



João Daniel Teixeira Ferreira

Licenciado em Ciências da Engenharia Civil

**Preparação e caracterização de compósitos de PEBD reforçados
com pó de cortiça e de caroço de azeitona, para aplicações na
construção civil**

Dissertação para obtenção do grau Mestre em
Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientadora: Professora Doutora Maria Teresa Varanda Cidade, FCT-UNL

Co-Orientadora: Professora Doutora Maria Paulina S.F. Faria Rodrigues, FCT-UNL

JÚRI

Presidente: Professor Doutor Corneliu Cismasiu

Vogais: Professor Doutor Fernando Manuel Anjos Henriques

Professora Doutora Maria Teresa Varanda Cidade

Professora Doutora Maria Paulina S.F. Faria Rodrigues



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Junho de 2013



João Daniel Teixeira Ferreira

Licenciado em Ciências da Engenharia Civil

**Preparação e caracterização de compósitos de PEBD reforçados
com pó de cortiça e de caroço de azeitona, para aplicações na
construção civil**

Dissertação para obtenção do grau Mestre em
Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientadora: Professora Doutora Maria Teresa Varanda Cidade, FCT-UNL

Co-Orientadora: Professora Doutora Maria Paulina S.F. Faria Rodrigues, FCT-UNL

JÚRI

Presidente: Professor Doutor Corneliu Cismasiu

Vogais: Professor Doutor Fernando Manuel Anjos Henriques
Professora Doutora Maria Teresa Varanda Cidade
Professora Doutora Maria Paulina S.F. Faria Rodrigues



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Junho de 2013

‘Copyright’ João Daniel Teixeira Ferreira, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

À Repsol (Sines) pelo PEBD cedido para a realização deste trabalho.

À Indústria Corticeira de Lourosa pelo Pó de Cortiça cedido para a realização dos compósitos.

À Professora Maria Teresa Varanda Cidade pela ajuda e paciência incansáveis e indispensáveis à realização deste trabalho.

À Professora Maria Paulina S.F. Faria Rodrigues, pela disponibilidade e ajuda.

Aos meus amigos que sempre me encorajaram a chegar ao fim desta jornada.

À Inês por estar sempre ao meu lado, por acreditar em mim e pelo sorriso que melhorou e melhora os meus dias.

Para concluir tenho de agradecer aos meus pais e à São que sempre acreditaram em mim e foram o apoio, o incentivo e a força que por vezes me faltava. Procuraram sempre o melhor caminho para a minha formação independentemente das dificuldades.

A todos, muito obrigado!

RESUMO

Sendo a única actividade agrícola na qual Portugal é líder mundial, a produção de cortiça e produtos derivados é uma actividade de grande valor económico, responsável em 2009 por 30% do total das exportações nacionais de produtos florestais, representando 2,2% do PIB (Fonte: INE 2009). Estes valores são obtidos quase exclusivamente pelos sectores tradicionais, nomeadamente rolha de cortiça, rolha de aglomerados, isolamentos e revestimentos. Isto implica que outras aplicações de cortiça são inexpressivas, mostrando um campo de aplicação ainda algo limitado, tendo em conta as vantagens de um material natural como a cortiça. A utilização de pó de cortiça neste trabalho deriva desta inexpressividade e características únicas deste material, tais como, propriedades térmicas e acústicas reconhecidas na indústria da construção civil.

O olival é uma cultura com grandes tradições e importância determinante em vastas áreas do País. Tem associado à sua presença a múltiplas funções e valias, que podem contribuir de forma importante para as regiões e populações onde se encontra. A cultura do olival encontra-se distribuída por todas as regiões agrárias do continente, destacando-se o Alentejo e Trás-os-Montes como principais regiões produtoras, com alguma supremacia do Alentejo em termos de área (Alentejo – 41,7% e Trás-os-Montes – 20,8%). As regiões da Beira Interior e do Ribatejo e Oeste posicionam-se na segunda linha do ranking da produção nacional, com uma ocupação de, respectivamente, 17,9% e 11,3% (Fonte: INE 2007). O caroço de azeitona é muitas vezes um resíduo utilizado para o fabrico de *pelletes*. Neste trabalho pretendeu dar-se outra utilidade a este resíduo da indústria e à sua possível aplicação na construção civil.

Com este trabalho pretendeu-se avaliar o efeito da adição de pó de cortiça e de pó de caroço de azeitona a um polietileno de baixa densidade, com vista a produção de um produto para aplicação em acabamentos da construção. Para isso foram preparados, por extrusão, compósitos com diferentes percentagens de pó de cortiça (5 e 10%) a 180°C e de pó de caroço de azeitona (10, 15 e 20%) a 180°C e 200°C. Os compósitos foram então caracterizados mecanicamente (ensaios de tracção), para o que foram preparados vários provetes. Dos vários modelos de cálculo, discutidos, dois foram utilizados na análise dos resultados obtidos.

Termos chave: PEBD, pó de cortiça, pó de caroço de azeitona, extrusão, módulo de Young

ABSTRACT

As the only agricultural activity in which Portugal is a world leader, the production of cork and its sub products is an extremely valuable activity from an economic perspective, being responsible for 30% of the total exportations of forest products and representing 2,2% of the Gross Domestic Product in 2009 (Source: INE 2009). These values result almost exclusively from the traditional sector, such as production of cork wine caps, agglomerate caps, isolation materials and coatings. This means that other uses for cork are still very inexpressive as well as somewhat limited, which is surprising given the advantages and characteristics of this natural material. The utilization of cork powder in the present work derives from this lack of expression and unique characteristics of this material, such as, thermal and acoustic properties that are valued in the construction industry.

The growth of olive tree in Portugal is an ancient process with great importance in many areas of the country. Associated with it there are various advantages and gains that can contribute to the development of the regions in which this industry exists, as well of its population. The growth of olive trees is present in all agricultural regions of Continental Portugal, with special focus on Alentejo and Trás-os-Montes, which are the main productive regions, Alentejo with 41,7% of its territory devoted to the production of olive trees and Trás-os-Montes with 20,8%. The region of the Beira Interior and the Ribatejo and West come second, with an olive culture dedicated area of 17,9% and 11,3% respectively (Source: INE 2007). Olive pit is often a byproduct used for manufacturing pellets. The goal of this work was to explore other possible uses of this industrial residue and its possible application in the construction industry.

The work here reported aims at evaluating the effect of adding cork powder and olive pit powder to a low density polyethylene, bearing in mind building purposes. As such, different composites were produced using different percentages of cork powder (5 and 10%) at a temperature of 180°C and of olive pit powder (10, 15 and 20%) at two different temperatures, 180°C and 200°C. Test pieces of the composites were prepared and its mechanical properties (tensile tests) were determined. From the various calculus models discussed, two of them were chosen in order to analyze the results obtained.

Keywords: LDPE, cork powder, olive pit powder, extrusion, Young modulus

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objectivos	1
1.3. Estrutura do trabalho.....	1
2. ESTADO DOS CONHECIMENTOS	3
2.1. Materiais Compósitos	3
2.2. Materiais Poliméricos	4
2.3. Estrutura Polimérica	4
2.4. Peso Molecular	6
2.5. Propriedades Mecânicas dos Materiais Compósitos.....	7
2.6. Temperatura de Transição Vítreia (T_g)	9
2.7. Temperatura de Fusão (T_m).....	10
2.8. Análise SEM (Scanning Electron Microscope)	11
2.9. Modelos de cálculo do módulo de Young para materiais compósitos.....	12
2.9.1. <i>Modelo de Hashin e Shtrikman</i>	14
2.9.2. <i>Modelo de Hirsch</i>	15
2.9.3. <i>Modelo de Takayanagi</i>	15
2.9.4. <i>Modelo de Counto</i>	16
2.9.5. <i>Modelo de Chow</i>	17
2.9.6. <i>Modelo de Paul</i>	18
2.9.7. <i>Modelo de Halpin-Tsai</i>	19
3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E FILMES COMPÓSITOS.....	21
3.1. Materiais	21
3.1.1. <i>Cortiça</i>	22
3.1.2. <i>Caroço de Azeitona</i>	22
3.1.3. <i>Análise SEM do Pó de Cortiça</i>	22
3.1.4. <i>Análise SEM do Caroço de Azeitona</i>	23
3.2. Extrusão	23
3.2.1. <i>Extrusora</i>	24
3.2.2. <i>Processo de Extrusão</i>	25

4. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS	27
4.1. Equipamento de Tracção.....	27
4.2. Ensaio de Tracção.....	27
4.2.1. <i>Análise dos módulos de Young pelos modelos de Counto e Paul</i>	30
4.2.2. <i>Análise gráfica dos resultados obtidos</i>	31
5. CONCLUSÕES.....	35
BIBLIOGRAFIA	37
ANEXO	39
Tabelas de cálculo das características dos filmes compósitos: percentagem de resíduo vs temperatura de extrusão	39

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 - Percentagem de Resíduo, Polímero e Temperatura	25
Quadro 2 - Resumo dos ensaios	29
Quadro 3 - Módulos de Young dos modelos de cálculo	31
Quadro 4 - 5% Pó de Cortiça - 180°C	39
Quadro 5 - 10% Pó de Cortiça - 180°C	39
Quadro 6 - 10% Pó de Carçoço de Azeitona - 180°C	39
Quadro 7 - 15% Pó de Carçoço de Azeitona - 180°C	40
Quadro 8 - 20% Pó de Carçoço de Azeitona - 180°C	40
Quadro 9 - 10% Pó de Carçoço de Azeitona - 200°C	40
Quadro 10 - 15% Pó de Carçoço de Azeitona - 200°C	40
Quadro 11 - 20% Pó de Carçoço de Azeitona – 200°C.....	40
Quadro 12 - PEBD 180°C	40
Quadro 13 - PEBD 200°C	40

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Molécula de Metano (CH ₄).....	5
Figura 2 - Molécula de Etileno (C ₂ H ₄).....	5
Figura 3 - Exemplo de Macromolécula.....	6
Figura 4 - Gráfico tensão <i>versus</i> deformação (F. P. Beer, 1989).....	8
Figura 5 - Temperatura de Transição Vítrea (J.L.Caetano).....	10
Figura 6 - Tipos de radiação emitida por uma amostra submetida a um feixe de electrões (Sá, 2005)	11
Figura 7 - Representação do modelo de Reuss.....	13
Figura 8 - Representação do modelo de Voigt.....	13
Figura 9 - Limites teóricos para o módulo de Young (Hashin & Shtrikman, 1963).....	14
Figura 10 - Associações série-paralelo (esquerda) e paralelo-série (direita).....	15
Figura 11 - Cubo de matriz contendo uma partícula de raio R (Botas, Velhinho, & Silva, 2010).....	18
Figura 12 – Moinho de Maxilas	21
Figura 13 - SEM Pó de Cortiça (ampliação 200X)	23
Figura 14 - SEM Pó de Cortiça (ampliação 500X)	23
Figura 15 - SEM Carço de Azeitona (ampliação 500X)	23
Figura 16 - SEM Carço de Azeitona (ampliação 200X)	23
Figura 17 – Ilustração de Extrusora mono-fuso (Naturplas).....	24
Figura 18 - Extrusora e Tapete utilizados no trabalho	25
Figura 19 - Filme Compósito - 15% Pó de Azeitona - 200°C	26
Figura 20 - Dinamómetro Hounsfield H20K – W (Brustio)	27
Figura 21 - Filme compósito com mistura de 20% de carço de azeitona extrudido a 200°C	28
Figura 22 - Evolução do módulo de Young para compósitos de pó de carço de azeitona	32
Figura 23 - Evolução do módulo de Young para compósitos de pó de cortiça.....	33
Figura 24 –Tensões máxima e de ruptura dos provetes ensaiados	33
Figura 25 - Deformação na ruptura dos provetes ensaiados.....	34

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

O tema da dissertação foi proposto pelas orientadoras do trabalho e pretendia-se inicialmente desenvolver um material compósito feito à base resíduos da indústria agro-alimentar e ecorresinas, com possibilidade de aplicação na construção civil. Existem vários produtos compósitos para aplicação na construção civil, nomeadamente feitos à base de resinas e resíduos de madeira (por exemplo placas para aplicação em revestimentos independentes do suporte) mas pretendia-se contribuir para o desenvolvimento de produtos mais sustentáveis, com viabilidade de produção e tecnicamente eficientes.

Inicialmente foi ponderada a utilização de uma ecorresina neste trabalho como matriz. Seria, assim, criado um material compósito com materiais ecológicos e resíduos industriais. Através de uma pesquisa na internet verificou-se que a maioria destas resinas são líquidas, o que impossibilita a sua utilização com o equipamento de extrusão existente nos laboratórios do Departamento de Ciência dos Materiais da FCT UNL; relativamente às outras (sólidas ou cujo estado físico era desconhecido), e apesar de tentativas de contacto com o fabricante, não se recebeu qualquer resposta. Assim sendo, e dada a necessidade de realização da dissertação em tempo útil, avançou-se com a matriz de PEBD para execução da presente dissertação.

A utilização destes materiais está relacionada com a construção civil pela possível utilização dos compósitos estudados como alternativas de revestimentos de piso, revestimento de bancadas/portas, aros e vãos, sancas, rodapés, entre outros. Estes revestimentos e produtos são, hoje em dia, fabricados com base de madeira, como o mdf, poliestirenos, etc.. Pretende-se através deste estudo poder contribuir para a redução do uso de matérias-primas, reciclando, valorizando e reutilizando resíduos.

1.2. Objectivos

O objectivo da presente dissertação é contribuir para o desenvolvimento de um material compósito feito à base de polietileno de baixa densidade e resíduos da indústria que existem em Portugal em grande quantidade, nomeadamente pó de cortiça ou de caroço de azeitona, que possa vir a ser utilizado para o fabrico de peças para aplicação na construção civil. Pretende-se que o produto a desenvolver possa vir a ser concorrencial com outros existentes no mercado mas seja mais sustentável devido à incorporação de subprodutos.; é também uma boa forma de aproveitamento de resíduos e diminuição da utilização de plásticos.

1.3. Estrutura do trabalho

A presente dissertação está dividida em 5 capítulos, incluída a presente introdução.

No capítulo 2 será abordado o estado dos conhecimentos, apresentando os materiais compósitos e propriedades mecânicas conhecidas. Será feita uma explicação de análises SEM e também abordada a

estrutura de polímeros e alguns modelos de cálculo do módulo de Young para materiais compósitos que serão aplicados no capítulo 4.

No capítulo 3 serão apresentados o pó de caroço de azeitona e o pó de cortiça; serão expostos os resultados da análise SEM efectuada. Será feita uma explicação do processo de extrusão e do funcionamento do equipamento utilizado.

No capítulo 4 será feita a análise do comportamento mecânico dos materiais compósitos estudados através de ensaios de tracção e comparação com modelos de cálculo.

No capítulo 5 apresentar-se-ão as conclusões retiradas da análise efectuada na presente dissertação, bem como algumas propostas de desenvolvimentos futuros.

No capítulo 6 serão apresentadas as tabelas de cálculo das características dos materiais compósitos.

2. ESTADO DOS CONHECIMENTOS

2.1. Materiais Compósitos

Desde a Antiguidade que os materiais compósitos estão presentes nas mais diversas actividades da Humanidade. A utilização, por Chineses, de solo reforçado com materiais vegetais fibrosos na construção da Muralha da China, o uso de tijolos de barro reforçados com palha, por Israelitas, e de bambu em habitações com paredes de lama, por Egípcios, constituem exemplos históricos da utilização de materiais compósitos (K. Kaw, 1997).

Hoje em dia, inúmeras áreas do domínio tecnológico exigem a produção de materiais que possuam propriedades que não podem ser alcançadas de forma isolada por materiais convencionais. A procura de materiais com características específicas conduziu ao desenvolvimento de materiais compósitos. De uma forma geral, estes materiais resultam da combinação, a nível macroscópico, de dois ou mais componentes insolúveis entre si, um agente de reforço (fibras ou partículas) e uma matriz (material aglutinante), de modo a obter propriedades específicas (térmicas, mecânicas, etc.) que não podem ser alcançadas pelos componentes em separado (Kelly, 1989).

Tipicamente, os materiais compósitos apresentam uma fase descontínua de fibras ou partículas, mais rígida e resistente que a fase contínua da matriz. Para justificar o termo reforço, deve existir, geralmente, uma fracção volúmica expressiva da fase descontínua.

Os materiais compósitos classificam-se de diversas maneiras. Um dos esquemas mais simplificados é a separação em tipos de reforço – reforçado com partículas ou reforçado com fibras. Os compósitos reforçados com fibras podem ainda ser divididos em compósitos com fibras contínuas ou descontínuas. Os reforços são considerados como partículas se todas as suas dimensões são aproximadamente iguais. Esferas e flocos são exemplos típicos de partículas reforçadoras. Existem, no entanto, partículas poliméricas que em vez de reforçarem, modificam o volume do material. Estas partículas, normalmente utilizadas por questões de preço do material, não são consideradas como partículas reforçadoras. Os compósitos reforçados com fibras contêm reforços com uma das dimensões muito maior do que as outras duas, ou seja, com um comprimento superior à secção da fibra.

Um compósito é considerado reforçado com fibras descontínuas ou curtas se as suas propriedades variam com o comprimento da fibra. Por outro lado, um compósito diz-se reforçado com fibras contínuas, quando, por alteração do comprimento da fibra, não se alteram as características elásticas do compósito. Existem mesmo fibras contínuas com dimensão semelhante à dimensão global da peça em material compósito (Gauthier, 1987).

Os compósitos reforçados com fibras foram desenvolvidos com base nas necessidades da indústria aeroespacial, não satisfeitas pelos materiais convencionais (aço, alumínio, e suas ligas). As ligas de alumínio com alta resistência, boa rigidez e baixo peso, constituíram materiais fundamentais para estruturas de aviões durante anos. Problemas com corrosão e fadiga nestas ligas promoveram, na Segunda Guerra Mundial, o desenvolvimento de novos materiais para aplicações estruturais. Actualmente, uma enorme variedade de aplicações utilizam compósitos de fibra de vidro a preços competitivos. Finalmente, em situações de carregamento com orientação preferencial, e em que o peso seja crítico, estes compósitos podem ser “trabalhados” para as direcções de carga, com poupança de material em direcções onde o reforço seja dispensável. Numa estrutura constituída por materiais compósi-

tos produzem-se rupturas ao nível micro e macroscópico. A previsão exacta destas rupturas por métodos numéricos torna-se muito difícil, devido aos vários parâmetros envolvidos, como as interfaces matriz-reforço, características da matriz e do reforço, organização dos reforços, empilhamento das camadas, etc. As abordagens na análise de tensões em componentes estruturais situam-se em três escalas:

- Micro, em que as fibras e a matriz são fases elásticas independentes;
- Mini, em que cada camada ou lâmina individual é tratada como um corpo elástico ortotrópico homogéneo independente;
- Macro, em que a estrutura ou laminado de materiais compósitos é tratada como um corpo elástico anisotrópico homogéneo.

Os modelos mais comuns determinam propriedades homogéneas da camada, equivalentes às propriedades das fibras e da matriz, ou propriedades homogéneas equivalentes do laminado, a partir das propriedades das camadas. A análise em resistência é difícil de realizar por várias razões. Ao homogeneizar as propriedades das fibras e da matriz em propriedades equivalentes, traduz-se em média as contribuições dos componentes para o conjunto. No entanto, se para a rigidez este conceito funciona razoavelmente, em termos de resistência o problema é mais complicado, dado que a iniciação da ruptura é produzida por defeitos distribuídos ao acaso, e imprevisivelmente, na estrutura. Geralmente iniciados pelo próprio processo de transformação, estes defeitos originam regiões de altas tensões demasiado numerosas para serem modeladas, funcionando como núcleos de ruptura. A resistência de estruturas de materiais compósitos é afectada, não só pela iniciação do dano em regiões com defeitos, mas em grande parte pelo crescimento progressivo e acumulação de microfendas, provocando variações nas características de rigidez e redistribuição de tensões que, em última instância, tomam a estrutura incapaz de suportar as cargas de serviço (Ferreira, 1990).

2.2. Materiais Poliméricos

Grandes moléculas sintéticas são feitas juntando milhares de pequenas unidades moleculares conhecidos como monómeros. À reacção que se dá entre os monómeros para originar as moléculas poliméricas dá-se o nome de reacção de polimerização e o número destas unidades na molécula longa é conhecido como o grau de polimerização. O nome de muitos polímeros consiste no nome do monómero com o sufixo poli-. Por exemplo, o polipropileno e o poliestireno são produzidos a partir de propileno e estireno, respectivamente. As palavras polímero e plástico são muitas vezes tomadas como sinónimos, mas na verdade existe uma distinção; com efeito, um plástico é necessariamente um polímero mas podemos ter polímeros que não são plásticos, caso das borrachas e fibras, por exemplo.

2.3. Estrutura Polimérica

A grande maioria dos polímeros tem origem orgânica, apresentam-se de seguida alguns aspectos relacionados com a sua estrutura. Em primeiro lugar deve referir-se que grande parte dos materiais orgânicos são hidrocarbonetos, isto é, são compostos por hidrogénio e carbono e, para além disso, as ligações intramoleculares são covalentes. Cada átomo de carbono tem quatro electrões que podem participar na

ligação covalente, enquanto cada átomo de hidrogénio tem apenas uma ligação com um electrão. Uma ligação covalente simples existe quando cada átomo de ligação contribui com um electrão, como se mostra a título de exemplo na Figura 1 (W.Birley, Haworth, & Batchelor, 1991).

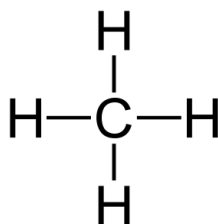


Figura 1 - Molécula de Metano (CH₄)

Ligações duplas e triplas entre dois átomos de carbono envolvem a partilha de dois ou três pares de electrões, respectivamente. Por exemplo, no etileno, que tem a fórmula C₂H₄, dois átomos de carbono estão duplamente ligados e cada um tem ainda ligação com dois átomos de hidrogénio como se apresenta na Figura 2, onde “-“ e “=” indicam ligações covalente simples e duplas, respectivamente.

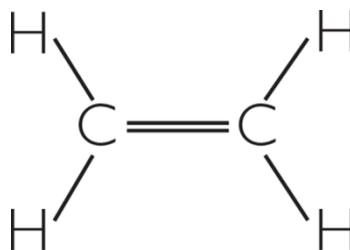


Figura 2 - Molécula de Etileno (C₂H₄)

Moléculas com ligações covalentes duplas e triplas são chamadas de **insaturadas**, isto é, cada átomo de carbono não está ligado ao máximo (de quatro) de outros átomos. Assim sendo, é possível que outro átomo ou grupo de átomos se liguem à molécula original. Para um hidrocarboneto **saturado**, todas as ligações são simples (e saturadas), e não se podem juntar átomos novos sem que se removam outros que já estejam ligados.

As moléculas nos polímeros são gigantes em comparação com as moléculas dos hidrocarbonetos até agora apresentadas, devido ao seu tamanho são habitualmente chamadas de **macromoléculas**. Dentro de cada molécula os átomos estão ligados entre si por ligações covalentes interatómicas. Para a maioria dos polímeros, estas moléculas apresentam-se na forma de longas e flexíveis cadeias, sendo a espinha dorsal de cada uma os átomos de carbono. Habitualmente, cada átomo de carbono cria uma ligação simples com átomos de carbono ao seu lado, como se apresenta na Figura 3.

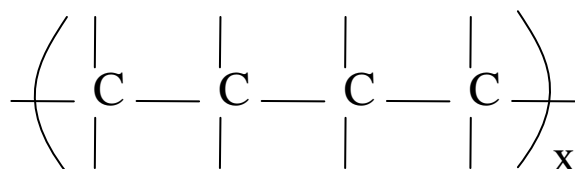


Figura 3 - Exemplo de Macromolécula

Cada um dos dois electrões de valência remanescentes de cada átomo de carbono pode estar envolvido em ligações com outros átomos ou radicais que estejam posicionados junto à cadeia de átomos de carbono.

Estas moléculas longas são compostas por entidades estruturais chamadas de unidades “mero” que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia. “Mero ” é originalmente proveniente da palavra Grega *meros*, que significa parte. O termo polímero foi cunhado para significar muitos meros. Por vezes utiliza-se o termo monómero, este refere-se a uma molécula estável a partir da qual um polímero é sintetizado (R.J.Crawford, 1998).

2.4. Peso Molecular

Os termos “massa molecular”, “massa molar” e “massa molecular relativa” são, por vezes, usados e na realidade são mais apropriados do que peso molecular.

Na verdade estamos a lidar com massas e não pesos; de qualquer forma, o termo peso molecular é o mais comum na literatura relacionada com polímeros e será este o termo utilizado.

Do latim *pensum* (“pesar”), o peso é a força com que a Terra atrai um corpo. O termo também é usado para fazer referência à magnitude (grandeza) dessa força. A massa, por outro lado, é a grandeza física que expressa a quantidade de matéria contida num corpo. Essa é a diferença entre o peso e a massa. A massa não depende da posição do corpo no espaço nem da gravidade (a força). Convém destacar que uma molécula é a partícula mais pequena que apresenta todas as propriedades físicas e químicas de uma substância, formada por um ou mais átomos (William D. Callister, 2001).

Posto isto, o peso molecular é o resultado da soma das massas atómicas dos elementos que formam uma molécula. Neste sentido, o peso molecular indica quantas vezes a massa de uma molécula de uma substância é maior que a unidade de massa atómica. Pesos moleculares relativamente grandes são encontrados em polímeros com cadeias muito longas. Durante o processo de polimerização, em que estas grandes macromoléculas são sintetizadas de moléculas mais pequenas, nem todos as cadeias poliméricas que compõem o polímero crescerão até ao mesmo tamanho, pelo que se fala sempre em peso molecular médio de um polímero (existindo vários tipos de média, sendo as duas mais importantes o peso molecular médio em número e o peso molecular médio ponderal, tal como se apresenta abaixo). O valor do peso molecular médio de um polímero não é, ainda assim, suficiente para caracterizar esse polímero, dado que dois polímeros podem ter o mesmo peso molecular médio mas distribuições de pesos moleculares completamente diferentes. Assim sendo, para além do peso molecular, existe um outro parâmetro muito importante, que é o índice de polidispersão, que mede a dispersão de

tamanhos de cadeias, e que é matematicamente igual ao coeficiente entre o peso molecular médio ponderal e o peso molecular médio em número. (William D. Callister, 2001).

Peso Molecular Médio em Número

O peso molecular médio em número ($\langle M_n \rangle$) é o peso molecular médio estatístico de todas as cadeias de polímeros na amostra, e é dado pela seguinte fórmula:

$$\langle M_n \rangle = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Onde M_i é o peso molecular de uma cadeia e N_i é o número de cadeias na amostra, é uma forma de “contar” as partículas de soluto numa amostra. O $\langle M_n \rangle$ pode ser determinado através de pressão osmótica (Agilent Technologies).

Peso Molecular Médio Ponderal

O peso molecular médio ponderal ($\langle M_w \rangle$) é definido por:

$$\langle M_w \rangle = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

O $\langle M_w \rangle$ tem em consideração o peso molecular de uma cadeia e qual a sua contribuição para o peso molecular médio. Quanto maior for a cadeia, maior é a contribuição da mesma para o $\langle M_w \rangle$. O $\langle M_w \rangle$ é determinado através de métodos que são sensíveis ao tamanho molecular, e não apenas ao número de moléculas. Pode ser determinado através de cromatografia de permeação de gel (GPC) (Agilent Technologies).

2.5. Propriedades Mecânicas dos Materiais Compósitos

A análise das propriedades mecânicas dos materiais compósitos é uma ferramenta fundamental na avaliação do desempenho destes e representa um objectivo primordial deste trabalho.

As propriedades mecânicas definem o comportamento de um material quando sujeito a forças de natureza mecânica, determinando a sua capacidade de transmitir e resistir às forças que lhe são aplicadas até à sua fractura. Os efeitos provocados pelas forças, dependendo do tipo de carregamento solicitado, podem ser divididos em tracção, flexão, torção, compressão e cisalhamento (F. P. Beer, 1989). Os testes de tracção destacam-se de todos os outros, sendo os mais universais e os utilizados neste trabalho em particular. Como resultado dos ensaios de tracção pode obter-se um gráfico tensão *versus* deformação, como se apresenta na Figura 4, a partir do qual se podem retirar diversos parâmetros.

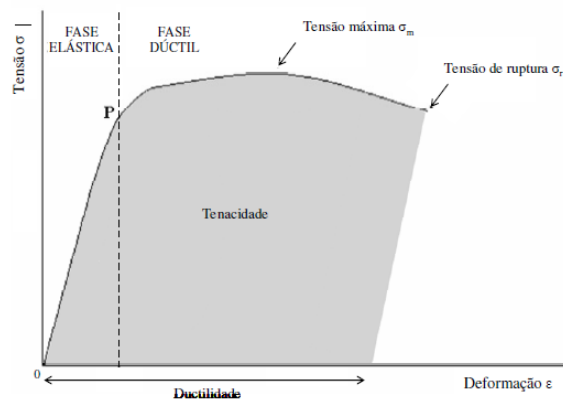


Figura 4 - Gráfico tensão *versus* deformação (F. P. Beer, 1989)

Pode definir-se tensão (σ) como a resistência interna de um material a uma força externa aplicada sobre ele por unidade de área, podendo ser expressa pela equação

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

onde σ corresponde à tensão aplicada (Pa), F à força (N) e A à área da secção transversal inicial (m^2). A deformação ε representa a variação de comprimento do provete e pode ser expressa pela equação

$$\varepsilon = \frac{l_0 - l}{l}$$

onde l_0 (m) e l (m) correspondem ao comprimento inicial e comprimento do provete a cada instante, respectivamente (F. P. Beer, 1989).

O físico inglês Robert Hooke (1635-1703) submeteu alguns materiais a uma acção de carga e verificou existir uma relação linear entre a tensão e a deformação (White, 1999). A Lei de Hooke expressa o comportamento descrito anteriormente através da equação

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

A Lei de Hooke traduz uma relação linear entre a tensão aplicada σ e a deformação ε , sendo E o módulo de Young ou, se preferido pelo leitor, módulo de elasticidade, que representa a constante de proporcionalidade na equação. A lei descreve o comportamento mecânico de um material sob baixas tensões, correspondendo à proporção linear da curva tensão *versus* deformação que se apresenta na Figura 4; esta área é denominada por região ou fase elástica. De acordo com Hooke, o declive da curva, representativo do módulo de Young, traduz a capacidade do material absorver energia quando deformado elasticamente e constitui também uma medida de rigidez do material. Quanto maior a tangente ao ângulo com a horizontal, mais rígido é o material.

Analisando os polímeros, na sua generalidade apresentam um módulo de elasticidade baixo (~0.5 GPa), já os metais e as cerâmicas apresentam um módulo de elasticidade relativamente elevado (~1 a 1000 GPa) (F. P. Beer, 1989).

A deformação, na fase elástica (ver Figura 4), aumenta proporcionalmente à tensão até que o limite **P** seja atingido. Abaixo deste limite, se se remover a carga em qualquer ponto, o corpo retorna às suas dimensões originais manifestando um comportamento reversível. Acima do limite **P** a deformação aumenta mais rapidamente com o aumento da tensão aplicada, correspondendo à fase dúctil ou plástica na qual se assiste a uma deformação permanente e irreversível do material e onde a lei de Hooke deixa de ser válida. À capacidade do material absorver energia até à fractura chama-se tenacidade e corresponde à área sob a curva tensão *versus* deformação (Figura 4) até ao ponto de ruptura.

Chama-se ductilidade ao alongamento de um material resultante da sua deformação plástica e pode ser calculada pelo alongamento percentual na fractura

$$\text{Ductilidade} = \varepsilon_{\text{fractura}} \times 100$$

Materiais dúcteis apresentam deformação elástica quando sujeitos a esforços de tracção; sucede a esta deformação a fase plástica até se atingir a ruptura. Este é o comportamento típico dos polímeros e de alguns metais. Materiais frágeis, como as cerâmicas, quando sujeitos a esforços de tracção não apresentam fase plástica, passando da fase elástica para a ruptura (White, 1999). Deve referir-se que, por vezes, a tensão máxima σ_m suportada pelo material pode tomar o mesmo valor que a tensão de ruptura σ_r .

2.6. Temperatura de Transição Vítreas (T_g)

Polímeros amorfos são sólidos vítreos a baixas temperaturas uma vez que o movimento molecular é bastante reduzido e restrito. A temperatura a que o polímero amolece é conhecida como a temperatura de transição vítrea (T_g) (W. Birley, Haworth, & Batchelor, 1991).

As borrachas, quando submetidas a baixas temperaturas sofrem vários tipos de alterações de natureza física, algumas dessas alterações são praticamente instantâneas enquanto outras só se manifestam após uma exposição prolongada a essas temperaturas. Contudo, este tipo de alterações são de natureza reversível, pelo que a borracha retoma as suas propriedades originais à temperatura ambiente. Vejamos, a título de exemplo, o comportamento da borracha quando submetida a temperaturas progressivamente negativas (de +25°C até -60°C). Quando a temperatura começa a baixar, a borracha vai perdendo as suas características elásticas, sendo cada vez mais difícil de esticar e dobrar. Esta fase corresponde à Zona A do gráfico apresentado na Figura 5 e, no limite, corresponde a uma temperatura de -28°C. Esta fase corresponde à aquisição de uma rigidez simples.

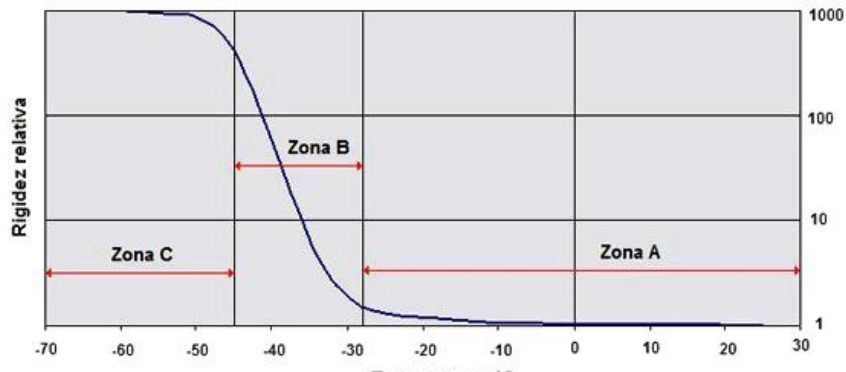


Figura 5 - Temperatura de Transição Vítrea (J.L.Caetano)

A partir deste ponto, a rigidez começa a aumentar rapidamente e em menos de 20°C (-28°C e -45°C) a rigidez aumenta exponencialmente, esta fase corresponde à Zona B do gráfico da Figura 5. Num ponto intermédio da Zona B, geralmente no ponto de viragem da curva, a borracha torna-se quebradiça e parte como o vidro, à temperatura registada neste ponto chama-se temperatura de transição vítrea (T_g). A partir do início da Zona C até aos -60°C a rigidez continua a aumentar, mas a uma menor velocidade e o efeito provocado na borracha já não é sensível, tal o estado de fragilidade que ela atingiu (J.L.Caetano).

A mobilidade molecular de um polímero depende da energia térmica disponível, então a T_g varia de acordo com os constituintes químicos e a estrutura da cadeia polimérica. Uma característica importante nos polímeros é o ritmo a que o volume específico aumenta com a temperatura. Este efeito surge devido ao início da cadeia de mobilidade melhorada e propicia uma boa forma de medir a T_g , utilizando técnicas dilatométricas. Outras técnicas que podem ser utilizadas para caracterizar a T_g são baseadas nas propriedades físicas que mudam de forma bastante explícita na fase de transição, isto inclui análises térmicas (conteúdo de calor), análises termomecânicas (expansão térmica), métodos ópticos (índice refractivo) e propriedades eléctricas (permissividade) (W.Birley, Haworth, & Batchelor, 1991).

2.7. Temperatura de Fusão (T_m)

Se, por algum motivo, as cadeias poliméricas possuírem regularidade química e geométrica suficientes, pequenas regiões de ordem local desenvolvem-se com o arrefecimento. Estas zonas chamam-se cristalitos (pequenos cristais) e a sua existência pode ser demonstrada comumente por difracção de raios-X e inferida pelo comportamento entalpia *versus* temperatura. Ao contrário de materiais com peso molecular baixo, o processo de cristalização nunca fica completo, visto que os entrelaçamentos das cadeias impedem o crescimento dos cristalitos, portanto, o termo semi-cristalino é muitas vezes aplicado a estes polímeros. Uma cadeia pode ter vários domínios cristalinos em diferentes partes do seu comprimento (W.Birley, Haworth, & Batchelor, 1991). A temperatura de fusão cristalina (T_m) é aquela em que as regiões cristalinas se desagregam e fundem.

2.8. Análise SEM (Scanning Electron Microscope)

Na década de 50 deu-se um grande impulso na caracterização de materiais com recurso à Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), tendo-se comercializado o primeiro SEM em 1965 (Cambridge). No ano de 1982 foi instalado o primeiro Microscópio Electrónico de Varrimento em Portugal, no então Centro de Metalurgia e Ciência de Materiais da Universidade do Porto (Sá, 2005).

O SEM é um instrumento poderoso utilizado no apoio à investigação científica, bem como no desenvolvimento e controlo da qualidade de materiais. Esta é uma técnica de caracterização microestrutural de amostras (metais, cerâmicos, compósitos, revestimentos). A utilização do SEM na área dos filmes finos permite determinar a espessura, analisar a microestrutura, identificar defeitos e impurezas, realizar estudos de adesão, corrosão e fractura. O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de electrões num ponto da superfície da amostra-alvo, e a subsequente recolha dos sinais electrónicos emitidos pelo material-alvo. Os exemplares são percorridos sequencialmente por um feixe de electrões acelerado por uma tensão que varia entre 0 e 40KV (Figura 6), finamente focado através de um sistema de lentes electromagnéticas. Da interacção do feixe electrónico com a amostra resulta a emissão de diversos tipos de radiação e electrões, entre os quais os electrões secundários (ES) utilizados na formulação da imagem da amostra (com energias inferiores a 50eV). Os electrões secundários são electrões da amostra que sofrem excitação e se “escapam” da superfície. Os electrões retrodifundidos (ER) permitem a distinção, na amostra em análise, de regiões de átomos leves e pesados (College).

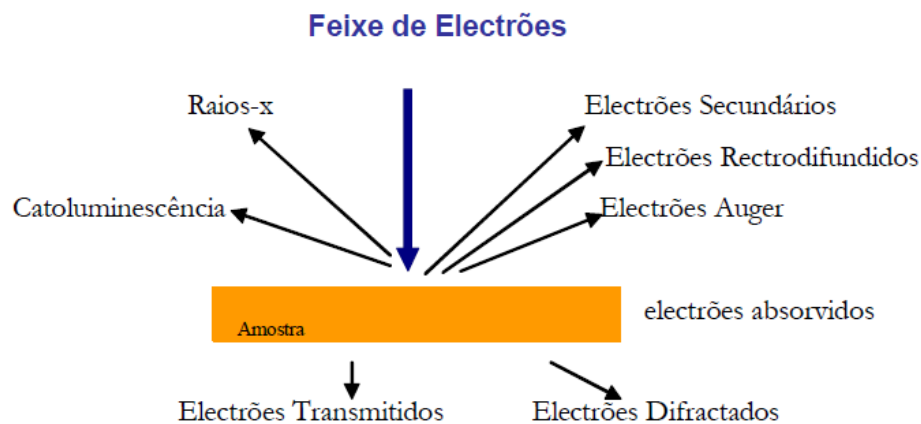


Figura 6 - Tipos de radiação emitida por uma amostra submetida a um feixe de electrões (Sá, 2005)

Os electrões secundários têm origem nos processos de interacção não elástica dos electrões primários e retrodifundidos com os electrões de maior energia de ligação. A profundidade dos electrões não ultrapassa algumas dezenas de nanómetros. A observação de imagens obtidas através da detecção de ES tem forte contraste topográfico, sendo o contraste uma consequência da emissão dos electrões retro - difundidos, cuja intensidade é crescente com o número atómico. O facto de os ES provirem de um volume de interacção pequeno torna possível a obtenção de excelentes imagens, possibilitando a observação do contraste topográfico. Os electrões retrodifundidos identificam os electrões da superfície da amostra com energia elevada. A emissão de ER resulta de interacção elástica ou de perdas de energia. A utilização dos electrões retrodifundidos permite a observação clara da rugosidade das amostras em estudo, devido ao efeito de sombra. Os ER não são afectados por efeitos locais de má conduti-

vidade dos materiais. Na análise destes electrões é necessário ter especial atenção à localização amostra/detector, pois deste posicionamento depende grande parte da qualidade referente ao contraste topográfico. Devido ao facto de os ER serem provenientes de camadas profundas do material, a resolução das imagens obtidas tem grande dependência do feixe incidente e do número atómico médio local do material. A resolução lateral desta técnica tem um valor mínimo que está relacionado com o diâmetro da sonda electrónica, no entanto o seu valor é determinado pela extensão do volume de interacção do feixe electrónico primário – condicionado pela energia e o número atómico da amostra. As amostras para poderem ser caracterizadas por microscopia electrónica têm de satisfazer as seguintes condições:

- apresentar boa condutividade eléctrica superficial, a não existência de condutividade superficial leva à necessidade de metalização, através da aplicação de um revestimento ultra-fino, de Au ou C;
- suportar o vácuo, a técnica SEM utiliza um feixe de electrões (em vez da luz – utilizada na microscopia óptica), o que torna necessário a utilização de vácuo;
- estabilidade física e química, nas condições de observação / interacção com o feixe electromagnético (Sá, 2005).

A análise simultânea dos sinais recolhidos pelos detectores permite caracterizar cada ponto da amostra em termos de:

- topografia (ES e ER);
- número atómico (ER);
- propriedades cristalinas (ER);
- composição química elementar (ER);
- campos magnéticos (ER);
- orientação cristalina local da amostra (ER).

2.9. Modelos de cálculo do módulo de Young para materiais compósitos

Podem definir-se as propriedades mecânicas de materiais compósitos através de considerações energéticas. Pela minimização de uma função representativa da energia de deformação podemos definir um enquadramento (limites superior e inferior) para as constantes elásticas do material, como por exemplo os módulos de compressibilidade (K), o módulo de Young (E), o de corte (G) ou ainda o de Poisson (ν).

A forma mais simples de encontrar os limites é considerando situações de tensão constante (Figura 7) ou deformação constante (Figura 8), conduzindo às expressões de Reuss (tensão constante) para o limite inferior e Voigt (deformação constante) para o limite superior do módulo de Young. As tiras negras representam a disposição de fibras de reforço e as brancas a da matriz no material compósito.

Em tensão constante, em que o carregamento é aplicado na direcção transversal ao alinhamento das fibras de reforço, o material compósito não suportará um valor tão elevado de carregamento (limite inferior) como no caso de deformação constante, onde o carregamento é aplicado na direcção longitudinal ao alinhamento das fibras de reforço (limite superior).

Quando se pretende calcular o limite superior as fibras de reforço estão melhor distribuídas para suportar uma tensão mais elevada e vão alongar o mesmo valor que a matriz, logo, conseguirão suportar uma tensão superior à da matriz isoladamente. No cálculo do limite inferior deve esperar-se um valor bastante inferior ao anterior visto ser bastante mais difícil fazer a previsão da rigidez transversal de um material, neste caso, as fibras não estão dispostas na direcção de aplicação da força.

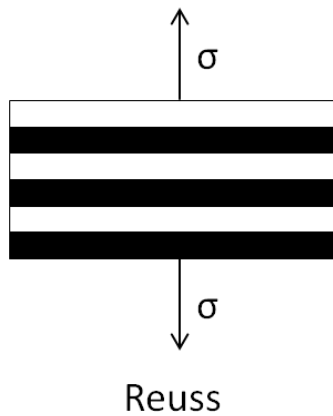


Figura 7 - Representação do modelo de Reuss

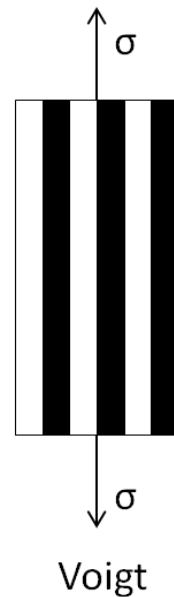


Figura 8 - Representação do modelo de Voigt

As expressões obtidas a partir destes modelos para o módulo do compósito, que se apresentam de seguida, são usualmente conhecidas por “lei das misturas” (Borges, 2003):

Modelo de Voigt ($\epsilon_c = \epsilon_m = \epsilon_p$)

$$E_c = E_p \cdot v_p + E_m \cdot (1 - v_p)$$

Modelo de Reuss ($\sigma_c = \sigma_m = \sigma_p$)

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - v_p}{E_m} + \frac{v_p}{E_p}$$

Os índices “c”, “m” e “p” dizem respeito a compósito, matriz e partícula, respectivamente. “v_p” representa a fracção volúmica de partículas ou, neste trabalho, o pó de cortiça/caroço de azeitona.

Assume-se que os coeficientes de Poisson são iguais nas diferentes fases.

O coeficiente de Poisson do compósito, ν_c , é dado por:

$$\nu_c = \frac{\nu_p \cdot \nu_p \cdot E_m + \nu_m \cdot (1 - \nu_p) \cdot E_p}{E_m \cdot \nu_p + E_p \cdot (1 - \nu_p)}$$

Os limites para o módulo de Young obtidos pelas equações dos modelos de Voigt e Reuss encontram-se francamente espaçados (Figura 9), são frequentemente incapazes de representar os dados experimentais. Este espaçamento significa que a admissão de um estado de isodeformação ou isotensão nas diferentes fases de um sistema compósito não é suficiente para descrever as suas propriedades mecânicas, neste caso, o módulo de Young. Os modelos acima citados fazem depender o comportamento mecânico do compósito das propriedades mecânicas das fases e da fracção volúmica das mesmas, unicamente. O que se passa na realidade é que as propriedades mecânicas de um compósito têm uma forte dependência do arranjo das diferentes fases (Borges, 2003).

2.9.1. Modelo de Hashin e Shtrikman

Utilizando uma aproximação auto-consistente (ver ponto 2.9.7.1), e tendo em conta a contracção, após deformação, das diferentes fases, Hashin e Shtrikman (Hashin & Shtrikman, 1963) determinaram limites mais estreitos para o módulo de Young. Estes autores assumiram que a resposta do compósito seria a de um material isótropo e perfeitamente elástico (Ahmed & Jones, 1990).

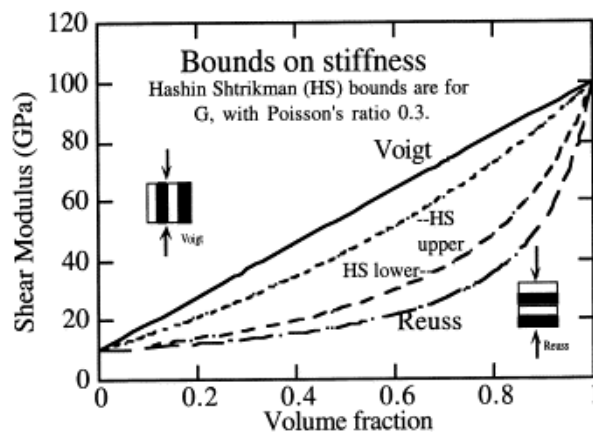


Figura 9 - Limites teóricos para o módulo de Young (Hashin & Shtrikman, 1963)

A separação entre os limites do módulo do compósito (máximo e mínimo) depende do quociente entre os módulos da partícula e da matriz (E_p/E_m). Quando os módulos das duas fases são próximos, o modelo de Hashin Shtrikman prevê que estes limites tenham uma diferença de 10%. Em compósitos de matriz polimérica a razão E_p/E_m atinge valores bastante elevados e os limites estabelecidos pelo modelo distanciam-se consideravelmente (Figura 9), pelo que não servem como estimativa do módulo do compósito (Ahmed & Jones, 1990).

Os limites do modelo de Hashin & Strikman (curvas HS da Figura 9) servem de teste a qualquer modelo teórico, já que qualquer solução que não esteja dentro destes limites deve ser considerada inválida (Ahmed & Jones, 1990).

2.9.2. Modelo de Hirsch

As situações ideais em que as diferentes fases de um material compósito se encontram num estado de isodeformação ou isotensão são altamente improváveis. Para considerar a complexa distribuição das fases e tensões, Hirsh (Hirsch, 1962) considerou diferentes combinações dos modelos de Voigt e Reuss. Este modelo foi muito utilizado na descrição do comportamento mecânico de materiais compósitos.

O modelo de Hirsh (Hirsch, 1962) propõe uma expressão para o módulo do compósito que, na realidade, é a soma das duas equações de Voigt e Reuss.

$$E_c = x(E_p \cdot v_p + E_m \cdot (1 - v_p)) + (1 - x) \cdot \frac{E_m \cdot E_p}{E_p \cdot (1 - v_p) + E_m \cdot v_p}$$

Este modelo recorre a um parâmetro, x , sendo o seu valor e o valor de $1-x$ as proporções relativas de material em conformidade com os modelos de Voigt e Reuss. O parâmetro x funciona como uma medida de adesão partícula - matriz. Quando $x=0$, a equação proposta por Hirsch reduz-se à equação do modelo de Reuss, situação em que não existe adesão partícula – matriz. Quando $x=1$, a equação proposta por Hirsch reduz-se à equação do modelo de Voigt, onde se pressupõe uma adesão partícula – matriz perfeita.

2.9.3. Modelo de Takayanagi

O modelo de Takayanagi et al. (Takayanagi, Uemura, & Minami, 1964) desenvolvido na década de 60-70 baseia-se numa combinação linear ponderada da “lei das misturas” de Reuss e Voigt.

A proposta de Takayanagi et al. supõe que:

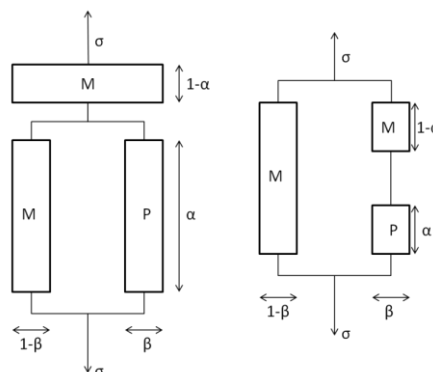


Figura 10 - Associações série-paralelo (esquerda) e paralelo-série (direita)

- uma das fases do material seja considerada contínua (matriz, M) encontrando-se a outra fase nela dispersa (partícula, P);

- a interface matriz-partícula é perfeita, isto é, as interações matriz-partícula são perfeitas;

- uma parte dos esforços só se exerce sobre a matriz enquanto que a outra se exerce nas duas fases, dependendo da lei aplicada.

A Figura 10 apresenta estes tipos de associação propostos por Takayanagi et al., a associação série-paralelo à esquerda e a paralelo-série à direita.

As equações obtidas para o módulo de Young nos dois casos apresentados são:

-Associação série-paralelo:

$$E_c = \left(\frac{\alpha}{(1 - \beta)E_m + \beta E_p} + \frac{(1 - \alpha)}{E_p} \right)^{-1}$$

-Associação paralelo-série:

$$E_c = (1 - \beta). E_m + \beta. \left(\frac{1 - \alpha}{E_m} + \frac{\alpha}{E_p} \right)^{-1}$$

Nos dois casos os parâmetros β e α são ajustáveis, sendo o produto destes igual à fracção volúmica de partículas. O significado físico destes parâmetros não é claro, mas segundo Takayanagi et al., estes encontram-se dependentes do grau de homogeneidade do material. Quer isto dizer que a dispersão das partículas no seio da matriz será tanto mais regular quanto mais próximos forem os valores de β e α (Borges, 2003).

Existe ainda outra proposta feita por Kraus e Rollmann (Kraus & Rollmann, 1971) para um modelo equivalente ao de Takayanagi et al., esta não será abordada no presente trabalho.

2.9.4. Modelo de Counto

O modelo mais simples, para um modelo de duas fases proposto por Counto (Counto, 1965), assume uma ligação perfeita entre as partículas e a matriz. O módulo de Young do composto é dado por:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1 - v_p^{1/2}}{E_m} + \frac{1}{(1 - v_p^{1/2})/v_p^{1/2} E_m + E_p}$$

Este modelo prevê um módulo em concordância com um vasto leque de dados experimentais. Deve notar-se que quando se dá o valor de 0.5 a x na equação apresentada na sub-secção 3.2.2 por Hirsch, esta coincide com os valores da equação do modelo de Counto (Ahmed & Jones, 1990).

2.9.5. Modelo de Chow

Para um modelo repleto de partículas não-esféricas, o tipo e orientação destas pode mudar por completo o comportamento da deformação. Com partículas orientadas o compósito é anisotrópico. Chow (Chow, 1978) incluiu a anisotropia das partículas na forma de um coeficiente p .

O módulo de Young longitudinal para partículas elipsoidais embebidas na matriz com a maior dimensão alinhada com a direcção da tensão aplicada é:

$$E_c = E_m \left(1 + \frac{(K_p/K_m - 1)A_1 + 2(G_p/G_m - 1)B_1}{2B_1A_3 + A_1B_3} \right)$$

Em que (i=1,3):

$$A_1 = 1 + (G_p/G_m - 1)(1 - \nu_p)\beta_i$$

$$B_1 = 1 + (K_p/K_m - 1)(1 - \nu_p)\alpha_i$$

Onde K e G são a massa e o módulo e α_i e β_i são as funções de coeficiente de aspecto, p , e coeficiente de Poisson da matriz, respectivamente.

Os parâmetros α e β são dados por:

$$\alpha_1 = \frac{4\pi Q}{3} - 2(2\pi - I)R$$

$$\alpha_3 = \frac{4\pi Q}{3} - 4(I - \pi)R$$

$$\beta_1 = \left(\frac{4\pi}{3} - \frac{(4\pi - 3I)}{1 - p^2} \right) Q - 4(I - 2\pi)R$$

Em que p é o coeficiente axial (c/a)

$$\beta_2 = \left(\frac{4\pi}{3} - \frac{(4\pi - 3I)p^2}{1 - p^2} \right) Q + (4\pi - I)R$$

Onde

$$Q = \frac{3}{8\pi} \left(\frac{1}{1 - \nu_m} \right) \quad e \quad R = \frac{1}{8\pi} \left(\frac{1 - 2\nu_m}{1 - \nu_m} \right)$$

ν_m é o coeficiente de Poisson da matriz. Para $p < 1$

$$I = \frac{2\pi p}{(1 - p^2)^{3/2}} [\cos^{-1} p - p(1 - p^2)^{1/2}]$$

Para $p > 1$

$$I = \frac{2\pi p}{(p^2 - 1)^{3/2}} [p(p^2 - 1)^{1/2} - \cosh^{-1} p]$$

Quando $p = 1$

$$I = 4\pi/3$$

(Ahmed & Jones, 1990)

2.9.6. Modelo de Paul

O modelo de Paul assume que os estados de tensão/deformação macroscópica (Paul, 1960) impostos numa partícula por uma força externa, podem ser reproduzidos num único volume que consiste numa única partícula embebida num cubo de matriz (Figura 11). Assume-se também que a adesão é mantida na interface partícula/matriz, quando a unidade cúbica de matriz é traccionada por uma força externa numa dada direcção. Para uma partícula embebida num cubo de matriz, a expressão do módulo de Young é:

$$E_c = E_m \left(\frac{1 + (m - 1)v_p^{2/3}}{1 + (m - 1)(v_p^{2/3} - \nu_p)} \right)$$

Onde ν_p é a fracção volúmica de partículas no compósito e $m = E_p/E_m$ (Botas, Velinho, & Silva, 2010).

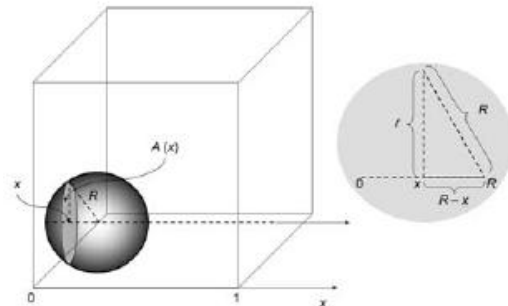


Figura 11 - Cubo de matriz contendo uma partícula de raio R (Botas, Velinho, & Silva, 2010)

Utilizando o mesmo modelo de deslocamento uniforme para uma unidade cúbica de matriz traccionada numa dada direcção, Ishai and Cohen (Ishai & Cohen, 1967) obtiveram a expressão:

$$E_c = E_m \left(1 + \frac{v_p}{m/(m-1) - v_p^{1/3}} \right)$$

2.9.7. Modelo de Halpin-Tsai

Na modelação de propriedades mecânicas de materiais compósitos, o modelo mais utilizado em engenharia é o de Halpin-Tsai (Halpin & Kardos, 1976) (frequentemente chamado de “equações de Halpin-Tsai”). Este modelo é um pouco limitado no seu rigor, tendo a sua grande vantagem associada às equações simples e universais para o cálculo das constantes elásticas do material.

As equações de Halpin-Tsai foram originalmente formuladas para compósitos de fibras contínuas alinhadas, a partir dos modelos auto-consistentes que se descrevem na secção 2.9.7.1.

As equações são as que se apresentam de seguida:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \cdot B \cdot v_p}{1 - B \cdot v_p}$$

e,

$$B = \frac{\frac{E_p}{E_m} - 1}{\frac{E_p}{E_m} + \xi}$$

O parâmetro ξ é função da geometria do reforço e da direcção da aplicação da carga e é calculado com recurso à expressão:

$$\xi = 2 \times \frac{l}{d}$$

Em que “ l/d ” é função do factor de forma do reforço

2.9.7.1 Modelos auto-consistentes

O desenvolvimento de métodos auto-consistentes para modelação das propriedades de materiais foi desenvolvido por diferentes autores, Hill (Hill, 1965), Budianski (Budianski, 1965), Laws e McLaughlin (Laws & McLaughlin, 1979), Chow et al. (Chou, Nomura, & Taya, 1980).

Este método assume que uma inclusão, por exemplo, uma partícula, se encontra envolvida num meio infinito com as mesmas propriedades do compósito. Usando as relações estabelecidas por Eshelby (Eshelby, 1957) entre a deformação uniforme no infinito e a deformação junto à inclusão, e assumindo que a deformação junto a essa inclusão pode ser considerada como semelhante a todas as outras (extensível a estas, portanto), relações auto-consistentes entre os módulos são obtidas (Borges, 2003).

3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E FILMES COMPOSTOS

Neste capítulo apresenta-se a preparação e a caracterização dos materiais e filmes compostos estudados.

3.1. Materiais

Os filmes foram obtidos a partir da mistura de um polietileno de baixa densidade (PEBD) com um MFI¹ = 0,686g/10min, gentilmente cedido pela REPSOL (Sines) e de materiais de reforço, nomeadamente, pó de cortiça e pó de caroço de azeitona.

O processo de trituração do caroço de azeitona foi realizado com o auxílio de um moinho de maxilas (Figura 12); as partículas retiradas situavam-se entre os 100 µm e os 1000 µm de diâmetro, tendo sido de seguida peneiradas. Neste trabalho foram preparados filmes com partículas de dimensão variável, no entanto, para partículas entre 700 µm e 1000 µm, não se continuou o estudo por falta de qualidade das amostras que não se misturavam com o polímero e fracturavam ainda no processo de extrusão. Assim sendo, os resultados apresentados dizem respeito a filmes com partículas de dimensão inferiores a 200 µm.



Figura 12 – Moinho de Maxilas

¹ MFI (Melt Flow Index) - A medição do Índice de Fluidez (MFI) dá informação sobre a facilidade com que flui um dado polímero. Define-se como a massa de polímero, em gramas, que passa durante 10 minutos através de uma fieira com um diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada uma pressão pré-definida, a uma dada temperatura. Trata-se de um método normalizado, e as normas correspondentes são: ASTM D1238 (Americana) e ISO 1133 (Europeia).

3.1.1. Cortiça

A cortiça é um produto natural extraído da casca do sobreiro. Em Portugal, país líder na produção mundial de cortiça com 32,4% da cota, o sobreiro abunda a sul do Tejo e em núcleos dispersos no restante território nacional, correspondendo a 23% da floresta nacional (Cortiça).

A cortiça é um material natural utilizado pelo homem há mais de 5000 anos. Cerca de 3000 anos a.C. a cortiça era utilizada em apetrechos de pesca, para vedar vasilhame e outras aplicações essencialmente de natureza doméstica.

O estudo das características técnicas da cortiça permitiu a sua utilização em diversos domínios, para além daquele que é mais conhecido a rolha de cortiça para garrafas de vinho. A cortiça é um material que combina a baixa massa volúmica com uma excelente resiliência e elasticidade e quase total impermeabilidade. Tem uma aplicação vasta na construção civil pelas propriedades térmicas e acústicas que apresenta, através do desenvolvimento de aglomerados que têm um enorme número de aplicações tais como revestimento acústico (J.L.Caetano). É também utilizada na indústria do calçado.

Com este trabalho pretende aproveitar-se o resíduo desta indústria pelas inúmeras vantagens acima citadas entre outras, tais como, a sua utilização em materiais compósitos de matriz polimérica.

O pó de cortiça foi gentilmente cedido pela Indústria Corticeira de Lourosa, estando já nas condições e medidas ideais para ser utilizado neste trabalho, apresentando dimensão inferior a 200 µm (Figura 13).

3.1.2. Carço de Azeitona

A azeitona é um produto natural extraído da oliveira; desta podemos obter o azeite. Existem algumas formas de aproveitar o carço de azeitona; umas das formas é a sua utilização como biomassa para produção de energia. Existem já algumas empresas que criam *pellets*, para utilização em caldeiras de aquecimento, com os caroços. No entanto, trata-se de uma utilização pouco valorizada em termos técnicos e económicos.

Pretende-se neste trabalho encontrar outras formas de utilização deste resíduo da indústria agrícola, sendo a forma pretendida a mesma apresentada na sub-secção 3.1.1., a sua utilização em materiais compósitos de matriz polimérica.

O granulado de carço de azeitona foi gentilmente cedido pelo Arquitecto Jorge Cancela à Professora Paulina Faria, tendo-se procedido à sua moagem para ser utilizado neste trabalho, apresentando dimensão inferior a 200 µm (Figura 15).

3.1.3. Análise SEM do Pó de Cortiça

A cortiça é um tecido constituído por membranas celulares, cujo conteúdo desapareceu durante o crescimento e que têm um posterior processo de suberificação. Não é só a estrutura do tecido que confere à cortiça as suas características, uma vez que muitas das suas propriedades se devem à natureza das membranas celulares. A comunicação entre as células é assegurada por microcanais que atravessam a parede celular e são designadas por plasmodesmos (Cortiça). A cortiça é constituída por células dis-

postas de modo compacto, semelhantes a favos de mel (Figura 14), sem espaços livres e de forma regular. O volume das paredes das células é cerca de 10% - 15% do volume total.

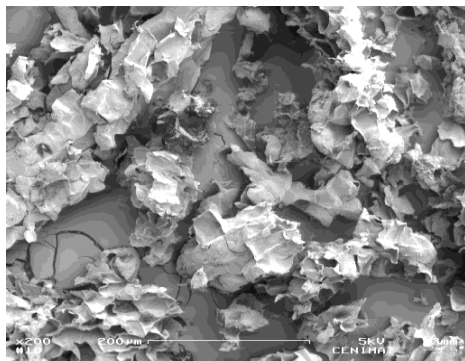


Figura 13 - SEM Pó de Cortiça (ampliação 200X)

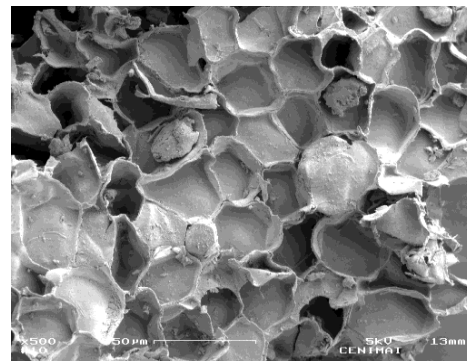


Figura 14 - SEM Pó de Cortiça (ampliação 500X)

3.1.4. Análise SEM do Carço de Azeitona

O caroço de azeitona apresenta-se disposto de forma compacta, sem espaços livres e de forma pouco regular (Figura 15). As partículas analisadas foram ampliadas 200X (Figura 16), onde se podem ver os pedaços moídos do caroço individualmente, com dimensão inferior a 200 μm.

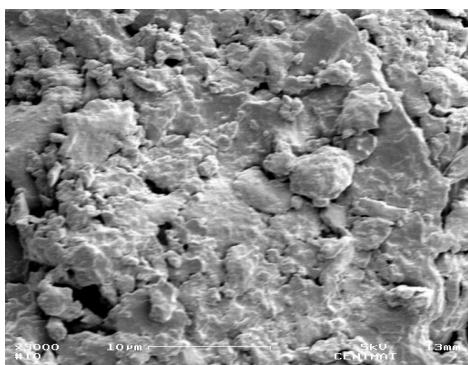


Figura 15 - SEM Carço de Azeitona (ampliação 500X)

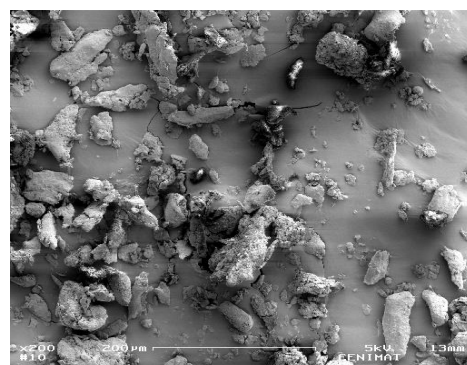


Figura 16 - SEM Carço de Azeitona (ampliação 200X)

3.2. Extrusão

A facilidade com que se moldam materiais compósitos de matriz polimérica a temperaturas relativamente baixas representa uma enorme vantagem no seu custo. As características do processamento moderno apresentadas abaixo também contribuíram para as vantagens económicas associadas à transformação de produtos à base de plástico (W.Birley, Haworth, & Batchelor, 1991):

- A capacidade de moldar ou criar formas complexas numa só forma;
- A facilidade de incorporação de uma vasta gama de constituintes que permitem alterar propriedades específicas (exemplo: coloração por pigmentação; reforço com fibras/partículas);

- A excelente qualidade de acabamento, fazendo com que as fases auxiliares de fabricação se tornem desnecessárias;
- A aplicação de processos de controlo baseados em computadores e associados a mecanismos automáticos.

Chama-se Extrusão ao processo de transformação de um material, quase sempre termoplástico, num perfil contínuo, de secção transversal específica, geralmente constante e que pode tomar várias formas, tais como filmes, tubos, placas, etc. Neste trabalho foi utilizada uma extrusora Brabender Plasti-Corder e um tapete rolante Brabender para a produção dos filmes necessários à realização do estudo.

3.2.1. Extrusora

A Extrusora é constituída por um cilindro aquecido, ao qual se chama “corpo”, dentro do qual se move um parafuso por acção de uma força motriz. O parafuso é chamado de “sem-fim” ou “fuso” e tem como função o transporte da matéria assim como a malaxação da mesma contra as paredes do cilindro. Na extremidade do parafuso é colocada a cabeça da extrusora por onde se escoa a matéria fundida até à fieira, que dá a forma final à matéria (Cidade, 1995).

Apresenta-se de seguida (Figura 17), em maior pormenor, a constituição e função dos diferentes componentes da extrusora utilizada:

Motor – eléctrico de velocidade variável, permite o controlo preciso da velocidade do parafuso em função da secção do corpo e da natureza da matéria a transformar.

Alimentação – a alimentação da extrusora é feita através de uma tremonha, toda a matéria que é colocada na tremonha deve ser absorvida pelo parafuso pelo que deve ser escolhida uma velocidade de débito de alimentação de entrada igual à de saída.

Corpo – composto por um tubo de aço revestido interiormente. O revestimento interior é de aço nitrado, aço inoxidável ou de ligas especiais (não foi apurado o tipo de revestimento visto não ser necessário ao desenvolvimento deste trabalho). O interior do tubo deve ser polido para evitar a colagem da matéria plástica.

Cabeça-Fieira – cabeça direita, deixa sair o extrudido no prolongamento do parafuso.

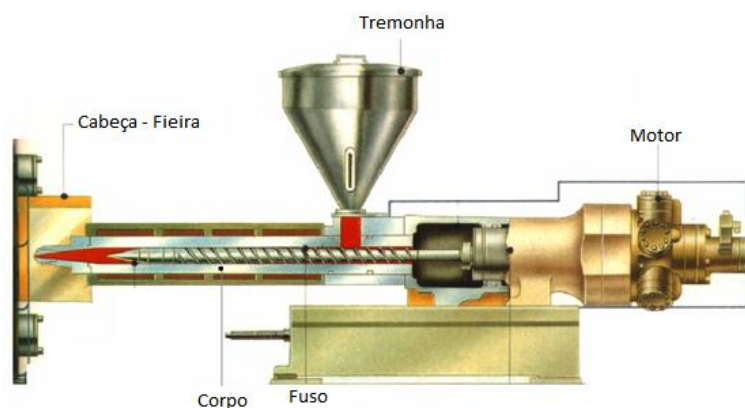


Figura 17 – Ilustração de Extrusora mono-fuso (Naturplas)



Figura 18 - Extrusora e Tapete utilizados no trabalho

3.2.2. Processo de Extrusão

O termo “processo de extrusão” pode representar qualquer operação de fabrico em que um fluido é bombeado através de um orifício para produzir um artigo de secção constante.

A alimentação da extrusora foi feita com o auxílio de uma tremonha; nesta foram introduzidos em simultâneo o polímero e o resíduo estudado em diferentes percentagens (num total de 50g), tendo-se utilizado duas temperaturas diferentes de processamento, como se pode ver no Quadro 1. O pó de cortiça só foi processado a 180°C, mas não a 200°C, porque queimava quando extrudido; os provetes saíam negros e com cheiro a queimado da extrusora.

Quadro 1 - Percentagem de Resíduo, Polímero e Temperatura

Resíduo	% de Resíduo	% de Polímero	T (°C)
Pó de Cortiça	5	95	180
Pó de Cortiça	10	90	180
Pó de Carço de Azeitona	10	90	180
Pó de Carço de Azeitona	15	85	180
Pó de Carço de Azeitona	20	80	180
Pó de Carço de Azeitona	10	90	200
Pó de Carço de Azeitona	15	85	200
Pó de Carço de Azeitona	20	80	200
PEBD	0	100	180
PEBD	0	100	200

A mistura do polímero e do resíduo não foi ideal; pode garantir-se a utilização total do polímero mas não a do resíduo. Devido às dimensões do pó de azeitona e do pó de cortiça, estes não foram totalmen-

te absorvidos pela extrusora; na zona da mistura o pó saía pela abertura de ligação entre a tremonha e o corpo da extrusora, tendo sido consideradas margens de erro de 10 a 15% na percentagem de resíduo introduzido. O volume do pó de cortiça ($\rho_{\text{Pó de Cortiça}} = 157 \text{ kg/m}^3$) era muito elevado para que se pudessem fazer provetes com percentagens mais elevadas de resíduo; foi essa a causa para a análise com 5 e 10% e não com 10, 15 e 20% como nos provetes com pó de caroço de azeitona ($\rho_{\text{Caroço de Azeitona}} = 979 \text{ kg/m}^3$).

A fieira dá a forma ao material extrudido, no presente trabalho foram feitos filmes com aproximadamente 10cm de largura e espessura variável, sendo a abertura da fenda da fieira de 1.85mm. Foi utilizada uma velocidade de rotação do parafuso de 80 rotações por minuto.

No final da extrusora foi colocado um tapete rolante para transportar o material extrudido. Devido à velocidade mínima do tapete verificou-se algum estiramento dos filmes, mas este parâmetro não foi objecto de estudo, admitindo-se que o estiramento foi igual para todos os filmes. Este tapete é constituído por um motor eléctrico de velocidade regulável e um cilindro com 4kg que garante a aderência tapete/material; o cilindro pode ainda ser arrefecido com ar comprimido. A velocidade do tapete foi ajustada para que fosse próxima da velocidade de extrusão, aproximadamente 0.4166cm/s.

O objectivo do controlo da velocidade está relacionado com a dimensão do filme que sai da extrusora. Se não se utilizasse tapete o material sairia da cabeça da fieira e solidificaria sob a acção da gravidade. Esta acção não é suficiente para que o material solidifique nas condições desejadas e na realidade o material comporta-se como se estivesse a ser comprimido, ganhando mesmo algum volume com o arrefecimento. Se o material sair a uma velocidade superior à do tapete ganhará volume quando encontrar o tapete pois ainda não solidificou e ficará comprimido; por outro lado, se a velocidade do tapete for muito superior à da saída do material este será demasiadamente estirado, diminuindo muito a espessura do material em relação à dimensão de saída da extrusora. Como já referido, a abertura da fenda da fieira foi controlada e fixa a 1.85mm e o ajuste da velocidade foi considerado para que a espessura dos filmes solidificados fosse aproximadamente a mesma que a abertura da fenda.

Os filmes produzidos apresentaram dispersão uniforme das partículas pela matriz, como se pode ver pela Figura 19 (exemplo de filme compósito com 15% de pó de caroço de azeitona extrudido a 200°C). Os filmes foram extrudidos a temperaturas de 180°C e 200°C arrefecendo ao longo do tapete rolante.



Figura 19 - Filme Compósito - 15% Pó de Azeitona - 200°C

4. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS MATERIAIS COMPÓSITOS

Neste capítulo é analisado o comportamento mecânico, em tracção, dos filmes apresentados no capítulo 2.

A adição de partículas rígidas a polímeros (ou outras matrizes) pode produzir vários efeitos benéficos, tais como o aumento de rigidez, a diminuição do coeficiente de expansão térmica e uma melhoria na resistência à deformação e resistência à fractura. As propriedades mecânicas de um material compósito resultam de uma sinergia entre as propriedades da matriz e do reforço, em particular, da interface entre estes. Uma boa adesão matriz-reforço é essencial para garantir que se dá uma eficiente transferência de carga da matriz para o reforço.

4.1. Equipamento de Tracção

O equipamento de tracção utilizado foi a máquina de tracção Hounsfield H5K – W. Este equipamento permite ensaiar à tracção filmes até 5kN (500kg) de força registando os valores dos ensaios. Os valores são de seguida impressos em gráficos onde se podem escolher os eixos e a escala a apresentar entre outras definições, como por exemplo, os títulos. Na Figura 20 apresenta-se um Dinamómetro Hounsfield H20K – W, este é fisicamente igual ao modelo utilizado no trabalho com a diferença do limite máximo do ensaio, podendo este realizar ensaios até 20kN (2000kg) de força.



Figura 20 - Dinamómetro Hounsfield H20K – W (Brustio)

4.2. Ensaios de Tracção

Como descrito na secção 3.1, os ensaios de tracção foram realizados com uma máquina de tracção Hounsfield H5K – W, à temperatura ambiente.



Figura 21 - Filme compósito com mistura de 20% de caroço de azeitona extrudido a 200°C

Este tipo de ensaio garante que as deformações promovidas no material são praticamente uniformemente distribuídas em todo o seu corpo; esta garantia é dada pelo menos até ser atingida a carga máxima próxima do final do ensaio em que se dá a ruptura do provete. A possibilidade de utilizar uma velocidade bastante reduzida durante o ensaio permite medir satisfatoriamente a resistência do material. A diminuição da secção transversal do provete ao longo do ensaio deve ser notada a olho nu e a ruptura dá-se habitualmente a meio do provete ensaiado, onde a secção ficou mais estreita salvo casos em que o material tenha defeitos internos e a ruptura seja promovida fora dessa região.

Os filmes foram divididos em provetes de 2 a 3cm de largura, por 9 a 10 cm de comprimento e tracionados na direcção perpendicular à de saída da extrusora. Como se pode ver pela Figura 21, no início de cada filme houve uma grande concentração de polímero e resíduo; este fenómeno deve-se ao não estiramento deste material que, por ser o primeiro a sair da extrusora, ainda não tinha chegado ao tapete. Daí para a frente o material apresenta uma distribuição uniforme; foi dessa zona que se retiraram as amostras para se realizarem os ensaios de tracção. Das curvas de tracção obtidas retiraram-se o módulo de Young (E), a tensão máxima ($\sigma_{máx}$), a tensão de ruptura (σ_{rup}) e a extensão a que se dava a fractura do provete (ϵ_{rup}).

Como apresentado no Quadro 1, foram extrudidos 8 compósitos que diferem na percentagem de resíduo e na temperatura de extrusão. As duas amostras de polímero extrudidas sem adição de resíduo servem para comparação nos ensaios de tracção.

Foram ensaiados provetes de cada material, tendo-se calculado os valores médios, e desvios padrão, da tensão de ruptura (σ_{rup}), do módulo de Young (E) e da deformação na ruptura (ϵ_{rup}). O estudo poderia ser mais exacto com o aumento do número de provetes, no entanto, pela reduzida quantidade de resíduo disponível para a realização deste trabalho, foram seleccionados os 5/6 melhores provetes provenientes da extrusão.

Foi realizado um estudo semelhante ao que se elaborou neste trabalho para compósitos de pó de cortiça e polietileno de alta densidade na Universidade do Minho (Fernandes, Correlo, Chagas, Mano, & Reis, 2010), este estudo revela um decréscimo de aproximadamente 50% no módulo de Young quando se adiciona pó de cortiça ao PEBD. O mesmo se verifica no presente trabalho, utilizando PEBD para os compósitos de pó de cortiça e pó de caroço de azeitona, o decréscimo verificado situa-se entre os 57 e 75%.

Não sendo do âmbito do presente trabalho, o estudo realizado na Universidade do Minho revela que a utilização de uma pequena percentagem (cerca de 2%) de um agente compatibilizante (102-1 K1 MDEX) à base de anidrido maleico se traduz num aumento significativo das propriedades mecânicas dos compósitos, e isto porque a função destes agentes é melhorar a adesão entre a matriz e o reforço.

Em anexo apresentam-se tabelas com os vários provetes ensaiados divididas em percentagem de resíduo misturado e respectiva temperatura de extrusão. Um resumo dos dados referidos é apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Resumo dos ensaios

	% de Resíduo	E(MPa)		$\sigma_{máx}$ (MPa)		σ_{rup} (MPa)		ϵ_{rup}		T (°C)
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	
Pó de Cortiça	5	23,21	3,92	4,06	0,96	4,00	0,98	0,08	0,03	180
Pó de Cortiça	10	26,09	1,57	4,49	0,70	4,39	0,68	0,08	0,03	180
Pó de Caroço de Azeitona	10	20,39	1,66	3,48	0,43	3,37	0,43	0,11	0,03	180
Pó de Caroço de Azeitona	15	21,73	2,09	3,08	0,45	2,97	0,44	0,09	0,01	180
Pó de Caroço de Azeitona	20	21,77	3,30	2,74	0,45	2,62	0,45	0,09	0,01	180
Pó de Caroço de Azeitona	10	26,75	3,01	3,80	0,23	3,67	0,21	0,08	0,01	200
Pó de Caroço de Azeitona	15	27,51	3,57	3,24	0,39	3,36	0,40	0,08	0,00	200
Pó de Caroço de Azeitona	20	27,81	4,53	2,63	0,32	2,46	0,38	0,05	0,00	200
Polímero 180°C	0	62,12	16,13	8,75	0,93	8,50	0,93	0,10	0,04	180
Polímero 200°C	0	109,93	69,30	8,01	0,61	7,77	0,61	0,06	0,02	200

Pode concluir-se, pela análise do Quadro 2, que o módulo de Young aumentou com o aumento da percentagem de pó de cortiça e de pó de caroço de azeitona, independentemente da temperatura de extrusão, embora o aumento não tenha sido linear e se tenha verificado uma diminuição em relação ao PEBD sem resíduo. No caso do pó de caroço de azeitona o aumento do módulo de Young é mais acentuado na passagem de 10% de resíduo para 15%, sendo o aumento do módulo em causa residual para o aumento correspondente a 20% de resíduo. O pó de cortiça apresenta um aumento de aproximadamente 3MPa na transição de 5% para 10% de resíduo misturado com o PEBD, sendo este o registo mais elevado dos ensaios realizados.

O aumento da temperatura de 180 para 200°C no processamento dos provetes de pó de caroço de azeitona mostra que o módulo de Young aumenta 31.19% para os provetes com 10% de resíduo, 26.59% para os provetes com 15% de resíduo e 27.74% para os provetes com 20% de resíduo. Estes valores representam condições mais favoráveis para a extrusão; um acréscimo de 20°C traduz-se num aumento de 25 a 30% do módulo de Young.

A tensão de ruptura (calculada com a área da secção transversal medida no final do ensaio e que era igual à inicial, para os compósitos) diminuiu nos compósitos de PEBD com o aumento da percentagem de pó de caroço de azeitona, indicando ausência de deformação plástica, o que pode dever-se à forma

das partículas e à sua rigidez; o pó de caroço de azeitona é composto por partículas de forma irregular com arestas que poderão, localmente, concentrar tensões demasiado elevadas no polímero e provocar uma ruptura precoce. A forma das partículas de pó de cortiça é regular e a sua rigidez bastante inferior à das partículas de pó de caroço de azeitona, não se verificando a diminuição da tensão de ruptura com o aumento da percentagem de pó de cortiça mas sim um aumento desta. O PEBD sem resíduo apresentou variação da área da secção transversal, existindo claramente deformação plástica. O estudo realizado na Universidade do Minho mostra o mesmo decréscimo que se verificou no módulo de Young, para a tensão de ruptura, resultando esta 50/60% inferior à tensão de ruptura do PEAD (Fernandes, Correlo, Chagas, Mano, & Reis, 2010). Verificou-se o mesmo no presente estudo, independentemente da percentagem de resíduo adicionada ou temperatura de extrusão. As diferenças na tensão de ruptura situaram-se no intervalo dos 48 a 69%. Nos compósitos com pó de caroço de azeitona o aumento da temperatura não foi factor determinante na variação da tensão de ruptura.

A deformação na ruptura dos provetes foi diminuindo com o aumento de pó de caroço de azeitona, o que se verificou tanto para a temperatura de extrusão de 180°C como para a de 200°C. A descida foi registada na passagem de 10 para 15% de resíduo, não existindo variação na deformação na passagem de 15 para 20% de percentagem de resíduo para a temperatura de 180°C. Não se verificou o mesmo para a temperatura de 200°C em que se registou a variação na deformação quando se fez a transição de 15 para 20% de resíduo. Este facto pode, tal como para a tensão de ruptura, estar relacionado com a forma das partículas e com a percentagem de entrada do resíduo na tremonha. Para o compósito de PEBD com pó de cortiça não se registou variação na deformação na ruptura. O estudo realizado na Universidade do Minho mostra que a introdução de pó de cortiça representou uma variação de 0.5 a 1% entre os valores de deformação do material compósito e o PEBD isoladamente. No presente trabalho os valores foram mais elevados, estando situados no intervalo de 18 a 19% entre o material compósito e o PEBD.

4.2.1. Análise dos módulos de Young pelos modelos de Counto e Paul

Os modelos que melhor se adequam, em princípio, ao trabalho desenvolvido, por se estar a falar de compósitos com partículas, são os de Counto (Counto, 1965) e Paul (Paul, 1960). Apresentam-se os valores obtidos para estes modelos no Quadro 3.

Para os cálculos efectuados foram utilizados os seguintes valores:

- $E_{\text{PEBD } 180^{\circ}\text{C}} = 62.12 \text{ MPa}$
- $E_{\text{PEBD } 200^{\circ}\text{C}} = 109.93 \text{ MPa}$
- $E_{\text{Pó de Cortiça}} = 13 \text{ MPa}$ (Amorim)
- $E_{\text{Caroço de Azeitona}} = 480 \text{ MPa}$ (González-Montellano, Llana, Fuentes, & Ayuga, 2011)
- $\rho_{\text{PEBD}} = 920 \text{ kg/m}^3$
- $\rho_{\text{Pó de Cortiça}} = 157 \text{ kg/m}^3$ (Amorim)
- $\rho_{\text{Caroço de Azeitona}} = 979 \text{ kg/m}^3$ (Kılıçkan & Guner, 2008)

É bastante nítido nos modelos de cálculo o aumento do módulo de Young com o aumento da temperatura de processamento e da percentagem de resíduo adicionada para os provetes de pó de caroço de azeitona, já o valor do módulo de Young para os provetes com pó de cortiça desce com o aumento da temperatura de processamento e com a percentagem de resíduo.

Quadro 3 - Módulos de Young dos modelos de cálculo

	% de Resíduo	T (°C)	E _{Counto} (MPa)	E _{Paul} (MPa)
Pó de Cortiça	0	180	62,12	62,12
Pó de Cortiça	5	180	47,42	48,79
Pó de Cortiça	10	180	38,77	40,67
Pó de Cortiça	15	180	32,05	34,04
Pó de Carço de Azeitona	0	180	62,12	62,12
Pó de Carço de Azeitona	5	180	71,76	75,37
Pó de Carço de Azeitona	10	180	79,14	85,64
Pó de Carço de Azeitona	15	180	86,26	95,28
Pó de Carço de Azeitona	20	180	93,5	104,87
Pó de Carço de Azeitona	25	180	101,08	114,67
Pó de Carço de Azeitona	0	200	109,93	109,93
Pó de Carço de Azeitona	5	200	115,85	124,29
Pó de Carço de Azeitona	10	200	131,35	136,58
Pó de Carço de Azeitona	15	200	140,79	148,34
Pó de Carço de Azeitona	20	200	150,33	160,01
Pó de Carço de Azeitona	25	200	160,17	171,84

4.2.2. Análise gráfica dos resultados obtidos

A análise dos resultados obtidos em laboratório reflecte o mesmo comportamento dos modelos estudados com pó de carço de azeitona, como se verifica pela Figura 22. O aumento do módulo de Young não é tão acentuado como nos modelos teóricos, nem se enquadra nos mesmos valores; esta situação reflecte possíveis erros de laboratório durante o procedimento experimental pois, como já referido anteriormente, a mistura do PEBD com o resíduo não foi a ideal.

Os provetes extrudidos apresentaram uma superfície lisa e suave ao toque; para que se pudessem realizar os ensaios de tracção foram testadas duas técnicas em provetes de PEBD sem resíduo adicionado. A primeira técnica utilizada foi o riscar com uma lâmina a superfície dos provetes que ficava em contacto com as maxilas do equipamento de tracção para garantir melhor aderência. Esta técnica não provou ser eficaz, os provetes escorregavam das maxilas e o ensaio terminava antes da ruptura destes.

A segunda técnica utilizada foi o recurso a uma lixa de grão fino (200) que foi colocada entre os provetes e as maxilas, com o grão da lixa virado para o provete e a folha lisa para as maxilas.

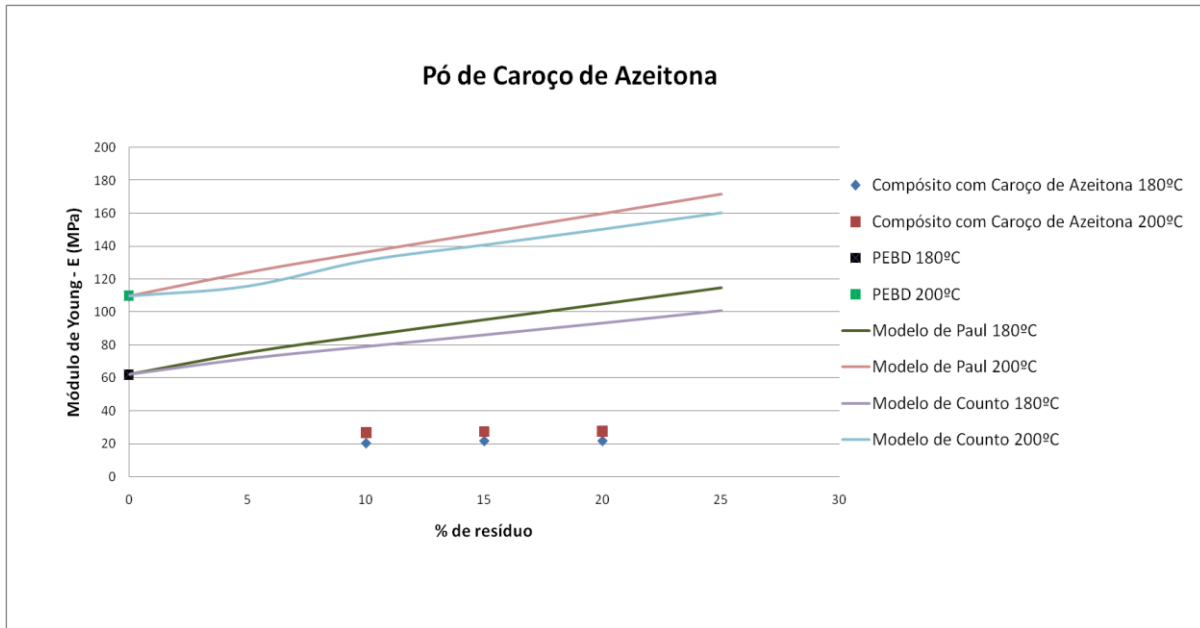


Figura 22 - Evolução do módulo de Young para compostos de pó de caroço de azeitona

O valor do módulo de Young de materiais compósitos é directamente influenciado pelas partículas de reforço utilizadas e pelo seu módulo de Young. O estudo da influência do aumento da percentagem e da rigidez das partículas nas propriedades mecânicas/módulo de Young mostra que quanto maior a rigidez da partícula em relação ao polímero e o aumento da percentagem desta num compósito, maior o valor do módulo de Young. No presente trabalho foram utilizadas partículas compactas de pó de caroço de azeitona e partículas “ocas” de pó de cortiça, como se pode ver pela análise SEM realizada. O módulo de Young está relacionado com estas características dos materiais de reforço; materiais compactos como o pó de caroço de azeitona, que tem um módulo de Young superior ao do PEBD, originaram compósitos com módulos de Young superiores quando se aumentou a percentagem de partículas. Podemos constatar este facto pela análise da Figura 22. Materiais “ocas” como o pó de cortiça, que tem um módulo de Young inferior ao do PEBD, originaram compósitos com módulos de Young menores com o aumento da percentagem de partículas, como se pode ver pela análise da Figura 23.

Na presente análise o compósito com pó de cortiça revela um comportamento contrário ao esperado pela análise dos modelos de Counto e Paul; os provetes foram ensaiados seguindo criteriosamente o procedimento já descrito. A margem de erro de 10% na introdução de resíduo na extrusora e a ruptura dos provetes junto das maxilas e não ao centro podem ter conduzido a este resultado.

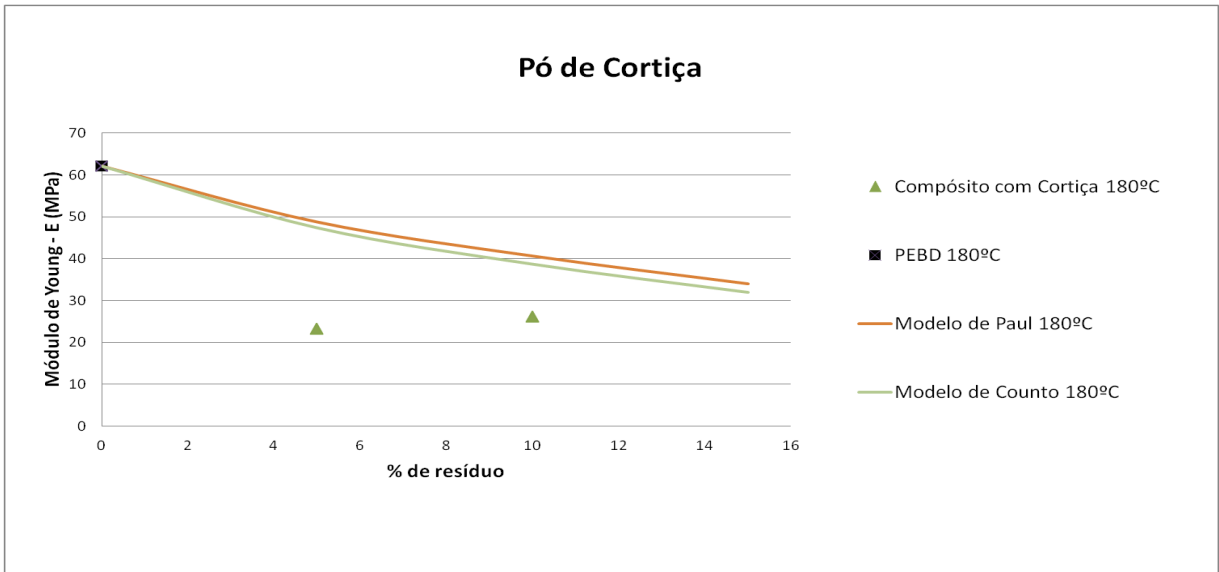


Figura 23 - Evolução do módulo de Young para compósitos de pó de cortiça

Apresentam-se graficamente os valores da tensão máxima e de ruptura dos provetes ensaiados na Figura 24. A análise pela tensão de ruptura (muito semelhante à máxima) é aceitável visto ter-se verificado que a área transversal inicial e final foram iguais e a deformação muito baixa para estes materiais compósitos.

Como se referiu na secção 3.3 a tensão de ruptura diminuiu nos compósitos com pó de caroço de azeitona quando se aumentou a percentagem de resíduo, tal como observado na Figura 24. A mesma figura mostra que a temperatura de processamento não tem uma influência significativa na tensão de ruptura; na realidade, as pequenas diferenças observadas estão dentro do erro experimental. Os compósitos com pó de cortiça registaram um aumento da tensão de ruptura com o aumento da percentagem de resíduo. A explicação provável está relacionada com a forma das partículas do pó de cortiça, como descrito acima. É bastante evidente a redução em cerca de 50% da tensão de ruptura dos compósitos em relação ao PEBD sem resíduo adicionado.

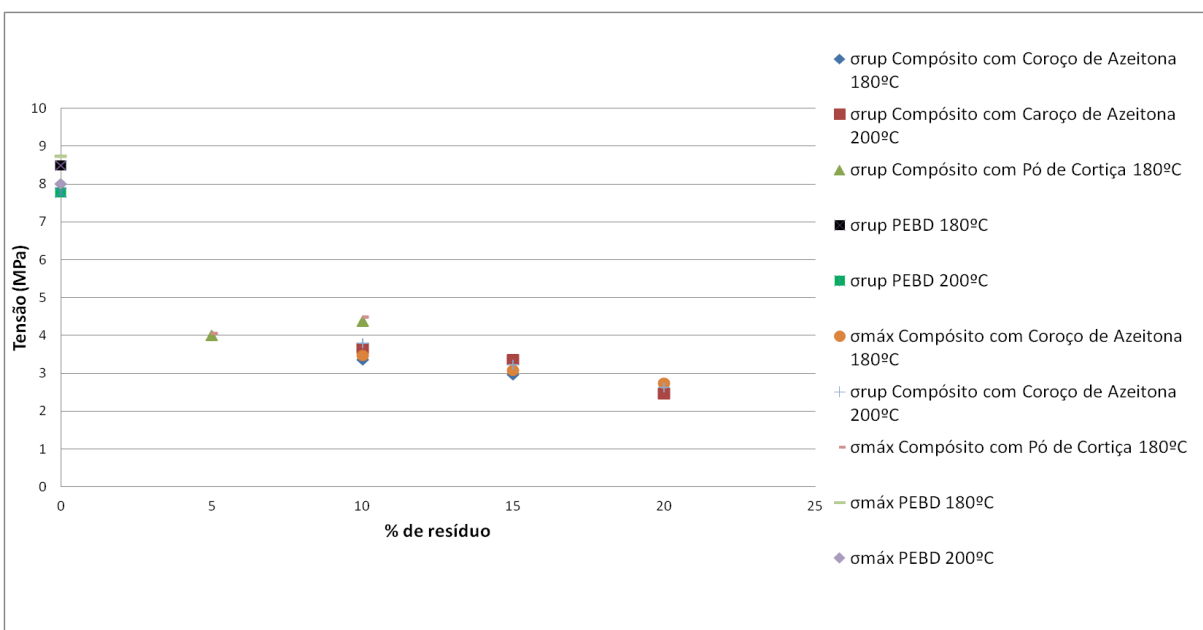


Figura 24 –Tensões máxima e de ruptura dos provetes ensaiados

A análise da Figura 25 mostra a deformação na ruptura dos provetes com percentagem de resíduo adicionado, para as duas temperaturas de processamento. Os materiais compósitos apresentam valores não muito diferentes dos do PEBD. De facto os valores para o compósito de pó de caroço de azeitona extrudido a 180°C são aproximados ao PEBD extrudido a 180°C, o mesmo se verificando para a temperatura de 200°C em que o valor da deformação na ruptura é um pouco inferior ao dos compósitos e PEBD extrudidos a 180°C.

Se o módulo de Young aumenta, significa que o material se comporta de um modo mais rígido, logo tem menos ductilidade e como tal menor deformação na ruptura.

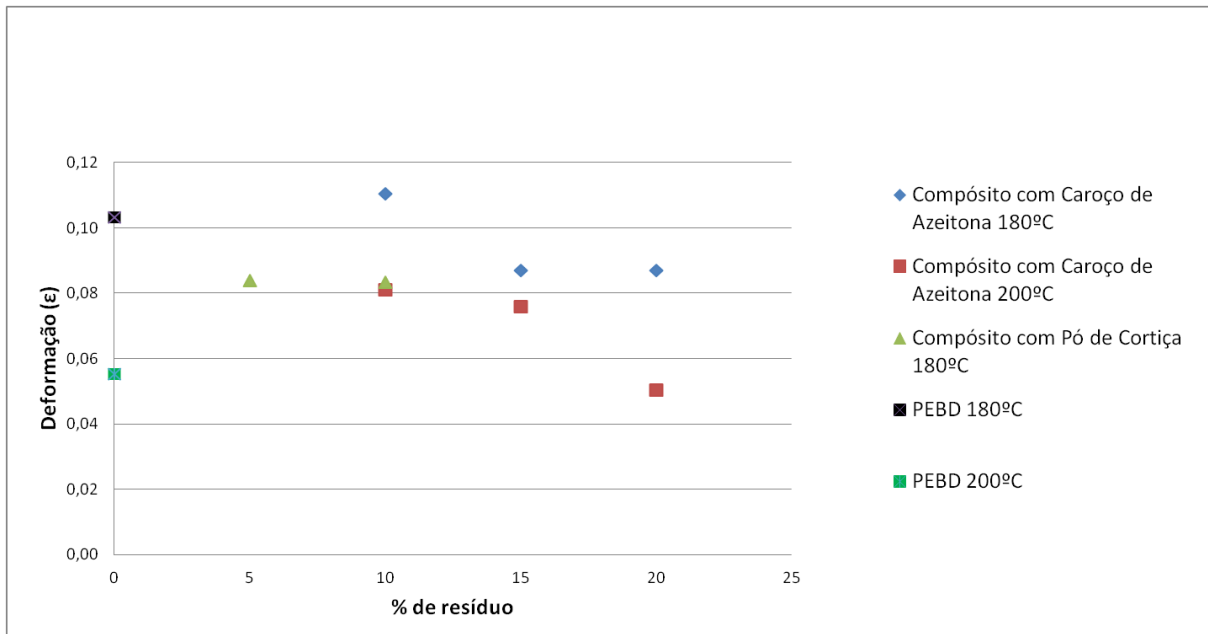


Figura 25 - Deformação na ruptura dos provetes ensaiados

5. CONCLUSÕES

O propósito deste estudo foi a comparação do comportamento mecânico entre um PEBD e materiais compósitos constituídos por PEBD e pó de caroço de azeitona ou pó de cortiça, com vista a avaliar a eficácia de vir a introduzir este tipo de resíduos em produtos compósitos com utilização em acabamentos para a construção. O trabalho era para ter sido realizado com base numa resina vegetal, considerada também ela própria mais ecológica, mal tal não se revelou possível no prazo estipulado para o trabalho devido a problemas com fornecedores.

A mistura dos resíduos, nomeadamente pó de caroço de azeitona e pó de cortiça, com o PEBD em grão pela tremonha, não existindo mistura prévia da matriz com o reforço anterior à extrusão, conduziu a uma dispersão uniforme do reforço pelos filmes compósitos, com a exceção do início de cada filme, não tendo sido utilizadas estas partes nos ensaios.

A utilização destas partículas na produção de um compósito com PEBD traduziu-se numa diminuição considerável do módulo de Young em relação ao polietileno de baixa densidade sem resíduos. O aumento da percentagem de resíduo e a variação da temperatura para os compósitos de pó de caroço de azeitona, como esperado pelos modelos de cálculo, revelaram, em princípio, um aumento do módulo de Young, ainda que as diferenças entre os módulos seja inferior, nalguns casos, ao desvio padrão, pelo que esta conclusão tem de ser vista com reserva. Os compósitos com pó de cortiça apresentaram um comportamento diferente do esperado teoricamente; no entanto, uma vez mais, as diferenças entre os módulos são inferiores aos respectivos desvios padrão. Os valores do módulo de Young dos compósitos ensaiados no presente trabalho situaram-se na mesma escala de valores, entre 20 e 30 MPa, independentemente do tipo de partículas, percentagem adicionada ou temperatura de processamento.

A tensão de ruptura diminuiu com o aumento da percentagem de pó de caroço de azeitona nos filmes compósitos; a forma irregular e as arestas destas partículas, tal como observado por SEM, deverão ser responsáveis por este resultado. No caso dos compósitos com pó de cortiça verificou-se um aumento da tensão de ruptura com o aumento da percentagem de resíduo, apesar de o valor ser muito inferior ao do PEBD. Tendo em conta os valores do módulo de Young do pó de cortiça e do PEBD, este resultado não seria de esperar, podendo dever-se a problemas experimentais diversos, nomeadamente à dificuldade na mistura do pó com o polímero, devida à grande diferença de massa volúmica entre os dois materiais.

Resumindo, as propriedades mecânicas (em tracção) dos materiais compósitos são inferiores às do PEBD; no entanto, a utilização destes materiais na construção civil, em aplicações que não necessitem de características mecânicas elevadas, tais como rodapés, revestimentos de piso ou revestimento de bancadas/portas ou em aros e vãos, pode, ainda assim, ser uma boa forma de aproveitamento de resíduos e de diminuição da utilização de plásticos.

No caso particular do pó de cortiça, são reconhecidas as suas propriedades térmicas e acústicas, existindo diversos estudos que as comprovam. Assim sendo, a utilização deste material em conjunto com o PEBD pode ser uma mais-valia na indústria da construção, apesar das propriedades mecânicas apresentadas, em aplicações como revestimento de paredes de piso com contributo para isolamento acústico e térmico.

Propõe-se como desenvolvimento futuro a melhoria do processo utilizado na elaboração da dissertação de mistura do resíduo com o PEBD. Este processo pode ser melhorado realizando a mistura antes da introdução na extrusora.

Podem também ser realizados ensaios de impacto neste tipo de compósitos com o objectivo de comparar os resultados com materiais concorrentes, tais como revestimento de portas e outros referidos anteriormente e posteriormente testar a sua aplicação.

Propõem-se ainda a criação de compósitos com os mesmos resíduos e resinas ecológicas, como inicialmente pensado; embora o custo das matrizes seja bastante diferente, podem ser reveladas características mecânicas vantajosas à utilização destes materiais na construção.

BIBLIOGRAFIA

- Agilent Technologies. (s.d.). *Agilent Technologies*. Obtido em 16 de 02 de 2013, de Agilent Technologies: www.agilent.com
- Ahmed, S., & Jones, F. (1990). A review of particle reinforcement theories for polymer composites. *Journal of Materials Science*, 25, 4933-4942.
- Amorim, G. (s.d.). *Grupo Amorim*. Obtido em 01 de 03 de 2013, de Grupo Amorim: http://www.amorim.com/xms/files/CorticeiraAmorim/Noticias/Susdesign_DossierInfoCortica.pdf
- Borges, J. P. (2003). Estudo de novos materiais de embalagem derivados da celulose. *Tese de doutoramento*. Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNL.
- Botas, J. D., Velhinho, A., & Silva, R. J. (2010). A theoretical approach to the elastic behaviour of compact and hollow spherical particles reinforced metal-matrix composites. *International Journal of Materials Research*, 587-588, 752-757.
- Brustio. (s.d.). *Brustio*. Obtido em 16 de 03 de 2013, de Brustio: <http://www.brustio.com/schede/hte/htew.html>
- Budianski, B. (1965). On elastic moduli of some heterogeneous materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13, 223
- Chou, T., Nomura, S., & Taya, M. (1980). A self-consistent approach to the elastic stiffness of short-fiber composites. *Journal of Composite Materials*, 14, 178-188.
- Chow, T. S. (1978). Effect of particle shape at finite concentration on elastic-moduli filled polymers. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 16, 959-965.
- Cidade, M. T. (1995). Tecnologia de Transformação de Plásticos. *Texto de apoio*. Almada.
- College, C. (s.d.). *SERC*. Obtido em 15 de 02 de 2013, de Geochemical Instrumentation and Analysis: <http://serc.carleton.edu>
- Cortiça, Associação Portuguesa de (s.d.). *apcor*. Obtido em 07 de 01 de 2013, de apcor: <http://apcor.pt/userfiles/File/Estatisticas%20Sector%20da%20Cortica%202009.pdf>
- Counto, U. J. (1965). Discussion of effect of elastic modulus of aggregate on elastic modulus creep and creep recovery of concrete. *Magazine of Concrete*, 17, 142
- Eshelby, J. D. (1957). The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 241, 376-396.
- F. P. Beer, E. R. (1989). *Resistência dos Materiais, 3rd Ed.* São Paulo: Makron Books.
- Fernandes, E. M., Correlo, V. M., Chagas, J. A., Mano, J. F., & Reis, R. L. (2010). Cork based composites using polyolefin's as matrix: Morphology and mechanical performance. *Composites Science and Technology*, 70, 2310-2318.
- Ferreira, A. (1990). *Análise por elementos finitos de estruturas tipo casca em materiais compósitos*. Porto: FEUP.
- Gauthier, M. M. (1987). *Engineered Materials Handbook*. Iowa: ASM International.

-
- González-Montellano, C., Llana, D. F., Fuentes, J., & Ayuga, F. (2011). Determination of the mechanical properties of corn grains and olive fruits required in DEM simulations. *ASABE Annual International Meeting*, (p. 8). Louisville, Kentucky.
- Halpin, J. C., & Kardos, J. L. (1976). Halpin-Tsai Equation - Review. *Polymer Engineering and Science*, 16, 344-352.
- Hashin, Z., & Shtrikman, S. (1963). A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11, 127-140.
- Hill, R. (1965). Continuum micro-mechanics of elastoplastic polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13, 89
- Hirsch, T. J. (1962). The band structure of mixed linear lattices. *Journal of American Concrete Institute*, 69, 59
- Ishai, O., & Cohen, L. J. (1967). Mechanical interaction in discontinuous multi-fiber reinforced composites. *Int. J. Mech. Sci.*, 5, 9
- J.L.Caetano, M. (s.d.). CTB. Obtido em 02 de 02 de 2011, de CTB: <http://www.ctb.com.pt>
- K. Kaw, M. o. (1997). *Mechanics of Composite Materials*. Boca Raton: CRC Press.
- Kelly, A. (1989). *Concise Encyclopedia of Composite Materials*. Oxford: Pergamon Press.
- Kılıçkan, A., & Guner, M. (2008). Physical properties and mechanical behavior of olive fruits (*Olea europaea* L.) under compression loading. *Journal of Food Engineering*, 16, 222-228.
- Kraus, G., & Rollmann, K. W. (1971). *Multi Component System*. New York: F. Gould.
- Laws, N., & McLaughlin, R. (1979). Effect of fiber length on the overall moduli of composite-materials. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 12, 1-13.
- Naturplas. (s.d.). *Naturplas*. Obtido em 06 de 11 de 2012, de Naturplas: <http://cvnaturplas.dnsalias.com/materiais-naturais/informacao-sobre-polimeros-e-compositos/processamento-convencional>
- Paul, B. (1960). Prediction of elastic constants of multiphase materials. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 218, 36-41.
- R.J.Crawford. (1998). *Plastics Engineering*. Belfast: Butterworth-Heinemann.
- Sá, C. (2005). *A microscopia electrónica de varrimento e a micro-análise por raios-x*. Porto: CEMUP.
- Sá, C. (2005). *Digital analyses of SEM images for materials characterization and interface/surface studies of biological materials*. Porto: CEMUP.
- Takayanagi, M., Uemura, S., & Minami, S. (1964). Applications of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *Journal of Polymer Science Part C_Polymer Symposium*, 5, 113
- W.Birley, A., Haworth, B., & Batchelor, J. (1991). *Physics of Plastics*. Munich: Hanser Publishers.
- White, M. A. (1999). *Properties of Materials*. New York: Oxford University Press.
- William D. Callister, J. (2001). *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Utah: John Wiley & Sons, Inc.

ANEXO

Tabelas de cálculo das características dos filmes compósitos: percentagem de resíduo vs temperatura de extrusão

Quadro 4 - 5% Pó de Cortiça - 180°C

Testes de Tracção										
Pó de Cortiça										
% Resíduo										5%
Temperatura de Extrusão										180°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura (mm)	Velocidade Tracção (mm/s)	E (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_0 (mm)
Amostra 1	2,0	22,6	10	22,12	2,55	2,46	0,05	111,0	2,0	40
Amostra 2	2,7	24,5	10	30,23	4,39	4,35	0,05	287,8	2,0	40
Amostra 3	2,6	25,3	10	24,32	5,54	5,48	0,13	360,8	5,0	40
Amostra 4	2,2	23,1	10	19,68	3,87	3,82	0,10	194,3	4,0	40
Amostra 5	2,4	22,3	10	19,67	3,95	3,90	0,10	208,8	3,8	40
Média				23,21	4,06	4,00	0,08			
Desvio Padrão (σ)				3,92	0,96	0,98	0,03			

Quadro 5 - 10% Pó de Cortiça - 180°C

Testes de Tracção										
Pó de Cortiça										
% Resíduo										10%
Temperatura de Extrusão										180°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura (mm)	Velocidade Tracção (mm/s)	E (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_0 (mm)
Amostra 1	2,4	24,3	10	25,72	5,16	5,03	0,10	293,2	4,0	40
Amostra 2	2,2	23,6	10	28,89	4,51	4,38	0,05	227,5	2,0	40
Amostra 3	2,6	24,0	10	25,64	5,33	5,23	0,13	326,5	5,0	40
Amostra 4	2,0	25,2	10	24,05	4,02	3,87	0,08	195,0	3,3	40
Amostra 5	2,0	23,9	10	26,15	3,45	3,42	0,06	163,5	2,4	40
Média				26,09	4,49	4,39	0,08			
Desvio Padrão (σ)				1,57	0,70	0,68	0,03			

Quadro 6 - 10% Pó de Carço de Azeitona - 180°C

Testes de Tracção										
Pó de Carço de Azeitona										
% Resíduo										10%
Temperatura de Extrusão										180°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura (mm)	Velocidade Tracção (mm/s)	E (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_0 (mm)
Amostra 1	2,4	23,8	10	23,34	3,42	3,30	0,08	188,3	3,0	40
Amostra 2	2,6	24,5	10	20,26	2,79	2,72	0,08	173,0	3,1	40
Amostra 3	2,0	24,5	10	20,41	3,43	3,20	0,10	157,0	4,0	40
Amostra 4	2,2	24,9	10	18,25	3,66	3,63	0,15	198,8	6,0	40
Amostra 5	2,8	24,2	10	19,68	4,11	3,99	0,15	270,7	6,0	40
Média				20,39	3,48	3,37	0,11			
Desvio Padrão (σ)				1,66	0,43	0,43	0,03			

Quadro 7 - 15% Pó de Carço de Azeitona - 180°C

Testes de Tração										
Pó de Carço de Azeitona										
% Resíduo										15%
Temperatura de Extrusão										180°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura(mm)	Velocidade Tração(mm/s)	E(MPa)	$\sigma_{máx}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_0 (mm)
Amostra 1	1,7	23,0	10	23,87	2,47	2,36	0,08	92,3	3,0	40
Amostra 2	1,9	24,0	10	21,93	2,97	2,87	0,10	131,0	4,0	40
Amostra 3	2,2	23,6	10	23,35	3,51	3,33	0,08	173,0	3,3	40
Amostra 4	2,6	22,6	10	17,91	3,67	3,60	0,10	211,3	3,8	40
Amostra 5	2,2	25,5	10	21,61	2,79	2,68	0,08	150,3	3,3	40
				Média	21,73	3,08	2,97	0,09		
				Desvio Padrão (σ)	2,09	0,45	0,44	0,01		

Quadro 8 - 20% Pó de Carço de Azeitona - 180°C

Testes de Tração										
Pó de Carço de Azeitona										
% Resíduo										20%
Temperatura de Extrusão										180°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura(mm)	Velocidade Tração(mm/s)	E(MPa)	$\sigma_{máx}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_0 (mm)
Amostra 1	2,4	22,0	10	26,12	3,03	2,95	0,07	155,5	2,9	40
Amostra 2	2,4	24,0	10	24,80	3,47	3,35	0,09	192,8	3,5	40
Amostra 3	2,4	24,5	10	17,44	2,30	2,29	0,10	134,5	3,9	40
Amostra 4	2,0	22,6	10	21,41	2,44	2,22	0,08	100,2	3,1	40
Amostra 5	1,7	24,7	10	19,05	2,44	2,31	0,10	96,8	4,0	40
				Média	21,77	2,74	2,62	0,09		
				Desvio Padrão (σ)	3,30	0,45	0,45	0,01		

Quadro 9 - 10% Pó de Carço de Azeitona - 200°C

Testes de Tração										
Pó de Carço de Azeitona										
% Resíduo										10%
Temperatura de Extrusão										200°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura(mm)	Velocidade Tração(mm/s)	E(MPa)	$\sigma_{máx}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_0 (mm)
Amostra 1	2,0	23,8	10	28,01	4,08	3,83	0,08	182,3	3,0	40
Amostra 2	1,7	24,0	10	24,51	3,57	3,43	0,08	139,8	3,0	40
Amostra 3	2,0	23,6	10	22,30	3,52	3,43	0,10	162,0	3,8	40
Amostra 4	2,1	25,0	10	28,01	3,80	3,73	0,09	195,8	3,4	40
Amostra 5	2,2	24,5	10	30,92	4,02	3,94	0,08	212,3	3,0	40
				Média	26,75	3,80	3,67	0,08		
				Desvio Padrão (σ)	3,01	0,23	0,21	0,01		

Quadro 10 - 15% Pó de Carço de Azeitona - 200°C

Testes de Tração										
Pó de Carço de Azeitona										
% Resíduo										15%
Temperatura de Extrusão										200°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura(mm)	Velocidade Tração(mm/s)	E(MPa)	$\sigma_{máx}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_0 (mm)
Amostra 1	1,8	23,7	10	31,25	3,80	3,55	0,08	151,3	3,0	40
Amostra 2	2,0	23,8	10	28,01	3,47	3,31	0,08	157,7	3,0	40
Amostra 3	2,0	23,6	10	28,25	3,09	2,92	0,08	137,8	3,0	40
Amostra 4	2,7	25,3	10	29,28	2,65	4,02	0,08	274,7	3,0	40
Amostra 5	2,5	24,1	10	20,75	3,16	3,02	0,08	182,2	3,2	40
				Média	27,51	3,24	3,36	0,08		
				Desvio Padrão (σ)	3,57	0,39	0,40	0,00		

Quadro 11 - 20% Pó de Carço de Azeitona – 200°C

Testes de Tração										
Pó de Carço de Azeitona										
% Resíduo										20%
Temperatura de Extrusão										200°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura(mm)	Velocidade Tração(mm/s)	E(MPa)	$\sigma_{máx}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_0 (mm)
Amostra 1	2,1	24,2	10	27,55	2,21	1,95	0,05	99,3	2,0	40
Amostra 2	2,0	24,7	10	28,92	2,84	2,69	0,05	132,8	2,1	40
Amostra 3	1,6	24,0	10	26,04	2,59	2,35	0,05	90,3	2,0	40
Amostra 4	2,0	23,4	10	25,64	2,21	2,04	0,05	95,3	2,0	40
Amostra 5	2,8	24,3	10	36,74	3,05	2,99	0,05	203,5	2,0	40
Amostra 6	2,7	25,3	10	21,96	2,84	2,76	0,05	188,2	2,0	40
				Média	27,81	2,63	2,46	0,05		
				Desvio Padrão (σ)	4,53	0,32	0,38	0,00		

Quadro 12 - PEBD 180°C

Testes de Tração										
PEBD										
% Resíduo										0%
Temperatura de Extrusão										180°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura(mm)	Velocidade Tração(mm/s)	E(MPa)	$\sigma_{máx}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_0 (mm)
Amostra 1	2,7	23,7	50	62,51	8,35	7,97	0,05	510,0	2,0	40
Amostra 2	2,7	23,1	50	96,20	7,34	7,10	0,05	443,0	2,0	40
Amostra 3	2,9	23,6	50	46,76	8,30	8,10	0,13	554,3	5,0	40
Amostra 4	2,7	23,0	50	53,68	9,47	9,31	0,15	578,0	6,0	40
Amostra 5	2,7	23,5	50	52,53	10,28	9,95	0,15	631,3	6,0	40
Amostra 6	3,0	23,0	50	61,02	8,77	8,55	0,10	590,0	3,8	40
				Média	62,12	8,75	8,50	0,10		
				Desvio Padrão (σ)	16,13	0,93	0,93	0,04		

Quadro 13 - PEBD 200°C

Testes de Tração										
PEBD										
% Resíduo										0%
Temperatura de Extrusão										200°C
Velocidade do Parafuso										80rpm
Nº Amostra	Espessura (mm)	Largura(mm)	Velocidade Tração(mm/s)	E(MPa)	$\sigma_{máx}$ (MPa)	σ_{rup} (Mpa)	ϵ_{rup}	F_{rup} (N)	ΔL (mm)	L_d (mm)
Amostra 1	2,0	23,0	50	108,70	6,98	6,72	0,05	309,0	2,0	40
Amostra 2	2,1	22,5	50	197,53	8,36	8,08	0,04	382,0	1,5	40
Amostra 3	2,5	22,6	50	47,20	8,72	8,45	0,08	477,3	3,0	40
Amostra 4	2,5	23,2	50	51,72	8,54	8,28	0,10	480,5	4,0	40
Amostra 5	2,6	23,0	50	100,33	8,12	7,96	0,05	476,2	2,0	40
Amostra 6	2,5	23,0	50	52,17	7,80	7,65	0,05	440,0	2,0	40
Amostra 7	2,4	23,6	50	211,86	7,53	7,27	0,03	412,0	1,0	40
Média				109,93	8,01	7,77	0,06			
Desvio Padrão (σ)				69,30	0,61	0,61	0,02			