

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

EMERSON FERREIRA DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM
BIOMASSA DE CASCA E TORTA DE PINHÃO MANSO**

VOLTA REDONDA

2016

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM
BIOMASSA DE CASCA E TORTA DE PINHÃO MANSO**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato, na área de concentração de Processamentos e Caracterização de Materiais Poliméricos, linha de pesquisa de Materiais Poliméricos.

Aluno:

Emerson Ferreira da Silva

Orientador:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

VOLTA REDONDA

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

S586p Silva, Emerson Ferreira da.
Processamento e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com biomassa de casca e torta de pinhão manso. / Emerson Ferreira da Silva - Volta Redonda: UniFOA, 2016.

64 p. : II

Orientador(a): Bruno Chaboli Gambarato

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2016

1. Materiais - dissertação. 2. Cristalinidade. 3. PEAD. 4. Pinhão manso. I. Gambarato, Bruno Chaboli. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Emerson Ferreira da Silva

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM BIOMASSA DE
CASCA E TORTA DE PINHÃO MANSO**

Orientador:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

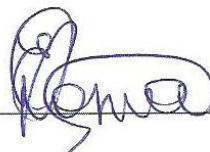
Banca Examinadora



Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato



Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro



Profa. Dra. Érica Leonor Romão

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Benício e Marlene, por me ensinarem o caminho da persistência da perseverança e da honestidade.

À minha esposa, Janaína, pela motivação nos momentos de dificuldade e aos meus filhos Beatriz e Everson pela compreensão nas horas de estudo.

Ao meu orientador, Bruno Chaboli Gambarato, pela dedicação e a confiança em mim creditada.

Aos técnicos de laboratório do UniFOA, Luciano Monteiro Rodrigues e Dirceu Hartung Camargo Coutinho, por viabilizarem este trabalho e pela paciência.

Ao professor Dr. Roberto de Oliveira Magnago pelo apoio e pelas aulas motivantes e alegres na fase inicial deste trabalho.

Aos colegas de turma Fernanda Rodrigues Silva, Gilson Carlos Rodrigues Paulino e Luciano Portilho pelas horas de descontração nos intervalos das aulas.

SILVA, E. F., PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM BIOMASSA DE CASCA E TORTA DE PINHÃO MANSO 2016. 57f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha – Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

RESUMO

A utilização de compósitos de biomassa com matriz polimérica de base petrolífera tem sido cada vez mais utilizada devido o crescente aumento da preocupação com o meio ambiente. Muito em virtude da necessidade da economia de energia, baixo custo, melhor biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas. Neste contexto, a utilização de biomassa de resíduos industriais aparece como uma alternativa ao alto custo ambiental dos derivados do petróleo. Neste trabalho foram utilizadas a torta e a casca do pinhão manso que são subprodutos da indústria de biodiesel. Foram elaborados compósitos destas duas biomassas com o polietileno de alta densidade (PEAD) em duas porcentagens 10 e 15%. As biomassas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os compósitos foram submetidos a ensaios de tração, flexão e impacto e suas propriedades mecânicas foram avaliadas. Os resultados demonstram uma maior cristalinidade das biomassas utilizadas quando comparadas a outras biomassas e um aumento de até 21% no módulo de elasticidade dos compósitos quando comparado ao PEAD puro. Os módulos de elasticidade em flexão apresentaram aumento com adição das biomassas e o aumento na porcentagem de fibras na matriz polimérica promoveu uma diminuição nos valores de energia absorvida no impacto em função do aumento na heterogeneidade do material.

PALAVRAS-CHAVE: cristalinidade, PEAD, pinhão manso, propriedades mecânicas.

SILVA, E. F., **PROCESSING AND CHARACTERIZATION COMPOSITE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE REINFORCED WITH BIOMASS AND PEEL PIE JATROPHA** 57f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha – Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda.

ABSTRACT

The use of composites of biomass with polymeric matrix of oil base has been increasingly used due to the increasing concern for the environment. Much due to the energy saving needs, low cost, best biodegradability and good mechanical properties. In this context, the use of industrial waste biomass is an alternative to the high environmental cost of petroleum products. In this study were applied the pie and the shell of Jatropha that are by-products of the biodiesel industry. Composites were prepared from these two biomasses with high-density polyethylene (HDPE) in two percentages 10 and 15%. The biomass characterized by the techniques of X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The composites subjected to tensile, bending and impact and their mechanical were evaluated properties. The results demonstrate a greater crystallinity of biomass used when compared to other biomasses and an increase of up to 21% in the elasticity modulus of composites when compared to the pure HDPE. The modules of elasticity in flexion showed increased with addition of biomass and the increase in the percentage of fibers in the polymeric matrix promoted a reduction in the values of energy absorbed in the impact in function of the increase in heterogeneity of the material.

KEYWORDS: crystallinity, Jatropha, HDPE, mechanical properties.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. OS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	15
2.2. POLIETILENO (PE)	16
2.3. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)	18
2.4. FIBRAS NATURAIS	18
2.5. FIBRAS CELULÓSICAS	19
2.6. O PINHÃO MANSO (<i>JATROPHA CURCAS L.</i>)	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1. MATERIAIS	24
3.1.1. PEAD	24
3.1.2. SEMENTES PINHÃO MANSO	24
3.1.3. HEXANO	24
3.2. PREPARAÇÃO DA BIOMASSA	25
3.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	26
3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	28
3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	29
3.6. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	30
3.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	31
3.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	31
3.9. ENSAIOS MECÂNICOS	32
3.9.1. TRAÇÃO	32
3.9.2. FLEXÃO	32
3.9.3. IMPACTO	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1. ANÁLISE DA BIOMASSA POR DRX	34
4.2. ENSAIO DE TRAÇÃO	35
4.3. ENSAIO DE FLEXÃO	37
4.4. ENSAIO DE IMPACTO	38
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	39

4.6.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	41
4.7.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	43
4.8.	CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	46
5.	CONCLUSÕES	50
6.	REFERÊNCIAS	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos diversos tipos de polietileno normatizados segundo a ASTM 4976.....	17
Tabela 2: Propriedades de algumas fibras naturais utilizadas em compósitos	19
Tabela 3: Composição química da torta obtida por diferentes métodos de extração	23
Tabela 4: Propriedades da resina PEAD HC7260LS-L	24
Tabela 5: Descrição dos compósitos com as diferentes proporções de biomassa e do PEAD puro	27
Tabela 6: Índices de cristalinidade das biomassas de torta e da casca de pinhão manso	34
Tabela 7: Índices de cristalinidade das biomassas de torta e casca de pinhão manso, das fibras de coco, bagaço de cana e de palmeira real	35
Tabela 8: Valores de alongamento, tensão de escoamento, limite de resistência à tração e módulo de Young (ENSAIO DE TRAÇÃO)	36
Tabela 9: Valores de limite de resistência à flexão e módulo de elasticidade (ENSAIO DE FLEXÃO)	37
Tabela 10: Valores de energia absorvida (ENSAIO DE IMPACTO)	38
Tabela 11: Temperatura de início de degradação de casca e torta de pinhão manso e de algumas biomassas lignocelulósicas obtidas de TGA.....	46
Tabela 12: Entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c)	49

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Representação esquemática da polimerização do polietileno	16
FIGURA 2: Morfologia de um polímero semicristalino	17
FIGURA 3: Estrutura das fibras de materiais celulósicos	20
FIGURA 4: Estrutura química da celulose	20
FIGURA 5: Árvore de pinhão manso	21
FIGURA 6: Frutos de pinhão manso.....	22
FIGURA 7: Sementes de pinhão manso.....	22
FIGURA 8: Sementes de pinhão manso moídas	25
FIGURA 9: Casca de pinhão manso moída	25
FIGURA 10: Torta de pinhão manso moída	25
FIGURA 11: Pellets de resina PEAD	25
FIGURA 12: Fluxograma preparação da biomassa	26
FIGURA 13: Aparato SOXHLET de extração	26
FIGURA 14: Fluxograma de preparação dos compósitos	27
FIGURA 15a: Homogeneizador DRYSLER	28
FIGURA 15b: Moinho granulador	28
FIGURA 15c: Injetora RAY-RAM	28
FIGURAS 16a e 16b: Compósitos obtidos após homogeneizador e moinho granulador	28
FIGURAS 17a e 17b: Difrátômetro de Raios X SHIMADZU	29
FIGURAS 18a e 18b: Microscópio eletrônico de varredura (MEV) TM3000	30
FIGURAS 19a e 19b: Microscópio óptico metalográfico OLIMPUS BX51M	30
FIGURAS 20a e 20b: Termobalança Perkin Elmer modelo STA6000	31
FIGURAS 21a e 21b: Máquina universal EMIC 1000 ensaio de tração	32
FIGURAS 22a e 22b: Máquina universal EMIC 1000 ensaio de flexão	33
FIGURA 23: Máquina de ensaios de impacto marca Wolfgang Ohst Rathenow.....	33
FIGURA 24: Difrátogramas de Raios X da casca e da torta de pinhão manso	34
FIGURA 25: Curvas de tensão x deformação dos corpos de prova dos compósitos de biomassa da casca, torta e PEAD	35
FIGURAS 26a e 26b Microscopia óptica da CPT10% ampliação 200x	37
FIGURAS 27a e 27b CPC10% e 15% ampliação 1000x	49

FIGURAS 27c e 27d CPT10% e 15% ampliação 1000x	39
FIGURAS 28a MEV CPC10% e 28b MEV CPT15% ampliação 1000x	40
FIGURAS 29a, 29b, 29c e 29d: Foto micrografia MEV fratura corpo de prova PEAD puro, com ampliações de 60x, 100x, 120x e 1200x respectivamente	40
FIGURAS 30a, 30b, 30c e 30d: Foto micrografia MEV fratura corpo de prova compósito casca 30a e 30b e torta 30c e 30d, com ampliações de 80x e 100x, respectivamente	41
FIGURA 31: FTIR casca	42
FIGURA 32: FTIR torta	42
FIGURA 33: FTIR PEAD	42
FIGURA 34: TGA casca	44
FIGURA 35: TGA torta	45
FIGURA 36: TGA comparativo casca/torta	45
FIGURAS 37a, 37b, 37c, 37d, 37e: DSC casca 10%, casca 15%, torta 10%, torta 15% e PEAD puro respectivamente	48

LISTA DE SIGLAS

MDF – Medium density fiberboard
EUA – Estados Unidos da América
WWF – Wood Waste Flour
CEE – Comunidade Econômica Europeia
WPC – Wood plastic Composites
PE – Polietileno
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PEAD – Polietileno de alta densidade
PELBD – Polietileno linear de baixa densidade
PEUAPM – Polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD – Polietileno de ultrabaixa densidade
ASTM – American Society for Testing and Materials
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
MPa – Mega Pascal
DRX – Difração de Raios X
FTIR – Espectroscopia de infravermelho
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MO – Microscopia óptica
J – Joule
mm² – Milímetro quadrado
m – Metro
TGA - Análise termogravimétrica
DSC - Calorimetria exploratória diferencial
g – Gramas
Kg - Quilogramas
J.m⁻¹ – Joule por metro
cm – Centímetro
% m/m – Porcentagem massa por massa
nm – Nanômetro
kV – Quilovolt
kN – QuiloNewton
mm.min⁻¹ – Milímetros por minutos

1. INTRODUÇÃO

A preparação de compósitos de madeira com polímeros não é uma prática a nova, principalmente no que diz respeito á utilização de resinas termofixas como ureia-fenol, ou melamina-formaldeído e isocianatos na produção de painéis MDF (*medium-density fiberboard*). A utilização de farinha ou fibra de madeira como carga em termoplásticos, também já é conhecida desde a década de 70 pela indústria automobilística, que empregou compósitos de polipropileno com farinha de madeira, conhecidos no mercado, como Woodstock[®]. Esses compósitos eram utilizados como revestimento interno de portas e porta-malas de veículos. Durante pelo menos três décadas, a tecnologia do Woodstock[®] foi dominada por uns poucos técnicos especialistas, não havendo maiores interesses acadêmicos no assunto. Trabalhos de cunho mais acadêmico, acompanhados por um grande número de patentes depositadas por grandes corporações do mercado de construção civil e automobilístico, surgiram nos EUA nos anos 90 relacionando a utilização de resíduos de papel e madeira como cargas para termoplásticos (ECKERT, 2000; FROLLINI, 2000).

Os compósitos constituídos de fibras naturais de plantas lignocelulósicas surgiram como alternativa para substituir as fibras sintéticas, por se tratar da substituição de recursos não-renováveis (fibras de carbono e de vidro) por um recurso renovável (fibra natural) (ECKERT, 2000). 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 (KUMAR *et al*, 2005). A utilização de fibras vegetais como carga de reforço tem aumentado, nos últimos anos, com a diminuição da produção de petróleo e seus derivados e, de maneira geral tem se buscado um maior aproveitamento dos recursos naturais. As fibras vegetais apresentam como vantagens: baixa densidade, boas propriedades mecânicas específicas, não são abrasivas aos equipamentos de processamento e são biodegradáveis (SANTOS *et al*, 2007).

Entretanto, as fibras vegetais também apresentam desvantagens, como decomposição térmica acima de 220°C, alta inflamabilidade em comparação às

fibras de vidro e alta hidrofiliçidade comparadas às matrizes termoplásticas mais comuns, como polipropileno e polietileno (ARAÚJO, 2009).

Nos últimos anos houve um grande avanço tecnológico no desenvolvimento de materiais compósitos reforçados com fibras naturais. Esse aumento do interesse de grupos de pesquisas e de indústrias em desenvolver e utilizar materiais feitos a partir de matérias-primas renováveis se deu principalmente pelo grande apelo mundial para a utilização de produtos naturais e pela preservação do meio ambiente (KHALID *et al.*, 2008; BLEDZKI; MAMUN; VOLK, 2010; MANO *et al.*, 2010). A substituição do uso de fibras sintéticas por fibras naturais contribuiu com a geração de riquezas e com a redução do impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo, já que são materiais abundantes, de fonte renovável e que contribuem para o melhor aproveitamento do potencial agrícola brasileiro. (BESSADOK *et al.*, 2009; TROEDEC *et al.*, 2008; SPINACÉ *et al.*, 2009).

Além disso, compósitos poliméricos de polietileno (PE) e polipropileno (PP) reforçados com fibras vegetais ainda apresentam um aumento em seu valor agregado, pois possibilitam a sua utilização na fabricação de produtos finais que necessitam de plásticos com desempenho mecânico diferenciado (MARTINES, 2001).

As sementes do pinhão manso são amplamente utilizadas para extração do óleo para fins combustíveis, podendo ser usadas como fonte de energia renovável de baixo custo ou como um substituto para o diesel, querosene e outros combustíveis (MENDOZA *et al.*, 2009).

A produção de biodiesel gera um grande volume de torta como coproduto da extração do óleo. No caso do pinhão manso, essa torta, apesar de ser rica em proteína, não pode ser aproveitada para a ração animal, da mesma forma como ocorre para o farelo de soja, devido à presença de fatores tóxicos e antinutricionais (GUEDES, 2013).

Tendo em vista a utilização de fibras vegetais no desenvolvimento de compósitos e o aproveitamento dos resíduos do processamento do pinhão manso, neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com biomassas da casca e da torta de sementes do pinhão manso (*JATROPHA CURCAS L.*) e foram caracterizadas as suas propriedades físico-químicas, morfológicas e mecânicas, assim como, comparados o desempenho mecânico dos compósitos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. OS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósito pode ser definido como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que constituem, de modo tal que é obtida uma melhor combinação de propriedades (CALLISTER Jr., 2006).

Os compósitos representam um caso de particular importância dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis. Estes materiais são produzidos por meio da mistura física de duas fases distintas (uma fase dispersa que pode ser na forma de partículas, fibras ou mantas e uma fase contínua, denominada de matriz) (HULL, 1981; SHELDON, 1982; BODIG e JAYNE, 1993).

O papel da matriz é manter a orientação das fibras e seu espaçamento, além de, transmitir as forças de cisalhamento entre as camadas das fibras (para que o compósito resista a dobras e a torções) e também protegê-las do ambiente exterior (MANO, 1991; ALLEN e THOMAS, 1999).

Segundo Mano (1991), o componente estrutural pode ser um material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico), de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou não-tecido) ou pulverulento (esférico ou cristalino), com fragmentos achatados (como flocos) ou como fibras muito curtas, de dimensões quase moleculares, de material mono cristalino (“*whisker*”). Os materiais estruturais devem ainda apresentar resistência, rigidez e maleabilidade que, geralmente se encontram nas fibras. O seu papel é suportar as cargas máximas e impedir que as deformações ultrapassem limites aceitáveis.

A principal diferença entre as matrizes poliméricas (termoplásticos e termorrígidos) está no comportamento característico de cada uma delas quando aquecidas, 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) e tendem a se degradar quando aquecidos a altas temperaturas (CALLISTER Jr, 2006).

Entre os plásticos utilizados em produtos comerciais, o polietileno de alta densidade (PEAD), o polietileno de baixa densidade (PEBD), o cloreto de poli vinil

(PVC) e o polipropileno (PP) se destacam, tanto na forma virgem como na forma reciclada e também em ambas as formas combinadas (WINANDY *et al*, 2004).

2.2. POLIETILENO (PE)

O polietileno foi sintetizado pela primeira vez durante um processo de aquecimento do diazometano feito pelo químico alemão Hans Von Pechmann, em 1898. O resultado do experimento foi um pó branco de aspecto ceroso caracterizado por uma cadeia de metil ($-CH_2$) e então denominado polimetileno (MESQUITA, 2010).

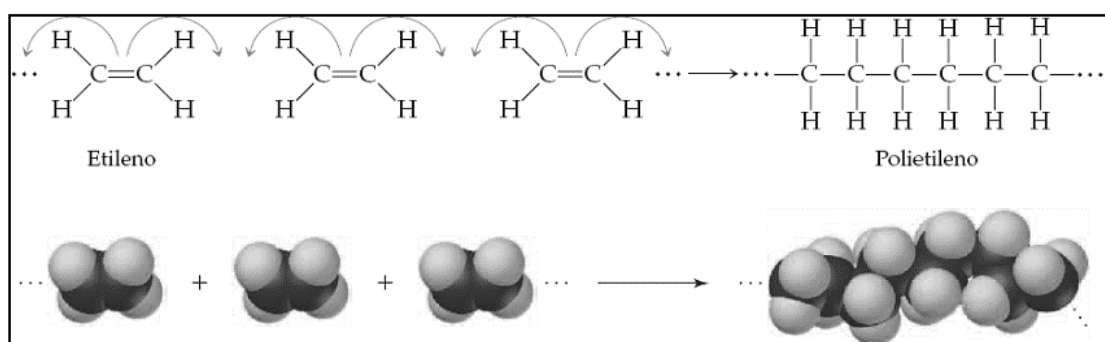


FIGURA 1 – Representação esquemática da polimerização do polietileno

FONTE: (Adaptado de Brown, 2005)

O polietileno (PE) é uma resina termoplástica amplamente utilizada em todo o mundo, pois apresenta excelente resistência química e também baixo custo, quando comparado a outros plásticos. O PE é facilmente processado por injeção e extrusão, comercialmente é utilizado na fabricação de embalagens alimentícias, brinquedos, material hospitalar e uma variedade de outros produtos. O polietileno é limitado apenas por apresentar baixo módulo de elasticidade e baixo ponto de fusão (CRAWFORD, 1998; FÁVARO, 2007).

Tal material é um polímero parcialmente cristalino e flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina (COUTINHO *et al.*; 2003).

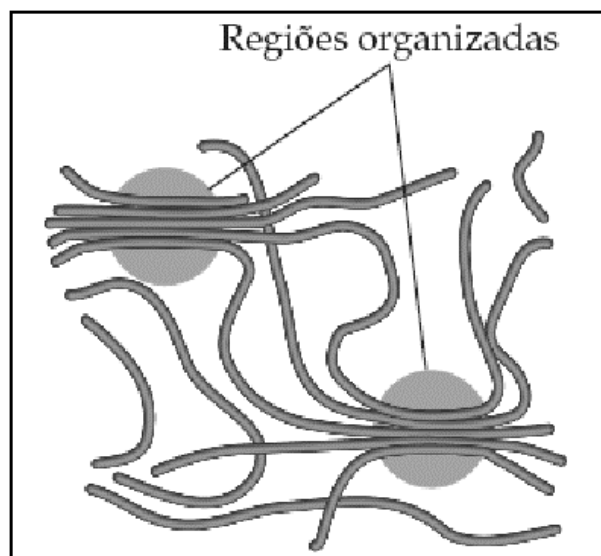


FIGURA 2 – Morfologia de um polímero semicristalino

FONTE: (Adaptado de BROWN, 2005)

No Brasil, em 2015 o volume de produção de poliolefinas atingiu 4,2 milhões de toneladas (BRASKEM, 2015). Podem ser produzidos tipos diferentes de polietileno (PE), de acordo com as condições reacionais e com o sistema catalítico empregado na polimerização. Esses polietilenos são: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e polietileno de ultrabaixa densidade (PEUBD) (COUTINHO *et al.*, 2003).

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) normatizou a classificação do polietileno, segundo a sua densidade, em quatro classes ou tipos, conforme apresentada na Tabela 1.

TABELA 1 – Classificação dos diversos tipos de polietileno normatizados segundo a ASTM 4976

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

FONTE: Norma ASTM D-4976

Devido ao processo de globalização, o mercado brasileiro de polietileno sofreu transformações e ganhou um novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos diferentes, de melhor desempenho e produtividade para a

indústria (COUTINHO *et al.*, 2003). Além disso, a partir de 2010, no Brasil, o etileno também passou a ser obtido através do etanol para a produção do polietileno de fonte renovável (MESQUITA, 2010; BRASKEM, 2015).

2.3. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

Os polietilenos abrangem uma faixa de densidades de 0,917 a 0,965 g/cm³, porém o polietileno de alta densidade (PEAD) é o tipo de poliolefina mais utilizado na confecção de compósitos reforçados com fibras. O PEAD trata-se de um polímero altamente linear e sua estrutura compacta lhe confere uma alta densidade. É obtido a partir do etileno em um processo catalítico denominado Ziegler-Natta (ARAÚJO, 2009).

Os métodos mais comuns de processar o PEAD são por moldagem e injeção a sopro, onde pode ser aplicado na fabricação de chaveiros, frascos (de talco, de óleo lubrificantes), embalagens, saquinhos (de supermercado), material hospitalar, capas para fios, engradados para bebidas, tampas, tanque de combustível, brinquedos, utensílios domésticos, entre outros (FÁVARO, 2007; PIVA, 2004).

Devido a sua versatilidade de aplicações, bem como suas excelentes propriedades e preço, o PEAD foi escolhido como matriz polimérica para o desenvolvimento dos compósitos neste trabalho.

2.4. FIBRAS NATURAIS

A utilização de fibras naturais, como material de reforço pelo homem, já ocorre há muito tempo. A forma fibrosa apresentada pela celulose e suas características estruturais proporcionam a esses materiais requisitos necessários para diversas aplicações na área de engenharia. A utilização desses materiais, inicialmente de maneira empírica e intuitiva, deu origem à nova área de ciência e engenharia de materiais com características tecnológicas e econômicas bem definidas (REDIGHIERI, 2006).

Na definição da disponibilidade de matéria-prima, deve-se levar em consideração a abundância de um determinado vegetal e/ou sua velocidade de crescimento (REDIGHIERI, 2006).

A tabela 2 apresenta uma comparação entre as propriedades mecânicas de algumas das principais fibras naturais utilizadas em compósitos termoplásticos.

TABELA 2 – Propriedades de algumas fibras naturais utilizadas em compósitos

Fibra	Alongamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)
Algodão	7,0-8,0	287-597
Coco	3,0	175
Curauá	4,2	890-4200
Juta	1,5-1,8	393-773
Linho	2,7-3,2	345-1035
Rami	3,6-3,8	400-938
Sisal	2,0-2,5	5511-6350

FONTE: (Adaptado de MARINELLI *et al.* 2008).

2.5. FIBRAS CELULÓSICAS

A celulose é o biopolímero mais abundante no planeta, é um homopolissacarídeo linear, quimicamente composta por unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), cuja unidade repetitiva é conhecida como celobiose. A celulose possui grupos hidroxilas (grupos -OH) que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, responsável pela estrutura espacial linear da macromolécula de celulose e pelo elevado grau de cristalinidade apresentado por esse polímero o que forma fibras insolúveis, impedindo a solubilidade em água e dificultando a degradação das mesmas (SANTOS, 2012).

Este polímero natural é um dos mais importantes existentes e é o maior constituinte das plantas, respondendo por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera (CANDIDO, 2011).

As figuras 3 e 4 mostram a estrutura das fibras e a composição química da celulose.

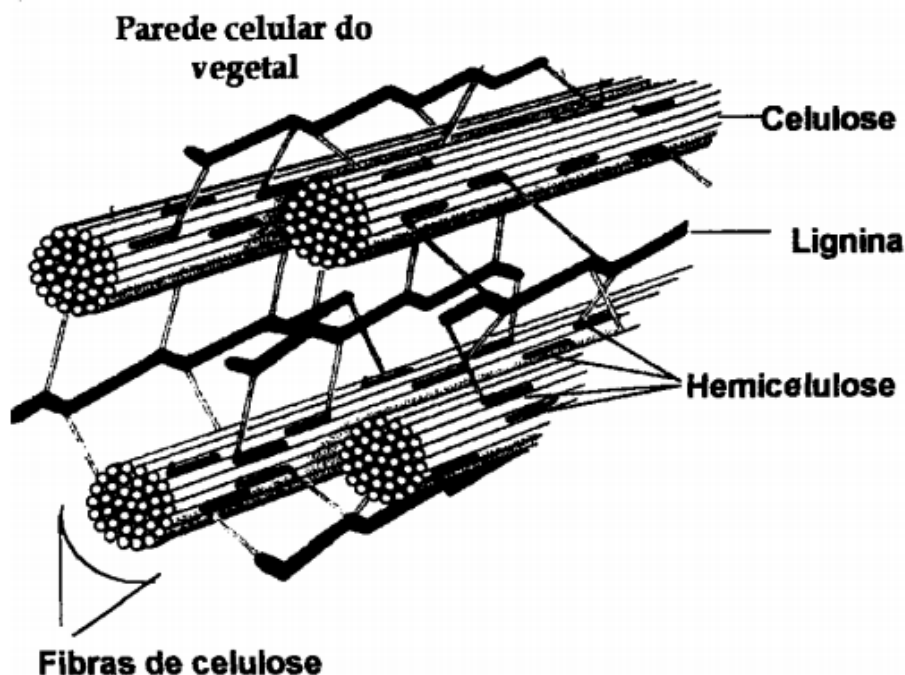


FIGURA 3 – Estrutura das fibras de materiais celulósicos (SILVA, 2006)

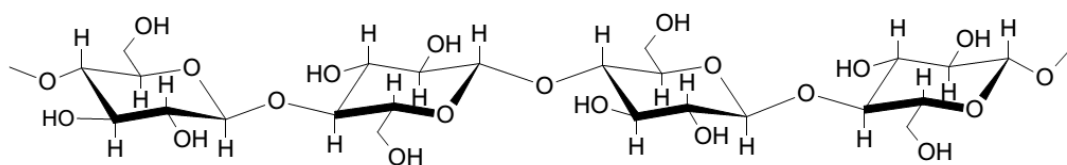


FIGURA 4 – Estrutura química da celulose (FERRAZ, 2010)

2.6. O PINHÃO MANSO (*JATROPHA CURCAS L.*)

Diante da crescente preocupação com a preservação do meio ambiente e o aquecimento global, muitos estudos têm sido realizados na busca por novas fontes de energia que possibilitem a diminuição do uso de combustíveis fósseis devido à grande emissão de dióxido de carbono oriunda da queima destes. Entre as fontes de energia renováveis mais importantes encontra-se o biodiesel, um combustível biodegradável que pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais (GUEDES, 2013).

Entre as oleaginosas estudadas para a produção do biodiesel, o pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) destaca-se como uma planta com alto potencial, pois, possui alto teor de óleo, é existente de forma espontânea em áreas de solo pobre em nutrientes e de clima desfavorável, é resistente a doenças e pouco atacado por pragas, suas sementes são tóxicas e, por isso, não são consumidas por pássaros ou

animais e, também, não são desviadas para o consumo humano. (SATO *et al.*, 2009, GUEDES, 2013).

A cultura possui um longo ciclo produtivo, que pode chegar a 40 anos, é tolerante à seca, gera renda pela venda do óleo, é suprimento de energia (o óleo pode ser utilizado em motores e máquinas para a geração de eletricidade), contribui para o desenvolvimento rural e fixação do homem no campo, promove a segurança alimentar (permite o uso de culturas anuais alimentícias em consórcio), entre outros (SATO *et al.*, 2009, GUEDES, 2013).

O pinhão manso, também conhecido como purgueira, pinhão do Paraguai, pinhão de purga (CORTESÃO, 1956; SATURNINO *et al.*, 2005; ALVES *et al.*, 2008), grão maluco, pinhão-do-inferno, pinhão de cerca, medicineira (ALVES *et al.*, 2008), mundubi-assu (HELLER, 1996), pinhão das barbadas (CORTESÃO, 1956), entre outros, pertence à família *Euphorbiaceae*, a mesma da mamona e da mandioca, que compreende, aproximadamente, 8000 espécies e cerca de 320 gêneros. O gênero *Jatropha* possui cerca de 160 espécies de plantas herbáceas e arbustivas (HELLER, 1996). Entretanto, a espécie ainda se encontra em processo de domesticação e, segundo Saturnino *et al.* (2005), somente nos últimos 30 anos é que esta começou a ter seus aspectos agronômicos pesquisados.

O pinhão manso é um arbusto grande, de crescimento rápido, cuja altura normal é quatro ou cinco metros e, em alguns casos, atinge 12m de altura (CORTESÃO, 1956; TOMINAGA *et al.*, 2007).



FIGURA 5 – Árvore de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)

FONTE: TOMINAGA *et al.*, 2007

Os frutos são constituídos de 53 a 62% de sementes e de 38 a 47% de casca, pesando cada um de 1,53 a 2,85g, conforme o tamanho do fruto (SATURNINO *et al.*, 2005). As sementes e frutos podem ser vistos na Figura 6.



FIGURA 6 – Frutos de pinhão manso

FONTE: TOMINAGA *et al.*, 2007

A semente, mostrada na Figura 7, é relativamente grande, quando madura, mede de 1,5 a 2 cm de comprimento e de 1,0 a 1,3 cm de largura. O tegumento é rígido, escuro, quebradiço e possui na parte superior uma excrescência carnuda, a carúncula. Debaxo o tegumento existe uma película branca cobrindo a amêndoa. Possui um albúmen abundante, branco e oleaginoso, contendo o embrião provido de dois largos cotilédones achatados. A semente de pinhão, dependendo da variedade, condições ecológicas, tratos culturais entre outros, pode ter de 34 a 45% de casca e 55 a 66% de amêndoa. As sementes contêm ainda 7,2% de água, 37,5% de óleo e 55,3% de açúcar, amido, albuminoides e materiais minerais, sendo 4,8% de cinzas e 4,2% de nitrogênio (ARRUDA *et al.*, 2004).



FIGURA 7 – Sementes de pinhão manso

FONTE: TOMINAGA *et al.*, 2007

Da industrialização do pinhão manso obtém-se, como produto principal, o óleo e, como coproduto, a torta. MENDONÇA e LAVIOLA (2009) afirmaram que no Brasil há mais de 15 mil hectares plantados com pinhão manso, com potencial de

produção de mais de 30 mil toneladas de grãos/ano, o que gera na extração do óleo uma produção de, aproximadamente, 19,5 mil toneladas/ano de torta.

O coproduto, obtido com a extração do óleo das sementes de pinhão manso, constitui excelente adubo orgânico, rico em nitrogênio, fósforo e potássio (HELLER, 1996) e, além disso, a torta também contém um alto valor nutricional.

Para a extração dos óleos vegetais, a prensagem é um método comumente empregado; as prensas do tipo *expeller* são amplamente utilizadas e apresentam vantagens, como: operação simples; não é necessário mão-de-obra qualificada para seu manuseio; é um sistema facilmente adaptável a diversos tipos de oleaginosas e pode ser instalado em pequenas propriedades rurais. Porém, este processo tem a característica de deixar um residual de óleo na torta (GUEDES, 2013).

Outros métodos de extração utilizados fazem uso de solvente orgânico, fluido supercrítico ou o processo denominado misto, que se refere à combinação do sistema de prensagem com o sistema de extração por solvente. Esse processo pode ser utilizado em larga escala e ser adaptado para vários tipos de oleaginosas (GUEDES, 2013).

A Tabela 3 apresenta a composição química da torta do pinhão de acordo com o método de extração. É possível verificar que ocorre uma grande variação no teor de proteínas e de óleo residual em função da forma de obtenção dessa biomassa.

TABELA 3 – Composição química da torta obtida por diferentes métodos de extração

Composição Química (%)	Método de obtenção da torta	
	Soxhlet- éter de petróleo	Prensa
Proteína	58,6	45,3
Lipídio	2,5	16,1
Cinza	10,3	10,4
FDN ^a	9,1	9,2

a- Fibra detergente neutro

FONTE: XIAO e ZHANG (2011)

Apesar do alto valor nutricional da torta, seu uso para alimentação animal ainda não é possível devido à sua toxicidade. De acordo com Makkar e Becker (2009), em média, 70% de todos os ésteres de forbol são removidos no óleo e o restante é encontrado na torta.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

3.1.1. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

A resina HC7260LS-L fabricada pela empresa BRASKEM, é um polietileno de alta densidade desenvolvido para o segmento de injeção. Possui densidade, dureza e rigidez elevados. Sua distribuição estreita de massa molar resulta em baixa tendência à deformação. Esta resina é aditivada contra a ação da radiação ultravioleta e suas propriedades estão listadas na Tabela 4. Suas aplicações são: caixaria, caixas para uso industrial, capacetes, assentos sanitários, utilidades domésticas, brinquedos, tampas e paletes.

TABELA 4 – Propriedades da resina PEAD HC7260LS-L

Propriedades Típicas	Índice de Fluidez (190°C /2,16kg)	Densidade	Tensão de Escoamento (a)	Tensão de Ruptura (a)	Módulo de Flexão (a)	Dureza (Shore D) (a)	Resistência ao Impacto Izod (a)
Método ASTM	D 1238	D 1505 D 792	D 638	D 638	D 790	D2240	D 256
Unidades	g/10min	g/cm ³	Mpa	MPa	Mpa	–	J/m
Valores	7,2	0,959	29	18	1375	63	35

(a) Corpo de prova moldado por compressão pelo método ASTM D 4703.

FONTE: Catálogo poliolefinas BRASKEM agosto/2015

3.1.2. SEMENTES DE PINHÃO MANSO

As sementes de pinhão manso foram cedidas pelo Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ - Campus Nilo Peçanha (CANP-IFRJ) em Pinheiral. – R.J.

3.1.3. HEXANO

O hexano utilizado é uma mistura de isômeros produzido pela empresa Fmaia indústria e comércio Ltda, com massa molar igual a 86,18 g/mol, com grau de pureza de no mínimo 98,5% e densidade máxima de 0,687 g/mL.



FIGURA 8 e 9 – Pellets de PEAD e sementes de pinhão manso

FONTE: o Autor, 2016



FIGURA 10 e 11 – Casca e torta de pinhão manso moída

FONTE: o Autor, 2016

3.2. PREPARAÇÃO DA BIOMASSA

Uma parte da biomassa fornecida foi descascada, e exposta à temperatura ambiente por 24 horas e após este procedimento, as cascas separadas foram trituradas, moídas e peneiradas. Foram utilizadas as frações que passaram pela peneira de 40 mesh. Outra parte da biomassa foi triturada inteira e o material foi então levado ao extrator soxhlet (Figura 13) para a separação do óleo com solvente hexano, com relação líquido/sólido na proporção de 3:1 sob refluxo por 4 horas. Após o término da extração do óleo, o material é filtrado para a separação da torta. A torta obtida, após o processo de filtração, foi então triturada, moída e peneirada e

foram utilizadas as frações que passaram pela peneira de 40 mesh. O fluxograma da preparação está representado na Figura 12. Todos os procedimentos foram realizados no laboratório de extração química na Universidade Federal Fluminense (UFF) Campus Vila, Volta Redonda, R.J.

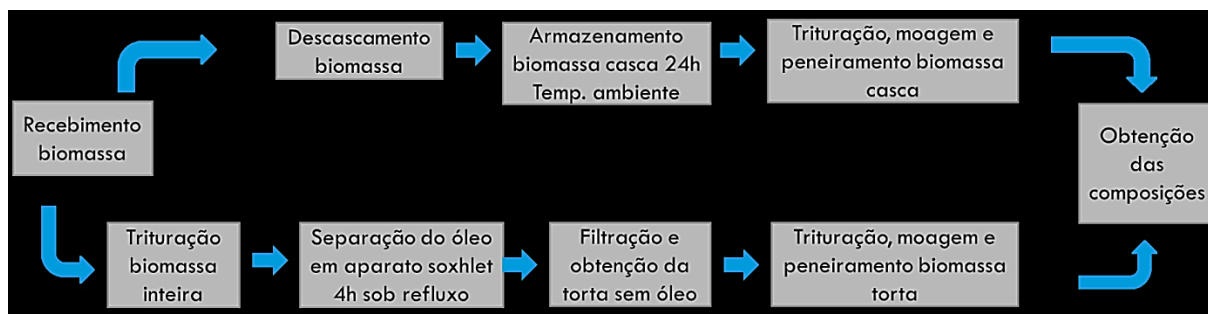


FIGURA 12 – Fluxograma preparação da biomassa

FONTE: o Autor, 2016



FIGURA 13 – Aparato SOXHLET de extração

FONTE: o Autor, 2016

As biomassas obtidas da casca e da torta e o PEAD foram colocadas em dessecador por 48 horas.

3.3. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Para o processamento dos compósitos, foram utilizados polietileno de alta densidade (PEAD) e biomassa da casca e da torta de pinhão manso.

Foram preparados compósitos nas proporções de 10% e 15% de biomassa da casca e de biomassa da torta, para serem avaliadas as suas propriedades físicas e químicas, como mostrado na Tabela 5.



FIGURAS 15a, 15b e 15c – Homogeneizador DRYSLER, Moinho granulador e Injetora RAY-RAM

FONTE: o Autor, 2016



(a)

(b)

FIGURAS 16a e 16b – Compósitos obtido após homogeneizador e moinho granulador

FONTE: o Autor, 2016

Com o intuito de avaliar somente a relação entre as biomassas e a matriz polimérica, não foi utilizado nenhum aditivo de compatibilidade à composição.

3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de Raios X da casca e da torta de pinhão manso foram obtidos para determinar o tipo de estrutura física, ou seja, os parâmetros de redes e os espaçamentos interplanares da rede cristalina do material, permitindo identificá-los mediante comparação com estruturas cristalinas já conhecidas, determinando a fração do material que é amorfo ou cristalino. Os difratogramas foram obtidos em um

difratômetro de Raios X da marca Shimadzu modelo XRD 6100 (Figuras 17a e 17b), instalado no laboratório de processamento de materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, e voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 ($2\theta/5s$) para valores de 2θ entre 10 e 50° . Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade da biomassa por meio da equação 1 definida pelo método empírico de Segal *et al.* (1959), que fornece um valor aproximado:



(a)

(b)

FIGURAS 17a e 17b – Difratômetro de Raios X SHIMADZU

FONTE: o Autor, 2016

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (1)$$

EQUAÇÃO 1: Índice de cristalinidade

Onde:

 I_c – Índice de cristalinidade (percentual) $I_{(002)}$ – Pico de intensidade de difração que representa o material cristalino, perto de $2\theta=22^\circ$; $I_{(am)}$ – Pico de intensidade de difração que representa o material amorfo, perto de $2\theta=16^\circ$.

3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As amostras foram metalizadas no laboratório multiusuário de microscopia da Universidade Federal Fluminense – UFF Campus Vila. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM 3000 – software Tabletop Microscope (Figuras 18a e 18b), instalado no laboratório de processamento

de materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, usando elétrons secundários com feixe de 5kV, a fim de obter informações quanto à morfologia das fibras.



(a)

(b)

FIGURAS 18a e 18b – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) TM3000

FONTE: o Autor, 2016

3.6. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

As micrografias foram obtidas através em um microscópio óptico metalográfico marca Olympus, modelo BX51M, (Figuras 19a e 19b) instalado no laboratório de microscopia da Universidade Federal Fluminense – UFF campus Vila, Volta Redonda.



(a)

(b)

FIGURAS 19a e 19b – microscópio óptico metalográfico OLIMPUS BX51M

FONTE: o Autor, 2016

3.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

As amostras das biomassas da torta, da casca e o PEAD puro, foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier para caracterizar qualitativamente os grupamentos químicos presentes no material. As análises foram conduzidas em espectrômetro de modelo Spectrum GX (Perkin Elmer) empregando o método de transmissão na faixa de número de onda de 600 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, utilizando-se cerca de 2 mg da amostra seca e 20 mg de KBr.

3.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As amostras foram analisadas em uma termobalança Perkin Elmer modelo STA600 (Figuras 20a e 20b), instalado no laboratório de processamento de materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ numa faixa de temperatura de 30 a 800°C, com fluxo de nitrogênio de 20 mL.min⁻¹. A análise foi aplicada ao PEAD puro, às biomassas individuais e aos compósitos processados neste estudo a fim de, determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico.



(a)

(b)

FIGURAS 20a e 20b – Termobalança Perkin Elmer modelo STA600

FONTE: o Autor, 2016

3.9. ENSAIOS MECÂNICOS

3.9.1. TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do UniFOA, utilizando-se o equipamento da marca EMIC (Figuras 21a e 21b), com célula de carga de 5 kN a uma velocidade de 5 mm.min⁻¹. Para cada compósito avaliado, foram ensaiados corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638-03 com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3 mm de espessura. Foram avaliadas as propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade em tração.



(a)

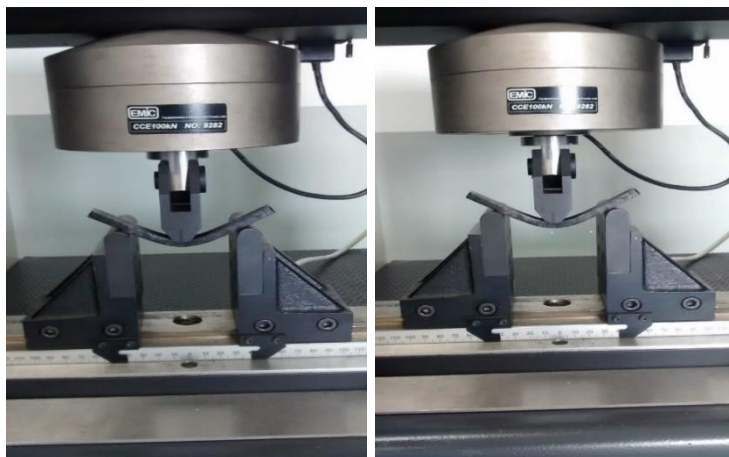
(b)

FIGURAS 21a e 21b – Máquina universal EMIC 1000 ensaio de tração

FONTE: o Autor, 2016

3.9.2. FLEXÃO

Nos ensaios de flexão foi utilizado o equipamento de ensaios mecânicos EMIC 1000 (Figuras 22a e 22b), disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA. Foram analisados corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 790-03 com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6mm de espessura, com célula de carga de 5 kN a uma velocidade de 2 mm.min⁻¹. Foram avaliadas também as propriedades mecânicas de resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão.



FIGURAS 22a e 22b – Máquina universal EMIC 1000 ensaio de flexão

FONTE: o Autor, 2016

3.9.3. IMPACTO

Os ensaios de impacto foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos da UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE – UFF, campus VILA, Volta Redonda, utilizando a máquina de ensaios de impacto marca Wolfgang Ohst Rathenow (Figura 23). O ensaio realizado foi do tipo Charpy utilizando um pêndulo de 4J.



FIGURA 23 – Máquina de ensaios de impacto marca Wolfgang Ohst Rathenow

FONTE: o Autor, 2016

4. RESULTADOS

4.1. ANÁLISE DA BIOMASSA POR DRX

Na Figura 24 são mostrados os difratogramas da casca e da torta de pinhão manso, onde foi possível observar os principais picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (θ): 16° (plano 101), 22° (plano 002) (DE OLIVEIRA; MARQUES; MERAT, 2013). Observou-se que a difração foi mais intensa, nos dois difratogramas, no plano 002. Os difratogramas de Raios X da biomassa da casca e da torta, apresentaram um comportamento semelhante, típico de estruturas semicristalinas.

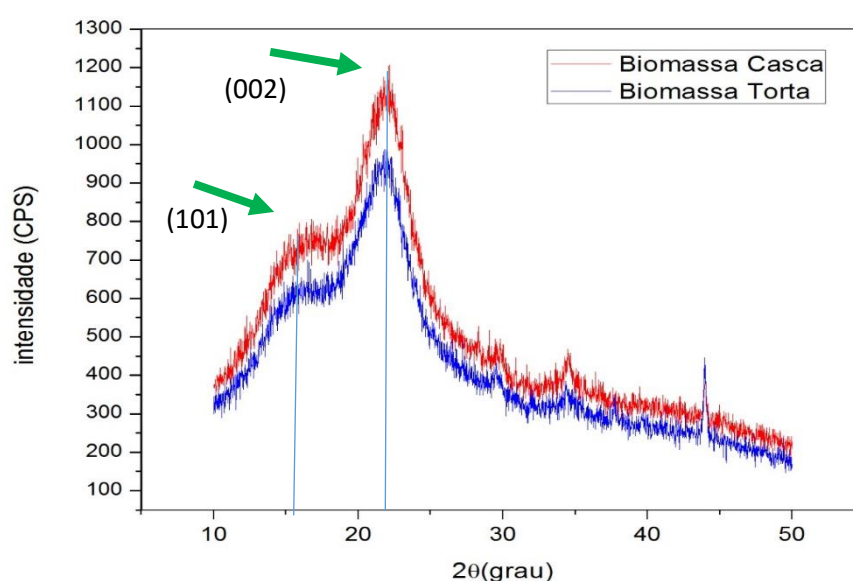


FIGURA 24 – Difratogramas de Raios X da casca e da torta de pinhão manso

Os índices de cristalinidades calculados a partir dos difratogramas, estão apresentados na Tabela 6.

TABELA 6 – Índices de cristalinidade das biomassas de torta e da casca de pinhão manso

Material	I_{16°	I_{22°	I (cristalinidade)
Biomassa Torta	608	922	0,3405 (34%)
Biomassa Casca	738	1154	0,3604 (36%)

Analisando o índice de cristalinidade obtido, observou-se uma maior cristalinidade da biomassa de casca. Este fato ocorreu porque, a torta, além da composição de celulose, hemicelulose e lignina, essa biomassa possui outros nutrientes (proteínas, lipídeos, etc.), que são utilizados pela planta para o seu metabolismo. No caso da casca, esses nutrientes não estão presentes, pois a

função da casca é fornecer proteção à semente. Entretanto, apresentou valores inferiores quando comparados a outras biomassas, tais como, fibras do coco verde e fibras do bagaço de cana (BENINI, 2011). No entanto, apresentou o índice de cristalinidade superior quando comparados às fibras da palmeira real australiana (OLIVEIRA, 2015). A Tabela 7 apresenta a comparação entre os índices de cristalinidade entre fibras vegetais.

TABELA 7: Índices de cristalinidade da biomassa de torta e da casca de pinhão manso, das fibras de coco, bagaço de cana e de palmeira real

Material	I_{16°	I_{22°	I (cristalinidade) %	Referência
BIOMASSA TORTA	608	922	34	O Autor
BIOMASSA CASCA	738	1154	36	O Autor
FIBRA DE COCO	500,64	876,05	43	BENINI, 2011
FIBRA DE BAGAÇO DE CANA	1243,21	766,54	58	BENINI, 2011
FIBRA PALMEIRA REAL	615,1	854,9	28	OLIVEIRA, 2015

4.2. ENSAIOS DE TRAÇÃO

As curvas de tensão *versus* deformação para o PEAD puro e para os compósitos da biomassa da casca e da torta do pinhão manso estão representadas na Figura 25, e ilustram o comportamento mecânico dos compósitos quando comparados com o PEAD puro.

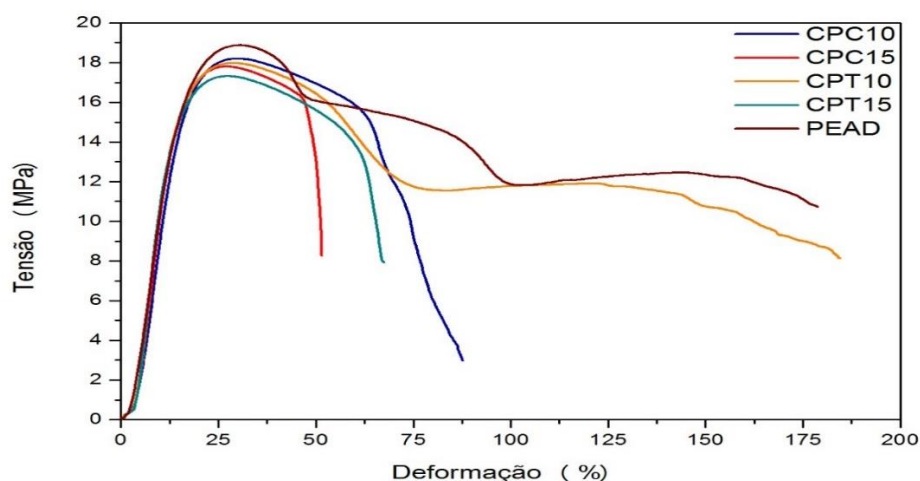


FIGURA 25 – Curvas de tensão x deformação dos corpos de prova dos compósitos de biomassa da casca, de biomassa da torta e PEAD

Comparando as curvas da Figura 25, foi possível observar inicialmente uma região de deformação elástica seguida de escoamento para uma região plástica, o que é um comportamento característico de material um plástico. Também pode ser

observado que com o aumento dos teores de biomassa na composição, ocorreu uma diminuição da tenacidade dos compósitos, o que pode ser observado pela menor área sob a curva até a ruptura, mesmo comportamento foi observado por BENINI (2011) e OLIVEIRA (2015).

A Tabela 8 apresenta os valores de limite de resistência à tração, módulo de Módulo de Young e alongamento, obtidos dos ensaios mecânicos dos compósitos preparadas com as diferentes proporções.

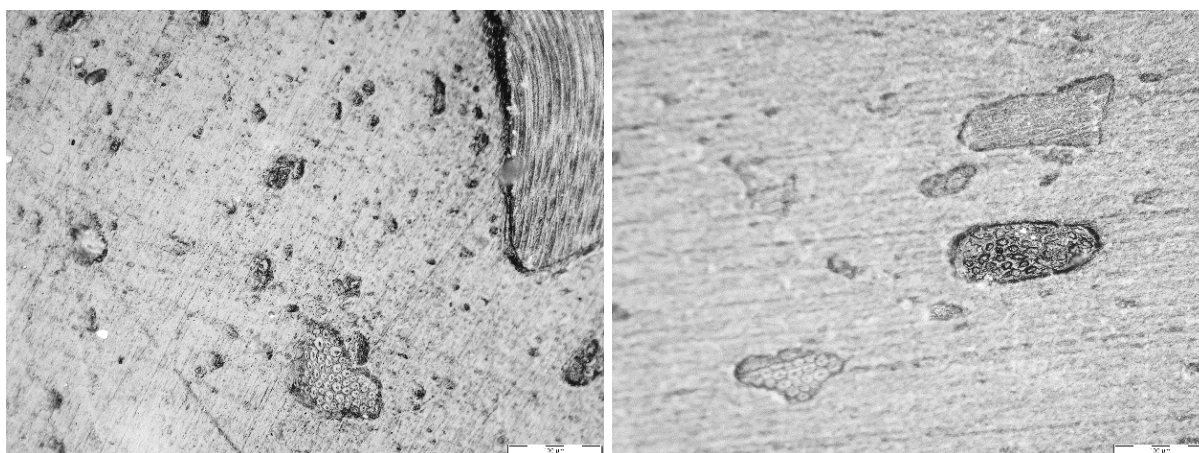
TABELA 8 – Valores de alongamento, limite de resistência à tração e módulo de Young (ENSAIO DE TRAÇÃO)

Amostras	Alongamento na tensão máxima	Limite Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PEAD PURO	31% ± 1,3	18,90 ± 1,2	153,3 ± 23,9
CPC10%	30% ± 0,9	18,22 ± 0,1	165,0 ± 26,4
CPC15%	26% ± 0,8	17,81 ± 0,3	172,7 ± 16,4
CPT10%	28% ± 0,3	17,99 ± 0,1	185,6 ± 8,3
CPT15%	27% ± 0,2	17,33 ± 0,0	180,0 ± 12,7

CPC (compósito PEAD/casca); CPT (compósito PEAD/torta)

Analisando os dados da Tabela 8 foi possível observar que a resistência à tração dos compósitos caiu à medida que se aumentou as porcentagens de biomassa na mistura dos compósitos. CARASCHI (2002), citado por FONSECA (2005), em seu estudo com polipropileno e fibra de bagaço observou a perda da resistência a tração, em função da adição de fibra e concluiu que este comportamento é resultante da falta de afinidade química do termoplástico com a fibra de bagaço, além da alta cristalinidade e massa molecular da celulose que contribuem para a fraca adesão entre as duas fases, sendo necessário um tratamento na fibra para melhorar esta afinidade química entre os constituintes. Comportamento semelhante também foi observado por BENINI (2011). Percebeu-se ainda que, os compósitos de biomassa de casca a 10% e 15% (CPC10% e CPC15%) apresentaram uma maior resistência quando comparados às outras composições. Estes resultados também podem estar relacionados com a morfologia do material, possibilitando uma maior interação entre a matriz polimérica. Tal fato pode ser visto na microscopia óptica na Figura 26a e 26b. Verificou-se também que, os compósitos de torta 10% e 15% (CPT10% e CPT15%) apresentaram um

aumento no módulo de Young de 21,07% e 17,42%, respectivamente, quando comparados ao PEAD puro, ou seja, os materiais se tornaram mais rígidos.



FIGURAS 26a e 26b – Microscopia óptica da CPC10% ampliação 200x

4.3. ENSAIO DE FLEXÃO

A Tabela 9 apresenta os valores dos limites de resistência à flexão dos compósitos. A realização deste ensaio foi importante para avaliar os dados quantitativos de deformação desses materiais quando expostos a cargas de flexão.

TABELA 9 – Valores de limite de resistência à flexão e módulo de elasticidade (ENSAIO DE FLEXÃO)

Amostras	Limite Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD PURO	24,33 ± 1,8	847,6 ± 103,2
CPC10%	25,26 ± 2,3	977,7 ± 130,3
CPC15%	23,21 ± 1,8	1157,0 ± 104,6
CPT10%	21,13 ± 2,0	941,2 ± 110,3
CPT15%	21,81 ± 1,7	1084,0 ± 84,9

CPC (compósito PEAD/casca); CPT (compósito PEAD/torta).

Analisando os dados da Tabela 9 observou-se uma redução no limite de resistência dos compósitos quando comparados aos PEAD puro, com exceção para o compósito CPC10%. Assim como ocorreu no ensaio de tração, os módulos de elasticidade em flexão apresentaram aumento com adição das biomassas. Este aumento sugere que o material se tornou mais rígido, qualificando o material final para utilização em diversas aplicações. O mesmo comportamento foi verificado por BENINI (2011) e OLIVEIRA (2015).

4.4. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

O ensaio de impacto é relevante, pois avalia a resistência dos materiais na forma de esforços por choque, o qual é um fator importante na seleção de materiais para aplicações de engenharia. (MULINARI, 2009). A Tabela 10 apresenta os valores dos ensaios de impacto dos compósitos.

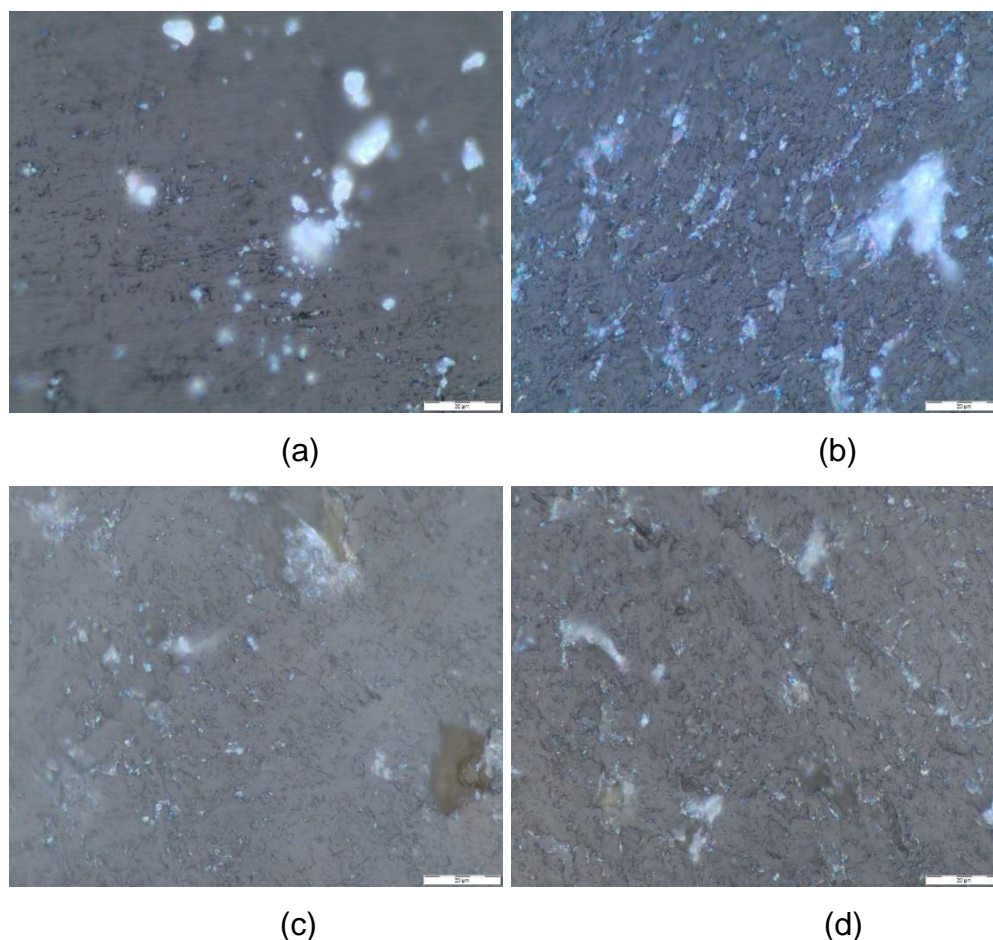
TABELA 10 – Valores de energia absorvida

Amostras	Energia absorvida	
	Total (J)	Unitária (J/cm ²)
PEAD PURO	2,37 ± 0,05	3,25 ± 0,15
CPC10%	1,60 ± 0,03	2,07 ± 0,07
CPC15%	1,10 ± 0,04	1,39 ± 0,39
CPT10%	2,30 ± 0,02	2,92 ± 0,08
CPT15%	1,35 ± 0,04	1,73 ± 0,27

CPC (compósito PEAD/casca); CPT (compósito PEAD/torta).

Com os resultados dos ensaios de impacto, foi possível observar uma diminuição nos valores de energia absorvida em função do aumento de biomassa nos compósitos, o compósito CPT10% foi o que apresentou a menor redução na energia absorvida por unidade de área, 10,15% enquanto que o compósito CPC15% apresentou a maior redução da energia absorvida por unidade de área, 46,76% quando comparados ao PEAD PURO.

O aumento na porcentagem de fibras na matriz polimérica promoveu uma redução nos valores de energia absorvida no impacto em função do aumento na heterogeneidade do material, o que proporciona uma maior dificuldade do material em absorver e dissipar a energia fornecida pelo impacto, este comportamento é esperado. Tal aumento na heterogeneidade do material pode ser observado nas Figuras 27a, 27b, 27c e 27d.



FIGURAS 27a e 27b – CPC10% e 15%, 27c e 27d CPT10% e 15% microscopia óptica ampliação 1000x

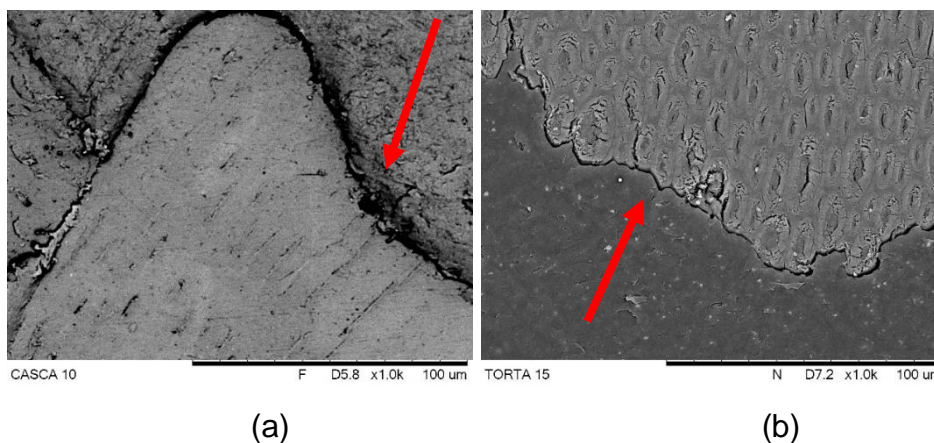
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica por varredura (MEV) foi utilizada para avaliar as superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por tração e revelaram importantes comportamentos quando das solicitações mecânicas deste ensaio.

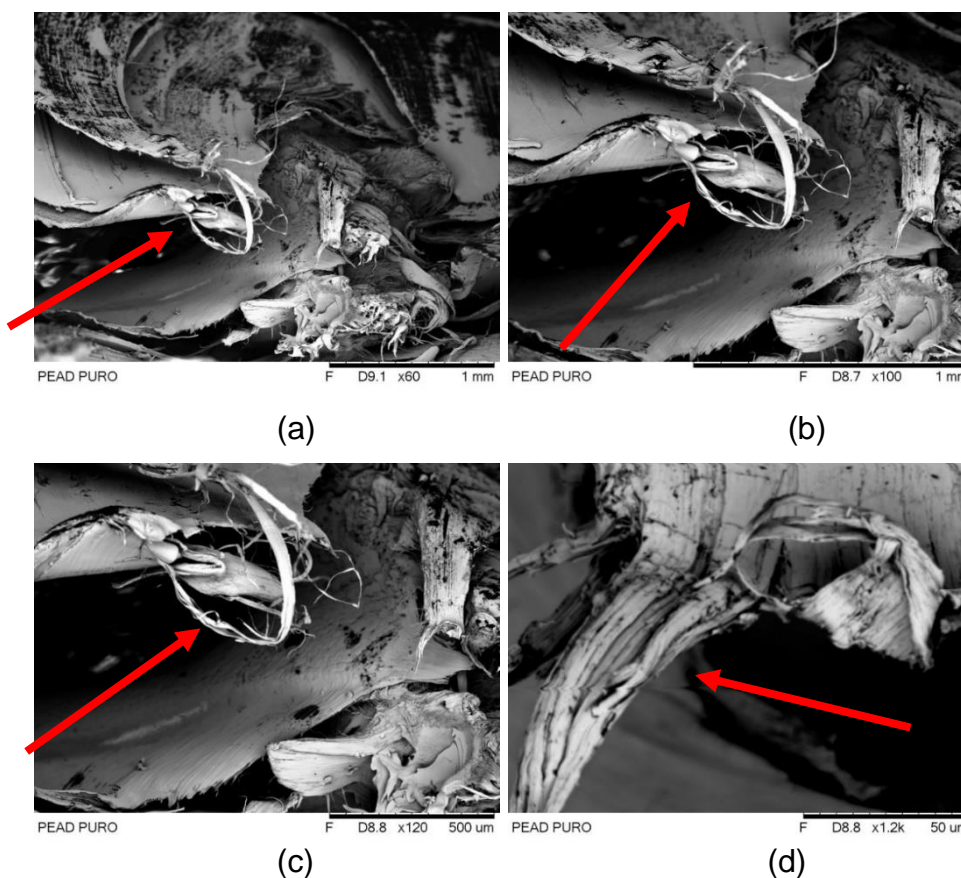
Na análise das foto-micrografias de MEV dos compósitos CPC10% e CPT15% (Figura 28a e 28b), pode-se observar que o compósito com 10% de teor de biomassa de casca foi completamente envolvido pelo PEAD, entretanto, no compósito com 15% de biomassa de torta, este recobrimento completo da superfície das fibras não ocorreu, gerando uma descontinuidade na interação na interface fibra/matriz, à qual foi atribuído o menor valor de resistência à tração, este comportamento pode estar relacionado ao maior teor de celulose na casca, assim como a morfologia do material, possibilitando uma maior interação entre a matriz

polimérica comportamento semelhante foi observado por CUI *et al.*, 2010, estudando compósitos com madeira.

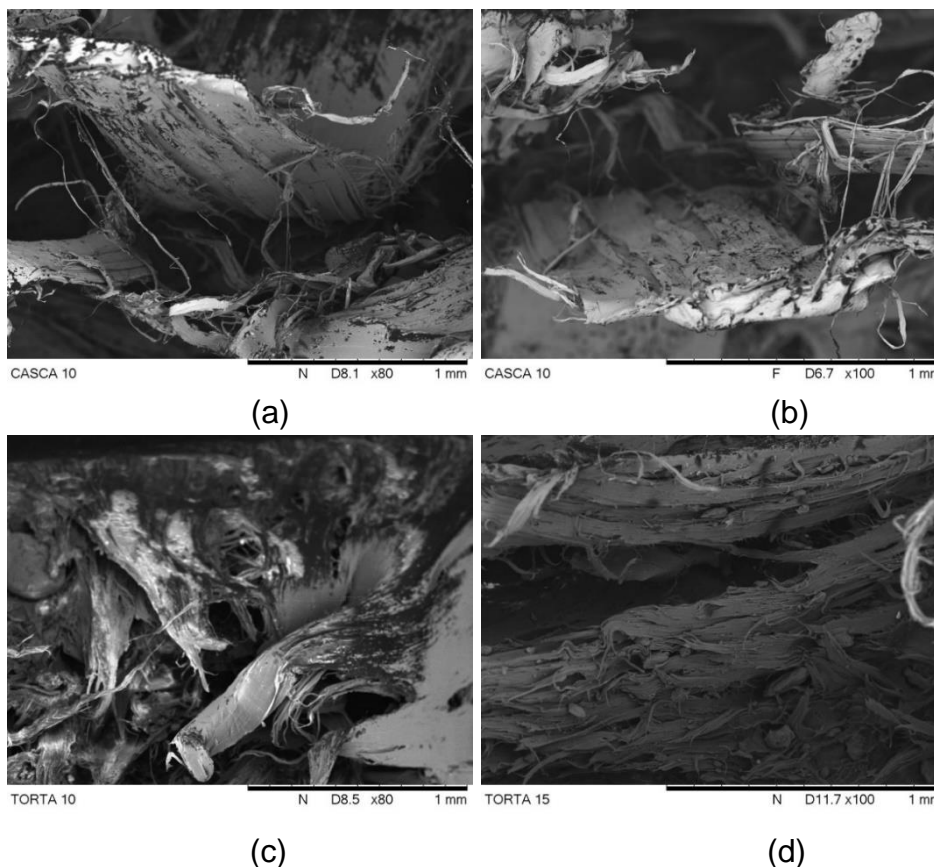
Nas Figuras 29a, 29b, 29c e 29d foi possível visualizar o comportamento elástico do polímero PEAD antes da ruptura do corpo de prova, o mesmo comportamento não pode ser observado nos compósitos analisados, conforme Figuras 30a, 30b, 30c e 30d referentes aos corpos de prova com os compósitos de casca e de torta.



FIGURAS 28a – MEV CPC10% e 28b MEV CPT15% ampliação 1000x



FIGURAS 29a, 29b, 29c e 29d – Foto micrografia MEV fratura corpo de prova PEAD puro, com ampliações de 60x, 100x, 120x e 1200x respectivamente



FIGURAS 30a, 30b, 30c e 3d – Foto micrografia MEV fratura corpo de prova compósito casca e torta, com ampliações de 80x e 100x, respectivamente

4.6. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Uma vez que não há muitos estudos de caracterização química dessas biomassas, a análise de FTIR permite confirmar a composição lignocelulósica desses materiais e verificar as ligações importantes no polímero puro.

Os espectros na região do infravermelho obtidos da torta, da casca do pinhão manso e do PEAD puro podem ser observados nas Figuras 31, 32 e 33 a seguir.

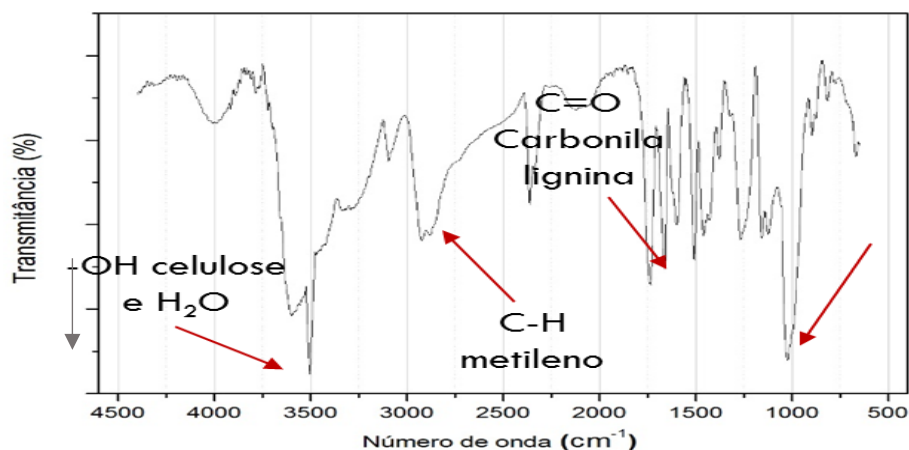


FIGURA 31 – FTIR casca

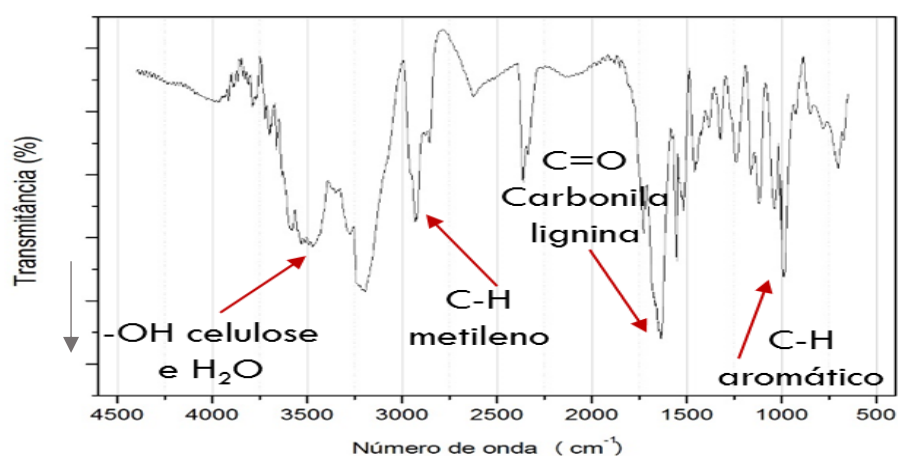


FIGURA 32 – FTIR torta

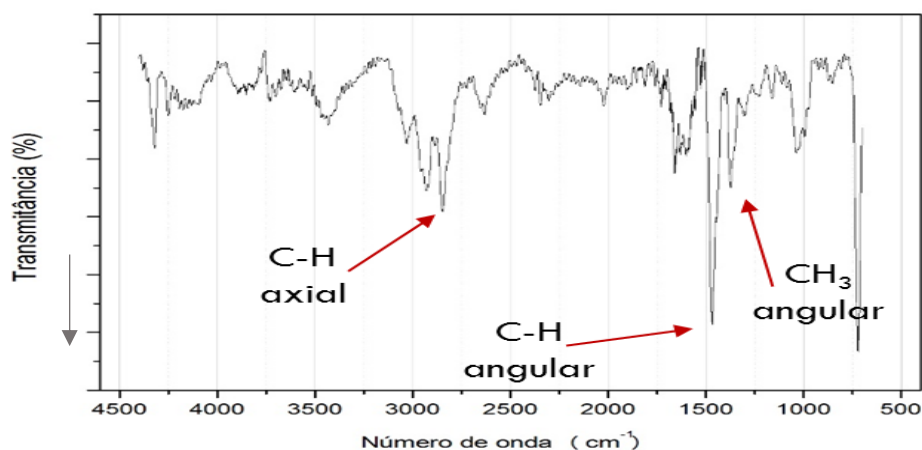


FIGURA 33 – FTIR PEAD puro

O espectro de PEAD puro apresenta bandas de transmissão próximas à 2900 e 1450 cm^{-1} , que correspondem aos movimentos de deformação axial e angular das ligações C-H, respectivamente e próximo à 1380 cm^{-1} , que corresponde à deformação angular simétrica do grupamento metila (ALLINGER, 1978), típicos de alcanos, bastante verificada em cadeias lineares típicas de resíduos de lipídeos.

Os espectros da região do infravermelho para a casca e para a torta de pinhão manso apresentaram comportamento semelhante. Os espectros mostram bandas de transmissão próximas à 3500 cm^{-1} , características da vibração axial das hidroxilas (OH) da celulose e também umidade (H_2O). Os espectros apresentam uma banda na região de $2960 - 2842\text{ cm}^{-1}$, decorrentes do estiramento C–H em metoxilas aromáticas e em grupos metil e metileno de cadeias laterais de ligninas. Os picos localizados em 2926 e 2851 cm^{-1} correspondem ao estiramento C–H em grupo metileno alifático que pode ter origem a partir de ácidos graxos presentes na amostra (GAMBARATO, 2014). Um sinal próximo à 1690 cm^{-1} , característico do grupo acetal C=O, correspondente à carbonila das aldoses, presentes em polissacarídeos. A deformação de C–H aromático aparece a 1035 cm^{-1} como uma vibração complexa associada com estiramentos C–O e C–C e ligações C–OH também presentes em polissacarídeos, como a celulose (GAMBARATO, 2014).

4.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica das cargas de origem natural nas condições de processamento é de grande importância. Se uma degradação acentuada ocorre durante o processamento, as propriedades mecânicas dos compósitos ficarão comprometidas. Da mesma forma pode ocorrer o escurecimento do compósito e a produção de substâncias voláteis com odor capaz de persistir por um longo tempo (PAULA, 2011).

Uma das maiores limitações encontradas nos compósitos reforçados com fibras naturais é a degradação que as mesmas apresentam em temperaturas relativamente baixas, sendo muito importante analisar este comportamento para esses materiais (PAULA, 2011). A ocorrência de degradação das fibras durante o processamento dos compósitos pode ocasionar grandes mudanças nas propriedades mecânicas dos materiais, geradas por alguns fatores tais como a mudança das estruturas das fibras e também a geração de substâncias voláteis que podem criar espaços vazios no compósito levando a uma menor resistência (GEORGOPOULOS, 2005). A degradação das fibras também ocasiona mudanças no odor e na coloração dos compósitos. Estes fatores tornam essencial que sejam realizadas análises termogravimétricas destes materiais, levando em conta também,

as diferenças na degradação dos constituintes das fibras naturais e como estas fibras atuam na estabilidade térmica da matriz (PAULA, 2011).

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para inferir sobre as características estruturais e sobre a composição dos materiais. As curvas termogravimétricas obtidas para a casca e para a torta, são mostradas nas Figuras 34 e 35.

É possível verificar nas curvas de TGA da casca, Figura 34, que ocorre inicialmente, uma perda de massa até cerca de 100°C. Essa etapa representa a perda de água pelo material e é inerente a todas as biomassas vegetais, que, mesmo após secagem em estufa, ainda armazenam água em suas estruturas.

Outra etapa de termodegradação ocorre entre 208 e 324°C. Nesta faixa de temperatura ocorre a degradação da hemicelulose e de parte da celulose do material (NAVARRO, 2011) e a perda de massa corresponde a 24,39%. A próxima etapa de termodegradação ocorre na faixa de 324 e 368°C. Neste intervalo de temperatura, ocorre a degradação da fração mais resistente de celulose e da lignina (NAVARRO, 2011), correspondendo a 17,26% do material. A partir de 368°C ocorre a degradação da fração final de celulose e de lignina e o carvão residual obtido em 799°C representa 27,59% do material.

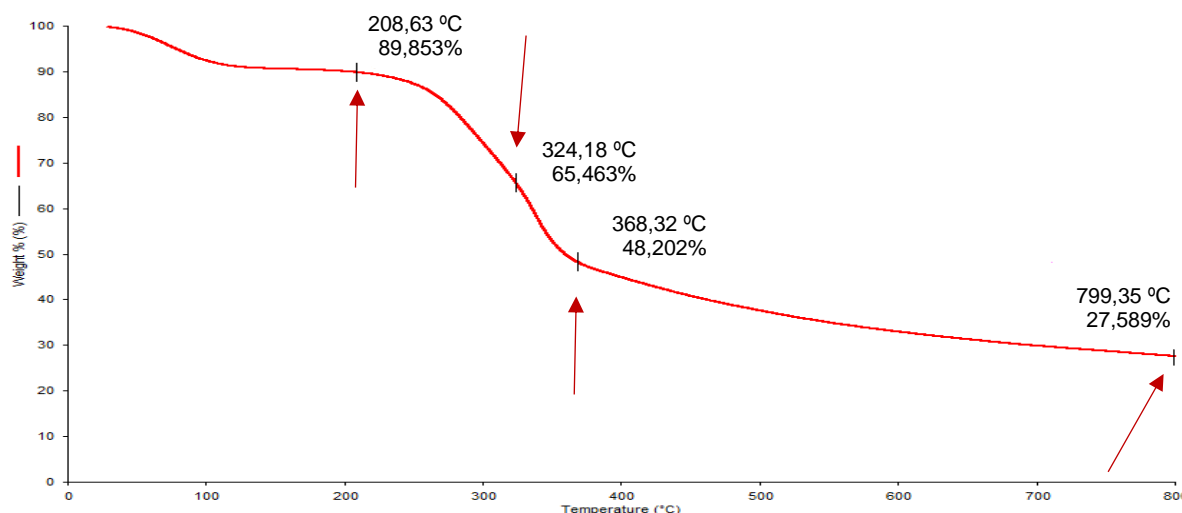


FIGURA 34 – TGA casca

Para a biomassa da torta, é possível verificar nas curvas de TGA, Figura 35, que ocorre inicialmente, uma perda de massa até cerca de 194°C este comportamento está associado à termodegradação dos extrativos da lignina presentes no material, da hemicelulose e de compostos de baixa massa molar. (NAVARRO, 2011).

Uma outra etapa de termodegradação ocorre na faixa entre 194 e 284°C. Nesta faixa de temperatura ocorre a degradação da hemicelulose e de parte da celulose do material (NAVARRO, 2011) e a perda de massa corresponde a 15,03%. No intervalo de temperatura entre 284 e 375 °C, ocorre a termodegradação da fração mais resistente de celulose e também de lignina (NAVARRO, 2011), correspondendo a 34,28% do material. A termodegradação da fração final de lignina e da celulose, ocorre a partir de 375°C e o carvão residual obtido em 799°C representa 25,38% do material.

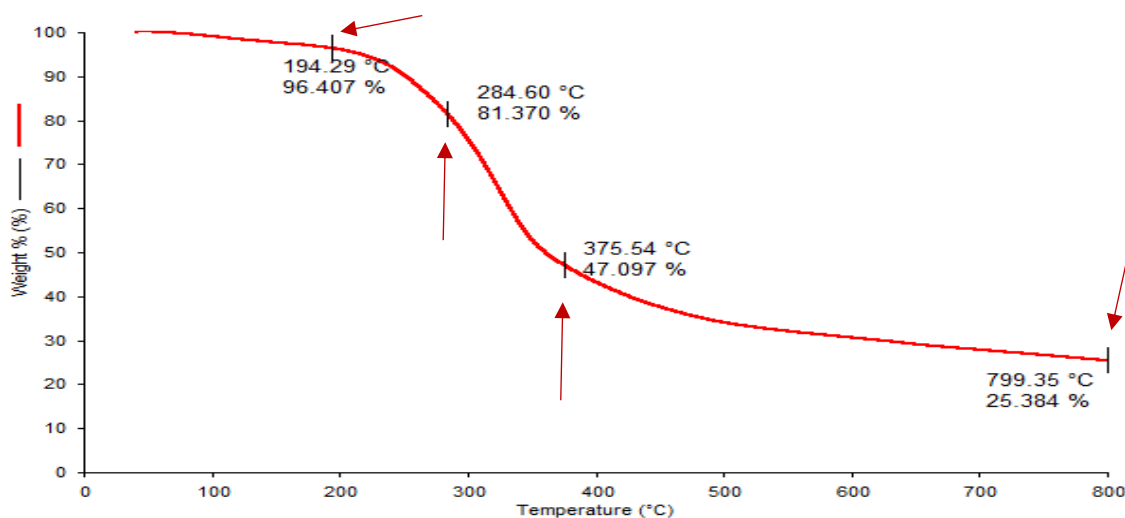


FIGURA 35 – TGA torta

A Figura 36, compara as curvas das TGAs para as biomassas da torta e da casca.

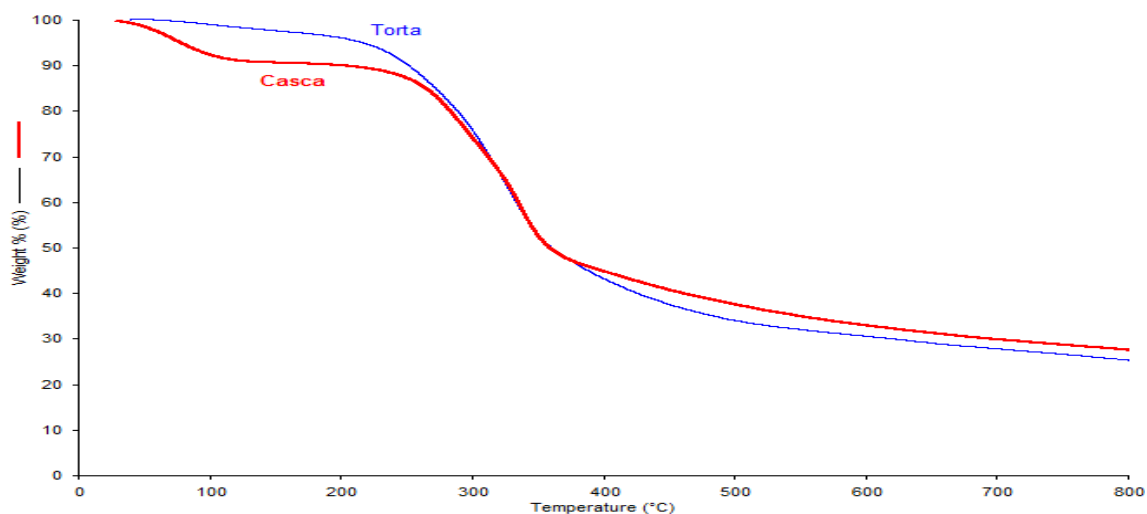


Figura 36 – TGA comparativo casca/torta

A temperatura determinada para o início da degradação térmica das biomassas está de acordo com os valores reportados pela literatura para outras biomassas lignocelulósicas e outros materiais (PAULA, 2011). A Tabela 11 compara estes valores.

TABELA 11 – Temperatura de início de degradação da casca e torta de pinhão manso e de algumas biomassas lignocelulósicas obtidas em TGA, adaptado de PAULA, 2011

Fibra	Temperatura (°C)
Casca de pinhão manso	208
Torta de pinhão manso	194
Bagaço de cana	218
Sisal	302
Lufa	250
Sabai	244
Juta	282
Palha de trigo	283
Linho	330
Celulose	322
Lignina	213

As diferenças nas estruturas e natureza química dos componentes, possivelmente explicam os diferentes comportamentos observados. A hemicelulose que tem uma estrutura amorfa e ramificada é constituída por vários sacarídeos que são muito fáceis de serem removidos da haste principal e se degradam em baixas temperaturas. A celulose é constituída por um longo polímero de glicose, sem ramificações, com a estrutura ordenada e forte estabilidade térmica. A lignina contém diversos anéis aromáticos ramificados e com um elevado índice de ligações C-C e, por este motivo, sofre degradação em temperaturas mais elevadas (GAMBARATO, 2014).

4.8. CALORIMÉTRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base da técnica conhecida como DSC, onde é medida a variação do fluxo de calor entre o material em estudo sendo

usada uma amostra inerte como referência ou padrão. As análises térmicas podem fornecer a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de fusão (T_m), a entalpia de fusão (ΔH), além da temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (X_c) para polímeros que possuam essas transições, apresentadas durante o ciclo de realização da análise (CANEVAROLO, 2014). O grau de cristalinidade do PEAD e dos compósitos foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \cdot \phi_m} \cdot 100 \quad (2)$$

Equação 2: grau de cristalinidade

Onde:

X_c é o grau de cristalinidade (%);

ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra (J/g);

ΔH_f^0 é a entalpia de fusão do PEAD hipoteticamente 100% cristalino (293 J/g) (CANEVAROLO, 2014);

ϕ_m é a fração mássica de PEAD.

Na Figura 37e, encontra-se a curva do DSC do PEAD original, entre a temperatura de 30 e 200°C, apresentando a transição de fusão, a partir da qual é possível estabelecer a temperatura e o calor de fusão. O PEAD empregado mostrou um pico endotérmico bastante pronunciado, sendo determinada uma temperatura de fusão de 142,31°C, com um calor de fusão de 117,85 J/g.

A partir do valor do calor de fusão, calculou-se a cristalinidade do PEAD como sendo de 40,22%. Entretanto, esse valor deve ser encarado apenas como uma referência, pois o método usado para gerar a linha base para cálculo do calor de fusão leva a desvios do valor final calculado (BECERRA, 2015).

Ainda segundo BECERRA, 2015, a faixa do grau de cristalinidade para o PEAD original deveria estar entre 62 e 82 %. Embora o valor calculado a partir do ensaio de seja menor que o limite inferior da faixa estabelecida pela literatura, isso foi atribuído ao fato de que comercialmente existem vários tipos de PEAD, os quais variam em função da fabricação, dos catalisadores utilizados, dos diferentes aditivos

empregados e principalmente ao efeito da temperatura do ensaio. Todas essas variáveis podem gerar um grau de cristalinidade diferente.

As curvas de DSC dos compósitos da casca, da torta e do PEAD puro são mostradas respectivamente nas Figuras 37a, 37b, 37c, 37d e 37e.

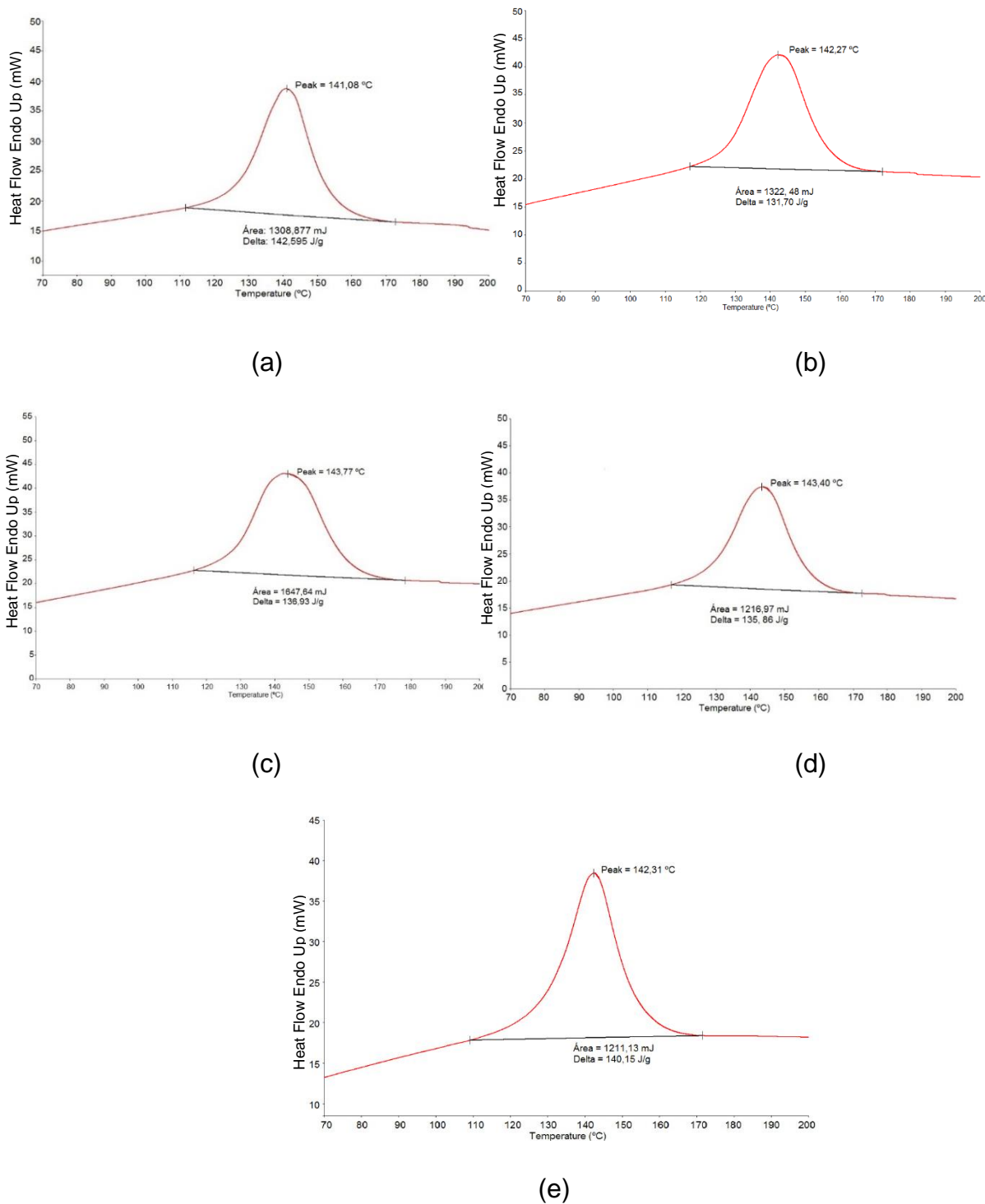


Figura 37: (a) DSC casca 10%, (b) DSC casca 15%, (c) DSC torta 10%, (d) DSC torta 15%, (e) DSC PEAD puro

Analisando as Figuras 37a, 37b, 37c, 37d e 37e foi possível observar uma ligeira diminuição da temperatura de fusão com a inserção das biomassas de casca na matriz de PEAD, enquanto que, houve um ligeiro aumento nas temperaturas de fusão com a inserção das biomassas de torta na matriz de PEAD.

Na Tabela 12 está representada a cristalinidade relativa, as entalpias de fusão e as temperaturas de fusão do PEAD e dos compósitos analisados.

Tabela 12 – Entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c)

Amostra	ΔH_f (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
PEAD PURO	140,15	142,31	47,83
CPC 10%	142,59	141,08	54,07
CPC 15%	131,70	142,27	52,88
CPT 10%	136,93	143,77	51,92
CPT 15%	135,86	143,40	54,55

As alterações observadas nos índices de cristalinidade nos materiais com adição de biomassa sugerem que o processamento promoveu alterações na estrutura cristalina do PEAD, o que caracteriza as biomassas tanto como carga de reforço como agente nucleante (HILLIG, 2008). Entretanto, é necessário um estudo mais aprofundado para validar tal afirmação, como um estudo da cinética de cristalização desses materiais e das variáveis termodinâmicas envolvidas no processo.

Analisando-se os dados da porcentagem de cristalização dos materiais, foi observado um aumento da cristalinidade dos compósitos, quando comparados ao PEAD puro. O compósito CPT15% foi o que teve o maior aumento na cristalinidade quando comparado ao PEAD puro, 14,05%.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados dos difratogramas de raios X, foi possível concluir que as biomassas da casca e da torta de pinhão manso apresentaram características de um material semicristalino.

Com base nos resultados obtidos dos ensaios de tração, foi possível observar que, com o aumento das porcentagens de biomassa na composição, ocorre uma diminuição da tenacidade dos compósitos e que a incorporação da biomassa como reforço diminuiu a resistência mecânica, no entanto aumentou o módulo de elasticidade, como esperado.

Com os resultados dos ensaios de flexão foi possível concluir que a inserção das biomassas promoveu um aumento do módulo de elasticidade, para todos as porcentagens e uma redução no limite de resistência, com exceção para o compósito CPC10%.

Os resultados dos ensaios de impacto mostraram que o aumento na porcentagem de fibras na matriz polimérica promoveu uma diminuição nos valores de energia absorvida no impacto em função da maior heterogeneidade do material, comportamento que era esperado, no entanto o compósito de biomassa CPT10% apresentou uma redução na energia absorvida por unidade de área de apenas 10,15%.

Com as imagens de MEV, foi possível visualizar o comportamento elástico do polímero PEAD, o mesmo comportamento não pode ser observado nos compósitos analisados, pode-se concluir então que com o aumento da porcentagem de biomassa o recobrimento completo da superfície das fibras não ocorreu, gerando uma descontinuidade na interação interfacial polímero/carga – à qual foi atribuído o menor valor de resistência à tração.

O FTIR das fibras revelou a presença de grupos funcionais característicos dos principais constituintes das biomassas naturais (celulose, hemicelulose e lignina). Isso confirma que os eventos térmicos apresentados nos ensaios de TGA e DSC são referentes à degradação desses constituintes.

Por meio da análise termogravimétrica pode-se concluir que as biomassas apresentaram certa estabilidade térmica até aproximadamente 200°C e, a partir, de 284°C para a biomassa da torta e, 324°C para a biomassa da casca o seu processo de degradação térmica é iniciado.

Os compósitos, além de possuírem boas propriedades mecânicas e possibilitarem uma redução de até 15% na utilização de um polímero derivado de petróleo, a utilização do processo de moldagem por injeção foi interessante pois, tornou o processo viável para a sua utilização em escala industrial

6. REFERÊNCIAS

- ALLEN, S. M.; THOMAS, E. L. The structure of materials, John Wiley & Sons, 1999.
- ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. Química Orgânica, 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1978.
- ALVES, J. M. A.; SOUSA, A. de A.; SILVA, S. R. G da, LOPES, G. N.; SMIDERLE, O. J.; UCHÔA, S. C. P. Pinhão-manso: uma alternativa para produção de biodiesel na agricultura familiar da Amazônia brasileira. Agroambiente On-line, Boa Vista, v. 2, n. 1, p. 57-68, 2008.
- ANTICH, P. VÁZQUEZ, A.; MONDRAGON, I.; BERNAL, C. Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers. Composites: Part. A, v.37, p139-150, 2006.
- ARAÚJO, J. R. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. Dissertação mestrado – Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química. 2009.
- ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) como alternativa para o semiárido nordestino. Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas. Campina Grande, v. 8, n. 1, p. 789-799, 2004.
- ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 638: Standard test method for tensile properties of plastics. United States, 2008.
- ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 790: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. United States, 2010.

- ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4976: Standard Specification for Polyethylene Plastics Molding and Extrusion Materials, 2006.
- BAKER, A. M. M. Moderns Plastics Handbook. Disponível em: www.digitalengineeringlibrary.com
- BECERRA, A. F. C. Caracterização de PEAD antes e após envelhecimento em diferentes meios e condições. Dissertação Mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2015.
- BENINI, K. C. C. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. Dissertação Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.
- BESSADOK, A.; ROUDESLE, S.; MARAIS, S.; FOLLAIN, N.; LEBRUN, L. Alfa fibers for unsaturated polyester composites reinforcement: Effects of chemical treatments on mechanical and permeation properties. Composites: Part A, v. 40, p.184-195, 2009.
- BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; VOLK, J. Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fiber physical, chemical and surface properties. Composites Science and Technology, v. 70, p. 840–846, 2010.
- BODIG J.; JAYNE, B. A. Mechanics of Wood and Wood Composites. Krieger Publ. Comp. Malabar, 1993.
- BRANDÃO, A. T. Desenvolvimento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar. - Volta Redonda: UniFOA, 2015.

- BRASKEM, <https://www.braskem.com.br/relatorios-anuais> acessado em: 28/04/2016, às 10:02.
- BROWN, T. L., LEMAY H. E., BURSTEN, B. E. Química a Ciência Central. Ed. Pearson Prentice Hall, São Paulo S. P., 2005.
- BRYDSON, J. A. Plastics Material. 7th ed. Butterworth Heinemann, 1999.
- CALLISTER JR, W. D. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada. 2ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006.
- CANDIDO, R. G. Utilização da celulose de resíduos lignocelulósicos para obtenção de produtos de alto valor agregado. / Rafael Garcia Candido. – 2011. 140 p. il. Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
- CANEVAROLO, S. V. Técnica de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, p.209-229, 2004.
- CARASCHI, J.C. Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de cana-de-açúcar. Tese de Doutorado, São Carlos – SP, Universidade de São Paulo – USP, p. 1-26, 1997.
- CARASCHI, J. C.; LEÃO, A. L. Sugar Cane Bagasse Fiber as Reinforcement of Polypropylene. . In: Natural Polymers e Composites, 4º, 2002, São Pedro. Anais.
- CESTARI S. Compósitos poliméricos com fibras vegetais. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, 2010.

- CLEMONS, C. Wood plastic composites in the United States: The interfacing of two industries. *Forest Products Journal*, Madison, v.52, n.6, p.10-18, 2002.
- CORREA, C.A.; FONSECA, C.N.P.; NEVES, S.; RAZZINO, C.A.; HAGE JR, E. Compósitos termoplásticos com madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Paulo, v.13, n.3, p.154-165, 2003.
- CORTESÃO, M. *Culturas tropicais: plantas oleaginosas*. Lisboa: Clássica, 1956. 231 p.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- CRAWFORD, R. J., Croy, J. *Plastics Engineering*. 3rd ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1998.
- CUI, Y. H.; TAO, J.; NORUZIAAN, B.; CHEUNG, M.; LEE, S. DSC analysis and mechanical properties of wood-plastic composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 29, p. 278-289, 2010.
- ÇAVDAR, A. The effects of high temperature on mechanical properties of cementitious composites reinforced with polymeric fibers. *Composites Part B: Engineering*, v45, p.78-88, 2013
- DE OLIVEIRA, P.F.; MARQUES, M.F.V.; MERAT, L.C. Estudo de metodologias de tratamento alcalino em fibras vegetais de malva. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, v.1. 2013.
- ECKERT, C. H. "Market Opportunities for natural fibers in plastics composites", in: *Proceedings of the Wood-Plastic Conference*, Forest Products Society p. 87-106, Baltimore, USA (2000).

- ECOWOOD, Madeira plástica e ecológica. Disponível em <<http://www.ecowood.ind.br/monta.asp?link=home&lang=pt>>. Acesso em 09 fev. 2013.
- ESMERALDO, M. A.; Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural. Dissertação Mestrado. Universidade Federal do Ceará. 2006. 119p.
- FACCA, A. G.; KORTSCHOT, M. T.; YAN, N. Predicting the tensile strength of natural fiber reinforced thermoplastics. *Composites Science and Technology*, v.67, p. 2454-2466, 2007.
- FÁVARO, S. L. – Preparação e Caracterização Química, Morfológica E De Propriedades Mecânicas De Compósitos Polietileno Pós-Consumo Com Fibras De Sisal E Com Cascas De Arroz” - Dissertação Mestrado Universidade Estadual De Maringá. 2007.
- FELDMAN, D. E BARBALATA, A Synthetic Polymers technology properties applications, 1 Ed., London, Chapman & Hall, 1996.
- FERRAZ, F. O. Influência de diferentes métodos de destoxificação sobre a composição e fermentabilidade do hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar à xilitol e etanol. - Lorena: 2010. 89pág. Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
- FOLETTO, E. L., HOFFMANN, R., HOFFMANN, R. S., PORTUGAL, U. L., Jahn, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Quím. Nova*, v 28, n 6, p 1055-1060, 2005.
- FONSECA, F. M. de C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos à base de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reciclado com fibras vegetais.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP/CETEC/UEMG. 2005.

- FROLLINI, E.; LEÃO, A.L.; MATTOSO, L.H.C. Natural polymer and agrofiber-based composites. EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, São Carlos, 2000, p.104-112.
- GAMBARATO, B. C. Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2014.106p.
- GEORGOPOULOS, S.; ARANTILI, P. A.; AVGERINOS, E.; ANDREOPOULOS, A. G.; KOUKIOS, E. G. Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues. *Polymer Degradation and Stability*, v.90, p. 303-312, 2005.
- GUEDES, R. E., Avaliação da destoxificação da torta de pinhão manso (*Jatropha Curcas L.*) usando método químico. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.
- HABIBI, Y.; EL-ZAWAWY, W. K.; IBRAHIM, M. M.; DUFRESNE, A. Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues. *Composites Science and Technology*, v.68, p. 1877-1885, 2008.
- HANDBOOK OF MATERIALS. Disponível em: www.digitalengineeringlibrary.com
- HELLER, J. Physic nut. *Jatropha curcas L.* Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. Rome: International Plant Genetic Resources. Institute IPGRI, 1996. 66p.

- HILLIG, É.; IWAKIRI, S.; ANDRADE, M. Z.; ZATTERA, A. J. Caracterização de compósitos produzidos com polietileno de alta densidade (PEAD) e serragem da indústria moveleira. *Rev. Árvore* [online]. 2008, vol.32, n.2, pp.299-310.
- HULL, D. *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, ed.1, 1981
- KHALID, M.; RATNAM, C.T.; CHUACH, T.G.; ALI, S.; CHOONG, T. S.Y. Comparative study of polypropylene composites reinforced with oil palm empty fruit fiber and oil palm derived cellulose. *Materials and Design*, v. 29, p. 173-178, 2008.
- KUMAR, A. P.; SINGH R. P.; SARWADE B. D. Degradability of composites, prepared from ethylene-propylene copolymer and jute fiber under accelerated aging and biotic environments. *Mater. Chem. Phys.* 92(2005) 458-469.
- LABEGALINI, A. Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte – Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013. Lavras: UFLA, 2013.
- MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate*, v. 62, p.19-24, 2005.
- MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. *Jatropha curcas* a promising crop for the generation of biodiesel and value-added coproducts. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 111, p. 773-787, 2009.
- MANO, B.; ARAÚJO, JR.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. Polyolefin composites with curauá fibers: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibers dimensions. *Composites Science and Technology*, v.70, p. 29–35, 2010.
- MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*, Editora Edgar Luche Ltda, 1991.p. 124- 128.

- MARINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. B. - Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 2, p. 92-99, 2008.
- MARGEM, J. I. Estudo das características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de malva. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2013.
- MARTINES, M. A. Fibras de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação em Compósitos de Borracha de Pneu Triturado. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- MARTINS, F.A.; SUAREZ, J.C.M.; MANO, E.B. Produtos poli olefínicos reciclados com desempenho superior aos materiais virgens correspondentes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 27-32, Out / Dez, 1999.
- MASSON, T.J. Desenvolvimento e reciclagem do polipropileno modificado pela presença de cargas híbridas. 1998. Tese (Doutorado na área de Engenharia de Materiais) - Universidade Mackenzie, São Paulo, 1998.
- MENDONÇA, S.; LAVIOLA, B. G. Uso potencial e toxidez da torta de pinhão manso. Brasília, DF: Embrapa Agro energia, (Embrapa Agro energia. Comunicado técnico, 001). 8p., 2009.
- MENDOZA, J.; RODRÍGUEZ, M.; LÓPEZ, J.; MEJÍA, N.; ZAMBRANO, F. Tecnologías para aprovechamiento del piñón (*Jatropha curcas* L.) como fuente de biocombustibles em tierras marginales secas del litoral ecuatoriano. *Boletín técnico* N° 136, Ecuador, p. 16, 2009.

- MESQUITA, F. A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-10012011-103025/>>. Acesso em: 2016-02-15.
- 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.
- NAVARRO, C. I. T. Caracterização microestrutural das fibras naturais: *etlingera elatior*, *costus* e *helicônia bihai*. Tese (mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO. 2011.
- OLIVEIRA, H. N. Desenvolvimento de deck a partir de compósitos poliméricos. Dissertação (mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2013. UniFOA – Volta Redonda – R.J.
- OLIVEIRA, J. L. Processamento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras da palmeira real australiana. Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2015 – Volta Redonda – R. J.
- OLIVEIRA, J. M.; Caracterização térmica e espectrofotométrica de diferentes ligninas extraídas do bagaço de cana de açúcar. Brasília: UnB, 2014.103 p.
- PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades. Curitiba-PR: Ed. Hemus, 2000.

- PAULA, P. G. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Ciência dos Materiais Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes – RJ. 2011.
- PIVA, A. M., WIEBECK, H. Reciclagem do Plástico. São Paulo: Artliber editora, 2004.
- QUINHONES, R.; Fabricação e qualificação de placas compostas de serragem e plástico reciclável - Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 2007 47 p.
- REDIGHIERI, K. I.; - Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia, 2006.
- REIS, L. S.; PEREIRA, A. C. C.; MULINARI, D. R. Influência do agente compatibilizante nos compósitos PP reforçados com fibras da palmeira. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. Influência do agente compatibilizante nos compósitos PP reforçados com fibras da palmeira, 2013.
- SALEEM, Z.; RENNEBAUM, H.; PUDEL, F.; GRIMM, E. Treating bast fibers with pectinase improves mechanical characteristics of reinforced thermoplastic composites. Composites Science and Technology, v.68, p. 471-476, 2008.
- SANTOS, A. M. - Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia - dissertação mestrado programa de pós-graduação em engenharia mecânica, setor de tecnologia, universidade federal do paraná. Curitiba 2006.

- SANTOS, M. V. Nanocompósitos baseados em celulose bacteriana para aplicações ópticas. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Campus de Araraquara - Instituto de Química - programa de pós-graduação em Química, 2012.
- SANTOS P. A., SPINACÉ M. A. S., FERMOSELLI K. K. G., DE PAOLI M. A. Polyamide-6/vegetal fiber composite prepared by extrusion and injection molded. *Compos. Part. A38* (2007) 2404-2411.
- SATO, M.; BUENO, O. C.; ESPERANCINI, M. S.; FRIGO, E. P. A cultura do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.): Uso para fins combustíveis e descrição agrônômica. *Revista Varia Scientia*, v. 07, n. 13, p. 47-62, 2009.
- SATURNINO, H. M.; PACHECO, D. D.; KAKIDA, J.; NAGASHI, T.; GONÇALVES, N. P. Cultura do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 44-78, 2005.
- SATYANARAYANA K. G., GUIMARÃES J. L., WYPYCH F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Compos. Part A38* (2007) 1694-1709.
- SCAPINI, P. Morfologia e propriedades térmicas de compósitos de HDPE / EVA com POSS. Dissertação (Mestrado em Materiais). Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2008.
- SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN Jr. A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, v. 29, p. 786-794, 1959.
- SHELDON, R. P., *Composite Polymeric Materials*, ed.1, Applied Sci. Pub., England, 1982.

- SILVA, J. P. A. Estudo da produção de etanol por *Pichia stipitis* empregando hidrolisado de palha de arroz. 2006.144 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial. Área de Concentração: Conversão de biomassa) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
- SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. Characterization of lignocellulosic curaua fibers. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p.47-53, 2009.
- STAEL, C.G. Preparação de materiais compósitos de bagaço de cana-de-açúcar e caracterização por propriedades mecânicas e NMR no estado sólido. Tese de Doutorado – UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense, p. 4, 1997. Campos de Goytacazes.
- STARK, N; SCHENEIDER, J.P. Waste-wood derived fillers for plastic., USDA Forest Service, Forest Product Laboratory, Madison, 1996. P.282-291, (General technical report FPL-GTR-91).
- TOMINAGA, N.; KAKIDA, J.; YASUDA, E. K; SOUSA, L. A. de; RESENDE, P. R.; SILVA, N. D. Cultivo de pinhão-manso para produção de biodiesel. Viçosa: CPT, 2007. 220 p.
- TOMCZAK, F. Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil. Curitiba PR. 2010. 150p.
- TOSUN-FELEKOGLU, K.; FELEKOGLU, B. Effects of fiber–matrix interaction on multiple cracking performance of polymeric fiber reinforced cementitious composites. *Composites Part B: Engineering*, v.52, p. 62-71, 2013.
- TROEDER, M.L.; SEDAN, D.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J. P.; SIMITH, A.; GUINEBRETIRRE, R.; GLOAGUEN, V.; KRAUSZ, P. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibers. *Composites: Part A*, v.39, p. 514-522, 2008.

- XIAO, J.; ZHANG, H. Comparative evaluation of *Jatropha curcas* L. seed meals obtained by different methods of defatting on toxic, antinutritional and nutritive factors. *Journal Food Sci Technol*, 2011.
- XU, X.; JAYARAMAN, K.; MORIN, C.; PECQUEUX, N. Life cycle assessment of wood-fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Materials Processing Technology*, v.198, p.168-177, 2008.
- WINANDY, J. E.; STARK, N. M.; CLEMONS, C. M. Considerations in recycling of wood-plastic composites. In: *GLOBAL WOOD AND NATURAL FIBRE COMPOSITES SYMPOSIUM*, 2004, Kassel. Proceedings... Kassel, 2004. .
- WOLCOTT, M. P.; ENGLUND, K. A technology review for wood-plastic composites In: *INTERNATIONAL PARTICLEBOARD COMPOSITE MATERIALS SYMPOSIUM*, 33, 1999, Pullman. Proceedings. Pullman: Washington State University, 1999, p.307-319.
- YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico madeira *Revista Floresta*, Curitiba, v.34, n.1, p.59-66, 2004.
- ZAMBRANO, F.; DELGADO K.; SILVA H.; NOMURA R. B.; SOUZA, D.; ZUCARELI, A. C. Extração e avaliação do óleo de pinhão manso (*Jatropha Curcas* L.) oriundo das cercas vivas de Manabí Equador. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 4, p. 55-70, 2015.
- ZANIN, M.; DISIDERÁ, C.; LOGAREZZI, A.; CORREA, C.A. Sistematização da extensão do uso de resíduos de serraria e potencialidade de aplicação. *ENTAC 2002 – ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO*, Foz do Iguaçu. Anais. Foz do Iguaçu, 2002, p.71-84.