varia de  $0,06$  a  $75\text{ g}/10\text{min}$ .

As análises feitas no laboratório com a resina utilizada na formação do compósito (segundo a norma ASTM – 1238) mostram um valor de  $0,68\text{ g}/10\text{ min}$  para o índice de fluidiez.

### 3.6.7 Testes mecânicos

As propriedades mecânicas do PEBDL são atribuídas à linearidade da cadeia e à cristalinidade. A estrutura linear e a cristalinidade da cadeia polimérica do PEBDL afetam positivamente as propriedades mecânicas.

A deformação permanente ocorre através de um escorregamento entre as moléculas adjacentes em virtude das forças de atração (força de Van Der Walls).



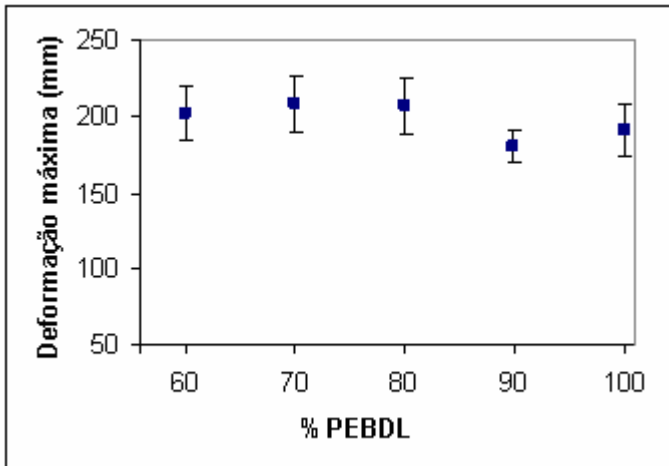


Figura 19 - Deformação máxima

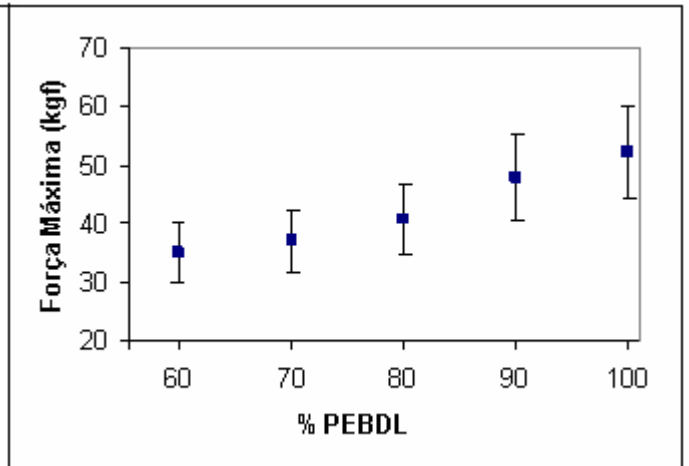


Figura 20 - Força máxima

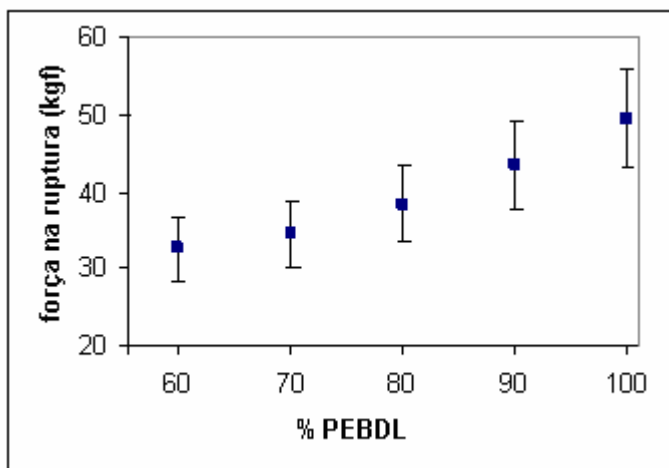


Figura 21 - Força na ruptura

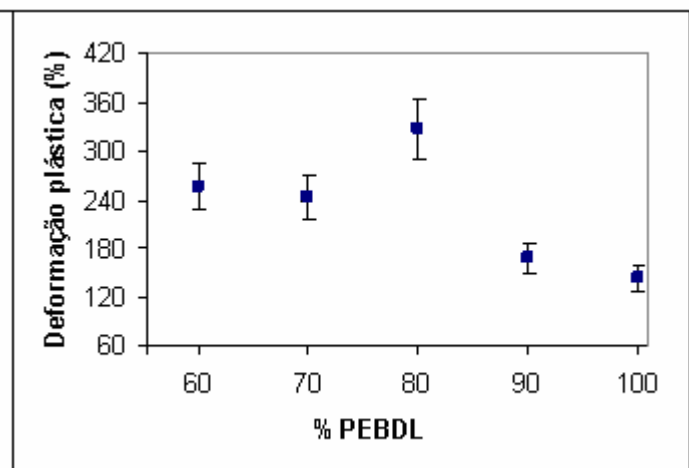


Figura 22 - Deformação plástica

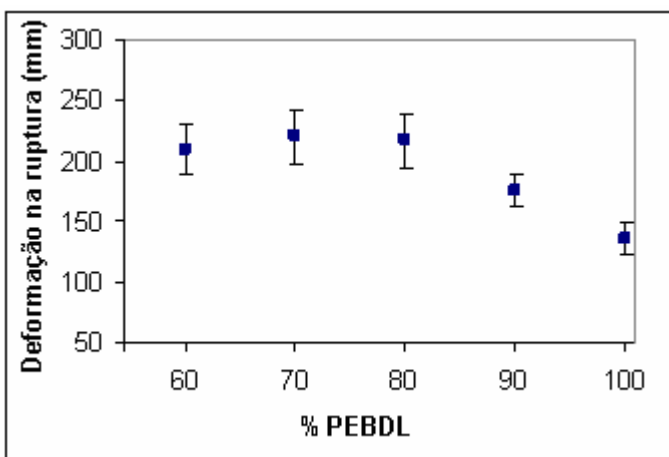


Figura 23 - Deformação na ruptura

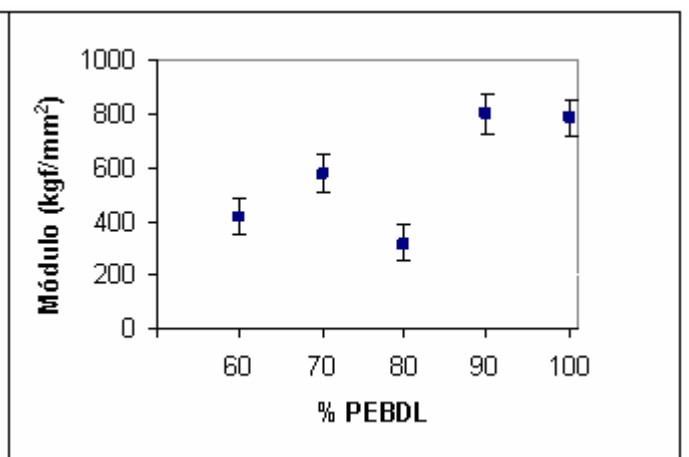


Figura 24 - Módulo

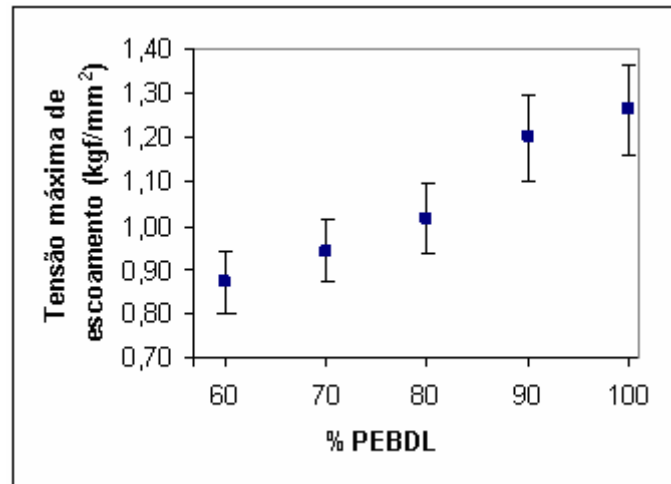


Figura 25 - Tensão máx.de escoamento em kg f/mm<sup>2</sup>

A adição de cinza em diferentes proporções ao PEBDL reduz a força na ruptura como é indicado na figura 21. Nas figuras acima, a força máxima diminui enquanto a deformação máxima praticamente não foi alterada, diminui também a tensão máxima em relação ao polímero puro, como é detalhado na figura 25. A figura 24, mostra que a medida que diminui o módulo tem-se o aumento na deformação na ruptura.

Com esses dados observa-se que não está ocorrendo interação química entre o polímero e a cinza. A cinza utilizada no material não funciona como carga de reforço.

### 3.6.8 Análise microestrutural dos compósitos

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar características dos compósitos como interação interfacial entre o polímero PEBDL e a cinza.

Esta técnica permite o fornecimento de informações sobre forma, distribuição e, eventualmente até sobre o tipo de cristalização.

A figura abaixo apresenta as micrografias do polímero, de um compósito e da cinza respectivamente.

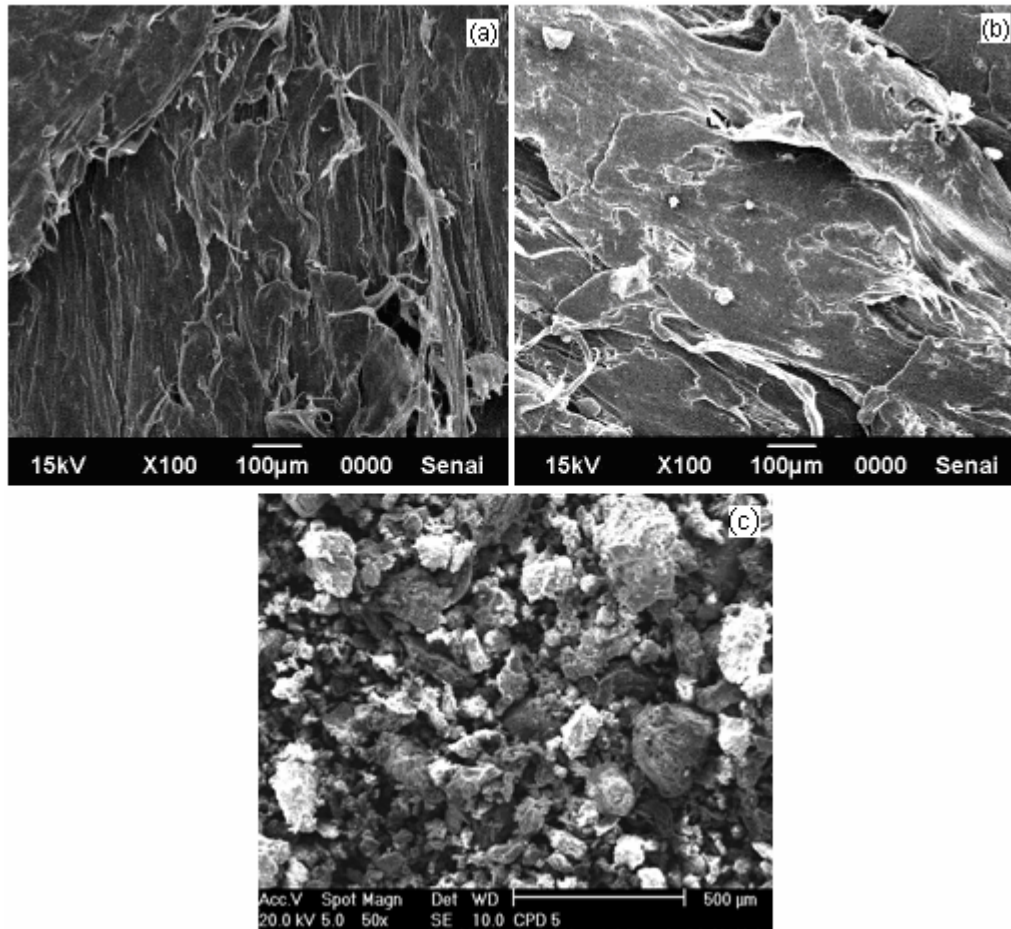


Figura 26 – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do (a) PEBDL puro, (b) de um compósito e (c) da cinza.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de superfície fraturada

As figuras a seguir mostram as micrografias das fraturas dos polímeros e dos compósitos de PEBDL/cinza, na percentagem em massa 100/0 a 60/40 respectivamente.

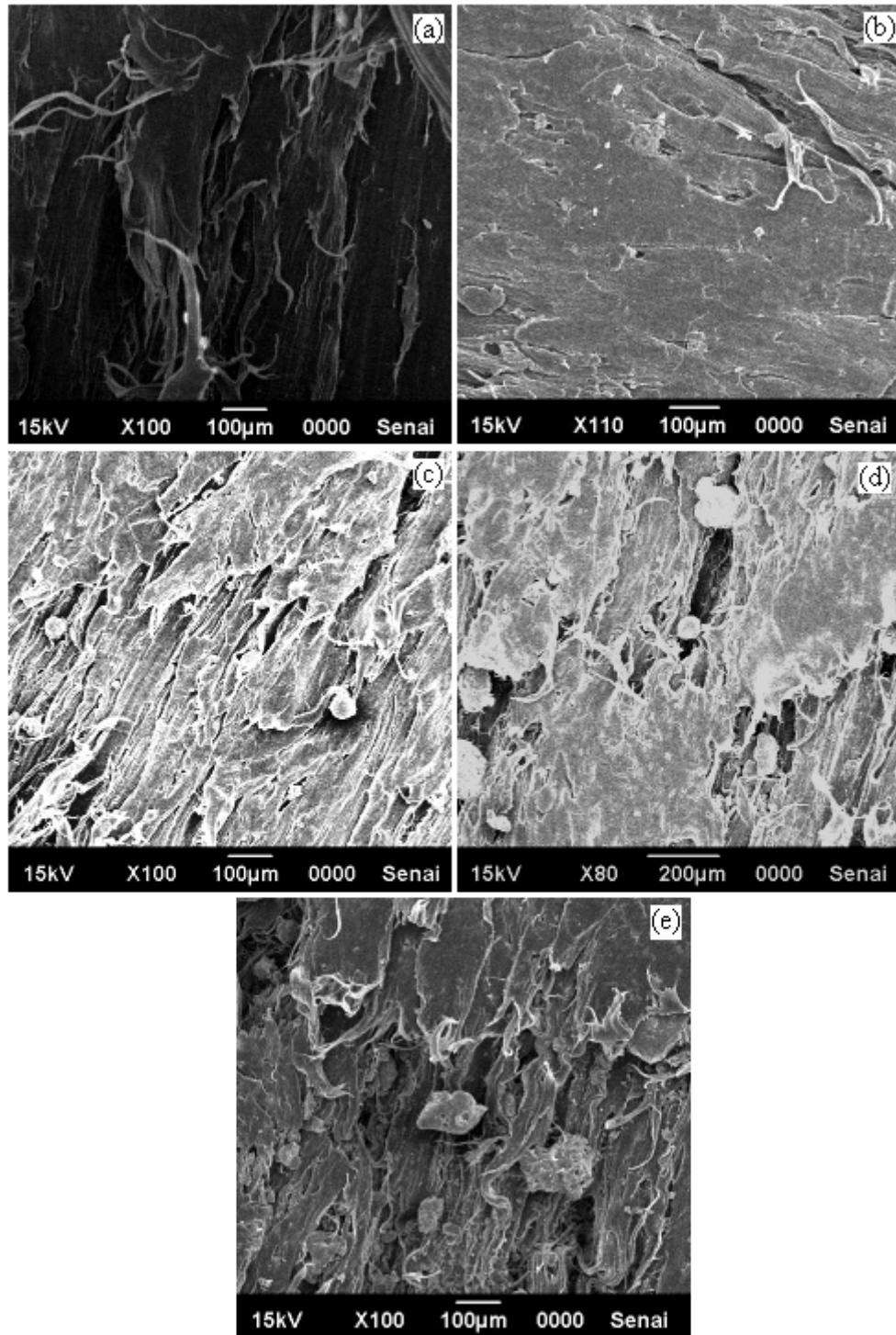


Figura 27 – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da fratura dos compósitos na composição PEBDL/Cinza, respectivamente, (a) 100/0, (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30 e (e) 60/40.

Nas micrografias observa-se que não houve interface da resina polimérica PEBDL com a cinza. A presença do material diferente entre as cadeias do polímero diminui a resistência do material.

- Distribuição e tamanho das partículas

As micrografias a seguir mostram as distribuições das partículas dos compósitos de PEBDL/cinza, na percentagem em massa 90/10 a 60/40 respectivamente.

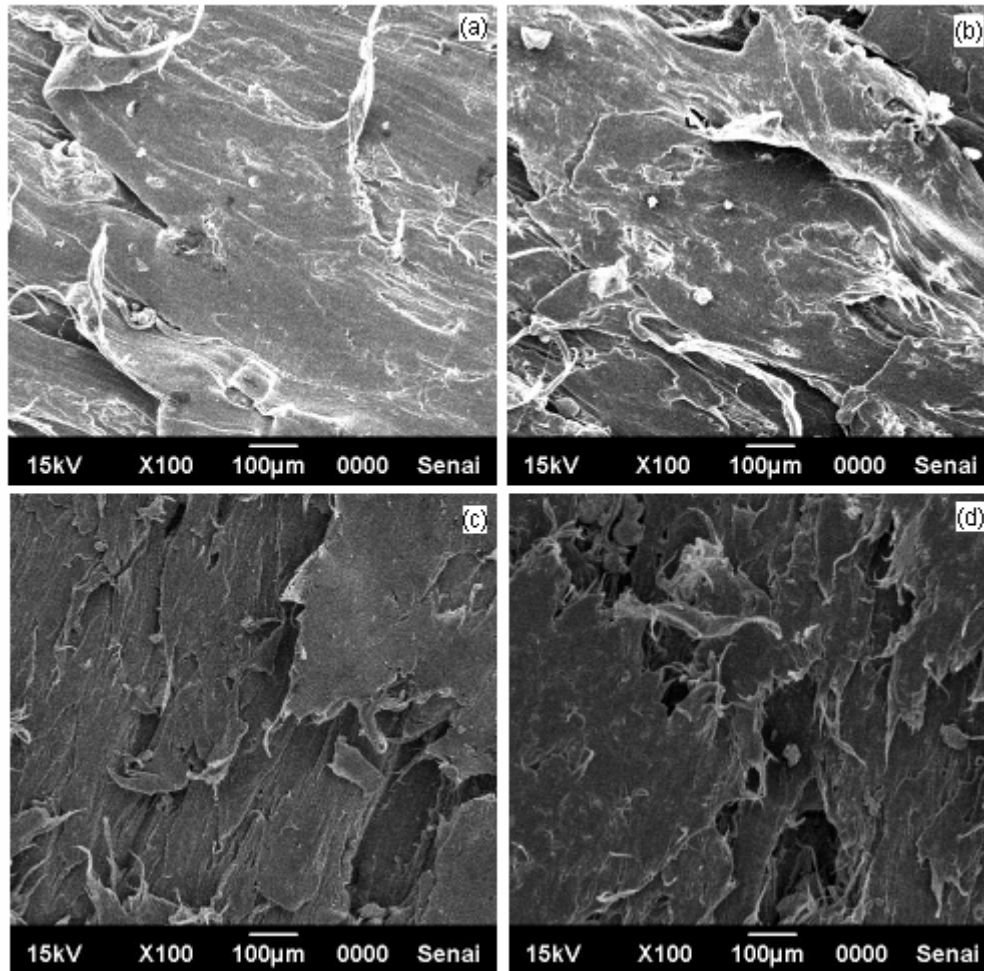


Figura 28 – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da distribuição das partículas dos compósitos na composição PEBDL/Cinza, respectivamente, (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30 e (d) 60/40

Através da figura 28, observa-se as partículas de cinza dispersas no polímero ocorrendo uma distribuição uniforme da cinza entre as cadeias do polímero.



- Distribuição das partículas com deformação das peças

As seguir, estão representadas as micrografias de amostras no ponto de 30 e 50 % de deformação dos compósitos de PEBDL/cinza, na percentagem em massa 90/10 a 60/40 respectivamente, com aumento de 100  $\mu\text{m}$ .

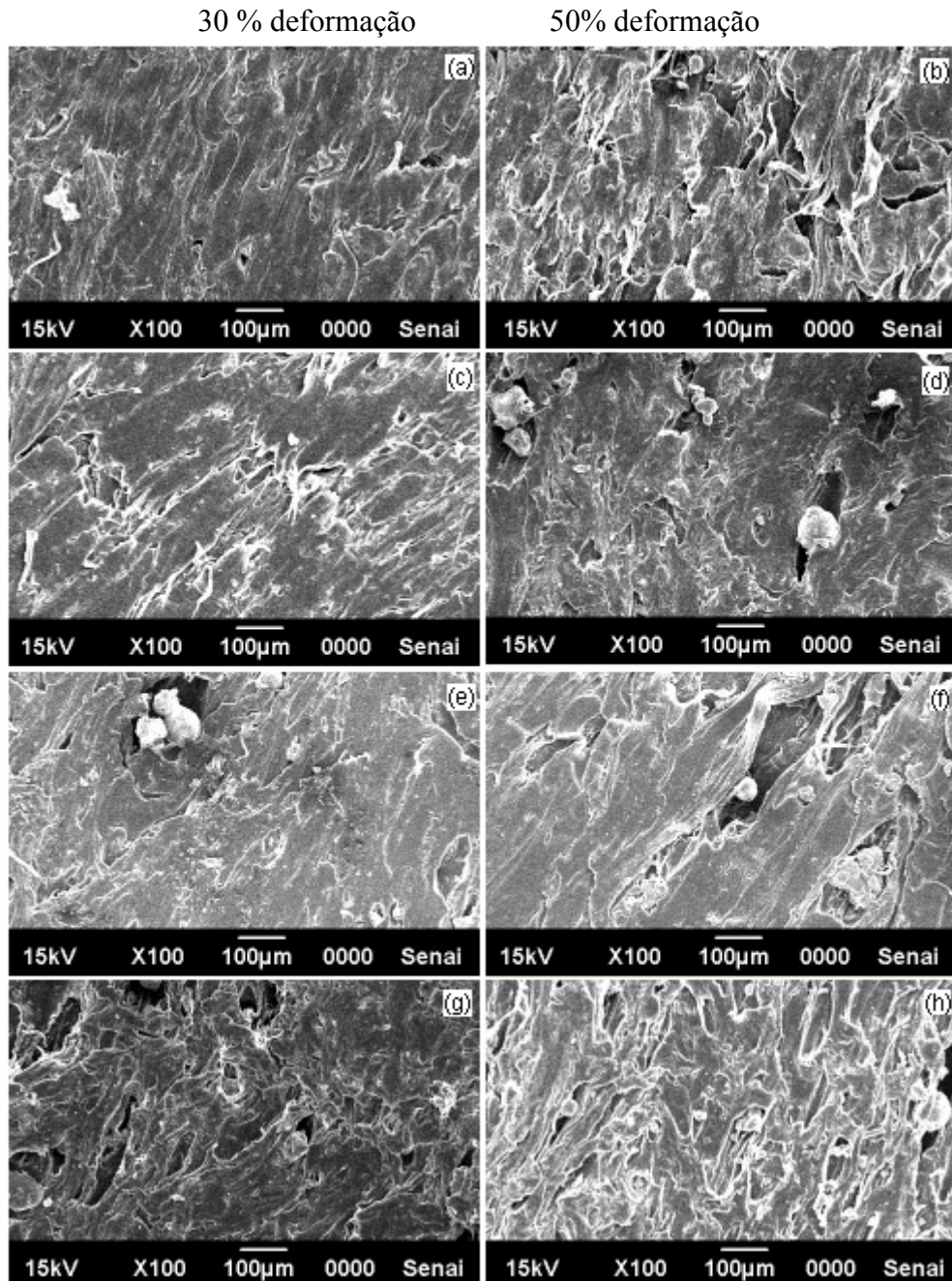


Figura 29 – Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura de amostras no ponto de 30 e 50 % de deformação dos compósitos na composição PEBDL/Cinza, respectivamente, (a) 90/10 – 30% deformação, (b) 90/10 – 50% deformação, (c) 80/20 – 30% deformação, (d) 80/20 – 50% deformação, (e) 70/30 – 30% deformação, (f) 70/30 – 50% deformação, (g) 60/40 – 30% deformação, (h) 60/40 – 50% deformação,

As micrografias acima mostram que à medida que ocorre a deformação do polímero, ocorre também a deslocamento das partículas de cinza do compósito.

- Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A determinação via espectroscopia de energia dispersiva permite constatar uma grande proporção de carbono nas partículas, indicando assim a presença de cinza.

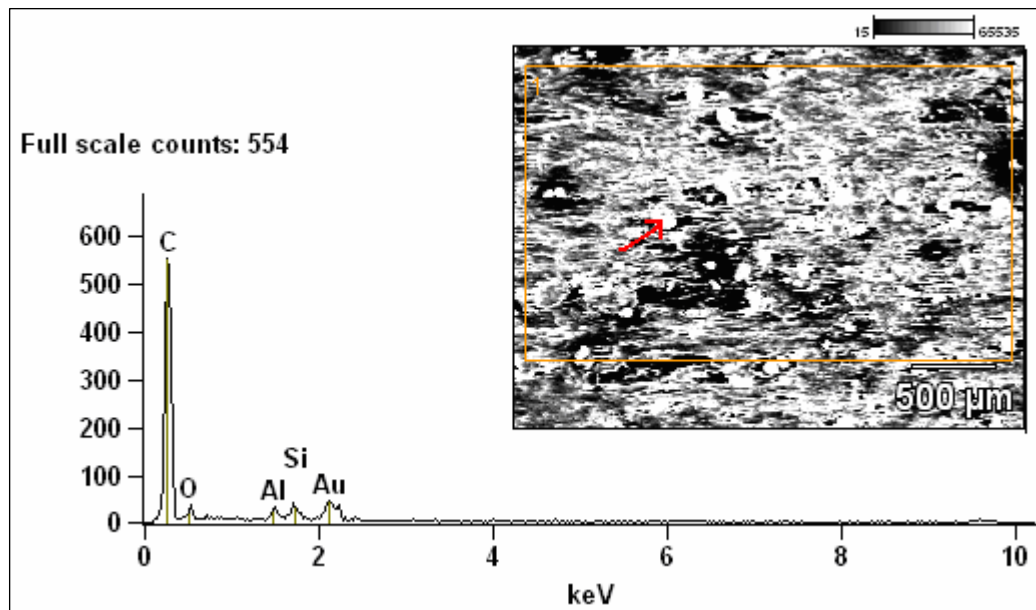


Figura 30 – Espectro de energia dispersiva do compósito

### 3.6.9 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de DSC pode ser utilizada para avaliar a temperatura de fusão do material puro em função da percentagem em massa dos componentes do compósito.

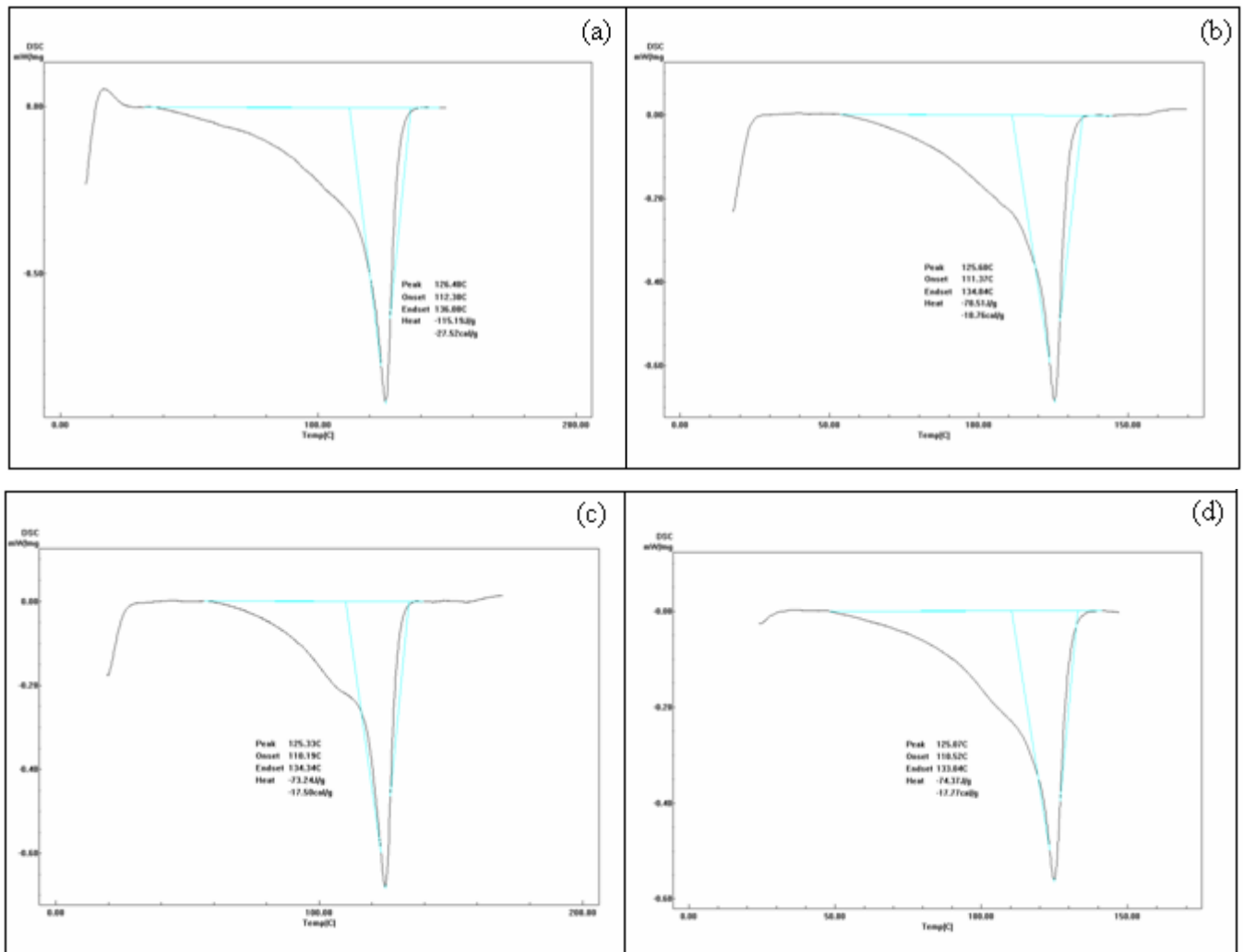


Figura 31 – Termograma de DSC dos compósitos PEBDL/Cinza, nas proporções:

(a) 100/0, (b) 80/20, (c) 70/30, (d) 60/40

Na figura 31-a mostra a temperatura de fusão a 126 °C, as figuras 31- b, c e d uma temperatura de fusão de 125 °C.

Observou-se que não ocorre variação significativa nos valores de temperatura de fusão dos compósitos em relação ao polímero puro, indicando uma imiscibilidade no sistema.



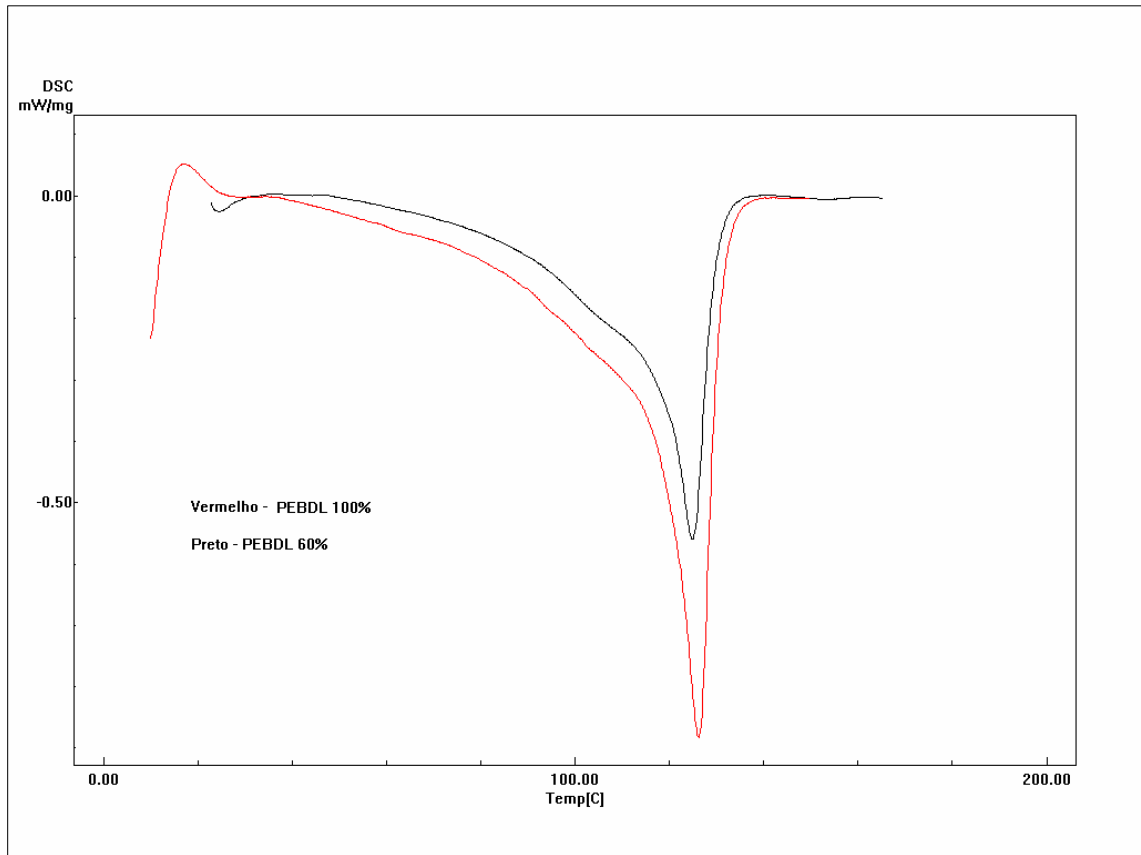


Figura 32 – Sobreposição dos termogramas de DSC do PEBDL e do compósito.

A figura 32 mostra as curvas obtidas nos ensaios de DSC. Nota-se que não ocorreu mudança no valor do pico de temperatura de fusão a medida que aumentou a concentração de cinza no polímero. Indicando assim uma não interação do polímero e a cinza

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAS

O polietileno é um polímero largamente utilizado devido às características estruturais e suas propriedades. A diferença entre os polietilenos é caracterizada pela presença de ramificações na cadeia polimérica, sendo que no PEBDL apresenta ramificações curtas e constantes.

A cinza pesada é um rejeito ainda muito pouco utilizado e muito prejudicial ao meio ambiente e ainda pouco reciclada.

Devido à abrasividade da cinza, utilizou-se 40% como limite máximo de porcentagem sobre o polímero, sendo que em concentrações superiores a cinza implica em problemas de abrasão na extrusão.

Em relação ao compósito observou-se uma boa agregação entre o PEBDL e a cinza, formando assim, um compósito de baixa absorção de água, boa resistência à compressão.

Análises de infravermelho, análise térmica e as microscopias indicam que não há interação interfacial entre o polietileno de baixa densidade e a cinza.

Os testes de tração indicam uma diminuição na resistência a ruptura do compósito em relação ao polímero puro.

A incorporação de resíduos de cinza no polímero (PEBDL) apresenta potencialidade industrial para a fabricação de novos produtos e também a possível redução do passivo ambiental

## **5 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Estudo do comportamento de degradabilidade U.V no material puro e dos compósitos.
- Estudo das propriedades térmicas e elétricas dos compósitos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABMACO, **Compósitos**. Acesso em 03 ago 2007. Disponível em: <<http://www.abmaco.org.br/compositos.cfm>>, 2007

AGNELLI, J. A. M; **Polímeros: Ciências e Tecnologias**, 1996.

ALEXANDRE, N. Z.; KREBS, A. S. J. **Qualidade das Águas Superficiais do Município de Criciúma, SC**. Relatório Final. PROGESC – Programa de Informações Básicas para a Gestão Territorial de Santa Catarina (Série Recursos Hídricos, v. 6) CPRM, 1995, Porto Alegre, RS.

ALMEIDA, M. F. M.; PAIXÃO, M.; **Resumos do XXVI Congresso Ibero-americano de Engenharia Ecológica e ambiental**, Lima, Peru, 1998.

ANUÁRIO DA INDÚSTRIA QUÍMICA BRASILEIRA (ABIQUIM); **Indústria Petroquímica Brasileira: Situação Atual e Perspectivas**, fev 2005

AMBIENTE BRASIL, **Carvão**. Acesso em 03 jun 2007. Disponível em <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/carvao/index.html&contudo=./energia/carvao/estufa.html>>, 2006

AMBIENTE BRASIL, **Plásticos**. Acesso em 03 jun 2007. Disponível em <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=residuos/index.php3&conteudo=./residuos/reciclagem/plastico.html#classificacao>>, 2007

AMBIENTE BRASIL, **Termelétrica**. Acesso em 02 mai 2007. Disponível em: <<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/termeltrica.html>>, 2006

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R ; MAIA, L. F.; et al. **Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional**. *Polímeros*, v. 16, p. 246-251, 2006.

BECKER, M. R. ; FORTE, M. M. C. ; BAUMHARDT NETO, R. **Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD**. *Polímeros*, Brasil, v. XII, n. 2, p. 85-95, 2002.

BILLMEYER, F. W. Jr. **Textbook of Polymer Science**. 3rd. Ed. John Wiley & Sons, Inc. (1984);

BIRLEY, A. W., HAWORTH, BARRY and BATCHELOR, JIM. **Physics of Plastics: Processing, Properties and Materials Engineering**. Hanser Publishers, (1995);

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. London: 2003. Disponível em:  
<[www.bp.com/worldenergy](http://www.bp.com/worldenergy)>

BRANDRUP, J.; **Macromol. Symp.** 1992.

BONELLI, C.M.C., ELZUBAIR, A., SUAREZ, J.C.M. **Propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibras de piaçava.** Anais do 7º Congresso Brasileiros de Polímeros, Belo Horizonte, MG, 2003, pp. 1120-1121 (CD-ROM).

BONELLI, C.M.C., MANO, E.B. **Revista Gerenciamento Ambiental.** São Paulo, SP,

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos Polímeros.** São Paulo - Artibler Editora, (2002);

CANEVAROLO, S. SEBASTIÃO. V.,. **Técnicas de caracterização de polímeros .** São Paulo - Artibler Editora, 2005.

CEMPRE. **Reciclagem.** Acesso em 25 jul 2007. Disponível em:  
<<http://www.cempre.org.br>>, nov / dez 2002.

CENTER FOR FOOD SAFETY & APPLIED NUTRITION. **Points to consider for the use of recycled plastics in food packaging: chemistry considerations.** Disponível em:  
<<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-cg3b.html>>, Acesso em Set 2003, 1992 vol 3, p.48, 2001.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de **Polyethylene: main types, properties and applications.** Polímeros, 2003, vol.13, n. 1, ISSN 0104-1428.

DINTCHEVA, N.T.; JILOV, N., MANTIA, F.P. **Polym. Degrad. Stab.**, 57, p.191, 1997

FACULDADE DE ENGENHARIA., **Materiais Poliméricos.** Acesso em 25 mai 2007.  
disponível em: <http://www.em.pucrs.br/~jfazzi/Materiais/introducao.pdf>, [200?]

FELDMAN, D. e BARBALATA, **A Synthetic Polymers technology properties applications**, 1 Ed., London, Chapman & Hall, 1996.

FERRO, S.; **Plástico Moderno**, 1999.

FINKLER, M. ; SCAPINI, P. ; FREIRE, E. ; ZATTERA, A. J. ; ZENI, M. **Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis I.** Caracterização mecânica. Polímeros, v. XV, p. 171-175, 2005.

FORLIN, F.; FARIA, J.; **Polímeros: Ciências e Tecnologias**, 2002

FROLLINI, E.; **Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos**: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº 4, p. 228-239, 2002

GIL, A.C.; **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4 ed. São Paulo: Atlas: 2002.

GUEVARA J. L., SAAVEDRA P., PALZA H, et all. **Estudio de la polimerizacion de propeno utilizando diferentes catalizadores metalocenos**. Porto Alegre, 2001

HEIDEMANN, E. E. **O carvão catarinense**: 1918-1954. Curitiba: UFPR, 1981. 115 p. (Dissertação de mestrado).

HILSDORF J. W. **Química Tecnológica**. Acesso em 20 jun 2007. Disponível em: <http://www.thomsonlearning.com.br/downloadCapituloParcLivro.do;jsessionid=30FC1E8E7A83EDB07BBA94EE2DEA6653?id=103248>, 2003

IOZZI, M.A; MARTINS, M. A; MATTOSO, L. H. C. **Propriedades de compósitos híbridos de borracha nitrílica, fibras de sisal e carbonato de cálcio**. *Polímeros*, São Carlos: UFScar, v. 14, n. 2, p. 93-98. abr 2004.

ITO, E. N. ; PESSAN, LUIZ A.; COVAS, J.A. ; et al. **Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. XIV, n. n 2, p. 83-92, 2004.

LIMA, M.C.; KLUG, M.; STÜPP, V. **Fundamentos teóricos e práticos na análise por absorção atômica**. Tubarão: UNISUL, 2007

KNISS, C. T.: **Utilização de cinza pesada de carvão mineral com adição de óxido de lítio na obtenção de materiais vitrocerâmicos**. Florianópolis, 2001. (dissertação de mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

KNISS, T.C., KUHNEM, N.C., RIELA, H.G., **Estudo do efeito da qualidade de óxido de ferro em cinzas pesadas de carvão mineral na obtenção de vitrocerâmicos**. *Química Nova*, vol 25, 2002.

KURUVILLA, J.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. **Tensile properties of unsaturated Polyester composites reinforced by short sisal fibers**. *Polímeros*, 1999, vol.9, n. 4, ISSN 0104-1428.

MANO, E. B.; BONELLI, C. M.; PACHECO, A. V. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2005.

MANO, E.B.; MENDES, L.C; **Identificação plásticos , borrachas e fibras.** São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2000.

MANO, E. B.; MENDES, L. C; **Introdução a polímeros**, 2ª ed., Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999.

MARQUES, A.,T., **Materiais compósitos: um desafio permanente.** Acesso em 13 jun 2007. Disponível em: <http://www.spmateriais.pt/INEGI.htm>, 2007

MARQUES, M.; FONSECA, M.V.; **Aspectos da pré viabilidade econômica de cinzas de carvão na obtenção de vitrocerâmicos.** Cerâmica. V.42, set/out, 1996

MILAGRES E. G., VITAL B. R.; LÚCIA R. M. D.; **Compósitos de partículas de madeira de *Eucalyptus grandis*, polipropileno e polietileno de alta e baixa densidades.** Sociedade de investigações florestais. Viçosa, v.30, p.463-470, 2006.

MUNARO, M. ; SOUZA, G. P. **Comportamento da degradação do polietileno avaliado por estabilidade térmica .** In: 6o Congresso Brasileiro de Polímeros e IX International Macromolecular Colloquium, 2001, Gramado, RS. 6o Congresso Brasileiro de Polímeros e IX International Macromolecular Colloquium, 2001. p. 717-720.

NETO, J. M. M.; **Compósitos.** Teresina : Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Piauí, mar 2006

NIELSEN, L. e LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites.** 2. Ed., New York, Marcel Dekker, 1984.

NOTISA. **Reciclagem de plástico ajuda a reduzir impacto ambiental.** Acesso em: 03 jun 2007. disponível em: <http://www.notisa.com.br /colsambiental.asp?id=405> , [200?]

ORÉFICE, R., **Compósitos.** Acesso em 13 jun 2007. Disponível em: <<http://www.demet.ufmg.br/docentes/rodrigo/compositos.htm>, 2007>

PROGELHOF, R. C.;THRONE, J.L.; **Polimer engineering principles:properties, processes, teste for design**, Hanser, 1993.917 p

QUENTAL, C.A.; FELISBERTI, I. M. **Propriedades mecânicas de blendas de PEBDL e Poli(propreno-co-eteno-co-1-buteno.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (anais), SP, 2000.

QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L.S.; FELISBERTI, M.I. **Linear low density polyethylene characterization - I.: spectroscopic methods for comonomer content determination.** Polímeros, 2005, vol.15, n. 4, ISSN 0104-1428.

QUENTAL, C.A.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, I. M. **Linear low density polyethylene characterization - I.: spectroscopic methods for comonomer content determination.** Polímeros, 2005, vol.15, n. 4, ISSN 0104-1428.

Química e Derivados, São Paulo, n° 332, outubro, p. 44-46 (1995)

RAUEN. F **Metodologia científica.** Tubarão: Unisul, 2002

REZENDE, M. C., **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol 10, [200?]

RIBEIRO, C. S. C. **A Potencialidade do Uso do Carvão Vegetal em Artefatos de Concreto.** Niterói, 2002. 136 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2002.

RICK, U.; JENNY, T.; RUSTER, U.; **Plástico Industrial.** 2002

ROCHA, J. C.;CHERIAF, M.; POZZOBON, C.; et al. **Reaproveitamento das cinzas pesadas do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda na elaboração de materiais de construção: aspectos tecnológicos e ambientais.** XV SNPTEE – Seminário Nacional de Produção de Transmissão e energia Elétrica. Foz do Iguaçu, PR, 1999.

ROLIM, S. P; **Prós e contras de reciclar plásticos.** Acesso em 03 jun 2007. Disponível em: <<http://www.plastico.com.br/revista/pm323/plastivida.htm>>, [200?]

ROLIM, S. P; **Reciclagem de plástico ajuda a reduzir impacto ambiental.** Acesso em 03 ago 2007Disponível em: <<http://www.gestaoambiental.com.br/articles.php?id=17>>, 2004

ROSEN, S. L. **Fundamental principles of polymeric materials**, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., 1993;

SAMMARCO, C.; DELFINI, L.; **Plástico Industrial.** 1999

SEYMOUR, RAYMOND B. and CARRAHER, CHARLES E. **Polymer chemistry: an Introduction.** 4rd. Ed., New York - Marcel Dekker, Inc. (1992);

SINDICATO NACIONAL DA INDUSTRIAL DE EXTRAÇÃO DE CARVÃO – SNIEC. **Emissões fugitivas da mineração e do tratamento de carvão mineral.** Ministério da Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro, 2006. Acesso em 11 ago 2007. Disponível em: <[http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0008/8850.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0008/8850.pdf)>

SIRIWA. S.; ISMAIL H.; ISHIAKU U.S. **Mechanical properties and recyclability of thermoplastic elastomer composites of white rice husk ash-ethylene/propylene/diene terpolymer-polypropylene.** Volume 31, Number 4, April 2002 , pp. 167-176(10)



SUZANO PETROQUÍMICA., **Sobre o polipropileno**. Acesso em 24 mai 2007. Disponível em: <<http://www.suzanopetroquímica.com.br/website/home/Produtos/sobreopp.cfm>>, [200?]

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. **UFSC leva para o Brasiltec 2003 materiais e componentes de construção produzidos com adição de cinzas de termoelétricas**. Acesso em 25 ago 2007. Disponível em: <<http://www.agecom.ufsc.br/index.php?secao=arq&id=1493>>, 2003

VICK., **Polipropileno**. Acesso em 24 mai 2007. Disponível em: <<http://www.vick.com.br/vick/produtos/polipropileno/polipropileno.htm>>, [200?]

VIDA. **Cinza Pesada de carvão mineral Vida**. Acesso em: 10 ago 2007. Disponível em: <[http://www.vida-e.com.br/vida\\_produtos-i.asp](http://www.vida-e.com.br/vida_produtos-i.asp)> [200?]

VILLANOVA, D.L.; BERGAMANN, C.O.; **Sinterability study of ceramics bodies made from a mixture of mineral coal botton ash soda lime glass cullet**. Waste Manangement & Research. V 25; 2007

WIEBECK, H., HARADA, J., **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

