



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:  
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE – POSPETRO**

**DIEGO FREITAS RAMIRES DE ALMEIDA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO A PARTIR DO  
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO  
(PEAD<sub>R</sub>) REFORÇADO COM O ENDOCARPO DO COCO (EDC)**

**Salvador  
2015**

DIEGO FREITAS RAMIRES DE ALMEIDA

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO A PARTIR DO POLIETILENO DE ALTA  
DENSIDADE RECICLADO (PEAD<sub>R</sub>) REFORÇADO COM O ENDOCARPO DO COCO  
(EDC)

Projeto apresentado ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vera Lúcia Cancio Souza Santos  
Co-orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nadia Mamede José

Salvador  
2015

Ficha catalográfica elaborada pela  
Biblioteca do Instituto de Geociências - UFBA

A447 Almeida, Diego Freitas Ramires de  
Desenvolvimento de compósito a partir do polietileno de alta  
densidade reciclado reforçado com o endocardo do coco / Diego  
Freitas Ramires de Almeida.- Salvador, 2015.  
56 f. : il.Color.

Orientador: Profa. Dra.Vera Lúcia Cancio Souza Santos  
Co-orientador: Profa. Dra.Nadia Mamede José  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.  
Instituto de Geociências, 2015.

1. Compósitos. 2. Polietileno - Produtos reciclados. 3. Fibras -  
coco. I. Santos, Vera Cancio Souza.II. José, Nadia Mamede  
. III. Título.

CDU: 620.112

**DIEGO FREITAS RAMIRES DE ALMEIDA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO A PARTIR DO  
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO (PEAD<sub>R</sub>)  
REFORÇADO COM O ENDOCARPO DO COCO (EDC)**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação (*Stricto Sensu*) em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente da Universidade Federal da Bahia como requisito para obtenção do título de Mestre em GEOQUÍMICA: PETROLEO E MEIO AMBIENTE.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Vera Lúcia Cancio Souza Santos**  
(Orientadora – Presidente – IQ/UFBA)

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Nadia Mamede José**  
(Coorientadora IQ/UFBA)

---

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Cristina Maria A. L. T. M. H. Quintella**  
(IQ/UFBA)

---

**Prof<sup>º</sup>. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos**  
(UNEB)

**Salvador, 25 de setembro de 2015**

**AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A esta universidade, na figura da POSPETRO, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vera Lúcia Cancio Souza Santose à minha co-orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nadia Mamede José, pelo suporte, pelas suas correções e incentivos.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Ao Grupo GECIN pelo carinho e disponibilidade de todos quando preciso.

Ao meu amigo Angevaldo Maia por todo apoio substancial para elaboração desta pesquisa.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

## RESUMO

A busca de novos materiais utilizando os polímeros reciclados e fibras vegetais tem uma grande viabilidade, gerando uma forma de mitigar e/ou destinar estes resíduos. Neste trabalho foi desenvolvido um compósito a partir do PEAD reciclado como fase contínua e o endocarpo do coco(EDC) como reforço vegetal. Foram realizadas as análises do ponto de vista mecânico, térmico e estrutural, onde o EDC se mostrou eficiente como reforço para matriz polimérica, sendo viável a sua utilização. Obteve-se compósitos com comportamentos dúcteis que podem ser aplicados na construção civil, em desenvolvimentos de produtos de decoração e na indústria aeroespacial e automobilística devido às propriedades apresentadas. Portanto, o material em estudo é promissor para o mercado industrial, por apresentar boa compatibilidade, possibilitando a ampliação das fibras naturais e de matrizes poliméricas recicláveis. Utilizando subprodutos desvalorizados, num processo simples e menos agressivo ao meio ambiente, sem a geração de passivo ambiental.

Palavras-chave: Compósitos, PEAD<sub>R</sub>, endocarpo do coco – EDC, fibras vegetais.

## ABSTRACT

The search for new materials using the recycled polymers and vegetable fibers has a high viability, creating a way to mitigate and / or allocate these residues. This work developed a composite from recycled high density polyethylene (PE-HD) in continuous phase and the coconut's endocarp as reinforcement. Analysis were performed using the mechanical point of view, thermal and structural which proved that the coconut's endocarp effectiveness as a reinforcement for polymeric matrix and its feasibility. The results were composites with ductile behavior that can be applied in construction, developments in decoration products and in the aerospace and automotive industry due to it's the properties. Therefore, the material under study is promising for the industrial market, because of the compatibility shown which enables the expansion of natural fibers and recyclable polymer matrices by using devalued by-products, in a simple and less aggressive process to the environment without generating environmental liabilities.

Keywords: Composites, HD-PE<sub>R</sub>, coconut's endocarpan and vegetable fibers.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>11</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>12</b>
3.1 AQUISIÇÃO E ACONDICIONAMENTO DOS MATERIAIS.....	12
3.2 ELABORAÇÃO DO COMPÓSITO .....	12
3.3 ANÁLISE DOS DADOS E DIVULGAÇÃO .....	16
<b>4 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO (PEADR) COM REFORÇO DE ENDOCARPO DO COCO (EDC)</b> .....	<b>17</b>
4.1 INTRODUÇÃO.....	17
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
<b>4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</b> .....	<b>19</b>
<b>4.2.2 Termogravimetria (TGA)</b> .....	<b>20</b>
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
<b>4.3.1 Análise de Termogravimetria – TGA/DTG</b> .....	<b>21</b>
<b>4.3.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC</b> .....	<b>26</b>
4.4 CONCLUSÃO.....	27
<b>5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS DESENVOLVIDOS A PARTIR DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO (PEADR) REFORÇADOS COM ENDOCARPO DO COCO (EDC)</b> .....	<b>28</b>
5.1 INTRODUÇÃO.....	28
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
<b>5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR</b> .....	<b>30</b>
<b>5.2.2 Difratomia de raios X – DRX</b> .....	<b>31</b>
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
<b>5.3.2 Análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR</b> .....	<b>34</b>
5.4 CONCLUSÃO.....	37
<b>6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DESENVOLVIDOS A PARTIR DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO (PEADR)</b>	

<b>REFORÇADOS COM ENDOCARPO DO COCO (EDC) .....</b>	<b>38</b>
6.1 INTRODUÇÃO.....	38
6.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
<b>6.2.1 Ensaio de Tração .....</b>	<b>39</b>
<b>6.2.2 Ensaio de Flexão .....</b>	<b>40</b>
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
<b>6.3.1 Análise do ensaio de tração.....</b>	<b>41</b>
<b>6.3.2 Análise do ensaio de Flexão .....</b>	<b>46</b>
6.4 CONCLUSÃO.....	48
<b>7 CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>51</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria química, especificamente a de processos de polimerização, em seus anseios por inovação tecnológica, está acelerando o desenvolvimento na área de compósitos reforçados por fibras naturais como sisal, coco, bananeira, piaçava entre outras. Em busca de opções para substituir insumos sintéticos, a indústria vem desenvolvendo pesquisas sobre maior utilização dos recursos naturais, como as fibras naturais. Para tais aplicações são utilizados o bagaço de cana, sisal, juta, curauá, fibra de coco entre outras (HABIBI et al., 2008; ZAMPALONI et al., 2007; PANTHAPULAKKAL; SAIN, 2007). Fibras naturais são importantes alternativas, pois apresentam as seguintes vantagens: abundância, biodegradabilidade, baixo peso (densidade), regenerabilidade, não são tóxicas, apresentam baixo custo de aplicação comparado com as fibras sintéticas e podem ser modificadas por tratamento químico. A substituição das fibras sintéticas por fibras vegetais é uma possibilidade bastante interessante por se tratar da substituição de um recurso não-renovável por um recurso renovável (MIRANDA, 2011).

A agressão ao meio ambiente causada pelos resíduos plásticos originados nos processos, serviços e produtos utilizados na vida moderna tem-se tornado uma preocupação crescente em todos os setores. Dentre as possibilidades para auxiliar na resolução deste problema, destaca-se a utilização de resíduos para formação de compósitos, uma alternativa para o estabelecimento do sistema de reciclagem (MIRANDA, 2011).

No entanto, a compatibilidade entre um material lignocelulósico e uma matriz polimérica possui um papel determinante nas propriedades do compósito final, pois é através da interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. Quando há incompatibilidade, a interface é a região mais fraca do material, local onde ocorre a falha, que acaba comprometendo o reforço do compósito, devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz (LI; HU; YU, 2008; ZHENG et al., 2007; BHATNAGAR; SAIN, 2005). Além disso, as fibras sintéticas apresentam outras desvantagens em relação às fibras vegetais, dentre elas: alto consumo de energia durante sua produção, causam abrasão aos equipamentos de processamento e não são degradáveis, o que causa um problema no descarte dos materiais feitos a partir de fibras sintéticas (TSERKI et al., 2005; GOMES et al., 2007; BERTOTI; LUPORINI; ESPERIDIÃO, 2009; JOHN; ANANDJIWAL, 2009; GU, 2009).

O compósito polimérico reforçado com fibras naturais é um material interessante, por ser altamente eficiente e, principalmente, por não poluir o ambiente de trabalho, que é um dos

grandes problemas para quem trabalha com polímeros. Além disso, a ISO 14000 dá a esses compósitos a chance de serem considerados não somente como uma alternativa isolada, mas também uma estratégia para reduzir problemas ambientais (MULINARI, 2009).

Os plásticos mais utilizados para reciclagem são constituídos basicamente por termoplásticos, que por sua vez são os empregados na Engenharia. Segundo Spinacé *et al.* (2009), dentre os termoplásticos, o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e o polipropileno (PP) apresentaram um aumento significativo de volume e de taxa de crescimento, quando comparado com o aumento do polietileno de baixa densidade (PEBD) e do poliestireno (PS). Em relação ao policloreto de vinilo (PVC), que apresentou uma diminuição nesses valores, no período de 1982 a 2002. O polietileno (PE) e o PP são os termoplásticos mais procurados pelas empresas que atuam nesse setor, elas reciclam de 20 a 50 t/mês, em média (CANDIAN; DIAS, 2009).

O PEAD apresenta características atrativas, como baixo custo, facilidade de processamento e reciclagem, além de boa resistência ao impacto. Esse polímero é também um importante termoplástico de engenharia, o qual tem sido largamente utilizado em aplicações industriais (MULINARI, 2009).

Atualmente, tem-se buscado retomar o uso de tecnologias consagradas e, também, desenvolver novos compósitos utilizando recursos naturais renováveis, com grande incremento no uso das fibras naturais de celulose, coco, linho, sisal, rami, juta e cânhamo, entre outras. Os plásticos reforçados com fibras de vidro, até recentemente com uma posição de domínio em vários setores da indústria, passaram a ter a competição de vários compósitos reforçados com fibras vegetais (PASSOS, 2005).

Cascas de coco são resíduos da agroindústria com alto potencial de aproveitamento, e quando descartadas se tornam, como toda matéria orgânica, potenciais emissores de metano e ainda, esses rejeitos contribuem para a diminuição da vida útil desses depósitos, proliferando focos transmissores de doenças e poluindo o meio ambiente (PASSOS, 2005).

A médio prazo, a partir da prospecção da biodiversidade de plantas, pretende-se criar uma Biblioteca de Fibras Vegetais Naturais da Amazônia, onde as fibras serão caracterizadas e o seu potencial de uso em compósitos com termoplásticos e termofixos avaliado. Paralelamente aos estudos propostos, uma investigação da reciclabilidade destes compósitos será realizada, pensando-se no ciclo de vida dos produtos obtidos (MARINELLI, 2008).

A casca do coco é fibrosa e existe uma "casca pétrea" interna (o endocarpo - EDC) que é duro e tem três poros de germinação que são claramente visíveis na superfície exterior, uma vez que a casca é removida. A fibra de coco tem sido muito estudada para a utilização na

composição de novos materiais (biocompósitos) com polímeros tais como polietileno, poliéster, polipropileno. A escolha do endocarpo do coco traz um diferencial ao trabalho por ter poucos estudos relacionados.

A maioria dos compósitos apresenta um aumento de biodegradação em relação à matriz. Além disso, a fibra de coco age como um componente reforçador da matriz dos polímeros. Assim, altera as propriedades mecânicas destes compostos tais como resistência em relação à tensão, tração e alongação na ruptura (SENHORAS, 2003).

A elevada disponibilidade de fibras lignocelulósicas, somada à necessidade de uma fonte renovável para a produção de polímeros, abre uma grande oportunidade para avanços tecnológicos que agreguem valor aos produtos da agroindústria e, ao mesmo tempo, atuem na fixação de carbono na natureza. Isso implica auxiliar na redução da emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera durante o ciclo de produção, processamento e utilização de produtos da agroindústria. E, dessa forma, aumentando o potencial econômico do agronegócio em virtude da possibilidade de comércio de créditos de carbono para a cadeia produtiva, que surgiu em consequência do mecanismo de desenvolvimento limpo previsto no Protocolo de Kyoto (CARDOSO et al., 2008).

A inovação do presente trabalho proposto consiste em desenvolver um compósito polimérico a partir de polietileno de alta densidade reciclado incorporando a fibra do endocarpo do coco, com finalidade de gerar novas aplicações aos resíduos agregando um novo valor comercial.

## 2 OBJETIVOS

Desenvolver novo material (compósito) a partir da mistura de polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>) como matriz polimérica, e fibras vegetais (endocarpo do coco - EDC) como reforço.

Os objetivos específicos são:

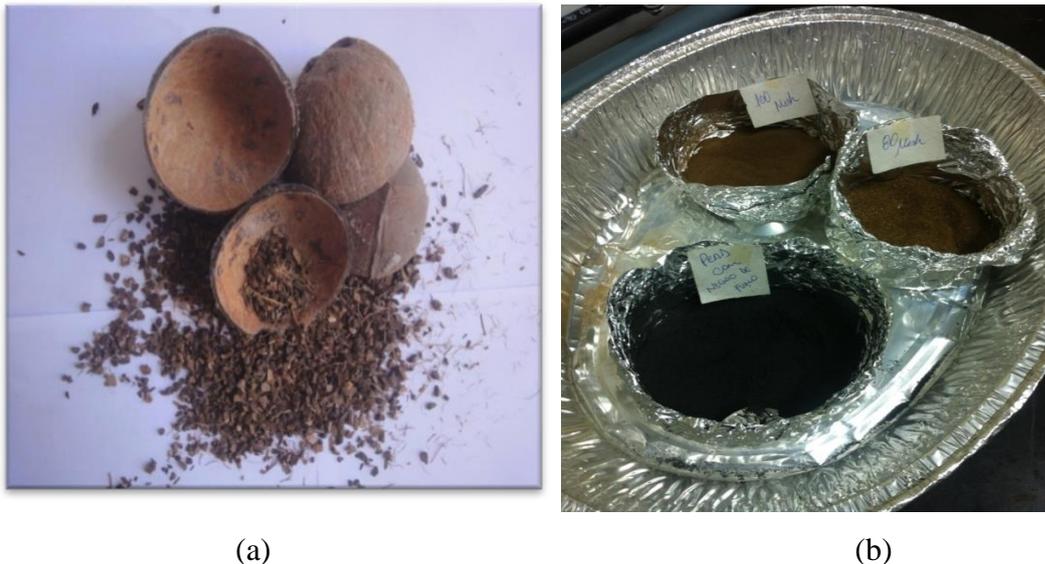
- caracterizar fibra vegetal no estado natural, por Termogravimetria (TGA/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difractometria de Raios X (DRX);
- preparar os compósitos PEAD<sub>R</sub>/EDC em duas granulometrias (80 e 100 mesh) e duas composições de 5 e 10 % de cada granulometria por prensagem à quente;
- caracterizar os compósitos com as seguintes técnicas Termogravimetria (TGA/DTG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Difractometria de Raios X (DRX);
- investigar o comportamento mecânico a partir do estudo das interfaces dos materiais obtido com ensaio de tração e flexão.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AQUISIÇÃO E ACONDICIONAMENTO DOS MATERIAIS

Na preparação dos materiais para confeccionar os compósitos com suas composições e granulometrias específicas foi necessário triturar o endocarpo do coco (figura 1 - a), em diversas granulometrias, num moinho de grande porte. Em seguida foi realizado um ensaio granulométrico e segregado as seguintes frações de 100 mesh e de 80 mesh, que foi determinado para melhor identificação 100 mesh de granulometria A e 80 mesh de granulometria B, e condicionado essas frações em bandejas de alumínio (figura 1 - b), onde em seguida foi inserido na estufa por 24 horas e à 60° C, para eliminar a umidade do material.

**Figura 1** -Endocarpo do coco (EDC) triturado (a) e as granulometrias de 100 e 80 mesh do EDC e o PEAD<sub>R</sub> acondicionados para secagem na estufa.



Fonte: o autor.

O PEAD<sub>R</sub> foi disponibilizado pelo laboratório de Timorsheko na Politécnica - UFBA. E também foi submetido à estufa por 24 horas e 60°C, para retirada da umidade.

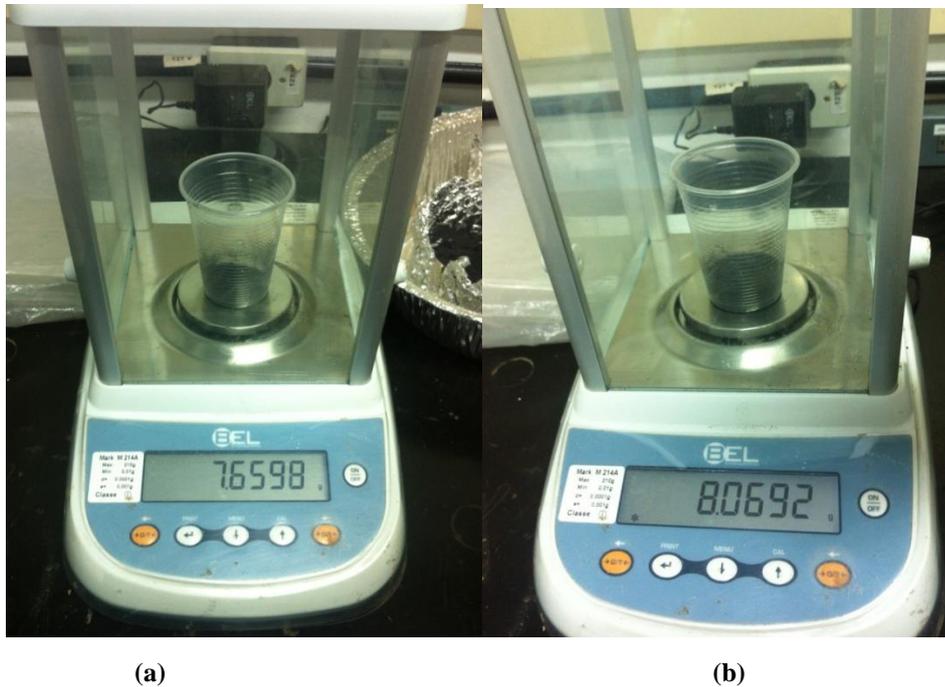
#### 3.2 ELABORAÇÃO DO COMPÓSITO

Após o processo de retirada da umidade, os materiais foram pesados em balança analítica de alta precisão para obtenção de uma quantidade em torno de 8g a qual foi utilizada na preparação de cada corpo de prova de compósito (Figura 2). Tendo as seguintes quantidades dos materiais:

**Tabela 1** - Composições de PEAD<sub>R</sub> e EDC dos corpos de prova

<b>Compósito com granulometria A</b>			
5% de fibra		10% de fibra	
7,6 g de PEAD	0,4 g de EDC	7,2 g de PEAD	0,8 g de EDC
<b>Compósito com granulometria B</b>			
5% de fibra		10% de fibra	
7,6 g de PEAD	0,4 g de EDC	7,2 g de PEAD	0,8 g de EDC

Fonte: o autor.

**Figura 2** -Processo de pesagem PEAD<sub>R</sub> (a) e da mistura (b).

Fonte: o autor.

Em seguida os materiais foram misturados em um recipiente plástico com um bastão de vidro, em torno de 40 segundos para cada mistura e reservada. Em seguida foi condicionado os moldes de corpo de prova, que foram desenvolvidos com o material inox. Os moldes foram untados com silicone automotivo da marca TECOVEL (Figura 3 - a) e preenchidos com a mistura de PEAD/EDC. Após preenchimento, então levados para o processo prensagem à quente em uma prensa hidráulica manual TE-098 tendo sua temperatura controlada por um controlador de temperatura TE-007MP (Figura 3 - b).

**Figura 3** -Silicone automotivo utilizado (a) e a prensa hidráulica manual TE-098 (b)



(a)



(b)

Fonte: o autor.

A metodologia utilizada para a prensagem foi iniciar com uma compressão com o peso das placas por cinco a oito minutos a fim de estabilizar a temperatura utilizada para a prensagem que foi de 130°C. Em seguida cinco compressões de 1 TON por um minuto cada, logo após uma compressão de 8 TON por dez minutos.

Com a finalizaçãodo processo de prensagem os moldes com os corpos de prova foram resfriados sendo mergulhando num recipiente com água a temperatura ambiente como mostra a Figura 4 e 5.

**Figura 4** -Recipiente com água para resfriar os corpos de prova.



Fonte: o autor.

**Figura 5** -Molde em processo de resfriamento



Fonte: o autor.

Após o processo de resfriamento os corpos de prova foram desmoldados e os compósitos com a granulometria e composição desejado obtidos dentro das especificações necessária para continuidade das análises conforme Figura 6.

**Figura 6** - Corpos de prova de PEAD/EDC



Fonte: o autor.

### 3.3 ANÁLISE DOS DADOS E DIVULGAÇÃO

Após as determinações dos parâmetros analisados, os dados foram tabulados no programa Excel e confirmados pelos testes de Dixon (teste de confiança Q) e o teste de t de Student, em seguida foi realizada a plotagem de todas as curvas das análises através do programa Origin® Versão 6.0. Originlab.

Os resultados e discussões são apresentados em artigos que compõem a dissertação:

- “Estudo da estabilidade térmica do compósito de polietileno de alta densidade reciclado com reforço de endocarpo do coco”, cujo conteúdo apresenta modificação térmica dos corpos de prova dos compósitos e a matriz polimérica;
- “Estudo das propriedades estruturais e morfológicas de compósitos desenvolvidos a partir de polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>) reforçados com endocarpo do coco (EDC)”, neste artigo é analisado quais propriedades houveram ganhos significativos com a inserção do reforço comparado a matriz polimérica, o polietileno de alta densidade;
- “Propriedades mecânicas de compósitos desenvolvidos a partir de polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>) reforçados com endocarpo do coco (EDC)”, neste artigo apresenta o comportamento mecânicos dos compósitos em relação a sua matriz polimérica.

Os artigos citados estão apresentados a seguir.

## **4 ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO (PEADR) COM REFORÇO DE ENDOCARPO DO COCO (EDC)**

### **RESUMO**

A destinação correta de resíduos poliméricos no mundo é um grande problema ambiental. A busca de novos materiais utilizando os polímeros reciclados tem uma grande viabilidade, gerando uma forma de mitigar e/ou destinar estes resíduos. O PEAD tem uma grande aplicação em diversos produtos devido ao enorme volume consumido em nível global, como por exemplos os frascos para detergentes, xampu; bolsas para supermercados, caixotes para organizar cervejas e refrigerantes, frascos para pintura, sorvetes e azeites, tambores, tubulação para gás, telefonia, água potável, lâminas de drenagem e uso sanitário entre outras. O endocarpo do coco (EDC), a casca pétrea do coco, é um resíduo da indústria de beneficiamento do coco, sendo uma alternativa de fibra natural. Diante deste panorama este trabalho apresenta um estudo da caracterização térmica do compósito de polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>) reforçados com fibra vegetal retirada do endocarpo do coco (EDC). Desta forma, foram confeccionados corpos de provas e realizado análises de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde evidenciaram melhor estabilidade térmica para o novo compósito.

Palavras-chave: Compósitos, PEAD<sub>R</sub>, endocarpo do coco, fibras vegetais.

### **4.1 INTRODUÇÃO**

Os polímeros mais usados em compósitos poliméricos são os termoplásticos e os termorrígidos. A principal diferença entre estes dois tipos está no comportamento característico quando aquecidos, isto é, os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes, devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e depois se solidificarem quando há um decréscimo de temperatura. Por outro lado, os termorrígidos não se tornam fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (reticulação). A utilização de polímeros termoplásticos tem crescido desde a criação dos novos termoplásticos resistentes a altas temperaturas, tais como as poliamidas, polisulfonas dentre outros materiais (MULINARI, 2009).

As características mais atrativas oferecidas pelos compósitos termoplásticos são o potencial de produção a baixo custo, boa resistência ao impacto, boa resistência à propagação de microtrincas, fácil controle de qualidade e a possibilidade de reciclagem de matéria prima (FERREIRA et al, 1999)

O PEAD apresenta temperatura de fusão ( $T_m$ ) na faixa de 120-130°C e, portanto, pode ser utilizado na fabricação de compósitos reforçados com fibras vegetais. No entanto, devido

à baixa temperatura de degradação das fibras naturais (200°C), estas só podem ser processadas com termoplásticos que fundam abaixo desta temperatura (SGRICCIA;HAWLEY, 2007).

A composição química das fibras vegetais varia de espécie para espécie; além disso, fatores como localização geográfica, idade, clima e condições do solo também alteram a composição química das fibras. As fibras vegetais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose (JAYARAMAN, 2003), cuja função é agir como barreira natural à degradação microbiana e servir como proteção mecânica. Suas características estruturais estão relacionadas à natureza da celulose e à sua cristalinidade (ARAÚJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008; MOHAN; PITTMAN; STEELE,2006). Os principais componentes das fibras vegetais são celulose, hemicelulose e lignina (SILVA et al., 2007).

A fibra de coco é obtida principalmente na região nordeste do país. Incentivos têm sido feitos por diferentes organizações no Brasil para aumentar a produção desta fibra como, por exemplo, pelo programa POEMA, *Poverty and Environment in the Amazon*, no qual uma de suas indústrias, a POEMA-TEC, vem utilizando tecnologia alemã para a melhoria das condições de extração da fibra. Um aspecto importante a ser considerado é a obtenção de fibras da casca do coco verde que, ao contrário do coco seco, o qual tem sido utilizado tradicionalmente para a extração de pó e fibras, é descartada em lixões e aterros causando sérios problemas ambientais devido ao seu grande volume. Sendo assim, o processo de obtenção da fibra da casca do coco verde possibilita a redução da deposição de resíduos sólidos em aterros sanitários e proporciona uma nova opção de rendimento junto aos sítios de produção (ARAÚJO, 2009).

Um dos pontos positivos para esse tipo de utilização das cascas de coco utilizando essa tecnologia, é que ajuda diminuir o resíduo deste subproduto do coco. Isso porque o resíduo em questão representa de 70% a 80% da região nordeste, principalmente em seu litoral (ARAÚJO, 2009).

Desta forma este trabalho desenvolve uma estratégia de confeccionar um compósito com polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>) com a inserção de endocarpo do coco (EDC) e avaliar suas propriedades térmicas.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para confecção dos corpos de provas tiveram suas proporções de EDC calculados com base de peso de 8 gramas, como apresenta a tabela 2. Foram confeccionados pelo processo de prensagem numa prensa hidráulica manual TE-098 tendo

sua temperatura controlada por um controlador de temperatura TE-007MP. Iniciou-se a prensagem a uma compressão com o peso das placas por cinco a oito minutos a fim de estabilizar a temperatura utilizada para a prensagem que foi de 130°C. Em seguida cinco compressões de 1 TON por um minuto cada, logo após uma compressão de 8 TON por dez minutos. Com a finalizaçãodo processo de prensagem os moldes com os corpos de prova foram resfriados sendo mergulhando num recipiente com água a temperatura ambiente. E retirados os corpos de prova dentro das especificações conforme a norma.

**Tabela 2** - Composições de PEAD<sub>R</sub> e EDC dos corpos de prova.

<b>Compósito com granulometria A</b>			
5% de fibra		10% de fibra	
7,6 g de PEAD	0,4 g de EDC	7,2 g de PEAD	0,8 g de EDC
<b>Compósito com granulometria B</b>			
5% de fibra		10% de fibra	
7,6 g de PEAD	0,4 g de EDC	7,2 g de PEAD	0,8 g de EDC

Fonte: o autor.

#### 4.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

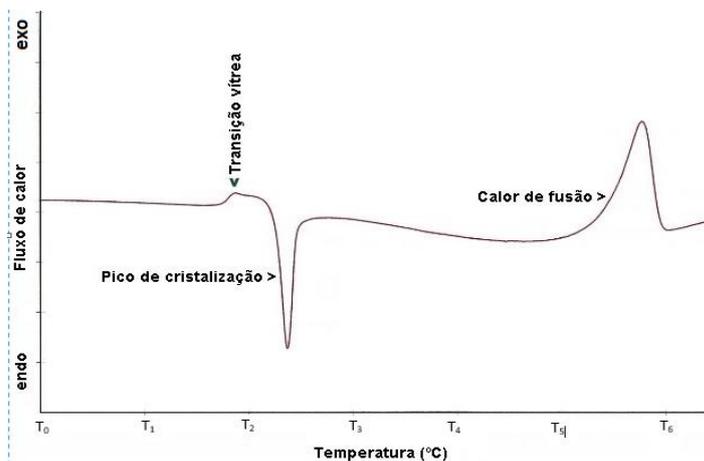
Tipo de análise térmica que avalia a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento/resfriamento que os materiais são submetidos, através de uma programação controlada de temperatura (HEMMINGER; SARGE, 1994).

As transações que geram modificações em curvas DSC são as transições de primeira e de segunda ordem. As transações de primeira ordem apresentam variação de entalpia que pode ser endotérmica ou exotérmica, o que origina a formação de picos. Como exemplo, em polímeros, pode ocorrer os eventos endotérmicos de fusão, perdas de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição), dessorção e reações de redução. Outros eventos exotérmicos que podem ser observados nos polímeros são a cristalização, reações de polimerização, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, dentre outros. As transações de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, contudo não há variação de entalpia. Estas transições não geram picos nas curvas DSC, elas apresentam-se como um deslocamento da linha base em forma de ‘S’, como exemplo a transição vítrea de polímeros termoplásticos (CANEVAROLO, 2007).

DSC permite conhecer a temperatura de evaporação (para os materiais modificados), as temperaturas de fusão e de cristalização, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão e cristalização (para os compósitos).

Na técnica de DSC, o analisador térmico registra no termograma a variação do fluxo de calor associado a uma mudança térmica da amostra, em função da temperatura ou do tempo. A Figura 7 apresenta uma ilustração de um termograma típico de DSC. A partir dos termogramas de DSC, as áreas correspondentes aos traçados de transições particulares podem ser calculadas, sabendo-se que tais áreas permitem a medida direta da entalpia associada a cada uma destas transições.

**Figura 7** - Exemplo de uma curva DSC



Fonte: Canavarolo (2007).

Foram determinadas a estabilidade térmica e a temperatura de início de degradação das fibras e dos compósitos, bem como as temperaturas de evaporação (para as fibras), as temperaturas de fusão e de cristalização da matriz polimérica, como também as entalpias envolvidas nos processos de fusão.

O equipamento utilizado foi um DSC, marca SHIMADZU, modelo DSC-60, todas as amostras foram analisadas entre 25 a 600°C, com taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é umas das técnicas de análise térmica em que as variações de massa da amostra (ganho ou perda) são monitoradas em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura, sob uma amostra específica (WENDLANDT, 1985; HAINES, 1995). Através desta técnica é possível conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias. O que

permite estabelecer: a faixa de temperatura em que elas mantêm composição química definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, decomposição, dentre outros fatores (CANEVAROLO, 2007).

A caracterização térmica dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é um parâmetro muito importante a ser determinado, pois a quantidade de reforço na matriz poderá influenciar diretamente sobre as propriedades finais do compósito (CHOUDHURY, 2008; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009). A estabilidade térmica desses compósitos pode ser estudada por Termogravimetria (TGA).

TGA é uma técnica que permite conhecer entre outros parâmetros a temperatura em que os compósitos e os materiais modificados quimicamente começam a degradar. TGA e sua derivada (DTG) indicam a perda de massa do material em cada estágio, fornecendo informações sobre a natureza e a extensão de degradação do material (JOSEPH *et al.*, 2003; MA; YU; KENNEDY, 2005).

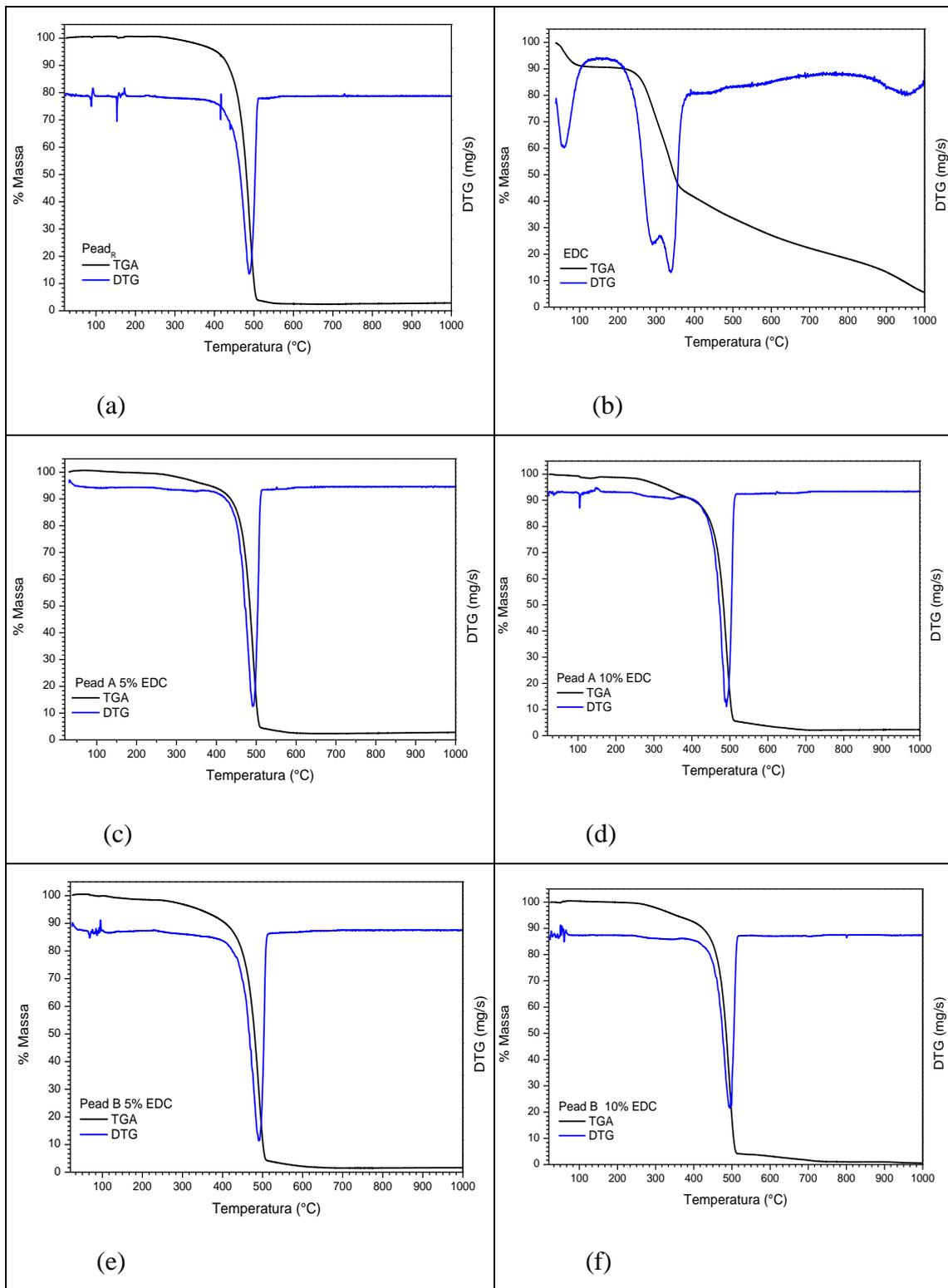
O comportamento termogravimétrico dos materiais foi analisado numa termobalança marca SHIMADZU, modelo TGA-50, entre 25°C a 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Análise de Termogravimetria – TGA/DTG

A Figura 8 representa as curvas de TGA e DTG do PEAD<sub>R</sub>, do EDC e dos compósitos. Ao analisar a Figura 16 (a) observou-se a temperatura inicial de degradação do PEAD<sub>R</sub> em 397°C, com a máxima em 493°C. Ao avaliar a resistência térmica da fibra, Figura 8 (b) observou-se a temperatura inicial de degradação em 205°C. Ao analisar a curva de DTG da fibra observou-se o primeiro evento referente à presença de umidade e compostos voláteis do endocarpo do coco, o segundo evento em 205 a 311°C referente à decomposição da hemicelulose, o terceiro evento 311 a 387°C referente à degradação da celulose, o quarto evento em 396 a 486°C à degradação da lignina. Conforme a literatura, a lignina se decompõe entre 100 - 900°C, porém com perda de massa lenta devido a sua complexa estrutura dos grupamentos fenólicos (YANG *et al.*, 2007). O quinto evento em temperaturas altas (850-1000°C) refere-se à formação de coque (MIRANDA, 2011).

**Figura 8** -Curvas separadas de TG e DTG do PEAD<sub>R</sub>, EDC e das amostras dos compósitos



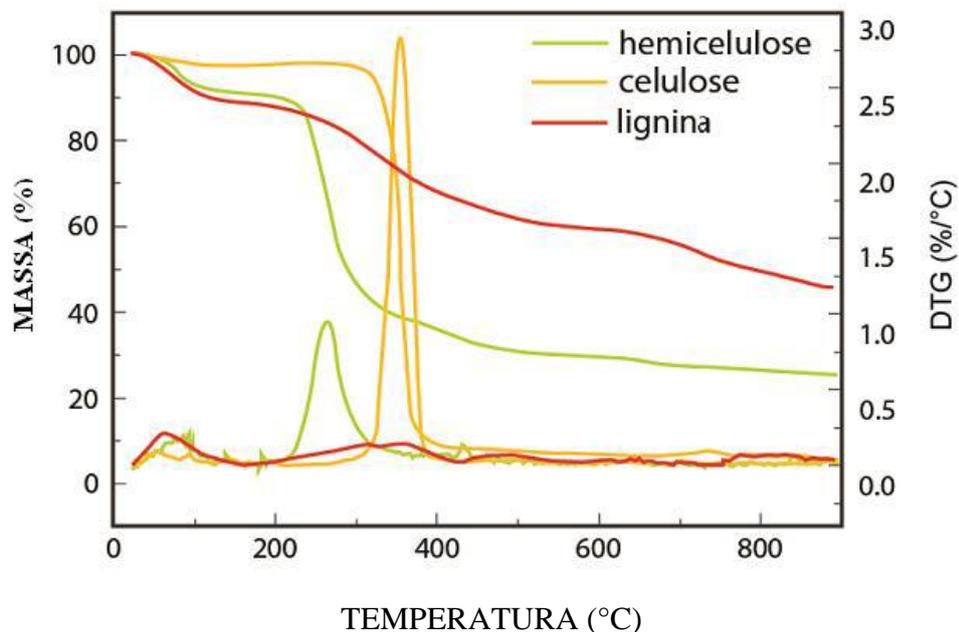
Fonte: o autor.

Uma análise cuidadosa é necessária na interpretação das curvas TGA e DTG devido à sobreposição dos eventos térmicos correspondentes aos principais componentes das fibras de

coco. Conforme Yang e colaboradores as faixas de temperatura na qual ocorre a decomposição dos principais componentes das fibras vegetais são geralmente atribuídas a: 200 - 300°C com perda de massa máxima em torno de 268°C (hemicelulose), 250 - 400°C com máxima perda de peso em cerca de 355°C (celulose) e decomposição lenta entre 100 - 900°C (lignina). No caso específico das fibras de mesocarpo de coco, estudos citam as decomposições da hemicelulose na faixa de 200 - 260°C, celulose entre 240 e 350 e lignina de 280 a 500°C (TOMCZAK, 2010; RAMÍREZ, 2011; BIANCHI et al., 2010).

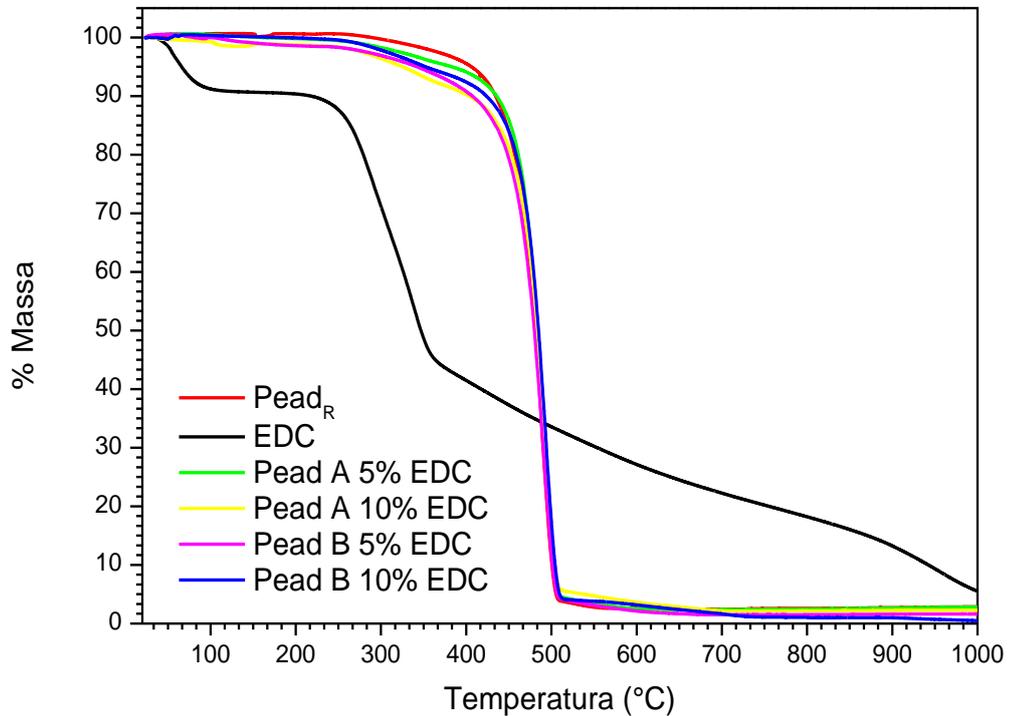
A ordem de ocorrência desses eventos térmicos pode ser justificada pelas estruturas químicas dos constituintes das fibras. A hemicelulose se degrada primeiro devido a sua estrutura amorfa e ramificada composta por sacarídeos que são degradados em baixas temperaturas. A celulose possui uma maior estabilidade térmica em comparação com a hemicelulose, já que apresenta estrutura semicristalina sem ramificações. Já a lignina, apesar de apresentar uma estrutura amorfa, é constituída de anéis aromáticos com muitas ramificações, fazendo com que seja degradada lentamente ao longo de uma ampla faixa de temperatura como mostra a Figura 9 (NAVARRO, 2011).

**Figura 9** -Curva TGA e DTG da hemicelulose, celulose e lignina



Fonte: Adaptado de NAVARRO, 2011.

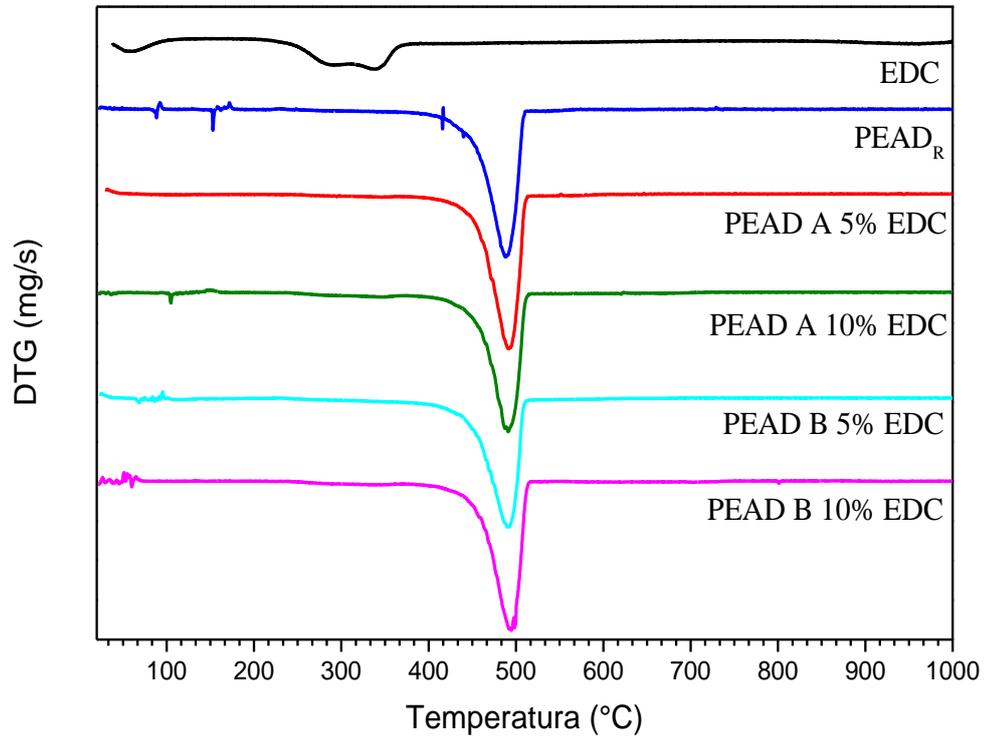
**Figura 1** -Curvas TGA do PEAD<sub>R</sub>, EDC e das amostras dos compósitos



Fonte: o autor.

Para facilitar a ilustração do estudo térmico do efeito da carga na matriz plotou-se todas as curvas termogravimétricas juntas, Figura 10 e 11. Observou-se uma diminuição da resistência térmica dos compósitos com o aumento do teor da fibra e do mesmo em relação à matriz pura. Ao analisar as DTG's dos compósitos observou-se o deslocamento do evento da degradação da matriz para temperaturas mais elevadas. Logo, se pode inferir uma provável interação da matriz com a fibra. Nas Figuras 8 (d) e (f) dos compósitos com 10% de fibra apresentaram um evento sutil referente à fibra. Ao comparar os compósitos desenvolvidos a partir de granulometria diferente de fibra não houve variação significativa termicamente.

**Figura 11** -Curvas DTG do PEAD<sub>R</sub>, EDC e das amostras dos compósitos



Fonte: o autor.

As temperaturas de máxima velocidade de degradação ( $T_{m\acute{a}x}$ ), início ( $T_{onset}$ ) e final ( $T_{endset}$ ) dos eventos de decomposição estão apresentadas na Tabela 3 e 4 a seguir para a matriz, o reforço e cada uma das amostras.

**Tabela 3** -Principais temperaturas dos eventos de decomposição

Amostra	$T_{onset}(^{\circ}C)$	$T_{m\acute{a}x}(^{\circ}C)$	$T_{endset}(^{\circ}C)$
PEAD <sub>R</sub>	397	487	518
PEAD <sub>R</sub> A 5% EDC	419	493	521
PEAD <sub>R</sub> A 10% EDC	420	490	524
PEAD <sub>R</sub> B 5% EDC	422	490	521
PEAD <sub>R</sub> B 10% EDC	425	494	521

Fonte: o autor.

**Tabela 4** -Principais temperaturas dos eventos de decomposição do EDC

Amostra	Componente degradado	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>endset</sub> (°C)
EDC	Hemicelulose	205	311
	Celulose	311	387
	Lignina	396	486

Fonte: o autor.

#### 4.3.2 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

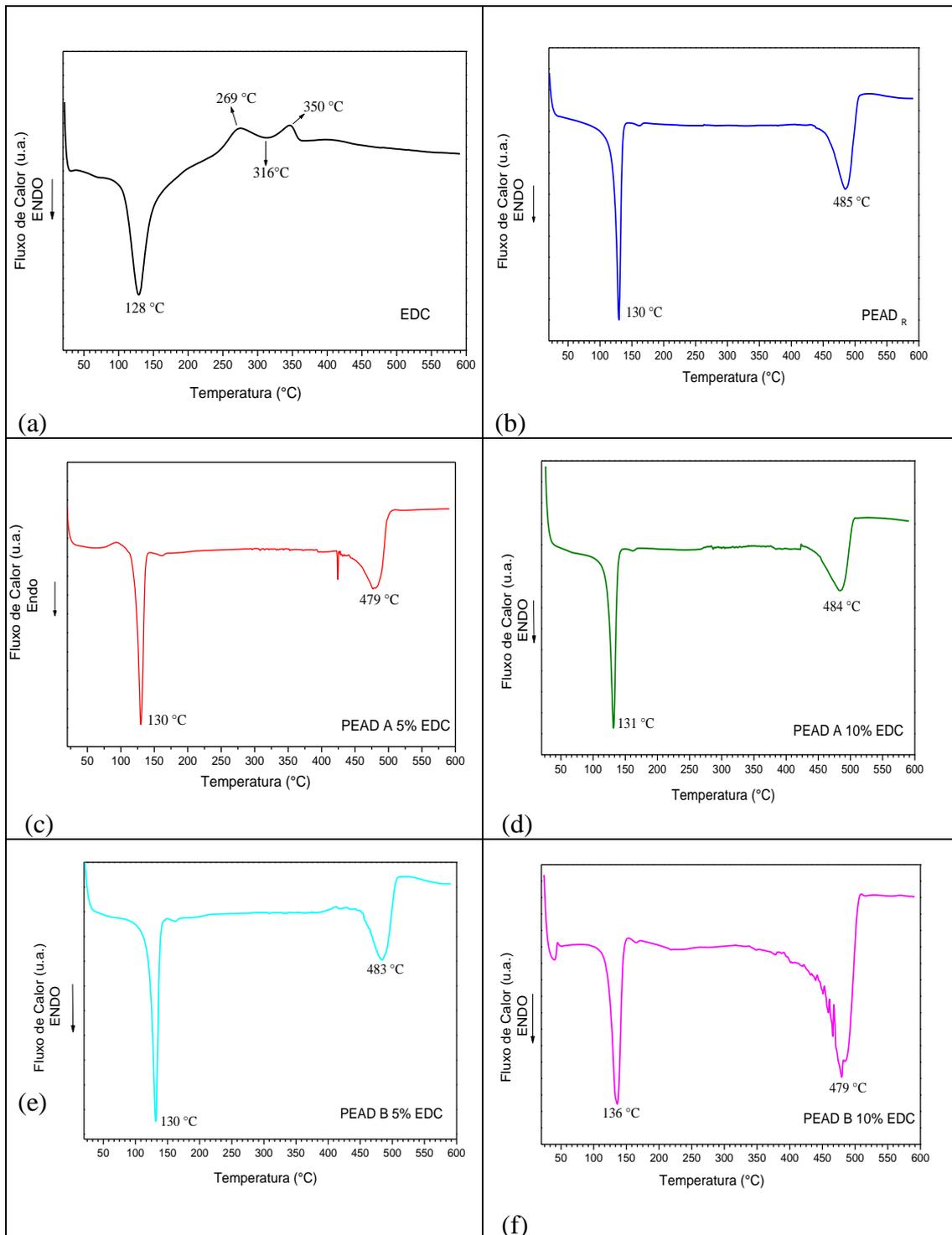
A Figura 12 representa as curvas de DSC da matriz, da fibra e dos compósitos.

Ao analisar as curvas de DSC do EDC, Figura 12 (a), observou-se que o evento endotérmico relacionado à perda de umidade e compostos voláteis acontece à temperatura de 129°C. Em seguida ocorre o evento exotérmico relacionado à hemicelulose a temperatura de 269°C, em 316°C ocorre decomposição da celulose e em 350°C ocorre um evento exotérmico relacionado à lignina, resultados correspondentes ao do DTG.

Ao analisar as curvas de DSC das frações separadas (hemicelulose, celulose e lignina) observou em todas as amostras um evento endotérmico entre 50 a 150°C, atribuído à remoção da umidade. Com o aumento da temperatura (> 200°C), o perfil de DSC da celulose apresentou um pico endotérmico grande em 355°C, diferentes dos de hemicelulose e lignina. No perfil de DSC da hemicelulose e lignina entre 150 e 500°C foram observados dois picos exotérmicos encontrados em 275 e 365° C, respectivamente. Os eventos exotérmicos observados na pirólise da hemicelulose e lignina podem ser atribuídos à carbonização, enquanto que a decomposição completa de celulose pode ser atribuída às rápidas reações de desvolatilização levando a pouquíssimos resíduos sólidos (YANG et al., 2007).

Ao analisar a curva de DSC para a matriz observou-se dois eventos, o primeiro em 136°C referente à temperatura de fusão e o segundo em 484°C referente à degradação do PEAD<sub>R</sub>. Ao comparar as curvas de DSC do PEAD<sub>R</sub> e dos compósitos foi possível verificar um deslocamento das temperaturas de fusão e degradação e estes resultados corroboram com as análises do TGA. Portanto, sugere-se um indicativo de que houve um envelopamento da fibra pela matriz, ou seja, uma provável interação entre a matriz e a fibra.

**Figura 12** - DSC da matriz polimérica, do reforço e dos compósitos separadas



Fonte:  
o  
autor.  
**Figura 13** -  
DSC  
da  
matriz  
polim  
érica,  
do  
reforç  
o e  
dos  
comp  
ósitos

Fluxo de calor (u.a.)  
Endo

Fonte:  
o  
autor.

#### 4.4 CONCLUSÃO

No presente trabalho observou-se que a inserção do endocarpo do coco (EDC) ao polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>) conferiu a matriz uma maior estabilidade térmica. Analisando as respostas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG), o EDC

conferiu a matriz polimérica um aumento significativo na temperatura de degradação dos compósitos, sendo evidenciado pelos eventos nas curvas. As interpretações das curvas de DSC apresentam um indicativo de que houve um envelopamento da fibra pela matriz, ou seja, a matriz polimérica foi capaz de proteger o EDC.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que existe uma provável interação da fibra retirado do endocarpo do coco (EDC) ao polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>) conferindo a matriz uma maior resistência térmica. Desta forma pode-se desenvolver um compósito a partir de PEAD<sub>R</sub> e o EDC, produzindo materiais ecologicamente viáveis de subprodutos sem valor agregado.

## **5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS DESENVOLVIDOS A PARTIR DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO (PEAD<sub>R</sub>) REFORÇADOS COM ENDOCARPO DO COCO (EDC)**

### **RESUMO**

A geração de resíduos sólidos poliméricos sem destinação correta impacta diretamente as matrizes ambientais. A busca de novos materiais utilizando os polímeros reciclados tem uma grande viabilidade, sendo uma forma de mitigar esse impacto. As fibras naturais existem em abundância e têm seu uso motivado por serem renováveis, biodegradáveis, pela sua disponibilidade a baixo custo, muitas vezes como resíduos, possibilitando a produção de compósitos também viáveis economicamente. O endocarpo do coco (EDC), a casca pétreo do coco, é um resíduo da indústria de beneficiamento do coco, sendo uma alternativa de fibra natural. Foram confeccionados corpos de provas com porcentagens específicas em sua composição de PEAD<sub>R</sub> e EDC e realizado análises de Difractometria de raios X (DRX) e Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Assim este trabalho apresenta um estudo da caracterização estrutural e morfológica do compósito de polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>) reforçados com fibra vegetal retirada do endocarpo do coco (EDC), onde evidenciaram boa interação e compatibilização para o novo compósito.

Palavras-chave: Compósitos, PEAD<sub>R</sub>, endocarpo do coco, FTIR, DRX.

### **5.1 INTRODUÇÃO**

O PEAD é um termoplástico que apresenta alta resistência ao impacto e boa resistência a solventes químicos. Sua polimerização pode ocorrer por três rotas diferentes: polimerização em suspensão (slurry), polimerização em solução e polimerização em fase gasosa. O processo em suspensão produz somente PEAD (polietileno de alta densidade), enquanto que os demais permitem a produção de PEAD ou PEBDL (polietileno de baixa densidade linear). A entrada no mercado dos catalisadores metalocênicos, em meados da década de 90, abriu caminho para uma nova série de compostos poliolefínicos, os chamados mPE (grades do polietileno), os quais permitem a combinação de propriedades, antes restritas exclusivamente ao PEBD ou ao PEAD (BNDES, 2008).

Ambos os tipos de compósitos apresentam fatores que os tornam ambientalmente corretos. Os compósitos de fibras naturais/plásticos podem ser preparados como uma alternativa ao descarte de polímeros não biodegradáveis, como uma forma de reciclagem, atribuindo novas funções a polímeros com propriedades inferiores, se comparados ao polímero virgem de origem. Os compósitos de fibras naturais/plásticos não podem ser considerados biodegradáveis, no entanto, sua biodegradabilidade é aumentada em virtude da presença da fibra natural (DONG; REVOL; GRAY, 1998). Uma ótima revisão de plásticos reforçados com fibras naturais foi elaborada por Bledzki e Gassan, na qual foram discutidos os aspectos químicos e físicos que influenciam a qualidade dos compósitos (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

Um dos pontos positivos para esse tipo de utilização das cascas de coco utilizando essa tecnologia, é que ajuda diminuir o resíduo deste subproduto do coco. Isso porque o resíduo em questão representa de 70% a 80% da região nordeste, principalmente em seu litoral (EMBRAPA, 2004).

Neste aspecto esta pesquisa tem como base verificar as propriedades estruturais e morfológicas dos compósitos de PEAD<sub>R</sub> e EDC com proporções e granulometrias específicas.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para confecção dos corpos de provas teve suas proporções de EDC calculados com base de peso de 8 gramas, como apresenta a tabela 5. Foram confeccionados pelo processo de prensagem numa prensa hidráulica manual TE-098 tendo sua temperatura controlada por um controlador de temperatura TE-007MP. Iniciou-se a prensagem a uma compressão com o peso das placas por cinco a oito minutos a fim de estabilizar a temperatura utilizada para a prensagem que foi de 130°C. Em seguida cinco compressões de 1 TON por um minuto cada, logo após uma compressão de 8 TON por dez

minutos. Com a finalizaçãodo processo de prensagem os moldes com os corpos de prova foram resfriados sendo mergulhando num recipiente com água a temperatura ambiente. E retirados os corpos de prova dentro das especificações conforme a norma.

**Tabela 5** - Composições de PEAD<sub>R</sub> e EDC dos corpos de prova.

<b>Compósito com granulometria A</b>			
5% de fibra		10% de fibra	
7,6 g de PEAD	0,4 g de EDC	7,2 g de PEAD	0,8 g de EDC
<b>Compósito com granulometria B</b>			
5% de fibra		10% de fibra	
7,6 g de PEAD	0,4 g de EDC	7,2 g de PEAD	0,8 g de EDC

Fonte: o autor.

### 5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para coletar o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da radiação infravermelha, a radiação IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional dispersiva (CHIA, 1984).

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho é utilizada para a identificação e/ou determinação de características estruturais dos materiais. A região de radiação no infravermelho é a faixa do espectro eletromagnético com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) entre 0,78 - 400 $\mu$ m sendo esta subdividida em três partes: infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho afastado. A faixa de maior interesse, onde a maior parte dos espectrofotômetros de infravermelho opera, é o infravermelho médio, isto é, com comprimentos de onda entre 2,5 - 25 $\mu$ m (ou número de onda entre 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Quando as macromoléculas de um polímero absorvem radiações na região do infravermelho, esta energia é suficiente para excitar seus estados rotacionais e vibracionais. Esta absorção é quantizada, ocorrendo para comprimentos de onda (ou frequências) bem definidos de acordo com os tipos de átomos e ligações presentes nas moléculas, isto é, depende das massas

relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos, permitindo assim a identificação das moléculas ou pelo menos dos grupamentos químicos presentes (VIEIRA, 2010).

O espectrômetro utilizado foi da marca SHIMADZU, modelo IR PRESTIGE-21. Os espectros foram registrados utilizando as amostras sólidas com o acessório ATR, marca PIKE, na faixa espectral de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . Com varredura de 32 scan e resolução 16.

### **5.2.2 Difractometria de raios X – DRX**

Os difratogramas foram obtidos num difratômetro de raios X, Marca SHIMADZU, modelo XRD-6000, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,548 \text{ \AA}$ ), com tensão de 30 kV, e corrente de 20 mA, utilizando-se as amostras sob a forma de pó. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) e com ângulos  $2\theta$  entre 5 e  $80^\circ$  ( $2^\circ\text{min}^{-1}$ ).

## **5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.3.1 Análise de Difractometria de raios X – DRX**

A Figura 22 ilustra os difratogramas de raios X referentes às amostras da matriz polimérica, do reforço de EDC e os compósitos. O difratograma do EDC é semelhante aos relatados na literatura para outros materiais lignocelulósicos que exibem principalmente uma estrutura celulósica (PEREIRA, 2013). O difratograma apresentam os picos atribuídos aos planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos, em que pode-se observar que a reflexão (002) é a mais intensa em todas as partes ao longo da fibra em  $2\theta = 22^\circ$  e dois halos em  $2\theta = 16^\circ$  e  $2\theta = 35^\circ$  referente ao plano (101) e ao plano (040), respectivamente, aos quais referem-se à parte amorfa presente nas microfibrilas (hemicelulose e lignina).

As fibras lignocelulósicas são constituídas basicamente de lignina, hemicelulose, que são moléculas amorfas e também formadas por celulose que correspondem à região cristalina das fibras. Essas macromoléculas são orientadas aleatoriamente tendo a tendência de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Desta forma, à medida que a densidade de empacotamento da celulose aumenta, regiões cristalinas são formadas (BLEDZKI; GASSAN, 1999). Em estudos com celulose observou que a reflexão no plano (002) corresponde aos planos de rede dos anéis glicosídicos, que são os mais densos na estrutura da celulose do tipo

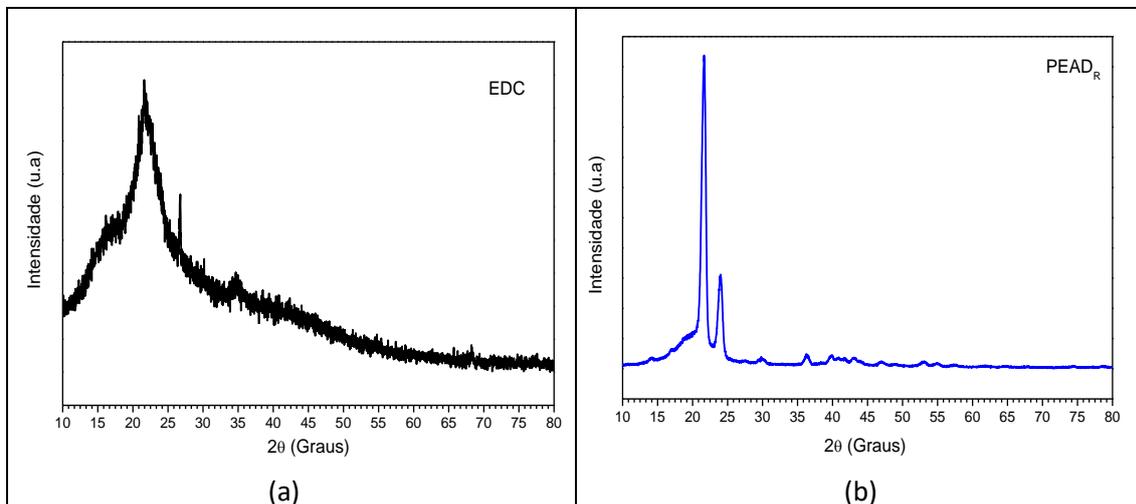
I. E a forma polimórfica da celulose que ocorre naturalmente é apenas a do tipo I (MIRANDA, 2011).

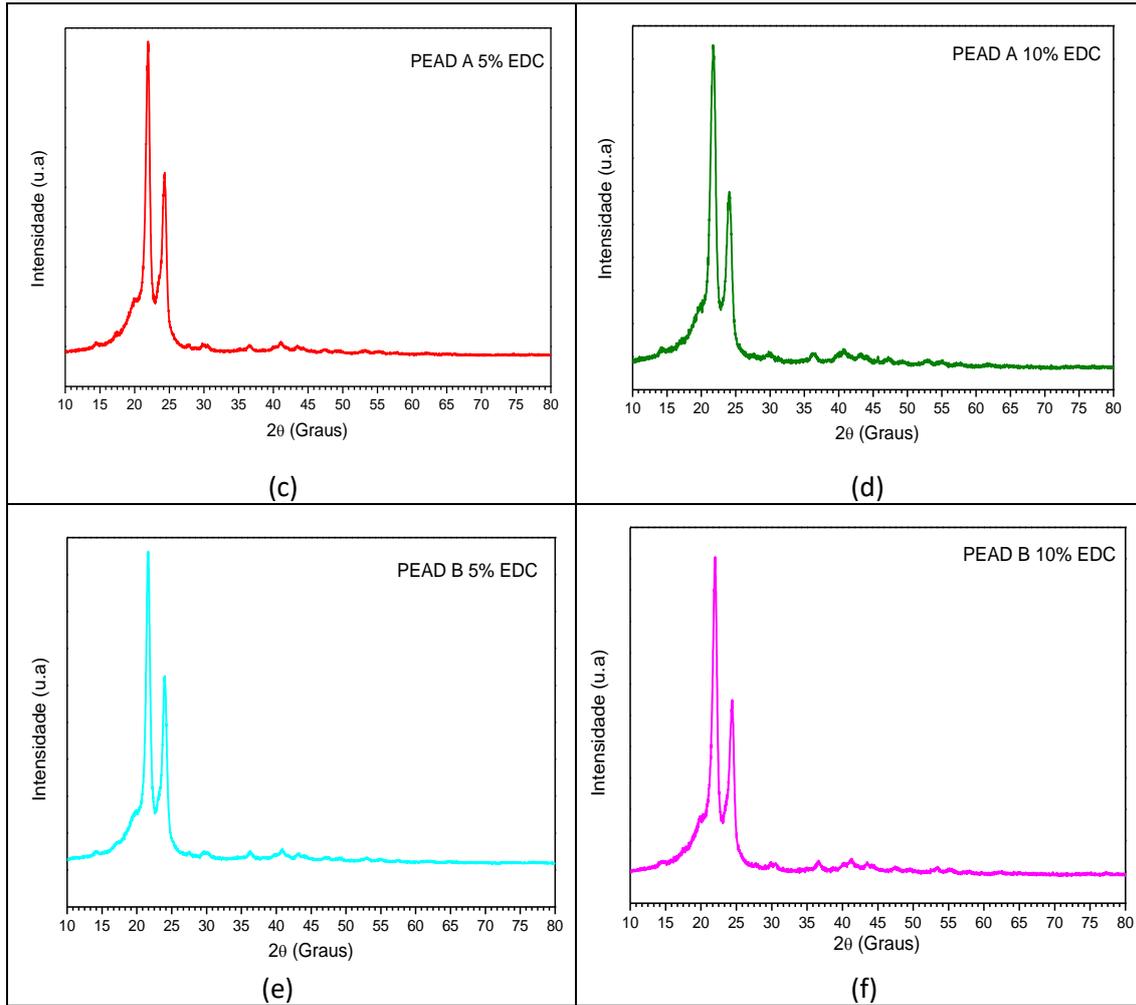
O PEAD apresenta picos de intensidades bem definidos que mostram a existência da fase cristalina. Esses picos cristalinos intensos são próximos em  $2\theta = 22^\circ$  e  $24^\circ$ , característicos aos planos (110) e (200) (GUPTA, 1994).

Na figura 14 mostra os difratogramas de raio x separados do PEAD<sub>R</sub>, EDC e os compósitos.

Ao comparar os difratogramas de raio X com o da matriz e do reforço, os compósitos, como na Figura 15, apresentaram difratogramas parecidos com o perfil do PEAD<sub>R</sub>, observando dois picos bem definidos relacionados a cristalinidade, mas com os picos deslocados, mas acentuado para a amostra PEAD B 10% EDC. Desta forma pode-se concluir uma provável interação do EDC com a fibra.

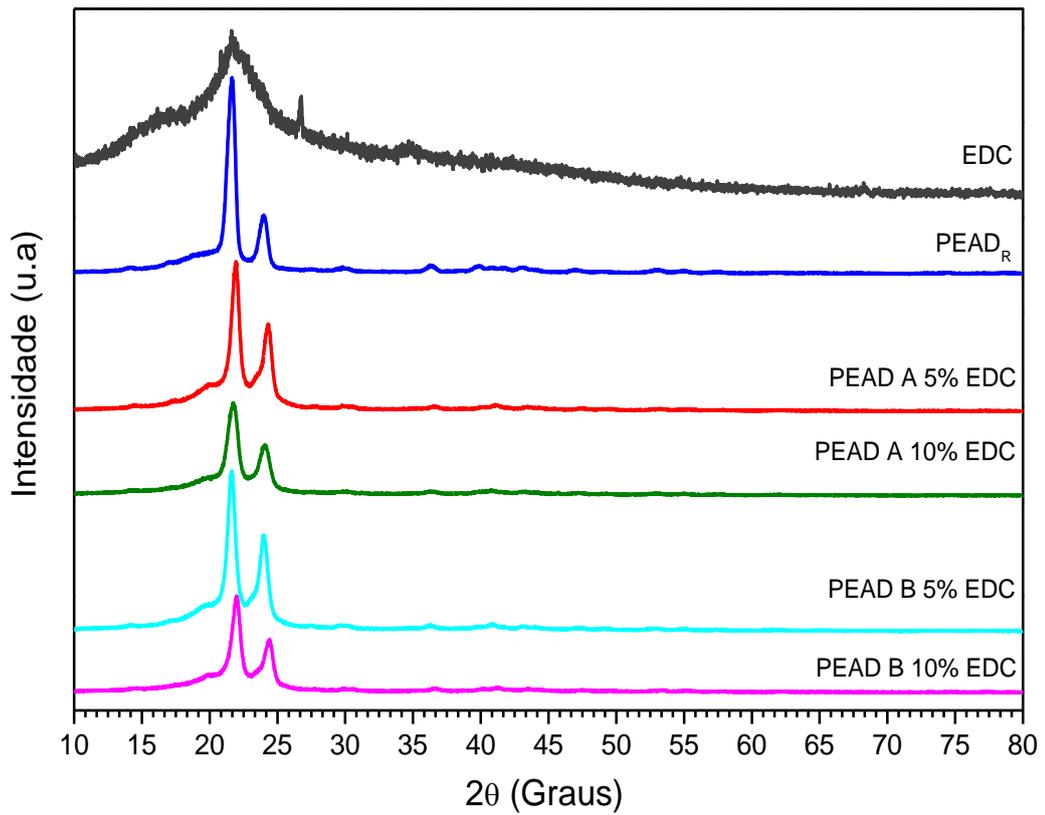
**Figura 14** - Difratogramas de raio X separados do PEAD<sub>R</sub>, EDC e das amostras dos compósitos





Fonte: o autor.

**Figura 15** -Comparação difratograma de raio X do PEAD<sub>R</sub>, EDC e das amostras dos compósitos.

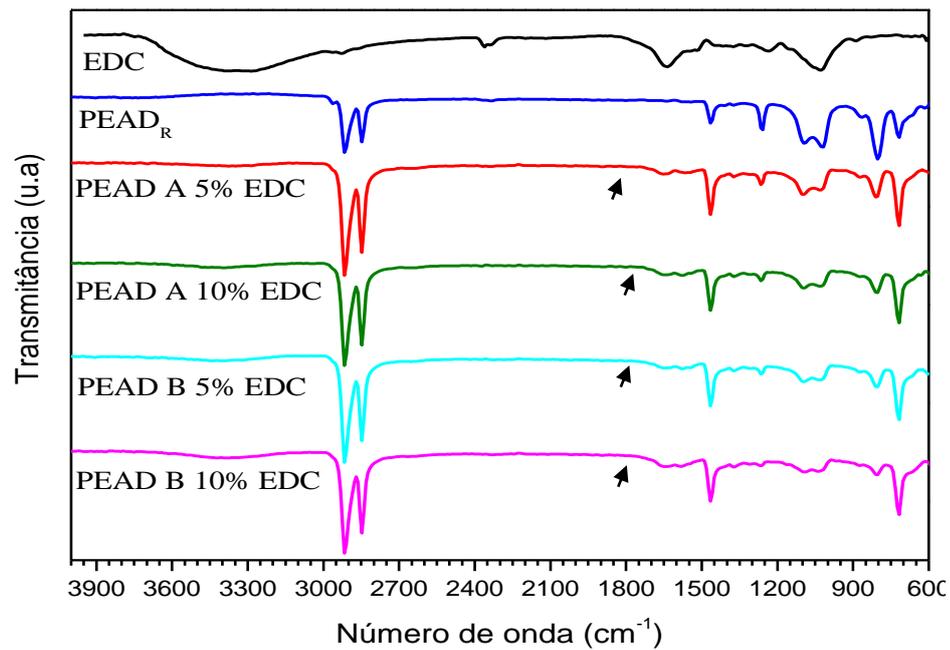


Fonte: o autor.

### 5.3.2 Análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR

As estruturas químicas das amostras foram analisadas usando FTIR através da amostra por ATR. Os espectros de FTIR do PEAD<sub>R</sub>, do EDC e dos compósitos são apresentados na Figura 16.

**Figura 16** - Espectros de FTIR do EDC, PEAD<sub>R</sub> e dos compósitos.



Fonte: o autor.

Pela análise das bandas do EDC, em seu espectro de comprimento  $3360\text{ cm}^{-1}$  apresenta grupo funcional OH, em  $1637\text{ cm}^{-1}$  apresenta grupo funcional Fibra-OH (água absorvida), em  $1235\text{ cm}^{-1}$  apresenta grupo como C-O-C, em  $1042\text{ cm}^{-1}$  apresenta grupo funcional referente a C-OH, nas bandas  $880\text{ à }600\text{ cm}^{-1}$  relaciona-se com grupo funcional de C-H (H aromático).

Um detalhe importante a ser observado no espectro é a presença da convolução dos picos de  $1606\text{ cm}^{-1}$  e  $1593\text{ cm}^{-1}$ , também presente nos espectros das fibras de coco obtidos por FARIAS (2012). Como relatado por PANDEY (1999) para a fibra de madeira, o anel aromático com número de onda em torno de  $1606\text{ cm}^{-1}$  está também relacionado à presença de carbonilas conjugadas (C=O). SUDIYANI et al. (1999) também relataram mudanças no pico de  $1600\text{ cm}^{-1}$  em função da alteração na intensidade da sua banda vizinha em  $1650\text{ cm}^{-1}$  devido à formação de estruturas com carbonilas conjugadas ao anel aromático. Além disso, outros autores indicaram a diferença de simetria entre o anel aromático da lignina  $1506\text{ cm}^{-1}$  (assimétrico) e  $1600\text{ cm}^{-1}$  (simétrico) da madeira (HEITENER et al., 2010).

Na Tabela 6 a seguir são mencionadas algumas bandas específicas de uma avaliação da fibra do coco que corrobora com os resultados analisados nos espectros de FTIR por ATR.

**Tabela 1** -Principais bandas do espectro da fibra do coco

Posição da banda na fibra de coco ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos Funcionais	Espécie química
1731	Estiramento (C=O) não conjugada	hemicelulose
1606	Vibração do anel aromático + estiramento C=O	lignina
1506	Vibração do anel aromático	lignina
1371	Deformação C-H (simétrica)	celulose e hemicelulose
1315	Deformação angular no plano ( $\text{CH}_2$ )	celulose
1161	Vibração C-O-C (assimétrica)	Celulose e hemicelulose
897	Estiramento anel glicosídico	celulose

Fonte: adaptado de Pastore (2004); Pandey (2003).

Foram obtidos espectros FTIR do EDC e quando comparados os compósitos foi evidenciado que as bandas tanto do PEAD<sub>R</sub> quanto do EDC estão presentes. Nas bandas 2921 e 2846  $\text{cm}^{-1}$  houve um aumento indicando compatibilização dos materiais. Com a inserção do EDC em suas granulometrias e proporções a banda 810  $\text{cm}^{-1}$  foi desaparecendo como apresenta espectros na Figura 16 e a banda 708  $\text{cm}^{-1}$  também presente no PEAD<sub>R</sub> houve um aumento e manteve-se constante sinalizando que foram compatibilizados.

Observou-se também nos espectros dos compósitos o incremento da banda em 1606  $\text{cm}^{-1}$  sinalizado com uma seta na Figura 16, referente aos componentes da fibra, logo estes resultados corroboram com resultados de TGA, DSC e DRX em que houve uma interação da matriz com a fibra.

Em relação ao espectro do PEAD, observam-se como principais bandas as características dos grupos (C-H), ocorrendo estiramento (C-H) simétrico e assimétrico em 2915 e 2840  $\text{cm}^{-1}$  deformação (C-H) em 1466  $\text{cm}^{-1}$  e em 720  $\text{cm}^{-1}$  característica das sequências de grupos  $\text{CH}_2$  (ARAÚJO, 2009).

## 5.4 CONCLUSÃO

De acordo com as análises dos difratogramas de raio X, o EDC apresentou difratograma característico de fibras lignocelulósicas, onde observa-se pico atribuídos a planos cristalinos. Ao comparar os difratogramas de raio X com o da matriz e do reforço, o compósito PEAD B 10% EDC apresentou picos mais acentuados e deslocados relacionados a cristalinidade para a amostra.

Observou-se também nos espectros dos compósitos, da análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, o incremento da banda em  $1606\text{ cm}^{-1}$  sinalizado com uma seta na Figura 16, referente aos componentes da fibra, logo estes resultados corroboram com resultados de TGA, DSC e DRX em que houve uma interação da matriz com a fibra.

Assim evidencia-se uma provável interação e compatibilidade do EDC na matriz polimérica, que influenciam a restrição da mobilidade das cadeias macromoléculas podendo ter reflexos nas propriedades mecânicas do compósito.

Portanto, o material em estudo é promissor para o mercado industrial, por apresentar boa compatibilidade, possibilitando a ampliação das fibras naturais e de matrizes poliméricas recicláveis. Trabalhos futuros possibilitarão a melhora de suas propriedades para possibilitar a fabricação de produtos e assim a sua participação de forma mais competitiva no mercado de commodities.

Desta forma, foi possível a obtenção de compósitos a partir de PEAD<sub>R</sub> e o EDC, produzindo materiais ecologicamente viáveis. Utilizando subprodutos desvalorizados, num processo simples e menos agressivo ao meio ambiente, sem a geração de passivo ambiental.

## **6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DESENVOLVIDOS A PARTIR DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO (PEAD<sub>R</sub>) REFORÇADOS COM ENDOCARPO DO COCO (EDC)**

### **RESUMO**

Com o avanço da tecnologia muitas fibras vegetais apresentaram destaque na formulação de novos materiais capazes de responder de forma satisfatória os requisitos exigidas pela aplicação destes novos materiais. O desenvolvimento de compósitos com reforço vegetal está sendo evidenciado como promissor na aplicação em muitos nichos industriais. A matriz polimérica utilizada foi o polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>). Compósitos com duas granulometrias 100 mesh (A) e 80 mesh (B) em porcentagens de 5 e 10 % em massa de endocarpo do coco (EDC) foram obtidos em um processo de prensagem a quente. As propriedades mecânicas foram avaliadas nos ensaios de tração e flexão. O comportamento da curva tensão-deformação sob tração da matriz polimérica e dos compósitos foi típico de um material dúctil. O ancoramento mecânico que ocorreu nos compósitos com quantidades e granulometria de EDC tenha sido suficiente para causar alterações no módulo de elasticidade, a resistência à tração e o alongamento na ruptura dos compósitos. Portanto, o material em estudo tem grande visibilidade para o mercado industrial, por apresentar boa compatibilidade com o EDC.

Palavras-chave: Compósitos, PEAD<sub>R</sub>, endocarpo do coco, ensaios mecânicos.

### **6.1 INTRODUÇÃO**

A utilização de polímeros termoplásticos tem crescido desde a criação dos novos termoplásticos resistentes a altas temperaturas, tais como as poliamidas, polisulfonas dentre outros materiais (MULINARI, 2009).

A escolha da matriz foi o PEAD porque, como já acima mencionado, tem características atrativas, tais como baixo custo, boa resistência ao impacto, facilidade de processamento e reciclagem. Além disso, esse polímero é um importante termoplástico de engenharia, largamente utilizado em aplicações industriais.

Como resultados desses fatores, compósitos termoplásticos reforçados com fibras naturais têm despertado grande interesse, além de contribuir para a despoluição ambiental (BONELLI et al., 2005; TORRES; CUBILLAS, 2005; ARAÚJO; WALDMAN; DE PAOLI, 2008).

A incorporação de fibras vegetais, que possuem alto módulo de elasticidade como reforço, em termoplásticos tem como objetivos principais melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros, tais como resistência mecânica, módulo de elasticidade, além proporcionar maior estabilidade dimensional no produto acabado (CANEVAROLLO, 2004).

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver novos compósitos e avaliar as interações da matriz polimérico e o EDC nas propriedades mecânicas.

## 6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para confecção dos corpos de provas teve suas proporções de EDC calculados com base de peso de 8 gramas, como apresenta a tabela 7. Foram confeccionados pelo processo de prensagem numa prensa hidráulica manual TE-098 tendo sua temperatura controlada por um controlador de temperatura TE-007MP. Iniciou-se a prensagem a uma compressão com o peso das placas por cinco a oito minutos a fim de estabilizar a temperatura utilizada para a prensagem que foi de 130°C. Em seguida cinco compressões de 1 TON por um minuto cada, logo após uma compressão de 8 TON por dez minutos. Com a finalizaçãodo processo de prensagem os moldes com os corpos de prova foram resfriados sendo mergulhando num recipiente com água a temperatura ambiente. E retirados os corpos de prova dentro das especificações conforme a norma.

**Tabela 7** - Composições de PEAD<sub>R</sub> e EDC dos corpos de prova.

<b>Compósito com granulometria A</b>			
5% de fibra		10% de fibra	
7,6 g de PEAD	0,4 g de EDC	7,2 g de PEAD	0,8 g de EDC
<b>Compósito com granulometria B</b>			
5% de fibra		10% de fibra	
7,6 g de PEAD	0,4 g de EDC	7,2 g de PEAD	0,8 g de EDC

Fonte: o autor.

### 6.2.1 Ensaio de Tração

Ensaio de tração consistem na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova específico até a ruptura. Este tipo de ensaio avalia o desempenho mecânico dos compósitos, fornecendo como resultado curvas de tensão versus deformação, das quais se podem extrair diversas informações a respeito da resistência mecânica do material, como modulo de elasticidade, resistência ao escoamento, deformação na ruptura, entre outros. Os materiais apresentam duas regiões características: regime elástico e plástico. Quando uma amostra solicitada por uma força sofre deformação e, após a retirada da força aplicada, recupera suas dimensões originais, esta deformação é definida como deformação elástica. O módulo de elasticidade ou módulo de Young fornece uma indicação da rigidez do material e

depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas. Quando o material entra na região plástica é caracterizado pela presença de deformações permanentes no corpo de prova. Nesta região determina-se: limite de resistência à tração, limite de ruptura e alongamento na ruptura (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000).

Foram realizados testes de tração de acordo com a norma ISO 527 em máquina de testes universal (EMIC, DL2000), com velocidade de deslocamento de  $10 \text{ mm min}^{-1}$ , célula de carga de 500 N e distância entre as garras de 80 mm, conforme a Figura 17. Os valores médios foram obtidos a partir dos resultados individuais dos ensaios.

**Figura 17** -Equipamento do ensaio de tração.



Fonte: o autor.

### 6.2.2 Ensaio de Flexão

Ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra de geometria padronizada. Mede-se o valor da carga versus o deslocamento. Existem dois tipos principais desse ensaio: o ensaio de flexão em três pontos e o ensaio de flexão em quatro pontos. Se no ensaio for utilizada uma barra apoiada com aplicação de carga no centro da distância entre os apoios, ou seja, se existirem três pontos de carga, o ensaio é chamado de ensaio em três pontos. Se o ensaio consistir em uma barra apoiada com aplicação de carga em dois pontos equidistantes dos apoios, ou seja, se existirem quatro pontos de carga, o ensaio será chamado de ensaio de flexão em quatro pontos (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2000). O ensaio realizado neste trabalho foi o ensaio de flexão em três pontos.

Os ensaios de flexão (EMIC, DL2000) foram efetuados de acordo com a norma ISO 178, com 80 mm de separação entre os suportes inferiores, velocidade de deslocamento de 10 mm min<sup>-1</sup> e célula de carga de 500 N.

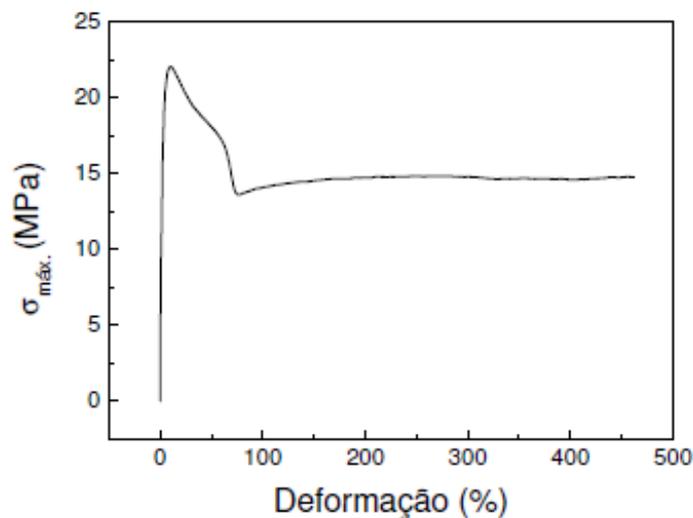
### 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se que as propriedades mecânicas são decisivas e podem definir as possibilidades de aplicação dos compósitos. Os ensaios mecânicos permitem a determinação de propriedades referentes ao comportamento de um material sujeito à ação de forças e esforços, que são expressos como função de tensões e/ou deformações. As tensões representam a resposta interna aos esforços externos que atuam sobre uma determinada área em um corpo (CALLISTER, 1997).

#### 6.3.1 Análise do ensaio de tração

Na Figura 18 tem-se o gráfico de tensão x deformação para o PEAD obtido no ensaio de tração onde se observa que o PEAD é uma matriz altamente tenaz, ou seja, é capaz de sofrer um alto grau de deformação antes de romper (ARAUJO, 2009).

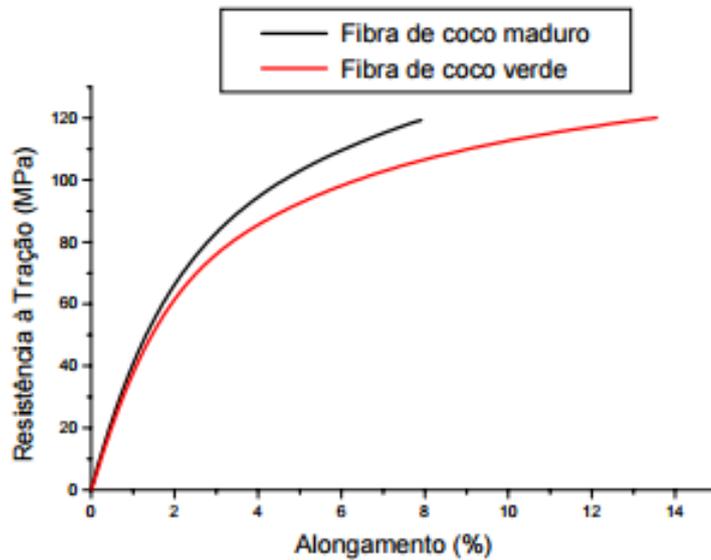
**Figura 18** - Variação da tensão com a deformação para o PEAD



Fonte: ARAUJO, 2009.

As curvas na Figura 19 mostram os perfis das análises de tração das fibras de coco maduro e verde.

**Figura 19** - Resistência à tração da fibra do coco maduro e verde.



Fonte: o autor.

As curvas de ensaio de tração de fibra de coco (Figura 19) apresentam um perfil característico de curvas de materiais poliméricos nas regiões de escoamento: tração e alongamento (CORRÊA, 2000), diferença de outras fibras lignocelulósicas. Apesar de possuir uma baixa resistência à tração, as fibras apresentam um alto alongamento quando comparados com outros tipos de fibras lignocelulósicas. Por exemplo, o sisal e a juta possuem alongamento médio de aproximadamente 1,5 % (PAIVA, 2001) e 0,7 % respectivamente.

Os compósitos foram submetidos a ensaio de tração conforme a norma ISO 527. O módulo de elasticidade, a resistência à tração e o alongamento na ruptura dos compósitos foram determinados.

Os valores do módulo de elasticidade, força máxima a tração e a deformação encontram-se na tabela 8.

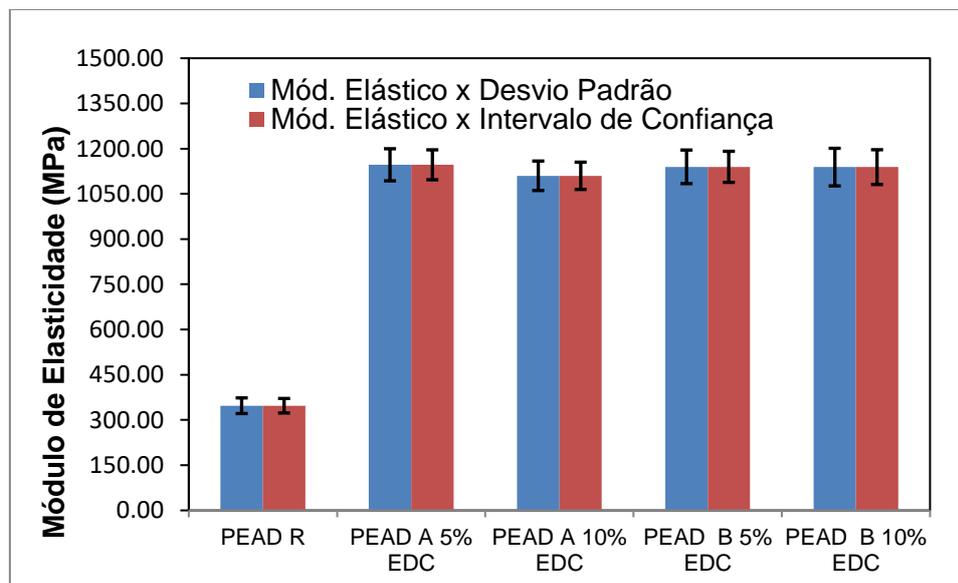
**Tabela 8** - Propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração da matriz e dos compósitos

Corpos de Prova	Módulo de Elasticidade(MPa)	Resistência à Tração na Força Máxima (MPa)	Alongamento (%)
PEAD <sub>R</sub>	347,20 ± (25,98)*	19,14 ± (1,35)*	16,23 ± (4,37)*
PEAD <sub>R</sub> A 5 % EDC	1146,52 ± (53,26)*	16,55 ± (1,55)*	7,32 ± (1,45)*
PEAD <sub>R</sub> A 10 % EDC	1110,00 ± (48,86)*	15,93 ± (0,76)*	7,14 ± (1,53)*
PEAD <sub>R</sub> B 5 % EDC	1139,70 ± (55,71)*	18,21 ± (0,61)*	7,88 ± (1,08)*
PEAD <sub>R</sub> B 10 % EDC	1138,80 ± (62,34)*	16,18 ± (0,55)*	6,78 ± (0,95)*

\*Valor do desvio padrão ( $\sigma$ ) da medida.

Fonte: o autor.

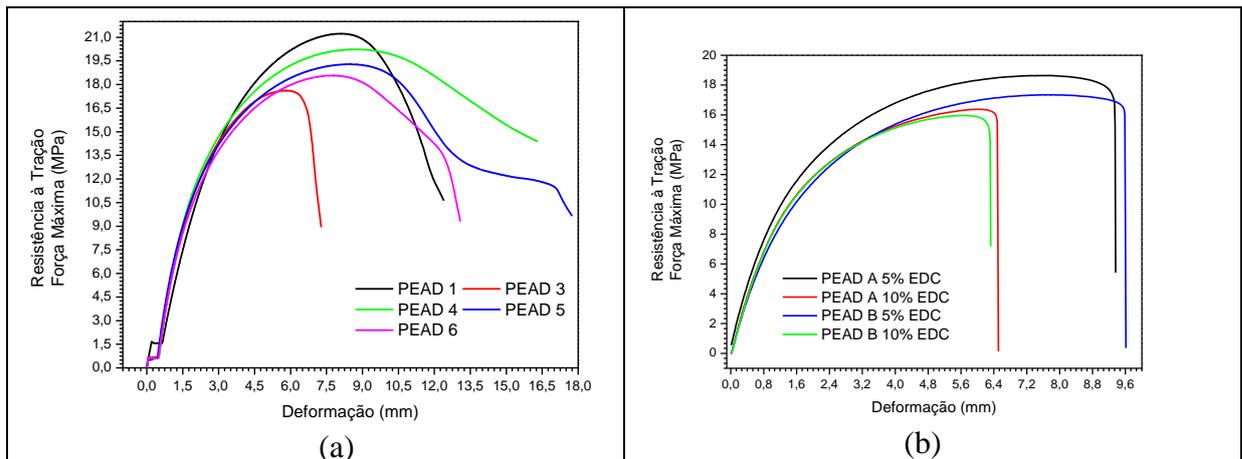
A incorporação de partículas rígidas numa matriz ductil geralmente aumenta o módulo de elasticidade (Fu et al., 2008). A adição de EDC a matriz PEAD<sub>R</sub> causou um aumento considerável nessa propriedade, como apresentado na Tabela 8. O módulo de elasticidade do composto PEAD A 5 % EDC aumentou em 330,20 % em relação ao PEAD<sub>R</sub> e os compostos PEAD A 10 % EDC, PEAD B 5 % EDC, PEAD B 10 % EDC tiveram aumentos 319,70 %, 328,25 %, 328,00 %, respectivamente (Figura 20), que podem ser atribuídos a dificuldade da mobilidade das cadeias do polímero com a presença da fibra, proporcionando um aumento no módulo de elasticidade de acordo com alguns resultados da literatura (D'ALMEIDA et al., 2006; MIRANDA, 2011). A adição de cargas com rigidez muito maior do que a matriz resulta em aumento na sua rigidez (Fu et al., 2008). Portanto, a maior rigidez do reforço de EDC pode ter colaborado com o aumento do módulo da matriz de PEAD<sub>R</sub>.

**Figura 20** - Comparação do módulo de elasticidade do PEAD<sub>R</sub> e dos compósitos.

Fonte: o autor.

As propriedades mecânicas de compósitos de termoplásticos reforçados com fibras vegetais reportados em inúmeros estudos encontrados na literatura são superiores às propriedades mecânicas dos polímeros puros (FABIYI; MCDONALD; WOLCOTT, 2008; LUTZ, 2001). A Figura 21 mostra comportamento das curvas de resistência à tração na força máxima do PEAD<sub>R</sub> dos compósitos.

**Figura 21** - Comportamento das curvas de resistência à tração na força máxima do PEAD<sub>R</sub> (a) e dos compósitos (b).



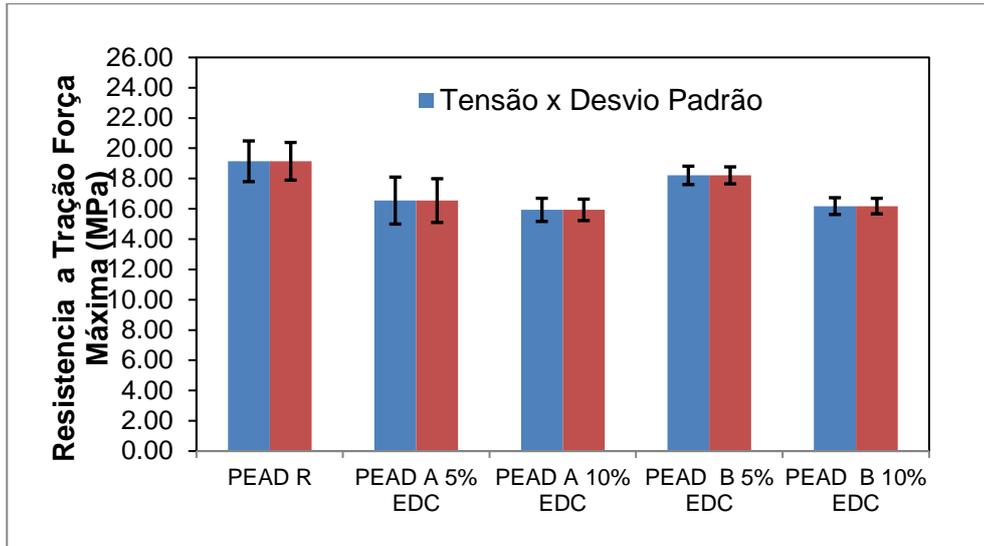
Fonte: o autor.

As figuras 22 e 23 mostram os gráficos de tensão a resistência na força máxima e de deformação de ruptura do PEAD<sub>R</sub> e dos compósitos. Pode-se observar na figura 29 que a resistência a tração na força máxima diminuiu com a adição de EDC em torno de 16,77 % para o compósito PEAD A 10 % EDC. A deformação na ruptura, apresentada na figura 30, foi diferenciada entre os compósitos e a matriz, e o compósito PEAD B 10 % EDC foi o que apresentou menor deformação, com valor de 6,78 %. Os valores de resistência a tração na força máxima e deformação estão na tabela 8. Fibras com maior rigidez que a matriz pode aumentar o módulo de elasticidade, mas geralmente diminuem o alongamento. A diminuição no alongamento em relação à resina sem reforço sugere bom nível de acoplamento interfacial entre a matriz e a fibra. (MIRANDA, 2011; SANCHEZ et al., 2010).

Observou-se que os compósitos com 5% de fibra apresentaram os melhores resultados mecânicos, logo, pode-se concluir que o aumento do teor da fibra proporcionou surgimento de vazios prejudicando no desempenho mecânico dos materiais.

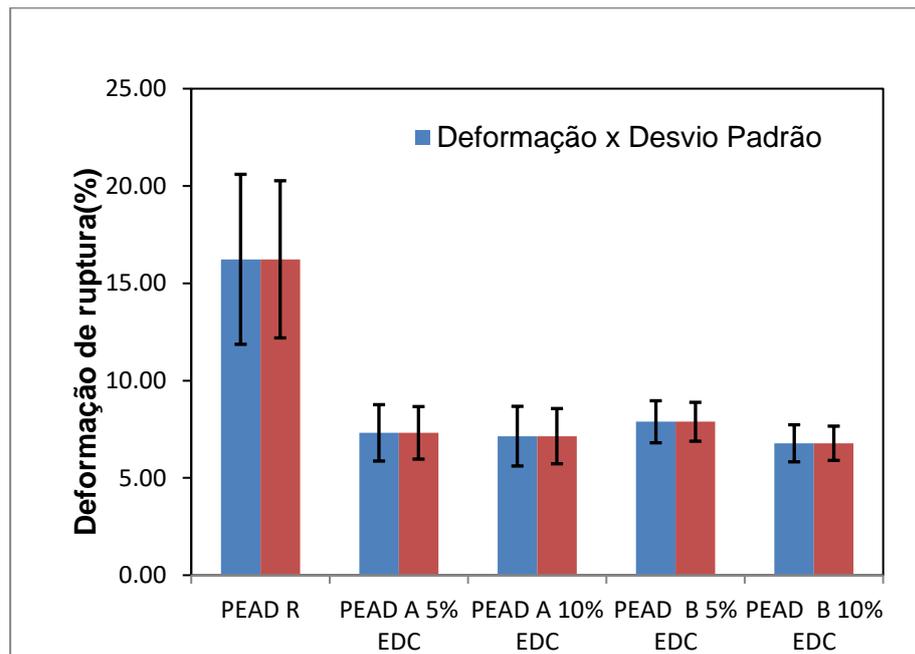
A incorporação de cargas reforçantes em um compósito possui a vantagem de aumentar a resistência à tração e flexão assim como o módulo de elasticidade em comparação à matriz pura, sendo que a matriz transfere para o reforço a tensão aplicada de forma homogênea e este é capaz de suportar a tensão aplicada devido à sua alta rigidez.

**Figura 22** - Resistência à tração na força máxima do PEAD<sub>R</sub> e os compósitos.



Fonte: o autor.

**Figura 23** - Deformação do PEAD<sub>R</sub> e os compósitos.



Fonte: o autor.

Conforme a literatura, a variação da resistência à tração e o módulo de elasticidade estão relacionados diretamente com a variação do índice de cristalinidade ( $I_c$ ), ou seja, quanto mais celulose presente nas fibras mais cristalina a fibra é, deixando-a mais resistente (MARTINet al, 2009).

### 6.3.2 Análise do ensaio de Flexão

O PEAD<sub>R</sub> e os compósitos obtidos foram submetidos ao ensaio de flexão segundo a norma ASTM D 790. Os valores do módulo de elasticidade sob flexão, resistência à flexão, foram obtidos a 5 % de deformação segundo a norma utilizada e são exibidos na Tabela 9.

**Tabela 9** - Valores do Módulo de elasticidade, resistência e deformação máxima sob flexão do PEAD<sub>R</sub> e dos compósitos.

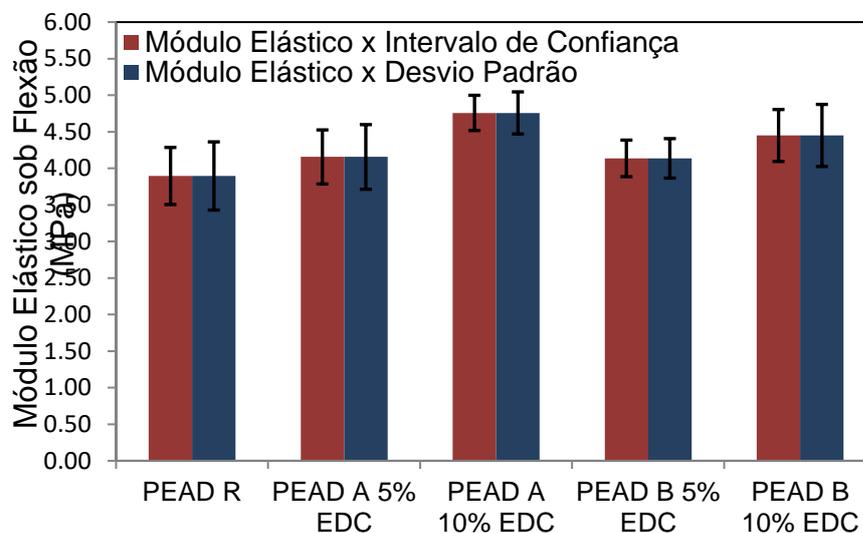
Amostra	Módulo de Elasticidade sob Flexão E (MPa)	Resistência a Flexão $\sigma$ (MPa)	Deformação Máxima sob Flexão $\epsilon$ (mm)
PEAD <sub>R</sub>	3,90 ± (0,47)*	0,56 ± (0,06)*	25,32 ± (1,93)*
PEAD <sub>R</sub> A 5 % EDC	4,16 ± (0,44)*	0,57 ± (0,07)*	22,49 ± (1,35)*
PEAD <sub>R</sub> A 10 % EDC	4,76 ± (0,29)*	0,63 ± (0,05)*	24,36 ± (2,20)*
PEAD <sub>R</sub> B 5 % EDC	4,14 ± (0,27)*	0,58 ± (0,04)*	23,80 ± (1,98)*
PEAD <sub>R</sub> B 10 % EDC	4,45 ± (0,42)*	0,60 ± (0,06)*	25,52 ± (3,65)*

\*Valor do desvio padrão ( $\sigma$ ) da medida.

Fonte: o autor.

Na Tabela 9, observa-se que o módulo de elasticidade sob flexão dos compósitos obtiveram um aumento, e o compósito PEAD A 10 % EDC teve o maior aumento de 22,05 % em relação ao PEAD<sub>R</sub>. Enquanto o compósito PEAD B 5 % EDC apresentou o menor valor entre os compósitos, como apresentado na Figura 24. Segundo Sanchez e colaboradores, o aumento do módulo de elasticidade em flexão é um resultado importante, pois é um tipo de solicitação mecânica característico para chapas de materiais laminados (SANCHEZ et al, 2010).

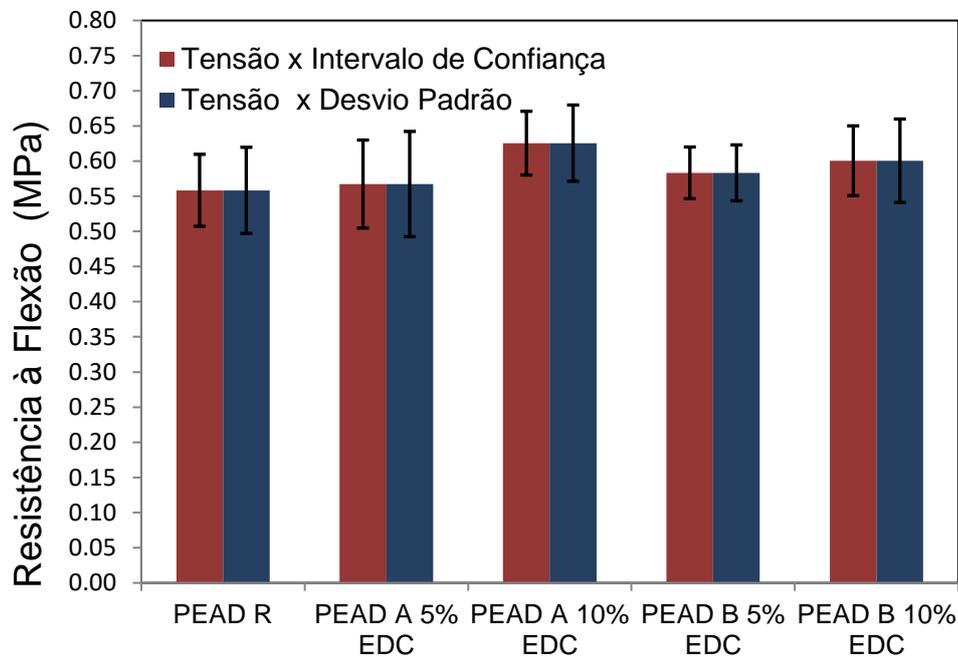
**Figura 24** - Valores do módulo de elasticidade sob flexão do PEAD<sub>R</sub> e dos compósitos.



Fonte: o autor.

A Figura 25 e a Tabela 9 apresentam os resultados de resistência à flexão do PEAD<sub>R</sub> e de seus compósitos. Pode-se observar que a inserção do EDC aumentou essa propriedade de todos os compósitos, e teve aumento em torno de 12,5 % para o compósito PEAD A 10 % EDC. No entanto, o compósito PEAD A 5 % EDC apresentou o menor aumento em relação ao PEAD<sub>R</sub>. Provavelmente, o ancoramento mecânico que ocorreu nos compósitos com quantidades e granulometria de EDC tenha sido suficiente para causar o pequeno aumento na resistência de tensão sob flexão nos compósitos.

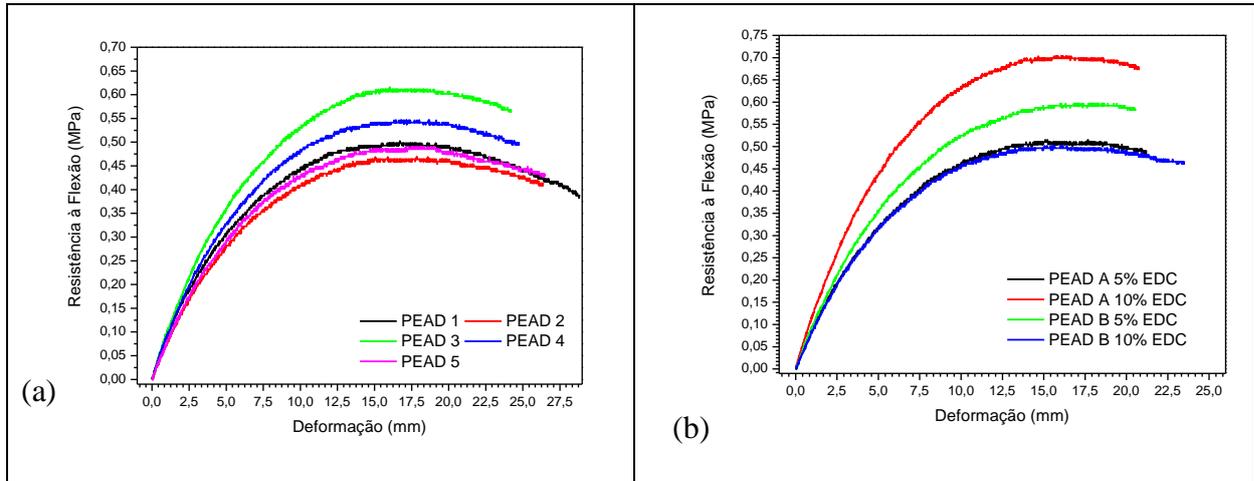
**Figura 25** - Valores da resistência à flexão do PEAD<sub>R</sub> e dos compósitos.



Fonte: o autor.

Ao adicionar o EDC a resistência à flexão dos compósitos foi influenciada, dando um acréscimo PEAD<sub>R</sub>, visto que o EDC estava presente em maior quantidade nesses compósitos. A seguir na Figura 26 apresenta o gráfico de resistência à flexão versus a deformação máxima sob flexão do PEAD<sub>R</sub> e dos compósitos mostrando o comportamento das curvas da matriz e dos compósitos.

**Figura 26** -Comportamento das curvas de resistência versus deformação sob flexão do PEAD<sub>R</sub> (a) e dos compósitos (b)



Fonte: o autor.

É notório que os compósitos se comportam de maneira similar as curvas de sua fase contínua, porém a inserção do EDC conferiu bons resultado em seus ensaios mecânicos.

#### 6.4 CONCLUSÃO

O desempenho mecânico dos compósitos avaliados variou em função da granulometria do EDC empregado como reforço. Sob as condições de carregamento e fixação dos corpos de prova empregadas neste trabalho, o compósito reforçado por EDC apresentou o melhor desempenho em termos de energia e de força máxima.

A curva tensão-deformação sob tração da matriz PEAD<sub>R</sub> foi típico de uma matéria dúctil; em que a deformação inicial é elástica, a qual é seguida por escoamento e por uma região de deformação. Os valores do módulo de elasticidade foram influenciados com teor do EDC, sendo o resultado da amostra PEAD A 5 % EDC o mais satisfatório, considerando valores médios. Estando isto, provavelmente, associado com a compatibilidade do EDC na matriz, que influenciam a restrição da mobilidade das cadeias macromoléculas promovendo aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos.

A produção de materiais com combinação química e estrutural estabelece uma nova classe de produtos de engenharia. Com o avanço da tecnologia as propriedades exigidas aos materiais convencionais sofrem alterações em detrimento ao aparecimento de materiais capazes de responder aos requisitos pretendidos.

Desta forma, pode-se realizar uma provisão de utilização deste material, elaborado com PEAD<sub>R</sub> e o EDC, a depender de sua aplicabilidade no mercado industrial e além de ser alvo

de muitas pesquisas a serem realizadas para se tornar mais competitivo no mercado de *commodities*.

## 7 CONCLUSÃO GERAL

No presente trabalho observou-se que a inserção do endocarpo do coco (EDC) ao polietileno de alta densidade reciclado (PEAD<sub>R</sub>) conferiu a matriz uma maior estabilidade térmica. Analisando as respostas termogravimétricas e suas derivadas, o EDC conferiu a matriz polimérica um aumento significativo na temperatura de degradação dos compósitos, sendo evidenciado pelos eventos nas curvas. As interpretações das curvas de DSC apresentam um indicativo de que houve um envelopamento da fibra pela matriz, ou seja, a matriz polimérica foi capaz de proteger o EDC.

O desempenho mecânico dos compósitos avaliados variou em função da granulometria do EDC empregado como reforço. Sob as condições de carregamento e fixação dos corpos de prova empregadas neste trabalho, o compósito reforçado por EDC apresentou o melhor desempenho em termos de energia e de força máxima.

A curva tensão-deformação sob tração da matriz PEAD<sub>R</sub> foi típico de uma matéria dúctil; em que a deformação inicial é elástica, a qual é seguida por escoamento e por uma região de deformação. Os valores do módulo de elasticidade foram influenciados com teor do EDC, sendo o resultado da amostra PEAD A 5 % EDC o mais satisfatório, considerando valores médios. Estando isto, provavelmente, associado com a compatibilidade do EDC na matriz, que influenciam a restrição da mobilidade das cadeias macromoléculas promovendo aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos.

O endocarpo de coco também é viável para utilização como reforço em matriz polimérica devido ao bom desempenho mecânico, térmico e estrutural conferido ao compósito.

Obteve-se compósitos com comportamentos dúcteis que podem ser aplicados na construção civil, em desenvolvimentos de produtos de decoração e na indústria aeroespacial e automobilísticas devido as propriedades apresentadas.

Portanto, o material em estudo é promissor para o mercado industrial, por apresentar boa compatibilidade, possibilitando a ampliação das fibras naturais e de matrizes poliméricas recicláveis. Trabalhos futuros possibilitarão a melhora de suas propriedades para possibilitar a fabricação de produtos e assim a sua participação de forma mais competitiva no mercado de commodities.

Desta forma, foi possível a obtenção de compósitos a partir de PEAD<sub>R</sub> e o EDC, produzindo materiais ecologicamente viáveis. Utilizando subprodutos desvalorizados, num processo simples e menos agressivo ao meio ambiente, sem a geração de passivo ambiental.

## REFERÊNCIAS

- AGARWAL, R.; SAXENA, N. S.; SHARMA, K. B.; THOMAS, S.; SREEKALA, M. S. – Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites. **Materials Science & Engineering**, v. 82, p. 77, 2000.
- AKERS, S. A. S.; STUDINKA, J. B. Ageing behaviour of cellulose fibre cement composites in natural weathering and accelerated tests. **Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. 2, p. 93-97. 1989.
- ARAUJO, J.R.; WALDMAN, W.R.; DEPAOLI, M. A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 10, p. 1770-1775, 2008. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.021
- ARAUJO, J. R. de. **Compositos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção**. 2009. 145 f. Dissertação (Mestrado) -Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2009.
- BEG, M.D.H., PICKERING, K. L. Accelerated weathering of unbleached and bleached kraft wood fibre reinforced polypropylene composites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, n. 10, p. 1939-1946, 2008. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.012
- BERTOTI, A. R.; LUPORINI, S.; ESPERIDIÃO, M. C. A. Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.20-24, 2009.
- BHATNAGAR, A.; SAIN, M. Processing of Cellulose Nanofiber- Reinforced Composites. **Journal of reinforced plastics and composites**, v.24, p.1259-1268, 2005.
- BIANCHI, O., CASTEL, C. D., DE OLIVEIRA, R. V. B. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria-TGA. **Polímeros**, v. 20, p. 395-400. 2010.
- BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. **Polymer Science**. Oxford, v. 24, 1999. 221 p.
- BNDES - BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO. **Polímeros**. 2008. Disponível em: <[http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/g4\\_05.pdf](http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/g4_05.pdf)> Acesso em: 23 mai. 2014
- BODIG J.; JAYNE, B. A. **Mechanics of wood and wood composites**. Krieger Malabar, 1993.
- BONELLI, C. M. C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B. Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.15, p.256-260, 2005.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. USA: John Wiley & Sons, 1997.

CANDIAN, L. M.; DIAS, A. A. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais. **Cadernos de engenharia de estruturas**, São Carlos. v.11. n.51, p. 1-16. 2009

CANEVAROLLO JR. S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2004.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2007.

CARDOSO, K. A.; SANTOS, M. F.; FENILI, C. **Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade a partir de fibras de coco, bananeira e casca de pinhão**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul, Criciúma, 2008.

CHIA, S. R. **Basic techniques and experiments in infrared an FTIR Spectroscopy**, 1984.

CHOUDHURY, A. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. **Materials Science and Engineering**, v.91, p.492– 500, 2008.

CORRÊA, C. A. **Caracterização mecânica: tração e impacto**. São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros – ABPol, 2000.

COUTINHO F.M.B, MELLO I.L. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 13, n. 01, 2013

COUTTS. R.S.P. High yeld woods pulps as reinforcement for cement products. **Appita**. v. 35, n. 05, p. 395-400, 1986.

DAGHER, H.J. Hight-performance Wood Composites for Construction. **VII Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira**. Escola de Engenharia de São Carlos/USP, São Carlos. 2000.

D'ALMEIDA, J. R. M. et al. Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers. **Composites Part a-Applied Science and Manufacturing**, v. 37, n. 9, p. 1473-1479, 2006.

DAVIS, H. E.; TROXELL, G. E.; HAUCK, G. F. W. **The testing of engineering materials**. 4. ed. USA: McGraw-Hill, 1982. 371 p.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 112 p.

Dong, X.M., Revol, J.F. and Gray, D.G. Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulose. **Cellulose**, n. 5, p. 19-32. 1998. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1009260511939>

ESMERALDO, M. A. **Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2006.

FABIYI J.S, MCDONALD A.G, WOLCOTT M.P, Griffiths P.R. Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes. **Polymer Degradation Stability**, v. 93, p. 2105-2114, 2008.

FARIAS, J. G. G. de. **Modificação superficial de fibras de coco por tratamento a plasma para utilização como fase de reforço em amido termoplástico**. 2012. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.

FERREIRA, J. A.; COSTA J. D.; REIS P. N. B. **Static and fatigue behaviour of glassfibre-reinforced polypropilene composites**. Portugal: Elsevier Science, 1999.

FLORENTINO, W.M.; BRANDÃO, A.; MILÉO, P.C.; GOULART, S.A.S.; MULINARI, D.R. Biocompósitos de Poliuretano reforçados com Fibras de Coco Verde. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, v. 7, n. 17, 2011.

FU, S. Y., et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate polymer composites. **Composites part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933-961, 2008.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos, 2000.

GEETHAMMA, V. G., MATHEW, K. T., LAKSHMINARAYANAN, R., THOMAS S. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. **Polymer Great Britain**, v. 39, n. 6-7, p. 1483-1491, 1998.

GOMES, A.; MATSUO, T.; GODA, K.; OHGI, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites. **Composites: Part A**, v.38, p.1811-1820, 2007.

GUERREIRO, A.R. Resinas e fibras alternativas aumentam o leque de opções de matérias primas. **Plástico Industrial**, v. 2, n.23, p.80-95, 2000.

GUPTA, D. K. Polyethylene: structure, morphology, molecular motion and dielectric behavior. **IEE Electrical Insulation Magazine**, v.10, n. 3, 1994.

HABIBI, Y.; EL-ZAWAWY, W. K.; IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A. Processing and characterization of reinforcement polyethylene composites made with Lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. **Composites Science and Technology**, v.68, p.1877-1885, 2008.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis: principles, applications and problems**. London: Chapman and Hall, v. 235, 1995. 214 p.

HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2005.

HEITENER, C., DIMMEL, D. R., SCHMIDT., A. J. **Lignin and lignans advances in chemistry**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, p. 104-129. 2010.

HEJAZI, S. M.; SHEIKHZADEH, M., ABTAHI, S. M., ZADHOUSH, A. A simple review of soil reinforcement by using natural and synthetic fibers. **Construction and Building Materials**, v. 30, p. 100-116, 2012.

HEMMINGER, W.; SARGES, S. M. Calibration as an aspect of quality assurance in differential scanning calorimetry (DSC) measurements. **Thermochemica Acta**, v. 245, p.181-187, 1994.

JAYARAMAN, K.; Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Composite Science Technology**, v. 63, p. 367-374. 2003.  
[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00217-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00217-8)

JOHN, M. J.; ANANDJIWAL, R. D. Chemical modification of flax reinforced polypropylene composites. **Composites: Part A**, v.40, p.442-448, 2009.

JOHN, M. J.; THOMAS, S.; Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**. v. 71, p. 343, 2008.

JONES R. **Guide to short fiber reinforced plastics**. Cincinnati, Ohio: Hanser/Gardner Publications, 1998.

JOSEPH, P. V.; JOSEPH, K.; THOMAS, S.; PILLAI, C. K. S.; PRASAD, V. S.; GROENINCX, G.; SARKISSOVA, M. The Thermal and Crystallization Studies of Short Sisal Fiber Reinforced Polypropylene Composites. **Composites: Part A**, v.34, p.253-266, 2003.

KUMAR AP, SINGH RP, SARWADE BD. Degradability of composites, prepared from ethylene-propylene copolymer and jute fiber under accelerated aging and biotic environments. **Materials Chemistry Physics**. v. 92, p.458-469, 2005.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. **Composites: Part A**, v.39, p.570-579, 2008.

LUTZ, J.T. **Polymer modifiers and additives**. New York: Marcel Dekker, 2001.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blucher, 1991.

MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARTIN, A. R.; MARTINS, M. A. MATTOSO, L. H. C.; SILVA, O. R. R. F.; **Polímeros**, v.19, p.40.2009.

- MIRANDA, C. S. DE. **Síntese e caracterização de poliésteres e compósitos reforçados com fibra de piaçava**. 2011. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, 2011.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H.; Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy Fuels**, v. 20, p. 848, 2006.
- MORASSI, O.J. Fibras naturais, aspectos gerais e aplicação na indústria automobilística. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. **Anais...**, 1994.
- MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar**. 2009. 111f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.293-299, 2009.
- NAVARRO, C. I. T. **Caracterização microestrutural das fibras naturais *Etilingera elatior*, *Costus* e *Helicônia bihai***. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- PAIVA, J. M. F. **Compositos de matrizes termorrígidas fenólicas e lignofenólicas reforçadas com fibras vegetais**. 2001. 266 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- PANDEY, K. K. A. Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 1969-1975. 1999.
- PANDEY, K. K., PITTMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 52, p. 151-160. 2003.
- PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. **Composites: Part A**, v.38, p.1445-1454, 2007.
- PASSOS, P. R. A. **Destinação Sustentável de Cascas de Coco Verde: Obtenção de Telhas e Chapas de Partículas**. Rio de Janeiro, 2005. 166 f. Tese (Doutorado em ciências em planejamento estratégico) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- PEREIRA, A. L S. **Nanocompósitos baseados em PVOH e nanocristais de celulose obtidos de pseudocaule de bananeira**. 2013. 74f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE. 2013.
- RAMÍREZ, M. G. U. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2011

- SANCHEZ, E. M. S., CAVANI, C. S., LEAL, C. V., SANCHEZ, C. G. Compósito de Resina de Poliéster Insaturado com Bagaço de Cana-de-Açúcar: Influência do Tratamento das Fibras nas Propriedades. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 194-200, 2010.
- SANTOS, A. M. dos. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Paraná. Curitiba, 2006.
- SENHORAS, E. M. **Estratégias de uma Agenda para a Cadeia Agroindustrial do Coco: Transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes**. 2003. 38 f., Monografia (Graduação) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- SGRICCIA N, HAWLEY M.C. Thermal, morphological and electrical characterization of microwave processed natural fiber composites. **Composites Science Technology**. v. 67, p. 1986-1991, 2007.
- SILVA, R.; CARVALHO, G. M.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Miscibility influence in the thermal stability and kinetic parameters of poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene terephthalate) sulphonated blends. **e-Polymers**, v. 134, n. 1, 2007.
- SUDIYANI, Y. et al. H. Chemical Characteristics of Surfaces of Hardwood and Softwood Deteriorated by Weathering. **Journal of Wood Science**, v. 45, p. 348-353. 1999.
- TOMCZAK, F. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. 2010. 150f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- TORRES, F. G.; CUBILLAS, M. L. Study of the Interfacial Properties of Natural Fiber Reinforced Polyethylene. **Polymer Testing**, v. 24, p. 694-698, 2005.
- TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites: Part A**, v. 36, p. 1110-1118, 2005.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel Energy**. v. 86, p. 1781-1788, 2007.
- ZAMPALONI, M. et al. Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites: A discussion on manufacturing problems and solutions. **Composites: Part A. Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 6, p. 1569-1580, 2007.
- ZHENG, Y.; CAO, D.; WANG, D.; CHEN, J. Study on the interface modification of bagasse fibre and the mechanical properties of its composite with PVC. **Composites: Part A**, v. 38, p. 20-25, 2007.