



Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno com fibras naturais

Michel Serra Sampaio

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Projeto de Final de Curso

Orientadoras

Prof.^a Carla Reis de Araújo, D.Sc.

Prof.^a Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Dezembro de 2019

Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno com fibras naturais.

Michel Serra Sampaio

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Isabel de Oliveira Nascimento, M.Sc.

Thamiris Dias Silva Mascarenhas, Eng. Quím.

Bruna Cristina M. do Nascimento, Eng. Quím.

Orientado por:

Carla Reis de Araújo, D.Sc.

Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2019

CIP - Catalogação na Publicação

S192o Sampaio, Michel Serra
Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno com fibras naturais / Michel Serra Sampaio. -- Rio de Janeiro, 2019.
64 f.

Orientadora: Carla Reis Araújo.
Coorientadora: Cheila Gonçalves Mothé.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2019.

1. Compósitos. 2. Polietileno. 3. Fibras naturais. 4. Caracterização. 5. Projeto final de curso. I. Araújo, Carla Reis, orient. II. Mothé, Cheila Gonçalves, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

**“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim.”**

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus e à minha família, principalmente aos meus pais, irmã e sobrinha, que estiveram sempre me apoiando e me incentivando durante toda minha graduação, além de me darem todo amor e carinho que precisava.

Às minhas orientadoras, Professora Carla e Professora Cheila, pela dedicação, carinho, incentivo e suporte ao longo do projeto. À professora Carla, pela oportunidade, confiança e ajuda desde o início do projeto, se mostrando sempre disponível para me auxiliar e orientar. À professora Cheila, pelo suporte e acompanhamento durante o mesmo.

A todos os meus amigos, que me ajudaram nos bons e maus momentos da graduação. Os grupos de estudos, as reprovações e o desespero nas provas foram um verdadeiro aprendizado ao longo de toda esta caminhada, mas não podemos também deixar de lado os momentos de descontração, sorrisos, cervejas, festas e bate-papo com os amigos, sejam na reitoria, letras, vila residencial, nos entreblocos do CT ou mesmo no DAEQ.

Aos funcionários do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA, em especial a Viviane, o Alan e o Bruno, por sempre serem muito solícitos e gentis comigo durante a realização das misturas e ensaios mecânicos.

À empresa Fasapel, em especial a Kele e o André, por terem doado o polietileno que precisava para o projeto e pela sua boa vontade de me ajudar.

À empresa Coco Verde Reciclado, por ter me doado a fibra de coco e por ser também muito solícitos e prestativos no pedido de doação.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno com fibras naturais.

Michel Serra Sampaio

Dezembro, 2019

Orientadoras: Prof. Carla Reis de Araújo, D.Sc.

Prof. Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

A preocupação com o meio ambiente é crescente nos últimos anos, devido aos impactos ambientais causados pelo ser humano em suas atividades e às limitações da disponibilidade de recursos e da capacidade de regeneração do planeta. A busca por tecnologias e inovações que minimizem esses problemas vem atraindo a atenção de pesquisadores e, neste contexto, a produção de compósitos com fibras naturais se mostra como uma alternativa promissora na fabricação de materiais. Isto se deve ao fato que essas fibras são normalmente consideradas resíduos de outros processos e, portanto, estão disponíveis em grandes quantidades e baixo custo. Além disso, as fibras naturais possuem propriedades únicas que as tornam excelentes candidatas ao uso em materiais compósitos, especialmente em compósitos poliméricos, uma vez que servem como um complemento às propriedades dos polímeros e diminuem o consumo de plásticos, além de aumentarem a degradabilidade do material. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de compósitos de polietileno com fibras de bagaço de cana-de-açúcar e coco e a caracterização de suas propriedades por ensaios mecânicos e análise térmica. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram a diminuição da tensão na força máxima e da deformação na ruptura com a adição de fibra, bem como o aumento do módulo de elasticidade, enquanto que a tensão na ruptura não apresentou mudanças significativas com a proporção de fibras. Já os resultados da análise térmica mostraram que a degradação das fibras naturais ocorre a partir de 200°C e o polímero se degrada por volta dos 485°C, o que permite o processamento do compósito sem degradar seus constituintes. No entanto, a estabilidade térmica dos compósitos obtidos apresentou uma diminuição conforme a adição de fibra.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Polietileno comercial na forma de pellets.....	5
Figura 2 – Reação de poliadição do eteno.....	7
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura do PEAD.....	10
Figura 4 – Diagrama de blocos da produção industrial de polietileno de alta densidade.....	11
Figura 5 – Estruturas da cadeia polimérica do PEAD, PELBD e PEBD.....	12
Figura 6 – Diagrama de blocos da produção de polietileno verde.....	14
Figura 7 – Principais resinas plásticas consumidas no Brasil (%).....	15
Figura 8 – Colheita de cana-de-açúcar com a plantação ao fundo.....	18
Figura 9 – Comparativo de produtividade de cana-de-açúcar por região.....	19
Figura 10 – Variedades de coqueiro cultivadas mundialmente: gigante, anão e híbrido, da esquerda para a direita, respectivamente.....	21
Figura 11 – Empresa Coco Verde Reciclado.....	22
Figura 12 – Evolução do rendimento dos principais produtores mundiais de coco de 2010 a 2017.....	23
Figura 13 – Fibra de cânhamo (a) antes do tratamento e (b) depois do tratamento alcalino.....	26
Figura 14 – Polybond® 3029 (PE grafitizado com anidrido maleico) e sua reação de acoplamento aos compósitos poliméricos com fibras naturais.....	27
Figura 15 – Curva de tensão <i>versus</i> deformação típica do polietileno.....	30
Figura 16 – Termogravimetria dinâmica.....	32
Figura 17 – Comparação entre as curvas (a) TG e (b) DTG.....	32
Figura 18 – Curva típica obtida por DTA.....	33
Figura 19 – Fibras de bagaço de cana-de-açúcar (à esquerda) e de coco (à direita) após a secagem em estufa.....	35
Figura 20 – Misturador Haake (à esquerda) e PE/compatibilizante e compósitos obtidos para PEAD/bagaço nas diferentes proporções de fibra (à direita).....	36
Figura 21 – Preparo da mistura no molde para prensagem em prensa hidráulica de	

bancada (à esquerda) e corpos de prova obtidos a partir dos compósitos após prensagem (à direita).....	37
Figura 22 – Dinamômetro EMIC onde os ensaios de tração foram realizados.....	37
Figura 23 – Resultados dos ensaios mecânicos para o PEAD com compatibilizante e os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar.....	40
Figura 24 – Resultados dos ensaios mecânicos para o PEAD com compatibilizante e os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco.....	41
Figura 25 – Comparação entre os valores da tensão na força máxima para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras.....	42
Figura 26 – Comparação entre os valores da tensão na ruptura para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras.....	42
Figura 27 – Comparação entre os valores da deformação na ruptura para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras.....	43
Figura 28 – Comparação entre os valores do módulo de elasticidade para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras.....	44
Figura 29 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o PEAD com 2% de compatibilizante.....	45
Figura 30 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 5% de fibra de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.....	46
Figura 31 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 10% de fibra de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante...	47
Figura 32 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 20% de fibra de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante...	48
Figura 33 – Sobreposição das curvas TG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.....	49
Figura 34 – Sobreposição das curvas DTG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.....	50
Figura 35 – Sobreposição das curvas DTA para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.....	50

Figura 36 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 5% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.....	51
Figura 37 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 10% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.....	52
Figura 38 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.....	53
Figura 39 – Sobreposição das curvas TG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.....	54
Figura 40 – Sobreposição das curvas DTG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.....	54
Figura 41 – Sobreposição das curvas DTA para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Técnicas de polimerização e suas principais características.....	8
Tabela 2 – Polietilenos e suas principais propriedades.....	9
Tabela 3 – Classificação dos diversos tipos de polietileno normatizados segundo a ASTM 4976.....	12
Tabela 4 – Composição química das fibras celulósicas naturais de maior relevância.....	17
Tabela 5 – Fatores que influenciam a qualidade da fibra nos diferentes estágios de produção.....	17
Tabela 6 – Resultados das análises de TG, DTG e DTA para as amostras de PEAD com 2% de compatibilizante e de compósitos de PEAD com bagaço de cana-de-açúcar e fibra de coco nas proporções de 5, 10 e 20% de fibra.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Símbolo	Descrição
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EPS	Poliestireno expandido
EVA	Etileno vinil-acetato
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PET	Politereftalato de etileno
PEUAPM	Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular
PEUBD	Polietileno de Ultra-Baixa Densidade
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
TG	Termogravimetria
T _m	Temperatura de fusão (<i>melting</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Polietileno.....	5
3.1.1. Síntese do polietileno.....	6
3.1.2. Estrutura e propriedades do polietileno.....	8
3.2. Polietileno de alta densidade.....	9
3.2.1. Síntese do PEAD.....	10
3.3. Outros tipos de polietileno.....	11
3.3.1. Polietileno verde.....	13
3.4. Mercado de polietileno.....	14
3.5. Fibras naturais.....	15
3.5.1. Fibra de bagaço de cana-de-açúcar.....	18
3.5.2. Fibra de coco.....	20
3.6. Materiais compósitos.....	23
3.6.1. Compósitos poliméricos com fibras naturais.....	24
3.6.2. Interface entre a fibra e a matriz polimérica.....	25
3.6.3. Propriedades dos compósitos.....	27
3.6.3.1. Propriedades mecânicas.....	28
3.6.3.2. Propriedades térmicas.....	30
3.7. Análise térmica.....	31
3.7.1. Termogravimetria (TG).....	31
3.7.2. Termogravimetria Derivada (DTG).....	32
3.7.3. Análise térmica diferencial (DTA).....	33
4. METODOLOGIA	34
4.1. Materiais.....	34
4.1.1. Reagentes.....	34
4.1.2. Equipamentos.....	34
4.2. Métodos.....	35
4.2.1. Preparo das fibras.....	35
4.2.2. Obtenção dos compósitos.....	35
4.2.3. Obtenção dos corpos de prova.....	36
4.2.4. Ensaios mecânicos.....	37
4.2.5. Análise térmica.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Ensaios mecânicos.....	39
5.2. Caracterização térmica.....	44
6. CONCLUSÃO	57
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

Atualmente é grande a necessidade do desenvolvimento de tecnologias e inovações que reduzam o impacto ambiental causado pelo ser humano. Nesse contexto, o uso de matérias-primas de fontes renováveis vem sendo objeto de diversos estudos e pesquisas, devido ao seu potencial na substituição de derivados petroquímicos (ARAÚJO, 2003). Com isto, a utilização de fibras naturais como reforço de materiais compósitos é crescente e vem ocupando novos segmentos de mercado por se mostrar uma alternativa viável aos compósitos reforçados com fibras sintéticas.

O polietileno (PE) é uma resina termoplástica amplamente utilizada em todo o mundo, pois apresenta excelente resistência química e também baixo custo, quando comparado a outros plásticos (SILVA, 2016). O polietileno corresponde a quase 36% da produção nacional de plásticos, se destacando como o principal polímero comercializado no país (ABIPLAST, 2018). Dentre as variedades do PE, o polietileno de alta densidade (PEAD) é o tipo mais utilizado na obtenção de compósitos reforçados com fibras, pois é um polímero altamente linear e com estrutura compacta de alta densidade, o que lhe confere uma boa resistência química, boas propriedades mecânicas e menor custo, tornando-o viável para o uso como matriz em compósitos reforçados com fibras vegetais (ARAÚJO, 2009).

A reciclagem faz com que o plástico possa ser utilizado diversas vezes através do seu processamento e transformação em novos produtos, e estima-se que a maior fração dos polímeros passíveis de reciclagem é composta de poliolefinas, tais como polietileno e polipropileno (NETO *et al.*, 2009). No entanto, cada vez que o polímero é reciclado, há uma perda natural das suas propriedades, causada pela mudança na distribuição e tamanho das cadeias poliméricas. Neste sentido, a incorporação de fibras naturais como um agente de reforço de materiais poliméricos termoplásticos pode promover melhoria nas propriedades do polímero, expandindo seus usos e aplicações. O material formado a partir da mistura de um polímero com um reforço é chamado de material compósito polimérico e pode ser moldado de várias formas e tamanhos de acordo com a aplicação desejada (SANTOS, 2012).

O termo compósito é definido como o material obtido a partir de diferentes componentes, cuja combinação proporciona propriedades que os constituintes

individuais seriam incapazes de produzir sozinhos. O reforço fornece força e rigidez, ajudando a suportar a carga estrutural, enquanto que a matriz mantém a posição e orientação do reforço (TAJ *et al.*, 2007). As propriedades de um compósito dependem dos seguintes fatores: propriedades dos materiais constituintes (reforço e matriz); concentração e orientação do reforço, bem como da interação entre a matriz e o reforço (NETO *et al.*, 2009).

Nos últimos anos, as fibras naturais vêm se destacando como um reforço alternativo para compósitos poliméricos devido ao seu baixo custo, boas propriedades mecânicas, alta resistência, características não abrasivas, grande disponibilidade e biodegradabilidade, sendo alternativas para a fibra sintética convencional, como vidro, aramida, amianto e carbono, pois apesar dessas fibras possuírem boas características mecânicas, apresentam um custo elevado, são abrasivas aos equipamentos de processamento, possuem alta densidade, não são biodegradáveis, geram produtos com um custo muito alto de reciclagem, além de algumas dessas fibras comprometerem a saúde humana, como é o caso do amianto (MOTHÉ & ARAÚJO, 2004).

Dentre as fibras naturais com potencial de aplicação, destacam-se o bagaço de cana-de-açúcar e o coco. O bagaço da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) é proveniente do talo da planta após a moagem e extração do caldo, sendo basicamente constituído de fibras, água e pequenas porções de sólidos insolúveis (PAULA, 2011). O bagaço de cana é atualmente o resíduo produzido em maior escala na agroindústria brasileira, com sobras anuais estimadas em 180 milhões de toneladas e correspondendo a aproximadamente 27% da cana-de-açúcar moída (CONAB, 2019). Já o coco (*Cocos nucifera*) é o fruto produzido pela árvore do coqueiro e possui uma fibra lignocelulósica retirada do seu mesocarpo fibroso. Essa fibra é recoberta com uma cera em sua superfície, o que favorece sua compatibilização com a matriz polimérica. A cera é utilizada para a produção do óleo de coco (SANTOS, 2012). O Brasil é o quinto maior produtor mundial de coco, com uma produção aproximada de 2,34 milhões de toneladas em uma área colhida de 216 mil ha de coqueiros. O coqueiro é cultivado com a finalidade de produzir frutos destinados à agroindústria para produção principal de coco ralado e leite coco, além da água de coco (EMBRAPA, 2014). A casca de coco verde é um subproduto dessa produção e tem se tornado um problema ambiental nos grandes centros urbanos, pois até 85% do coco se torna resíduo após o consumo (SEBRAE, 2016). Logo,

essas fibras se apresentam de forma abundante, facilmente acessíveis e de baixo custo, atraindo a atenção das indústrias devido à sua sustentabilidade e utilidade econômica, em que se destaca a aplicação em compósitos como agentes de reforço.

Portanto, compósitos poliméricos com fibras naturais são de grande importância no cenário atual, considerando que podem ser produzidos a partir de resíduos que seriam descartados e, no caso do plástico, permaneceriam por muitos anos na natureza. O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar e de coco (ARAÚJO, 2009) e, com isto, o desenvolvimento de um compósito polimérico a partir de polietileno incorporando a fibra dessas plantas busca não somente produzir um material com propriedades únicas, mas também gerar novas aplicações aos resíduos, agregando um novo valor comercial e reduzindo a quantidade de lixo produzida.

Na maior parte de suas aplicações, os materiais compósitos devem cumprir uma série de requisitos e exigências, o que faz com que suas propriedades sejam de interesse tanto científico quanto tecnológico. Em geral, os compósitos são caracterizados e avaliados por meio de técnicas específicas como ensaios de tração, flexão, impacto, análise térmica, entre outros (ARAÚJO, 2003). Os valores das propriedades mecânicas servem como base para a comparação do desempenho de diferentes compósitos, assim como para avaliação dos efeitos decorrentes da modificação da concentração do reforço no material compósito. Em termos práticos, a análise das propriedades mecânicas é essencial no processo de seleção do compósito para uma peça ou produto (SANTOS, 2012). Já a análise térmica, uma importante técnica analítica, vem sendo usada para um melhor entendimento da relação estrutura/propriedade, além de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos. Fornece, neste campo, dados como o limite máximo de temperatura em que o compósito apresenta aplicabilidade (ARAÚJO, 2003).

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral a obtenção e a caracterização de compósitos de polietileno com fibras naturais de bagaço de cana-de-açúcar e de coco.

2.1. Objetivos específicos

- Obter os materiais compósitos de polietileno com fibras naturais de bagaço de cana-de-açúcar e de coco;
- Caracterizar os compósitos obtidos através de ensaios mecânicos e térmicos, avaliando as propriedades dos materiais formados;
- Comparar as propriedades dos compósitos obtidos a partir de duas fibras naturais diferentes: bagaço de cana-de-açúcar e coco.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polietileno

O polietileno (PE) é quimicamente o polímero mais simples de todos, representado pela fórmula estrutural $[-CH_2-CH_2-]_n$ e produzido a partir do eteno ($CH_2=CH_2$) como monômero. O polietileno foi sintetizado pela primeira vez pelo químico alemão Hans von Pechmann, que, acidentalmente, o preparou em 1898 durante o aquecimento de diazometano. É um polímero de cor branca, semi-cristalino, flexível e cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (SILVA, 2016). A Figura 1 apresenta o PE comercial vendido na forma de pellets.



Figura 1 – Polietileno comercial na forma de pellets.

Fonte: PORTAL DOS RESÍDUOS.

(<https://www.portaldosresiduos.com.br/noticias/sabe-o-que-sao-microplasticos-e-pellets-e-sopa-de-lixo/>)

Este polímero pertence à classe de polímeros termoplásticos, podendo ser fundido e moldado diversas vezes, tornando-o um polímero com alto potencial de reciclagem. No entanto, a cada reprocessamento há perdas das suas propriedades, podendo inclusive degradar dependendo do número de reciclagens. Isto acontece porque as cadeias macromoleculares desse polímero se encontram ligadas por forças de Van der Waals, interações fracas que se quebram por ação do calor e fundindo o material. Ao ser novamente resfriado, voltam a ser restabelecidas as suas ligações intermoleculares, não havendo desta forma quebra das ligações covalentes da macromolécula (NETO *et al.*, 2009).

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns devido ao seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. O PE tem uma grande importância econômica, pois é um polímero de baixo custo e é utilizado em várias embalagens de produtos, sacolas plásticas, tubulações, dentre outros. Em condições normais, este polímero não é tóxico, podendo inclusive ser usado em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, compondo quase integralmente o volume dos plásticos utilizados como embalagens primárias em alimentos (FORLIN & FARIA, 2002).

3.1.1. Síntese do polietileno

Para que seja obtido um polímero a partir da reação do monômero, são necessárias condições adequadas, tal como ocorre em qualquer reação química. Entretanto, no caso de um monômero como o eteno, a reação pode resultar em um polietileno de características físicas e químicas diferentes, dependendo do processo de preparação adotado. O polímero obtido pode ser um material flexível e macio ou rígido e resistente, de usos bastante distintos, devido ao mecanismo das reações envolvidas na polimerização. Quando a polimerização ocorre via radicais livres, o eteno pode produzir uma cadeia linear, porém com ramificações e ainda algumas insaturações. Pelo mecanismo via coordenação, pode também resultar em um encadeamento de átomos de carbono metilênico, formando uma cadeia linear com grande regularidade e sem ramificações. No primeiro caso, a formação de radicais livres permite a geração de ramificações a espaços irregulares ao longo da cadeia principal. No segundo caso, na polimerização são usados catalisadores e não há a presença de ramificações (MANO & MENDES, 1999).

Independente do mecanismo, a polimerização do eteno envolve reações de adição, chamadas de *poliadição*, em que a cadeia formada é constituída apenas por átomos de carbono unidos por ligações covalentes resultantes da adição de monômero. Esse tipo de reação apresenta três etapas: a iniciação, quando são formadas espécies químicas a partir do monômero e cuja estabilidade relativa as torna particularmente reativas à temperatura de polimerização; a propagação, quando o centro ativo formado na fase de iniciação se adiciona a uma molécula de eteno, gerando um novo centro ativo que imediatamente se adiciona a outra molécula de eteno e assim sucessivamente, ocorrendo o crescimento da cadeia e do

peso molecular do polímero; e a terminação, quando o centro ativo reage de forma a desativar a cadeia propagante, ocasionando o término do crescimento. A iniciação pode ser provocada por agentes físicos ou químicos, sendo o mais comum na produção de polietileno o uso catalisadores tais como peróxidos (via radicais livres) ou Ziegler-Natta (via coordenação). Na poliadição, não há sub-produtos da reação e o polietileno formado possui alto grau de polimerização, da ordem de 10^5 (MANO & MENDES, 1999). A Figura 2 mostra a reação de poliadição do eteno para a produção de PE.

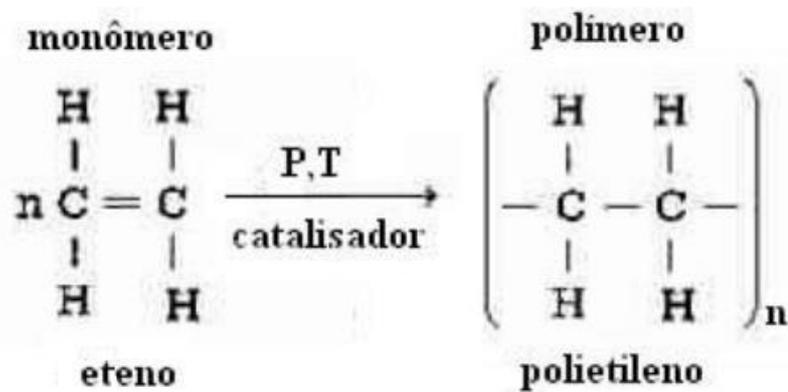


Figura 2 – Reação de poliadição do eteno.
 Fonte: BATISTA, 2013.

A preparação de quaisquer compostos químicos, inclusive polímeros, requer uma série de condições, que variam caso a caso, para que se atinjam rendimentos satisfatórios dos produtos desejados com o mínimo de sub-produtos. Portanto, é necessário conhecer as características físicas e químicas do material para poder avaliar qual a rota sintética e as condições reacionais mais convenientes e, no caso do polietileno, diferentes técnicas de polimerização são empregadas para a sua produção, sendo as mais utilizadas a polimerização em massa, em lama e em fase gasosa, dependendo do tipo de polietileno que se deseja obter. A Tabela 1 resume essas técnicas e suas principais características para alguns tipos de PE.

Tabela 1 – Técnicas de polimerização e suas principais características.

Técnica de polimerização	Em massa	Em lama	Em fase gasosa
Composição do meio reacional	<ul style="list-style-type: none"> • Monômero; • Iniciador. 	<ul style="list-style-type: none"> • Monômero; • Iniciador; • Solvente. 	<ul style="list-style-type: none"> • Monômero; • Catalisador.
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Polímero com poucos contaminantes residuais; • Polímero com excelentes qualidades óticas e elétricas; • Facilidade de baixo custo de moldagem para poucas peças. 	<ul style="list-style-type: none"> • Meio reacional pouco viscoso; • Facilidade de homogeneização; • Facilidade de separação do polímero. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reações instantâneas; • Polímero de alto peso molecular; • Polímero já obtido em condições de comercialização.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Exige monômero com alta reatividade; • Facilidade de remoção de monômero e iniciador. 	<ul style="list-style-type: none"> • Depende do par monômero/solvente; • Dificuldade de remoção do catalisador e do solvente residuais. 	<ul style="list-style-type: none"> • Monômero adequado; • Restrição ao par monômero/catalisador; • Custo elevado.
Exemplo	PEBD	PEAD	PEUAPM

Fonte: MANO & MENDES, 1999.

3.1.2. Estrutura e propriedades do polietileno

As propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas no geral à resistência das ligações covalentes, à rigidez dos segmentos na cadeia polimérica e à resistência das forças intermoleculares entre as moléculas do polímero. A variação estrutural do mesmo polímero influi decisivamente nas propriedades do material. No polietileno, as ramificações podem dificultar a proximidade dos segmentos de cadeia, diminuindo as interações intermoleculares e a compactação desses segmentos. Desta forma, a energia total envolvida nessas interações é reduzida e a energia necessária para destruí-las também e, do mesmo modo, também são diminuídas a temperatura e a força necessárias a esta destruição. Em consequência, essas ramificações flexibilizam o polietileno formado (MANO & MENDES, 1999).

A estrutura de cada polímero tem influência direta sobre a sua densidade e suas propriedades mecânicas. Ramificações longas, como as presentes no polietileno de baixa densidade, por exemplo, aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade e facilitam o processamento. Ramificações curtas, como as

presentes no polietileno linear de baixa densidade, aumentam a cristalinidade e a resistência à tração em relação ao polietileno de baixa densidade. O polietileno de alta densidade apresenta cadeias lineares, com menos que uma cadeia lateral a cada 200 átomos de carbono da cadeia principal, o que torna sua estrutura altamente compacta e densa. Como consequência, a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias são mais eficientes e as forças intermoleculares (Van der Waals) podem agir mais intensamente, influenciando principalmente nas propriedades mecânicas do polímero (COUTINHO *et al.*, 2003). A Tabela 2 apresenta os tipos de polietileno existentes e suas principais propriedades.

Tabela 2 – Polietilenos e suas principais propriedades.

Tipos de PE	Temperatura de fusão (°C)	Grau de cristalinidade (%)	Peso molecular (g/mol)	Densidade (g/cm ³)
PEAD	>130	70-95	~200.000	0,94-0,97
PEBD	110-115	50-70	~50.000	0,91-0,92
PELBD	120-130	Variável	variável	0,92-0,94
PEUBD	119-123	Variável	variável	0,88-0,91
PEUAPM	~135	~90	3x10 ⁶	0,93-0,96

Fonte: MILANI, 2010.

A estrutura do polietileno depende principalmente da configuração dos átomos de carbono presentes. Esse fator determina as possibilidades de ordenação da cadeia carbônica e, como consequência, as propriedades do polímero formado. Entretanto, para que realmente ocorra a ordenação, há necessidade de temperatura ou solvente adequado, ou ambos. Desse modo, é favorecida a flexibilização das cadeias, e o segmento molecular pode assumir a conformação mais estável naquelas condições (MANO & MENDES, 1999).

3.2. Polietileno de alta densidade

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o tipo de polietileno mais utilizado na produção de compósitos reforçados com fibras, pois é um polímero altamente linear e com estrutura compacta de alta densidade (Figura 3), o que lhe confere uma boa resistência química, boas propriedades mecânicas e menor custo, tornando-o viável para o uso como matriz em compósitos reforçados com fibras vegetais (ARAÚJO, 2009).

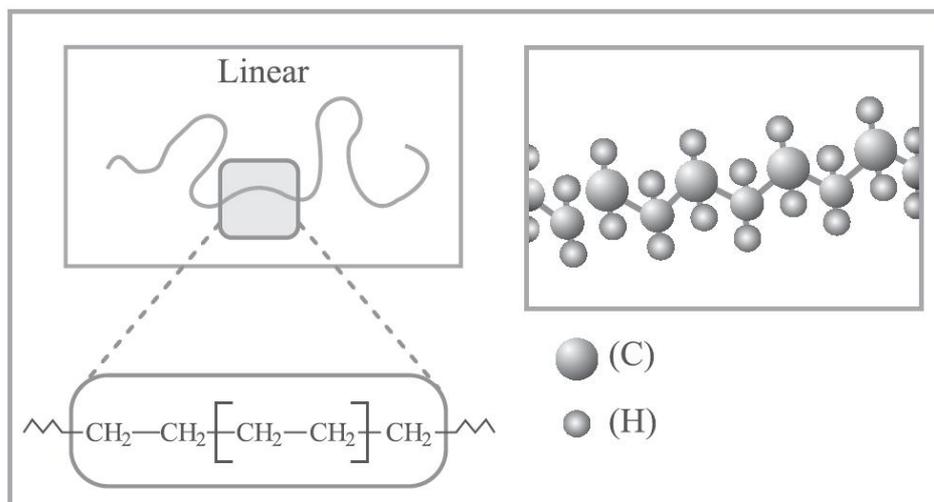


Figura 3 – Representação esquemática da estrutura do PEAD.
 Fonte: COUTINHO *et al.*, 2003.

3.2.1. Síntese do PEAD

O PEAD surgiu através da evolução no método de obtenção do polietileno, pois durante décadas a única rota de polimerização do eteno era em condições severas, com a presença de oxigênio em pressões entre 500 a 3000 atmosferas e temperaturas entre 100°C e 300°C. Em 1953, o grupo de Karl Ziegler do Instituto Marx Plank descobriu que complexos formados por metais de transição e organometálicos catalisavam a reação de polimerização do eteno sem a necessidade de altas pressões e temperaturas, o que permitiu a diminuição nos custos e uma rápida expansão da produção de polietileno. O catalisador é responsável por orientar a cadeia polimérica, fazendo com que longas cadeias lineares sejam formadas com um alto grau de empacotamento. Neste contexto, surgiu o polietileno de alta densidade, um polímero mais denso, rígido e resistente ao calor e à tração do que o de baixa densidade produzido via radicais livres sob altas pressões. Além disso, em 1954 o grupo de Giulio Natta do Instituto Politécnico de Milão deu continuidade à descoberta de Ziegler, ampliando o uso dos catalisadores na síntese de polímeros semi-cristalinos, o que permitiu obter pela primeira vez polímeros estereorregulares. Em 1963, Ziegler e Natta receberam em conjunto o prêmio Nobel de Química por suas contribuições à química de polímeros, fazendo com que essa classe de catalisadores seja denominada de catalisadores Ziegler-Natta (WOLF, 2004).

aromáticos e possui somente um sítio ativo, produzindo PEAD com mais de 99,5% de estereorregularidade e com distribuições de pesos moleculares estreitas (MILANI, 2010). A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) normatizou a classificação do polietileno em quatro tipos, segundo a sua densidade, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação dos diversos tipos de polietileno normatizados segundo a ASTM 4976.

Tipos	Densidade (g/cm ³)
I. Polietileno de Baixa Densidade	0,910 a 0,925
II. Polietileno de Média Densidade	>0,925 a 0,940
III. Polietileno de Alta Densidade	>0,940 a 0,960
IV. Polietileno de Altíssima Densidade	>0,960

Fonte: NORMA ASTM 4976.

Devido ao processo de globalização, o mercado brasileiro de polietileno sofreu mudanças e ganhou um novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos diferentes, de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação. Assim, o mercado de polietileno atual é dominado por outros dois tipos desse polímero, além do PEAD, classificados pela sua densidade e pela presença de ramificações nas cadeias poliméricas: o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno linear de baixa densidade (PELBD). O PEBD geralmente apresenta com ramificações longas na cadeia polimérica que causam a baixa densidade e conferem tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade e boas propriedades elétricas ao polímero. O PELBD apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do PEBD, mostrando melhores propriedades mecânicas, maior temperatura de fusão e maior grau de cristalinidade (MILANI, 2010). A Figura 5 apresenta as diferentes estruturas para cada um desses tipos de polietileno.

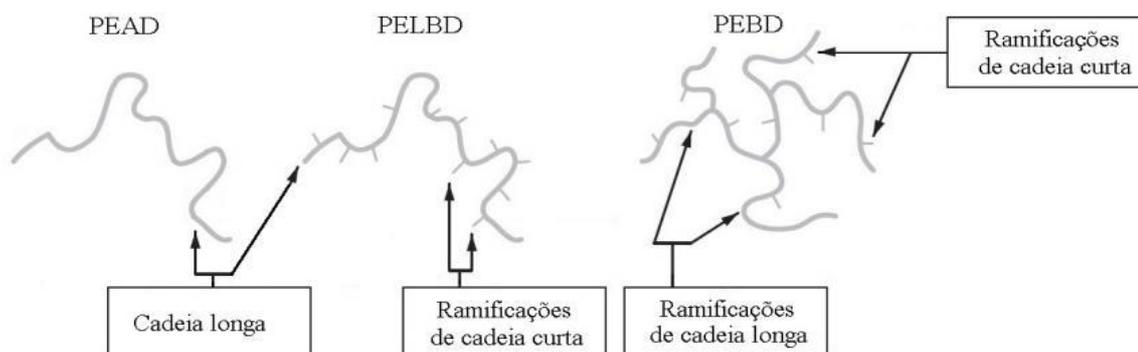


Figura 5 – Estruturas da cadeia polimérica do PEAD, PELBD e PEBD.

Fonte: MILANI, 2010.

Dentre as inovações tecnológicas que a indústria de transformação vem apresentando, destaca-se também o surgimento nos últimos anos do polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM) e do polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD). O PEUAPM se assemelha ao PEAD por conter cadeias poliméricas lineares, porém com alto peso molecular (da ordem de 10^6), conferindo a este polímero resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga e à fratura por impacto, alta resistência química, alta dureza e baixo coeficiente de atrito. O PEUBD apresenta ramificações longas e alto teor de 1-octeno incorporado como copolímero, fazendo que a densidade deste material se torne muito baixa, e conseqüentemente aumentando sua resistência ao impacto, sua transparência e facilitando o seu processamento (COUTINHO *et al.*, 2003).

3.3.1. Polietileno verde

O crescimento populacional e suas necessidades vêm aumentando consideravelmente nos últimos anos, e o consumo de meios fabricados cresce de maneira mais intensa ainda. Esse contexto faz com que as empresas busquem meios sustentáveis de produção e fontes de matérias-primas renováveis para que não ocorra impacto no meio ambiente e não falte matéria-prima em um curto espaço de tempo. Uma das novidades no setor de produtos sustentáveis é o surgimento da tecnologia de produção do polietileno a partir do etanol. A cana-de-açúcar é fermentada e produz o etanol, que é então desidratado e forma o monômero eteno, que por sua vez segue na cadeia tradicional de produção do PE, reagindo com outros monômeros iguais através da poliadição e assim produzindo o polietileno. Este tipo de polietileno ficou conhecido como polietileno verde e vem apontando como uma alternativa para substituir o PE convencional proveniente da nafta (BATISTA, 2013).

Em 2010, após anos de pesquisa e desenvolvimento, a Braskem inaugurou a primeira planta de produção de polietileno verde no Brasil. Esse tipo de polietileno em nada se diferencia dos já conhecidos no que tange às propriedades e degradabilidade, o que facilita o seu uso na cadeia produtiva do plástico e na de reciclagem do polietileno tradicional. No entanto, eles são feitos a partir de matéria-prima renovável, a cana-de-açúcar, colaborando assim para a redução da emissão

dos gases causadores do efeito estufa, pois além de diminuir o uso de fonte fóssil utilizada na produção do polietileno clássico, o polietileno verde captura e fixa gás carbônico da atmosfera durante a sua produção, aumentando o grau de sustentabilidade do produto final. Devido à essa característica, é classificado como um bioplástico, pois é de origem renovável mas não necessariamente será biodegradável, embora seja possível reciclá-lo. No Brasil, é ainda mais relevante a produção de polietileno verde, uma vez que o país é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e o desenvolvimento deste bioplástico pode impulsionar ainda mais a indústria de transformação nacional (BRASKEM, 2019). O processo de produção simplificado do polietileno verde pode ser visualizado na Figura 6.

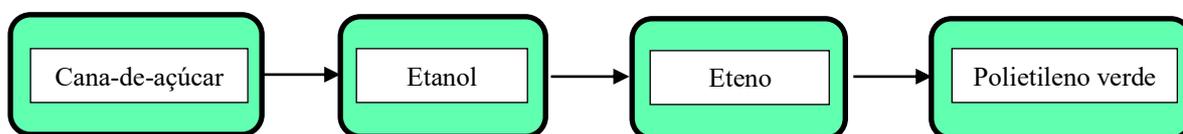


Figura 6 – Diagrama de blocos da produção de polietileno verde.
Fonte: Adaptado de BRASKEM, 2019.

3.4. Mercado de polietileno

A origem dos plásticos vem do petróleo, mais precisamente da nafta, um composto incolor e volátil derivado do processo de refino e que serve de base para resinas, solventes e outros produtos. Um dos compostos obtidos da nafta é o eteno, monômero cujo processamento se dá com a polimerização à baixa ou alta pressão e é responsável pelas variações de polietileno encontradas no mercado. O crescimento econômico atual do mundo aponta para um aumento considerável na demanda por poliolefinas, exigindo assim uma elevação na produção de petroquímicos básicos, principalmente eteno e propeno. O Brasil tem participação relativamente alta no comércio internacional de produtos petroquímicos, com 4,4% do comércio internacional de resinas termoplásticas, incluindo os polietilenos. No entanto, este mercado é extremamente dependente dos direcionamentos da matriz energética, que vem sofrendo grandes mudanças nos últimos tempos devido à crescente preocupação ambiental com relação às matérias-primas não-renováveis como o petróleo (STUMPF, 2006).

Segundo dados da Abiplast (2018), o mercado brasileiro de plásticos cresce em um ritmo duas vezes superior ao do Produto Interno Bruto - PIB, em que se

destaca o PE como a principal resina comercializada no país. A Figura 7 mostra a distribuição do mercado brasileiro de plásticos e o consumo de PE no país, que corresponde a quase 36% da produção nacional, considerando as variações majoritárias existentes no mercado deste polímero. Com isto, o polietileno se destaca como o plástico mais importante no cenário nacional e motiva estudos sobre suas propriedades e aplicações, além da necessidade de políticas de reciclagem para a redução do descarte.

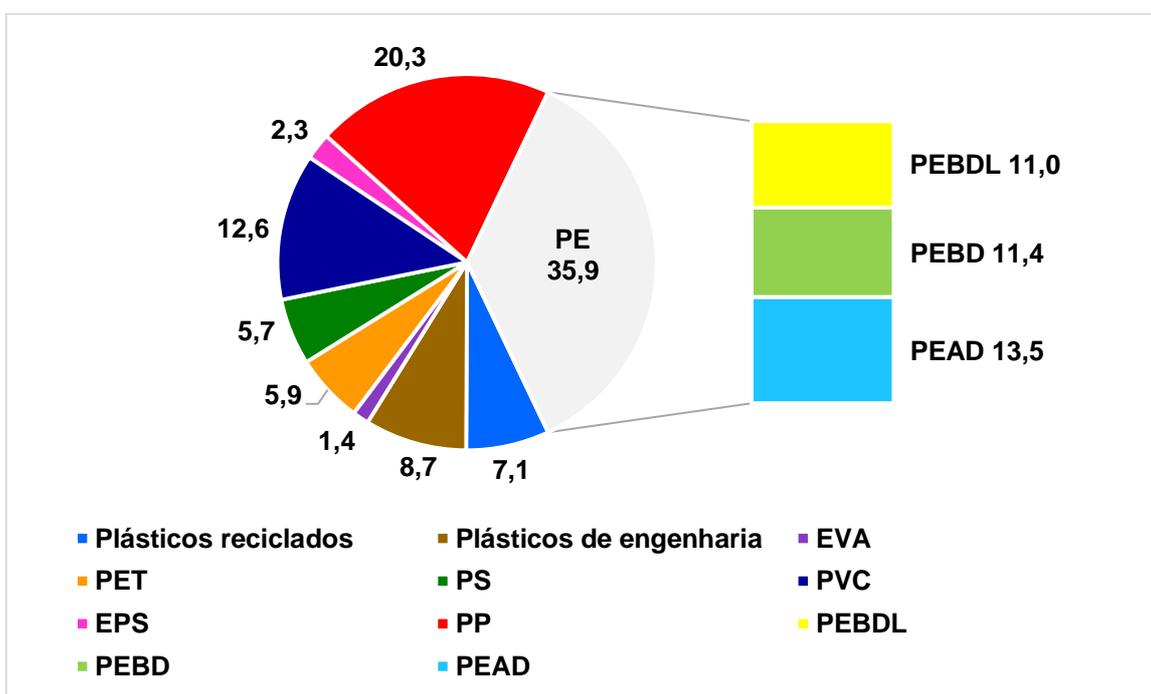


Figura 7 – Principais resinas plásticas consumidas no Brasil (%).
 Fonte: Adaptado de ABIPLAST, 2018.

3.5. Fibras naturais

O Brasil ocupa aproximadamente 50% da região da América do Sul, com uma área de cerca de 8,5 milhões de km². Destes, cerca de 5-6% são terras aráveis, 22% são pastagens permanentes e 58% são florestas e bosques, fazendo com que o país seja o quinto em termos de área no mundo (KESTUR *et al.*, 2007). Os recursos naturais desempenham papel dominante nas atividades econômicas de qualquer país, contribuindo substancialmente para o seu Produto Interno Bruto (PIB). Com isto, o aumento do uso de materiais naturais torna-se importante no cenário brasileiro através do desenvolvimento de novos processos e produtos.

Nos últimos anos, o uso de fibras naturais como reforços na fabricação de compósitos termoplásticos tem sido de grande interesse para muitos pesquisadores. Essas fibras apresentam muitas vantagens, como baixa densidade, alta resistência específica e módulo, não são reativas, possuem facilidade de modificação de sua superfície e ampla disponibilidade. As fibras naturais também são muito mais baratas que as fibras sintéticas e podem substituí-las em muitas aplicações onde a economia de custos supera os altos requisitos de desempenho do compósito (TAJVIDI *et al.*, 2006). As altas propriedades específicas aliadas aos preços mais baixos dos compósitos de fibra natural estão tornando-os atraentes para várias aplicações. As indústrias automotiva e de aeronaves vêm utilizando ativamente diferentes tipos de fibras naturais, principalmente cânhamo, linho, sisal e bioresinas para a produção de componentes internos. No entanto, algumas desvantagens podem ser observadas, tais como menor durabilidade e menor resistência, em particular resistência ao impacto, em comparação com compósitos de fibra sintética, além da alta absorção de umidade. As fibras naturais também são mais sensíveis às condições de mistura e de uso, estando restritas a menores temperaturas de operação. Porém, seu potencial de uso em aplicações que não requerem condições extremas de processamentos é promissor do ponto de vista da sua grande disponibilidade e reciclabilidade (PICKERING *et al.*, 2016).

Diferentes tipos de fibras naturais estão disponíveis em todo o mundo e exemplos comuns destas fibras naturais incluem fibras celulósicas, lã e fibras animais. Todas as fibras celulósicas naturais contêm essencialmente celulose, hemicelulose e lignina como seus componentes, no entanto em quantidades diferentes em cada uma delas, conforme mostra a Tabela 4. Geralmente, o constituinte imperativo nas fibras naturais é a celulose, onde a maioria delas apresenta 60-70% deste constituinte. As hemiceluloses são constituídas por uma combinação de açúcares de 5 e 6 anéis de carbono e são geralmente usadas como agentes gelificantes e modificadores de viscosidade. Entre todos os componentes da parede celular, a lignina é o polímero mais altamente ramificado, cuja estrutura complexa consiste de unidades de fenil-propano organizadas em uma estrutura tridimensional. Descobriu-se que a lignina desempenha um papel importante na proteção da celulose/hemicelulose contra condições ambientais adversas, como por exemplo a água (THAKUR & THAKUR, 2014).

Tabela 4 – Composição química das fibras celulósicas naturais de maior relevância.

Tipo de fibra	Composição (%)			
	Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrato
Bagaço de cana-de-açúcar	40,0	30,0	20,0	10,0
Espiga de milho	45,0	35,0	15,0	5,0
Algodão	95,0	2,0	1,0	0,4
Linho	71,0	21,0	2,0	6,0
Coco	32,0-43,0	10,0-20,0	43,0-49,0	4,0
Cânhamo	70,0	22,0	6,0	2,0
Henequen	78,0	4,0-8,0	13,0	4,0
Madeira	43,0-47,0	25,0-35,0	16,0-24,0	2,0-8,0
Sisal	73,0	14,0	11,0	2,0

Fonte: Adaptado de THAKUR & THAKUR, 2014

As propriedades das fibras naturais variam consideravelmente dependendo da composição e estrutura química, que se relacionam com o tipo de fibra, bem como condições de crescimento, tempo de colheita, método de extração, tratamento e procedimentos de armazenamento, conforme Tabela 5. Ao comparar dados de diferentes fontes, deve ser considerado que um número de variáveis que nem sempre são relatadas têm influência nas propriedades das fibras, como velocidade de teste, comprimento de calibre, teor de umidade e temperatura (PICKERING *et al.*, 2016).

Tabela 5 – Fatores que influenciam a qualidade da fibra nos diferentes estágios de produção.

Estágio	Fatores que afetam a qualidade da fibra
Crescimento da planta	Espécie da planta Cultura de cultivo Local de cultura Localização da fibra na planta Condições climáticas
Colheita da planta	Maturação da fibra, que afeta: – Espessura da parede celular – Aspereza das fibras – Adesão entre fibras e estrutura circundante
Extração da fibra	Processo de decorticação Tipo de método de maceração
Fornecimento da fibra	Condições de transporte Condições de armazenamento Idade da fibra

Fonte: THAKUR & THAKUR, 2014

3.5.1. Bagaço de cana-de-açúcar

O Brasil é um grande produtor de fibras vegetais e uma espécie que se destaca pela sua abundância é o bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), resíduo obtido da planta de mesmo nome e cujos plantio e colheita são ilustrados na Figura 8. Este resíduo lignocelulósico fibroso é proveniente do talo da planta após a moagem e extração do caldo, sendo basicamente constituído de fibras, água e pequenas porções de sólidos insolúveis. Além da madeira, dentre as matérias-primas de origem agrícola, o bagaço de cana-de-açúcar é considerado o mais importante para a produção de celulose, sendo portanto umas das mais promissoras fontes de fibras para a indústria papeleira (PAULA, 2011).



Figura 8 – Colheita de cana-de-açúcar com a plantação ao fundo.
Fonte: COPERANA (<https://www.copercana.com.br>).

O bagaço de cana-de-açúcar é um dos subprodutos da indústria sucroalcooleira, assim como a sacarose e a palha. É constituído em média por 40% de celulose, 30% de hemicelulose, 20% de lignina e 10% de sub-componentes. Atualmente, o bagaço gerado na usina é consumido para produção de energia por meio da cogeração, tornando a maioria das usinas autossustentáveis energeticamente e, em alguns casos, sobra energia para venda de eletricidade. Estudos mostram que o uso do bagaço para a geração de energia elétrica poderá

ser muito relevante para o futuro do setor no Brasil, pois pode ser tão rentável quanto o açúcar e o etanol. As usinas têm como fator importante a localização próxima às cargas, proporcionando redução de custos de transmissão de distribuição. Além disso, elas ainda podem gerar energia no período de estiagem, sendo um excelente complemento às hidrelétricas instaladas (CONAB, 2019).

De acordo com a CONAB (2019), a produção de cana-de-açúcar, estimada para a safra 2019/20, é de 622,3 milhões de toneladas, um acréscimo de 0,3% em relação à safra anterior. No entanto, a área total de cana-de-açúcar a ser colhida está estimada em 8.384,4 mil hectares, representando uma redução de 2,4% em relação ao ocorrido na temporada passada (2018/19). Já para o bagaço, estima-se uma produção de 178,3 milhões de toneladas, o que representa aproximadamente 27% da produção total de cana-de-açúcar. A Figura 9 mostra a quantidade de cana-de-açúcar produzida por hectare das duas últimas temporadas para as diferentes regiões brasileiras e também a produção total nacional por hectare.

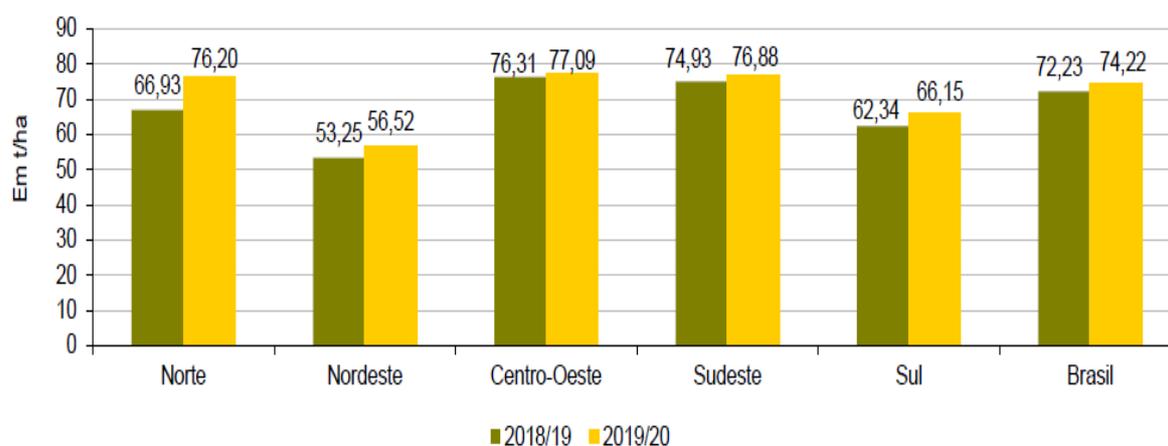


Figura 9 – Comparativo de produtividade de cana-de-açúcar por região. Fonte: CONAB, 2019.

A cana-de-açúcar é considerada uma das grandes alternativas para o setor de biocombustíveis, devido ao grande potencial na produção de etanol e seus respectivos subprodutos. A agroindústria sucroalcooleira brasileira, diferentemente do que ocorre nos demais países, opera numa conjuntura positiva e sustentável. A elevação do preço da energia elétrica aumentou muito a demanda por biomassa, tanto por parte de usinas que comercializam energia quanto de indústrias que buscam a matéria-prima para abastecer suas caldeiras. O comércio intenso gerou o surgimento de várias empresas especializadas na compra, venda, transporte e armazenagem de bagaço de cana-de-açúcar (CONAB, 2019).

3.5.2. Fibra de coco

O coco (*Cocos nucifera*) é o fruto produzido pela árvore do coqueiro e possui uma fibra lignocelulósica retirada do seu mesocarpo fibroso. É constituído por cerca de 38% de celulose, 15% de hemicelulose, 46% de lignina e 4% de sub-componentes. O coqueiro é uma planta de clima tropical, cultivado em cerca de 90 países, destacando-se o continente asiático, líder na produção e comercialização do fruto *in natura* e de seus subprodutos. Dentre as principais regiões brasileiras produtoras, destaca-se o Nordeste, produzindo cerca de 80% de toda a produção nacional. Do coqueiro podem-se aproveitar diversas partes, como o fruto, as folhas, a inflorescência, entre outros produtos e subprodutos. A casca do coco é usada na fabricação de cordas, tapetes, chapéus e encosto de veículos. O óleo é largamente usado na indústria alimentícia como óleo de mesa e também na produção de margarina, glicerol, cosméticos, detergentes sintéticos, sabão, velas e fluidos para freio de avião (SEBRAE, 2016).

O coqueiro pertence à família das palmeiras e foi introduzido no Brasil em 1553 pelos portugueses (SEBRAE, 2016). Três variedades de coqueiro são exploradas no país, conforme ilustrado na Figura 10:

- Coqueiro gigante: Planta de porte alto, atingindo cerca de 35 metros de altura. Sua finalidade principal é o fornecimento de polpa para a indústria de derivados do coco (coco ralado e leite de coco). Inicia sua produção a partir de seis anos e meio pós-plantio e tem a produção média de 70 frutos/planta/ano;
- Coqueiro anão: Planta de porte baixo, atingindo cerca de 12 metros de altura, utilizado para atendimento do consumo de água de coco (*in natura* ou envasada). Começa sua produção com dois anos e meio pós-plantio e fornece em média 120 frutos/planta/ano, podendo alcançar até 250 frutos;
- Coqueiro híbrido: Plantas de porte intermediário, atingindo cerca de 20 metros de altura, com dupla finalidade de fornecimento de coco para a indústria e para o consumo de sua água. Sua produtividade alcança de 120 a 150 frutos/planta/ano, com início de produção aos quatro anos pós-plantio. No entanto, tem participação pouco expressiva na produção de cocos.



Figura 10 – Variedades de coqueiro cultivadas mundialmente: gigante, anão e híbrido, da esquerda para a direita, respectivamente. Fonte: SEBRAE, 2016.

Segundo a EMBRAPA (2014), o consumo da água de coco verde no Brasil é crescente e significativo. A demanda é suprida pelo comércio do fruto e, principalmente, pela extração e envasamento da água, o que envolve pequenas, médias e grandes empresas. No entanto, é sabido que, após o consumo de sua água, a casca do coco verde se torna resíduo e o seu descarte apresenta custo elevado quando o destino é um aterro sanitário. Com isto, a casca de coco verde tem se tornado um problema ambiental nos grandes centros urbanos, seja depositada nos lixões ou às margens de estradas, praias, dentre outros, pois é um material de difícil decomposição e pode levar mais de oito anos para se degradar. Portanto, a utilização da casca do coco verde processada, além da importância econômica e social, é também interessante do ponto de vista ambiental, uma vez que cerca de 80% a 85% do peso bruto do coco é considerado resíduo.

De acordo com a COCO VERDE RECICLADO (2019), principal empresa no Rio de Janeiro que faz a reciclagem do coco (Figura 11), no ato da dilaceração o volume total do coco é diminuído em 50%, transformando a esfera do coco verde em uma massa composta de fibra, pó e líquido. Após esta etapa, a fibra pode ser encaminhada para a secagem, podendo ser utilizada imediatamente ou estocada. Atualmente, a empresa conta com um protótipo de 700m² de estufa – que pode ser ampliado a 6.000m² –, o que permite secar em média 400kg de fibra por vez. A fibra também pode ser prensada para gerar produtos ou diminuir o espaço de estocagem, em que se calcula uma nova diminuição de até 50%; neste momento do processo, o seu volume representa apenas ¼ do volume inicial.



Figura 11 – Empresa Coco Verde Reciclado. Fonte: Aatoria própria.

Estima-se que um copo de água de coco verde de 250mL gera mais de 1kg de resíduo. Através do trabalho de reciclagem, a empresa abre um ciclo de valorização deste resíduo sólido, gerando novos empregos e promovendo o desenvolvimento sustentável do consumo de coco. Sua influência na preservação do meio ambiente está justamente em poupar os aterros sanitários e lixões deste resíduo, além de substituir o xaxim, uma planta da família das samambaias que após anos de extrativismo vegetal vem desaparecendo de nossa Mata Atlântica (COCO VERDE REICLADO, 2019).

O cultivo do coqueiro se destaca em muitos países não só pelos aspectos econômicos que proporciona, mas também pelos ganhos sociais e ambientais advindos da exploração sustentável da cultura. É importante destacar o avanço desta cultura no Brasil: em 1990, o país ocupava a 10^a posição no ranking mundial, com uma produção ao redor dos 477 mil toneladas de coco (EMBRAPA, 2014). Segundo dados de BRAINER (2018), o país é o quinto maior produtor mundial com uma produção aproximada de 2,34 milhões de toneladas, em uma área colhida de 216 mil ha de coqueiros. O maior produtor mundial de coco é a Indonésia, seguida pelas Filipinas, que possui a maior área plantada, e depois pela Índia, terceira em produção e em área plantada; esses três países são responsáveis por 72,6% da

área e 72,8% da produção mundial. No entanto, o Brasil é quem possui o maior rendimento, próximo de 11 ton/ha (Figura 12), o que está relacionado à tecnologia empregada na cultura, como condução e manejo dos coqueirais, sistemas intensivos de cultivo e variedades melhoradas do tipo anão e híbrido. Essas variedades não apenas promoveram o aumento da produtividade, como também proporcionaram a expansão do cultivo para lugares onde não havia tradição.

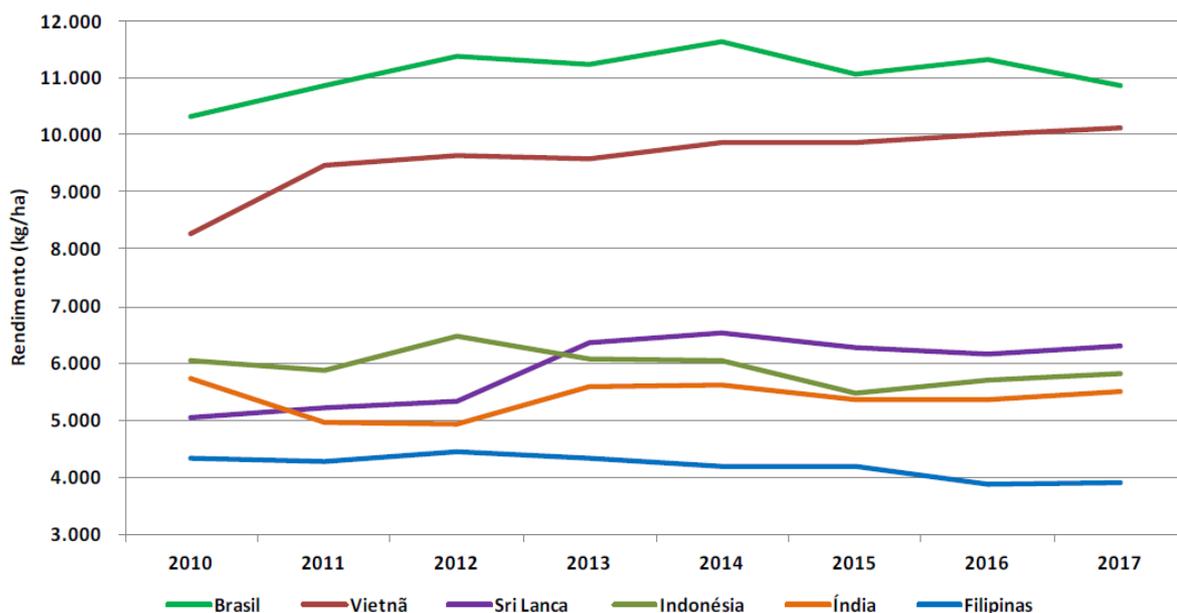


Figura 12 – Evolução do rendimento dos principais produtores mundiais de coco de 2010 a 2017. Fonte: BRAINER, 2018.

3.6. Materiais compósitos

O termo compósito é definido como o material obtido a partir de diferentes componentes. O componente em menor quantidade é denominado reforço e encontra-se imerso no material de maior quantidade, denominado matriz. O reforço fornece resistência e rigidez, ajudando a suportar a carga estrutural. A matriz ou aglutinante (orgânico ou inorgânico) mantém a posição e a orientação do reforço. Significativamente, os constituintes dos compósitos mantêm suas propriedades individuais. Porém, juntos produzem uma combinação de qualidades que os constituintes individuais seriam incapazes de produzir sozinhos (SANTOS, 2012).

Exemplos históricos da aplicação de compósitos são abundantes na literatura. Os mais significativos incluem o uso de paredes de barro reforçadas em casas com brotos de bambu, madeira laminada colada pelos egípcios (1500 a.C.) e metais

laminados no forjamento de espadas (1800 d.C.). Durante o século XX, os compósitos foram feitos principalmente com o emprego de fibras de vidro como reforço em resinas. Desde o ano de 1970, a aplicação de compósitos aumentou amplamente devido ao desenvolvimento de novas fibras, como carbono, boro e aramidas, além de novos sistemas compósitos feitos com matrizes de cerâmica e metal (TAJ *et al.*, 2007).

O papel da matriz em um compósito reforçado com fibras é transferir o estresse entre as fibras, fornecer uma barreira contra um ambiente adverso e proteger a superfície das fibras da abrasão mecânica. Também desempenha um papel importante na capacidade de carga de tensão da estrutura no material compósito. Quatro tipos principais de matrizes são conhecidos: polimérica, metálica, cerâmica e carbono. No entanto, a maioria dos compósitos usados na indústria hoje é baseada em matrizes poliméricas, devido especialmente do seu baixo custo e facilidade de processamento (TAJ *et al.*, 2007).

Devido às preocupações com questões ambientais e de sustentabilidade, vem se observando melhorias notáveis em materiais verdes no campo da ciência de polímeros através do desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais e até mesmo biocompósitos. Esses materiais de origem 100% natural podem ser facilmente descartados ou compostados no final de sua vida útil sem prejudicar o meio ambiente, o que não é possível com compósitos poliméricos à base de fibra sintética, por exemplo. Além disso, os compósitos reforçados com fibras naturais são usados também devido ao seu baixo custo e suas propriedades estruturais funcionais. De fato, o esgotamento de materiais petroquímicos abriu caminho para a mudança para materiais baseados em recursos renováveis e, neste contexto, os compósitos reforçados com fibras naturais surgem como uma alternativa viável e promissora na produção de compósitos (GURUNATHAN *et al.*, 2015).

3.6.1. Compósitos poliméricos com fibras naturais

Os materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais podem ser classificados como uma classe especial de materiais que busca remediar a maioria das questões ambientais e econômicas relacionadas aos compósitos reforçados com fibras sintéticas. Os compósitos de polímeros reforçados com fibras naturais oferecem várias vantagens em relação às fibras sintéticas e materiais

tradicionais baseados em metal, tais como resistência considerável, flexibilidade, fácil processamento, reciclabilidade, dentre outros. Particularmente, os baixos peso e custo desses materiais compósitos os tornam promissores para aplicações automotivas. Neste contexto, as fibras naturais das plantas são incorporadas às peças do painel, da porta, do porta-malas e outras peças internas. Os interiores automotivos com reforço de fibras naturais são considerados fisiologicamente mais seguros do que as peças de fibra de vidro, por exemplo, pois não ocorrem superfícies de fratura com potencial de ferimento em caso de colisão. Outros exemplos de aplicações de compósitos poliméricos com fibras naturais são revestimentos para pisos, capacetes de segurança para áreas de construção e caixa de monitores para computadores (THAKUR & THAKUR, 2014).

De acordo com dados da literatura, polímeros como polietileno, polipropileno, poliestireno e poli(cloreto de vinila) são os mais empregados na fabricação de compósitos poliméricos com fibras naturais. Isto ocorre principalmente porque a temperatura de processamento é restrita a temperaturas abaixo de 200°C para evitar a degradação térmica das fibras naturais. O polietileno de alta densidade (PEAD), por exemplo, apresenta temperatura de fusão (T_m) na faixa de 120-130 °C e, portanto, pode ser utilizado na fabricação desses compósitos. O PEAD também apresenta um balanço adequado entre resistência química, propriedades mecânicas e custo, sendo um importante polímero termoplástico de engenharia e largamente utilizado em aplicações industriais. Com isto, é crescente sua utilização como matriz em compósitos poliméricos com fibras naturais (ALMEIDA, 2015).

3.6.2. Interface entre a fibra e a matriz polimérica

Para aumentar a compatibilidade das duas fases nos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, o uso de tratamento químico das fibras ou de compatibilizante (também denominado agente de acoplamento) é normalmente necessário durante a fabricação de tais materiais. Muitos pesquisadores relataram melhorias nas propriedades mecânicas quando um compatibilizante foi usado ou as fibras foram quimicamente modificadas antes da mistura (TAJVIDI *et al.*, 2006).

A modificação química da superfície das fibras é feita principalmente pelo tratamento alcalino. Este tratamento remove os constituintes da fibra, incluindo

hemicelulose, lignina, pectina, gordura e cera, aumentando a rugosidade/área da superfície e proporcionando uma melhor adesão interfacial, conforme ilustrado na Figura 13 para a fibra de cânhamo. De acordo com PICKERING *et al.* (2016), o tratamento alcalino modifica a estrutura da celulose, provocando uma maior cristalinidade devido à remoção de materiais que podem obstruir a sua cristalinidade.

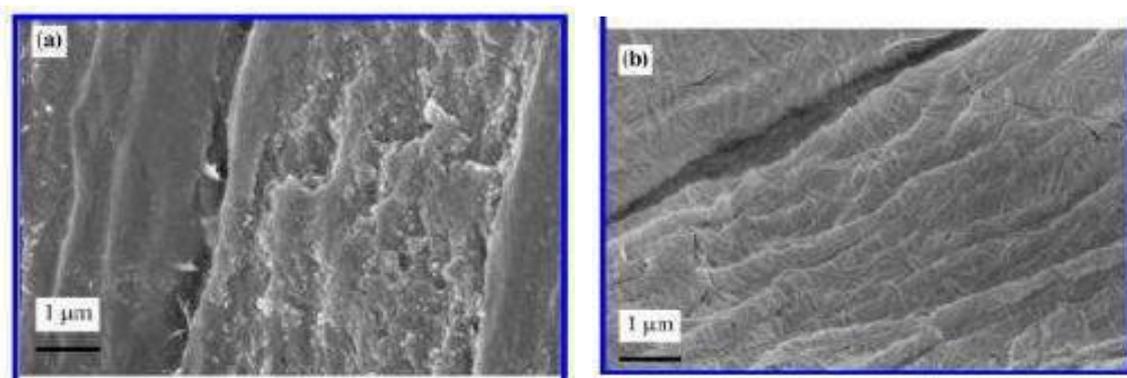


Figura 13 – Fibra de cânhamo (a) antes do tratamento e (b) depois do tratamento alcalino. Fonte: CRUZ & FANGUEIRO, 2016.

Por outro lado, o compatibilizante (ou agente de acoplamento) é um tipo de agente polimérico interfacial, caracterizado por um polímero com grupos funcionais que se insere entre as cadeias da matriz e da fibra. É capaz de reagir quimicamente tanto na fibra natural quanto na matriz polimérica durante o processamento para formar ou promover uma ligação mais forte na interface, a fim de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos resultantes. A natureza da ligação formada entre um agente de acoplamento específico e as fibras depende fortemente das características da superfície da fibra à qual o agente de acoplamento é aderido. Os agentes de acoplamento são normalmente compostos organometálicos tetrafuncionais, que são comumente conhecidos como agentes de acoplamento de silano, zirconato ou titanato (HO *et al.*, 2012). Um exemplo desse agente é o Polybond® 3009 (Figura 14), constituído de PEAD com anidrido maleico e projetado especificamente para uso em compósitos de polietileno reforçado com fibra. Comparado com os propósitos gerais dos agentes de acoplamento, este fornece resistência à tração, flexão e impacto aprimoradas, além de menor absorção de água (ADDIVANT, 2019).

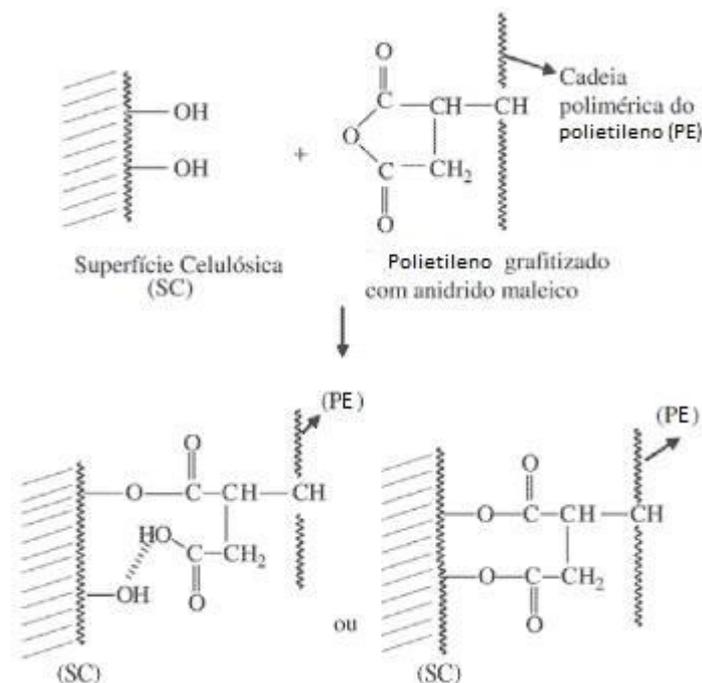


Figura 14 – Polybond® 3009 (PE grafitzado com anidrido maleico) e sua reação de acoplamento aos compósitos poliméricos com fibras naturais.
Fonte: Adaptado de CORREA *et al.*, 2003.

No geral, a aplicação de compatibilizantes adequados nestes sistemas ou o tratamento da fibra são praticamente inevitáveis, pois de outra forma as fibras começarão a se comportar como preenchimento ao invés de reforço, já que a modificação da superfície da fibra antes de sua utilização em materiais compósitos é necessária para facilitar a sua dispersão e induzir a formação de ligações entre a fibra e a matriz polimérica (BOGOEVA-GACEVA *et al.*, 2007).

3.6.3. Propriedades dos compósitos

As propriedades mecânicas e propriedades físicas das fibras naturais variam consideravelmente dependendo da composição química e estrutural, tipo de fibra e condições de crescimento. Materiais compósitos feitos com o uso de fibras vegetais não-modificadas frequentemente exibem propriedades mecânicas insatisfatórias. Para superar isto, em muitos casos, um tratamento de superfície ou agentes compatibilizantes são utilizados na fabricação do compósito (TAJ *et al.*, 2007).

A adesão entre a fibra natural e a matriz polimérica, o volume de fração de fibra, a orientação da fibra e a matriz polimérica utilizada apresentam um papel determinante nas propriedades dos compósitos. A natureza hidrofílica das fibras

naturais pode levar a variações na dimensão dos compósitos e também afetar as propriedades mecânicas devido à formação de um produto poroso. As fibras celulósicas, em geral, tendem a agregar, o que dificulta uma distribuição uniforme pela matriz polimérica. Vários estudos foram realizados com o objetivo de aumentar a compatibilidade entre essas duas fases: um exemplo é o efeito da lignina como compatibilizante nas propriedades físicas de compósitos de fibra de coco com polietileno, pois a lignina apresenta em sua estrutura grupos hidroxilas polares, hidrocarbonetos não polares e anéis benzênicos, podendo então atuar como compatibilizante e aumentando propriedades físicas como a flexão (ARAÚJO, 2003).

O processo de produção dos compósitos é um dos fatores mais importantes que determinam as suas propriedades mecânicas (TAJVIDI *et al.*, 2006). Os métodos mais comuns usados para a produção de compósitos poliméricos são extrusão, moldagem por injeção e moldagem por compressão. Fatores determinantes das propriedades incluem temperatura, pressão e velocidade de processamento. É possível que a degradação da fibra ocorra se a temperatura utilizada for muito alta, o que limita as matrizes termoplásticas usadas àquelas com pontos de fusão inferiores à temperatura na qual a degradação ocorre. Na extrusão, o termoplástico, geralmente na forma de contas ou pellets, é amolecido e misturado com a fibra por meio de um único parafuso ou dois parafusos rotativos, comprimido e forçado a sair da câmara a uma taxa constante. A alta velocidade da rosca pode resultar em aprisionamento de ar, temperaturas excessivas de fusão e ruptura da fibra. Velocidades baixas, no entanto, levam a misturas pouco homogêneas e adesão insuficiente das fibras (PICKERING *et al.*, 2016).

3.6.3.1. Propriedades mecânicas

Os principais fatores que afetam o desempenho mecânico de compósitos com fibras naturais são as seleções da fibra e da matriz, a interface entre elas, a dispersão e a orientação das fibras e o processo de produção do compósito. A interação fibra-fibra, resultante da ligação de hidrogênio intermolecular, geralmente restringe a dispersão de fibras na matriz polimérica. Por outro lado, o uso de tratamentos de superfície para superar a interação entre as fibras e promover uma maior interação com a matriz polimérica tem a desvantagem de aumentar o custo do produto final (BOGOEVA-GACEVA *et al.*, 2007).

A ligação interfacial entre fibra e matriz desempenha um papel vital na determinação das propriedades mecânicas dos compósitos. Como a tensão é transferida entre a matriz e as fibras através da interface, é necessária uma boa ligação interfacial para obter um reforço ótimo. No entanto, para compósitos de fibras à base de plantas, existe normalmente uma interação limitada entre as fibras hidrofílicas e as matrizes, que são normalmente hidrófobas, conduzindo a uma fraca ligação interfacial e limitando o desempenho mecânico (PICKERING *et al.*, 2016).

A maioria dos estudos sobre compósitos de fibras naturais envolve o estudo de propriedades mecânicas em função do teor de fibras, efeito de tratamentos de fibras e o uso de agentes de acoplamento externos. Outros aspectos incluem a previsão de módulo e resistência usando alguns modelos estabelecidos para sistemas bifásicos e comparação com dados experimentais (SAHEB & JOG, 1999). As propriedades mecânicas são normalmente avaliadas por ensaios de tração, que fornecem parâmetros como o módulo de elasticidade ou módulo de Young, tensão máxima, tensão na ruptura, alongamento na ruptura, dentre outros. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área no momento da ruptura. O alongamento na ruptura representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração no momento da ruptura. Finalmente, o módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão (ARAÚJO, 2003).

No teste de tração, a amostra é submetida à tração e é deformada até sua ruptura. A tração é aplicada de forma crescente na direção longitudinal do corpo de prova. No caso do polietileno, este possui característica de deformação elástica inicial até o limite de escoamento, onde se atinge a tensão na força máxima e se forma um pequeno pescoço, fazendo com que o material passe a se deformar plasticamente. Na fase elástica, uma vez retirada a carga aplicada, o material volta à sua forma normal. Terminada a fase elástica, tem início a fase plástica, na qual ocorre uma deformação permanente no material, mesmo que se retire a força de tração, conforme ilustrado na Figura 15 (CALLISTER, 2006).

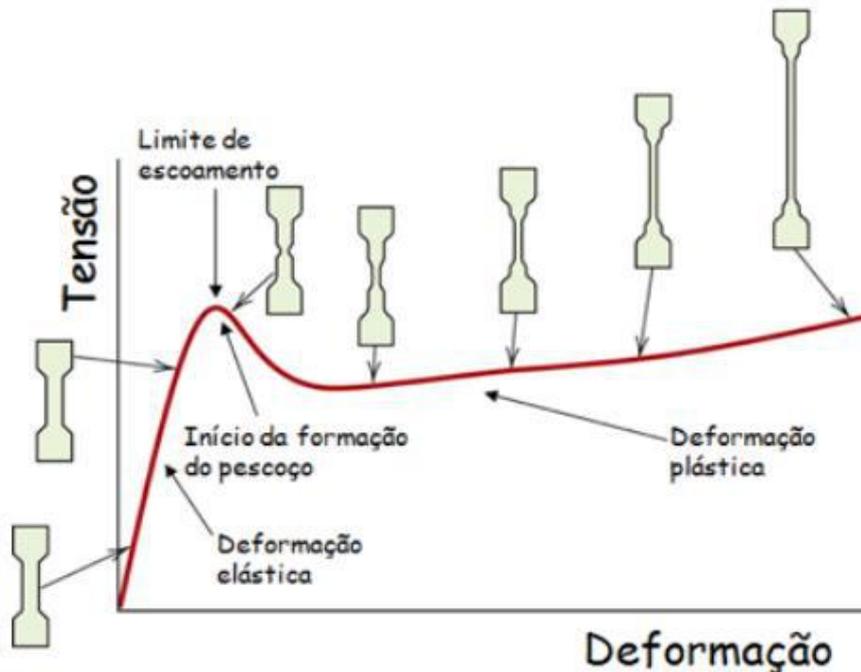


Figura 15 – Curva de tensão versus deformação típica do polietileno.
 Fonte: BARBOSA *et al.*, 2017.

3.6.3.2. Propriedades térmicas

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo de suas características iniciais (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). Um aspecto importante na seleção das fibras para fabricação de compósitos é a estabilidade térmica das mesmas, pois a seleção da matriz é limitada principalmente pela temperatura na qual as fibras naturais se degradam. A maioria das fibras naturais usadas para reforço em compósito de fibra natural é termicamente instável acima de 200°C, embora em algumas circunstâncias seja possível que elas sejam processadas em altas temperaturas por um curto período de tempo. Devido a esta limitação, somente plásticos que amolecem abaixo desta temperatura, como o PE, PP, PVC e PS, são utilizáveis como matriz (PICKERING *et al.*, 2016).

A degradação térmica das fibras naturais, em geral, é um processo de dois estágios, um na faixa de temperatura 220-280°C associado à degradação da hemicelulose, e outro na faixa de 280-300°C, devido à lignina. A degradação térmica das fibras também resulta na produção de voláteis nas temperaturas de processamento acima de 200°C, o que pode levar a produtos poliméricos com densidades mais baixas e propriedades mecânicas inferiores (SAHEB & JOG, 1999).

3.7. Análise Térmica

As propriedades térmicas dos compósitos podem ser avaliadas por meio da análise térmica, um conjunto de técnicas que permitem medir mudanças de uma propriedade física ou química do material em função da temperatura ou do tempo, enquanto o material é submetido a uma programação controlada de temperatura. Estas técnicas apresentam como vantagens o uso de pequena quantidade de amostra para os ensaios, variedade de resultados em um único gráfico e não requerem o preparo prévio da amostra a ser analisada. A análise térmica vem sendo amplamente utilizada em diversas áreas como indústria alimentícia, catálise, petroquímica, polímeros, vidros, dentre outras. Auxilia no estudo da decomposição térmica, obtenção de parâmetros cinéticos, determinação de umidade, de voláteis, de resíduos e teor de cinzas, oxidação térmica, determinação das temperaturas de transição vítrea e de fusão do polímero, dentre outros parâmetros (ARAÚJO, 2003).

Dentre as técnicas termoanalíticas, destacam-se:

- Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG);
- Análise Térmica Diferencial (DTA).

3.7.1. Termogravimetria (TG)

A Termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica usada para medir variações de massa (perda ou ganho) sofridas pela amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura ou tempo. A técnica mais comum é a termogravimetria dinâmica (Figura 16), em que a amostra é aquecida em um ambiente onde a temperatura é mudada de uma maneira pré-determinada, preferencialmente a uma velocidade linear (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

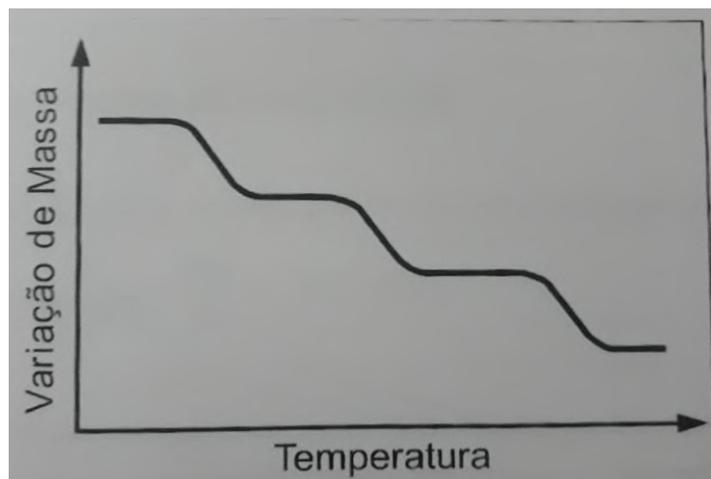


Figura 16 – Termogravimetria dinâmica.
 Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

3.7.2. Termogravimetria Derivada (DTG)

A Termogravimetria Derivada (DTG) fornece a primeira derivada da curva termogravimétrica em função do tempo ou da temperatura. Para uma melhor avaliação e visualização das curvas TG, foram desenvolvidos instrumentos capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas de termogravimetria, auxiliando a esclarecer cada passo, uma vez que as mesmas apresentam picos relacionados à cada etapa de variação de massa, permitindo uma melhor precisão no intervalo de temperatura. A Figura 17 ilustra a comparação entre as curvas TG e DTG. Os picos mostrados nas curvas DTG indicam a temperatura onde a velocidade de decomposição é máxima. É possível também, com auxílio das curvas DTG, determinar variações de massa em reações que se sobrepõem, o que seria muito difícil observar apenas com as curvas TG (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

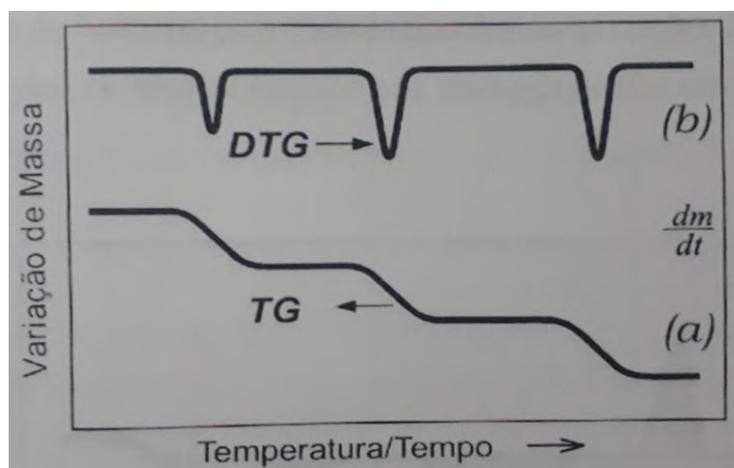


Figura 17 – Comparação entre as curvas (a) TG e (b) DTG.
 Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

3.7.3. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) registra os efeitos térmicos das transformações, com ou sem variação de massa, pela diferença de temperatura entre a amostra que está sendo analisada e uma amostra de referência (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). A amostra é colocada no equipamento e aquecida a uma razão de aquecimento uniforme. A temperatura da amostra é monitorada por meio de um termopar e comparada com a temperatura da referência inerte, a qual está submetida ao mesmo programa linear de aquecimento. A referência pode ser alumina em pó ou simplesmente a cápsula vazia. À medida que a temperatura é elevada a uma razão de aquecimento constante, a temperatura da amostra e da referência irão se manter iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a variação for exotérmica, a amostra irá liberar calor e a temperatura da amostra será maior que a temperatura da referência, por um curto período de tempo. No caso de variação endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a temperatura da referência (LUCAS *et.al.*, 2001).

Uma curva típica de DTA, mostrada na Figura 18, apresenta diferentes tipos de deflexões e picos, sendo apresentadas as transições: (a) transição de segunda ordem, representada pela mudança de linha base, (b) pico endotérmico causado pela fusão ou transição da fusão, (c) pico endotérmico, devido às reações de decomposição e dissociação, e (d) pico exotérmico, causado pela mudança de fase cristalina (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

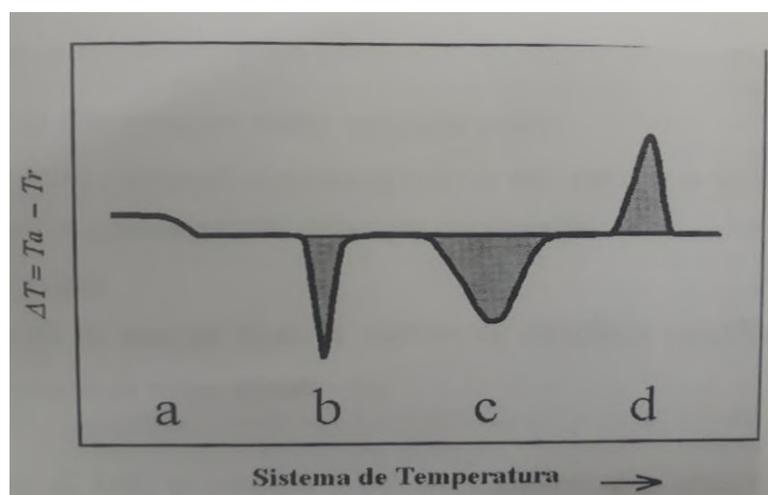


Figura 18 – Curva típica obtida por DTA.
Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2002.

4. METODOLOGIA

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados para produção e caracterização dos compósitos de polietileno com fibras naturais.

4.1. Materiais

4.1.1. Reagentes

- Polietileno de alta densidade
 - Braskem GM 9450 F (doado pela empresa Fasapel)
- Bagaço de cana-de-açúcar
 - Recolhido como resíduo no comércio do Rio de Janeiro
- Fibra de coco
 - Doadada pela empresa Coco Verde Reciclado
- Compatibilizante Polybond® 3009
 - Doadado pela empresa Chemtura

4.1.2. Equipamentos

- Analisador Termogravimétrico TA Instruments, modelo SDT Q600;
- Dinamômetro EMIC modelo DL 3000;
- Misturador Haake Instruments Inc. modelo Rheomix 600;
- Jogo de peneiras;
- Moinho de facas marca SEIBT modelo MGHS 1,5/85;
- Prensa hidráulica de bancada com aquecimento Fred S. Carver Inc. modelo C.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparo das fibras

As fibras de bagaço de cana-de-açúcar e coco foram obtidas como resíduo pós-uso e, portanto, apresentavam relativa umidade. Para retirada da umidade, o bagaço foi seco em estufa por 2h a 60°C e a fibra de coco por 2h a 35°C, cujos resultados pós-secagem são ilustrados na Figura 19. As fibras foram depois moídas em um moinho de facas e peneiradas utilizando um jogo de peneiras com as aberturas de 8, 14 e 20 mesh, utilizando para a fabricação dos compósitos as fibras que passaram pela última peneira, ou seja, pela abertura de 20 mesh.



Figura 19 – Fibras de bagaço de cana-de-açúcar (à esquerda) e de coco (à direita) após a secagem em estufa.

Fonte: Autoria própria.

4.2.2. Obtenção dos compósitos

Os compósitos de polietileno com as fibras de bagaço de cana-de-açúcar e fibras de coco foram obtidos pela técnica de mistura por fusão, utilizando-se um misturador Haake com rotor do tipo Roller de dupla rosca. As misturas foram preparadas nas seguintes condições:

- Tempo de mistura: 10 minutos;
- Velocidade do rotor: 60 rpm;
- Temperatura da câmara de mistura: 170°C.

Foi utilizada como matriz polimérica o polietileno de alta densidade comercial (GM 9450 F) e, para todos os compósitos, foi empregado 2% de compatibilizante Polybond® 3009. Foram preparados compósitos de PEAD/bagaço de cana-de-açúcar e de PEAD/fibra de coco nas proporções de 5%,10% e 20% de fibra, além do polímero puro com compatibilizante. A Figura 20 mostra o misturador Haake utilizado para a produção dos compósitos, bem como as misturas obtidas para o PE/compatibilizante e para os compósitos de PEAD/bagaço nas diferentes proporções de fibra.



Figura 20 – Misturador Haake (à esquerda) e PE/compatibilizante e compósitos obtidos para PEAD/bagaço nas diferentes proporções de fibra (à direita). Fonte: Autoria própria.

4.2.3. Obtenção dos corpos de prova

Os compósitos foram prensados em prensa hidráulica de bancada com aquecimento, segundo a norma ASTM D638 (Figura 21). As condições de prensagem para todos os compósitos e o polímero puro foram:

- Tempo de prensagem: 4 minutos;
- Pressão: 10.000 lb/in²;
- Temperatura da prensa: 170°C.



**Figura 21 – Preparo da mistura no molde para prensagem em prensa hidráulica de bancada (à esquerda) e corpos de prova obtidos a partir dos compostos após prensagem (à direita).
Fonte: Autoria própria.**

4.2.4. Ensaio mecânicos

Os ensaios de tração para os compostos e o polímero puro foram realizados em dinamômetro EMIC, segundo a norma ASTM D638 (Figura 22). Foi usada velocidade de separação de garras de 5mm/min e separação entre garras de 40mm, seguindo as especificações da norma para materiais compostos poliméricos. Para cada amostra, foram utilizados 6 corpos de prova por teste.



**Figura 22 – Dinamômetro EMIC onde os ensaios de tração foram realizados.
Fonte: Autoria própria.**

4.2.5. Análise térmica

As técnicas TG/DTG e DTA foram utilizadas para avaliar a estabilidade e a decomposição térmica das amostras dos compósitos e do polímero puro em função da perda de massa, quando submetidas a uma variação de temperatura. Foi utilizado um analisador termogravimétrico que realiza as análises de TG/DTG e DTA simultaneamente, com as seguintes condições de análise:

- Razão de aquecimento: 10°C/min;
- Tipo de atmosfera: inerte (nitrogênio);
- Faixa de temperatura: 25 a 600°C;
- Massa das amostras: de 7 a 9 mg.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados referentes às caracterizações mecânica e térmica dos compósitos de polietileno com bagaço de cana-de-açúcar e fibra de coco.

5.1. Ensaio mecânicos

Estudos a respeito das propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais têm sido realizados por muitos autores. A avaliação de propriedades como resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de Young dos compósitos depende das propriedades individuais de seus constituintes. A influência de fatores como: concentração, tratamento químico, comprimento e orientação das fibras também vem sendo destacada em muitos trabalhos (ARAÚJO, 2003).

A Figura 23 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos para o PEAD com compatibilizante e os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar. O PEAD com compatibilizante apresentou tensão na força máxima de 21,58 MPa e não apresentou ruptura nas condições de ensaio. Já para os compósitos de PEAD com bagaço de cana-de-açúcar, a tensão na força máxima decresceu com a adição de fibra, apresentando valores de 19,49 MPa, 18,91 MPa e 16,09 MPa para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço, respectivamente. A tensão na ruptura não apresentou mudanças significativas com a adição de fibra, com valores de 8,916 MPa, 9,306 MPa e 9,181 MPa para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço, respectivamente. A deformação na ruptura apresentou um decréscimo com a adição de fibra, com valores de 10,53%, 6,042% e 3,956% para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço, respectivamente.

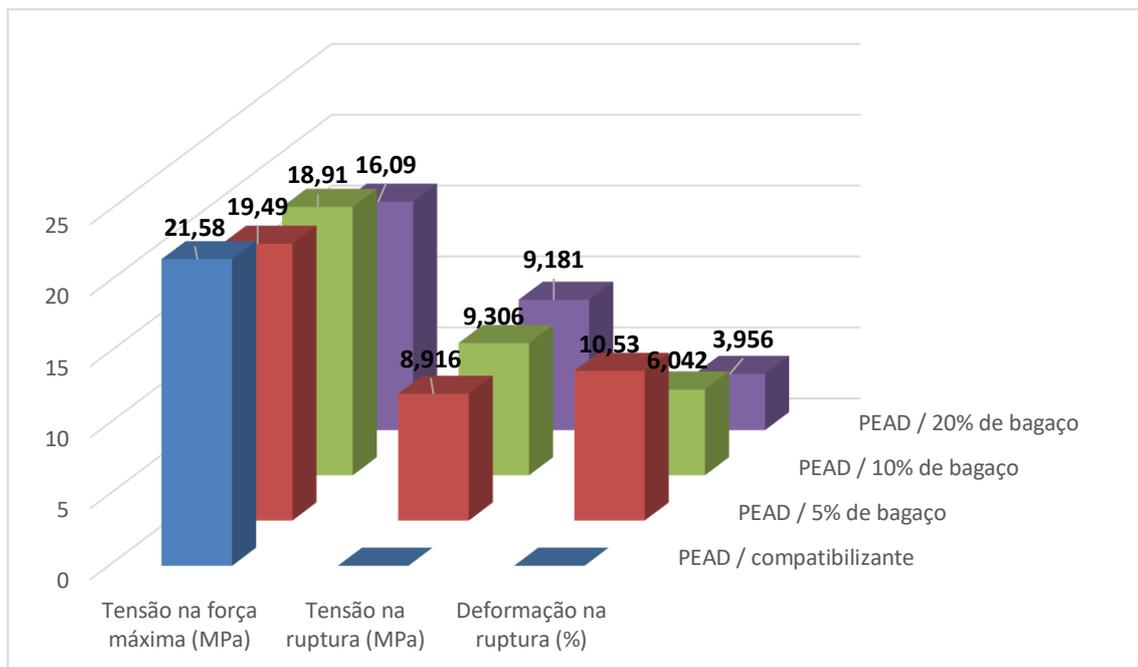


Figura 23 – Resultados dos ensaios mecânicos para o PEAD com compatibilizante e os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar.

A Figura 24 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos para o PEAD com compatibilizante e os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco. O PEAD com compatibilizante apresentou tensão na força máxima de 21,58 MPa e não apresentou ruptura nas condições de ensaio. Já para os compósitos de PEAD com fibra de coco, a tensão na força máxima não apresentou mudanças significativas com a adição de fibra, apresentando valores de 21,47 MPa, 21,86 MPa e 21,32 MPa para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco, respectivamente. A tensão na ruptura também não apresentou mudanças significativas com a adição de fibra, com valores de 11,76 MPa, 11,20 MPa e 11,48 MPa para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco, respectivamente. A deformação na ruptura apresentou um decréscimo com a adição de fibra, com valores de 11,71%, 9,429% e 5,655% para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco, respectivamente.

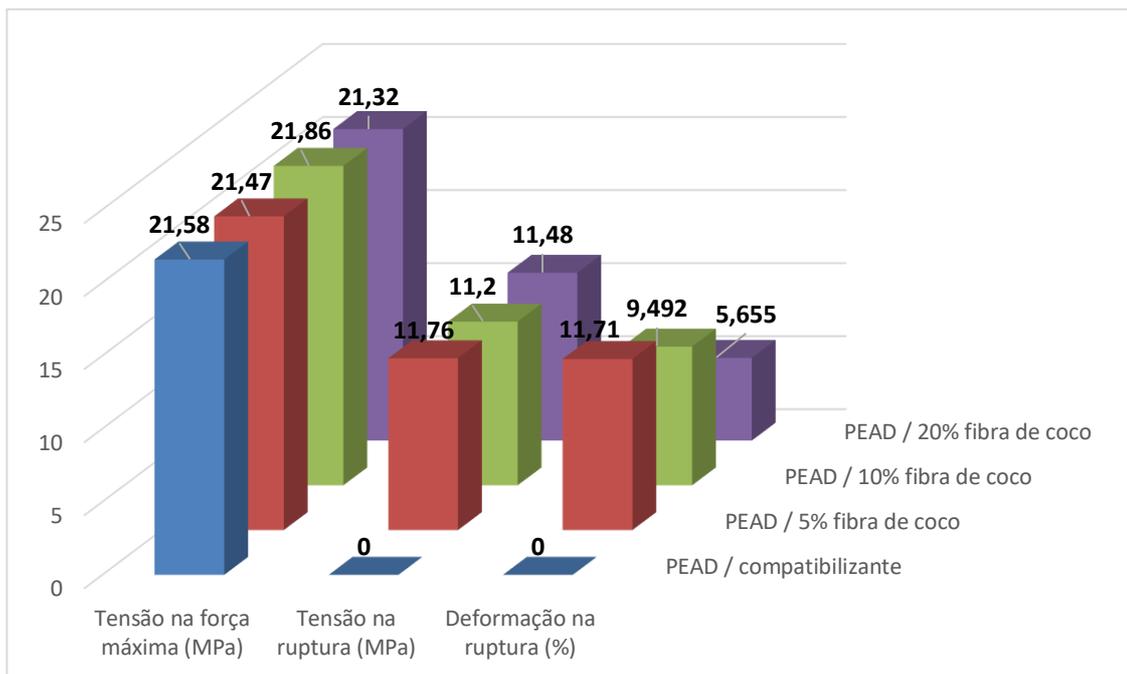


Figura 24 – Resultados dos ensaios mecânicos para o PEAD com compatibilizante e os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco.

A Figura 25 ilustra a comparação dos resultados da tensão na força máxima para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras. O polímero com compatibilizante apresentou tensão na força máxima semelhante aos compósitos de PEAD com diferentes proporções de fibra de coco, enquanto que, para os compósitos com bagaço, a tensão na força máxima decresceu com a adição da fibra. Esse efeito ocorre devido à maior quantidade de lignina na fibra de coco, o que promove melhor interação da fibra com o polímero através do compatibilizante (BONELLI *et al.*, 2005).

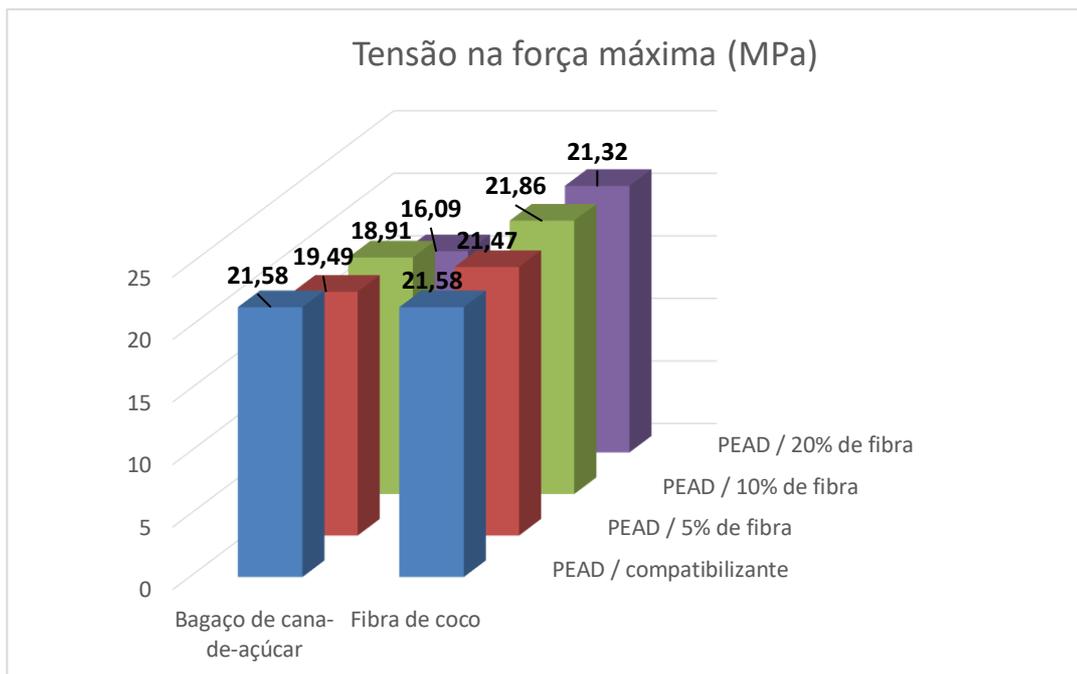


Figura 25 – Comparação entre os valores da tensão na força máxima para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras.

A Figura 26 ilustra a comparação dos resultados da tensão na ruptura para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras. O polímero com compatibilizante não apresentou ruptura nas condições de ensaio. Para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço e de fibra de coco, todos não apresentaram mudanças significativas na tensão na ruptura com a adição da fibra.

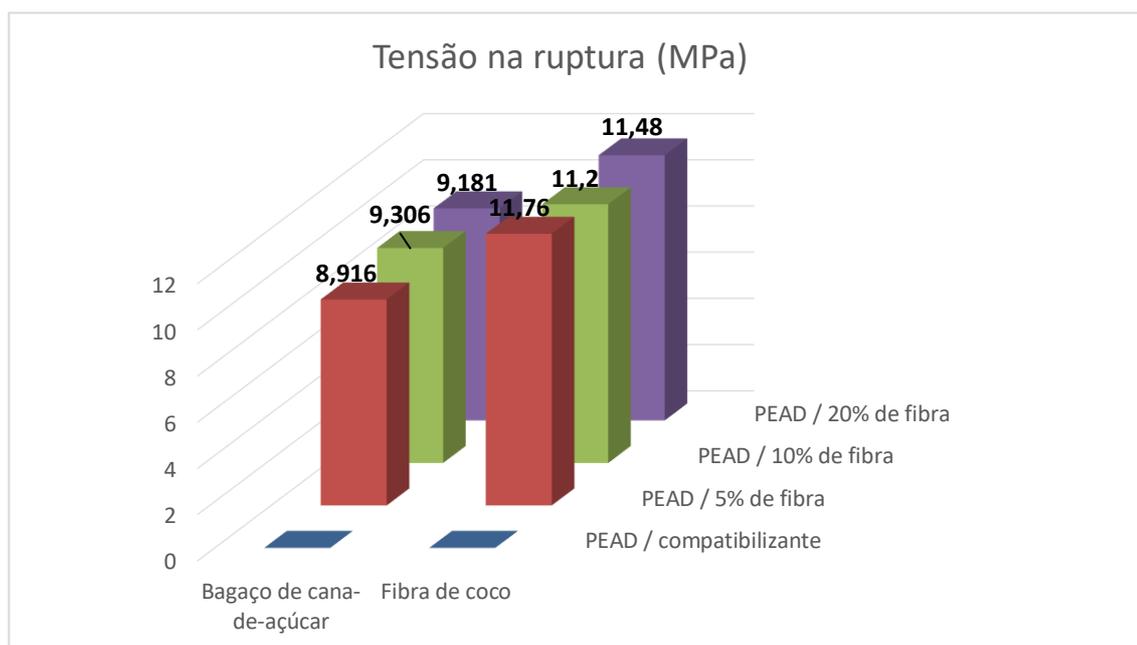


Figura 26 – Comparação entre os valores da tensão na ruptura para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras.

A Figura 27 ilustra a comparação dos resultados da deformação na ruptura para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras. O polímero com compatibilizante não apresentou ruptura nas condições de ensaio. Para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço e de fibra de coco, todos romperam e apresentaram decréscimo na deformação na ruptura com a adição da fibra. Esse resultado era esperado, uma vez que a fibra é mais rígida que o polímero e sua adição diminui a elasticidade do compósito formado (ARAÚJO, 2003).

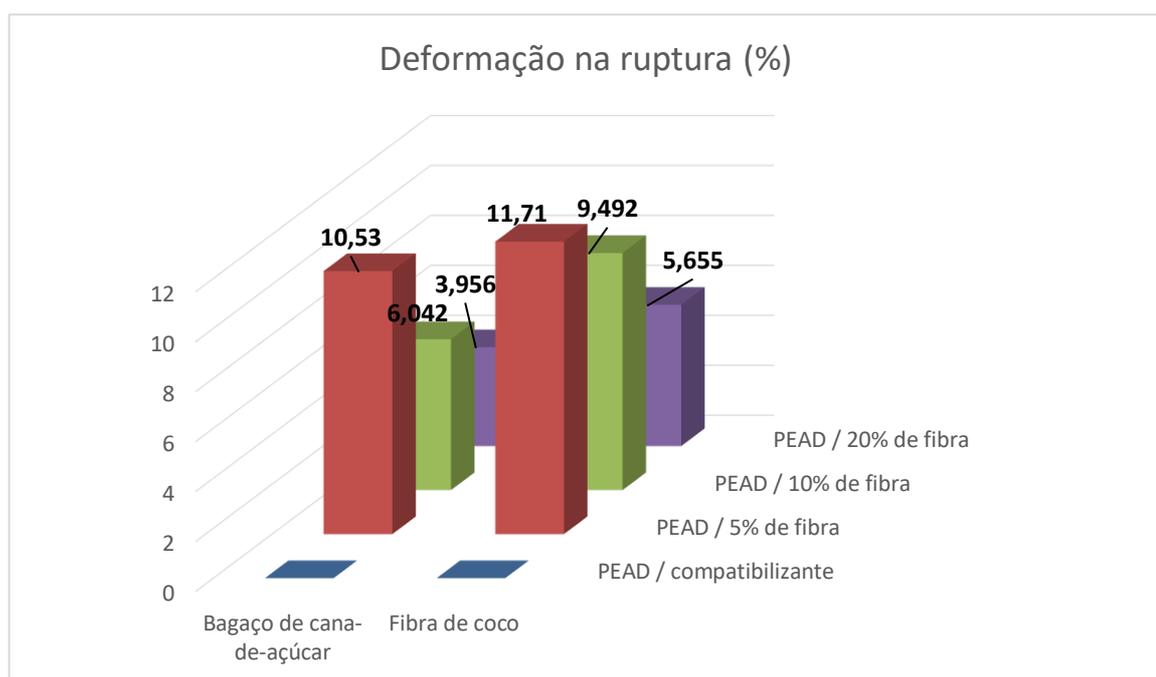


Figura 27 – Comparação entre os valores da deformação na ruptura para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras.

Finalmente, o módulo de elasticidade apresentou crescimento com a adição de fibra, conforme ilustrado na Figura 28. O PEAD/compatibilizante apresentou módulo de elasticidade de 1168 MPa, enquanto que os compósitos com 5, 10 e 20% de fibra de bagaço apresentaram módulos de 1266 MPa, 1495 MPa e 1505 MPa, respectivamente. Já os compósitos com 5, 10 e 20% de fibra de coco apresentaram módulos de 1392 MPa, 1406 MPa e 1634 MPa, respectivamente. Esses resultados também eram esperados, uma vez que o módulo é dependente da concentração da fibra (ARAÚJO, 2003).

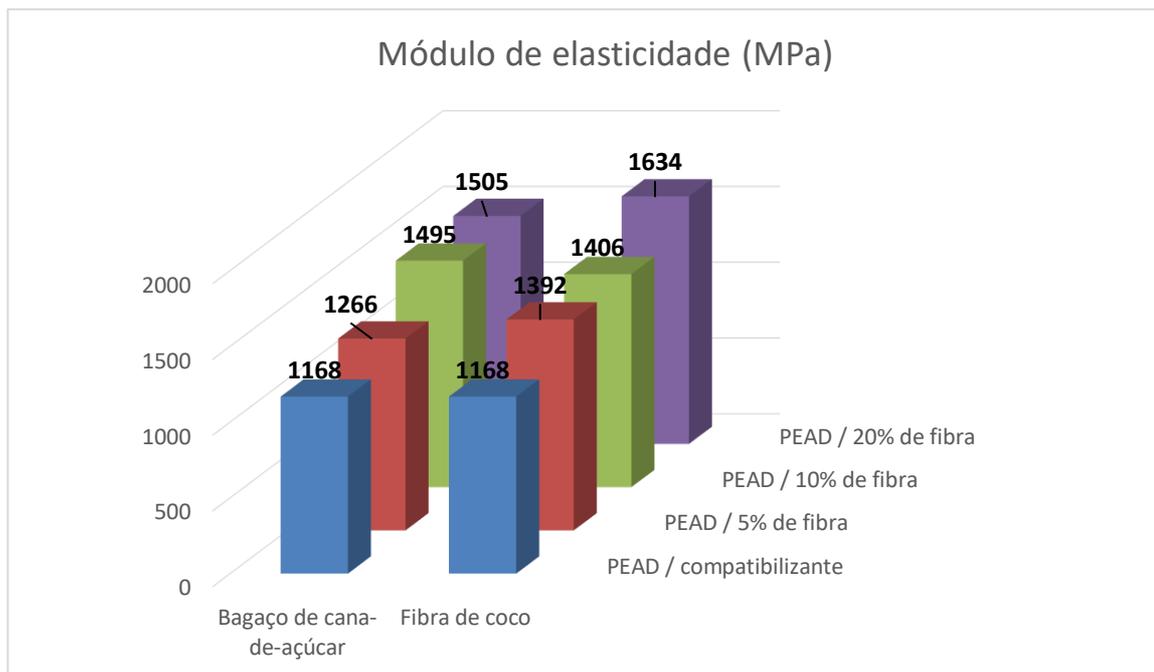


Figura 28 – Comparação entre os valores do módulo de elasticidade para as proporções de 0, 5, 10 e 20% de fibras.

5.2. Caracterização térmica

O desenvolvimento da termogravimetria (TG/DTG) e da análise térmica diferencial (DTA), assim como suas aplicações, surgiram da necessidade de determinação da estabilidade térmica dos materiais contidos nas amostras. O conhecimento de tais processos é importante para o monitoramento das condições de processamento desses materiais (PEDROSO, 2000).

O uso das técnicas TG, DTG e DTA serviu para a caracterização térmica das amostras de polietileno com compatibilizante e dos compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibras de bagaço de cana-de-açúcar e de coco.

A Figura 29 mostra as curvas TG, DTG e DTA obtidas para o PEAD com 2% de compatibilizante. A curva TG apresentou um único estágio de decomposição na faixa de 390 a 500°C, com 100% de perda de massa, referente à degradação do polímero. Esse resultado foi comprovado pela curva DTG, que apresentou apenas um pico na temperatura de 480°C. A curva DTA apresentou três eventos endotérmicos: o primeiro a 130°C, referente à T_m do polímero; o segundo a 365°C, referente à presença de aditivos no polímero; e o último a 485°C, referente à degradação do PEAD.

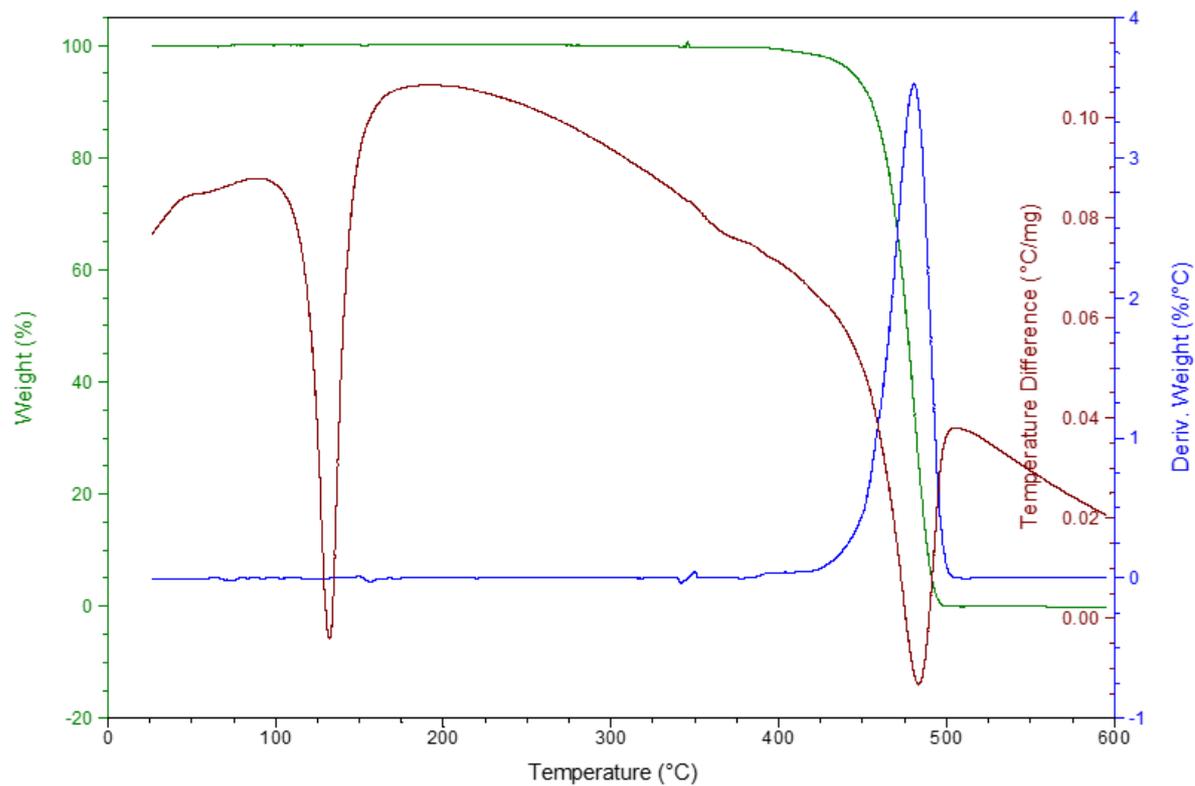


Figura 29 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o PEAD com 2% de compatibilizante.

A Figura 30 mostra as curvas TG, DTG e DTA obtidas para o compósito de PEAD com 5% de bagaço de cana-de-açúcar. A curva TG apresentou dois estágios de decomposição: o primeiro estágio na faixa de 250 a 385°C, com 7,5% de perda de massa, referente à decomposição da fibra; e o segundo na faixa de 425 a 500°C, com 92,5% de perda de massa, referente à degradação do polímero. Esses resultados foram comprovados pela curva DTG, que apresentou dois picos, um na temperatura de 345°C e outro na temperatura de 480°C. A curva DTA apresentou três eventos endotérmicos: o primeiro a 130°C, referente à T_m do polímero; o segundo a 385°C, referente à degradação da fibra e à presença de aditivos no polímero; e o último a 485°C, referente à degradação do PEAD.

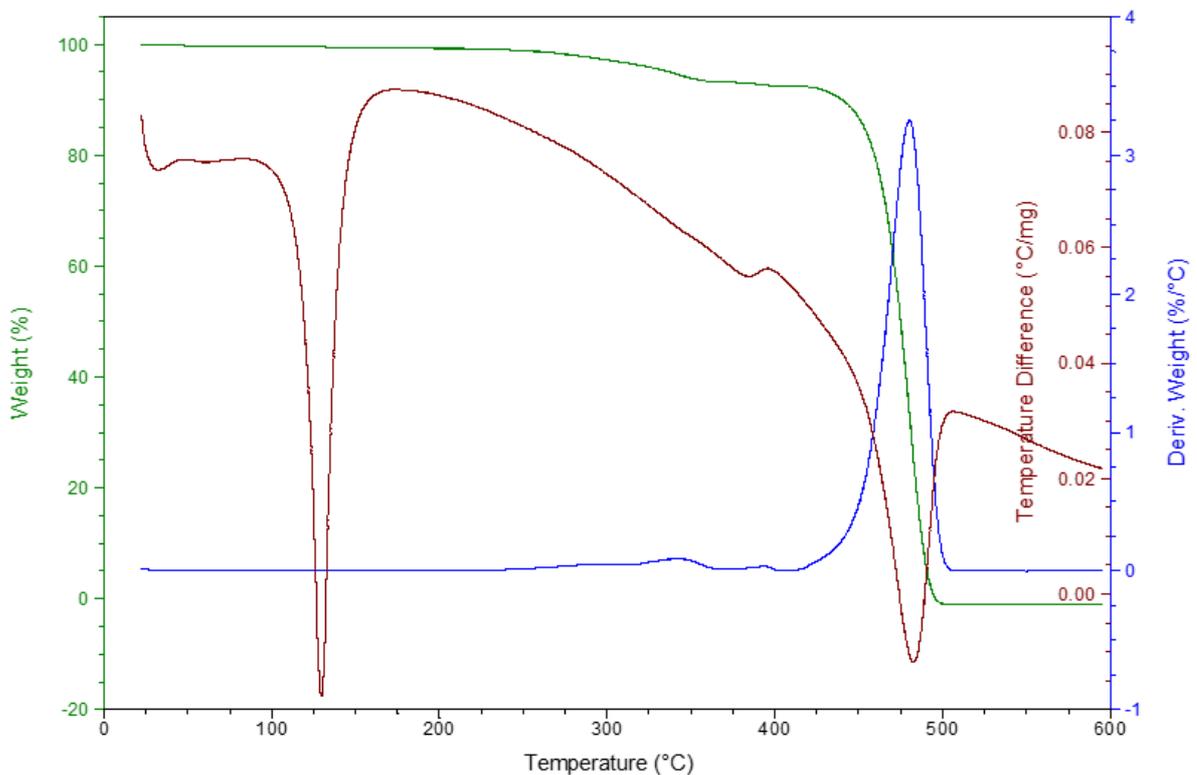


Figura 30 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 5% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.

A Figura 31 mostra as curvas TG, DTG e DTA obtidas para o compósito de PEAD com 10% de bagaço de cana-de-açúcar. A curva TG apresentou dois estágios de decomposição: o primeiro estágio na faixa de 230 a 385°C, com 11,5% de perda de massa, referente à decomposição da fibra; e o segundo na faixa de 415 a 500°C, com 81,5% de perda de massa, referente à degradação do polímero. Esses resultados foram comprovados pela curva DTG, que apresentou dois picos, um na temperatura de 345°C e outro na temperatura de 480°C. A curva DTA apresentou três eventos endotérmicos: o primeiro a 130°C, referente à T_m do polímero; o segundo a 390°C, referente à degradação da fibra e à presença de aditivos no polímero; e o último a 485°C, referente à degradação do PEAD.

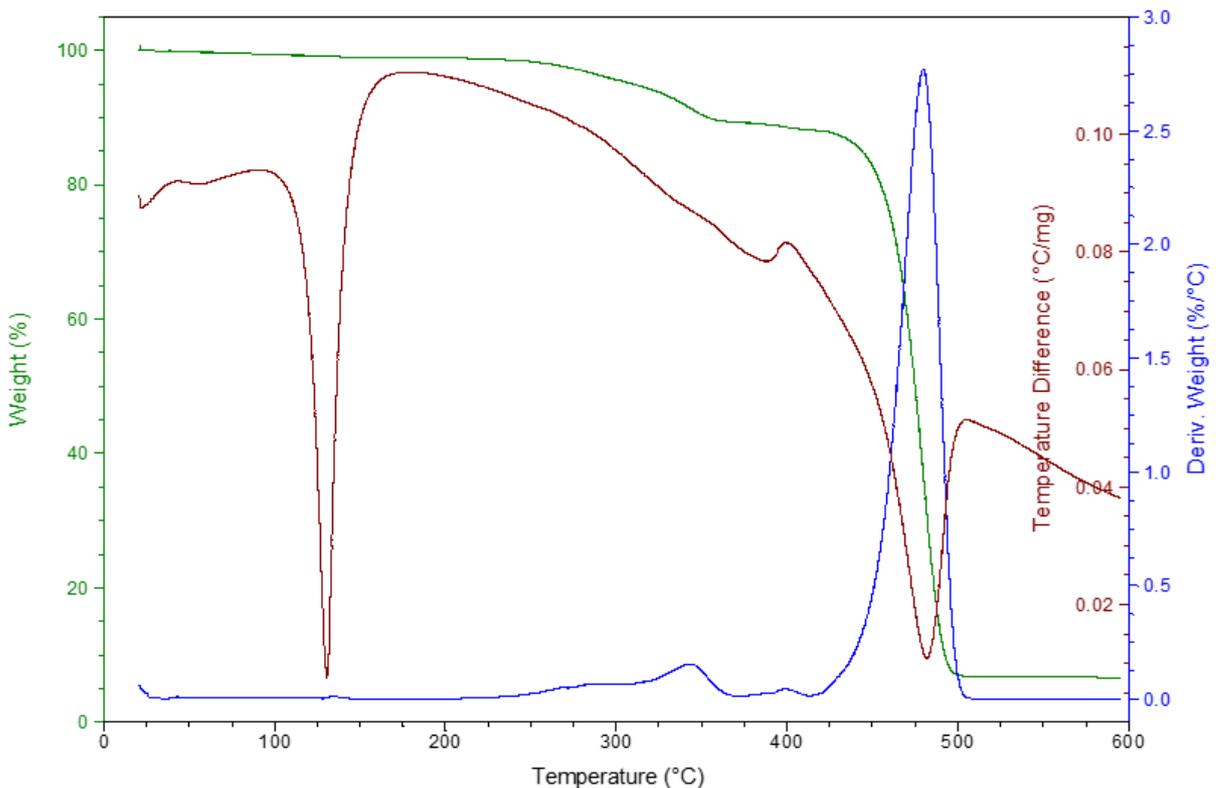


Figura 31 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 10% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.

A Figura 32 mostra as curvas TG, DTG e DTA obtidas para o compósito de PEAD com 20% de bagaço, em que a curva TG apresentou dois estágios de decomposição: o primeiro estágio na faixa de 205 a 385°C, com 25,5% de perda de massa, referente à decomposição da fibra; e o segundo na faixa de 400 a 500°C, com 69,5% de perda de massa, referente à degradação do polímero. Esses resultados foram comprovados pela curva DTG, que apresentou dois picos, um na temperatura de 345°C e outro na temperatura de 480°C. A curva DTA apresentou três eventos endotérmicos: o primeiro a 130°C, referente à T_m do polímero; o segundo a 390°C, referente à degradação da fibra e à presença de aditivos no polímero; e o último a 485°C, referente à degradação do PEAD.

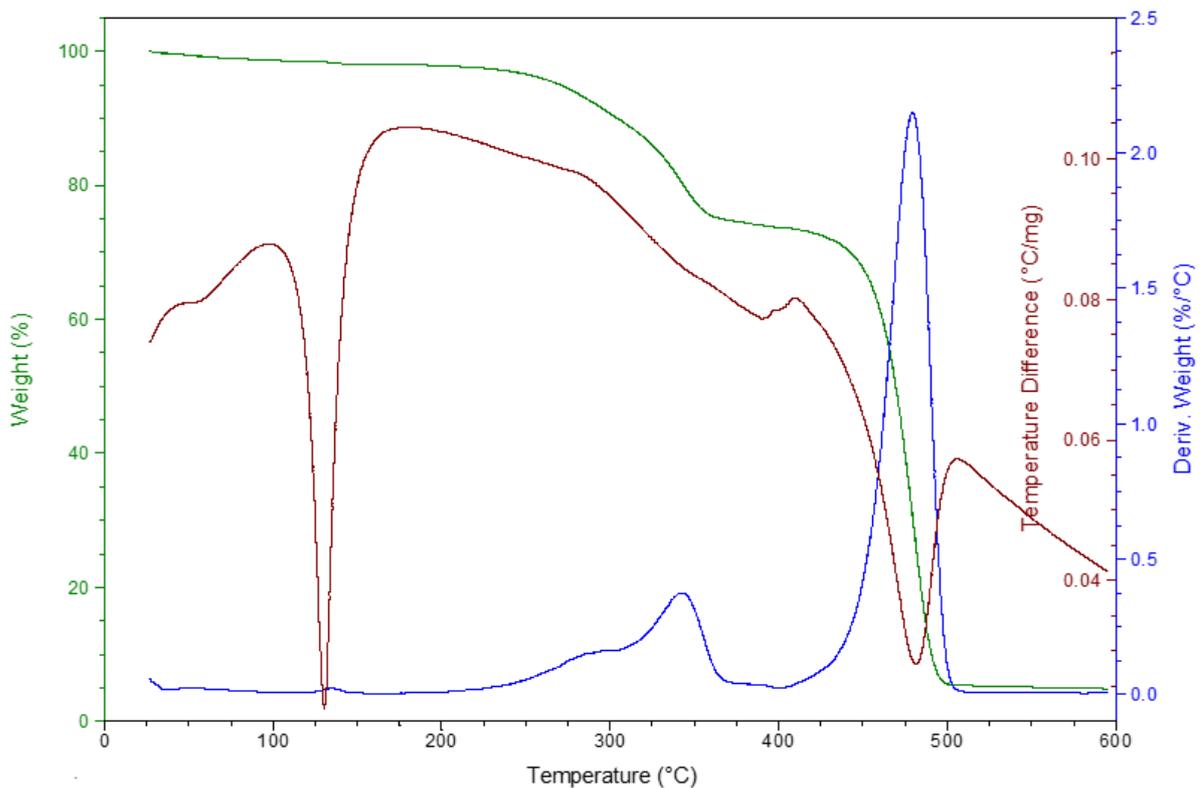


Figura 32 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.

A Figura 33 mostra a sobreposição das curvas TG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante. Foi observado que a estabilidade do compósito diminui com a adição de fibra, sendo, portanto, o compósito com 20% de fibra o menos estável. Isto acontece devido à degradação da fibra, que ocorre antes da degradação do polímero. Quanto mais fibra presente no compósito, menor será a sua temperatura de degradação e maior será a perda de massa no primeiro estágio de decomposição, referente à fibra.

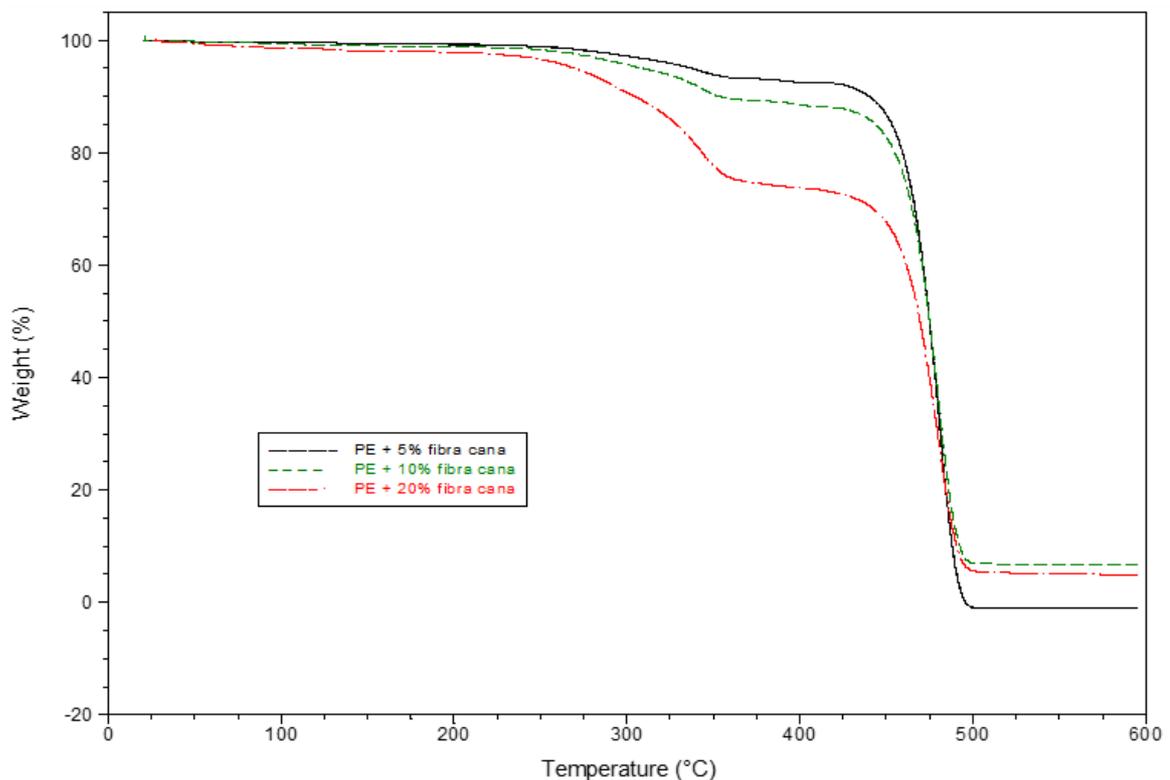


Figura 33 – Sobreposição das curvas TG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.

A Figura 34 mostra a sobreposição das curvas DTG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante, que comprovam os estágios observados nas curvas TG. O primeiro pico é referente à degradação da fibra e o segundo pico é referente à degradação do polímero.

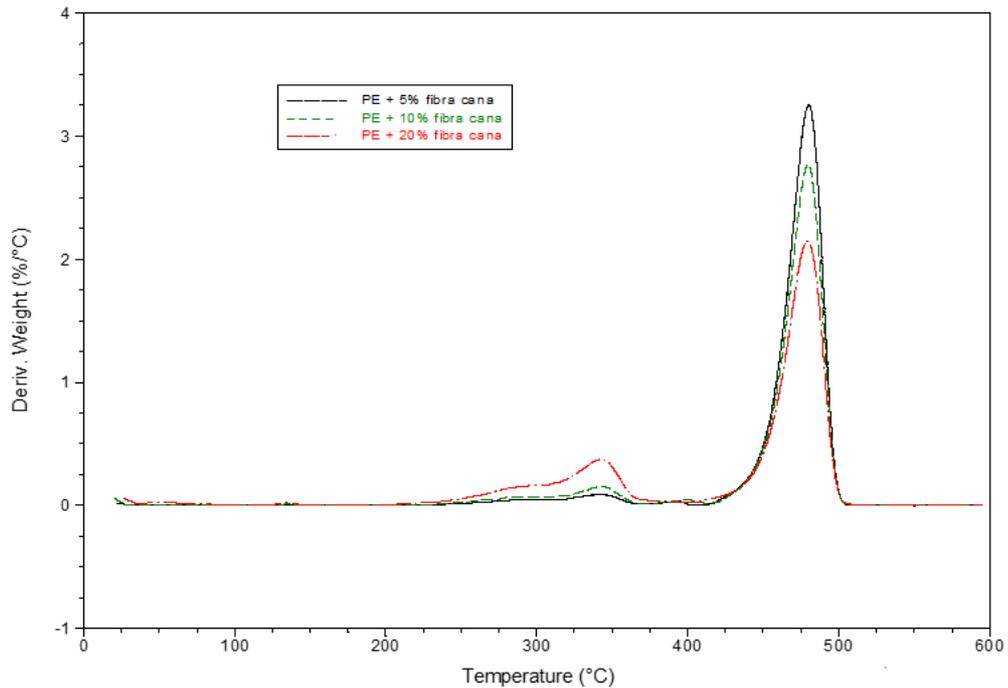


Figura 34 – Sobreposição das curvas DTG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.

A Figura 35 mostra a sobreposição das curvas DTA para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante. Foram observados três eventos endotérmicos, sendo o primeiro evento referente à T_m do polímero, o segundo evento referente à degradação da fibra e o terceiro evento referente à degradação do polímero.

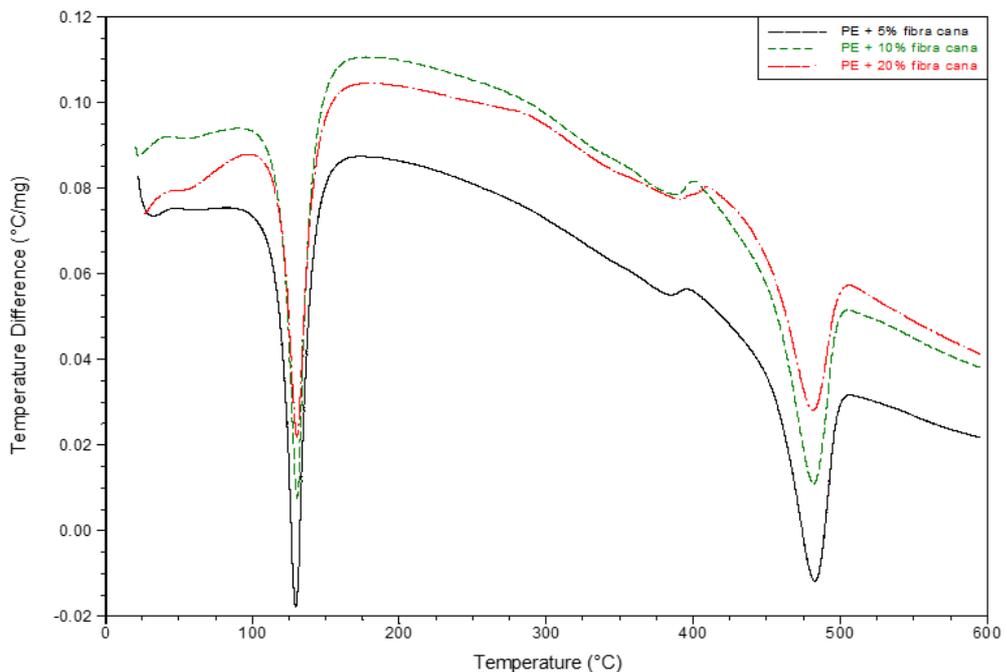


Figura 35 – Sobreposição das curvas DTA para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de bagaço de cana-de-açúcar e 2% de compatibilizante.

A Figura 36 mostra as curvas TG, DTG e DTA obtidas para o compósito de PEAD com 5% de fibra de coco. A curva TG apresentou dois estágios de decomposição: o primeiro estágio na faixa de 250 a 350°C, com 2,5% de perda de massa, referente à decomposição da fibra; e o segundo na faixa de 400 a 500°C, com 93,0% de perda de massa, referente à degradação do polímero. Esses resultados foram comprovados pela curva DTG, que apresentou dois picos, um na temperatura de 335°C e outro na temperatura de 475°C. A curva DTA apresentou três eventos endotérmicos: o primeiro a 130°C, referente à T_m do polímero; o segundo a 380°C, referente à degradação da fibra e à presença de aditivos no polímero; e outro a 485°C, referente à degradação do PEAD.

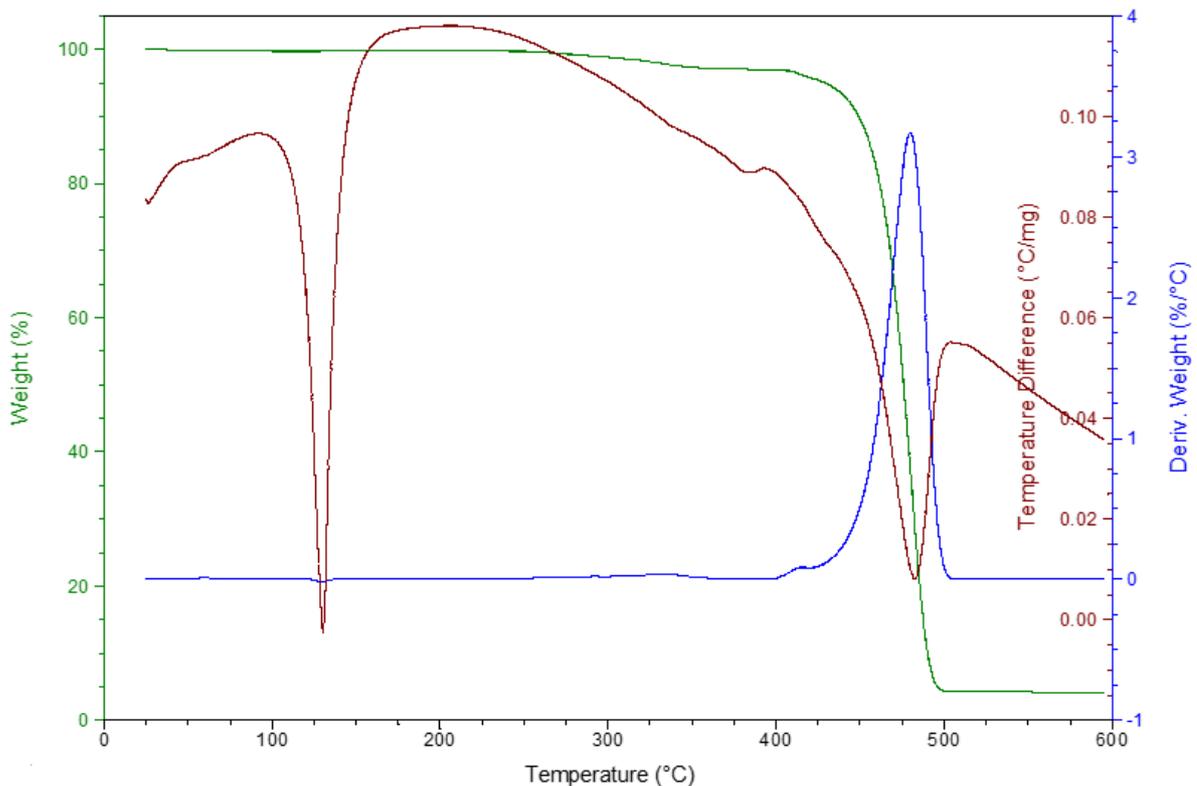


Figura 36 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 5% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.

A Figura 37 mostra as curvas TG, DTG e DTA obtidas para o compósito de PEAD com 10% de fibra de coco. A curva TG apresentou dois estágios de decomposição: o primeiro estágio na faixa de 235 a 375°C, com 6,0% de perda de massa, referente à decomposição da fibra; e o segundo na faixa de 410 a 500°C, com 89,0% de perda de massa, referente à degradação do polímero. Esses resultados foram comprovados pela curva DTG, que apresentou dois picos, um na temperatura de 335°C e outro na temperatura de 480°C. A curva DTA apresentou três eventos endotérmicos: o primeiro a 130°C, referente à T_m do polímero; o segundo a 390°C, referente à degradação da fibra e à presença de aditivos no polímero; e outro a 485°C, referente à degradação do PEAD.

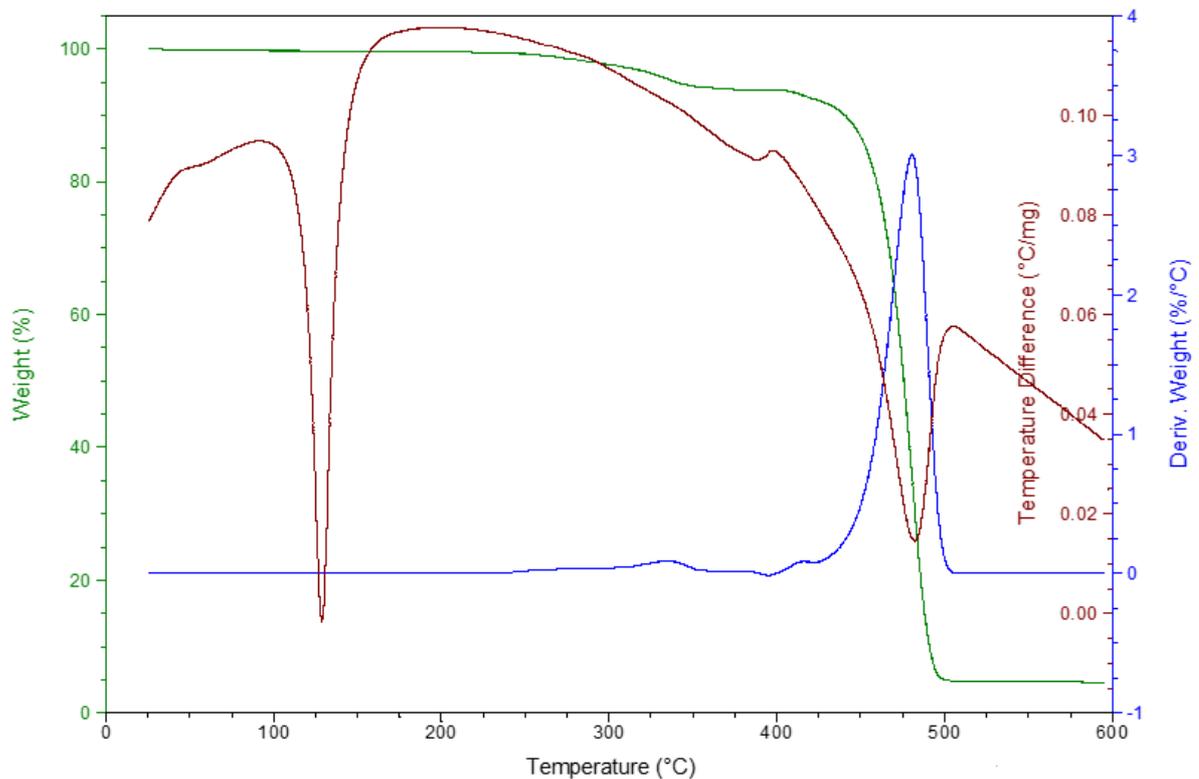


Figura 37 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 10% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.

A Figura 38 mostra as curvas TG, DTG e DTA obtidas para o compósito de PEAD com 20% de fibra de coco. A curva TG apresentou dois estágios de decomposição: o primeiro estágio na faixa de 225 a 390°C, com 15,0% de perda de massa, referente à decomposição da fibra; e o segundo na faixa de 415 a 500°C, com 77,5% de perda de massa, referente à degradação do polímero. Esses resultados foram comprovados pela curva DTG, que apresentou dois picos, um na temperatura de 335°C e outro na temperatura de 480°C. A curva DTA apresentou três eventos endotérmicos: o primeiro a 130°C, referente à T_m do polímero; o segundo a 385°C, referente à degradação da fibra e à presença de aditivos no polímero; e outro a 485°C, referente à degradação do PEAD.

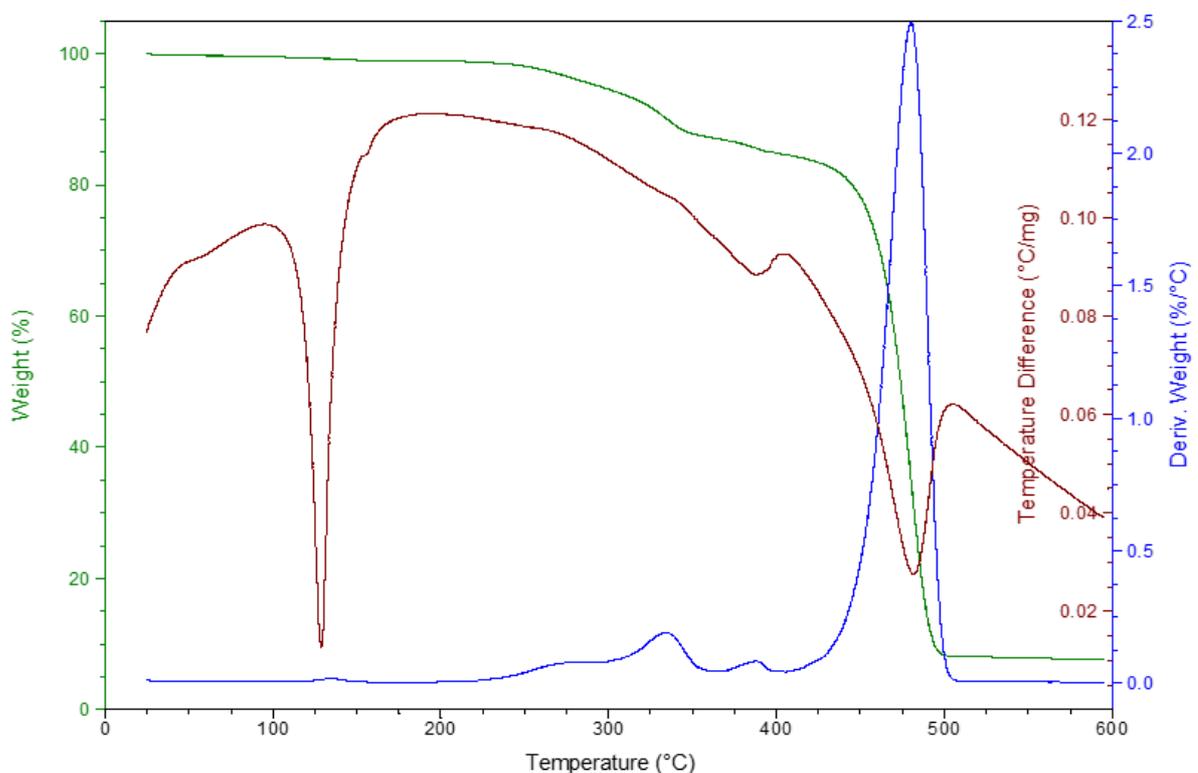


Figura 38 – Curvas TG (verde), DTG (azul) e DTA (vermelha) para o compósito de PEAD com 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.

A Figura 39 mostra a sobreposição das curvas TG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante. Foi observado que a estabilidade do compósito diminui com a adição de fibra, sendo portanto o compósito com 20% de fibra o menos estável. Isto acontece devido à degradação da fibra, que ocorre antes da degradação do polímero. Quanto mais fibra presente no compósito, menor será a sua temperatura de degradação e maior será a perda de massa no primeiro estágio de decomposição, referente à fibra.

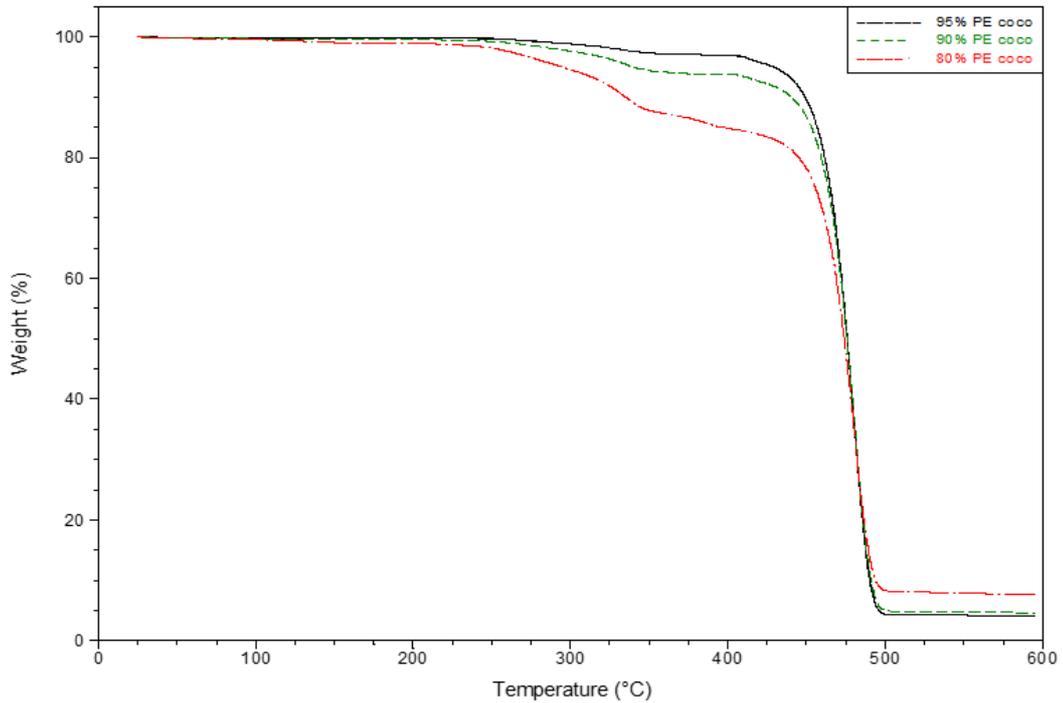


Figura 39 – Sobreposição das curvas TG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.

A Figura 40 mostra a sobreposição das curvas DTG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante, que comprovam os estágios observados nas curvas TG. O primeiro pico é referente à degradação da fibra e o segundo pico é referente à degradação do polímero.

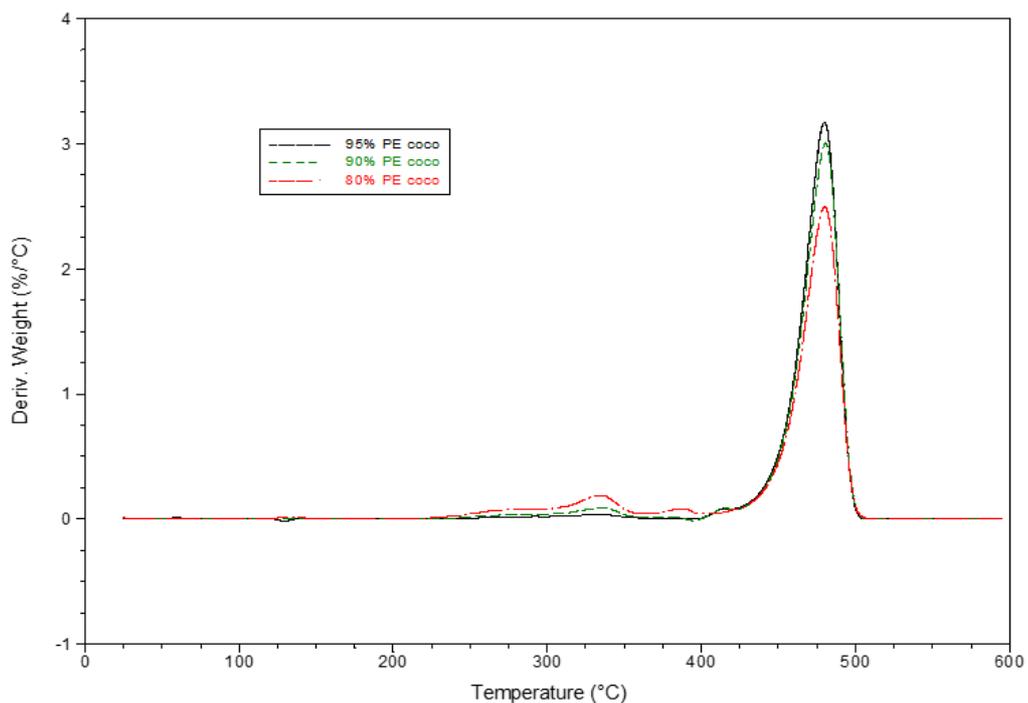


Figura 40 – Sobreposição das curvas DTG para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.

A Figura 41 mostra a sobreposição das curvas DTA para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante. Foram observados três eventos endotérmicos, sendo o primeiro evento referente à T_m do polímero, o segundo evento referente à degradação da fibra e o terceiro evento referente à degradação do polímero.

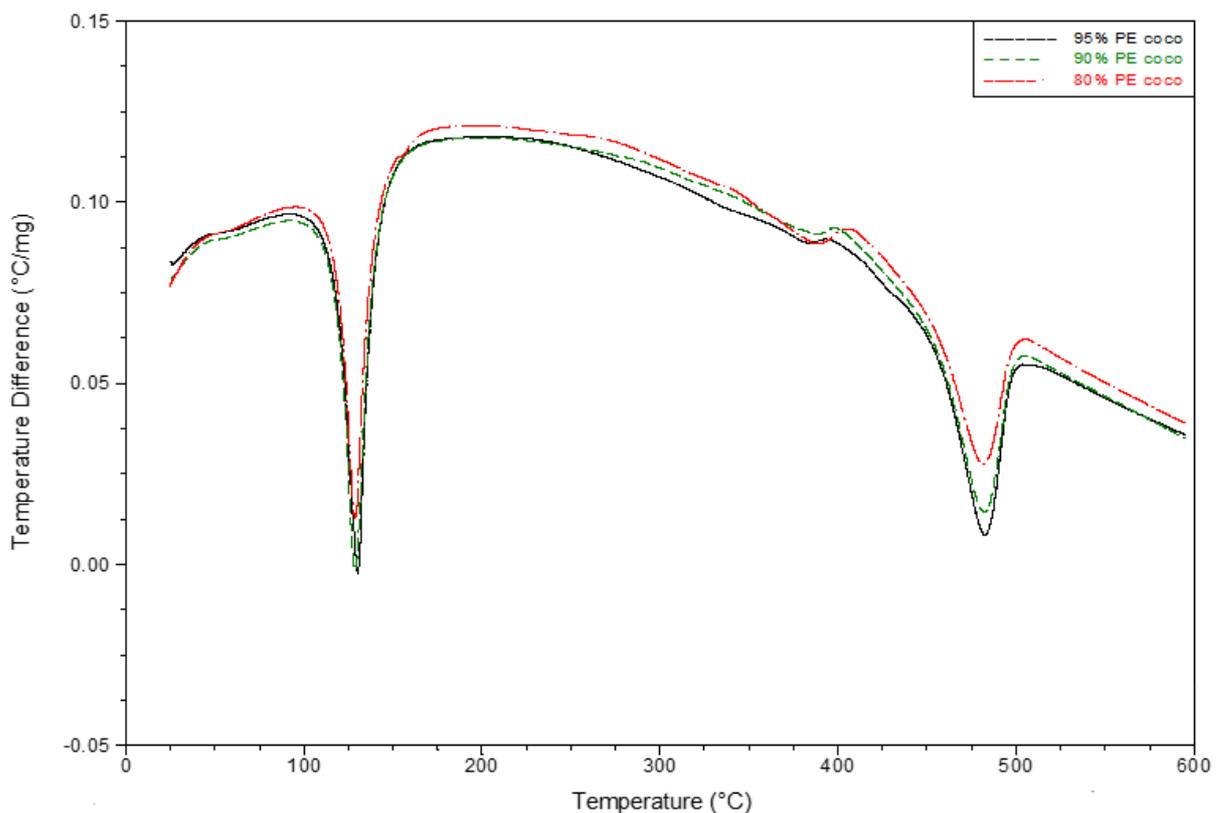


Figura 41 – Sobreposição das curvas DTA para os compósitos de PEAD com 5, 10 e 20% de fibra de coco e 2% de compatibilizante.

A Tabela 6 resume os resultados obtidos para as curvas TG, DTG e DTA para o PEAD com 2% de compatibilizante e para os compósitos de PEAD com bagaço de cana-de-açúcar e fibras de coco nas proporções de 5, 10 e 20% de fibra.

Tabela 6 – Resultados das análises de TG, DTG e DTA para as amostras de PEAD com 2% de compatibilizante e de compósitos de PEAD com bagaço de cana-de-açúcar e fibra de coco nas proporções de 5, 10 e 20% de fibra.

Amostra		TG		DTG		DTA			
Tipo de material	Quantidade de fibra (%)	Estágio de decomposição	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Pico	Temperatura (°C)	Evento	Temperatura (°C)	
PEAD	0	1	390-500	100,0	1	480	1	130	
		2						2	365
		3						3	485
PEAD / Bagaço de cana-de-açúcar	5	1	250-385	7,5	1	345	1	130	
		2	425-500	92,5	2	480	2	385	
	10	1	230-385	11,5	1	345	1	130	
		2	415-500	81,5	2	480	2	390	
		3						3	485
		1	205-385	25,5	1	345	1	130	
20	2	400-500	69,5	2	480	2	390		
	3						3	485	
PEAD / Coco	5	1	250-350	2,5	1	335	1	130	
		2	400-500	93,0	2	475	2	380	
	10	1	235-375	6,0	1	335	1	130	
		2	410-500	89,0	2	480	2	390	
		3						3	485
		1	225-390	15,0	1	335	1	130	
20	2	415-500	77,5	2	480	2	385		
	3						3	485	

6. CONCLUSÃO

- A obtenção dos compósitos foi feita com êxito e a caracterização ocorreu também de forma bem-sucedida, permitindo uma boa determinação das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de polietileno reforçados com bagaço de cana-de-açúcar e fibra de coco;
- Os resultados do ensaio mecânico mostraram a diminuição da tensão na força máxima e da deformação na ruptura com a adição de fibra, bem como o aumento do módulo de elasticidade, enquanto que a tensão na ruptura não apresentou mudanças significativas com as diferentes proporções de fibra;
- A diminuição na tensão na força máxima comprovou que a adesão entre a fibra e a matriz não foi eficiente, mesmo com o uso do compatibilizante. Neste caso, o tratamento superficial prévio da fibra pode proporcionar melhor adesão à matriz e transferência de tensão;
- A diminuição da deformação era esperada, uma vez que a fibra é mais rígida que o polímero. Com isto, a elasticidade do compósito diminui com a adição de fibra e, por consequência, o seu módulo de elasticidade aumenta. Estas são grandezas inversamente proporcionais, pois quanto mais elástico o material, menor é seu módulo de elasticidade;
- O PEAD com compatibilizante apresentou na curva TG somente um estágio de decomposição referente à sua degradação, o que foi comprovado através da curva DTG. Já a curva DTA apresentou três eventos endotérmicos, referentes à T_m do polímero, à degradação de aditivos presentes no polímero e à degradação do PEAD;
- Os compósitos de PEAD com bagaço de cana-de-açúcar apresentaram na curva TG dois estágios de decomposição, comprovados pelos picos da curva DTG, sendo o primeiro referente à degradação da fibra e o segundo referente à degradação do polímero. A curva DTA apresentou três eventos, todos endotérmicos, sendo o primeiro a 130°C , referente à T_m do polímero; o segundo variando de 385°C a 390°C , atribuído à degradação de aditivos presentes no polímero e pela degradação da fibra; e o terceiro a 485°C , resultante da degradação do PEAD;

- Os compósitos de PEAD com fibra de coco apresentaram na curva TG dois estágios de decomposição, comprovados pelos picos da curva DTG, sendo o primeiro referente à degradação da fibra e o segundo referente à degradação do polímero. A curva DTA apresentou três eventos, todos endotérmicos, sendo o primeiro a 130°C, referente à T_m do polímero; o segundo variando de 380°C a 390°C, atribuído à degradação de aditivos presentes no polímero e pela degradação da fibra; e o terceiro a 485°C, resultante da degradação do PEAD;
- Nas sobreposições das curvas TG, DTG e DTA para os compósitos de PEAD com bagaço de cana-de-açúcar e PEAD com fibra de coco, foi possível notar comportamento semelhante para os compósitos de ambas as fibras quanto à sua estabilidade térmica, sendo menos estáveis conforme a adição de fibra à matriz polimérica;
- A degradação das fibras ocorre acima de 200°C e o polímero se degrada por volta dos 485°C. Como a temperatura de fusão (T_m) do polímero ocorre a 130°C, recomenda-se o processamento do compósito por volta de 170°C, garantindo que o polímero irá se fundir e se misturar às fibras sem degradá-las.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Recomenda-se estudos sobre o tratamento químico das fibras para melhor adesão do reforço à matriz e diminuição da tensão interfacial. O polímero, que é hidrofóbico, não se liga facilmente às fibras, que são hidrofílicas. Portanto, o tratamento químico da superfície da fibra tem se mostrado a melhor forma de modificar a sua estrutura e possibilitar boa adesão ao polímero. Estudos da interface para melhor compreensão dos efeitos da interação entre as fases incluem o uso de técnicas de tratamento com álcali, silanos, peróxidos, permanganatos, dentre outros;
- Estudos mais avançados sobre a influência de alguns parâmetros durante o preparo do compósito podem ser feitos para avaliar melhor sua relação com as propriedades do material formado. Estudos comparativos sobre o tamanho das fibras, orientação, uso de agentes de acoplamento, tipo de mistura, tipo de polímero e condições de preparo dos compósitos são exemplos de parâmetros que podem ser modificados para se avaliar as propriedades resultantes;
- Além disso, outras técnicas de análise podem ser empregadas para melhor determinação e avaliação das propriedades, tais como a calorimetria exploratória diferencial, análise mecânico-dinâmica, ensaios de flexão, espectrometria de fluorescência de raios x e na região do infravermelho, microscopia ótica, entre outras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPLAST - Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2018.

Disponível em <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2018/>

Acessado em 01/06/2019.

ADDIVANT – Solutions to breakthrough™

Disponível em https://www.brenntag.com/media/documents/bsi/product_data_sheets/material_science/addivant/polybond_3009_pds.pdf

Acessado em 20/10/2019.

ALMEIDA, D.F.R. Desenvolvimento de compósito a partir do polietileno de alta densidade reciclado (PEADr) reforçado com o endocarpo do coco (EDC). Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2015.

ARAÚJO, C.R. Cinética de decomposição térmica de compósitos poliméricos com fibras de curauá. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

ARAÚJO, J. R. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2009.

BARBOSA, L.A.; DREGER, A.A.; SCHNEIDER, E.L.; MORISSO, F.D.P.; SANTANA, R.M.C. Polietileno de baixa densidade - PEBD: mercado, produção, principais propriedades e aplicações. **Revista Espacios**, 38, 10-23, 2017.

BATISTA, R.A. Obtenção do polietileno a partir de fontes renováveis. Projeto de final de graduação, Universidade de São Paulo, 2013.

BOGOEVA-GACEVA, G.; AVELLA, M.; MALINCONICO, M.; BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A.; GENTILE, G.; ERRICO, M.E. Natural Fiber Eco-Composites. **Wiley InterScience – Polymer Composites**, 28, 98-107, 2007.

BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J.C.M.; MANO, E.B. Compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15, 256-260, 2005.

BRAINER, M.S.C.P. Produção de coco: o nordeste é destaque nacional. **Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste – ETENE**. Caderno Setorial, Ano 3, nº 61, 2018.

BRASKEM – Polietileno verde I'm Green™.

Disponível em <http://plasticoverde.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao>. Acessado em 03/06/2019.

CALLISTER, W. D. Jr. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais – uma abordagem integrada. LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., 4ª edição, Rio de Janeiro, 2006.

COCO VERDE RECICLADO – Projeto Coco Verde

Disponível em <http://www.cocoverderj.com.br/index.htm>

Acessado em 09/09/2019

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Perfil do Setor do Açúcar e do Etanol no Brasil. Edição para a safra 2015/16, ISSN: 2448-3737, 2019.

CORREA, C.A.; FONSECA, C.N.P.; NEVES, S.; RAZZINO, C.A.; JUNIOR, E.H. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 154-165, 2003.

CRUZ, J.; FANGUEIRO, R. Surface modification of natural fibers: a review. **Procedia Engineering**, 155, 285–288, 2016.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13, 1-13, 2003.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Produção e Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama 2014. Documentos 184, ISSN 1678-1953, 2014.

FORLIN, F.J.; FARIA, J.A.F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 12, 1-10, 2002.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. **Composites: Part A**, 77, 1–25, 2015.

HO, M.; WANG, H.; LEE, J.H.; HO, C.K.; LAU, K.T.; LENG, J.; HUI, D. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. **Composites: Part B**, 43, 3549–3562, 2012.

KESTUR, S.G.; RAMOS, L.P.; WYPYCH, F. Comparative study of Brazilian natural fibers and their composites with others. Handbook of Engineering Biopolymers, 2007.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros – determinação do peso molecular e análise térmica. E-papers serviços editoriais, 2001.

MANO, E.B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Editora Edgard Blücher, 2ª edição, 1999.

MILANI, M.A. Obtenção de PELBD através da copolimerização de eteno com α -oleofinas produzidas *in-situ*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

MOTHÉ, C.G.; ARAÚJO, C.R. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 14, 274-278, 2004.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. Análise térmica de materiais. I-editora, São Paulo, 2002.

NETO, A.G.V.C.; GANZERLLI, T. A.; FÁVARO, S.L.; SUGUINO, B.S.; CARVALHO, G.M.; RADOVANOVIC, E. Preparação e caracterização de compósitos de polietileno pós-consumo reforçados com fibras do bagaço de cana. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.

PAULA, P.G. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2011.

PEDROSO, M.A.S. Nanoesferas híbridas solúveis pelo processo sol-gel: síntese e caracterização. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

PICKERING, K.L.; ARUAN EFENDY, M.G.; LE, T.M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites: Part A**, 83, 98–112, 2016.

SAHEB, D.N.; JOG, J.P. Natural Fiber Polymer Composites: A Review. **Advances in Polymer Technology**, 18, 351–363, 1999.

SANTOS, B.B. Compósitos de polipropileno reciclado e pó de coco. Projeto final de graduação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. O cultivo e o mercado do coco verde, 2016.

Disponível em <http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-cultivo-e-o-mercado-do-coco-verde,3aba9e665b182410VgnVCM100000b272010aRCRD>
Acessado em 09/09/2019.

SILVA, E.F. Processamento e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com biomassa de casca e torta de pinhão manso. Dissertação de mestrado, Universidade Fundação Oswaldo Aranha, 2016.

STUMPF, S.O. Desenvolvimento de um modelo para projeções de preços de polietilenos no mercado petroquímico brasileiro. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

TAJ, S.; MUNAWAR, M.A.; KHAN, S. Natural fiber-reinforced polymer composites. **Proc. Pakistan Acad. Sci.**, 44(2), 129-144, 2007.

TAJVIDI, M.; FALK, R.H.; HERMANSON, J.C. Effect of natural fibers on thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studied by dynamic mechanical analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, 101, 4341–4349, 2006.

THAKUR, V.K.; THAKUR, M.K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, 109, 102–117, 2014.

WOLF, C.R. Preparação, caracterização e aplicação de catalisadores Ziegler-Natta na produção de polietileno de alta densidade. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.