



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

CAROLINA VILLELA NANÔ

**POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE PAPEL
RECICLADO DE EMBALAGEM LONGA VIDA E POLIESTIRENO**

CAMPINAS - SP

2018

CAROLINA VILLELA NANÔ

**POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE PAPEL
RECICLADO DE EMBALAGEM LONGA VIDA E POLIESTIRENO**

*Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestra em Engenharia Química.*

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA CAROLINA VILLELA NANÔ E
ORIENTADA PELA PROFA. DRA. LUCIA
HELENA INNOCENTINI MEI

CAMPINAS - SP

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

N157p Nanô, Carolina Villela, 1991-
Polimerização *in situ* e caracterização de compósito de papel reciclado de embalagem longa vida e poliestireno / Carolina Villela Nanô. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Lucia Helena Innocentini Mei.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização *in situ*. 2. Poliestireno. 3. Embalagens. 4. Resíduos de papel - Reaproveitamento. I. Mei, Lucia Helena Innocentini, 1953-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: *In situ* polymerization and characterization of recycled paper from carton packages polystyrene composite

Palavras-chave em inglês:

In situ polymerization

Polystyrene

Packages

Waste paper - Reuse

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Lucia Helena Innocentini Mei [Orientador]

Derval dos Santos Rosa

Roniérik Pioli Vieira

Data de defesa: 27-04-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Carolina Villela Nanô e aprovada no dia 27 de Abril de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Lucia Helena Innocentini Mei (Orientadora)

Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa

Prof. Dr. Roniérík Pioli Vieira

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros da banca examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”.

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e minha irmã, pelo amor e incentivo de sempre, e que foram fundamentais para a conclusão de mais essa etapa.

Agradeço à minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Lucia Mei, pela confiança, paciência e ensinamentos.

Agradeço ao colega Ivanei Pinheiro, pela grande contribuição para este trabalho e conselhos.

À Luana Pinheiro e Edy Merendino da Tetra Pak Brasil, por fornecerem o papel reciclado, material imprescindível neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Derval Rosa, por disponibilizar o equipamento de ensaio de dureza Shore D de seu laboratório, na UFABC Santo André.

À equipe do LRAC, professores, e demais funcionários da Faculdade de Engenharia Química.

Aos meus amigos do laboratório de Biomateriais, Larissa, Ívi, Karine e Guilherme, pela companhia, suporte, paciência, risadas e por tornarem os dias mais leves. Aos meus amigos de Unicamp, Patrícia, Mayara, Eiko e Ivander, pela ajuda e incentivo.

À todos os meus amigos, pelo apoio e compreensão ao longo desse período.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Diariamente, milhões de embalagens longa vida (ELV) são consumidas no mundo. O papel cartão que constitui esse tipo de embalagem é feito de celulose virgem e por isso possui boas propriedades mecânicas, mesmo após passar por um processo de reciclagem. Atualmente, a taxa de reciclagem dessas embalagens não acompanha o ritmo de consumo; conseqüentemente, o alto volume de papel de qualidade descartado e não recuperado gera um passivo que poderia ser inserido em várias aplicações ainda não exploradas. Estudos de aplicação somente do papel obtido da reciclagem de ELV, ou em combinação com outro material, ainda são escassos. Este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar um compósito laminado, formado pelo papel reciclado de embalagem longa vida e poliestireno sem uso de solventes, no intuito de melhorar as propriedades do papel e utilizá-lo na confecção de bens de consumo comercialmente acessíveis. Para isso, foi feita a polimerização *in situ* do monômero de estireno no papel, através da técnica de imersão, com uso de iniciador peróxido de benzoíla (BPO). A polimerização do poliestireno no papel foi confirmada pela espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Propriedades mecânicas (tração/flexão), térmicas, morfológicas, estruturais e de absorção de água, tanto do papel como do compósito foram estudadas. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas do compósito são superiores às do papel reciclado, possuindo maior módulo de Young e resistência à flexão. Houve uma melhora na estabilidade térmica dos compósitos, cuja degradação máxima ocorreu em temperaturas mais altas. Uma significativa redução na absorção de água dos compósitos foi obtida devido a natureza hidrofóbica do poliestireno. Possíveis aplicações deste material podem se dar em ambientes internos e que não demandem altas solicitações de carga, de preferência sem contato direto com umidade, tais como pá de ventilador, divisórias, bandejas, embalagens, entre outros artigos de uso doméstico.

Palavras-chave: Polimerização *in situ*, poliestireno, embalagens longa vida, papel reciclado

ABSTRACT

Every day, millions of carton packages (CP) are consumed worldwide. Being derived from virgin cellulose, the paperboard that constitutes the major part of these packages has good mechanical properties. Currently, the recycling rate of these packages does not follow the rate of consumption; thus, the high volume of quality paper that is disposed, and not recovered, creates an environmental liability that could be inserted in many applications not explored yet. Studies of practical applications of the paper obtained from CP recycling, or in combination with other materials, are scarce. In this work, *in situ* polymerization of styrene, in absence of solvents, was carried out in recycled paper from carton packages through immersion process, in the presence of benzoyl peroxide as thermal initiator. The presence of polystyrene in the paperboard was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy. Mechanical (tensile and flexural), morphological and structural properties, Shore-D hardness, thermogravimetric analysis, and water uptake of the paper, as well as the composite, were evaluated for comparison. Results showed that the mechanical properties and hardness of the composite are superior to the utilized recycled paper. Thermal stability of the material was improved with the presence of polystyrene, with the maximum degradation temperature of the composite being higher than the paper. A significant decrease in water uptake of the composites confirmed the hydrophobic nature of polystyrene present in the final product. Possible applications of the material can be appropriate for indoor environment with low load demand.

Key words: *In situ* polymerization, polystyrene, carton packages, recycled paper

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição da embalagem cartonada longa vida (CAMARGO <i>et al.</i> , 2016).....	14
Figura 2 - Esquema simplificado do processo de polimerização <i>in situ</i> em materiais lignocelulósicos (LI, 2011).....	21
Figura 3 - Participação de segmentos no setor de embalagens no Brasil (%) (IBGE <i>apud</i> ABRE/FGV, 2016).	22
Figura 4 – Projeção de demanda mundial de papéis e cartões por tipo (FARINHA E SILVA <i>et al.</i> , 2016).....	22
Figura 5 - Produção de papel no Brasil, por tipo (2000-2015) (FARINHA E SILVA <i>et al.</i> , 2016).....	23
Figura 6 - Exemplo de tipo de estrutura do papel cartão <i>duplex</i> (MADEIRA,2012).....	24
Figura 7 - Desempenho da reciclagem de ELVs (2011-2013) (TETRA PAK, 2013).....	25
Figura 8 - Estrutura química da celulose (BRITANNICA, 2017).....	27
Figura 9 – Representação da estrutura química do monômero de estireno (SIGMA-ALDRICH, 2017).	30
Figura 10 – Ilustração da reação de polimerização do estireno (VODNIK <i>et al.</i> , 2014).	31
Figura 11 - Ilustração da etapa de iniciação (VODNIK <i>et al.</i> , 2014).....	32
Figura 12 - Ilustração da etapa de propagação (VODNIK <i>et al.</i> , 2014).....	32
Figura 13 - Ilustração da etapa de terminação (VODNIK <i>et al.</i> , 2014).	32
Figura 14 - Fórmula química do peróxido de benzoíla (BPO) (SIGMA-ALDRICH, 2018). ..	34
Figura 15 - Clivagem homolítica do peróxido de benzoíla (BPO) (VODNIK <i>et al.</i> , 2014). ...	34
Figura 16 - Reação de polimerização do estireno na presença de BPO (JESUS, 2014).	34
Figura 17 – Amostras do papel reciclado de embalagens Tetra Pak.	38
Figura 18 - Corte longitudinal da amostra de compósito.	45
Figura 19 - Amostras do papel reciclado (esq.) e do compósito obtido (dir.).....	47
Figura 20 - Espectros de FTIR do papel reciclado (azul), compósito (vermelho) e do PS (preto)	48
Figura 21 - Espectros de FTIR da seção interna do compósito (preto) e da superfície (vermelho)	49
Figura 22 - Micrografias da superfície do papel reciclado. (A) aumento de 500x; (B) aumento de 1.500x	50
Figura 23 - Micrografias da superfície do compósito de papel reciclado/PS. (A) aumento de 500x; (B) aumento de 1.500x	52
Figura 24 - Micrografias da fratura do papel reciclado. (A) aumento de 500x; (B) aumento de 1.500x.	54
Figura 25 - Micrografias de fratura do compósito de papel reciclado/PS. (A) aumento de 500x; (B) aumento de 1.500x	55
Figura 26 - Análise termogravimétrica dos materiais estudados.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de compósitos de madeira (Adaptado de BERGLUND, 2012)	19
Tabela 2 - Composição química do papel de ELV (Yilgor <i>et al.</i> , 2014).....	28
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do monômero de estireno (SIGMA-ALDRICH, 2017).....	38
Tabela 4 – Dimensões dos corpos de prova	43
Tabela 5 – Densidade real do materiais estudados, obtida por picnometria a gás	56
Tabela 6 - Resultados de adsorção física de gases	58
Tabela 7 - Propriedades mecânicas do papel reciclado e compósito.....	59
Tabela 8 - Propriedades de flexão do papel reciclado e compósito.....	61
Tabela 9 – Dureza Shore D dos materiais estudados.....	62
Tabela 10 – Perdas de massa percentuais do papel reciclado, compósito e PS.....	65
Tabela 11 – Absorção de água dos materiais estudados.....	66

ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BPO	Peróxido de benzoíla
ELV	Embalagens longa vida
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
GMA	Glicidil metacrilato
MAPP	Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico
MDF	<i>Medium Density Fiberboard</i> – Painel de Fibra de Média Densidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MUF	Melamina-ureia-formaldeído
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PS	Poliestireno
PSMA	Poliestireno-co-anidrido maleico
TGA	Análise termogravimétrica - <i>Thermogravimetric analysis</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Objetivos	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Compósitos laminados derivados de madeira.....	18
2.2. Utilização de papéis para embalagem no mercado mundial e brasileiro	21
2.3. Embalagens longa vida: valor agregado pós-consumo.....	23
2.4. Reciclagem das ELV	25
2.5. Propriedades e composição do papel obtido da reciclagem de ELV	26
2.6. Compósitos laminados de ELV	28
2.7. Poliestireno (PS)	30
2.8. Iniciadores.....	33
2.9. Polimerização <i>in situ</i> de estireno em materiais celulósicos.....	35
2.10. Volume e diâmetro de poros	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. Materiais	38
3.1.1. Papel reciclado de ELV	38
3.1.2. Monômero de estireno	38
3.1.3. Iniciador.....	39
3.2. Métodos	39
3.2.1. Caracterizações do papel reciclado de ELV	39
3.2.1.1. Gramatura.....	39
3.2.1.2. Caracterização química por espectroscopia (FTIR).....	39
3.2.1.3. Caracterização morfológica.....	40
3.2.1.4. Picnometria a gás	40
3.2.1.5. Análise de Adsorção física de gases (ASAP).....	40
3.2.1.6. Ensaio de tração	41
3.2.1.7. Ensaio de flexão	41
3.2.1.8. Dureza Shore D	41
3.2.1.9. Análise termogravimétrica (TGA)	42
3.2.1.10. Absorção de água	42
3.2.2. Lavagem do monômero	43
3.2.3. Corpos de prova.....	43

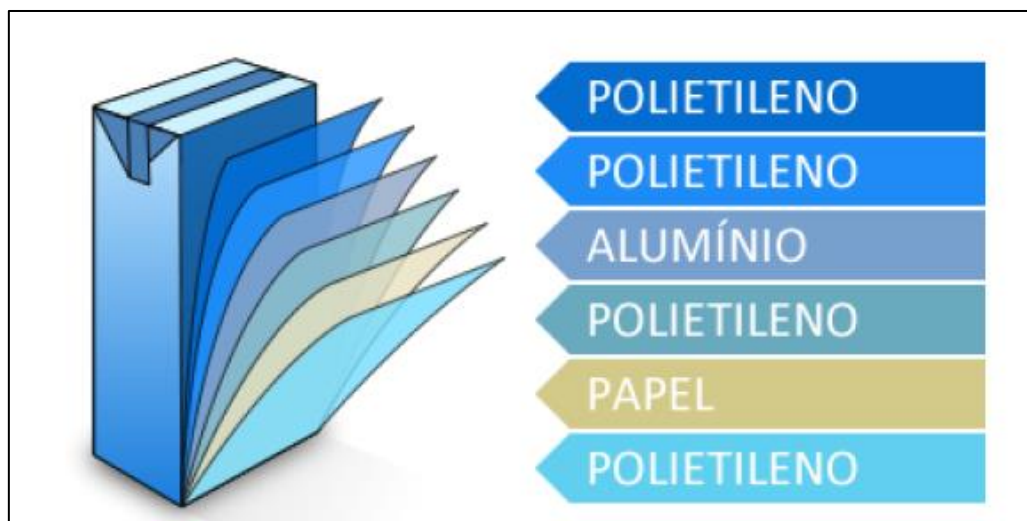
3.2.4.	Preparação dos compósitos de papel reciclado/PS	44
3.2.5.	Caracterizações do compósito de papel reciclado/PS.....	44
3.2.5.1.	Caracterização química por espectroscopia (FTIR).....	44
3.2.5.2.	Caracterização morfológica.....	45
3.2.5.3.	Picnometria a gás	45
3.2.5.4.	Análise de adsorção física de gases (ASAP).....	45
3.2.5.5.	Ensaio de tração	46
3.2.5.6.	Ensaio de flexão	46
3.2.5.7.	Dureza Shore D	46
3.2.5.8.	Análise termogravimétrica (TGA)	46
3.2.5.9.	Absorção de água	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1.	Análise macroscópica	47
4.2.	Caracterização química por espectroscopia (FTIR).....	47
4.3.	Caracterização morfológica	50
4.4.	Picnometria a gás	56
4.5.	Análise de adsorção física de gases (ASAP)	57
4.6.	Ensaio de tração	59
4.7.	Ensaio de flexão.....	61
4.8.	Dureza Shore D.....	62
4.9.	Análise termogravimétrica (TGA).....	63
4.10.	Absorção de água.....	66
5.	CONCLUSÕES.....	68
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
7.	REFERÊNCIAS	70
	APÊNDICE A	78
	APÊNDICE B.....	80
	APÊNDICE C.....	82
	APÊNDICE D	85

1. INTRODUÇÃO

As embalagens cartonadas longa vida, ou multicamadas, estão presentes na rotina de milhões de pessoas no mundo todo devido à preservação eficaz dos alimentos, protegendo-os do contato com microorganismos, ar e luz sem necessidade de refrigeração. A principal fabricante no mundo dessas embalagens é a Tetra Pak, empresa sueca presente no Brasil com fábricas em Monte Mor-SP e Ponta Grossa-PR.

Estas embalagens são constituídas em 75% de papel cartão, 20% de polietileno de baixa densidade (PEBD) e 5% de alumínio. O papel cartão promove estabilidade e resistência, além de facilitar o processo de impressão; o polietileno impede a entrada de umidade do ambiente exterior e permite a adesão entre o papel cartão e a folha de alumínio; e esta por sua vez é responsável por conservar as propriedades do alimento, pois cria uma barreira contra o oxigênio e a luz (TETRA PAK, 2017). Esses componentes são colocados em seis camadas, conforme a Figura 1.

Figura 1 - Composição da embalagem cartonada longa vida (CAMARGO *et al.*, 2016).



Em 2016, as vendas globais da fabricante foram de 188 bilhões de embalagens longa vida, sendo o Brasil seu segundo maior mercado consumidor. Dados da reciclagem mostram que 30,3% da produção brasileira de 2013 haviam sido recicladas, representando 72,4 mil toneladas de ELV (embalagens longa vida) (TETRA PAK, 2013). Em nível global, um dado mais recente mostra que cerca de 25% das embalagens foram recicladas em 2016, revelando que o Brasil tem tomado boas medidas para reaproveitar estes materiais (TETRA PAK, 2018).

Ainda assim, esta disparidade entre o que é consumido e reciclado é preocupante, entretanto é objetivo estratégico da empresa elevar a taxa de reciclagem global para 40% até 2020 (TETRA PAK, 2018). Uma outra medida, vinda do setor público, é a Política Nacional de Resíduos Sólidos sancionada em 2010 pela Lei nº 12.305/10, que entre outros objetivos prevê não só a diminuição na geração de resíduos, como também incentiva a reciclagem e reutilização dos mesmos (BRASIL, 2010).

O processo de reciclagem das embalagens longa vida, que separa o papel cartão do polietileno e alumínio, vem sendo estudado e tem se mostrado economicamente viável, conforme trabalhos de SEIDEL (2004), NEVES (2004) e MASSUCATO *et al.* (2012). Atualmente, o polietileno e o alumínio recuperados são utilizados como matéria-prima para telhas, materiais de escritório e cadeiras, entre outros bens.

Em relação ao papel cartão, componente de maior proporção nas embalagens, 680 kg deste material podem ser recuperados de cada tonelada de embalagem longa vida reciclada (CEMPRE, 2017). Após sua recuperação, o material pode ser utilizado na fabricação de caixas de papelão e palmilhas de sapato, por exemplo.

Por razões de segurança alimentar, o papel utilizado em embalagens longa vida deve ser proveniente de celulose virgem. Dessa forma, há um alto volume de papel com boas propriedades mecânicas sendo descartado, que poderia ser recuperado e inserido em várias aplicações ainda não exploradas. Comparativamente, um papelão comum tem suas propriedades mecânicas prejudicadas por já haver passado várias vezes por processos de reciclagem (MERENDINO & NEVES, 2006).

Estudos de aplicação somente do papel reciclado de embalagens longa vida, ou em combinação com outro material, ainda são escassos. É possível encontrar na literatura alguns trabalhos que utilizam as ELVs pós-consumo, recicladas e trituradas, adicionadas ou não de resinas e outros componentes para confecção de painéis em substituição aos feitos de madeira e outros compósitos (AYRILMIS *et al.*, 2008; RAHMIN *et al.*, 2013; BEKHTA *et al.*, 2016; MOHAREB *et al.*, 2017). Também foi estudado o uso de ELVs pós-consumo trituradas como carga, em diferentes proporções, em compósitos de matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD) (EBADI *et al.*, 2017). Em relação ao uso somente do papel obtido da reciclagem das ELVs, destaca-se o trabalho em que foi utilizado o material como reforço em compósitos de matriz de PEBD, onde foram obtidas propriedades interessantes de tração e flexão principalmente (PINTO, 2013).

Segundo YILGOR *et al.* (2014), existem vários motivos para adotar os materiais recuperados da reciclagem de embalagens longa vida, seja em confecção de painéis de construção e outros produtos. Entre eles estão a baixa demanda de energia, facilidade de recuperação, bom custo-benefício e utilização sem posterior produção de rejeitos, ao contrário do que ocorre com os painéis de madeira.

Neste contexto, o poliestireno surge como um material interessante para melhorar as propriedades do papel, pois possui propriedades mecânicas moderadas e boa estabilidade térmica. Várias vantagens relacionadas à produção em alta escala, baixo custo e fácil polimerização a temperaturas amenas são características que contribuem para esta escolha (ERMEYDAN *et al.*, 2014).

Estudos anteriores investigaram a impregnação deste polímero por polimerização *in situ* em madeira, o que resultou em um compósito com boa repelência à água e dureza (MAGALHÃES *et al.*, 2004; ERMEYDAN *et al.*, 2014). Além da madeira, a polimerização *in situ* foi realizada em celulose bacteriana, que resultou em um compósito com boas propriedades mecânicas (PENG *et al.*, 2011).

Deste modo, buscar outras utilizações para o papel obtido da reciclagem de embalagens longa vida se torna atrativo por todos os motivos apresentados até aqui, com destaque para suas boas propriedades mecânicas e alta disponibilidade, o que pode baratear o custo de bens de consumo eventualmente gerados.

1.1. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver e caracterizar um compósito laminado, formado pelo papel reciclado de embalagem longa vida e poliestireno, no intuito de melhorar as propriedades do papel e utilizá-lo na confecção de bens de consumo comercialmente acessíveis.

- **Objetivos específicos:**

Definir as condições de polimerização *in situ* do estireno no papel, baseado no tempo de imersão e impregnação de monômero, bem como tempo e temperatura de polimerização;

Verificar se a polimerização foi concretizada, com uso da análise de FTIR do material obtido;

Estudar propriedades mecânicas (Módulo de Elasticidade, % de deformação, Tensão de ruptura e flexão), térmicas (TGA), morfológicas (MEV) da superfície e da fratura, Estruturais (densidade, diâmetro e volume de poros) e de dureza do material obtido;

Estudar o comportamento da superfície do papel reciclado antes e após a polimerização mediante análise de absorção de água em 24 horas;

Avaliar pelo comportamento mecânico e térmico as possíveis aplicações deste material.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compósitos laminados derivados de madeira

É apropriado analisar os produtos à base de papéis no mesmo cenário em que se encontram os compósitos de madeira - representados por madeira compensada, painéis particulados e de fibras, entre outros - uma vez que isso permite um enfoque na propriedade natural que esses materiais possuem de suportar cargas (BERGLUND, 2012).

Ainda de acordo com BERGLUND (2012), esse aumento no panorama de materiais a base de fibras de madeira, com a inclusão de materiais compósitos, abre espaço para novas aplicações em áreas tais como construção civil, automotiva, de embalagens e até mesmo outras que não foram exploradas.

A ciência e a engenharia de materiais se utilizam do estudo profundo da organização em escala micrométrica dos materiais constituintes em compósitos, e por isso é interessante tratar estes materiais à base de madeira e derivados sob a mesma ótica dos materiais compósitos em geral. Dessa forma, as associações entre processamento e microestrutura, e entre microestrutura e propriedades se tornam a base para investigação de novos materiais (BERGLUND, 2012).

A expressão ‘material compósito’ não possui uma única definição que se encaixe em todas as categorias de compósitos. Entretanto, segundo HULL & CLYNE (1996), a melhor definição se fundamenta na existência de dois ou mais materiais fisicamente distintos (e portanto com propriedades distintas) e separáveis em sua constituição. Espera-se que as propriedades obtidas sejam melhores e provavelmente únicas, quando comparadas com as de seus componentes individualmente.

A tabela 1 mostra as principais categorias utilizadas para classificar os compósitos de madeira, de acordo com as características microestruturais e escalas de tamanho, ou pelo tipo dos constituintes.

Tabela 1 - Classificação de compósitos de madeira (Adaptado de BERGLUND, 2012)

CATEGORIA	MATERIAL ESPECÍFICO	DESCRIÇÃO	EXEMPLO DE APLICAÇÃO
Madeira laminada	Madeira compensada (<i>Plywood</i>)	Camadas folheadas são laminadas e ligadas pela distribuição de orientação das camadas	Construção civil, móveis
	Laminado de madeira	Camadas folheadas são empilhadas para formar feixes laminados	Construção civil
	Madeira laminada colada (<i>Glulam</i>)	Camadas de placa são empilhadas para formar feixes	Construção civil
Madeira modificada com polímero	Impregnado (<i>Impreg</i>)	Madeira é impregnada por monômeros, que são polimerizados	Pisos
Tiras ou partículas com adesivos	Painéis particulados	Partículas de madeira são revestidas com adesivos e prensadas a quente para formar painéis particulados porosos	Móveis, construção civil
	Painel de fibras orientadas (OSB)	Fibras anisotrópicas são revestidas com adesivo e comprimidas para formar painéis orientados de alta densidade	Compete com a madeira compensada a um baixo custo
Redes de fibras de madeira porosa	Placa de fibra de alta densidade (HDF) (850–1100 kg/m ³)	Pastas mecânicas ou de Masonite* são prensadas a quente e ligadas por lignina ou adesivo	Piso, rodapé, painéis de parede, móveis
	Placa de fibra de média densidade (MDF) (600–800 kg/m ³)	Pasta mecânica é combinada com adesivo e prensada a quente	Móveis, pisos
	Papel (papel kraft 600–800 kg/m ³)	Polpa de madeira é filtrada e secada em rede	Impressão, embalagens
	Papel cartão	Mais espesso que kraft em cerca de 0,25 mm	Embalagens
Redes de fibras de madeira impregnadas	Laminados de papel	Papel é impregnado com resina e polimerizado	Painéis de isolamento elétrico, piso
Fibras curtas de madeiras em matriz polimérica	Madeira plástica	Poeira de serragem ou polpa de madeira é misturada com termoplástico ou resina e extrudado, injetado ou espumado.	Indústria automotiva, construção civil, móveis.

*Masonite é um tipo de compensado inventado por William H. Mason.

A demanda por novas aplicações para materiais a base de derivados de madeira deve ser o maior impulso para que haja um crescimento no desenvolvimento de diferentes compósitos, e a partir daí, comparações de propriedades entre outras categorias de materiais poderão ser feitas para entender o comportamento mecânico e estrutural destes novos produtos.

Nesse contexto, o mercado de folhas de papel kraft impregnadas com resinas tem se mostrado promissor; mas, na maioria dos casos, ainda se baseia em técnicas empíricas de fabricação. Apesar de existirem algumas patentes, a metodologia se baseia em formar uma folha de celulose de madeira que, por sua vez, é impregnada com uma resina polimérica, posteriormente curada (MAGALHÃES *et al.*, 2009).

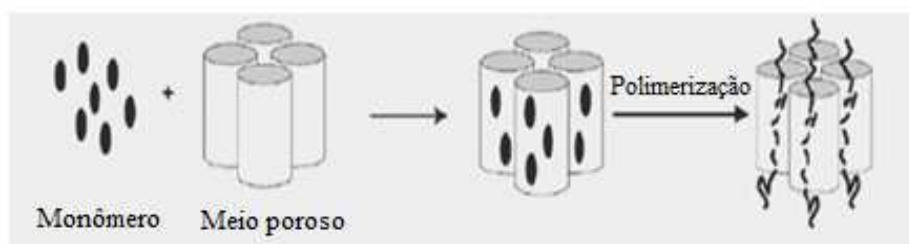
Há muitas informações e patentes sobre a montagem desse compensado de papel kraft, com no mínimo três camadas de papel, tendo pelo menos uma delas passado por impregnação com resina fenólica, para fins decorativos. E de todos esses dados disponíveis, a maioria é direcionada para estudos de propriedades superficiais, como brilho, pigmentação e textura (MAGALHÃES *et al.*, 2009).

Em paralelo, há um apelo cada vez maior para o uso de materiais reciclados, e em relação ao papel, reside a vantagem de que vinte e duas árvores deixam de ser cortadas a cada tonelada de papel reciclado (LANDIM *apud* BEDANTE, 2016). Alia-se a isso a alta disponibilidade de papel reciclado de ELV (embalagens longa vida) e suas interessantes propriedades mecânicas, e o que se tem é um material diferenciado com grande potencial de utilidade.

Comparativamente aos compósitos particulados, o preparo de compósitos por polimerização *in situ* é pouco explorado no meio industrial, entretanto é muito favorável. A técnica se baseia na impregnação dos poros do material com algum monômero, que após polimerizado se encontrará depositado nestes espaços que antes eram vazios. Baixo peso molecular e baixa viscosidade devem ser características da substância impregnante para que o método tenha bom desempenho (MATTOS *et al.*, 2015).

A figura 2 mostra, de forma simplificada, como ocorre a impregnação por monômero no meio poroso, que neste estudo são as fibras do papel reciclado de embalagem longa vida. A etapa seguinte é a de polimerização, cujo mecanismo se dá na presença de iniciador térmico.

Figura 2 - Esquema simplificado do processo de polimerização *in situ* em materiais lignocelulósicos (LI, 2011).



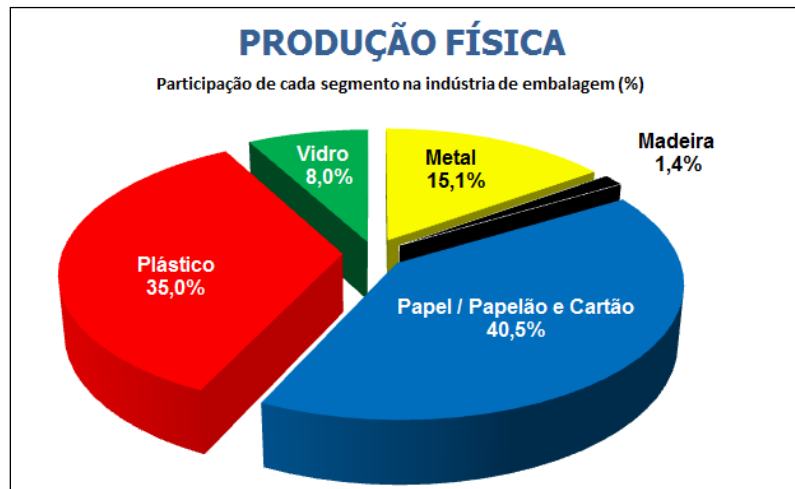
Assim, nota-se uma lacuna no estudo do processo de fabricação de materiais compósitos derivados de madeira, seja no desenvolvimento de métodos e outras composições. Portanto, essa pesquisa se propõe a desenvolver e caracterizar um laminado de papel de alta gramatura proveniente da reciclagem de embalagens longa vida, com o diferencial de que, em substituição à resina, se utilizará o monômero de estireno, polimerizado *in situ*.

2.2. Utilização de papéis para embalagem no mercado mundial e brasileiro

Entre 2000 e 2015, a produção de papéis no Brasil aumentou em aproximadamente 2,5% a.a., em grande parte graças à demanda do mercado doméstico (FARINHA E SILVA *et al.*, 2016). De acordo com um dos principais fabricantes de equipamentos para indústria de papel e celulose, materiais como papelão e papel cartão representam metade do consumo de papel no mundo, sendo que sua demanda para uso em embalagens continuará se expandindo nos próximos anos (VOITH, 2017).

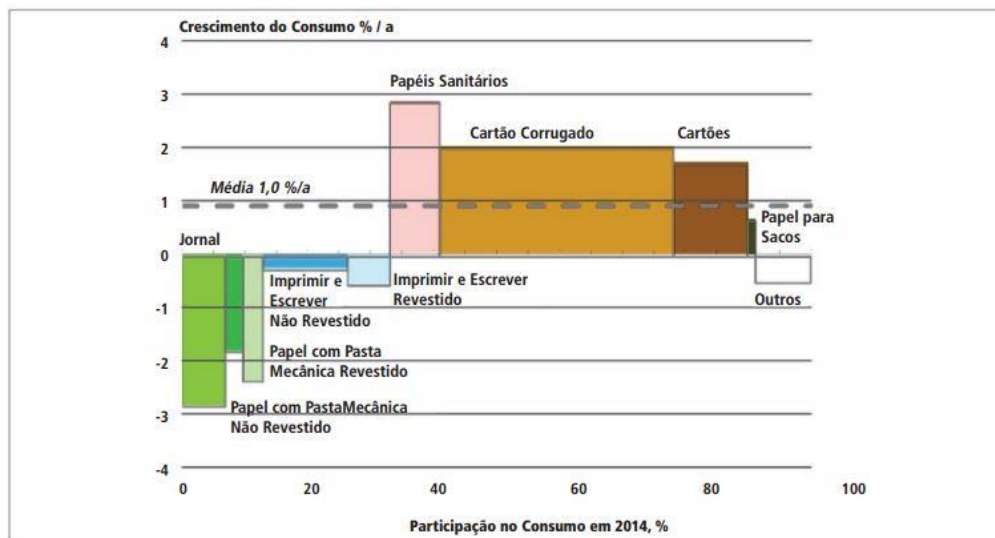
A participação do papel, papelão e cartão no mercado de embalagens brasileiro é expressiva, e representou cerca de 40% do total em 2016, como mostra a figura 3.

Figura 3 - Participação de segmentos no setor de embalagens no Brasil (%) (IBGE *apud* ABRE/FGV, 2016).



A demanda por papel no Japão, na América do Norte e na Europa Ocidental está prevista para ser de moderada a longo prazo, enquanto que em países da Ásia, do Leste Europeu e da América Latina a demanda deverá ser aumentada. A figura 4 mostra um gráfico de crescimento percentual de consumo (ao ano) por participação no consumo, de acordo com o tipo de aplicação do papel (FARINHA E SILVA *et al.*, 2016).

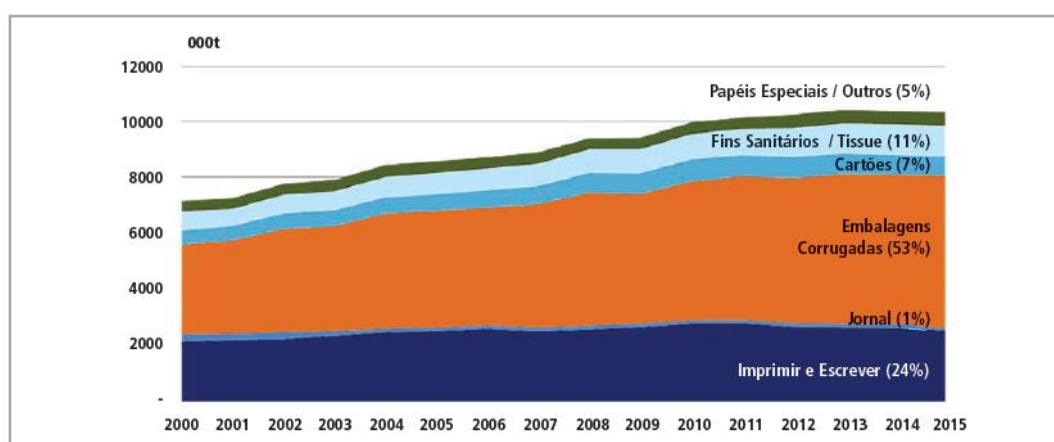
Figura 4 – Projeção de demanda mundial de papéis e cartões por tipo (FARINHA E SILVA *et al.*, 2016).



O gráfico da figura 4 mostra que a demanda por papéis para embalagens (cartão corrugado e cartões) tenderá a crescer ao longo do período projetado, sendo a taxa de crescimento estimada em torno de 2% a.a. até o ano de 2030 (FARINHA E SILVA *et al.*, 2016).

A figura 5 mostra que a produção de papel no Brasil teve desempenho positivo entre 2000 e 2015, totalizando neste último ano cerca de 10,4 milhões de toneladas. Desse total, 7% são referentes aos papéis do tipo cartão.

Figura 5 - Produção de papel no Brasil, por tipo (2000-2015) (FARINHA E SILVA *et al.*, 2016).

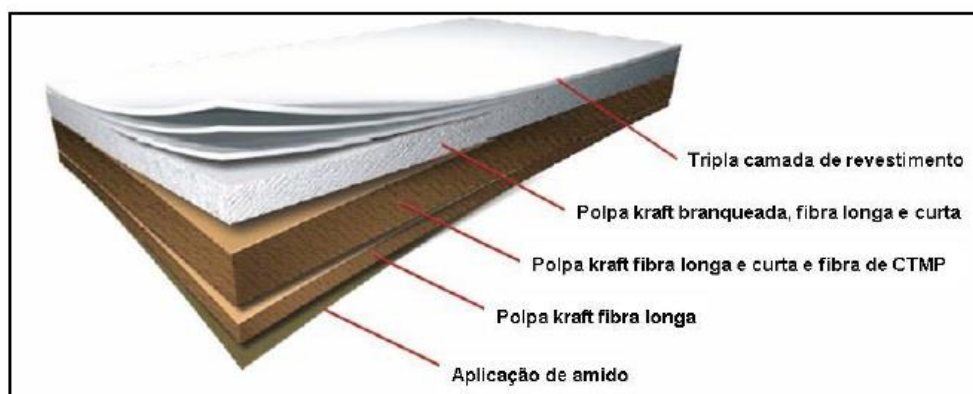


Com este cenário, é possível inferir que mercados emergentes como a América Latina, e portanto o Brasil, terão uma demanda crescente por papel. Em nível mundial, o consumo de fibra para papel tenderá a crescer cerca de 1% ao ano até 2030 (FARINHA E SILVA *et al.*, 2016).

2.3. Embalagens longa vida: valor agregado pós-consumo

As embalagens longa vida são constituídas em sua maior parte por papel cartão *duplex* produzido totalmente com fibras virgens, estas podendo chegar em até 85% de seu peso seco. Papel cartão *duplex* é constituído de aproximadamente 30% fibras curtas de eucalipto, e 70% de fibras longas provenientes de Pinus. Um dos lados é composto por fibras não branqueadas, por isso possui cor marrom; e a cobertura é composta de fibras branqueadas e tinta *couché*, que é uma tinta de revestimento (MADEIRA, 2012). A estrutura do papel cartão de um dos maiores fabricantes se encontra na figura 6.

Figura 6 - Exemplo de tipo de estrutura do papel cartão *duplex* (MADEIRA,2012).



Especificamente, as embalagens de papel para alimentos não devem conter fibras recicladas, por força das exigências da RDC 88/16 da Anvisa, que limita os teores de substâncias provenientes do processo de reciclagem. Dessa forma, as ELV são uma interessante fonte de celulose virgem para ser utilizada em outros processos, ao incorporar qualidade e ganhos às propriedades mecânicas do papel reciclado que é obtido desta matéria prima (CAMARGO *et al.*, 2016).

Diversos ensaios mecânicos com a polpa celulósica proveniente da reciclagem de ELV foram realizados, e os resultados obtidos como de tração e rasgo, foram superiores frente ao papelão comum (CAMARGO *et al.*, 2016). Este, por sua vez, por ser submetido a um maior número de reciclagens, tem a polpa celulósica menos resistente e menos íntegra, pois as fibras que a constituem podem se desfazer e romper até que suas propriedades, e consequentemente os rendimentos, piorem cada vez mais.

Após recicladas, as fibras de ELV encontram uso na produção de papel para caixas, tubetes, cartões, e como matéria-prima substituta à celulose na produção de telhas de fibrocimento, entre outros (CAMARGO *et al.*, 2016).

Em relação ao mercado da reciclagem, segundo levantamento de MASSUCATO *et al.* (2012), houve uma progressiva valorização do preço pago pela indústria nesse tipo de embalagem. De R\$ 40,00/t em 1997, época de sua introdução para fabricação de papel, o preço subiu para a faixa de R\$ 300,00 a R\$ 400,00/ton em 2012, variando com a região e finalidade do material. Atualmente no Brasil existem 35 empresas recicladoras de embalagens longa vida, com faturamento anual de R\$ 80 milhões (LANDIM *et al.*, 2016).

Previsões de mercado indicam que as aparas de papel reciclado seguirão como o tipo de fibra para papel com melhor desempenho, tendo uma taxa de consumo crescente em 1,5% ao

ano até 2030. Isso fará com que sua participação no consumo mundial de fibras de papel passe de 57% em 2014 para 60% em 2030 (FARINHA E SILVA *et al.*, 2016).

2.4. Reciclagem das ELV

Por se tratar de um compósito laminado em multicamadas, cujos materiais possuem propriedades distintas, as embalagens longa vida necessitam de um ciclo de vida eficaz e com menor impacto ambiental possível. O não reaproveitamento dessas embalagens gera complicações ambientais, além de ser um desperdício de energia e riqueza geradas pela cadeia produtiva (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

A figura 7 mostra o desempenho positivo da reciclagem de ELVs entre os anos de 2011 e 2013 no Brasil, o que vem a refletir o objetivo de se recuperar cada vez mais esse tipo de embalagem.

Figura 7 - Desempenho da reciclagem de ELVs (2011-2013) (TETRA PAK, 2013).

PERCENTUAL DE EMBALAGENS DA TETRA PAK® RECICLADAS no mercado brasileiro, em relação ao total de produtos vendidos			
Percentual de produtos reciclados pós-consumo	2011	2012	2013
Recicladas	27,1%	29,2%	30,3%
Volume de embalagens recuperadas ao final da vida útil (t)			
Recicladas	59.000	65.000	72.400

Hoje em dia já é possível reaproveitar os materiais constituintes das embalagens, não só retornando-os ao início da cadeia, como também os transformando em outros produtos de valor agregado. O sistema mais comum de reciclagem é capaz de separar o papel, mantendo o polietileno e o alumínio juntos.

A etapa inicial ocorre no *hidrapulper* de alta, média ou baixa consistência, um equipamento que faz a agitação mecânica das embalagens com água, promovendo a separação das fibras de papel das folhas de polietileno e alumínio, após um tempo de residência de 20 a 30 minutos. A desagregação das fibras não requer a utilização de qualquer aditivo químico (NEVES & NEVES, 2001).

O tipo de rotor influencia na qualidade das fibras, assim como na resistência mecânica delas. Os autores afirmam também que processos em alta consistência têm a característica de não cortar as fibras, gerando menos finos, enquanto que processos a baixa consistência efetuam o corte que irá refletir na drenabilidade e nas características finais do papel (NEVES & NEVES, 2001).

A primeira purificação da fibra ocorre no hidrapulper, gerando um rejeito que é composto de alumínio e polietileno. O material celulósico que fica suspenso em água após a desagregação é retirado por bombeamento pela parte inferior do *hidrapulper*, passando por uma chapa perfurada que evita passagem do PEBD e do alumínio (NEVES & NEVES, 2001). Essas fibras então são encaminhadas para fábricas de papel, para produção de papelão ondulado, caixas de ovos e palmilhas de sapato, por exemplo (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

Em seguida, o alumínio e o polietileno são encaminhados para prensagem e secagem. Alumina (Al_2O_3) pode ser obtida pela incineração desses materiais. Com produto da pirólise, alumínio metálico também pode ser obtido, e nesse caso o polietileno atua como combustível do próprio processo (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

Há também a possibilidade de incineração das embalagens, tanto para produção de energia quanto de chapas, após prensagem a altas temperaturas. Essas chapas podem ser utilizadas em móveis ou divisórias para diversos fins (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

Uma técnica mais avançada é a do plasma térmico, na qual é possível separar o alumínio do polietileno. Após a aplicação de um jato de plasma, o polietileno é convertido em parafina e encaminhado para indústrias do setor de petróleo; já o alumínio volta ao formato de folha, podendo ser reutilizado na produção de novas embalagens longa vida (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

2.5. Propriedades e composição do papel obtido da reciclagem de ELV

De forma geral, as propriedades físicas básicas do papel cartão são: gramatura, espessura, umidade, rigidez, resistência ao rasgo e absorção de água. Também podem ser levadas em conta as propriedades como resistência ao estouro, tração, compressão e permeabilidade ao ar (IBEMA, 2015). Analogamente, estas mesmas propriedades também são de interesse para o papel reciclado de embalagem longa vida.

A aplicação do papel proveniente da reciclagem de embalagens longa vida para obtenção de compósitos ainda é um assunto pouco explorado na literatura. Por isso, um dos

propósitos deste trabalho é trazer mais informações a respeito da resistência às solicitações mecânicas de tração desse material.

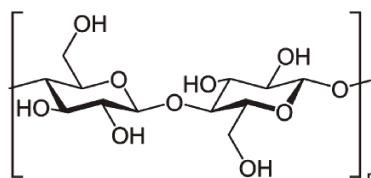
As fibras que constituem o papel possuem muitas imperfeições e exibem uma grande variedade de dimensões e propriedades mecânicas. O módulo de elasticidade, a alongação plástica e a deformação são dependentes das propriedades de suas fibras. Estas, por sua vez, dependem do tipo de polpa utilizada, e são fortemente alteradas se tiverem passado por algum processo de reciclagem (ALAVA & NISKANEN, 2006).

O módulo de elasticidade do papel é menor do que o módulo de elasticidade das fibras, devido à sua porosidade (já que poros não suportam cargas), e à orientação aleatória das fibras no papel. O papel é considerado um material viscoelástico, e nesse contexto é de certa forma similar a muitos polímeros (ALAVA & NISKANEN, 2006).

A tensão na ruptura afere a habilidade que o papel possui de resistir à fratura sob determinada tensão, que depende da força das fibras, sua área superficial e comprimento, bem como a força de ligação entre elas (RHIM *et al.*, 2007)

Em relação à sua composição, os principais componentes da polpa celulósica são a celulose, hemicelulose e lignina, em ordem decrescente de proporção, sendo que quanto mais escuro o papel, maior o teor de lignina. Tanto a celulose quanto a hemicelulose são polissacarídeos, entretanto a primeira é formada somente por glicoses, enquanto que os açúcares da hemicelulose podem ter de cinco e seis átomos de carbono, incluindo ácidos urônicos (SILVA *et al.* 2009; SILVA, 2003; RAZERA, 2006). Já a lignina é um polifenol, apresentando uma estrutura complexa e ramificada. A figura 8 mostra a estrutura química da celulose.

Figura 8 - Estrutura química da celulose (BRITANNICA, 2017).



A diferença entre as ligações de hidrogênio formadas na sua estrutura é uma das principais influências no grau de polimerização, gerando um polimorfismo que por consequência dá origem à celulose do tipo I, II, III, IV, com diferentes estruturas cristalinas, microcristalinas e amorfa (LENGOWSKI, 2012).

A celulose I é encontrada na natureza, e a celulose II não existe naturalmente, podendo ser obtida do tratamento da celulose I com hidróxido de sódio aquoso (mercerização), como é

feito para a formação de filmes de fibras ou através de tratamento ácido. Sua estrutura é mais estável e mais relevante tecnicamente (PINHEIRO, 2012; LENGOWSKI, 2012).

O estudo da composição química do papel que compõe as embalagens longa vida foi feito por Yilgor *et al.* (2014), e o resultado se encontra resumido na tabela 2:

Tabela 2 - Composição química do papel de ELV (Yilgor *et al.*, 2014)

Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
81,65	14,45	3,9

Em comparação, a madeira possui em sua composição química, em média, de 40-50% de celulose, 15-25% de hemicelulose e 15-30% de lignina (RAGAUSKAS, 2017).

2.6. Compósitos laminados de ELV

Compósitos laminados de plástico e papel são produzidos pela superposição de camadas de papel impregnadas com resina, seguido de cura sob alta temperatura e pressão. Esta classe de produto é dividida, conforme uso, em industrial ou decorativo (IBACH, 2010).

Os laminados industriais são produzidos para fins específicos, e exigem materiais com propriedades mecânicas, químicas e elétricas bem estabelecidas. Seu uso mais comum é para isolamento elétrico, e entre os componentes de papel mais utilizados está o papel kraft (IBACH, 2010).

As propriedades finais destes compósitos são em grande parte obtidas a partir do papel utilizado em sua fabricação. Papéis mais resistentes dão origem a compósitos laminados mais resistentes, quando comparados com papéis de baixa resistência (IBACH, 2010). As embalagens longa vida recicladas vem sendo estudadas com objetivo de se tornarem um matéria-prima alternativa para estes compósitos.

O desenvolvimento de compósitos formados por compensado de ELV reciclada – contendo papel, alumínio e polietileno - revestidos com uma camada fina de madeira de faia (árvore do hemisfério norte) foi estudado (AYRILMIS *et al.*, 2008). Esse revestimento foi testado com quatro tipos diferentes de resina: ureia-formaldeído, fenol-formaldeído, melamina-formaldeído e poliuretano.

Bons resultados de propriedades físicas e mecânicas foram obtidos, além de uma absorção de água satisfatória quando comparados com os produtos já existentes no mercado. Além disso, os autores ressaltaram que as embalagens longa vida possuem baixo teor de resina e nenhum formaldeído, o que vem a reduzir os custos de produção e se mostram como uma alternativa na fabricação de móveis (AYRILMIS *et al.*, 2008).

Também com a finalidade de substituir os compensados à base de madeira, YILGOR *et al.* (2014) desenvolveram painéis formados pela prensagem à quente de pedaços de ELV recicladas. Após a confecção do material, o mesmo teve suas propriedades térmicas e de degradação analisadas. Entre as principais conclusões, estão que os painéis sem nenhum tipo de aditivo podem ser usados em ambientes internos pelo fato de estes serem menos úmidos, mas que a incorporação de algum aditivo ou revestimento é vantajosa, pois garante a durabilidade dos painéis em condições mais severas, protegendo-os de fungos e intempéries.

BEKHTA *et al.* (2016) misturaram e prensaram ELV pós-consumo trituradas, embalagens de balas e filmes de polietileno usados, em diferentes proporções, para confeccionar painéis sem o uso de agentes ligantes. Suas propriedades mecânicas e de estabilidade dimensional foram avaliadas e se mostraram dentro dos padrões das normas utilizadas.

RAHMIN *et al.* (2013) prepararam painéis com pedaços de embalagens ELV e resina melamina-ureia-formaldeído (MUF), em diferentes proporções, por prensagem à quente, além de aplicarem camadas finas de madeira de nogueira em metade das amostras. Após avaliação das propriedades físicas e mecânicas, foi verificado que os painéis podem ser feitos sem adição de resina e que a madeira de nogueira melhora consideravelmente as propriedades mecânicas.

A degradação térmica em atmosfera inerte de painéis compensados de ELV foi analisada por FIGEN *et al.* (2013). Além disso, a estrutura desse material foi investigada mediante uso de difração de raios-X (XRD), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Quando comparadas com os rejeitos de embalagem longa vida, as temperaturas inicial e final da reação de degradação foram as mesmas para os painéis de ELV – indicando que o processo de fabricação dos painéis não afeta o intervalo temperatura de degradação, afetando somente a etapa de decomposição das camadas de papel e polietileno (FIGEN *et al.*, 2013)

Compósitos de embalagem longa vida pós-consumo e rejeitos têxteis foram estudados e avaliados de acordo com o comportamento físico, resistência a fungos e cupins comparativamente a produtos similares de madeira. Os resultados obtidos foram satisfatórios,

sendo que os testes de durabilidade, absorção de água e resistência a cupins foram os maiores destaques, sugerindo seu uso em diversas aplicações (MOHAREB *et al.*, 2016).

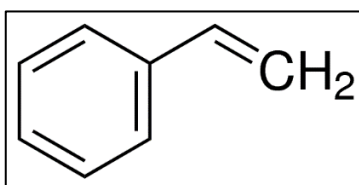
HASSANIN *et al.* (2016) desenvolveram compósitos formados por ELVs recicladas e fibras de lã em diferentes proporções (0%, 5%, 10%, 15% e 20%) para serem utilizados como painéis de isolamento térmico mais sustentáveis. Em paralelo, os pesquisadores também confeccionaram painéis com rejeitos de embalagens como material principal em conjunto com lã de vidro e de juta, e tecido de polipropileno em diferentes configurações.

A condutividade e resistência térmica dos materiais obtidos foram avaliadas, e por fim, a incorporação de fibras de lã melhorou as propriedades de isolamento térmico em comparação ao material composto só pelas embalagens (controle). De forma geral, uso de embalagens longa vida recicladas como matéria-prima em compósitos foi recomendado para serem usadas em painéis de isolamento térmico na construção civil (HASSANIN *et al.*, 2016).

2.7. Poliestireno (PS)

O poliestireno é um material termoplástico obtido da reação de polimerização radicalar do estireno, um hidrocarboneto aromático insaturado, cuja molécula está representada na figura 9. Sua produção industrial se iniciou em 1930 na Alemanha pela BASF, e atualmente é um dos polímeros *commodity* mais produzidos no mundo (MAUL, 2006).

Figura 9 – Representação da estrutura química do monômero de estireno (SIGMA-ALDRICH, 2017).



Com fácil obtenção e baixo custo de produção, este polímero possui propriedades mecânicas moderadas, alta rigidez, transparência elevada, com uma temperatura de transição vítrea em torno de 100°C, possibilitando aplicação em diversos produtos (MANO & MENDES, 1999). As principais aplicações estão na produção de produtos descartáveis, embalagens, brinquedos e também na sua forma expandida (Isopor®).

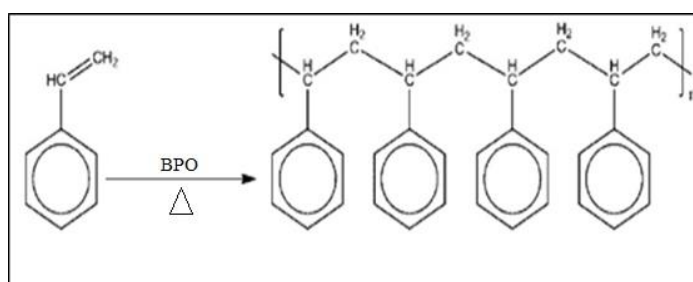
No presente projeto, foi utilizado o poliestireno comum (*general purpose*, em inglês), que é um homopolímero linear, atático e amorfo, sendo o tipo de maior relevância comercial.

Segundo VODNIK *et al.* (2014), o poliestireno atático é aquele que possui os grupos fenil aleatoriamente distribuídos nos dois lados da cadeia polimérica, e conseqüentemente não possui cristalinidade.

Em temperatura ambiente o PS é sólido, transparente, inodoro, incolor, atóxico e moderadamente inerte, possuindo boa estabilidade dimensional (ADIRPLAST, 2017). Sua degradação se dá em uma temperatura em torno de 300°C (FREDIANI *et al.*, 2014).

A polimerização do estireno está ilustrada na figura 10. Em resumo, o mecanismo de reação radicalar se dá em três etapas: iniciação, onde um iniciador se associa a alguns monômeros de estireno formando os radicais-monômeros; etapa de propagação, onde o crescimento das cadeias ocorre por processo exotérmico; e terminação, que no caso de compostos estirênicos, se dá por combinação (GALHARDO, 2009).

Figura 10 – Ilustração da reação de polimerização do estireno (VODNIK *et al.*, 2014).

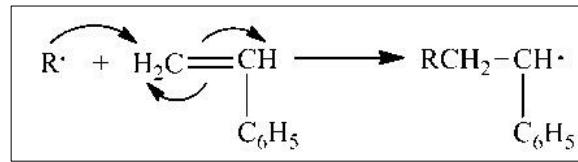


O monômero de estireno pode polimerizar com ou sem a presença de um iniciador de radical, possuindo a capacidade de se polimerizar pela via térmica. Segundo ODIAN (2004), muitos monômeros não conseguem sofrer uma polimerização térmica espontânea no escuro mesmo sendo muito bem purificados, sendo que somente o estireno se mostrou capaz de tal processo. Esse tipo de iniciação se dá em torno de 100°C.

Vieira e Lona (2016) chegaram a conclusão de que uma temperatura próxima de 100°C é ideal para realizar polimerização radicalar via transferência de átomo para o estireno, o que foi justificado pelas altas taxas de conversão de monômero sem perda do controle da reação.

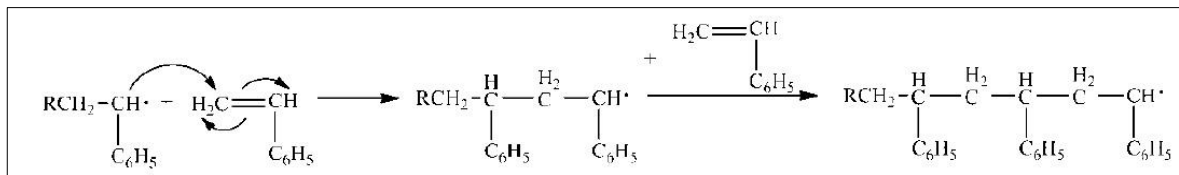
Para o presente trabalho optou-se pela polimerização pela via química, que se dá na presença de um iniciador. As etapas dessa reação estão mostradas nas figuras 11, 12, 13. Na etapa de iniciação (figura 11), os radicais livres do iniciador reagem com as moléculas de estireno e forma-se um centro ativado.

Figura 11 - Ilustração da etapa de iniciação (VODNIK *et al.*, 2014).



Na etapa de propagação (figura 12), ocorre o aumento do comprimento da cadeia do radical livre. As outras moléculas de monômero continuam a reagir com os radicais que já possuem monômeros em suas estruturas, resultando no crescimento da cadeia polimérica (GALHARDO, 2009).

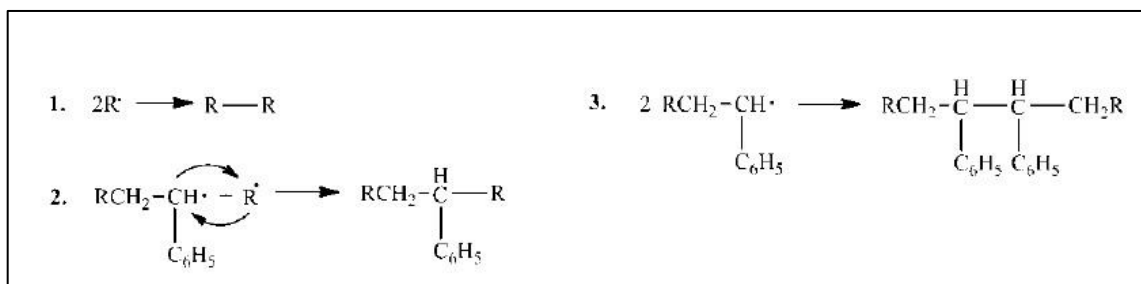
Figura 12 - Ilustração da etapa de propagação (VODNIK *et al.*, 2014).



A etapa de propagação continua até que dois radicais reajam entre si, terminando com o crescimento das duas cadeias de radicais livres (terminação), originando uma ou duas moléculas de polímero.

Na terminação por combinação (figura 13), dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Ao final da reação, uma única molécula de polímero é formada.

Figura 13 - Ilustração da etapa de terminação (VODNIK *et al.*, 2014).



É possível sintetizar o poliestireno mediante polimerização em massa, que é um método mais simples, pois requer somente o monômero e um iniciador, entretanto não é uma via utilizada comercialmente. A taxa de polimerização cresce proporcionalmente com a

concentração de monômero; entretanto, a viscosidade da mistura reacional aumenta rapidamente com a conversão, dificultando a agitação e a remoção de calor, o que pode provocar a auto aceleração. Isso pode ser evitado ao se optar por uma reação de baixa conversão de monômero (BILLMEYER, 1984).

Na indústria, a polimerização do estireno pode se dar por diferentes técnicas de síntese, como em solução, emulsão e suspensão. A primeira via é a mais utilizada, e os solventes mais comuns são o próprio monômero de estireno, etilbenzeno e tolueno. O uso de solventes se deve à necessidade de controle da taxa de polimerização e viscosidade. A via por emulsão é utilizada para polimerizar estireno com outros monômeros ou polímeros. Já a via por suspensão é útil para produção de poliestireno com alta massa molar, por exemplo (MAUL, 2006).

Comparativamente aos outros monômeros previamente estudados, o estireno apresenta uma série de vantagens graças ao seu simples processo de polimerização em temperaturas brandas, além da viabilidade de escalonamento (ERMEYDAN *et al.*, 2014).

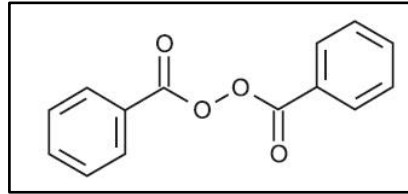
Portanto, optou-se pelo poliestireno neste trabalho devido ao seu baixo custo, e facilidade de síntese via polimerização em massa sem uso de solventes – que não requer altas temperaturas e vem a ser vantajoso no uso combinado com o papel reciclado de ELV.

2.8. Iniciadores

Os iniciadores são usados para facilitar a polimerização radicalar, também denominada polimerização por adição de modo a liberar radicais livres, acelerando o processo de iniciação da reação. Existem inúmeros tipos de iniciadores, e eles podem atuar pelas vias térmica, fotoquímica e redox. Um bom iniciador deve ser estável em temperatura ambiente, ou sob refrigeração, e possuir uma taxa de liberação de radicais que ocorra em temperaturas não muito altas, de até 150°C aproximadamente (ODIAN, 2004).

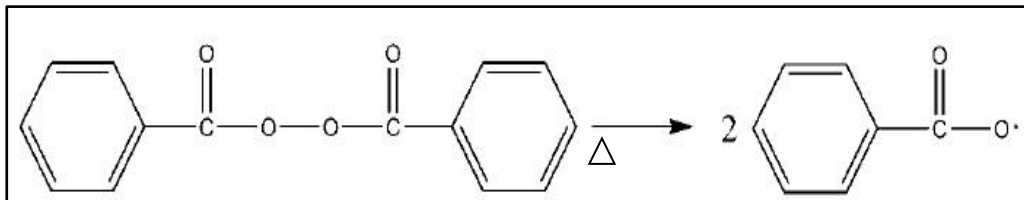
O iniciador peróxido de benzoíla (BPO) (figura 14), foi escolhido para a polimerização do estireno devido à sua aplicação consolidada nesse tipo de reação e extensa literatura a respeito.

Figura 14 - Fórmula química do peróxido de benzoíla (BPO) (SIGMA-ALDRICH, 2018).



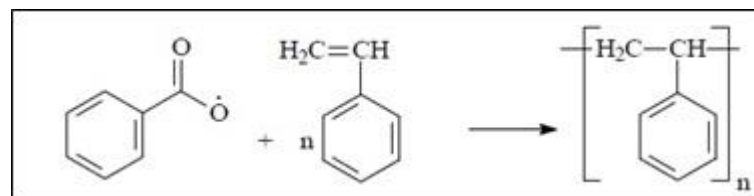
A liberação de radicais ocorre aproximadamente à 60°C, com a clivagem homolítica nas ligações entre oxigênios. Este mecanismo está representado na figura 15.

Figura 15 - Clivagem homolítica do peróxido de benzoíla (BPO) (VODNIK *et al.*, 2014).



Com a liberação de radicais, estes atacam monômeros inertes de estireno no meio, formando alguns radicais-monômeros reativos, responsáveis pela etapa de crescimento da cadeia polimérica, também conhecida como Etapa de Propagação. Um esquema simplificado disso é mostrado na figura 16 (ODIAN, 2014).

Figura 16 - Reação de polimerização do estireno na presença de BPO (JESUS, 2014).



Como mostra a figura acima, a reação não produz outras moléculas além do poliestireno, como esperado para reações de polimerização radicalar.

2.9. Polimerização *in situ* de estireno em materiais celulósicos

A madeira pode ser modificada quimicamente para melhoramento de algumas propriedades, tais como repelência à água, resistência a ácidos ou bases, estabilidade dimensional, durabilidade e degradação térmica (IBACH, 2010).

A maioria dos métodos de modificação química desenvolvidos se baseia na reação química entre um reagente e os grupos hidroxila presentes nos polímeros da parede celular da madeira. Com isso, uma única ligação química com o grupo hidroxila é formada, ou então uma ligação cruzada entre dois ou mais grupos OH. Dessa forma, a natureza química dos polímeros da parede celular é modificada, resultando em novas propriedades (HILL, 2006). Um dos reagentes mais estudados é o anidrido acético (IBACH, 2010).

Uma outra técnica de modificação química da madeira se utiliza do tratamento com monômeros. Neste método, a madeira é impregnada a vácuo com monômeros vinílicos no estado líquido, que em seguida são polimerizados com uso de radiação gama ou reação química com presença de catalisador térmico. Ao final, a madeira não entumesce, e o polímero passa a se localizar nos lumens da madeira, que é parte mais interna da célula (IBACH, 2010).

Os monômeros mais utilizados para impregnação são estireno, metil metacrilato, acetato de vinila e acrilonitrila. Os compósitos formados encontram aplicações em alguns materiais esportivos, instrumentos musicais, objetos de decoração e pisos de alta performance, por exemplo (IBACH, 2010). A seguir serão discutidos alguns trabalhos recentes envolvendo essa técnica.

Visando proporcionar uma maior estabilidade dimensional e repelência à água, a polimerização *in situ* de estireno em madeira de pinho foi estudada, comparando-se resultados da madeira pré-tratada por tosilação e sem tratamento. O pré-tratamento foi realizado para verificar se o mesmo é necessário na obtenção de um melhor desempenho da impregnação de PS, uma vez que as fibras de madeira tem caráter hidrofílico. O estudo mostrou que o pré-tratamento não destrói a estrutura da madeira, e também proporciona uma maior carga de poliestireno na mesma. Além disso, para todos os casos após a polimerização, a absorção de água diminuiu e a rigidez aumentou, evidenciando o efeito da presença de poliestireno no meio (ERMEYDAN *et al.*, 2014).

Já o uso tanto combinado como separado de estireno e álcool furfurílico para polimerização em madeira, foi estudado para avaliar o aumento de repelência à água, estabilidade dimensional, flexão, resistência à compressão, densidade, dureza, resistência à chama e à biodegradação. A madeira impregnada com poliestireno resultou em uma contração

de volume e maior repelência à água, além de ter um melhor resultado de dureza quando comparado com os outros tratamentos (MAGALHÃES *et al.*, 2009).

Devi *et al.* (2004) trataram madeira de seringueira com poliestireno e glicidil metacrilato (GMA), tanto separados como combinados na proporção 1:1 e 5:1. A interação entre o polímero e a madeira foi confirmada com uso de FTIR. A absorção de água, estabilidade dimensional e estabilidade térmica foram estudadas. Todas as amostras tratadas tiveram suas propriedades melhoradas, mas a amostra contendo GMA 1:1 foi a que teve melhorias mais expressivas.

No mesmo contexto, PENG *et al.* (2011) estudaram nanocompósitos de celulose bacteriana e poliestireno, desenvolvidos com a técnica de polimerização *in situ*. Análises térmicas e mecânicas foram realizadas para caracterizar o novo material. A estrutura lamelar original da celulose bacteriana foi mantida após a polimerização, e o polímero preencheu os poros existentes da estrutura, conforme verificado pela microscopia eletrônica de varredura. Nenhuma reação química ocorreu entre a celulose e o poliestireno. Quanto às propriedades estudadas, a análise termogravimétrica identificou que a estabilidade térmica da celulose não foi melhorada com incorporação de polímero. Comparativamente ao poliestireno, o nanocompósito formado teve suas propriedades mecânicas melhoradas, por apresentar uma maior tensão na ruptura (PENG *et al.*, 2011).

2.10. Volume e diâmetro de poros

A caracterização de tamanho de poros bem como sua distribuição, são importantes para um melhor entendimento das propriedades das fibras, como a flexibilidade, por exemplo. Diferentes métodos podem ser utilizados para este fim, entre eles a cromatografia por exclusão de tamanhos (SEC), cromatografia de fase reversa, espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR) e adsorção física de gases (CHEN *et al.*, 2009). A técnica escolhida para o presente trabalho foi a adsorção física de gases, a fim de investigar a estrutura porosa do papel reciclado de ELV e do compósito obtido.

O fenômeno da adsorção física gasosa resulta das interações físicas entre as moléculas do gás (no caso, nitrogênio) e os átomos da superfície do sólido. Neste tipo de análise, são avaliadas as imperfeições ou irregularidades de uma superfície cujas dimensões excedem a resolução da microscopia eletrônica. Outros dados, como estrutura interna de poros, bem como seu formato e dimensões, seu volume e distribuição também podem ser obtidos (REIS, 2013).

Uma extensa quantidade de materiais possui em sua microestrutura, poros internos, microfissuras, microporos e poros. Estes tipos de defeitos costumam variar com relação ao seu tamanho, estrutura e pela facilidade de acesso na superfície analisada (porosidade interna). Geralmente, é possível obter o tamanho aproximado dos poros com o uso de microscopia eletrônica ou ótica, porém uma descrição quantitativa da distribuição e estrutura dos poros pela análise de imagens em duas ou três dimensões é bem mais complexa. Assim, como complemento à análise de imagens, são utilizadas outras técnicas, tal como a adsorção física (REIS, 2013).

Os modelos de adsorção quando associados ao estudo de imagens por microscopia, têm grande importância na determinação da área superficial de materiais com tamanho de poros da ordem de nanômetros. O conceito clássico de área superficial não leva em consideração as imperfeições microscópicas reais da superfície. Dentre os fatores que afetam essa medida, pode-se destacar a distribuição e a forma dos poros, pois a presença de poros em um sólido aumenta sua área superficial (REIS, 2013).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Papel reciclado de ELV

Foi utilizado papel reciclado de embalagens longa vida, cedido pela Tetra Pak de Monte Mor - SP, com espessura média de 1,0 mm e gramatura de 853 g/m². Na figura 17 é mostrado uma amostra do papel recebido, que é produzido em chapas.

Figura 17 – Amostras do papel reciclado de embalagens Tetra Pak.



3.1.2. Monômero de estireno

Para a obtenção do poliestireno foi utilizado monômero de estireno ReagentPlus Sigma-Aldrich ($\geq 99\%$), cujas propriedades físico-químicas fornecidas pelo fabricante estão mostradas na tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do monômero de estireno (SIGMA-ALDRICH, 2017)

Propriedade	Unidade	Valor
Densidade (25°C)	g/mL	0,906
Ponto de ebulição	°C	145-146
Ponto de fusão	°C	-31

3.1.3. Iniciador

Como iniciador para a reação de polimerização, foi utilizado o peróxido de benzoíla (BPO) da marca Arkema, comercialmente conhecido como Luperox® A75, cedido pela VIPI Produtos Odontológicos.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Caracterizações do papel reciclado de ELV

3.2.1.1. Gramatura

A gramatura, expressa em g/m², é uma das propriedades mais importantes do papel, de modo geral, sendo uma medida muito comum. Ela afeta outras propriedades do material, como as propriedades mecânicas. Sua medida foi realizada de acordo com a norma ABNT NBR 536, inclusa nas referências.

3.2.1.2. Caracterização química por espectroscopia (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica experimental muito utilizada na caracterização de materiais poliméricos. Seu mecanismo de funcionamento se dá pelos movimentos vibracionais e rotacionais característicos de ligações químicas entre átomos de diferentes tipos numa molécula, quando expostos a determinados níveis de energia. A frequência de radiação é classificada em: próxima (10.000 a 4.000 cm⁻¹), média (4.000 a 200 cm⁻¹) e distante (200 a 10 cm⁻¹). A faixa mais utilizada para a caracterização de polímeros é a do infravermelho médio, pois nesta região as bandas de absorção são típicas de movimentos localizados de pequenos grupos de átomos (PINHEIRO, 2012).

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier/ FT-IR (Thermo Scientific, Nicolet 6700, USA), foi utilizada para se caracterizar a composição química do papel reciclado, do poliestireno, e posteriormente a do compósito. O procedimento foi realizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ. Os espectros

de infravermelho foram obtidos no modo Transmitância (pastilha de KBr), na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.1.3. Caracterização morfológica

Com o objetivo de estudar a morfologia da superfície e da região da fratura do papel reciclado, e verificar se havia uma orientação predominante das fibras contidas nele, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca LEO Electron Microscopy, modelo Leo 440i, do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ.

3.2.1.4. Picnometria a gás

A densidade do papel reciclado de ELV foi determinada utilizando-se a técnica de picnometria gasosa. Esta técnica determina o volume real do material, ainda que poroso, pela variação de pressão do gás hélio em uma câmara de volume previamente conhecido (MOURA & FIGUEIREDO, 2012).

O teste de picnometria foi realizado com o picnômetro a gás (Micromeritics, AccuPyc 1330, USA) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ.

3.2.1.5. Análise de adsorção física de gases (ASAP)

A técnica de adsorção física de gases foi utilizada para mensurar a distribuição de volume de poros bem como diâmetro médio dos mesmos no papel reciclado, e sua área superficial. Neste procedimento, a quantidade de nitrogênio adsorvido no material sólido é uma medida direta para as propriedades estruturais do mesmo, como área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros (GROEN *et al.*, 2003).

Esta medição foi realizada com o analisador de área superficial por adsorção física, modelo ASAP 2010 da Micromeritics (Austin, EUA) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ.

Nitrogênio de alta pureza foi utilizado como adsorbato, e a adsorção-desorção do gás foi conduzida em uma câmara com nitrogênio líquido a 77 K por método volumétrico estático. As isotermas de adsorção-desorção foram obtidas, e utilizando-se cálculos baseados na equação

de BET (Brunauer, Emmett e Teller), BJH (Barrett, Joyner e Halenda), entre outros, a área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros foram determinados.

3.2.1.6. Ensaio de tração

Este ensaio foi utilizado para comparar o desempenho mecânico e avaliar as propriedades de tração do papel, antes e depois do processo de polimerização, conforme a norma ASTM D828. Lixas de papel foram coladas nas extremidades das amostras para melhor fixação nas garras da máquina de tração. Neste ensaio foi usada célula de carga com capacidade de 5 kN e a velocidade de ensaio foi de 20 mm/min.

A máquina de ensaio universal utilizada é da marca MTS, modelo DL 2000 disponível no Laboratório de Processamento de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química/Unicamp, e com o relatório gerado pelo ensaio obteve-se os valores de módulo de elasticidade (MPa), tensão de ruptura (MPa) e alongamento na ruptura (%).

3.2.1.7. Ensaio de flexão

Com o objetivo de conhecer as propriedades de flexão do papel reciclado de ELV, realizou-se o ensaio de flexão de três pontos, de acordo com a norma ASTM D790.

A máquina de ensaio universal utilizada é da marca MTS, modelo DL 2000 disponível no Laboratório de Processamento de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química/Unicamp. A velocidade de ensaio foi de 1 mm/min e obteve-se valores de módulo de flexão (MPa) e tensão máxima de flexão (MPa).

3.2.1.8. Dureza Shore D

A dureza Shore – D do papel reciclado de ELV e do compósito foi determinada de acordo com a norma ASTM 2240, com o durômetro da marca Homis Equipamentos, modelo HT 6510D, do Laboratório de Materiais II da UFABC Campus Santo André-SP.

O valor da dureza é adimensional, podendo variar de 0 a 100, sendo que quanto maior o número na escala, mais duro é o material. Seu valor é determinado de acordo com a penetração do indentedor do equipamento no material, e essa profundidade é dependente de fatores como a viscoelasticidade do material e duração do teste, por exemplo.

3.2.1.9. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica que permite observar a variação de massa de uma amostra em função de sua temperatura ou do tempo em experimentos isotérmicos. As variações de massa ocorrem quando a amostra perde (ou até ganha) material de alguma forma ou reage com o meio em que se encontra.

De modo geral, tem-se como objetivo verificar a liberação de pequenas moléculas voláteis e comparar a estabilidade térmica do papel reciclado, do poliestireno e do compósito. O procedimento experimental foi feito no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ com o analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50M (Kyoto, Japan).

As amostras foram submetidas a uma programação de temperatura, com início na temperatura ambiente de 25°C e razão de aquecimento de 20°C/min, até atingirem a temperatura de 600 °C em atmosfera de ar sintético.

3.2.1.10. Absorção de água

Com o objetivo de avaliar se houve mudança na natureza hidrofílica do papel reciclado, foi realizado o teste de absorção de água tanto deste material como do compósito, com base na norma ASTM D570.

Amostras em triplicata foram deixadas na estufa por 24 horas para retirada de umidade, e após a secagem e estabilização da temperatura, foram pesadas. Em seguida as amostras foram imersas em água destilada a 23°C e deixadas por 24 horas. Ao final, as mesmas tiveram o excesso de água retirado com papel absorvente, e foram pesadas novamente. Dessa forma, calculou-se o ganho de massa percentual das amostras, de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{Absorção de água (\%)} = \left[\frac{W_1 - W_0}{W_0} \right] \times 100$$

onde W_0 é a massa seca e W_1 é a massa após a imersão em água destilada por 24 horas.

3.2.2. Lavagem do monômero

Esta etapa foi necessária para a retirada do inibidor terc-butil-catecol do monômero de estireno. Inibidores são comumente adicionados pelos fabricantes para se evitar uma possível auto polimerização do monômero.

Preparou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10% em massa para a lavagem. Em um funil de separação de 1000 mL, adicionou-se 500 mL de estireno e aproximadamente a mesma quantidade de solução de NaOH. O funil contendo a solução de NaOH e monômero foi agitado por cerca de 3 minutos. Após realizar esta etapa três vezes, o monômero foi lavado, também três vezes, com água deionizada para garantir que toda a solução de NaOH fosse retirada.

Ao final, o monômero foi transferido para um frasco âmbar previamente limpo, e adicionou-se cloreto de cálcio em grânulos ao frasco, que possui a função de agente secante.

3.2.3. Corpos de prova

A Tabela 4 apresenta as dimensões dos corpos de prova preparados para os ensaios mecânicos, absorção de água e gramatura. Todos os cortes foram feitos com uso de guilhotina, para evitar qualquer deformação no material original. Para as análises de MEV, TGA, adsorção física de gases, picnometria e FTIR, as amostras tiveram seu tamanho definido de acordo com as especificações de cada equipamento, sob orientação do LRAC/FEQ.

Tabela 4 – Dimensões dos corpos de prova

Tipo de Ensaio	Norma	Dimensões CxL* (mm)	Número de amostras
Tração	ASTM D828	100 x 25	10
Flexão	ASTM D790	50,8 x 12,7	7
Absorção de água	ASTM 570	76,2 x 25,4	5
Gramatura	ABTN NBR 536	100 x 100	20

*C = comprimento; L = largura

3.2.4. Preparação dos compósitos de papel reciclado/PS

Para preparação do compósito, foi escolhido o método de imersão, por apresentar um número reduzido de etapas e insumos, e conseqüentemente um menor custo. Pelos mesmos motivos, optou-se por utilizar o monômero puro na reação de polimerização em massa, sem uso de solventes.

Após a realização de testes preliminares, onde se variou parâmetros como tempo de imersão do papel reciclado no monômero, tempo de estufa, uso do iniciador BPO e de atmosfera inerte no meio reacional, bem como auxílio da metodologia utilizada por PENG *et al.* (2011), estabeleceu-se os parâmetros para a síntese. Uma breve exposição do que foi realizado, bem como um esquema resumido dos testes preliminares estão no Apêndice D.

Dessa forma, após secagem prévia a 100°C para retirada de umidade, amostras de papel em pedaços (nas dimensões de acordo com as caracterizações) foram submetidas a vácuo de aproximadamente 25 mmHg por 30 minutos para retirada de ar do meio.

Em um frasco de reação, as amostras foram imersas em monômero de estireno a 60°C, em um volume suficiente para cobri-las, adicionado de iniciador peróxido de benzoíla em quantidade proporcional ao monômero (0,5% m/v). As amostras ficaram imersas por 3 horas sob agitação contínua, com o frasco protegido da luz.

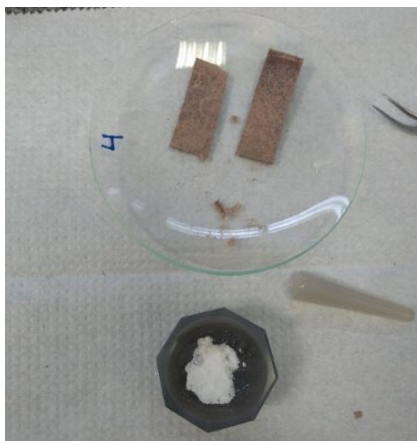
Em seguida, o monômero em excesso foi retirado das amostras com papel absorvente, e as mesmas foram levadas para estufa a 105°C por um período de 5 horas em recipiente coberto, para polimerização.

3.2.5. Caracterizações do compósito de papel reciclado/PS

3.2.5.1. Caracterização química por espectroscopia (FTIR)

Idem ao item 3.2.1.2. A fim de verificar a presença de poliestireno na estrutura mais interna do compósito, um pedaço do material foi partido longitudinalmente e a amostra foi coletada fazendo-se a raspagem da seção interna. A amostra então foi maçerada com KBr para obtenção da pastilha. A figura 18 mostra como foi feita esta coleta.

Figura 18 - Corte longitudinal da amostra de compósito.



3.2.5.2. Caracterização morfológica

Nesta etapa, a técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar as características de adesão entre o poliestireno e o papel, e como se deu essa interação. A análise foi feita conforme descrito no item 3.2.1.3.

3.2.5.3. Picnometria a gás

O ensaio de picnometria foi realizado com o picnômetro a gás (Micromeritics, AccuPyc 1330, USA) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ para aferir a densidade real do compósito obtido.

3.2.5.4. Análise de adsorção física de gases (ASAP)

A medição foi realizada com o analisador de área superficial por adsorção física, modelo ASAP 2010 da Micromeritics (Austin, EUA) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ, conforme descrito no item 3.2.1.5.

3.2.5.5. Ensaio de tração

Para este ensaio também foi utilizada a máquina de ensaio universal da marca MTS, modelo DL 2000 disponível no Laboratório de Processamento de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química/Unicamp, idem ao que foi descrito no item 3.2.1.6.

3.2.5.6. Ensaio de flexão

Com o objetivo de conhecer as propriedades de flexão do compósito, realizou-se o ensaio de flexão de três pontos, de acordo com a norma ASTM D790, idem ao item 3.2.1.7.

3.2.5.7. Dureza Shore D

Objetivando-se comparar a dureza entre os materiais estudados, foi utilizado o durômetro da marca Homis Equipamentos, modelo HT 6510D, do Laboratório de Materiais II da UFABC Campus Santo André-SP, conforme descrito em 3.2.1.8.

3.2.5.8. Análise termogravimétrica (TGA)

Objetivando-se avaliar possíveis mudanças na estabilidade térmica do material, o procedimento experimental foi feito no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC)/FEQ com o analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50M (Kyoto, Japan), conforme descrito anteriormente no item 3.2.1.9.

3.2.5.9. Absorção de água

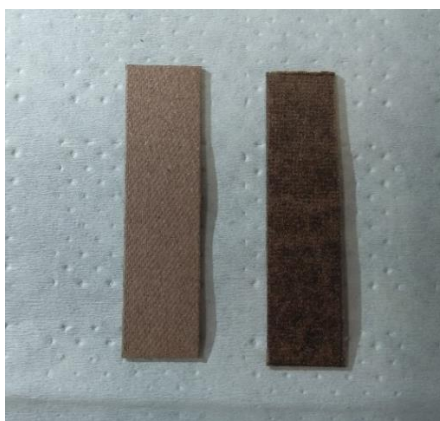
O teste de absorção de água foi realizado com o compósito a fim de verificar possíveis mudanças no caráter hidrofílico do papel, conforme descrito no item 3.2.1.10.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise macroscópica

A figura 19 mostra o compósito obtido, juntamente ao papel reciclado de ELV para comparação.

Figura 19 - Amostras do papel reciclado (esq.) e do compósito obtido (dir.)

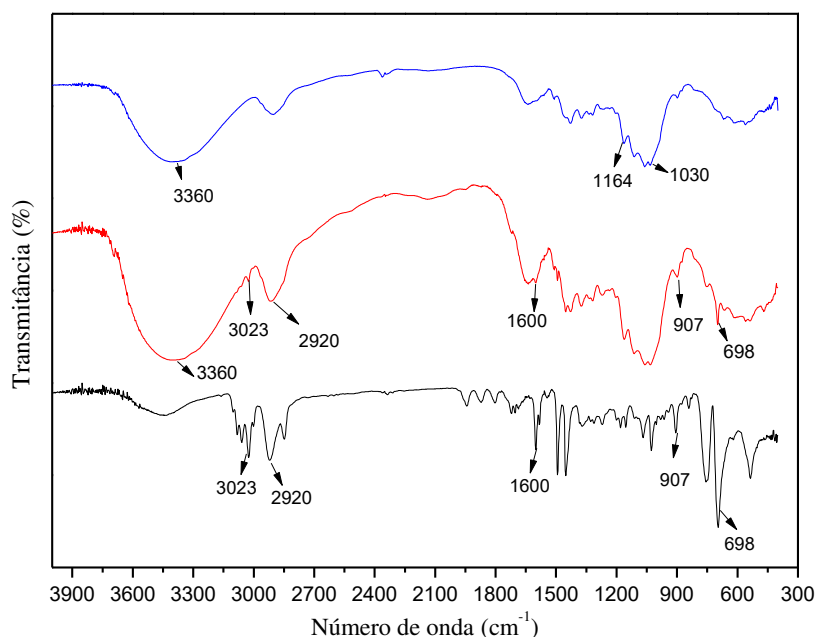


Analisando a figura, é possível observar a mudança de coloração do material, que se tornou mais escuro, evidenciando a polimerização in situ. Além disso, foi possível obter a média do ganho de massa percentual deste material, através de cálculo de rendimento, que foi de $10,96 \pm 0,51 \%$.

4.2. Caracterização química por espectroscopia (FTIR)

Para esta caracterização, as amostras do papel reciclado e do compósito foram obtidas pela raspagem de suas superfícies, seguido de maceração com KBr para formação da pastilha. O PS foi utilizado na forma que foi obtido. Os espectros de infravermelho (FTIR) do papel reciclado de ELV, do PS e do compósito papel reciclado/PS estão mostrados na figura 20.

Figura 20 - Espectros de FTIR do papel reciclado (azul), composto (vermelho) e do PS (preto)



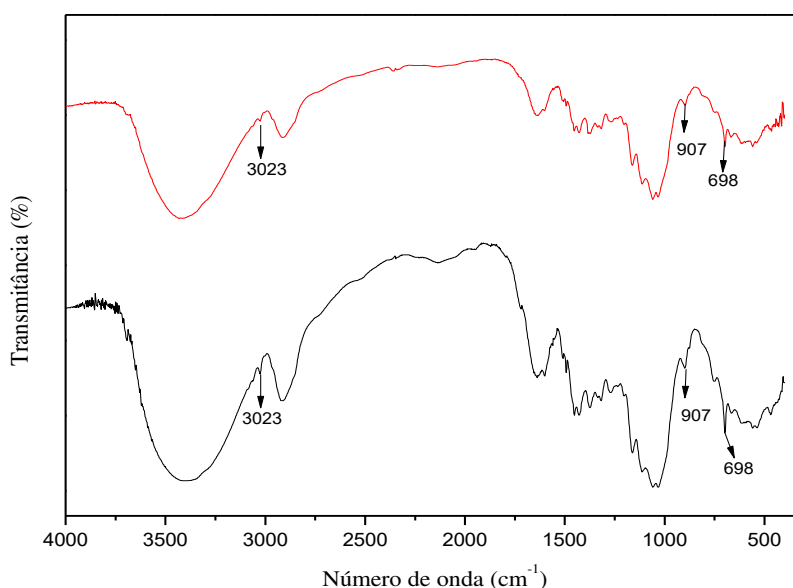
Em relação ao papel reciclado, é importante relembrar sua composição, em que a celulose é seu maior componente. Dessa forma, a banda entre 3000-3600 cm^{-1} se refere ao estiramento da ligação OH da celulose, com maior intensidade ao redor de 3360 cm^{-1} referente a ligações de hidrogênio intramoleculares (RAGAUSKAS, 2017). Em torno de 2920 cm^{-1} observa-se o estiramento da ligação C-H, e ao redor de 1600 cm^{-1} a deformação dos grupos OH da celulose e/ou de rastros de H_2O . Um pequeno pico ao redor de 1430 cm^{-1} responde pela deformação assimétrica das ligações C-O-H na celulose, enquanto o pico em 1376 cm^{-1} pode ser atribuído à deformação simétrica da ligação C-H nesta mesma molécula. Um pequeno pico em 1164 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento C-O-C de anéis piranose, enquanto a banda ao redor de 1030 cm^{-1} pode ser associada a deformação C-O (SCHWANNINGER *et al.*, 2004).

No espectro de infravermelho do PS, os picos em 2845 cm^{-1} e em 2920 cm^{-1} se referem, respectivamente, deformação axial simétrica e assimétrica de $-\text{CH}_2-$. A banda em torno de 3023 cm^{-1} se refere à deformação axial C-H de anel aromático. As bandas entre 2000 e 1800 cm^{-1} são harmônicas que indicam a presença de anel aromático monossustituído. O pico de absorção em 1600 cm^{-1} indica deformação axial assimétrica $-\text{C}=\text{C}-$ de anel aromático; já os picos em 1492, 1450 e 907 cm^{-1} se referem à deformação angular C-H de anel aromático. O pico em 698 cm^{-1} se refere à deformação angular fora do plano de C-C de anel aromático (SCHLISCHTING, 2008).

Analisando-se o espectro de infravermelho do compósito Papel reciclado/PS, é possível identificar a banda de maior intensidade na região 3360 cm^{-1} referente às ligações de hidrogênio intramoleculares da celulose, além do pequeno pico em 1164 cm^{-1} que pode ser atribuído ao estiramento C-O-C de anéis piranose, e a banda ao redor de 1030 cm^{-1} associada a deformação C-O. Pode-se verificar a formação de poliestireno devido à presença de picos como: 3023 cm^{-1} , referente à deformação axial C-H de anel aromático; 1376 cm^{-1} que indica deformação de $-\text{CH}_2-$ do carbono vinílico; 907 cm^{-1} associado à deformação angular de C-H de anel aromático; e 698 cm^{-1} que denota a deformação angular fora do plano de C-C de anel aromático.

Como mencionado na seção 3.2.5.1., foi realizada a espectroscopia da seção interna do compósito a fim de se avaliar a presença de poliestireno. Dessa forma, plotou-se o espectro de FTIR desta seção interna, juntamente com o espectro da superfície do compósito de papel reciclado/PS, para comparação. O resultado se encontra na figura 21.

Figura 21 - Espectros de FTIR da seção interna do compósito (preto) e da superfície (vermelho)

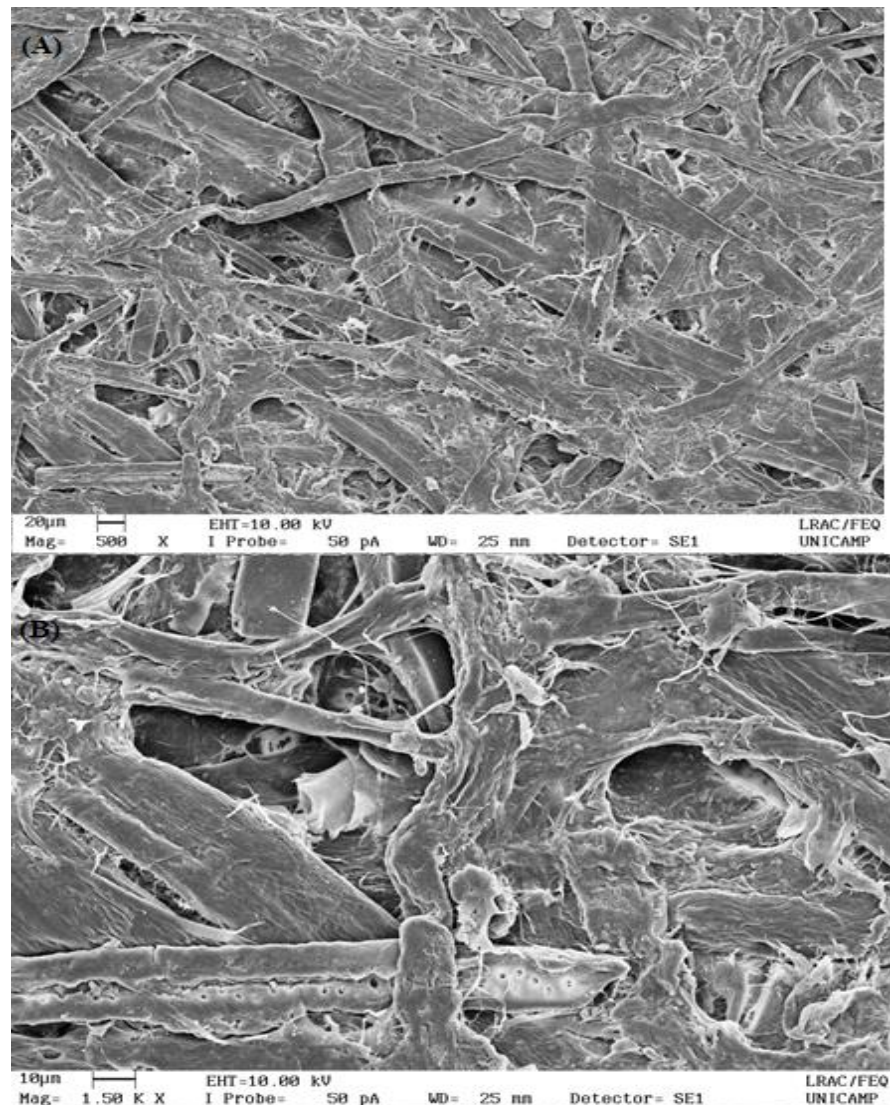


Houve detecção de pequenos picos em 3023 cm^{-1} , 907 cm^{-1} e 698 cm^{-1} , que se referem respectivamente, a deformação axial C-H de anel aromático, deformação angular de C-H de anel aromático e deformação angular fora do plano de C-C de anel aromático do poliestireno. Assim, ainda que os picos não sejam muito pronunciados, é possível dizer que houve polimerização de estireno nas partes mais internas do compósito obtido, corroborando a análise de adsorção física de gases e complementando a análise de microscopia eletrônica de varredura.

4.3. Caracterização morfológica

As fotomicrografias de MEV da superfície das amostras do papel reciclado de embalagem longa vida e do compósito estão exibidas em magnitudes de 500x e 1500x, nas figuras 22 e 23, respectivamente. A figura 22 mostra a rede de fibras anisotrópicas de celulose que forma o papel, apresentando poros e cavidades irregulares. Esta configuração vem a ser vantajosa para o ancoramento mecânico do poliestireno.

Figura 22 - Micrografias da superfície do papel reciclado. (A) aumento de 500x; (B) aumento de 1.500x



Além disso, é importante destacar a grande heterogeneidade nas características morfológicas destas fibras. Há uma diferença no diâmetro e, principalmente, no comprimento

que inviabiliza uma avaliação segura da razão de aspecto (L/D); entretanto, com auxílio de software para análise de imagens ImageJ, foi encontrada uma faixa de variação para o comprimento e diâmetro das fibras.

O comprimento chegou a variar de aproximadamente 65 μm a 480 μm , e seu diâmetro variou numa faixa de aproximadamente 10 μm a 50 μm ; portanto, o L/D estimado variou de 6,5 a 9,6. Este resultado se aproxima do valor médio de 12, encontrado por Pinheiro (2012) para a razão de aspecto de fibras de munguba. Entretanto, é bem menor do que o encontrado para vários compósitos com fibras naturais, como os exemplos com fibras de Curauá reportados por Mano *et al.* (2010), que obtiveram L/D médio de 36 ou por Spinacé *et al.* (2011), cujo L/D médio foi de 167.

Essa variação grande para o mesmo tipo de fibra se deve em grande parte ao local e condições ambientais que a fibra foi cultivada, e ao método de processamento do compósito, que influenciam significativamente em seu comprimento. Se considerarmos apenas os valores destes dois últimos autores, pode-se dizer que o valor L/D médio estimado para as fibras ELV não são desprezíveis, uma vez que elas passaram por processo de reciclagem que contribuiu para diminuir seu comprimento.

Outra explicação para o baixo valor L/D encontrado se deve à origem do papel cartão *duplex* usado na fabricação dessas embalagens, que é feito de uma mistura de fibras longas (de árvores coníferas) e fibras curtas (de eucalipto).

A razão de aspecto é considerada como o principal fator que determina as propriedades mecânicas em compósitos, sendo que geralmente uma maior razão de aspecto fornece maiores módulos de elasticidade (RENNER *et al.*, 2010). Este parâmetro está entre as características do reforço que têm maior influência sobre as propriedades de compósitos, juntamente com constituição química e tamanho. Neste contexto, existe o comprimento crítico necessário das fibras para que haja a transferência de tensão, uma vez que se o reforço aplicado apresenta comprimento menor ao crítico, a fibra poderá ser arrancada com facilidade da matriz, prejudicando suas propriedades mecânicas (PINHEIRO, 2012).

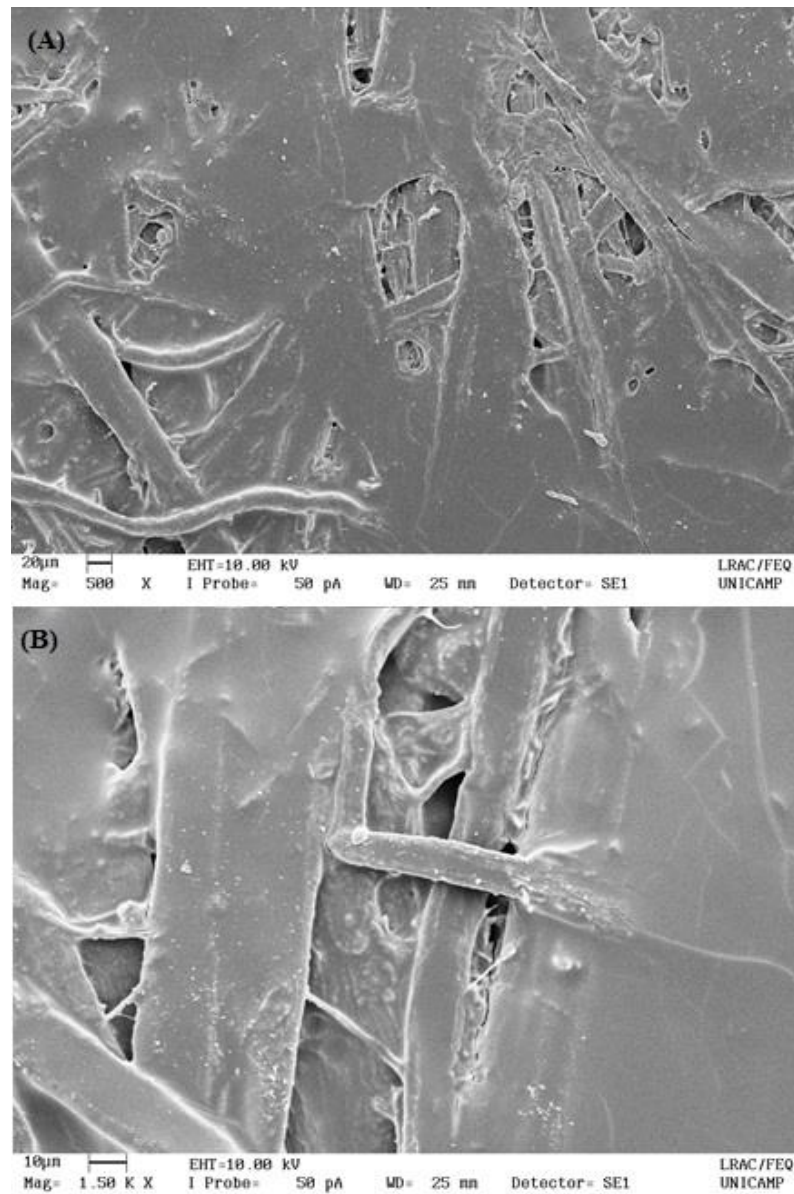
Outro fator importante que pode interferir nas propriedades mecânicas em compósitos com fibras naturais, é a adesão entre os componentes, sendo de fundamental importância para que o reforço possa exercer sua função de forma efetiva e os esforços aplicados sejam divididos entre as duas fases (RICHARDSON, 1997).

Na superfície do compósito (figura 23), é possível observar que o poliestireno se formou na superfície do papel, deixando a mesma menos rugosa. O polímero cobriu boa parte

da extensão do papel, entretanto a interação entre os materiais não foi forte o suficiente para que houvesse um bom molhamento das fibras e um preenchimento dos espaços vazios. Isso pode ser explicado pela fraca afinidade entre o monômero estireno e o polímero de poliestireno, ambos hidrofóbicos, e o papel com caráter hidrofílico devido aos seus muitos grupamentos hidroxilas existentes na celulose, principalmente.

Muitas vezes, o acoplamento das fibras com polímero funcionalizado, por exemplo polipropileno com anidrido maleico (MAPP), ou pré-tratamento das fibras, é necessário para a obtenção de compósitos com propriedades otimizadas (RENNER *et al.*, 2010).

Figura 23 - Micrografias da superfície do compósito de papel reciclado/PS. (A) aumento de 500x; (B) aumento de 1.500x

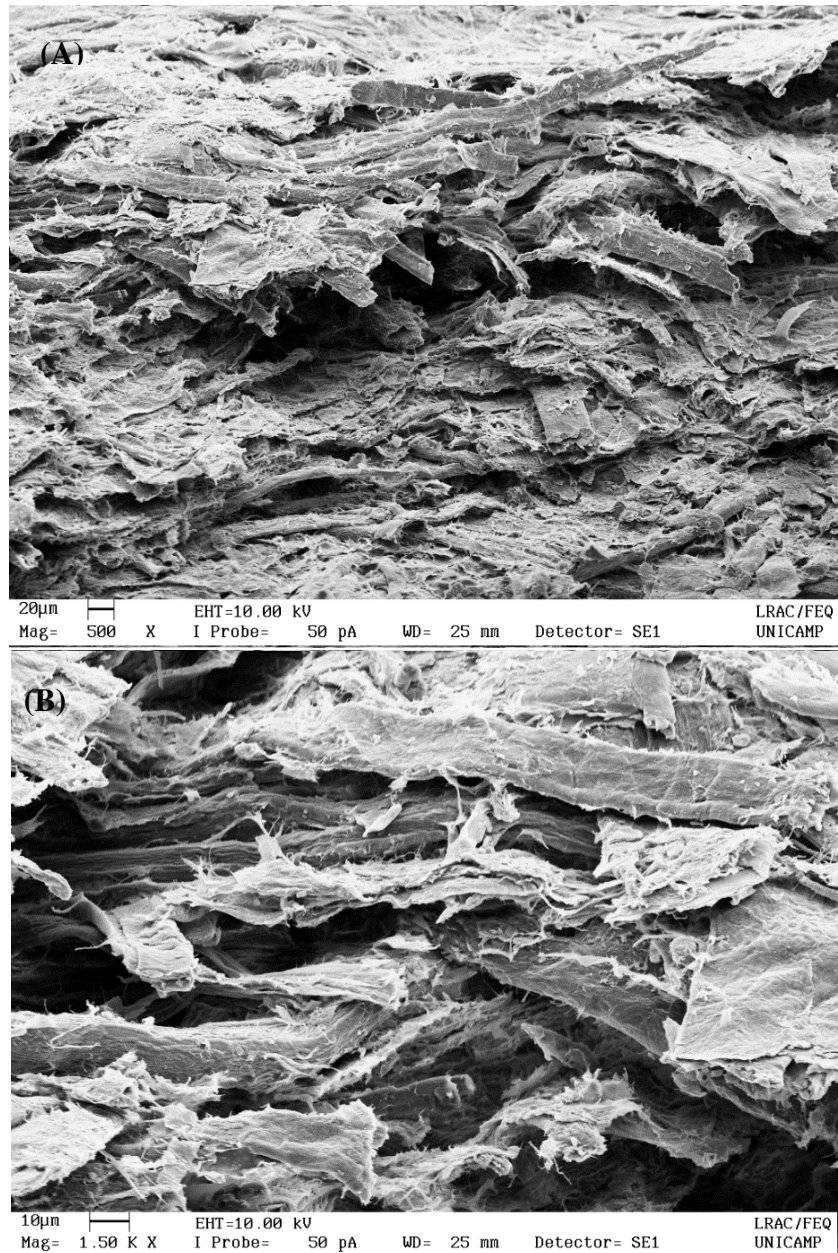


Analisando ainda a figura 23, é possível observar a formação de algumas pequenas fissuras na superfície do compósito, produzidas provavelmente devido à baixa adesão entre a matriz e a fibra, o que pode vir a contribuir para a deterioração precoce das propriedades mecânicas observadas nos compósitos.

O aspecto da superfície do compósito obtido neste trabalho é comparável ao que foi obtido por Matsui *et al.* (2004), que estudaram biocompósitos à base de bagaço de mandioca e papel kraft impregnados com acetato de amido. Após a impregnação, a superfície do material poroso passou a ser mais homogênea, apesar da presença de fraturas, que foram causadas durante secagem dos filmes de acetato de amido. Além disso, as micrografias da fratura mostraram a porosidade interna do material, e a predominância da impregnação bem próxima à superfície.

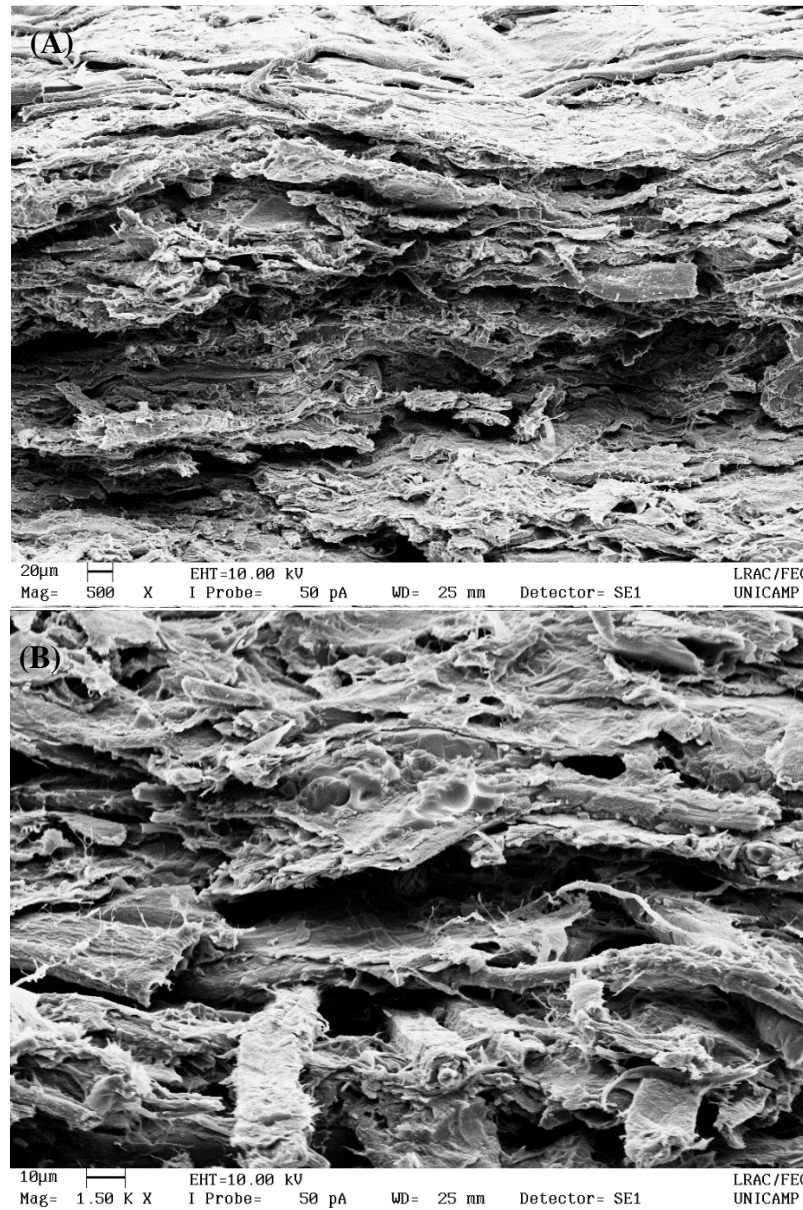
Na figura 24 observa-se as fotomicrografias obtidas da fratura do papel reciclado, em 500x e 1500x. Mais uma vez é possível observar a orientação aleatória das fibras, bem como a ausência de uniformidade no tamanho delas.

Figura 24 - Micrografias da fratura do papel reciclado. (A) aumento de 500x; (B) aumento de 1.500x.



A figura 25 mostra as fotomicrografias obtidas da fratura do compósito, também em duas magnitudes.

Figura 25 - Micrografias de fratura do compósito de papel reciclado/PS. (A) aumento de 500x; (B) aumento de 1.500x



Comparando-se as micrografias de fratura do papel reciclado com as do compósito, não é possível observar uma diferença significativa entre as estruturas. Mesmo após terem passado por um processo de polimerização, as fibras do papel no compósito se mantiveram praticamente com a mesma morfologia no seu interior, de antes do processo. Ou seja, a polimerização não contribuiu para um maior empacotamento das fibras, porém será visto mais adiante que houve diferença no tamanho de poros do compósito comparado ao papel de ELV reciclada. Pode-se afirmar, no entanto, que a polimerização se deu majoritariamente na superfície do papel, a qual

mostra uma maior homogeneidade se comparada com a superfície do papel não modificado, conforme Figs. 22 e 21, respectivamente.

GOMES *et al.* (2017) empregaram resíduos de MDF (chapa de Fibra de Média Densidade) em pó na preparação de compósitos em matriz de resina termofixa de poliéster ortoftálica, pela técnica de moldagem por compressão. Três composições contendo diferentes proporções do resíduo em resina poliéster ortoftálica foram analisadas: 10, 15 e 20% m/m.

Os pesquisadores também observaram uma grande heterogeneidade das fibras no interior dos compósitos, por apresentarem grande variação de comprimento – chegando a uma ordem de grandeza. Além disso, para todas as fibras analisadas nos compósitos, também não foi verificada a penetração da resina nas cavidades internas, o que foi atribuído a uma menor adesão fibra-matriz. Entretanto, nesse trabalho não foram determinados volume e diâmetro de médio de poros.

4.4. Picnometria a gás

Os resultados de densidade obtidos pela análise de picnometria, para o papel reciclado e para o compósito, estão organizados na tabela 5.

Tabela 5 – Densidade real do materiais estudados, obtida por picnometria a gás

Amostra	Densidade (g/cm³)
Papel reciclado	1,59 ± 0,02
Compósito Papel reciclado/PS	1,46 ± 0,01

A determinação da densidade final de um compósito à base de fibras é um fator determinante para a sua futura aplicação. Fibras naturais costumam ter uma densidade entre 1,1 g/cm³ a 1,5 g/cm³ (ROSA *et al.*, 2009), o que as tornam atrativas para aplicações que exigem baixas densidades do material.

Neste trabalho, a densidade obtida para o compósito forneceu um valor intermediário entre o poliestireno e o papel reciclado de ELV, sendo mais próxima deste último. O poliestireno tem média uma densidade de 1,05 g/cm³ (KU *et al.*, 2011). Esse comportamento sugere que a impregnação do poliestireno no papel reciclado de ELV não foi total, como se esperava, uma vez que a afinidade do estireno pelo material celulósico é baixa; isto é, o papel possui muitos grupamentos hidroxila polares, o que dificulta seu molhamento pelo monômero, uma vez que este é apolar, assim como o polímero formado por ele.

Nesse trabalho, a densidade obtida para o compósito foi de 1,46 g/cm³, aproximadamente 9% inferior ao valor obtido para o papel reciclado (1,59 g/cm³) e superior ao poliestireno em aproximadamente 30%. Esses valores mostram que a densidade obtida para o compósito apresentou um valor mais próximo do valor do papel reciclado. Assim, pode-se dizer que a densidade do compósito seguiu a regra das misturas, que considera que as propriedades dos compósitos são uma média ponderada em base volumétrica das propriedades de seus constituintes (SOBOYEJO, 2003). Ainda, pode-se dizer que esta variação, apesar de pequena, é estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

Rosa *et al.* (2009) também obtiveram baixas densidades para os compósitos preparados a partir de casca de arroz em matriz de polipropileno (PP). Era esperado que os compósitos apresentassem uma densidade maior que a do polímero (0,91 g/cm³), porém o aumento na densidade foi de somente 3,3% para a composição contendo 40% em massa de casca de arroz, e portanto, não foi significativo. Os pesquisadores justificaram que este comportamento sugere que a matriz polimérica não foi capaz de penetrar nas estruturas mais internas da casca de arroz, como lúmen e parede celular, o que gerou compósitos com baixas densidades, mas ainda assim interessantes.

De acordo com as imagens de MEV da fratura, que evidencia poros não preenchidos no papel reciclado de ELV, se a impregnação do papel reciclado por poliestireno for melhorada com o preenchimento de mais poros, é possível obter-se um compósito com densidade menor que o valor obtido, o que para certas aplicações dos materiais é desejável, como por exemplo, na área de transporte de cargas.

4.5. Análise de adsorção física de gases (ASAP)

Com o objetivo de conhecer melhor a estrutura interna porosa do papel reciclado de ELV, e em seguida estudar o efeito da polimerização *in situ* nesta estrutura, avaliou-se a extensão de impregnação do poliestireno pela técnica de adsorção física de gases. A primeira técnica escolhida para tal fim foi a porosimetria de mercúrio, porém esta se mostrou inadequada.

Os valores obtidos de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros estão organizados na tabela 6.

Tabela 6 - Resultados de adsorção física de gases

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)
Papel reciclado	0,760	0,0068	26,0
Compósito	0,052	0,0011	10,6

O espaço formado pelos poros costuma preencher um volume considerável em um papel ou papelão, e seu tamanho costuma variar de lacunas entre as fibras a interstícios moleculares. Canais tridimensionais complexos costumam ser formados nas folhas para a ligação entre poros. Como o papel é um material anisotrópico e deformável sob cargas externas ou pela sorção de umidade, a estrutura de seus poros também é anisotrópica e deformável (YAMAUCHI & MURAKAMI, 2002).

Pelos diâmetros médios calculados, os poros do papel reciclado e do compósito estão no grupo dos mesoporos, uma vez que a classificação de GREGG & SING (1982) estabelece que poros de sólidos porosos entre 2 e 50 nm de diâmetro pertencem a este grupo, sendo que microporos estão na faixa abaixo de 2 nm, e macroporos acima de 50 nm.

Após a impregnação de poliestireno nas fibras do papel, o volume de poros, assim como o diâmetro médio de poros do compósito ficaram menores do que os do papel reciclado, fazendo com que a área superficial do compósito seguisse o mesmo comportamento. A área superficial diminuiu em 93%, o volume de poros ficou 84% menor, e houve uma diminuição de 59% no diâmetro médio de poros.

Essa diminuição acentuada da área superficial pode ser justificada parcialmente, pelo fato de que muitos poros pequenos foram preenchidos pelo poliestireno, pois a presença de poros aumenta a área superficial de um material.

Guo *et al.* (2011) estudaram a estrutura porosa de fibras de eucalipto recicladas com uso da técnica de adsorção física de gases, e obtiveram uma área superficial de 17,59 m²/g, volume de poros de 0,0224 cm³/g e um diâmetro médio de poros de 4,5 nm.

Para compreendermos a extensão da variação que estes valores podem ter, pela mesma técnica, um papel para impressão possui área superficial de 0,90 m²/g e diâmetro médio de poros de 44,8 nm, segundo Bedane *et al.* (2015). Neste mesmo trabalho, foi obtido para um papel revestido com PLA uma área superficial de 0,41 m²/g e diâmetro médio de poros de 80 nm.

Os valores obtidos no presente trabalho são próximos dos que foram detectados pelos autores citados, exceto para a área superficial encontrada por Guo *et al.* (2011), que foi de 17,59

m²/g. Uma grande área superficial indica a presença de muitos poros, e apesar também de se tratar de fibras celulósicas recicladas, o material em questão não é o mesmo em sua composição e o processo de reciclagem provavelmente se difere também.

O baixo volume de poros e área superficial encontrados se devem em parte ao processo de reciclagem das embalagens longa vida, que faz com que haja uma tendência das fibras em terem seu poros reduzidos, e conseqüentemente sua área superficial também (HUBBE *et al.*, 2007).

Tendo em vista os diferentes valores encontrados na literatura, é importante destacar que o método de adsorção física de gases está sujeito a muitas incertezas, derivadas de suposições tais como a consideração de que os poros são rígidos e possuem formato regular, não havendo presença de microporos, e que a distribuição de tamanhos não se estende de forma contínua da faixa de mesoporos para a faixa de macroporos (REIS, 2013).

Por fim, é interessante salientar que esta técnica é complementar à técnica de MEV, visto que esta última caracteriza fenômenos de superfície, enquanto que a técnica de adsorção física de gases analisa o material como um todo, fornecendo informações estruturais com maior nível de detalhamento.

4.6. Ensaio de tração

Os valores médios de 10 corpos de prova, obtidos pelo ensaio de tração seguindo a norma ASTM D828, para o papel reciclado de ELV e o compósito, estão mostrados na tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas do papel reciclado e compósito

Amostra	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Papel reciclado	300,0 ± 29,0	34,8 ± 2,6	11,7 ± 1,4
Compósito	450,6 ± 50,1	45,3 ± 7,1	10,4 ± 1,1

Analisando-se os resultados da tabela 7, é possível observar que com a impregnação de poliestireno no papel, houve uma mudança nas propriedades de tração deste último. Dessa forma, o compósito apresentou um módulo de elasticidade 50% maior que o papel reciclado, a tensão na ruptura ficou 30% maior, e a diminuição encontrada na deformação na ruptura foi de 12,5%. Todos os resultados são estatisticamente significativos.

Um parâmetro muito usado em ensaios mecânicos de papéis é o índice de tensão (*tensile index*, em inglês), que é dado em N.m/g. Este número é obtido pela divisão entre a tensão (MPa ou N/m²) e a densidade ou massa específica (em kg/m³) do material. Como a densidade encontrada para o papel reciclado é 1,59 g/cm³, seu índice de tensão é de 22,0 N.m/g.

Este resultado é coerente com o que foi encontrado por CAMARGO *et al.* (2016) que obtiveram, para o papel reciclado de ELV com gramatura de 240 g/m², um índice de tensão de cerca de 27,0 N.m/g. Um papelão de mesma gramatura, em comparação, possui um índice de tensão de aproximadamente 10,4 N.m/g. Tais resultados mostram que o papel reciclado de ELV costuma ser mais resistente que um papelão comum.

ALI (2012) estudou o comportamento mecânico de fibras de celulose recicladas, bem como sua aplicação em papéis e papelões. Para polpas que passaram por uma etapa de reciclagem, foi encontrado um índice de tensão de 30,0 N.m/g.

Analisando-se as propriedades de tração obtidas para o compósito, o presente resultado se assemelha com o trabalho de Mishra & Naik (2005), que obtiveram para um compósito de matriz de poliestireno e fibras de cânhamo numa proporção 45:55, um módulo de elasticidade de 344 MPa, e deformação na ruptura de 7,70%. Entretanto, a tensão na ruptura de foi 8,06 MPa, inferior ao encontrado neste trabalho. O presente resultado também está coerente com os compósitos contendo, nas mesmas proporções, fibras de sisal e banana, estudados pelos mesmos autores citados.

As propriedades de tração do compósito obtido também estão de acordo com o trabalho de Pinto (2013), que desenvolveu compósitos de matriz de PEBD e papel reciclado de ELV em proporções de 5%, 10%, 15% e 20%. O mesmo pode ser dito em relação ao trabalho de Borges (2007), que confeccionou compósitos de matriz de PEBD e embalagens longa vida pós-consumo nas proporções de 10%, 20% e 30%. Nestes trabalhos, a adição de reforço fez com que as propriedades mecânicas dos compósitos melhorassem.

Pode-se dizer, por fim, que a resistência mecânica do papel reciclado foi melhorada pela ancoragem mecânica de poliestireno. Este fenômeno é responsável pela transferência de esforços entre os diferentes componentes, e apesar da fraca interação química entre os materiais, tal efeito se mostrou presente, resultando em um aumento significativo do módulo de elasticidade e da tensão na ruptura.

Segundo Ebadi *et al.* (2017), uma das rotas utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas em compósitos é a aplicação de tratamento com agentes compatibilizantes como

anidrido maleico e silanos. Outra maneira de obter estes resultados é mediante incorporação de preenchimentos em escala nanométrica, como as nanoargilas.

É importante ressaltar que tais resultados foram obtidos sem maiores condições especiais no preparo das amostras, sem uso de compatibilizantes químicos e pré-tratamento das fibras, por exemplo. Dessa forma, há um potencial para ganhos maiores nas propriedades mecânicas do material em relação às que já foram obtidas até agora.

4.7. Ensaio de flexão

Os valores médios do módulo de flexão (MPa) e resistência à flexão (MPa), obtidos do ensaio mecânico seguindo a norma ASTM D790, estão mostrados na tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades de flexão do papel reciclado e compósito

Amostra	Módulo de Flexão (MPa)	Resistência à flexão (MPa)
Papel reciclado	2649,9 ± 836,9	35,6 ± 4,7
Compósito	3742,2 ± 570,7	61,9 ± 7,1

De acordo com POLETTO & ZATERA (2017), o módulo de flexão do polistireno é de 2904,0 ± 94,0 MPa, e sua resistência à flexão é de 38,3 ± 1,2 MPa. Dessa forma, a incorporação de PS no papel reciclado mediante a polimerização *in situ* funcionou como reforço, e fez com que a rigidez do compósito aumentasse, conforme verificado pelo aumento significativo na resistência à flexão.

Os altos desvios padrões encontrados para os módulos de flexão podem ser justificados pela heterogeneidade do material já verificada anteriormente, e fazem com que os valores encontrados sejam praticamente iguais. Entretanto, as propriedades de flexão obtidas neste trabalho se mostram em acordo com os valores da literatura, sendo algumas vezes superiores.

Papel reciclado de ELV foi utilizado como reforço em matriz de PEBD, em proporções de 5%, 10%, 15% e 20%. O aumento do reforço com papel fez com que o módulo e a resistência à flexão aumentassem, chegando a aproximadamente 300 MPa e 22 MPa, respectivamente, na composição com 20% de papel reciclado (PINTO, 2013).

POLETTO & ZATTERA (2017) estudaram as propriedades mecânicas em compósitos de matriz de PS e fibras de celulose branqueada de Pinus em proporções de 10%, 20% e 30% de fibras. Para a composição contendo 10% em massa de fibras, o módulo de flexão foi de 3438 ± 98, e a resistência à flexão de 40,33 ± 2,10 MPa. Na composição com 30% de fibras,

obtiveram um módulo de flexão de 4180 ± 154 MPa, e resistência à flexão de $32,78 \pm 1,40$ MPa.

Os autores atribuíram o aumento no módulo de flexão ao fato de que provavelmente as fibras de celulose são mais rígidas que a matriz polimérica. Já a diminuição na resistência à flexão foi justificada pela fraca dispersão das fibras na matriz, que tendem a formar aglomerados; além da fraca interação interfacial entre o reforço hidrofílico e a matriz hidrofóbica.

As propriedades de flexão aqui encontradas também estão coerentes com os resultados obtidos por Mishra & Naik (2005), que estudaram compósitos de PS com fibras de sisal, banana e cânhamo em diferentes proporções, separadamente. Também estão coerentes com as propriedades de flexão encontradas por Ebadi *et al.* (2017), que estudaram compósitos de matriz de PEBD, contendo madeira em pó e embalagens longa vida pós-consumo em diferentes proporções.

Assim, com o simples método de polimerização utilizado, e mesmo sem uma boa aderência entre os materiais (como observado pela microscopia eletrônica de varredura), houve um significativo ganho na resistência à flexão do papel reciclado de ELV.

De maneira geral, estes ganhos nas propriedades mecânicas do compósito em relação ao papel reciclado se devem à presença do PS no meio, que por possuir propriedades mecânicas superiores de tração e flexão, foi capaz de transferir esforços, agregando rigidez e resistência ao novo material.

4.8. Dureza Shore D

Os valores médios de dureza Shore D, obtidos de acordo com a norma ASTM D2240, para o papel reciclado de ELV e para o compósito, estão mostrados na tabela 9.

Tabela 9 – Dureza Shore D dos materiais estudados

Amostra	Dureza Shore D
Papel de reciclado de ELV	$51,8 \pm 1,2$
Compósito	$55,4 \pm 1,8$

Analisando-se os resultados obtidos, houve um incremento na dureza do material pela incorporação de poliestireno no papel reciclado, sendo que a diferença encontrada é estatisticamente significativa ($p < 0,05$). Este resultado corrobora com o que foi obtido nos

ensaios de tração e flexão, indicando mais uma vez o aumento da rigidez do papel, pela polimerização *in situ* de estireno.

Mishra & Naik (2005) encontraram, para o compósito de matriz de PS e fibras de sisal em proporção 45:55, uma dureza Shore D de 59, que também foi praticamente o mesmo resultado encontrado para o compósito de PS com fibras de banana na mesma proporção. Levando em consideração as diferenças entre os materiais usados, os resultados encontrados no presente trabalho são coerentes com os dos autores citados.

Os autores também estudaram os mesmos compósitos com pré-tratamento das fibras, com uso de anidrido maleico como compatibilizante. O compósito com fibras pré-tratadas de sisal foi o que alcançou maior dureza em relação aos outros tipos, com um valor de 72, o que foi atribuído à esterificação das fibras.

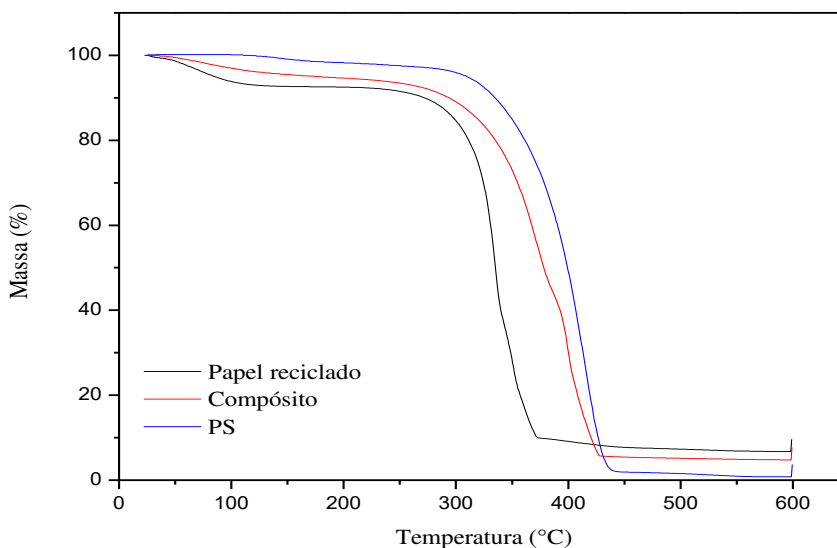
Os resultados encontrados no presente trabalho também estão de acordo com os encontrados por Valente *et al.* (2011). Estes prepararam compósitos com matriz de PEBD e PP contendo fibras de vidro recicladas e pó de madeira em diferentes composições, e estudaram algumas de suas propriedades, entre elas a dureza. Para o compósito contendo PEBD e pó de madeira na proporção 80:20, a dureza Shore D foi de $55,16 \pm 0,87$. Para a composição 35:65, a dureza passou para $58,93 \pm 1,29$.

Dessa forma, é possível dizer que o papel utilizado possui uma rigidez interessante, e a impregnação de PS em sua estrutura fez com que essa propriedade melhorasse. Com a introdução de aperfeiçoamentos no processamento do compósito, como uso de compatibilizantes ou pré-tratamento das fibras, os interstícios entre as fibras e o polímero poderão ser menos significativos, havendo uma grande possibilidade em incrementar as propriedades de dureza do material.

4.9. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas do papel reciclado de ELV, do compósito obtido e do PS estão dadas na figura 26.

Figura 26 - Análise termogravimétrica dos materiais estudados



Analisando a curva do papel reciclado, nota-se que há um desnivelamento em torno de 100°C, referente à perda de massa, provavelmente de água devido à natureza hidrofílica deste material, ou também de outros voláteis. A análise de TGA é caracterizada por dois estágios principais, sendo que o primeiro inicia-se a aproximadamente 170°C. A primeira reação de pirólise contribui principalmente para a degradação da celulose e da hemicelulose. De acordo com Figen *et al.* (2013), a quebra das ligações moleculares da celulose resulta principalmente na formação de levoglucosanos, e também ocorrem a desidratação e reações de oxidação devido ao tratamento térmico da celulose. Além disso, para a hemicelulose, os maiores produtos de sua decomposição são metanol, ácido acético, dióxido de carbono e furfural, que ocorre entre 200-300 °C.

O segundo estágio de degradação começa em torno de 343°C, e termina em aproximadamente 371 °C, sendo atribuído à degradação de lignina. De acordo com Figen *et al.* (2013), a degradação pirolítica da lignina ocorre em temperaturas entre 300-450 °C, e alguns compostos fenólicos são convertidos para a fase vapor. O aquecimento do papel segue até 590°C aproximadamente.

Analisando-se a curva termogravimétrica do poliestireno puro, sua decomposição começa em aproximadamente 222°C e termina em 435°C, o que indica uma boa estabilidade térmica do material.

Em relação à curva termogravimétrica do compósito, sua degradação ocorre em dois estágios principais, com um desnivelamento mais suave em torno de 100°C, indicando que

apesar da incorporação de poliestireno no papel reciclado, houve uma pequena perda de água ou materiais voláteis. O primeiro estágio de degradação ocorre em torno de 185°C, atribuído à quebra de moléculas de celulose e hemicelulose. A temperatura do início da degradação do compósito é maior que a do papel reciclado puro, indicando um retardo na decomposição do material. O segundo estágio de degradação se inicia em torno de 387°C e termina em 415°C, atribuída à decomposição do poliestireno, o que indica que a degradação máxima do compósito ocorre em temperaturas mais altas que a do papel.

A tabela 10 resume os intervalos de temperatura de decomposição para os materiais estudados, com as respectivas perdas de massa.

Tabela 10 – Perdas de massa percentuais do papel reciclado, compósito e PS

	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
Papel reciclado de ELV	27,01 - 106,83	7,28
	170,74 - 338,28	56,36
	343,33 - 371,42	29,50
	590,00	4,83
PS	31,70 - 142,85	2,14
	222,15 - 434,77	97,23
	595,31	6,85
Compósito	25,21 - 112,92	5,14
	185,17 - 382,60	50,94
	386,89 - 415,01	39,09
	590,00	4,83

Tendo em vista que o papel reciclado é o componente majoritário do compósito obtido, sua degradação térmica foi levemente retardada pela impregnação por poliestireno, e sua estabilidade térmica se manteve suficientemente estável para as aplicações sugeridas. Ainda assim, o compósito possui propriedades térmicas intermediárias interessantes, e sua degradação máxima ocorre em temperaturas mais elevadas quando comparadas com o papel reciclado.

Ao estudarem compósitos de fibra de sisal e PS em diferentes proporções, utilizando fibras sem pré-tratamento e com pré-tratamento por acetilação, benzoílação e uso de PSMA (poliestireno-co-anidrido maleico), Nair *et al.* (2001) obtiveram um melhor resultado para a

estabilidade térmica dos compósitos que passaram por algum tipo de pré-tratamento. Um fator que contribuiu para estes resultados está nas melhores interações fibra/matriz, que produzem ligações intermoleculares adicionais entre fibra e matriz.

Dessa forma, os resultados obtidos no presente estudo apresentam grande potencial de melhoria, seja através da implementação de técnicas de pré-tratamento das fibras celulósicas para que haja uma melhor interação com o poliestireno, como acetilação e mercerização, ou uso de agentes compatibilizantes.

4.10. Absorção de água

Os valores médios de absorção de água do papel reciclado e do compósito, de acordo com a norma ASTM D570, estão mostrados na tabela 11.

Tabela 11 – Absorção de água dos materiais estudados

Amostra	Absorção de água após 24h (%)
Papel de reciclado de ELV	95,00 ± 3,12
Compósito	51,00 ± 5,81

Analisando-se os resultados obtidos, após a impregnação por poliestireno, a absorção de água diminuiu em cerca de 54%, o que é um valor consideravelmente alto, dado que apesar do papel continuar sendo o maior componente do compósito, o poliestireno foi capaz de contribuir para atenuar seu caráter hidrofílico.

Devi *et al.* (2004) modificaram a superfície de madeira com poliestireno, com e sem uso de GMA (glicidil metacrilato) como monômero de reticulação, e estudaram algumas propriedades como absorção de água e estabilidade térmica. Após um período de imersão de 24 horas em água, foi obtido para a madeira uma absorção de pouco mais de 100%, e para a madeira tratada com poliestireno a absorção passou para 40%.

Yilgor *et al.* (2014) obtiveram, para um painel a base de ELV pós-consumo trituradas uma absorção água de 10%, após 24h de imersão. Bekhta *et al.* (2016) obtiveram, para um painel a base de ELV pós-consumo trituradas misturadas com embalagens de filmes de polietileno usados, em proporção 80:20, uma absorção de água de aproximadamente 23%, também para 24h de imersão. Assim, os resultados obtidos pelos autores citados estão coerentes com os que foram encontrados no presente trabalho, e indicam que incorporar polímeros hidrofóbicos às fibras aumentam sua resistência à água.

Um dos maiores fatores limitantes relacionados ao uso de compósitos contendo fibras celulósicas é essa alta sensibilidade à água, o que pode vir a afetar o desempenho mecânico bem como a durabilidade, especialmente em ambientes externos. Essa sensibilidade não é atribuída somente à sua natureza hidrofílica, mas também a defeitos como poros, cavidades e rachaduras na interface entre este material e o polímero, que vem a favorecer a difusão e acúmulo de água dentro de sua estrutura pela capilaridade. Além disso, a razão de aspecto das fibras pode vir a favorecer o transporte de água por capilaridade através da rede de fibras (NAGHMOUCHI *et al.*, 2015).

Esperter *et al.* (2004) explicaram que o processo de absorção de água em materiais compósitos pode acontecer por três vias. A primeira e principal via se dá através da penetração de água pelas micro rachaduras entre as cadeias poliméricas. A segunda via é mediante o transporte capilar de água pelas pequenas fraturas da interface entre as fibras e o polímero; e a terceira via se dá pela absorção de água pelas pequenas lacunas e rachaduras na estrutura formada durante o processamento do compósito.

O papel, por ser um material altamente hidrofílico graças à sua composição, tem muitos grupos OH da celulose que interagem com as moléculas de água, formando ligações de hidrogênio, que são responsáveis pelo seu aumento de massa. Por outro lado, muitos estudos vem sendo conduzidos para diminuir a absorção de água por compósitos a base de fibras celulósicas, como no trabalho de Devi *et al.* (2004), Ermeydan *et al.* (2014), Yilgor *et al.* (2014) e Ebadi *et al.* (2017), por exemplo.

Dito isso, diminuir cada vez mais a sensibilidade à água dos compósitos à base de fibras celulósicas é um objetivo a se buscar para se obter maiores aplicações destes materiais. O presente resultado mostra que existe um potencial para melhorar essa propriedade, seja pelo aprimoramento da técnica de preparação, uso de outros polímeros ou adição de compatibilizantes.

5. CONCLUSÕES

A principal conclusão que se pode extrair dos resultados do presente trabalho é que a polimerização *in situ* de estireno no papel reciclado de ELV modificou as propriedades originais deste último, gerando melhorias em suas propriedades mecânicas e de sensibilidade à água, principalmente.

Os resultados de espectroscopia no infravermelho comprovaram a presença de poliestireno no meio, indicando que a reação de polimerização ocorreu.

Pela análise de MEV, foi possível verificar o caráter aleatório das fibras do papel reciclado, bem como que a impregnação de poliestireno se deu majoritariamente na superfície do material. A presença de poros no compósito indicou a fraca adesão entre os materiais, resultante do método de processamento escolhido.

Os resultados da densidade real indicaram uma pequena diminuição desta propriedade do compósito em relação à do papel, indicando que o material ficou mais leve. A determinação de volume e diâmetro de poros mostrou uma diminuição dos mesmos, em relação ao papel reciclado, sinalizando a ocupação de espaços vazios do papel por PS.

Pelos ensaios mecânicos de tração e flexão, foi possível observar o aumento da rigidez do material pela incorporação de poliestireno no papel reciclado. A mesma conclusão foi obtida pelo ensaio de dureza.

A análise termogravimétrica mostrou que a degradação térmica do papel reciclado foi levemente retardada pela impregnação por poliestireno, e que a degradação máxima do material obtido passou a ocorrer em temperaturas mais elevadas quando comparadas com o papel, significando aumento na estabilidade térmica.

Em termos de absorção de água, houve uma significativa diminuição da sensibilidade do papel reciclado à água pela incorporação de poliestireno no meio.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pela análise dos resultados obtidos no presente trabalho, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar a viabilidade de se aplicar pré-tratamentos nas fibras de papel reciclado, bem como uso de compatibilizantes para aumentar a adesão entre estas e o poliestireno.
- Quantificar o rendimento da polimerização em massa, mediante estudo da cinética de reação.
- Realizar a polimerização *in situ* com aplicação de vácuo.
- Realizar planejamento experimental com análise multivariada dos parâmetros, a fim de estudar a influência das condições reacionais sobre a conversão da reação.
- Testar outros compostos para polimerização *in situ*, tais como copolímeros ou polímeros biodegradáveis e verificar mudanças nas propriedades termomecânicas dos compósitos formados.
- Realizar o estudo completo da composição química do papel reciclado de embalagem longa vida, para aferir os teores de celulose, hemicelulose e lignina.
- Adicionar compostos retardantes de chama ao compósito a fim de possibilitar maiores aplicações do mesmo.

7. REFERÊNCIAS

- ABRE. Associação Brasileira de Embalagem. **Estudo Macroeconômico da Embalagem ABRE/FGV**. São Paulo, 2016. Disponível em: <http://www.abre.org.br/setor/dados-de-mercado/dados-de-mercado-2016>. Acessado em: 23/01/2017.
- ADIRPLAST. Associação Brasileira dos Distribuidores de Resinas Plásticas e Afins. **Produtos**. São Paulo, 2017. Disponível em: <http://www.adirplast.org.br/produtos/>. Acessado em: 31/01/2017.
- ALAVA, M.; NISKANEN, K. The physics of paper. **Reports on Progress in Physics**, v. 69, n. 3, p. 669, 2006.
- ALI, I. Study of the mechanical behavior of recycled fibers. Applications to papers and paperboards. **Tese de Doutorado**. Université de Grenoble, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D570: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. Pennsylvania, EUA, 2010. 4 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D790: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. Pennsylvania, EUA, 2017. 12 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D828: Standard Test Method for Tensile Properties of Paper and Paperboard Using Constant-Rate-of-Elongation Apparatus. Pennsylvania, EUA, 2016. 8 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). D2240: Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness. Pennsylvania, EUA, 2015. 15 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR-536; Papel e cartão - Determinação da gramatura. Rio de Janeiro, 2000. 6 p.
- AYRILMIS, N.; CANDAN, Z.; HIZIROGLU, S. Physical and mechanical properties of cardboard panels made from used beverage carton with veneer overlay. **Materials and Design**, v. 29, p. 1897–1903, 2008.
- BERGLUND, L. Wood biocomposites – extending the property range of paper products. In: NISKANEN, K. *Mechanics of Paper Products*. 1 ed. Göttingen: De Gruyter, 2012, cap. 12, p. 231-254.
- BILLMEYER, F. W. *Textbook of polymer science*. 3. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1984.
- BORGES, G. D. Aproveitamento de Embalagens Cartonadas em compósito de polietileno de baixa densidade. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, e dá outras providências. Disponível em: http://livroaberto.ibict.br/bitstream/1/713/3/politica_residuos_solidos_2ed.pdf. Acessado em: 08/02/2017.

CAMARGO, G.; HONORATO, R.; MERENDINO, E.; NEVES, F. Comparação das Propriedades do Papel Obtido a partir da Reciclagem de Embalagens Longa vida pós-consumo e Aparas de Papelão Ondulado. I. In: 49th ABTCP Pulp and paper International Congress, 2016, São Paulo. The 49th ABTCP Pulp and Paper International Congress, 2016.

CEMPRE, Compromisso Empresarial para Reciclagem. Embalagens longa vida. São Paulo, 2017. Disponível em: <http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/9/embalagens-longa-vida>. Acessado em: 16/01/2017.

CHEN, Y.; WAN, J.; MA, Y. Effect of noncellulosic constituents on physical properties and pore structure of recycled fibre. **Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry**, v. 62, n. 4, p. 290, 2009.

DÁNYÁDI, L.; MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 2, p. 199-206, 2010.

DEVI, R. R.; MAJI, T. K.; BANERJEE, A. N. Studies on dimensional stability and thermal properties of rubber wood chemically modified with styrene and glycidyl methacrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 4, p. 1938-1945, 2004.

EBADI, M.; FARSI, M.; NARCHIN, P.; MADHOUSHI, M. The effect of beverage storage packets (Tetra Pak™) waste on mechanical properties of wood–plastic composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 29, n. 12, p. 1601-1610, 2016.

ENCYCLOPEDIA BRITANNICA. Cellulose – Plant Cell Structure. Reino Unido, 2017. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/cellulose>. Acessado em: 06/09/2017

ERMEYDAN, M. A.; CABANE E.; GIERLINGER N.; KOETZ J.; BURGERT I. Improvement of wood material properties via *in situ* polymerization of styrene into tosylated cell walls. **RSC Advances**, v. 4, n. 25, p. 12981-12988, 2014.

ESPERT, A.; VILAPLANA, F.; KARLSSON, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. **Composites Part A: Applied science and manufacturing**, v. 35, n. 11, p. 1267-1276, 2004.

FARINHA E SILVA, C. A.; BUENO, J. M.; NEVES, R. M. A indústria de papel e celulose no Brasil. Relatório Pöyry. São Paulo, 2016. Disponível em: <http://www.poyry.com.br/not%C3%ADcias/artigos/industria-de-celulose-e-papel-no-brasil>. Acessado em: 02/09/2017.

FREDIANI P.; UNDRI A.; ROSI L.; FREDIANI M. **Waste/Contaminated Polystyrene Recycling Through Reverse Polymerization**. In: LYNWOOD, C. Polystyrene: Synthesis,

Characteristics and Applications. 1 ed. Nova Science Publishers, New York. 2014, chap 1, p. 1-30.

FIGEN, A. K.; TERZI, E.; YILGÖR, N.; KARTAL, S. N.; PI, S. Thermal degradation characteristic of Tetra Pak panel boards under inert atmosphere. **Korean Journal of Chem. Eng.**, v. 30, n. 4, p. 878–890, 2013.

FOELKEL, C. Papel-Cartão e Fibras de Pinus. *Pinus Letter*, 2014.

FOELKEL, C. A Reciclagem de Embalagens Cartonadas do Tipo Longa Vida. *Pinus Letter*, p. 15, 2015. Disponível em: http://www.celso-foelkel.com.br/pinus/PinusLetter44_Reciclagem_Embalagens_Longa_Vida.pdf. Acessado em: 20/01/2017.

GALHARDO, E. Polimerização de Estireno via Radical Livre mediada por Nitróxidos usando Iniciador Trifuncional. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química**. Universidade Estadual de Campinas, 2009.

GARDNER, D. J.; BLUMENTRITT M.; WANG, L.; YILDIRIM, N. **Adhesion Theories in Wood Adhesive Bonding**. In: Progress in Adhesion and Adhesives. John Wiley & Sons, Inc., 2015. p. 125-168.

GOMES, J. W.; GODOI G. S.; MEIRA DE SOUZA, L.G.; MEIRA DE SOUZA, L.G.V. Absorção de água e propriedades mecânicas de compósitos poliméricos utilizando resíduos de MDF. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 27, 2017.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption Surface Area and Porosity**. Academic Press, New York, 1982.

GROEN, J. C.; PEFFER, L. A. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Pore size determination in modified micro-and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1, p. 1-17, 2003.

GUO, W. J.; WANG, Y.; HUANG, M. Z.; WAN, J. Q.; MA, Y. W. An investigation of the variation of pore structure in Eucalyptus fibre during recycling. **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1029-1042, 2011.

HASSANIN, A. H.; CANDAN, Z.; DEMIRKIR, C.; HAMOUDA, T. Thermal insulation properties of hybrid textile reinforced biocomposites from food packaging waste. **Journal of Industrial Textiles**, p. 1-14, 2016.

HILL, C.A.S. Wood modification: chemical, thermal and other processes. Chichester, UK: John Wiley and Sons, Ltd. 2006.

HUBBE, M. A.; VENDITTI, R. A.; ROJAS, O. J. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 739-788, 2007.

HULL, D; CLYNE, T.W. An Introduction to Composite Materials. 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press.1996.

IBACH, R. E. Specialty Treatments. In: ROSS, R. R. Wood Handbook: Wood as an engineering material. Centennial ed. General technical report FPL ; GTR-190. Madison, WI : U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, v1, Chapter 19, p. 432-447, 2010.

IBEMA. Papel cartão de A a Z – Um mundo de possibilidades. São Paulo, 2015. Disponível em: <http://www.ibema.com.br/download/manual-papelcartao/>. Acessado em: 29/03/2017.

JESUS, L. C. C. Obtenção e Caracterização de Compósitos de Poliestireno Expandido Pós-consumo Reforçados com Celulose de Bagaço de Cana-de-açúcar. **Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia**. Universidade de Brasília, 2014.

KIM, J. K.; PAL, K. Recent advances in the processing of wood-plastic composites. Springer Science & Business Media, 2010.

KU, H.; WANG, H.; PATTARACHAIYAKOOP, N.; TRADA, M. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 4, p. 856-873, 2011.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; RAMOS DE MELO, N. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 26, 2016.

LENGOWSKI, E. C. Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal**. Universidade Federal do Paraná, 2012.

LI, Y. Wood-polymer composites. In: Advances in Composite Materials-Analysis of Natural and Man-Made Materials. InTech, 2011.

MAGALHÃES, W. L. E.; DA SILVA, R. R. Treatment of Caribbean pine by in situ polymerization of styrene and furfuryl alcohol. **Journal of applied polymer science**, v. 91, n. 3, p. 1763-1769, 2004.

MAGALHÃES, W. L. E.; KELLEY, S. S.; LUCIA, L. A. Uso do infravermelho próximo e do DSC para desenvolver modelos do grau de cura em papel kraft tratado com resina fenólica. **O Papel**, v. 70, n. 10, p. 62–71, 2009.

MADEIRA, D. M. F. Estudo da adesão entre papel cartão e polietileno em embalagens longa vida: influência de aspectos químicos e físicos. **Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais**. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2013.

MANO, B.; ARAÚJO, J. R.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Polyolefin composites with curaua fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 1, p. 29-35, 2010.

MANO, E. B; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**, 2.ed., Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1999.

MASSUCATO, F.; MERENDINO, E.; NEVES, F.; PIVA, M. Comparação de processos de desagregação de embalagens cartonadas assépticas e seus reflexos nas propriedades mecânicas da polpa celulósica. Congresso ABTCP, 2012.

MATSUI, K. N.; LAROTONDA, F. D. S.; PAES, S. S.; LUIZ, D. D. B.; PIRES, A. T. N.; LAURINDO, J. B. Cassava bagasse-Kraft paper composites: analysis of influence of impregnation with starch acetate on tensile strength and water absorption properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, n. 3, p. 237-243, 2004.

MATTOS, B. D.; MISSIO A. L. ; GONZALEZ DE CADEMARTORI P. H.; DARCI, A. G.; MAGALHÃES W. L. E. Compósitos polímero-madeira preparados por polimerização in situ de metil metacrilato usando aditivos bifuncionais. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 25, n. Suppl, p. 10-18, 2015.

MAUL, J. Polystyrene and Styrene Copolymers. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VHC: Weinheim, 2006.

MERENDINO, E. M.; NEVES, F. L. Comparação das propriedades mecânicas do papel obtido a partir da reciclagem de embalagens longa vida pós-consumo e de aparas de papelão ondulado. In: Anais do 40° Congresso Internacional de Celulose e Papel da ABTCP - São Paulo, SP. 2006.

MISHRA, S.; NAIK, J. B. Effect of treatment of maleic anhydride on mechanical properties of natural fiber: polystyrene composites. **Polymer-Plastic Technology and Engineering**, v. 44, n. 4, p. 663-675, 2005.

MOHAREB, A. S.; HASSANIN, A. H.; CANDELIER, K.; THÉVENON, M. F.; CANDAN, Z. Developing biocomposites panels from food packaging and textiles wastes: Physical and biological performance. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 2, p. 126-135, 2017.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, v. 10, n. 2, p. 207-216, 2002.

NAIR, K. C. M.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. Thermal and dynamic mechanical analysis of polystyrene composites reinforced with short sisal fibres. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 16, p. 2519-2529, 2001.

NAGHMOUCHI, I.; ESPINACH, F. X.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: how the filler morphology affects the composite properties. **Materials & Design** (1980-2015), v. 65, p. 454-461, 2015.

NASCIMENTO, R. M. M.; MIRANDA, M.; SILVA, G. G.; BRASILEIRO, B. L. Embalagem cartonada longa vida: lixo ou luxo? **Química Nova na Escola**, n. 25, p. 3-7, 2007.

NEVES, F. L.; NEVES, J. M. Efeito da características físico-mecânicas de cartões multifolhados, obtidos a partir de embalagens longa vida. **O Papel**, p. 93-102, 2001.

NEVES, F. L. Novos Desenvolvimentos para Reciclagem de Embalagens Longa Vida. In: Anais do 37° Congresso Internacional de Celulose e Papel- ABTCP - São Paulo, SP. 2004.

NEVES, F. L.; ZUBEN, F. J. V. Reciclagem de Embalagem Longa Vida em Planta Compacta e Pequena Escala. In: Anais do 40º Congresso Internacional de Celulose e Papel - ABTCP - São Paulo, SP. 2007.

ODIAN, G. Principles of Polymerization. John Wiley & Sons, New York, 2004.

PENG, K. ; WANG, B.; CHEN, S.; ZHONG, C.; WANG, H. Preparation and properties of polystyrene/bacterial cellulose nanocomposites by *in situ* polymerization. **Journal of Macromolecular Science: Part B**, v. 50, n. 10, p. 1921-1927, 2011.

PINHEIRO, I. F. Biocompósitos poliméricos de poli(butileno adipato-co-tereftalato): PBAT e fibra natural de Munguba, nativa da Amazônia (*Pseudobombax munguba*). **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química**. Universidade Estadual de Campinas, 2012.

PINTO, L. A. Compósitos de PEBD com fibras de papel reciclado de embalagens cartonadas longa vida. **Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais**. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2013.

POLETTO, M. Polystyrene cellulose fiber composites: effect of the processing conditions on mechanical and dynamic mechanical properties. **Matéria**, v. 21, n. 3, p. 552-559, 2016.

POLETTO, M.; ZATERA, A. J. Mechanical and dynamic mechanical properties of polystyrene composites reinforced with cellulose fibers: coupling agent effect. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 30, n. 9, p. 1242-1254, 2017.

RAGAUSKAS, A. J. Technical Reviews: Chemical composition of wood. University of Tennessee Knoxville. 2017. Disponível em: http://biorefinery.utk.edu/technical_reviews/. Acessado em: 08/12/2017.

RAGAUSKAS, A. J. Technical Reviews: FTIR. University of Tennessee Knoxville. 2017. Disponível em: http://biorefinery.utk.edu/technical_reviews/FT-IR.pdf/. Acessado em: 08/12/2017.

RAZERA, I. A. T. Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. **Tese de doutorado em Química**. Universidade de São Paulo, 2006.

REIS, D. C. N. S. P. Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do estearato de magnésio para o setor farmacêutico. **Monografia de Especialização**. Instituto de Tecnologia em Fármacos/Farmanguinhos, Fundação Oswaldo Cruz, 2013.

RENNER, K.; KENYÓ, C.; MÓCZÓ, J.; PUKÁNSZKY, B. Micromechanical deformation processes in PP/wood composites: particle characteristics, adhesion, mechanisms. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 11, p. 1653-1661, 2010.

RHAMIN, H.; MADHOUSHI, M.; EBRAHIMI, A.; FARAJI, F.; GORGAN, I. Effect of resin content, press time and overlaying on physical and mechanical properties of carton board made from recycled beverage carton and MUF resin. **Life Sci J**, v. 10, p. 613, 2013.

RHIM, J. W.; LEE, J.H.; HONG, S.I. Increase in water resistance of paperboard by coating with poly (lactide). **Packaging Technology and Science**, v. 20, n. 6, p. 393-402, 2007.

RICHARDSON, R. O. W. **Polymer Engineering Composites**, Applied Science Publishers, London, 1997.

ROSA, S. M. L.; SANTOS, E. F.; FERREIRA, C. A.; NACHTIGALL, S. M. B. Studies on the properties of rice-husk-filled-PP composites: effect of maleated PP. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 333-338, 2009.

SANTOS, M.; GOMES, M.; SILVA, P.; GOMES, P.; DELGADO, S.; SILVA, S.; PEREIRA, V. Polimerização do estireno. **Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química**. Universidade do Porto, 2014.

SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C.; PEREIRA, H.; HINTERSTOISSER, B.. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. **Vibrational Spectroscopy**, v. 36, n. 1, p. 23-40, 2004.

SCHLISCHTING, R. Polimerização do estireno na presença de d-limoneno: avaliação das constantes da taxa de propagação e de transferência de cadeia. **Tese de Doutorado em Engenharia Química**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

SEIDEL, J.M. Análise de viabilidade técnica, econômica e ambiental das várias formas de reciclagem de embalagens cartonadas revestidas com plástico e alumínio. **Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental**. Instituto de Pesquisa Tecnológicas, 2004.

SIGMA-ALDRICH. Luperox® A98, Benzoyl peroxide. 2017. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/179981?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 20/01/2017

SIGMA-ALDRICH. Styrene. 2017. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/85960?lang=pt®ion=BR>. Acessado em: 20/01/2017.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVA, R. V. Compósitos de resina de poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. **Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais**. Universidade de São Paulo, 2003.

SOBOYEJO W. Mechanical Properties of Engineered Materials, 1st ed., Marcel Dekker, New York, 2003.

SPINACÉ, M. A.; JANEIRO, L. G.; BERNARDINO, F. C.; GROSSI, T. A.; DE PAOLI, M. A. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal x curauá. **Polímeros**, 2011.

TETRA PAK. Relatório de Sustentabilidade 2012-2013. São Paulo, 2013. Disponível em: <https://assets.tetrapak.com/static/br/documents/sustainabilityreport2013.pdf>. Acessado em: 16/01/2017.

TETRA PAK. Material da Embalagem. São Paulo, 2017. Disponível em: <http://www.tetrapak.com/br/packaging/materials>. Acessado em: 16/01/2017.

TETRA PAK. Reciclagem. São Paulo, 2017. Disponível em: <http://www.tetrapak.com/br/sustainability/recycling>. Acessado em: 01/09/2017.

TETRA PAK. Dados de desempenho de 2016. São Paulo, 2018. Disponível em: <https://www.tetrapak.com/br/sustainability/environmental-impact/a-value-chain-approach/sustainability-measuring-and-reporting/performance-data>. Acessado em: 10/03/2018.

TETRA PAK. Tetra Pak em números. São Paulo, 2018. Disponível em: <https://www.tetrapak.com/br/about/facts-figures>. Acessado em: 10/03/2018.

VALENTE, M.; SARASINI, F.; MARRA, F.; TIRILLÒ, J.; PULCI, G. Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical characterization. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 6, p. 649-657, 2011.

VIEIRA, R. P.; LONA, L. M. F. Simulation of temperature effect on the structure control of polystyrene obtained by atom-transfer radical polymerization. **Polímeros**, v. 26, n. 4, p. 313-319, 2016.

VODNIK, V. V.; DŽUNUZOVIĆ, E. S.; DŽUNUZOVIĆ, A. J. Synthesis And Characterization Of Polystyrene Based Nanocomposites. In: LYNWOOD, C. Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications. 1 ed. Nova Science Publishers, New York. 2014, cap 8, p. 201-240.

VOITH. Papel embalagem – Preservando recursos na embalagem de mercadorias. 2017. Disponível em: <http://voith.com/br/mercados-e-setores-de-negocios/papel/tipos-de-papel/papel-embalagem-12785.html#>. Acessado em: 23/01/2017.

YAMAUCHI, T.; MURAKAMI, K. Porosity and gas permeability. In: MARK R. E.; HABEGER JR, C. C.; BORCH, J.; LYNE, M. B. Handbook of Physical Testing of Paper. Vol 2. 2 ed. Marcel Dekker, New York, 2002, chap 6, p 267.

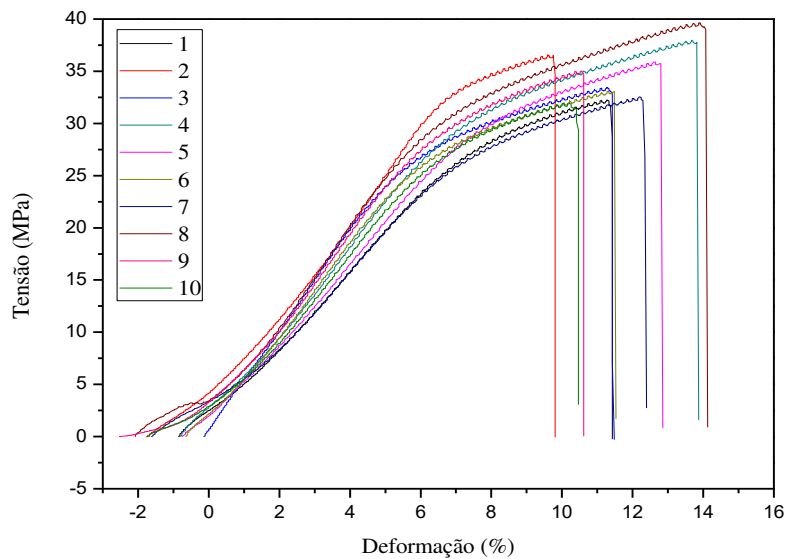
YOKOYAMA, T.; NAKAI, K. Evaluation of in-plane orthotropic elastic constants of paper and paperboard. **Dimensions**, v. 60, p. 50, 2007.

YILGOR, N.; KOSE, C.; TERZI, E.; et al. Degradation Behavior and Accelerated Weathering of Composite Boards Produced from Waste Tetra Pak Packaging Materials. **BioResources**, v. 9, p. 4784–4807, 2014.

APÊNDICE A

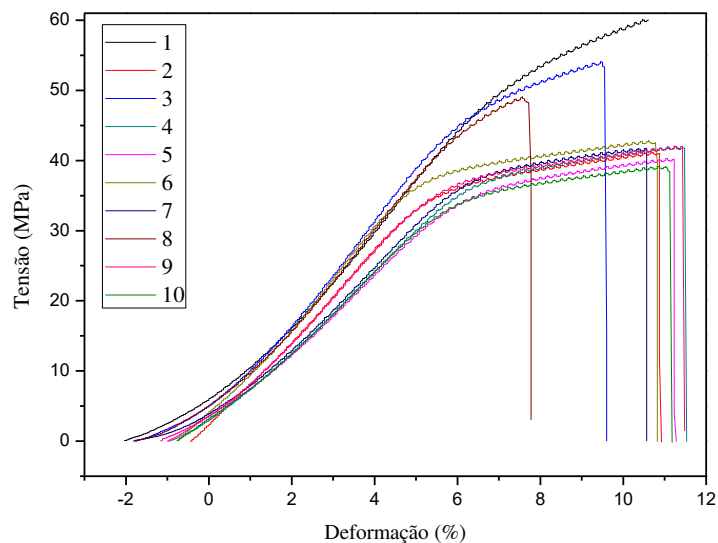
Propriedades de Tração – Papel reciclado de ELV

Specime n #	Width Mm	Thickness mm	Nominal Gage Length mm	Peak Load kN	Peak Stress MPa	Strain At Break %	Modulus MPa
1	25,000	1,060	50,000	0,854	32,2	17,091	260,646
2	25,000	0,990	50,000	0,905	36,6	14,567	329,601
3	25,000	0,990	50,000	0,828	33,5	17,084	329,815
4	25,000	1,030	50,000	0,978	38,0	20,729	299,031
5	25,000	1,040	50,000	0,933	35,9	19,101	271,951
6	25,000	1,070	50,000	0,885	33,1	17,125	307,294
7	25,000	1,020	50,000	0,830	32,5	18,475	259,454
8	25,000	0,990	50,000	0,981	39,7	21,036	333,950
9	25,000	1,040	50,000	0,911	35,0	15,995	320,407
10	25,000	0,970	50,000	0,775	31,9	15,476	286,716
Mean	25,000	1,02	50,000	0,888	34,840	17,667	299,8865
Std. Dev.	0,000	0,033	0,000	0,0671	2,662	2,150	36,635
Specime n #	%Strain At Peak %	Elongation At Break mm	Elongation at Peak mm	Break Stress MPa	Break Load kN		
1	17,091	5,640	5,640	32,231	0,854		
2	14,567	4,807	4,807	36,564	0,905		
3	17,084	5,638	5,638	33,468	0,828		
4	20,729	6,840	6,840	37,977	0,978		
5	19,101	6,303	6,303	35,889	0,933		
6	17,125	5,651	5,651	33,077	0,885		
7	18,475	6,097	6,097	32,537	0,830		
8	21,036	6,942	6,942	39,656	0,981		
9	15,995	5,278	5,278	35,024	0,911		
10	15,476	5,107	5,107	31,949	0,775		
Mean	17,667	5,830	5,830	34,837	0,888		
Std. Dev.	2,150	0,709	0,709	2,637	0,0671		



Propriedades de Tração – Compósito Papel reciclado de ELV/PS

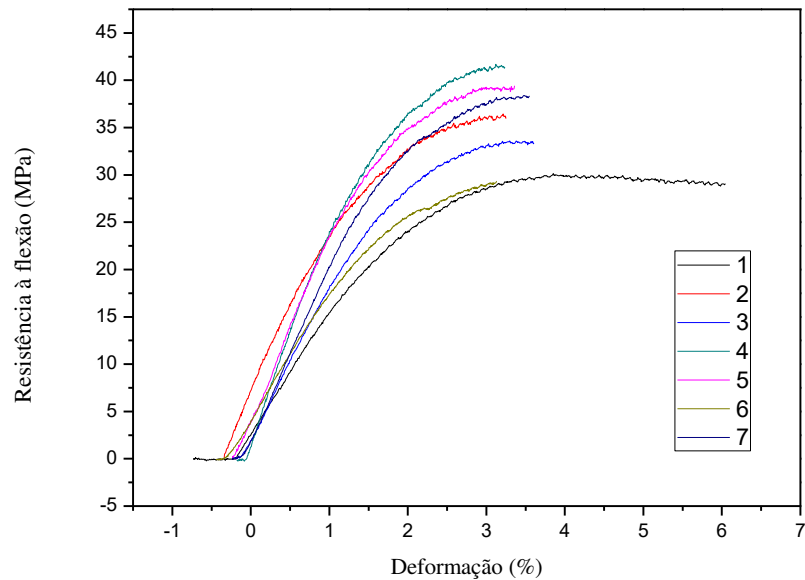
Specime n #	Width mm	Thickness mm	Nominal Gage Length mm	Peak Load kN	Peak Stress MPa	Strain At Break %	Modulus MPa
1	25,000	1,180	50,000	1,795	60,8	16,422	490,427
2	25,000	1,040	50,000	1,071	41,2	16,201	451,863
3	25,000	1,120	50,000	1,515	54,1	14,332	516,866
4	25,000	1,050	50,000	1,103	42,0	17,062	398,614
5	25,000	1,110	50,000	1,118	40,3	16,753	389,973
6	25,000	1,050	50,000	1,125	42,8	16,073	508,539
7	25,000	1,060	50,000	1,106	41,7	15,694	408,127
8	25,000	1,100	50,000	1,349	49,1	11,475	497,333
9	25,000	1,040	50,000	1,093	42,1	17,027	447,802
10	25,000	1,050	50,000	1,029	39,2	16,442	396,893
Mean	25,000	1,08	50,000	1,230	45,330	15,748	450,644
Std. Dev.	0,000	0,046	0,000	0,248	7,083	1,696	50,104
Specime n #	%Strain At Peak %	Elongatio n At Break mm	Elongatio n at Peak mm	Break Stress MPa	Break Load kN		
1	16,422	5,419	5,419	60,833	1,795		
2	16,201	5,346	5,346	41,196	1,071		
3	14,332	4,730	4,730	54,123	1,515		
4	17,062	5,630	5,630	42,026	1,103		
5	16,753	5,529	5,529	40,279	1,118		
6	16,073	5,304	5,304	42,846	1,125		
7	15,694	5,179	5,179	41,738	1,106		
8	11,475	3,787	3,787	49,054	1,349		
9	17,027	5,619	5,619	42,054	1,093		
10	16,442	5,426	5,426	39,183	1,029		
Mean	15,748	5,197	5,197	45,333	1,230		
Std. Dev.	1,696	0,559	0,559	7,092	0,248		



APÊNDICE B

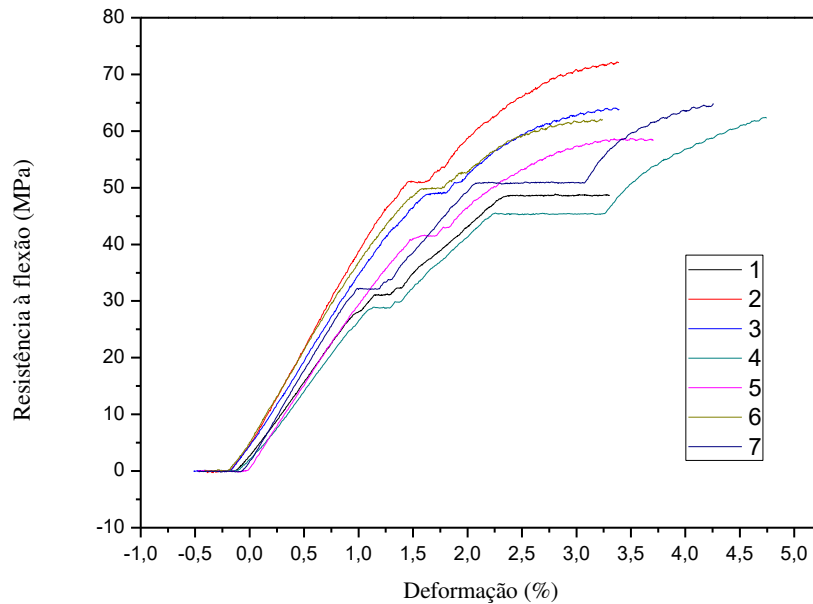
Propriedades de flexão – Papel reciclado de ELV

Specime n #	Largura mm	Espessura mm	UTS (Tensao Max.) MPa	Deform_pto_max mm/mm	Deform@ Rupt %	Modulus MPa	Carga Max. N
1	12,70	1,15	30,128	0,039	****	1799,144	13,5
2	12,70	0,90	36,455	0,032	****	3069,398	10,0
3	12,70	1,06	33,582	0,034	****	2356,868	12,8
4	12,70	0,88	41,703	0,031	****	4200,799	10,9
5	12,70	0,90	39,427	0,034	****	2947,782	10,8
6	12,70	1,17	29,328	0,031	****	1874,597	13,6
7	12,70	1,04	38,384	0,035	****	2300,789	14,1
Mean	12,70	1,01	35,572	0,034	****	2649,911	12,2
Std. Dev.	0,00	0,123	4,721	0,003	****	836,922	1,6



Propriedades de flexão – Compósito de Papel reciclado ELV/PS

Specime n #	Largura mm	Espessura mm	UTS (Tensao Max.) MPa	Deform_pto_max mm/mm	Deform@ Rupt %	Modulus MPa	Carga Max. N
1	12,70	1,15	48,904	0,028	****	3183,823	21,9
2	12,70	0,89	72,227	0,034	****	4404,698	19,4
3	12,70	0,91	64,063	0,034	****	3875,241	18,0
4	12,70	1,19	62,393	0,047	****	2872,460	29,9
5	12,70	0,99	58,731	0,035	****	3805,079	19,5
6	12,70	0,90	62,126	0,032	****	4389,775	17,0
7	12,70	1,12	64,899	0,043	****	3664,312	27,6
Mean	12,70	1,02	61,906	0,036	****	3742,198	21,9
Std. Dev.	0,00	0,129	7,066	0,007	****	507,703	4,9



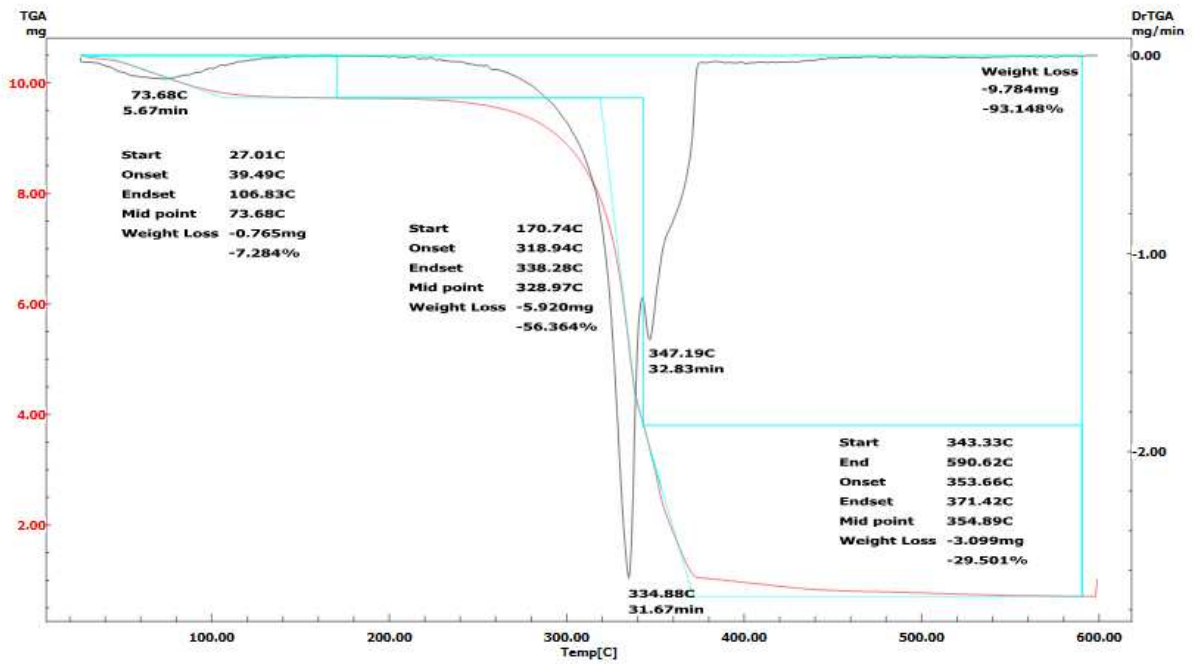
APÊNDICE C

Análise Termogravimétrica (TGA)

Papel reciclado de ELV

File Name: PAPEL.D40
 Detector Type: Shimadzu TGA-50
 Sample Name: PAPEL
 Weight: 10.50[mg]
 Cell: Alumina
 Atmosphere: Air
 Rate Flow: 200.0[ml/min]
 Comment: METODO TGA_129

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	600.0	0.0

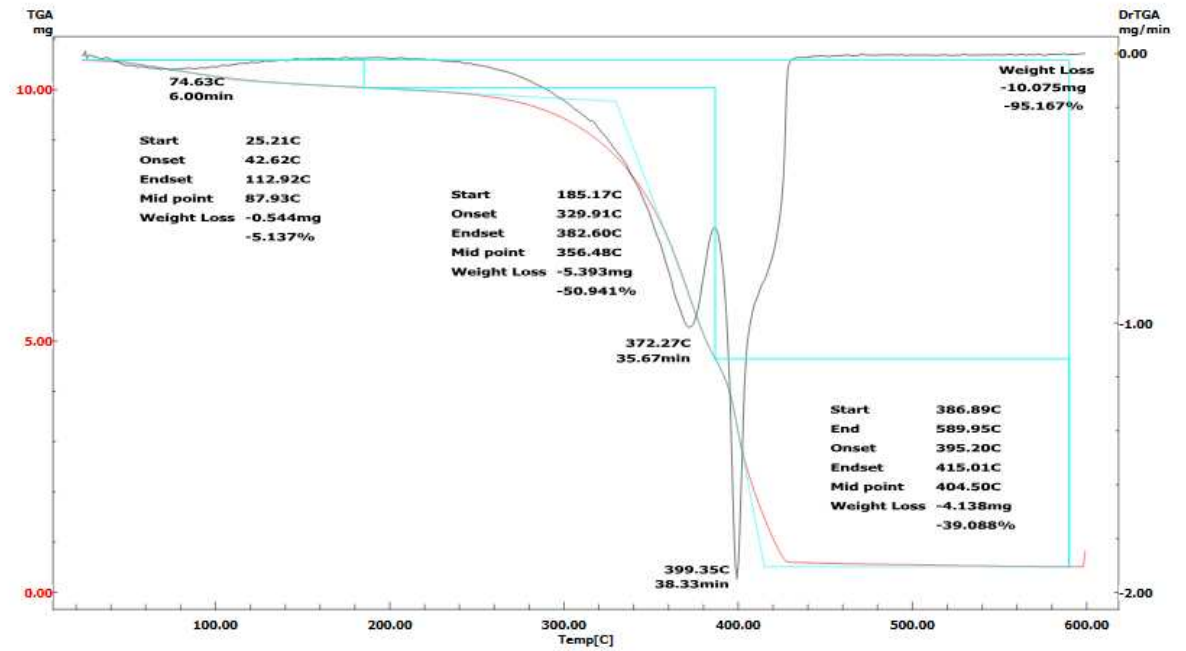


Análise Termogravimétrica (TGA)

Compósito Papel reciclado de ELV/PS

File Name: PAPEL_PS,D40
 Detector Type: Shimadzu TGA-50
 Sample Name: PAPEL + PS
 Weight: 10.59[mg]
 Cell: Alumina
 Atmosphere: Air
 Rate Flow: 200.0[ml/min]
 Comment: METODO TGA_129

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	600.0	0.0

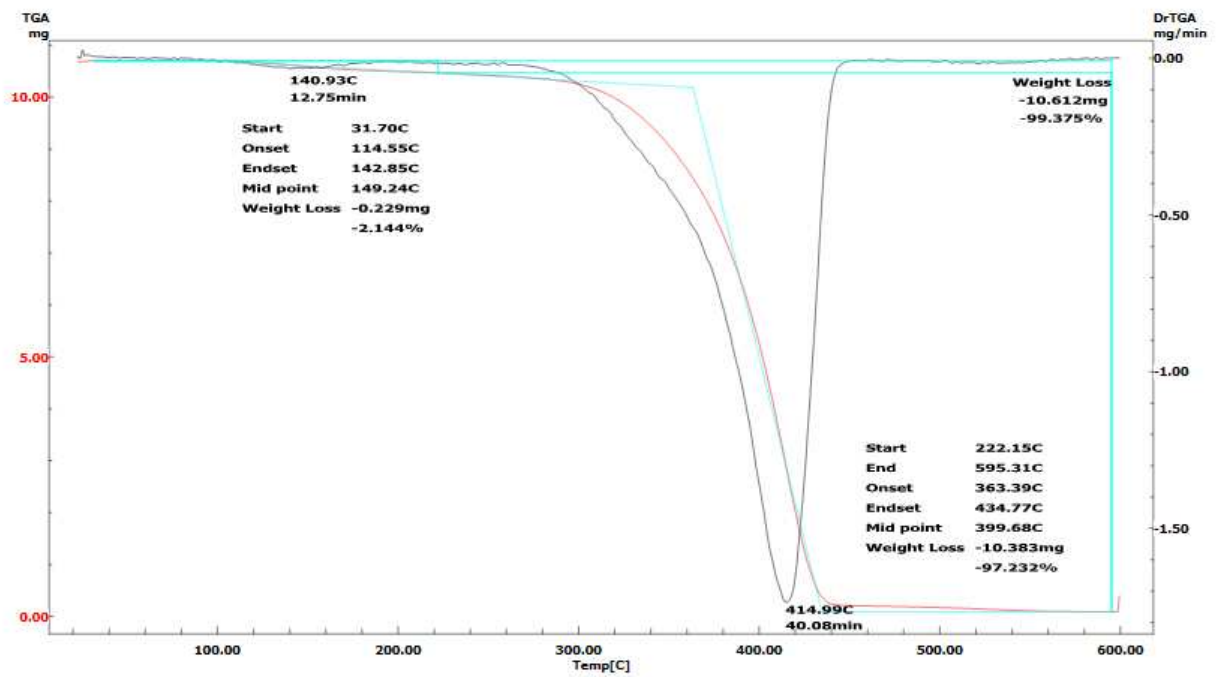


Análise Termogravimétrica (TGA)

Poliestireno (PS)

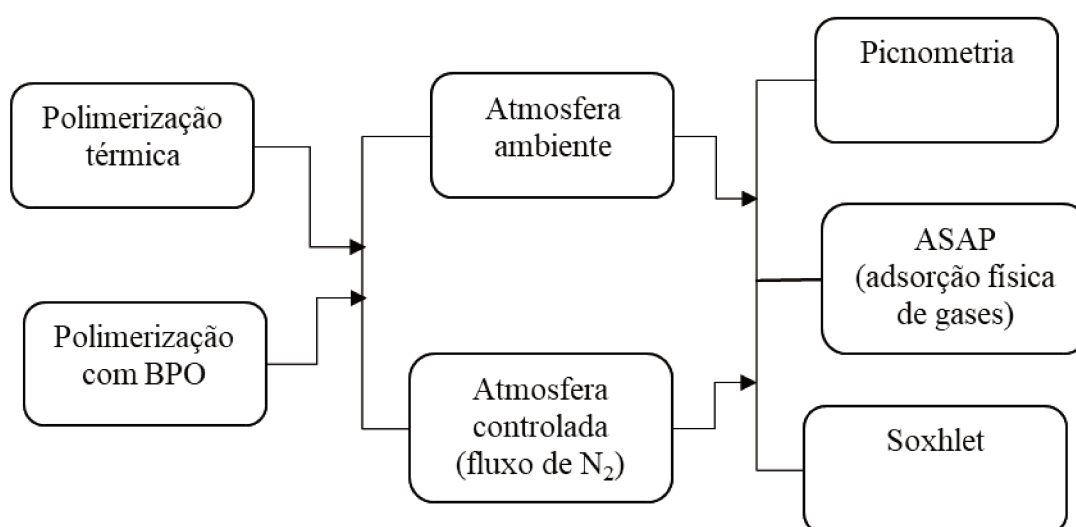
File Name: PS.D40
 Detector Type: Shimadzu TGA-50
 Sample Name: PLOIESTIRENO
 Weight: 10,68[mg]
 Cell: Alumina
 Atmosphere: Air
 Rate Flow: 200,0[ml/min]
 Comment: MÉTODO TGA_129

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10,0	600,0	0,0



APÊNDICE D

No planejamento inicial de experimentos, testou-se a polimerização térmica e a polimerização na presença de iniciador BPO em três tempos de imersão (1h, 2h e 3h), e para cada tipo de reação, testou-se o uso de atmosfera controlada (com N₂). O melhor resultado esperado seria aquele com maior densidade (baseado na análise de picnometria), menor tamanho de poros (via análise de adsorção física de gases) e menor quantidade de monômero residual (via extração Soxhlet seguido de análise de FTIR do solvente extraído). O esquema simplificado dos testes está mostrado no fluxograma abaixo.



A temperatura de polimerização fixada inicialmente foi de 135°C, o que veio a ser excessiva, e o tempo deixado em estufa foi insuficiente para completar a polimerização do poliestireno no papel reciclado. Os primeiros resultados de picnometria não mostraram diferenças entre os parâmetros adotados, e a análise de FTIR do solvente extraído não apontou as bandas referentes ao monômero de estireno.

Dessa forma, concluiu-se que os parâmetros pré-estabelecidos foram insatisfatórios na medida em que não foi obtida a polimerização de estireno no papel reciclado. Assim, através de uma análise de metodologias na literatura, o método de PENG *et al.* (2011) se mostrou o mais interessante, uma vez que a técnica e o material utilizados pelos autores se assemelham com os do presente trabalho.

Assim, testou-se a mesma metodologia porém adotando-se um tempo de estufa menor, de 3 horas, objetivando uma otimização do método. Entretanto este veio a ser insatisfatório,

pois o FTIR da superfície do material indicou uma presença muito baixa de PS no meio. Por fim, fixou-se o tempo de estufa em 5 horas, que se mostrou eficiente, tendo o FTIR do material nesta condição apresentado as bandas de absorção do PS mais acentuadas, como visto na seção 4.1.