

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

**GABRIELLA DA SILVA LOPES**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PEAD  
REFORÇADOS COM FIBRAS DA CASCA DE NOZ MACADÂMIA**

**VOLTA REDONDA  
2016**

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

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PEAD  
REFORÇADOS COM FIBRAS DA CASCA DE NOZ MACADÂMIA**

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 da Prof<sup>a</sup>. Dra. Daniella Regina Mulinari, na área de concentração de Processamentos e Caracterização de Materiais Poliméricos, linha de pesquisa de Materiais Poliméricos.

Aluna:

Gabriella da Silva Lopes

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Daniella Regina Mulinari

Co-orientador:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

**VOLTA REDONDA**

**2016**

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Aluna:

Gabriella da Silva Lopes

Título:

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE PEAD REFORÇADOS  
COM FIBRAS DA CASCA DE NOZ MACADÂMIA**

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daniella Regina Mulinari

Banca Examinadora:

---

Dr<sup>a</sup>. Prof<sup>a</sup>. Daniella Regina Mulinari

---

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago

---

Prof. Dr. Paulo Henrique Fernandes Pereira

**VOLTA REDONDA**

**2016**

A persistência é o caminho do êxito.

Charles Chaplin

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela oportunidade de prosseguir com minha formação.

Ao meu marido Bruno e minha mãe Lucia pelo incentivo e apoio de sempre.

À Profª Dra. Daniella Regina Mulinari por toda dedicação, comprometimento e esforço durante este projeto.

A aluna Isabella Loureiro e Ingridy Dantas, pelo auxílio na injeção dos corpos de provas e aos ensaios de tração.

Aos funcionários da FOA, pela atenção e auxílio durante o curso.

Ao Prof. Dr. Bruno Gambarato, pela análise química da fibra.

## RESUMO

A necessidade por novas tecnologias tem se tornado cada vez mais presente, principalmente em relação ao meio ambiente. Neste contexto tem aumentado o interesse por compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais. Estes materiais se apresentam como uma solução sustentável tanto pelos aspectos econômicos quanto ambientais. No entanto, a principal desvantagem das fibras naturais é sua característica hidrofílica que é incompatível com matrizes poliméricas hidrofóbicas. Uma alternativa para este problema é o uso do agente compatibilizante que atua melhorando a adesão entre fibra e matriz. Este trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçadas com a fibra da casca de noz macadâmia “*in natura*”. Para a caracterização da fibra foram utilizadas as técnicas de Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TGA) e Caracterização Química. Os compósitos foram produzidos nas seguintes proporções (fibras/PEAD) de 5, 10 e 20% (m/m) com e sem a presença do agente compatibilizante PP-g-MA. O processo utilizado para a confecção dos compósitos foi o de injeção e os corpos de prova foram produzidos para ensaios de tração (ASTM D638-03) e flexão (ASTM D790-03). Posteriormente, foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. A caracterização química da fibra mostrou um alto teor de lignina. O uso do processamento por homogeneizador e moldagem por injeção tornou o processo reprodutível. Foi possível obter materiais mais rígidos e menos deformáveis, com até 20% (m/m) de fibras. No entanto, o uso do agente compatibilizante não apresentou grande influência nas propriedades mecânicas dos compósitos.

**Palavras-chave:** casca da noz macadâmia; fibras naturais; polietileno de alta densidade; (PEAD); propriedades mecânicas; propriedades térmicas; caracterização química; PP-g-MA.

## ABSTRACT

The need for new technologies has become increasingly present, especially in relation to the environment. In this context it has increased the interest in polymer composites reinforced with natural fibers. These materials are presented as a sustainable solution for both economic and environmental aspects. However, the main disadvantage of natural fibers is their hydrophilic character that is incompatible with hydrophobic polymeric matrices. An alternative to this problem is the use of compatibilizer agent which acts to improve the adhesion between fiber and matrix. This study aimed to develop and evaluate the mechanical and thermal properties of reinforced high density polyethylene composites with fiber Macadamia nut shell "in natura". For the characterization of fiber were used the techniques of diffraction of X-rays (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA) and Chemical characterization. The composites were produced in the following proportions (fibers / HDPE) of 5, 10 and 20% (wt/ wt) with and without the presence of the compatibilizer agent PP-g-MA. The process used for the manufacture of composites was the injection and the samples were produced for tensile tests (ASTM D 638-03) and flexural strength (ASTM D 790-03). Subsequently, the mechanical and thermal properties of the composite were evaluated. The chemical analysis of the fiber showed a high lignin content. The use of the homogenizer for processing and injection molding has reproducible process. It was possible to obtain more rigid and less deformable materials, up to 20% (wt/wt) fibers. However, the use of the compatibilizer agent showed no major influence on the mechanical properties of the composites.

**Keywords:** macadamia nuts shell; natural fibers; high density polyethylene; HDPE; mechanical properties; thermal properties; chemical characterization; PP-g-MA.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos materiais compósitos.....	16
Figura 2 – Disposição geométrica das fibras: (a) Compósito de fibra contínua Unidirecional (b) Compósito de fibra contínua cross-ply (c) Compósito de fibra contínua multidirecional (d) Compósito de fibra descontínua unidirecional (e) Compósito de fibra descontínua orientado aleatoriamente. ....	17
Figura 3 – Classificação das Fibras .....	18
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da fibra.....	20
Figura 5 - Representação esquemática da molécula de celulose. ....	21
Figura 6 - Representação esquemática da molécula de hemicelulose. ....	21
Figura 7 – Unidades da p-hidroxifenila (a), guaiacila (b) e siringila (c), formadoras da estrutura molecular da lignina. ....	22
Figura 8 - Macadamia integrifolia. ....	24
Figura 9 - Componentes do fruto macadâmia. ....	25
Figura 10 - Concentração de produção da macadâmia por estado.....	26
Figura 11 - Monômero de etileno. ....	27
Figura 12 - Representação das cadeias poliméricas de diferentes tipos de polietileno. ....	28
Figura 13 - Aplicações do plástico por tipo de resina. ....	29
Figura 14 - Representação hipotética da região de interface entre a fibra de celulose e o PEAD.....	31
Figura 15 - Representação esquemática do dispositivo de ensaio de tração universal .....	35
Figura 16 - Comportamento tensão-deformação para polímeros.....	36
Figura 17 - Ensaio de flexão em sistema de três pontos.....	37
Figura 18 - Fluxograma de processamento e caracterização do compósito. ....	38
Figura 19 - Fibras trituradas e peneiradas .....	39
Figura 20 - Homogeneizador (a); mistura do PEAD e fibras (b); material obtido (c) .	43
Figura 21 - Moinho granulador (a); compósito moído (b). ....	43
Figura 22 - Máquina mini-injetora.....	44
Figura 23 - Máquina de ensaio mecânico EMIC.....	45
Figura 24 - Dispositivo usado para o ensaio de flexão.....	46



Figura 25 – Fibras da casca de noz macadâmia após a extração (a) Fibras trituradas e peneiradas (b). .....	48
Figura 26 - MEV das fibras da casca de noz macadâmia <i>in natura</i> . .....	51
Figura 27 - DRX das fibras da casca de noz macadâmia. ....	52
Figura 28 – Curva TGA da fibra, do PEAD puro e dos compósitos. ....	53
Figura 29 – Curva TGA comparativa dos compósitos com 5% m/m. ....	54
Figura 30 – Curva TGA comparativa dos compósitos com 10% m/m. ....	55
Figura 31 – Curva TGA comparativa dos compósitos com 20% m/m. ....	55
Figura 32- Curvas de DSC das fibras, do PEAD puro e dos compósitos .....	57
Figura 33 - Curvas de DSC do PEAD puro e dos compósitos reforçados com 5% m/m .....	58
Figura 34 - Curvas de DSC do PEAD puro e dos compósitos reforçados com 10% m/m .....	58
Figura 35 - Curvas de DSC do PEAD puro e dos compósitos reforçados com 20% m/m .....	59
Figura 36 – PEAD/ fibra da casca de noz macadâmia após o processo de mistura e granulação.....	61
Figura 37 - Corpos de provas dos compósitos obtidos para os ensaios de tração e flexão.....	61
Figura 38 – Módulo de elasticidade dos compósitos e do PEAD puro. ....	63
Figura 39 – Alongamento na tensão máxima dos compósitos e do PEAD puro. ....	64
Figura 40 – Fratura dos compósitos: (a) PEAD/FM5%; (b) PEAD/FM10%; (c) PEAD/FM20% .....	64
Figura 41 – Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos e do PEAD puro.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação de algumas propriedades entre as fibras sintéticas e as fibras naturais.....	18
Tabela 2 - Consumo da macadâmia mercado externo e interno nos últimos anos...25	
Tabela 3 – Especificações técnicas do PEAD utilizada como matriz .....	40
Tabela 4 - Descrição dos compósitos de PEAD reforçados com diferentes proporções de fibras, com o PP-g-MA e do PEAD puro.....	44
Tabela 5 – Caracterização química das fibras da casca de noz macadâmia.....	49
Tabela 6 – Caracterização química das fibras da casca de noz macadâmia.....	49
Tabela 7 – Composição química de outras fibras naturais.....	50
Tabela 8 - Índices de cristalinidade das fibras da casca de noz macadâmia <i>in natura</i> .....	52
Tabela 9 - Índices de cristalinidade das fibras da palmeira, coco e bagaço de cana <i>in natura</i> .....	53
Tabela 10 - Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais .....	56
Tabela 11 - Resultados obtidos das curvas DSC do PEAD e dos compósitos .....	60
Tabela 12 – Propriedades mecânicas dos compósitos e do PEAD puro obtidos dos ensaios de tração .....	62
Tabela 13 – Valores do limite de resistência à flexão dos compósitos e do PEAD puro .....	66

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	Geral.....	14
2.2	Específicos .....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
3.1	Compósitos Poliméricos reforçados com Fibras Naturais.....	15
3.2	Fibras Naturais .....	18
3.3	Fibra da macadâmia .....	23
3.4	Matriz.....	27
3.5	Agente Compatibilizante .....	30
3.6	Processamento dos compósitos .....	32
3.7	Comportamento térmico dos compósitos.....	33
3.8	Propriedades mecânicas .....	34
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
4.1	Materiais .....	39
4.2	Caracterização das fibras de noz macadâmia <i>in natura</i> .....	40
4.2.1	Difratometria de Raios X (DRX).....	40
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
4.2.3	Análise Térmica Simultânea (TGA e DSC).....	41
4.3	Obtenção dos compósitos .....	43
4.4	Ensaio Mecânicos dos Materiais Compósitos.....	45
4.4.1	Tração.....	45
4.4.2	Flexão.....	46
4.5	Morfologia e microestrutura dos Materiais.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
5.1	Obtenção das fibras da casca de noz macadâmia .....	48
5.2	Composição Química.....	48
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	50
5.4	Difratograma de Raios X.....	52
5.5	Termogravimetria.....	53
5.6	Calorimetria Exploratória Diferencial .....	57
5.7	Obtenção dos Compósitos.....	60

5.8	Ensaio de Tração.....	62
5.9	Ensaio de Flexão .....	65
6	CONCLUSÕES.....	68
7	REFERÊNCIAS .....	69

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente tem estimulado grupos de pesquisa e indústrias a usar materiais sustentáveis para o desenvolvimento de novos materiais. Desse modo, as empresas passaram a investir na busca de novas técnicas e tecnologias para atividades e a considerar também a variável ambiental em suas estratégias de produção.

Dessa tomada de consciência ambiental, o interesse em inserir fibras naturais em matrizes poliméricas tem aumentado, o que terá impacto do ponto de vista da redução da dependência de materiais provenientes de fontes não renováveis, assim como ambiental e econômico. Além disso, o uso de materiais provenientes de fontes renováveis tem sido extensamente estudado, devido às vantagens que os mesmos oferecem quando comparados aos materiais sintéticos, tais como, como baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, baixa abrasividade e não toxicidade (TOMPPO et al., 2016; NOPPARUT & AMORNSCHAI, 2016).

Um fator importante que favorece o emprego de fibras naturais como insumo renovável é a crescente perspectiva de economia de energia por meio da redução de peso dos componentes, bem como os aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e ao reaproveitamento dos materiais no final do ciclo de vida do produto (MULINARI, 2009).

Os resíduos agroindustriais que são gerados em grande quantidade viabilizam a utilização de fibras naturais como reforço (TOMPPO et al., 2016). De encontro a este cenário, a fibra da casca de noz macadâmia apresenta vantagem em relação à abundância e custo, já que é um subproduto da indústria da macadâmia.

No entanto, a obtenção de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais exige condições específicas quanto ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, podendo haver a formação de aglomerados de fibras. Para que o reforço e a matriz atuem conjuntamente em uma determinada aplicação, o contato interfacial tem que ser adequado. Solução apresentada para esta

dificuldade são a utilização de agentes compatibilizantes durante o processamento dos materiais e o tratamento superficial das fibras antes de serem incorporadas aos compósitos (BRANDÃO, 2015).

Trabalhos recentes da literatura indicam a modificação superficial das fibras *in natura* utilizando tratamentos químicos ou com a utilização de agentes compatibilizantes para aumentar a energia superficial, expondo as fibras a um contato mais íntimo antes da incorporação como reforço em matrizes poliméricas visando melhor adesão entre fibra e matriz (NOPPARUT & AMORNSAKCHAI, 2016; ESSABIR et al., 2016).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Obtenção de compósitos poliméricos reforçados com fibras da casca de noz macadâmia utilizando um misturador termocinético e moldagem por injeção.

### **2.2 Específicos**

- 1) Realizar pré-seleção para desconstrução das fibras da casca de noz macadâmia, tais como trituração e granulometria das fibras;
- 2) Caracterizar a fibra da casca de noz macadâmia por meio de análises químicas, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difratomia de Raios X, Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- 3) Confeccionar corpos de prova de acordo com a norma ASTM D 638-03 para os ensaios mecânicos de tração e com a norma ASTM D 790-03 para os ensaios de flexão.
- 4) Avaliar o uso do agente compatibilizante na obtenção dos compósitos;
- 5) Analisar os resultados dos ensaios de tração e de flexão;
- 6) Analisar a fratura dos corpos de prova por MEV;
- 7) Avaliar os resultados da análise térmica dos compósitos;
- 8) Consolidar o conhecimento adquirido dos dados coletados, por meio de publicação em periódicos indexados e congressos.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Compósitos Poliméricos reforçados com Fibras Naturais**

Materiais compósitos são formados pela mistura física de dois ou mais materiais, visando à combinação das características de cada material, com objetivo de atingir as melhores propriedades mecânicas, térmicas e físicas para aplicação desejada (MARINUCCI, 2011).

A característica principal dos compósitos é combinar, a nível macroscópico, pelo menos duas fases denominadas de matriz e reforço (LEVY NETO & PARDINI, 2006). A matriz tem como principal função distribuir a carga pelo compósito, enquanto o reforço é responsável por resistir aos esforços solicitados (BENINI, 2011). Os fatores que influenciam nas propriedades dos materiais compósitos são as propriedades dos materiais constituintes, concentrações ou frações volumétricas, interface de adesão fibra/matriz e disposição de camadas e sua orientação.

Para compósitos poliméricos, a matriz é constituída de um material polimérico e a fase dispersa é formada por um componente chamado de carga ou reforço. A escolha da matriz dependerá das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para uma determinada aplicação, bem como do processo de fabricação escolhido e do custo. A matriz de um compósito polimérico pode ser classificada em termoplástica ou termorrígida. As matrizes termorrígidas apresentam maior demanda de aplicação para compósitos estruturais. Porém as matrizes termoplásticas têm se mantido como uma alternativa devido à maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos em relação aos termorrígidos. As propriedades dos materiais termoplásticos são afetadas pelo grau de cristalinidade, pela morfologia e pela orientação da rede polimérica (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

Os compósitos podem ser classificados em: compósitos particulados, compósitos laminados e compósitos fibrosos, conforme evidenciado na Figura 1.



Figura 1 – Classificação dos materiais compósitos



Fonte: Adaptado de MARINUCCI, 2011.

Os compósitos particulados são constituídos por partículas de um ou mais materiais em uma matriz de outro material, podendo ser metálico ou não metálico, nas suas várias possibilidades de aplicações.

Os compósitos laminados fibra/metal permitem a combinação de um material anisotrópico, por exemplo, o alumínio e materiais compósitos, formando uma estrutura que apresenta um balanço de resistência mecânica bastante interessante, o qual encontra grande aplicação na indústria aeronáutica (MARINUCCI, 2011).

E os compósitos fibrosos são caracterizados pelo reforço na forma de fibras, podendo ser formado por lâminas ou camadas.

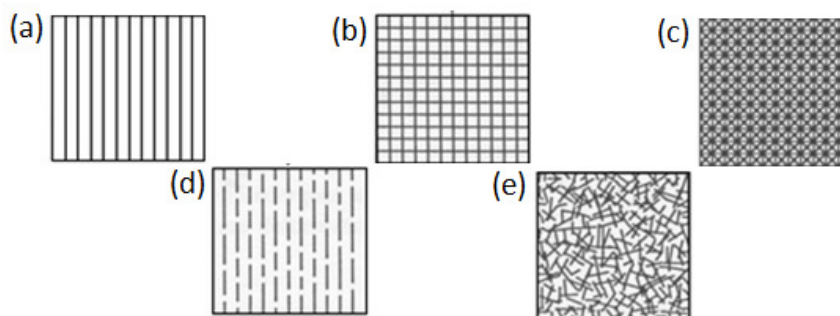
Os compósitos poliméricos reforçados por fibras contínuas constituem os de melhor desempenho mecânico. As propriedades destes compósitos são altamente anisotrópicas, isto é, apresentam alta rigidez e resistência à tração na direção das fibras (TROMBETTA, 2010).

Os compósitos poliméricos com fibras descontínuas apresentam menor eficiência de reforço do que as fibras contínuas, entretanto, estes materiais oferecem maior facilidade de processamento e menor custo.

Nos compósitos com fibras descontínuas o carregamento na fibra é função de seu comprimento e muitas vezes pelo diâmetro da secção transversal da fibra (TROMBETTA, 2010). A razão entre estas grandezas (comprimento/diâmetro) é chamada razão de aspecto. A utilização de reforços fibrosos geralmente promove um aumento significativo na resistência mecânica e na rigidez das matrizes (RAMIRES, 2010).

A Figura 2 apresenta as geometrias de compósitos reforçados com fibras contínuas e descontínuas.

Figura 2 – Disposição geométrica das fibras: (a) Compósito de fibra contínua Unidirecional (b) Compósito de fibra contínua cross-ply (c) Compósito de fibra contínua multidirecional (d) Compósito de fibra descontínua unidirecional (e) Compósito de fibra descontínua orientado aleatoriamente.



Fonte: Adaptado de DANIEL & ISHAI, 1994.

As incorporações de fibras em uma matriz polimérica atuam com o objetivo de reforçar o compósito, provocando um aumento na rigidez e resistência mecânica. E o reforço adicionado à matriz, normalmente de baixa massa específica e custo reduzido, atua como uma carga aumentando o volume do compósito, proporcionando reduções de peso e custo do material (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

E dentre os diversos compósitos poliméricos, os compósitos reforçados com fibras naturais têm-se destacado, pois apresentam melhorias nos aspectos ambientais, sociais e econômicos. Estes compósitos são uma alternativa viável na substituição, em muitas aplicações, como de polímeros reforçados com fibras de vidro e outras cargas. A Tabela 1 mostra as principais vantagens das fibras naturais quando comparadas às fibras de vidro.

Tabela 1 - Comparação de algumas propriedades entre as fibras sintéticas e as fibras naturais

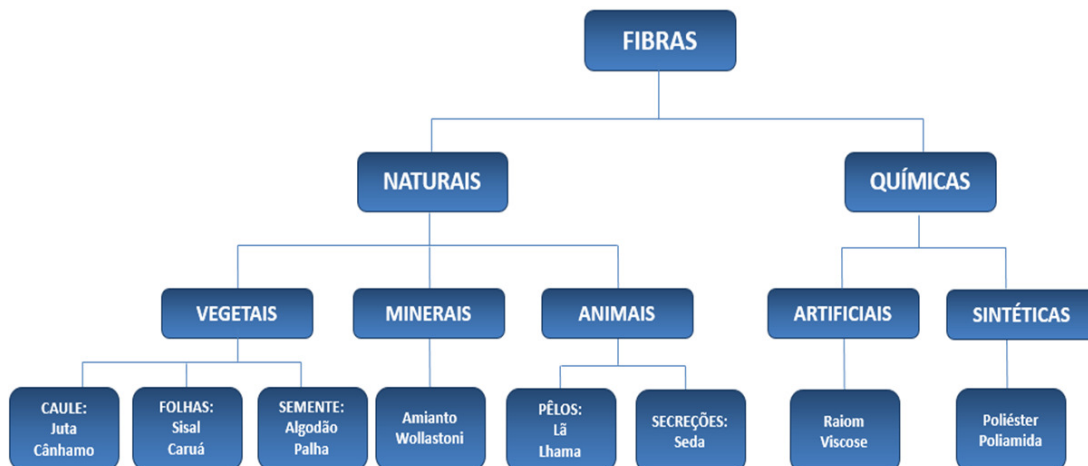
PROPRIEDADES	FIBRAS NATURAIS	FIBRAS DE VIDRO	FIBRAS DE CARBONO
Peso (% m/m)	0,6 – 1,2	2,6	1,8
Resistência (MPa)	1,6 – 2,95	1,35	1,71
Módulo (MPa)	10 - 130	30	130

Fonte: GUEDES, 2015.

### 3.2 Fibras Naturais

Em termos gerais, as fibras são filamentos que apresentam pequenos diâmetros variando em torno de 1  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ . A Figura 3 clarifica as origens e classificações das fibras (ASM INTERNATIONAL, 1993) (THAKUR & THAKUR, 2014; ALKBIR et al., 2016).

Figura 3 – Classificação das Fibras



Fonte: Adaptado de THAKUR & THAKUR, 2014; ALKBIR et al., 2016.

O interesse crescente em fibras lignocelulósicas substituindo aplicações de fibras sintéticas como reforço em compósitos poliméricos é justificado devido ao seu caráter econômico. Elas apresentam baixo custo, são de fontes renováveis, e com baixo peso específico, o que resulta em uma maior resistência e rigidez específica quando comparado a compósitos reforçados com fibras sintéticas. Fibras naturais

são menos abrasivas aos equipamentos, o que pode contribuir para a significativa redução de custos (SILVA et al., 2009; JOHN & THOMAS, 2007).

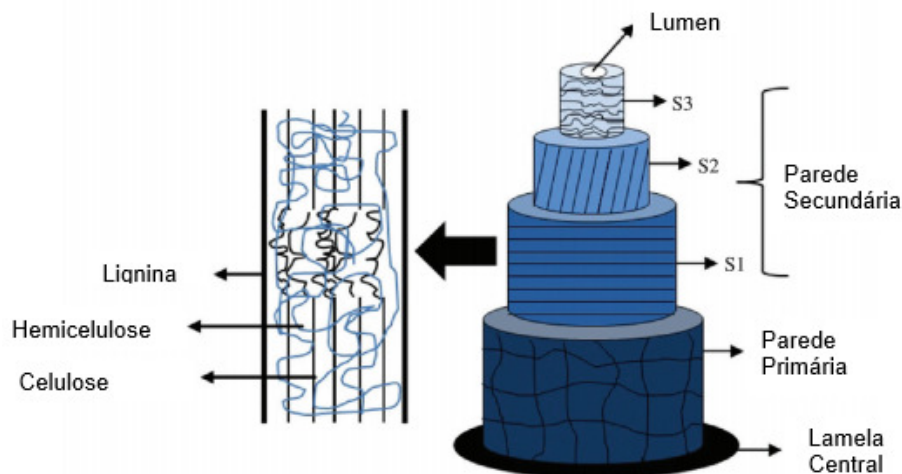
A utilização de fibras naturais tem sido utilizada em diversas aplicações substituindo as fibras sintéticas, como reforço para materiais compósitos de matrizes poliméricas, as principais áreas de aplicação são na área de construção civil, no desenvolvimento de peças automobilísticas, esportivas, aeronáuticas, moveleiras e na indústria da construção civil (LIGOWSKI et al., 2015).

Uma desvantagem na utilização de fibras naturais como reforço em compósitos poliméricos é a temperatura de processamento da matriz, pois fibras naturais apresentam início de degradação entre 200 – 320 °C, por isso são indicadas para reforçar matrizes poliméricas que sejam processadas até essa temperatura (GOMES et al., 2013).

As fibras naturais podem ser consideradas como compósitos de fibrilas de celulose mantidas coesas por uma matriz constituída de lignina e hemicelulose, 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 (SILVA et al., 2009).

Os principais componentes das fibras naturais são celulose, hemicelulose, lignina, pectinas e extrativos (JOHN & THOMAS, 2007; SILVA *et al.*, 2009). A organização mais comum de uma fibra natural está representada na Figura 4 as fibras lignocelulósicas tem uma estrutura de camadas complexas e são constituídas por uma lamela central e pelas paredes celulares primária, secundária e terciária (PIETAK et al., 2007).

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da fibra.

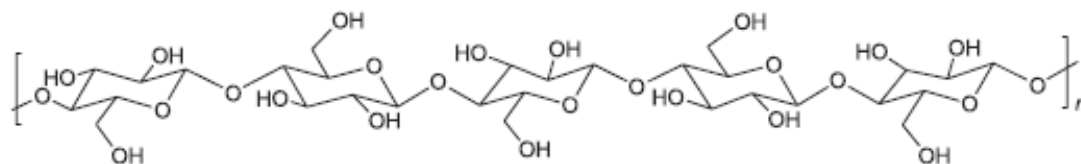


Fonte: Adaptado de PEREIRA et al., 2015.

A lamela central se encontra no exterior da célula é predominantemente composta de pectina. A parede celular primária, inicialmente depositada durante o crescimento das células, consiste em um arranjo desorganizado de fibrilas de celulose mergulhado em pectina, hemicelulose, lignina e proteínas, e que circunda a parede secundária. A parede secundária é constituída por três camadas S1, S2 e S3, onde a camada intermediária (S2) determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, helicoidalmente formadas por longas cadeias de celulose e organizadas no sentido da fibra que são vinculadas por lignina e hemicelulose (SILVA et al., 2009; PIETAK et al., 2007).

A celulose é o principal componente das fibras naturais e é um homopolímero linear composto de unidades de anidroglicose, as quais são ligadas entre si através de ligações  $\beta$ -(1-4)-glicosídicas (Figura 5). Esta unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular e possui estrutura fibrilar e seu módulo de elasticidade relativamente alto (LIGOWISKI et al., 2015; SILVA et al., 2009; MULINARI, 2009).

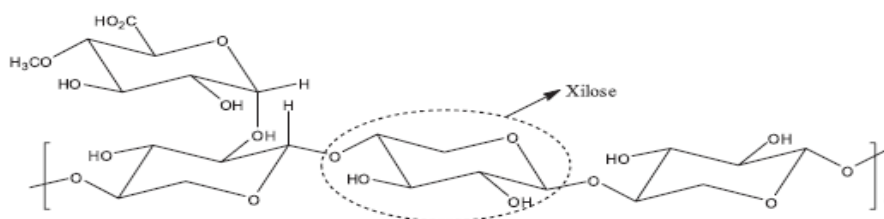
Figura 5 - Representação esquemática da molécula de celulose.



Fonte: Adaptado de SANTOS et al., 2012.

As hemiceluloses são polissacarídeos que contêm considerável grau de ramificação entre suas cadeias (Figura 6). Elas são amorfas e de baixo peso molecular. Elas encontram-se depositadas, de maneira intercalada, nas microfibrilas de celulose, conferindo elasticidade e flexibilidade (SILVA et al, 2009). Concentram-se nas camadas primárias e secundárias, onde ocorre em associação com a celulose e a lignina (MULINARI, 2009).

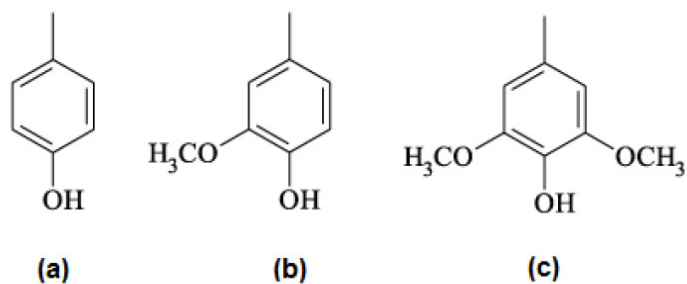
Figura 6 - Representação esquemática da molécula de hemicelulose.



Fonte: Adaptado de SANTOS et al., 2012.

A lignina é uma macromolécula complexa e de estrutura polifenólica, composta de unidades p-hidroxifenila, guaiacila e siringila (Figura 7). Ela está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos, é um material hidrofóbico com estrutura tridimensional, altamente ramificada, atuando como um “cimento” entre as fibrilas e como um agente enrijecedor no interior das fibras. A força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina é ampliada pela existência de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose (MULINARI, 2009; SILVA et al., 2009).

Figura 7 – Unidades da p-hidroxifenila (a), guaiacila (b) e siringila (c), formadoras da estrutura molecular da lignina.



Fonte: OLIVEIRA, 2010.

Uma desvantagem das fibras naturais está relacionada à sua característica hidrofílica, a celulose apresenta alta polaridade, isto ocorre devido à presença de grupos hidroxila. No entanto, termoplásticos são geralmente apolares e, assim, quimicamente incompatíveis com a celulose. Este fenômeno gera um forte risco de incompatibilidade entre a matriz e o reforço (MULINARI, 2009; PIETAK et al., 2007).

### 3.3 Fibra da macadâmia

Dentre as diversas fibras naturais, a fibra proveniente da casca de noz macadâmia é muito interessante, sendo um subproduto da macadâmia. A noz-macadâmia é uma planta originária da Austrália Oriental, encontrada em densas florestas naturais. Em 1881, foi introduzida no Havaí, em poucos anos, o arquipélago tornou-se um grande produtor da noz. Com o início da produção mundial e o sucesso do produto, os australianos realizaram os primeiros plantios comerciais a partir de 1940 e, em produção crescente, retomaram o título de maior produtor mundial no ano 2000. A partir da divulgação das qualidades intrínsecas desta extraordinária noz, do aumento de procura por sua amêndoa e pelos seus derivados e da boa rentabilidade, diversos países plantaram macadâmia, dentre os quais, os principais são África do Sul, Quênia, Guatemala, Brasil, Malauí, Colômbia e, mais recentemente, a China (PIZA & MORIYA, 2014).

A Macadâmia pertence ao gênero *Macadamia* e à família *Proteaceae*. Tanto árvore quanto fruto possuem o mesmo nome. A diferença é que a planta pode ser conhecida por Nogueira Macadâmia e a fruta por Noz Macadâmia. É também popularmente chamada por Noz de Queensland. Existem mais dez espécies conhecidas, dentre as quais, apenas duas têm importância comercial por serem comestíveis: *Macadamia integrifolia* e *Macadamia tetraphyla* (ANDRADE, 2015).

A espécie utilizada nesse trabalho é a *Macadamia integrifolia* (Figura 8). Essa espécie é cultivada e beneficiada pela Tribeca, na Fazenda Santa Marta, em Piraí/RJ. A empresa possui capacidade para beneficiar até 2000 toneladas de nozes em casca por safra, além de administrar seus próprios viveiros e pomares. Mantém sistema de parcerias com produtores e faz acompanhamento técnico em lavouras de outros Estados a fim de garantir a qualidade das nozes.

As primeiras produções comerciais da árvore da *macadâmia integrifolia* ocorrem entre 6 e 8 anos de idade, alcançando a sua plenitude aos 15 anos, podendo alcançar a produção entre 12 e 20 Kg por árvore. A longevidade da planta é elevada, entre 50 e 70 anos de vida. A colheita da macadâmia tem início quando as primeiras nozes começam a cair das árvores. No Brasil, em geral, o período de



colheita começa em fevereiro, estendendo-se até maio. Em regiões produtoras de altitude elevada, as produções ocorrem durante todo o ano (ANDRADE, 2015).

Figura 8 - Macadamia integrifolia.

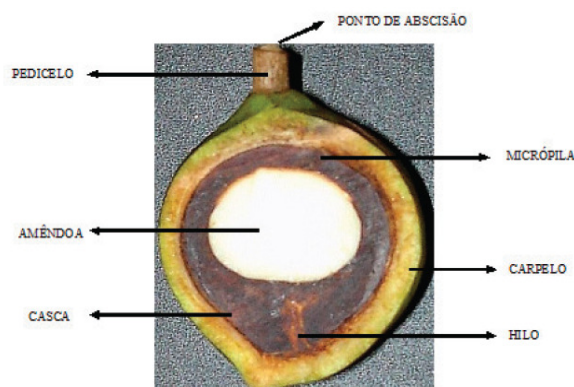


Fonte: Adaptado de ANDRADE, 2015.

A casca da noz da macadâmia é dura e quebradiça. Como uma estrutura biológica, ela é altamente otimizada e eficiente em termos de força e tenacidade devido à sua evolução ecológica e seleção. A casca da noz de macadâmia tem baixa densidade e resistência elevada, mas sua estrutura é razoavelmente isotrópica e uniforme, muito diferente das árvores (DONG & DAVIS, 2012).

O fruto da macadâmia possui uma amêndoa de cor creme na parte interna, envolvida por uma casca de coloração marrom. A amêndoa e a casca formam um conjunto chamado de “noz”. Esta, quando envolvida pelo carpelo, casca de cor verde que protege a noz constitui o que se chama de “fruto”, como ilustrado na Figura 9 (PIZA, 2005). A parte da fibra que é utilizada como reforço para confecção de compósitos se refere à casca, onde é realizado processamento e posterior moagem.

Figura 9 - Componentes do fruto macadâmia.



Fonte: Adaptado de PIZA, 2005.

Há alguns anos, grande parte da macadâmia produzida no Brasil era exportada, tendo Estados Unidos, União Europeia e Japão como os principais mercados consumidores, porém esta tendência vem sendo revertida e o mercado interno tem apresentado grande crescimento nos últimos anos conforme demonstrado na Tabela 2 (PIZA & MORIYA, 2014).

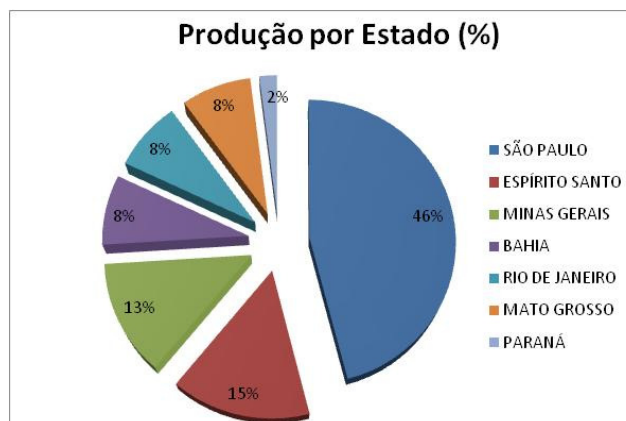
Tabela 2 - Consumo da macadâmia mercado externo e interno nos últimos anos.

Toneladas de amêndoas/ ano	2008	2009	2010	2011	2012	2013
<b>EXPORTAÇÃO</b>	425	368	566	706	688	700
<b>MERCADO INTERNO</b>	165	202	264	354	412	500
<b>TOTAL</b>	590	570	830	1060	1100	1200

Fonte: Adaptado de (PIZA & MORIYA, 2014).

O Brasil tem as principais regiões produtoras de macadâmia, espalhadas por São Paulo, Espírito Santo, Minas Gerais, Bahia, Rio de Janeiro, Mato Grosso e Paraná, conforme demonstrada na Figura 10. Devido o crescente interesse pela macadâmia no mercado mundial torna-se necessário o aproveitamento de 100% do produto em busca de uma solução ambiental e econômica. Por isso, alguns estudos estão se desenvolvendo com o objetivo de aproveitar os “resquícios” desta produção.

Figura 10 - Concentração de produção da macadâmia por estado.



Fonte: Adaptado de (PIZA & MORIYA, 2014).

Sahajwalla e colaboradores (2014) avaliaram a cinética de degradação térmica da co-pirólise de tereftalato de polietileno (PET) reforçados com a casca de noz macadâmia, neste estudo foi realizada a caracterização térmica da fibra através da análise de TGA. Os valores encontrados mostram a faixa de temperatura de degradação da casca da noz de macadâmia entre 291,85°C a 801,85°C, correspondendo a degradação térmica de hemicelulose e celulose respectivamente. O resultado encontrado para a temperatura de degradação da lignina foi 546,85°C.

Dong e Davies (2012) realizaram um estudo das propriedades de flexão (ASTM D790-07) dos compósitos de poliéster reforçados com fibras da casca de macadâmia nas seguintes proporções 90:10, 80:20, 70:30 e 60:40 E os resultados demonstraram que mesmo com o acréscimo das fibras as propriedades mecânicas não apresentaram melhorias, possivelmente pela característica hidrofílica da fibra incompatível com o poliéster. Wechsler et al. (2013) avaliaram amostras de aglomerados de: fibra de casca de macadâmia com resina de óleo de mamona (80:20), fibra de madeira com resina de óleo de mamona (80:20) e fibra de madeira com resina de uréia-formaldeído (90:10). Para os aglomerados de casca de macadâmia os resultados demonstraram uma maior resistência a absorção de água, maior densidade e força de ligação interna em relação aos outros aglomerados, os módulos de ruptura e os módulos de elasticidade foram baixos. Devido à resistência a umidade os aglomerados de casca de macadâmia apresentam boas propriedades para utilização na construção civil.

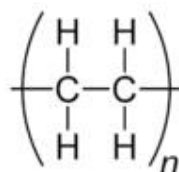
### 3.4 Matriz

A escolha da matriz polimérica ocorre em função das características pretendidas para o material final, ela é responsável por determinar a manutenção das fibras na orientação apropriada, a transferência e distribuição das tensões no material compósito, a proteção das fibras contra danos por abrasão mecânica ou reações químicas com o ambiente e prevenir a propagação de trincas entre as fibras (MARINUCCI, 2011).

O polietileno é um polímero da família das poliolefinas que representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65%, dos quais 43% correspondem aos polietilenos (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno é um polímero oriundo do petróleo ou do álcool proveniente da cana de açúcar, onde é gerado através da reação de polimerização do monômero do etileno, formando assim uma macromolécula.

Figura 11 - Monômero de etileno.



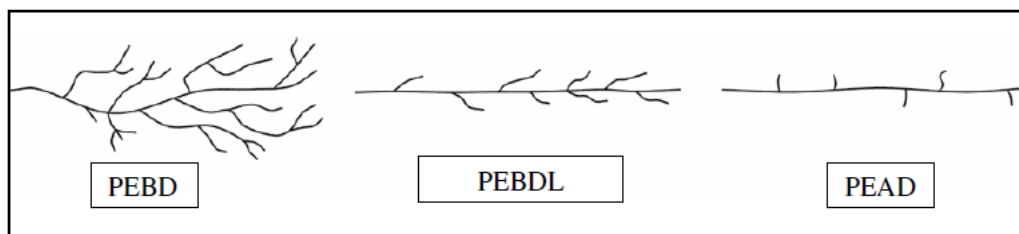
Fonte: Adaptado de (MARINUCCI, 2011).

Existem diversos tipos de polietileno, geralmente classificados em função de sua densidade e configuração das cadeias. A densidade de um polímero é influenciada pela sua cristalinidade, isto é, pela linearidade e quantidade de ramificações que cada cadeia apresenta (COUTINHO et al., 2013).

Os polietilenos são classificados em: polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE) (COUTINHO et al., 2013).

Pode-se observar na Figura 12 a variação na ramificação das cadeias, polímeros com maior quantidade de ramificações tendem a apresentar menor cristalinidade assim menor densidade, pois aumentam o espaçamento entre as cadeias.

Figura 12 - Representação das cadeias poliméricas de diferentes tipos de polietileno.



Fonte: MESQUITA, 2010.

As propriedades mecânicas são influenciadas pelo peso molecular e o teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação (MESQUITA, 2010).

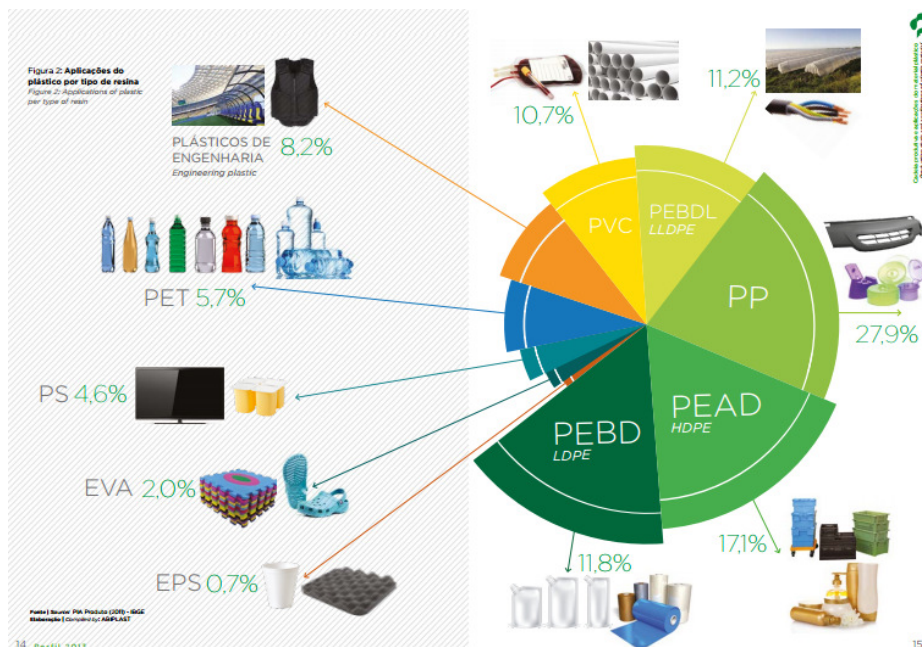
O peso molecular tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. O efeito do peso molecular depende de sua extensão. O PEAD de baixo peso molecular é frágil e quebra sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” (neck) no ensaio de tração. Na faixa de peso molecular entre 80.000 e 1.200.000, típica para PEAD comercial, sempre ocorre formação de “pescoço”. Além disso, o peso molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Amostras com baixo peso molecular são frágeis, porém com o aumento do peso molecular, a resistência ao impacto aumenta e é bastante alta para o PEAD com peso molecular na faixa de  $5 \times 10^5$  a  $10^6$  (COUTINHO et al., 2003).

O material escolhido como matriz para este trabalho foi o polietileno de alta densidade (PEAD), devido suas características atrativas, como baixo custo, facilidade de processamento, reciclagem e também por apresentar boa resistência ao impacto. Além da sua frequente presença na literatura como matriz de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, tais como: fibras de cânhamo

(SUKHDEEP et al., 2014), fibras da bananeira (GOMES et al., 2013) e fibras de sisal (GUPTA et al., 2015).

Além disso, esse polímero é um importante termoplástico de engenharia, largamente utilizado em aplicações industriais (Figura 13).

Figura 13 - Aplicações do plástico por tipo de resina.



Fonte: PERFIL, 2013.

O polietileno é produzido por vários processos, originando produtos para diversas aplicações, embalagens alimentícias e cosméticas, utensílios domésticos, caixas de água, tanques e bombonas, artigos soprados, peças injetadas, produtos rotomoldados, chapas, tubos, fios e cabos, etc. (COUTINHO et al., 2003; MESQUITA, 2010).

### 3.5 Agente Compatibilizante

Matrizes poliméricas termoplásticas apresentam característica hidrofóbica, em contrapartida as fibras naturais apresentam característica hidrofílica, devido sua alta polaridade. Isso pode conduzir à uma dispersão não uniforme das fibras no interior da matriz degradando a eficácia do composto por uma má interação entre fibra e matriz.

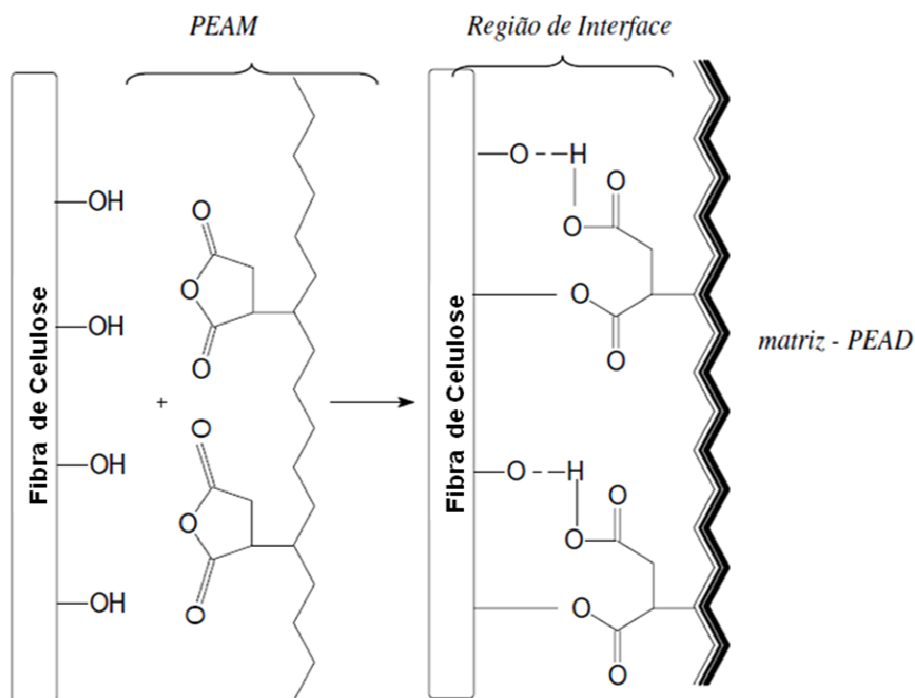
A interação entre os componentes fibra/matriz na região de interface depende na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e das forças coesivas (adesividade) nesta região. Os tipos e intensidade das interações da interface matriz e reforço, afetam a transferência de tensão superficial da matriz para a fibra, o que gera um impacto direto na molhabilidade do sistema (ARAÚJO, 2009; MULINARI, 2009).

Técnicas para tratamento superficial das fibras são utilizadas reduzindo o seu caráter hidrofílico, assim melhorando a interface entre fibra e matriz (JOHN & THOMAS, 2007).

A utilização de agentes de acoplamento tem como o objetivo aumentar a interação na interface fibra-matriz. O agente compatibilizante atua inibindo a absorção de água pelas fibras naturais gerando melhor interação e assim melhorando o desempenho do material compósito (KLEINSCHMIDT et al., 2011).

Um dos agentes de acoplamento de maior destaque é o polietileno grafitizado com anidrido maleíco (PE-g-MA). Interações entre os grupos anidrido do PE-g-MA e os grupos hidroxila das fibras alteram a energia superficial do reforço para permitir molhabilidade. Essa forte interação que ocorre entre fibra e a matriz com a adição do agente de acoplamento é tanto de natureza física (ligação de hidrogênio) como química (ligação do tipo éster) que se forma entre as fibras de celulose e o agente de acoplamento. Estas ligações ocorrem pela difusão da cadeia de polietileno do PE-g-MA no interior da matriz polimérica enquanto que os grupos polares do anidrido maleíco formam ligações covalentes e interações do tipo ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila da celulose, conforme evidenciado na Figura 14 (ARAÚJO, 2009).

Figura 14 - Representação hipotética da região de interface entre a fibra de celulose e o PEAD.



Fonte: Adaptado de ARAÚJO, 2009.

A escolha do agente compatibilizante deve seguir alguns critérios, como por exemplo: o agente deve interagir fortemente com as fibras através de ligações covalentes ou interações secundárias do tipo ácido-base ou ligações de hidrogênio. Isto resulta em uma quantidade suficiente de grupos funcionais para que ocorra a reação com as hidroxilas da celulose. Outro fator é o comprimento das cadeias do agente, este, deve possuir cadeias suficientemente longas de alta massa molecular que permita a formação de emaranhados moleculares com a matriz polimérica, na interface, gerando um ancoramento mecânico (REDIGHIERI, 2006).

Na literatura são relatados melhores resultados de propriedades mecânicas como melhoria na resistência ao impacto e módulo de elasticidade, aumento da rigidez e resistência à tração quando comparado a compósitos sem agente compatibilizante, além da redução da absorção de água (OLIVEIRA & MULINARI, 2014; KLEINSCHMIDT et al., 2011; MULINARI, 2009).



Alguns estudos da literatura demonstram a utilização de diferentes tipos de agentes compatibilizantes que quando adicionados ao processamento do material influenciam na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos (MULINARI et al., 2014; SABBAGH, 2014). Outra característica observada pela adição do agente compatibilizante no compósito é uma melhor distribuição das fibras no material, o qual também influencia na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos (SHINSUKE et al., 2015).

### **3.6 Processamento dos compósitos**

O processo para obtenção dos materiais compósitos deve ser definido de acordo com o tipo de matriz e reforço que serão utilizados, bem como a geometria do produto final. A escolha do tipo de processamento deve considerar o tamanho e geometria da peça, a microestrutura desejada, desempenho e custo (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

O processamento de matrizes termoplásticas pode ser classificado em: termoformagem, moldagem por compressão, calandragem, extrusão e sopro, injeção seguida ou não de sopro e rotomoldagem. Durante esses processos, os compósitos estão sujeitos a aquecimento, pressão e cisalhamento, sofrendo diferentes esforços que podem ocasionar degradação ou gerar grupos químicos que irão dar início e acelerar o processo de degradação (DE PAOLI, 2008).

A obtenção de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais requer uma ou mais fases de processamento. As etapas básicas são: mistura, que objetiva distribuição homogênea das fibras na matriz e moldagem (SANTANA, 2014; DE PAOLI, 2008).

O objetivo da etapa de mistura no processamento dos compósitos é distribuir a fibra de maneira homogênea garantindo a completa dispersão das fibras naturais dentro da matriz. Existe uma ampla variedade de equipamentos de mistura que podem ser utilizados nesta etapa, tais como misturadores internos e as extrusoras de rosca simples ou dupla rosca (BENINI, 2011). Segundo Mulinari (2009) para compósitos de matriz termoplástica o processo de extrusão tem sido o mais reportado em artigos científicos e utilizado industrialmente. A extrusão consiste na

aplicação de pressão e de alta temperatura para fundir a matriz polimérica, que passará por um orifício continuamente, produzindo formas, como lâminas, filmes ou canos. Durante a passagem do polímero pelas roscas aquecidas, as fibras são adicionadas e misturadas (SANTANA, 2014).

O misturador termocinético de alta intensidade permite uma melhor distribuição das fibras na matriz. Neste equipamento, o calor é gerado pela alta rotação das palhetas, o material fica em atrito com as palhetas e as paredes da cápsula. Uma desvantagem que este processo apresenta é a diminuição no comprimento das fibras devido a ação do cisalhamento intenso (SANTANA, 2014).

A obtenção desses materiais exige condições específicas comparadas ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, podendo haver a formação de aglomerados de fibras e prejudicando as propriedades do compósito. (BENINI, 2011; MULINARI, 2009).

A temperatura de processamento é outro fator que deve ser levado em consideração. Em temperaturas acima de 160°C e na presença de oxigênio, as fibras podem sofrer termo-oxidação levando ao escurecimento. Desta forma, as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos podem ser afetadas (DE CASTRO, 2010).

### **3.7 Comportamento térmico dos compósitos**

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 (BENINI, 2011; MULINARI, 2009). Durante o processamento ocorrem grandes variações de temperatura, estas variações têm influência nas propriedades mecânicas e podem criar vazios no compósito que resultam em uma menor resistência. Ocorrem também mudanças de coloração e de odor no material (SANTANA, 2014).

Com isso, a informação de temperatura de degradação da fibra é de extrema importância para que a estabilidade térmica do material compósito não seja prejudicada.

A termogravimetria vem sendo utilizada para um melhor entendimento da relação estrutura/propriedade, é um importante método de análise para compreensão da temperatura de degradação dos materiais poliméricos. É uma técnica útil na determinação da estabilidade térmica dos materiais, onde é possível analisar a perda de massa em função de uma determinada temperatura ou tempo, o limite máximo de temperatura que o compósito apresenta para sua aplicação e também realizar caracterização de um material quanto a sua natureza, quantidade de umidade e os voláteis provenientes do compósito (MOTHÉ et al., 2004; JOSEPH et al, 2003).

### **3.8 Propriedades mecânicas**

A determinação das propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais é de extrema importância para avaliar o potencial do material e determinar sua aplicabilidade. Estes materiais podem apresentar aplicações estruturais como não-estruturais (MARINUCCI, 2011; MULINARI, 2009).

Os ensaios podem ser classificados quanto à integridade estrutural e dimensional, destrutivos e não-destrutivos, e quanto à velocidade de aplicação da carga, estáticos, dinâmicos e de carga constante. Na avaliação das propriedades mecânicas devem-se levar em conta as características sinérgicas dos materiais que dependem do reforço e da matriz. As propriedades mecânicas comumente utilizadas na literatura são: resistência à tração, flexão e impacto (BENINI, 2011; MARINUCCI, 2011).

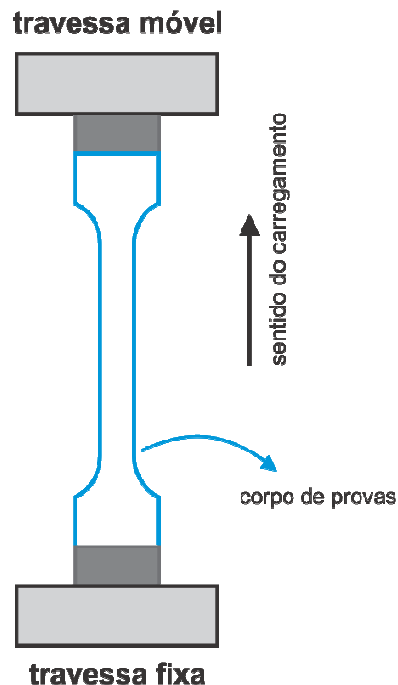
O ensaio de tração é um dos ensaios mecânicos mais utilizados, devido sua simples realização, além de fornecer importantes propriedades como módulo de elasticidade, resistência à tração, deformações longitudinais e transversais e, por meio dessas, pode-se obter o coeficiente de Poisson (BENINI, 2011; MARINUCCI, 2011).

Para avaliar as propriedades mecânicas dos materiais devem-se seguir normas específicas para que haja a reprodutibilidade dos resultados. Os ensaios de tração são realizados de acordo com o método descrito na norma ASTM D638-03, esta é a norma é mais utilizada devido sua simplicidade e rapidez. (MARINUCCI, 2011; CANEVAROLO, 2004.)

Os ensaios de tração, flexão e compressão são executados por um aparelho chamado de “Máquina Universal de Ensaios”, constituída basicamente por duas travessas (uma fixa e outra móvel), uma célula de carga, um mecanismo de direcionamento, acessórios de fixação dos corpos de prova e um extensômetro (CANEVAROLO, 2004).

Nos ensaios de tração, são acoplados dispositivos chamados garras, as travessas fixa e móvel, estes são utilizados para fixar os corpos de prova. Durante o ensaio é aplicada uma determinada carga, a velocidade constante. A célula de carga registra a tensão de tração aplicada, enquanto o mecanismo de direcionamento controla a taxa de deformação, esquema representado na Figura 15 (CANEVAROLO, 2004).

Figura 15 - Representação esquemática do dispositivo de ensaio de tração universal

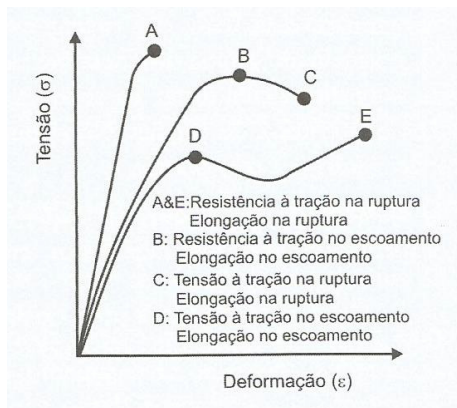


Fonte: Adaptado de CANEVAROLO, 2004.

Os principais parâmetros mecânicos medidos através do ensaio de tração são resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade ou módulo de Young. Durante a realização do ensaio, a máquina registra graficamente as relações de valores de carga aplicada em relação a deformação ocorridas durante o ensaio Figura 16 (CANEVAROLO, 2004).

A resistência à tração é avaliada pelo valor da carga aplicada pela unidade de área no momento da ruptura. O alongamento representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, até o momento da ruptura. O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação, ocorrido dentro da fase elástica, nesta fase a deformação é totalmente reversível (CANEVAROLO, 2004).

Figura 16 - Comportamento tensão-deformação para polímeros.

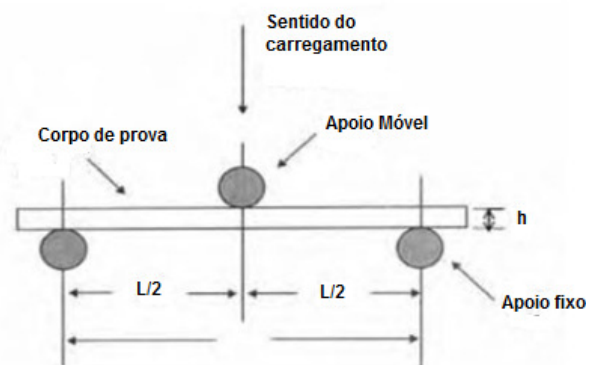


Fonte: Adaptado de CANEVAROLO, 2004.

As principais propriedades que são obtidas através do ensaio de flexão são a resistência à flexão e o módulo de elasticidade em flexão, estes dados são calculados de forma similar ao ensaio de tração, calculando-se a razão entre tensão e a deformação dentro do momento elástico do ensaio (CANEVAROLO, 2004).

O método mais comum do ensaio de flexão é de carregamento em um sistema com três pontos, tem a vantagem de que a tensão aplicada é constante sobre o conjunto do vão entre os dois suportes internos. O ensaio é realizado ajustando o corpo de prova, uma barra retangular, em dois apoios fixos, o carregamento é realizado através de um terceiro apoio, que deve ser posicionado a uma distância média dos apoios fixos. Esquema representado na Figura 17 (CANEVAROLO, 2004).

Figura 17 - Ensaio de flexão em sistema de três pontos



Fonte: Adaptado de CANEVAROLO, 2004.

Alguns trabalhos recentes da literatura reforçam a importância da caracterização mecânica dos compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, afim de destacar as melhorias de propriedades mecânicas dos materiais. Como exemplo algumas fibras naturais que promoveram melhorias nas características mecânicas dos materiais: fibra da casca de abacaxi (NOPPARUT & AMORNSACKCHAI, 2016), fibra de juta (KHAN & KHAN, 2015), fibra da palmeira real australiana (GUEDES, 2015) e fibra do bagaço de cana-de-açúcar (BRANDÃO, 2015).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos desenvolvidos para atingir os objetivos deste trabalho foram realizados de acordo com o fluxograma da Figura 18 que apresenta de forma geral todas as etapas de obtenção e caracterização das fibras e dos compósitos preparados.

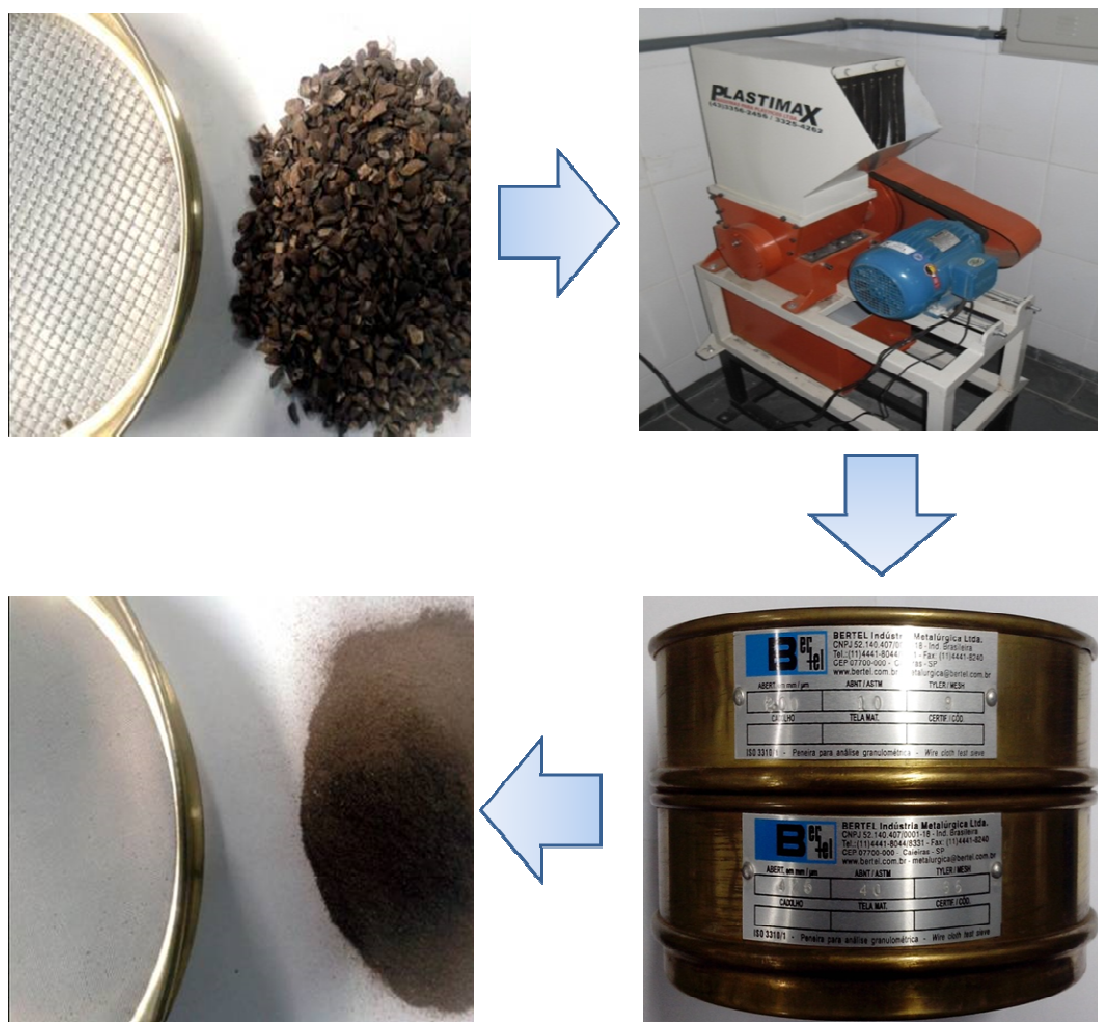
Figura 18 - Fluxograma de processamento e caracterização do compósito.



## 4.1 Materiais

Para a obtenção dos compósitos foram utilizadas fibras provenientes da casca de noz macadâmia e polietileno de alta densidade (PEAD). As fibras da casca de noz macadâmia utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Empresa Tribeca, localizada na Fazenda Santa Marta, em Piraí-RJ. No laboratório de Processamento de Materiais da UniFOA, as fibras foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 60 °C até peso constante. Em seguida, as fibras passaram por processos físicos de moagem e de classificação granulométrica, passando por peneiras de 10, 28 e 35 mesh (Figura 19), sendo que somente as fibras passantes da peneira de 35 mesh foram utilizadas na manufatura dos compósitos.

Figura 19 - Fibras trituradas e peneiradas





O polietileno de alta densidade utilizado neste trabalho foi o GF4950 fornecido pela BRASKEN. A Tabela 3 mostra as especificações técnicas do polímero utilizado. Também foi utilizado o polipropileno graftizado com anidrido maléico (PP-g-MA) conhecido como Epolene C16, a fim de melhorar a interação fibra/ matriz nos compósitos.

Tabela 3 – Especificações técnicas do PEAD utilizada como matriz

PROPRIEDADES DE CONTROLE	MÉTODO ASTM	UNIDADES	VALORES
Índice de Fluidez (190/2,16)	D 1238	g/10 min	0,34
Densidade	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,956

PROPRIEDADES TÍPICAS	MÉTODO ASTM	UNIDADES	VALORES
Resistência a Tração de Escoamento	D 638	MPa	30
Alongamento no Escoamento	D 638	%	7,5
Módulo de Flexão Secante 1%	D 790	MPa	1350
Dureza Shore D	D 2240	-	64
Resistência ao Impacto Izod	D 256	J/m	35
Resistência a Quebra sob Tensão Ambiental	D 1693	h/F50	< 4
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	126
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 Mpa	D 648	°C	76

## 4.2 Caracterização das fibras de noz macadâmia *in natura*

As propriedades físicas, químicas e morfológicas das fibras provenientes da casca de noz macadâmia foram avaliadas pelas técnicas de DRX, MEV, DSC, TGA e análise da composição química.

### 4.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das fibras da casca de noz macadâmia *in natura* foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca Shimadzu modelo XDR-6000, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA, com fonte de radiação CuK $\alpha$ , voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (2 $\theta$ /5s) para valores de 2 $\theta$  entre 10 e 50°.

Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade das fibras por meio da Equação 1 definida pelo método empírico de Segal et al. (1959), que fornece um valor aproximado:

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

na qual:

$I_c$  → Índice de cristalinidade em porcentagem;

$I_{(002)}$  → Máxima intensidade do pico de difração que representa o material cristalino na vizinhança de  $2\theta = 22^\circ$  ;

$I_{(am)}$  → Vale mínimo do halo de difração que representa o material amorfo na região de  $2\theta = 18^\circ$  .

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI, disponível no EEL/USP (Lorena-SP), usando elétrons secundários, a fim de obter informações quanto à morfologia das fibras. As amostras foram metalizadas utilizando um suporte, fixadas com uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

#### 4.2.3 Análise Térmica Simultânea (TGA e DSC)

Esta análise permitiu obter os resultados da termogravimetria (TGA) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC).

As curvas de TGA foram determinadas nas fibras provenientes da casca de noz macadâmia, compósitos e polímero puro, a fim de determinar a temperatura de degradação e a perda de massa em cada evento térmico. As curvas de DSC permitiram identificar a temperatura de fusão, definida pela posição do pico, e grau de cristalinidade, definida pela entalpia de fusão. O grau de cristalinidade foi

calculado considerando como referência a entalpia de fusão de um PEAD 100% cristalino.

As análises foram realizadas em um analisador térmico simultâneo (STA-6000) da Perkin-Elmer, disponível na PUC-Rio, com uma razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , em fluxo de  $\text{N}_2$  no intervalo de temperatura de 40 a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  e com vazão de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , utilizando aproximadamente 5 mg de cada amostra.

### 3.2.4 Composição química

Inicialmente, o material moído foi colocado em extrator tipo Soxhlet, utilizando etanol 95% como solvente de extração, por 8h sob refluxo (até que o líquido extraído ficasse incolor). Em seguida, o material foi lavado com água destilada e seco a temperatura ambiente.

#### 3.2.4.1. Determinação dos componentes macromoleculares

O teor de holocelulose (celulose e hemicelulose) foi determinado por meio da reação da biomassa com clorito de sódio ( $\text{NaClO}_2$ ) 5%*m/m* e ácido acético glacial 5% *v/v*, a  $70^{\circ}\text{C}$  por cerca de 5 horas sob refluxo. Em seguida, o material foi resfriado até a temperatura ambiente, lavado com água deionizada até pH neutro, seco e pesado em balança analítica.

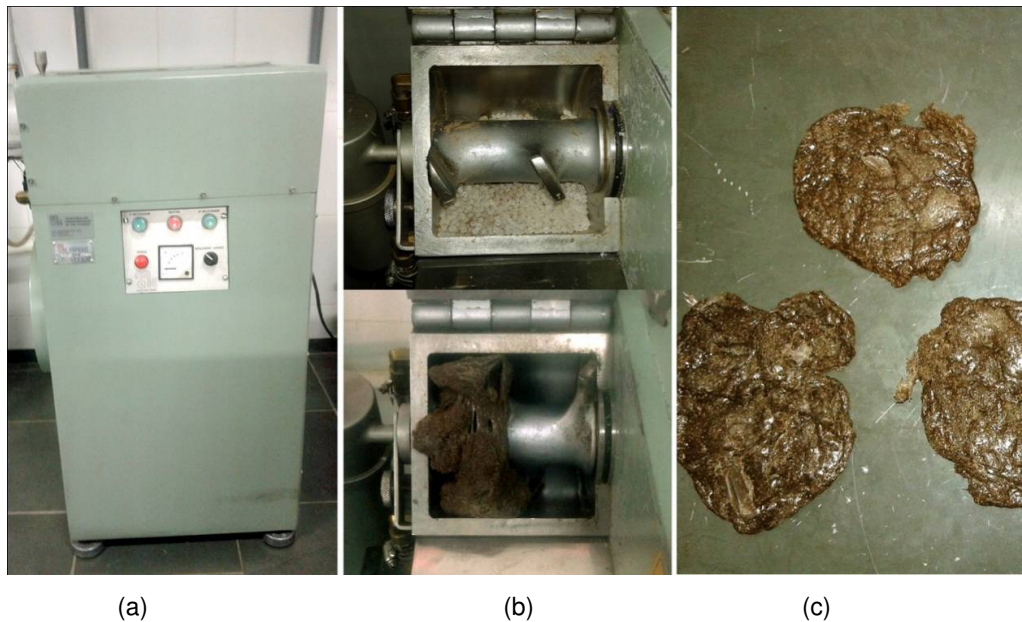
O teor de lignina foi determinado por meio da hidrólise ácida completa dos polissacarídeos. O meio reacional foi composto de 1,0 g da biomassa seca e 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72% *m/m*. A reação se processou por 2h a  $30^{\circ}\text{C}$  e, em seguida, foi realizada uma diluição para 2,5 % *m/m* de ácido e a reação ocorreu por 30 min a  $121^{\circ}\text{C}$  em autoclave. O material sólido obtido ao final da reação, denominado lignina, foi filtrado e lavado exaustivamente com água destilada e seco.

O teor de cinzas foi determinado por meio da calcinação do material a  $800^{\circ}\text{C}$  por 2h em forno tipo mufla. O conteúdo de cinzas foi determinado gravimetricamente. Todos os procedimentos foram realizados em triplicatas.

### 4.3 Obtenção dos compósitos

Inicialmente o reforço (fibra da casca de noz macadâmia) foi seco em estufa a 60 °C por 24h e triturado em moinho granulador. Os compósitos (5, 10 e 20% em massa de reforço) foram obtidos em um homogeneizador para plásticos (Dryser). Após mistura entre fibra e matriz (PEAD) (Figura 20), o material foi moído em moinho granulador (Figura 21).

Figura 20 - Homogeneizador (a); mistura do PEAD e fibras (b); material obtido (c)

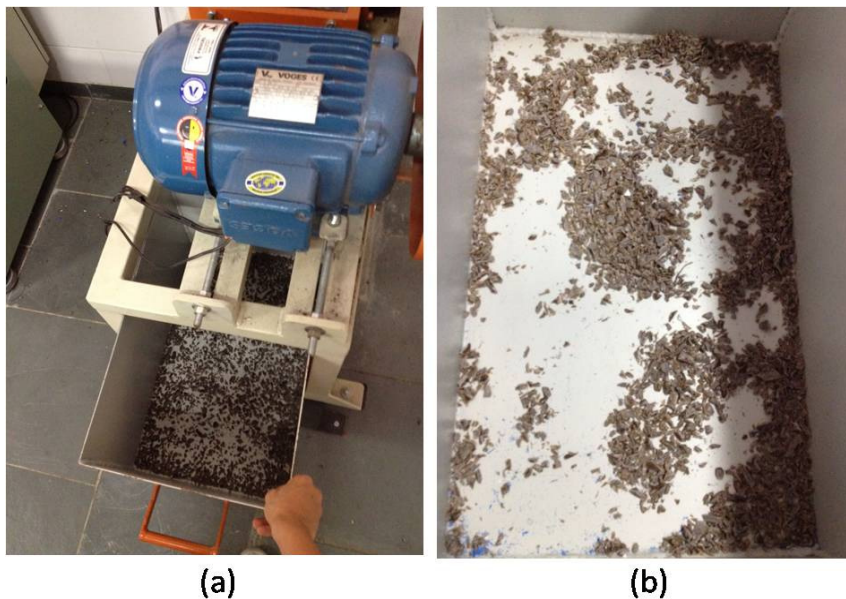


(a)

(b)

(c)

Figura 21 - Moinho granulador (a); compósito moído (b).



(a)

(b)

Os compósitos moídos previamente secos foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaios mecânico de tração e flexão, utilizando uma mini-injetora AXPLÁSTICOS - modelo AX16I (Figura 22), disponível no Laboratório de Materiais e Processos (LMP) da UERJ, campus Resende. As temperaturas utilizadas durante a injeção foram 180, 190 e 195 °C.

Figura 22 - Máquina mini-injetora



Os compósitos foram obtidos com diferentes proporções de fibras como relacionados na Tabela 4.

Tabela 4 - Descrição dos compósitos de PEAD reforçados com diferentes proporções de fibras, com o PP-g-MA e do PEAD puro.

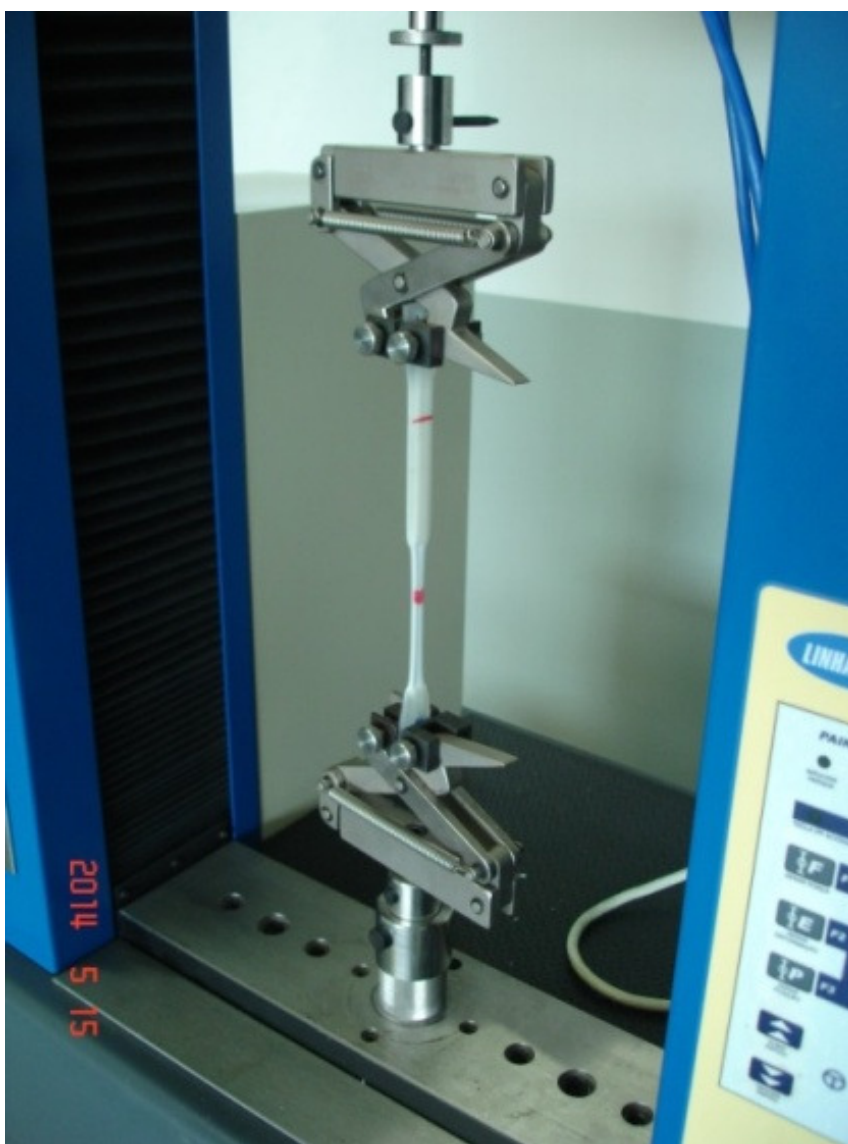
Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PEAD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)	Quantidade de PP-g-MA (% m/m)
PEAD	---	100	---	---
PEAD /FM 5%	Fibra <i>in natura</i>	95	5	---
PEAD /FM 10%	Fibra <i>in natura</i>	90	10	---
PEAD /FM 20%	Fibra <i>in natura</i>	80	20	---
PEAD/FM/Ag 5%	Fibra <i>in natura</i>	90	5	5
PEAD /FM/Ag 10%	Fibra <i>in natura</i>	85	10	5
PEAD/FM/Ag 20%	Fibra <i>in natura</i>	75	20	5

## 4.4 Ensaios Mecânicos dos Materiais Compósitos

### 4.4.1 Tração

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento da marca EMIC (Figura 23) com célula de carga de 5 kN com velocidade de  $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  e temperatura ambiente, no Laboratório de Materiais e Processos (LMP) da FAT/UERJ, campus Resende.

Figura 23 - Máquina de ensaio mecânico EMIC.



Fonte: do autor.

Foram analisados cinco corpos de prova nas dimensões de acordo com a norma ASTM D638-03.

#### 4.4.2 Flexão

Para realizar os ensaios de flexão foi utilizado também um equipamento da marca EMIC (Figura 24), disponível no Laboratório de Materiais e Processos (LMP) da FAT/UERJ.

Figura 24 - Dispositivo usado para o ensaio de flexão.



Fonte: do autor.

Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões em milímetros de acordo com a norma ASTM D790-03.

Foram utilizadas a razão  $L/d$  (onde  $L$  = distância entre apoios) igual a 16, velocidade de ensaio de 1,4 mm/min, com célula de carga de 5 kN. Para o cálculo da tensão de flexão (MPa) foi utilizada a Equação 2:

$$\text{Resistência à flexão} = \frac{3PL}{4bh^2} \quad (2)$$

Sendo  $P$  a carga em Newton,  $L$  a distância entre os apoios,  $b$  a largura do corpo de prova e  $d$  é a espessura do corpo de provas em milímetros. Foram avaliadas as propriedades mecânicas de resistência à flexão e o módulo elástico.

#### **4.5 Morfologia e microestrutura dos Materiais**

As amostras das fibras da casca de Noz Macadâmia, e a superfície dos compósitos fraturados foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais da UniFOA. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Obtenção das fibras da casca de noz macadâmia

As fibras extraídas da casca de noz macadâmia apresentavam um aspecto liso e com variações de cor como pode ser observado na Figura 25.1(a).

Figura 25 – Fibras da casca de noz macadâmia após a extração (a) Fibras trituradas e peneiradas (b).



Após o processo de moagem, as fibras foram trituradas até se tornarem um pó fino de coloração escura, como observado na imagem da Figura 25.1(b), com diâmetros e comprimentos variados. As fibras em forma de pó passaram por uma classificação granulométrica de 35 mesh com o objetivo de manter a uniformidade das dimensões. As fibras com esta granulometria foram utilizadas para processamento dos compósitos.

### 5.2 Composição Química

Os materiais lignocelulósicos são compostos por lignina, celulose e hemicelulose, além de extrativos, ceras e cinzas. A quantidade de cada um destes componentes presentes nas fibras varia de acordo com o tipo de fibra, além do tempo de maturação da planta e do solo onde foi cultivada (BENINI, 2011). Desta forma, é fundamental determinar a quantidade de cada um desses componentes presentes nas fibras, os quais poderão interferir no comportamento mecânico desses materiais (MULINARI, 2009).

Os resultados da caracterização química das fibras provenientes da casca de noz macadâmia (Tabela 5) mostraram elevados teores de lignina nas fibras, o que

poderá interferir na adesão fibra/matriz dos compósitos, pois dentre os materiais lignocelulósicos a celulose apresenta o maior módulo de Young (MULINARI, 2009).

Tabela 5 – Caracterização química das fibras da casca de noz macadâmia.

COMPONENTES	FIBRAS
HOLOCELULOSE (%)	53,75±2,16
LIGNINA TOTAL (%)	41,63±1,35
CINZAS (%)	3,21±0,4
TOTAL (%)	98,59

Outros estudos da literatura referentes às fibras da macadâmia evidenciaram teores semelhantes de lignina ao analisar a composição química das fibras da casca de noz proveniente da Austrália, conforme evidenciado na Tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização química das fibras da casca de noz macadâmia.

AUTOR	HOLOCELULOSE (Hemicelulose + Celulose)	LIGNINA	CINZAS	UMIDADE
Wechesler et al. (2013)	59,5%	40,1%	0,3%	0%
Toles et al. (1998)	37,5%	47,6%	0,2%	10%
Lopes, 2016	53,8%	41,6%	3,21%	0%

Fonte: Adaptado de WESCHLER et al., 2013.

As fibras provenientes da casca de noz macadâmia apresentam valores inferiores de holocelulose e valores superiores de lignina quando comparado às demais fibras lignocelulósicas estudadas anteriormente na literatura, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química de outras fibras naturais

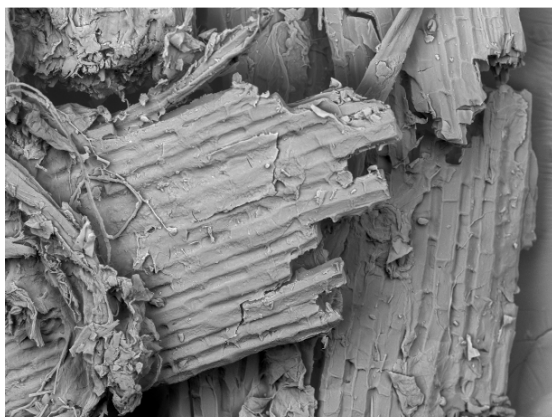
<b>Fibras Naturais</b>	<b>Holocelulose (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
<b>Coco</b>	58,1 – 70	38 – 40,7
<b>Sisal</b>	84 – 89,1	7,6 – 8
<b>Bagaço de cana</b>	71,1 – 84,9	24,6 – 25,3
<b>Banana</b>	66 – 73	5 – 10
<b>Juta</b>	82,1	15,9
<b>Curauá</b>	91,8 – 94,7	7,5 – 11,1
<b>Macadâmia</b>	59,5	40,1

Fonte: Adaptado de BEDIN, 2014; WESCHLER, 2013.

### 5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

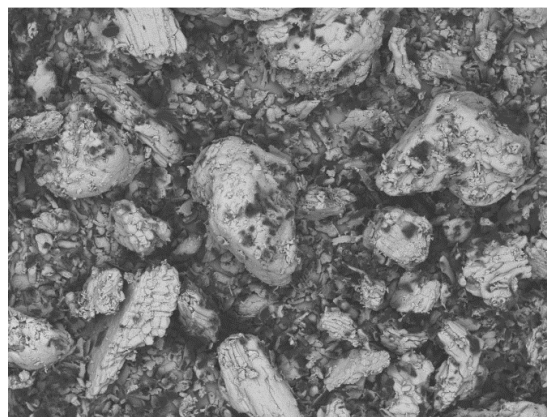
As análises por microscopia eletrônica de varredura tiveram por objetivo determinar as características das fibras quanto à morfologia e ao aspecto superficial. As micrografias das fibras da casca de noz macadâmia *in natura* apresentaram uma superfície homogênea devido à presença de extrativos, assemelhando-se a uma cera, que ainda estão presentes nas fibras, além dos constituintes amorfos como a lignina e a holocelulose (Figura 26a) e (Figura 26b). Observou-se células de parênquimas (Figura 26c), fibras soltas (Figura 26d), traqueídeos (Figura 26e) e pits (Figura 26f). Comportamento semelhante foi observado por Boas e colaboradores (2012) ao avaliar a morfologia das fibras da casca de noz macadâmia proveniente de Umuarama-PR.

Figura 26 - MEV das fibras da casca de noz macadâmia *in natura*.



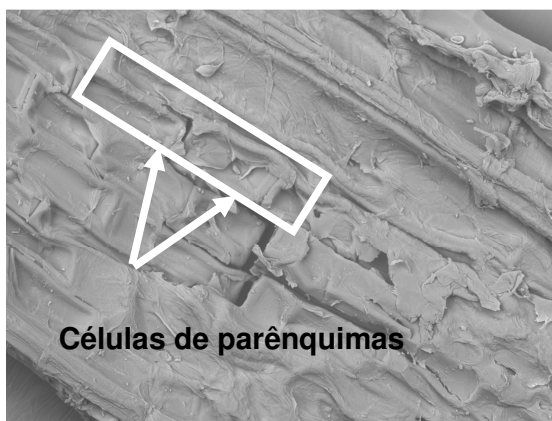
EEL-USP  
F in natura  
HLS D4.7 x300 300 um

(a)



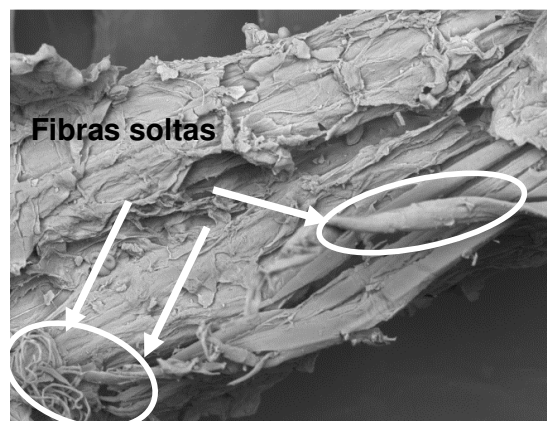
EEL-USP  
FMInNatura  
H D8.6 x80 1 mm

(b)



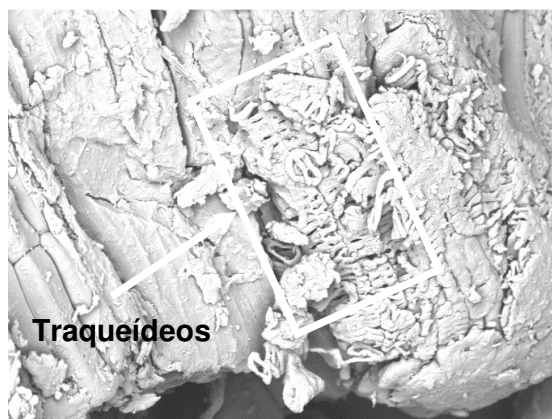
EEL-USP  
F in natura  
HLS D4.9 x500 200 um

(c)



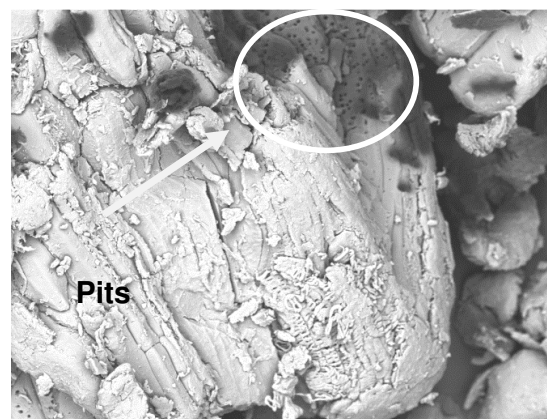
EEL-USP  
F in natura  
HLS D4.8 x500 200 um

(d)



EEL-USP  
FMInNatura  
H D8.5 x1.2k 50 um

(e)



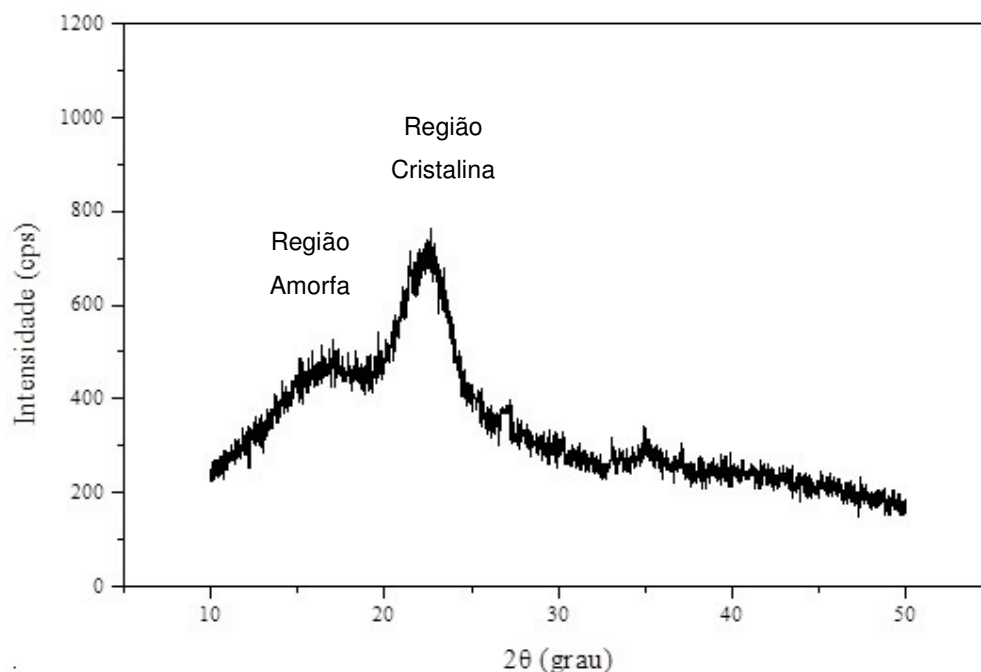
EEL-USP  
FMInNatura  
H D8.5 x600 100 um

(f)

## 5.4 Difratoograma de Raios X

O difratograma de Raios X das fibras da casca de noz macadâmia *in natura* (Figura 27) apresenta comportamento típico de estrutura semicristalina, o qual evidencia dois picos bem definidos referentes às fases amorfa e cristalina dos materiais.

Figura 27 - DRX das fibras da casca de noz macadâmia.



O índice de cristalinidade obtido das fibras está apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Índices de cristalinidade das fibras da casca de noz macadâmia *in natura*

MATERIAL	$I_{am}$	$I_{(002)}$	$I_c$
<b>FIBRA IN NATURA</b>	495,36	744,1	33,4%

O valor calculado no índice de cristalinidade da fibra de macadâmia obtido foi superior quando comparados às fibras da palmeira real australiana (GUEDES, 2015). No entanto, inferior quando comparados a outras fibras, tais como, fibras do coco verde (BENINI, 2011) e fibras do bagaço de cana (BRANDÃO, 2015). Os valores estão demonstrados na Tabela 9.

O baixo índice de cristalinidade reforça os resultados encontrados na composição química da fibra. A fibra da macadâmia apresenta alto teor de lignina que apresenta estrutura amorfa, contribuindo assim para o baixo índice de cristalinidade da fibra.

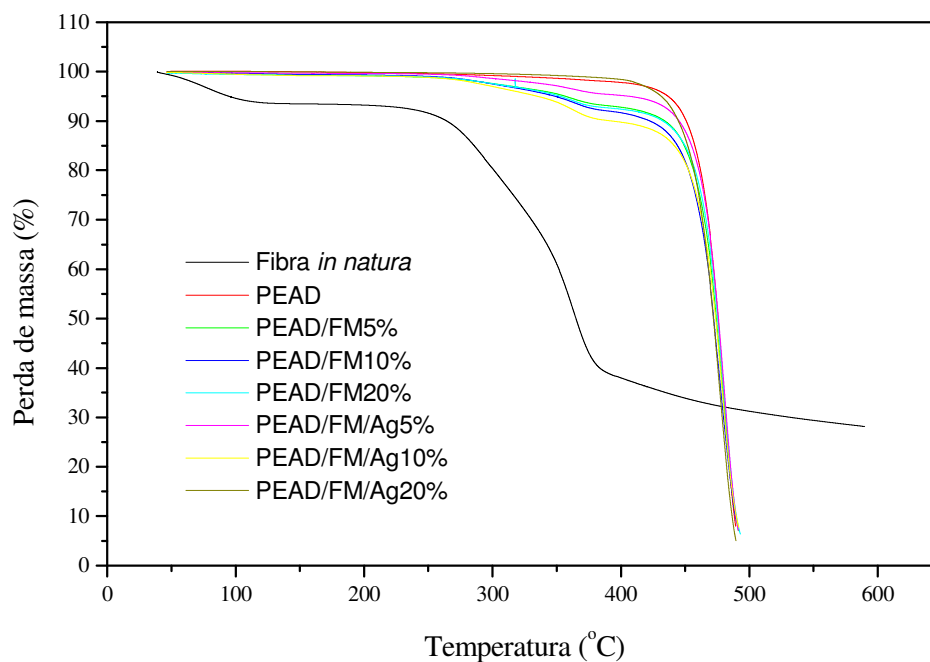
Tabela 9 - Índices de cristalinidade das fibras da palmeira, coco e bagaço de cana *in natura*

TIPO DE FIBRA	$I_{am}$	$I_{(002)}$	$I_c$
BAGAÇO	747,3	1238,8	40%
COCO	500,6	876,1	43%
PALMEIRA	615,1	854,9	28%

## 5.5 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA/DTG) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica das fibras da casca de noz macadâmia e seus compósitos. A Figura 28 mostra a curva termogravimétrica dos materiais.

Figura 28 – Curva TGA da fibra, do PEAD puro e dos compósitos.



As curvas de TGA das fibras provenientes da casca da macadâmia indicaram dois estágios de degradação, sendo que o primeiro estágio ocorreu entre 200 e 300 °C, correspondente à degradação térmica do material e o segundo ocorreu entre 300 e 400 °C, correspondente a decomposição do material. Abaixo de 100 °C a perda de massa das fibras está associada à perda de água relacionada com a umidade das fibras.

Analisando-se as curvas TGA do PEAD puro e dos compósitos são observados comportamentos semelhantes. No entanto, o processo de degradação do PEAD puro ocorreu em um estágio, enquanto nos compósitos ocorreram em dois estágios. O primeiro estágio corresponde à decomposição das fibras e o segundo da matriz. É notado que ao inserir maior quantidade de reforço na matriz houve um ligeiro aumento da estabilidade térmica do compósito, com exceção dos compósitos reforçado com 20% m/m de fibras e agente compatibilizante, o qual apresentou somente um estágio de degradação. As Figura 29 a 31 evidenciam claramente essa explanação.

Figura 29 – Curva TGA comparativa dos compósitos com 5% m/m.

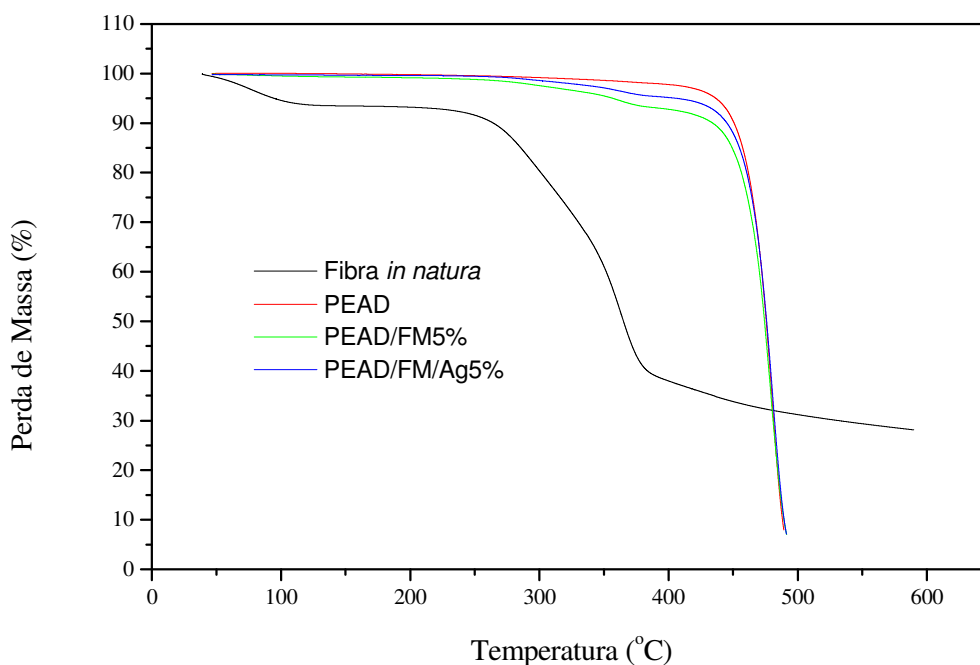


Figura 30 – Curva TGA comparativa dos compósitos com 10% m/m.

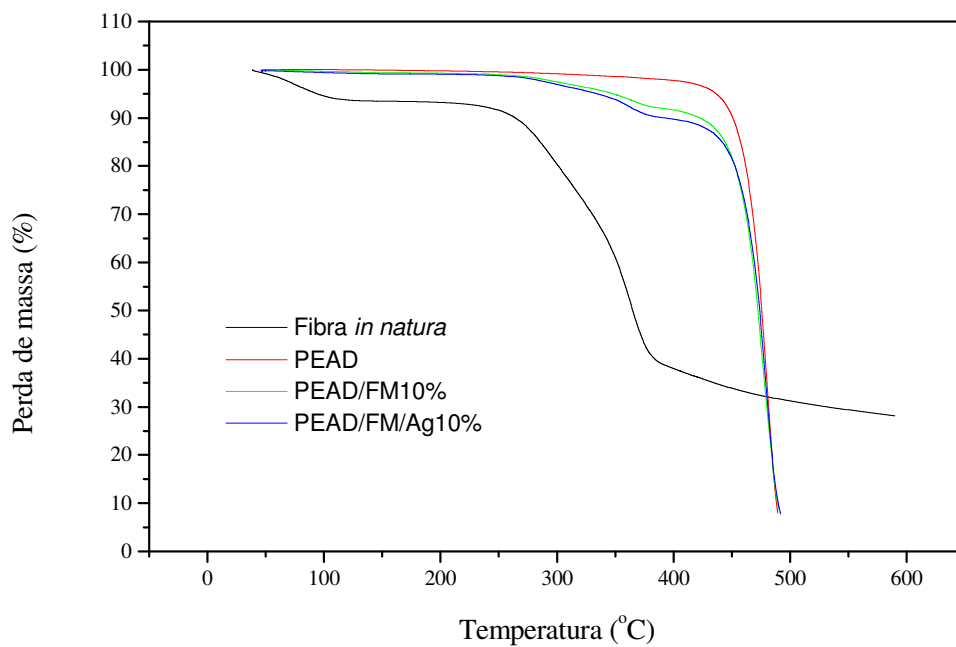
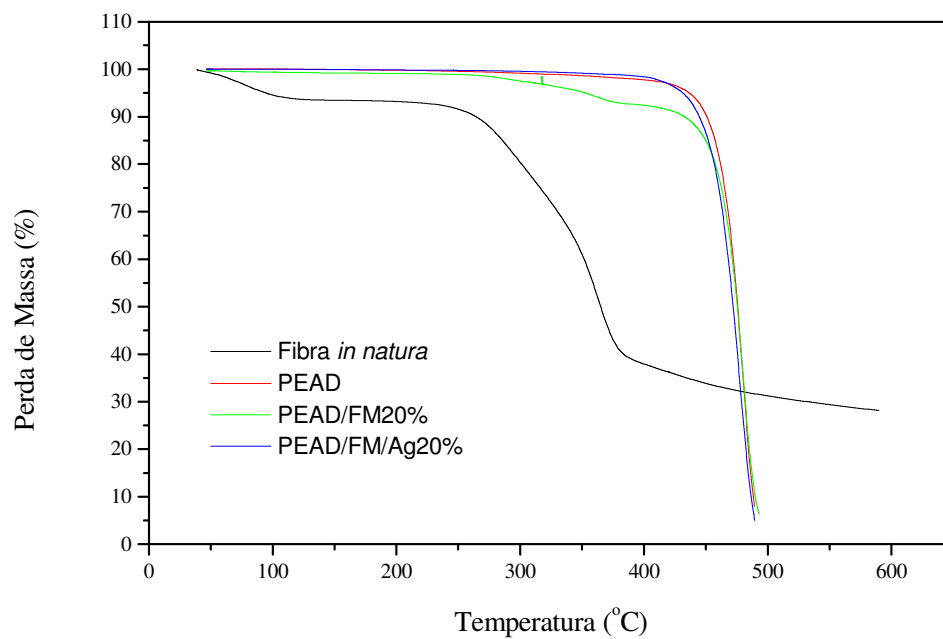


Figura 31 – Curva TGA comparativa dos compósitos com 20% m/m.





A Tabela 10 mostra a perda de massa em diferentes temperaturas e os picos de degradação das fibras, do PEAD puro e dos compósitos.

Tabela 10 - Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais

Amostras	Perda de Massa (%)						Temperatura de Degradação (°C)	
	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	---	---
PEAD	0,0	0,23	0,84	2,33	12,58	90,23	---	445,9
Fibra da Macadâmia	5,42	6,78	19,6	62,04	66,13	68,78	251,9	381,5
PEAD/FM 5%	0,54	0,86	2,56	7,47	19,79	91,19	334,2	445,1
PEAD/FM 10%	0,35	0,71	2,70	8,66	22,63	91,13	345,8	444,8
PEAD/FM 20%	0,63	0,87	2,58	7,80	18,13	88,56	352,4	451,6
PEAD/FM/Ag 5%	0,26	0,39	1,50	4,97	14,98	88,16	341,1	449,7
PEAD/FM/Ag 10%	0,63	0,90	3,17	10,45	21,77	89,31	348,3	446,6
PEAD/FM/Ag 20%	0,03	0,17	0,45	1,80	17,04	92,71	---	464,2

A partir da Tabela 10 evidenciou-se que o pico de degradação do PEAD puro se desloca para temperaturas ligeiramente superiores com a incorporação das perdas de massa quando comparada ao polímero puro. Essa melhora ocorreu devido à adesão entre fibra e matriz, causando assim melhores resultados nas propriedades mecânicas.

Ko, Rawal & Sahajwalla evidenciou comportamento similar ao investigar a cinética de degradação térmica dos compósitos de politereftalato de etileno (PET) reforçados com diferentes teores de fibras da casca de noz macadâmia.

Resultados similares para o aumento da temperatura de degradação da matriz com a adição de fibras naturais, também foram observados em compósitos de PEBD reforçados com fibras da casca de noz macadâmia e palmeira real australiana (ANDRADE, 2015; GUEDES, 2015).



Figura 33 - Curvas de DSC do PEAD puro e dos compósitos reforçados com 5% m/m

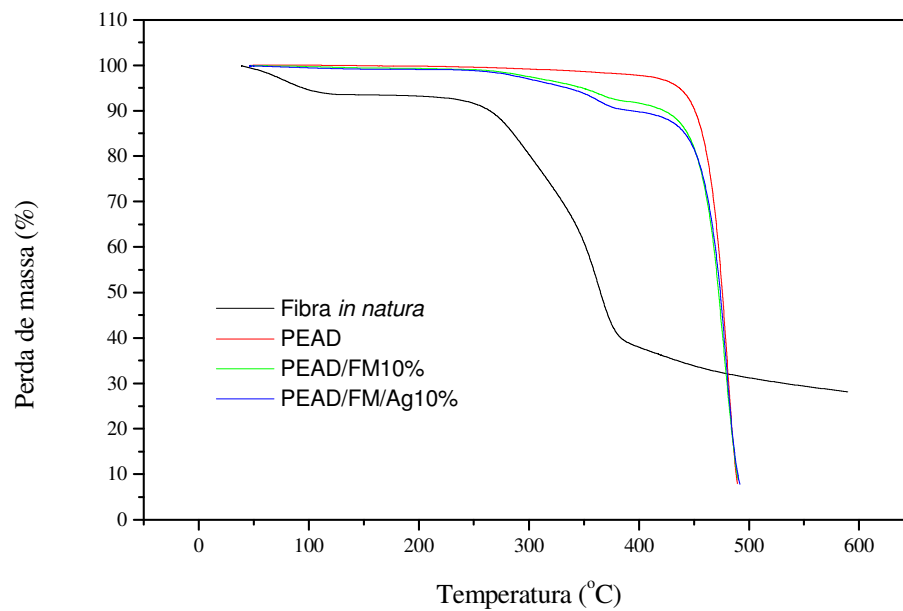


Figura 34 - Curvas de DSC do PEAD puro e dos compósitos reforçados com 10% m/m

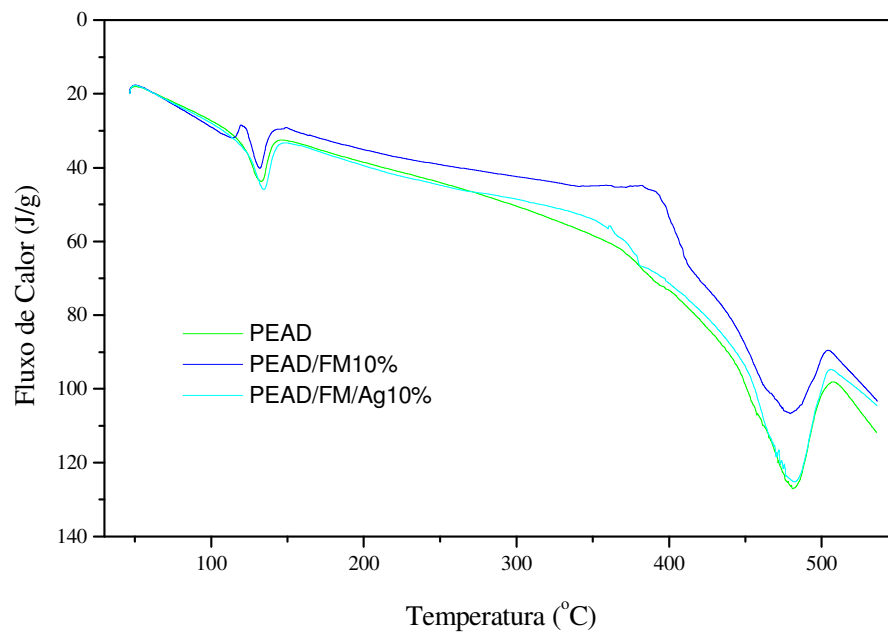
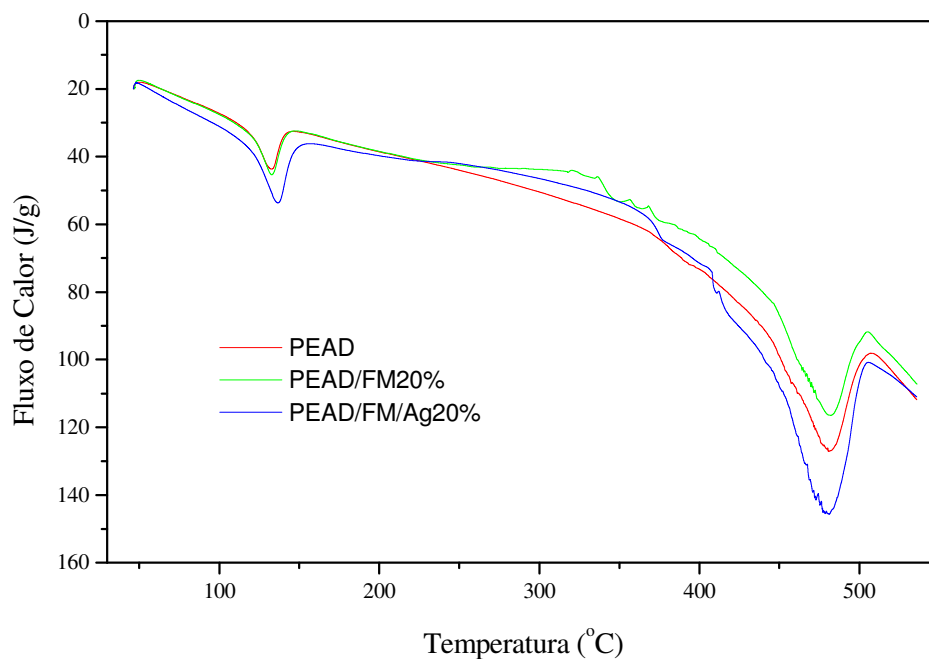


Figura 35 - Curvas de DSC do PEAD puro e dos compósitos reforçados com 20% m/m



As propriedades térmicas de temperatura de fusão, entalpia de fusão e porcentagem de cristalização obtidos neste estudo estão mostrados na Tabela 11. A porcentagem de cristalização do PEAD foi determinada utilizando-se a Equação 3 abaixo:

$$X_c = \frac{\% \Delta H}{\Delta H_0 (1 - w_f)} \quad (3)$$

O valor de  $\Delta H_f$  é  $293 \text{ J.g}^{-1}$  e é dado para 100% de PEAD puro,  $W$  é a fração em massa do PEAD no compósito e  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra.

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos das curvas DSC dos compósitos e do PEAD injetado.

Tabela 11 - Resultados obtidos das curvas DSC do PEAD e dos compósitos

Amostras	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)
PEAD	132,5	76,0	25,9
PEAD/FM 5%	130,0	58,7	21,1
PEAD/FM 10%	131,6	59,1	22,4
PEAD/FM 20%	132,9	52,6	22,4
PEAD/FM/Ag 5%	134,5	63,95	23,0
PEAD/FM/Ag 10%	131,9	54,9	20,8
PEAD/FM/Ag 20%	136,8	90,8	38,7

Comparando-se os dados da porcentagem de cristalização dos materiais, foi observada uma queda da cristalinidade dos compósitos, quando comparados ao PEAD puro, exceto para os compósitos PEAD/FM/Ag 20%.

Esses dados coincidem com as propriedades térmicas evidenciadas nas curvas termogravimétricas, para os compósitos PEAD/FM/Ag 20% apresentaram um aumento na estabilidade térmica.

## 5.7 Obtenção dos Compósitos

O tempo de mistura e a cor dos compósitos variaram devido à composição das fibras. Essa diferença no tempo de mistura pode causar a quebra e a degradação térmica das fibras, e conseqüentemente afetar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos (MULINARI, 2009).

Na Figura 36, tem-se a imagem dos materiais antes da mistura e após a mistura. A vantagem de utilizar o processamento com homogeneizador é a fusão se não ultrapassa o tempo de 1 minuto. Observou-se a formação de uma mistura homogênea, onde a fibra ficou bem dispersa na matriz polimérica fundida.

Figura 36 – PEAD/ fibra da casca de noz macadâmia após o processo de mistura e granulação.



Figura 26.a



Figura 26.b

A matriz e as fibras foram misturadas e granuladas e posteriormente o material foi injetado na forma de corpos de prova para os ensaios de tração e flexão segundo as normas ASTM D638-03 e ASTM D790-03, respectivamente (Figura 37).

Figura 37 - Corpos de provas dos compósitos obtidos para os ensaios de tração e flexão.



## 5.8 Ensaios de Tração

A fim de promover uma melhor interação entre as fibras e a matriz e consequentemente melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos, foi utilizado agente compatibilizante.

A Tabela 12 mostra os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamentos e módulos, obtidos dos ensaios mecânicos das misturas preparadas com diferentes quantidades de reforço e uso do agente compatibilizante. Os efeitos tanto do teor de fibra e do uso do agente compatibilizante foram comparados aos valores do PEAD puro.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas dos compósitos e do PEAD puro obtidos dos ensaios de tração

AMOSTRAS	Alongamento até à tensão máxima (%)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD	0,41 ± 0,02	12,8 ± 0,05	394,6 ± 17,3
PEAD/FM 5%	0,32 ± 0,03	13,4 ± 0,13	557,0 ± 36,75
PEAD/FM 10%	0,32 ± 0,02	12,4 ± 0,66	495,0 ± 92,1
PEAD/FM 20%	0,24 ± 0,02	12,5 ± 0,63	893,0 ± 191,3
PEAD/FM/Ag 5%	0,33 ± 0,02	12,5 ± 0,08	405,9 ± 57,7
PEAD/FM/Ag 10%	0,26 ± 0,04	12,9 ± 0,18	502,7 ± 112,1
PEAD/FM/Ag 20%	0,28 ± 0,01	13,3 ± 0,3	729,5 ± 296,7

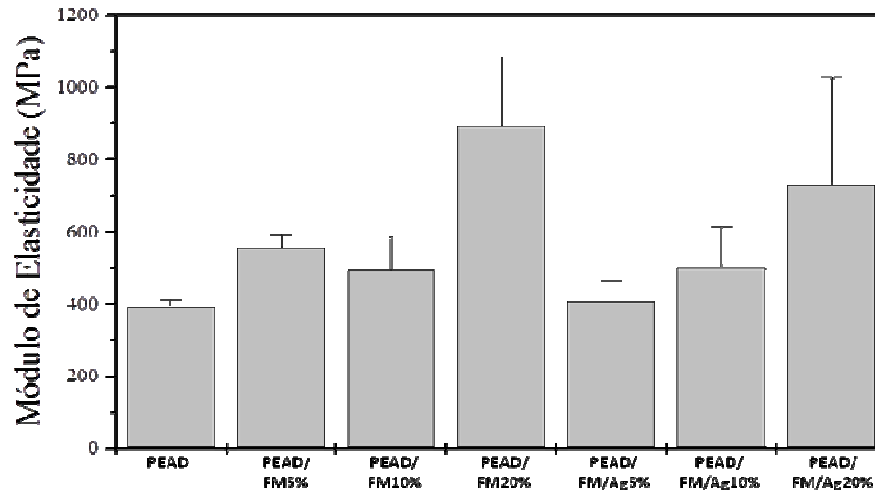
Os dados mostrados na Tabela 12 evidenciaram que o teor de fibra inserido à matriz de PEAD e o uso do agente compatibilizante não influenciou na resistência à tração dos compósitos. No entanto, influenciou significativamente na rigidez dos compósitos. O compósito PEAD/FM 20% quando comparado ao PEAD puro, apresentou um aumento de até 126%.

A rigidez dos compósitos aumentou ao inserir maior teor de fibras, com exceção dos compósitos reforçados com 10% m/m de fibras. Andrade (2015) observou comportamento similar ao ensaiar compósitos de PEBD onde o crescimento do módulo de elasticidade acompanhou a adição de um maior teor de fibras de macadâmia *in natura*.

Os compósitos reforçados com fibras *in natura* e sem o uso do agente compatibilizante apresentaram-se mais rígidos quando comparados aos compósitos

compatibilizados. O uso do agente compatibilizante nesse compósito não favoreceu a interação fibra/matriz, o quanto foi esperado. Os compósitos reforçados com 20% m/m apresentaram maior rigidez quando comparado aos demais. A Figura 38 mostra os módulos de elasticidade obtidos nos compósitos e no PEAD puro.

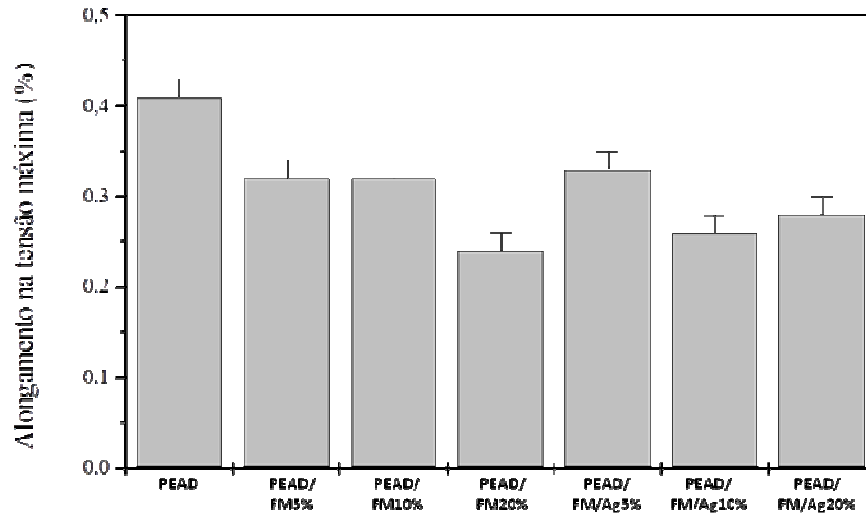
Figura 38 – Módulo de elasticidade dos compósitos e do PEAD puro.



Como a rigidez aumentou, o alongamento na tensão máxima dos compósitos diminuiu comparado ao PEAD puro. Nos compósitos reforçados com fibras in natura, os valores variaram entre 0,24 a 0,32 %, dependendo do teor de fibra. No entanto, nos compósitos reforçados com fibras in natura e compatibilizados, os valores aumentaram quando comparado aos demais compósitos. A Figura 39 mostra o alongamento na tensão máxima dos compósitos.

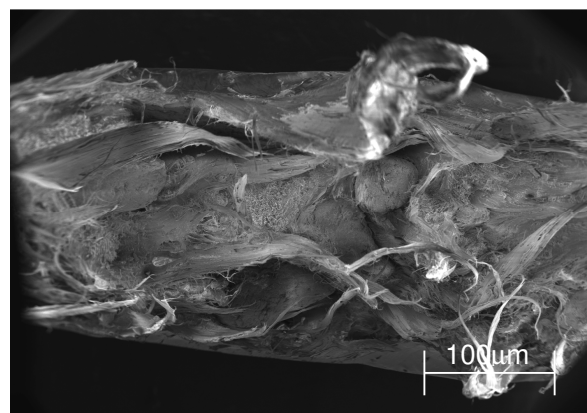


Figura 39 – Alongamento na tensão máxima dos compósitos e do PEAD puro.

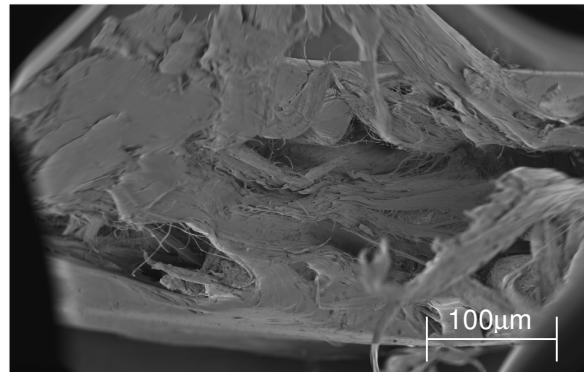


A diferença no alongamento ocorreu devido à quantidade de reforço inserido na matriz e à adesão entre fibra/matriz, a qual contribui para o aumento da rigidez. A interação entre a fibra e a matriz dos compósitos foi analisada por MEV após a fratura somente dos compósitos que apresentaram maior adesão (Figura 40).

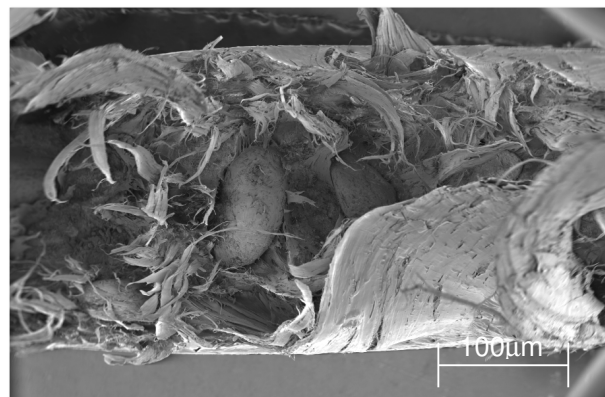
Figura 40 – Fratura dos compósitos: (a) PEAD/FM5%; (b) PEAD/FM10%; (c) PEAD/FM20%



(a)



(b)



(c)

Esse estudo da fratura revela áreas nas quais ocorreram algumas das possíveis falhas. As superfícies da fratura dos compósitos podem ser visualizadas na (Figura 40a), (Figura 40b) e (Figura 40c), as quais mostram que os compósitos apresentaram fluxo da matriz, ou seja, deformação plástica do polietileno de alta densidade.

## 5.9 Ensaio de Flexão

A resistência à flexão dos compósitos é importante, pois permite avaliar o comportamento do material de resistir à força de dobramento aplicada perpendicularmente ao seu eixo longitudinal (Mulinari, 2009). A força de tensão induzida pela carga de flexão é uma combinação de forças de compressão e tensão.

A Tabela 13 apresenta os valores do limite de resistência à flexão, bem como o módulo de elasticidade dos compósitos e do PEAD puro.

Tabela 13 – Valores do limite de resistência à flexão dos compósitos e do PEAD puro

AMOSTRAS	Limite de resistência à flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD	14,2 ± 1,2	296,2 ± 17,1
PEAD/FM 5%	19,4 ± 0,97	473,6 ± 39,0
PEAD/FM 10%	19,9 ± 1,3	504,1 ± 23,4
PEAD/FM 20%	21,2 ± 0,95	638,3 ± 71,1
PEAD/FM/Ag 5%	15,5 ± 0,67	308,3 ± 34,5
PEAD/FM/Ag 10%	17,0 ± 0,38	355,8 ± 52,7
PEAD/FM/Ag 20%	19,6 ± 0,90	442,6 ± 98,1

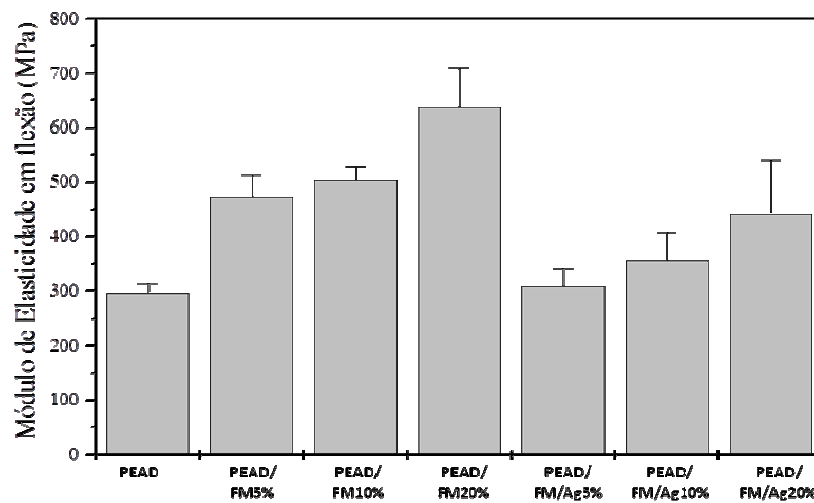
As propriedades de flexão dos compósitos foram influenciadas pela quantidade de reforço inserida na matriz. Comparando-se as propriedades mecânicas em flexão do PEAD puro foi observado valor inferior quando comparado aos compósitos. Ao se inserir fibras na matriz houve um aumento na resistência e no módulo, atingindo até 60% e 115% de aumento (PEAD/FM20%) quando comparado ao PEAD puro.

Para compósitos de PEBD reforçados com fibra da casca de noz macadâmia *in natura* foi observado o mesmo comportamento, o módulo de elasticidade aumentou em até 70% de acordo com a adição de um maior teor de fibra (ANDRADE, 2015).

Comparando-se as propriedades mecânicas de flexão dos compósitos observou-se que o uso do agente compatibilizante (PP-g-MA) não melhorou as propriedades. A rigidez dos compósitos compatibilizados não apresentou um aumento significativo.

A Figura 41 evidencia a rigidez dos compósitos reforçados com diferentes teores de fibras e compatibilizados.

Figura 41 – Módulo de elasticidade em flexão dos compósitos e do PEAD puro



Dessa forma, observou-se que o uso do agente compatibilizante (PP-g-MA) não influenciou na resistência e no módulo em flexão.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos observou-se o efeito da quantidade de reforço inserido da matriz de PEAD para obtenção dos compósitos e também as propriedades mecânicas e térmicas dos mesmos. Outro fator avaliado foi o efeito da utilização do agente compatibilizante nos compósitos.

- As fibras provenientes da casca de noz macadâmia apresentaram característica de um material semicristalino;
- A morfologia das fibras evidenciou uma superfície homogênea;
- Os resultados da caracterização química das fibras evidenciaram elevados teores de lignina;
- O uso do processamento por homogeneizador e moldagem por injeção foi interessante, pois tornou o processo rápido e reproduzível fazendo com que seja perfeitamente viável o uso deste material em escala industrial;
- Com a adição das fibras houve um ligeiro aumento na temperatura de degradação do material;
- Com a adição de fibras da casca da noz macadâmia na matriz de PEAD obteve-se um material com até 20% menos polímero e com propriedades mecânicas viáveis para determinadas aplicações do PEAD, em que o custo e o módulo elástico são mais importantes que a ductilidade;
- O uso do agente compatibilizante não influenciou na interface fibra/matriz, os compósitos com o agente não apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas.

Desta forma, conclui-se que as fibras provenientes da casca da noz macadâmia podem ser aplicadas em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de um novo material, criando assim um material sustentável e de baixo custo.

## 7 REFERÊNCIAS

- ALKBIR M. F. M.; S'APUAN S.M.; NURAINI A. A.; ISHAK M. R. Fiber properties and crashworthiness parameters of natural fibre-reinforced composite structure: A literature review – **Composite Structures** – v.148, p. 59-73, 2016.
- ALMEIDA, P. M. D. C. Reciclagem de Polímeros – Uma Abordagem em Contexto Escolar, Mestrado em Ciências – Formação Contínua de Professores área de Especialização em Física e Química, Universidade do Minho, 2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638-03**: Standard test method for tensile properties of plastics. United States, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790-03**: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. United States, 2010.
- ANDRADE S. T. Preparação e Caraterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras da casca de noz macadâmia - Mestrado em Materiais, Centro Universitário de Volta Redonda, 2015.
- ARAÚJO, J. R. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. Mestrado em Química, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- ARRAKHIZ, F. Z.; EL ACHABY, M.; MALHA, M.; BENSALAH, M. O.; FASSI-FEHRI, O.; BOUHFID, R.; BENMOUSSA, K.; QAISS, A. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. **Materials & Design**, v. 43, p. 200-205, 2013.
- BEDIN, M. G. Compósito com polietileno de baixa densidade e fibra de coco in natura e modificada Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais. Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2014.
- BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S.; SOLDI, V. Influência da Sequência de Mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e Fibra de Bananeira. **Revista: Polímeros**, v. 21, nº 1, p. 7-12, 2011.

- 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 em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, 2011.
- BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C. Polietileno: Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, p. 1359-1366, 2012.
- BRANDÃO T. A. Desenvolvimento e caracterização de compósitos de polipropileno reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar. Mestrado em Materiais do Centro Universitário Unifoa, 2015.
- CANEVAROLO J.; S. V.; **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, p. 280, 2014.
- CANEVAROLO J.; **Técnica de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, p. 448, 2004.
- COUTINHO F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 1-13, 2003.
- DANIEL, I. M.; ISHAI, O. *Engineering Mechanics of Composites Materials*. **Oxford University Press**, 1994.
- DE CASTRO, O. D. Biocompósitos a partir de biopolietileno de alta densidade reforçado por fibras de curauá. Mestrado em Físico Química, Universidade de São Paulo, 2010.
- DE OLIVEIRA F. M. V. Avaliação de diferentes pré-tratamentos e deslignificação alcalina na sacarificação da celulose de palha de cana. Escola de Engenharia de Lorena USP, 2010.

- DE OLIVEIRA, H. N.; MULINARI, D. R. Avaliação do uso de agente compatibilizante em compósitos poliméricos, Revista: Cadernos UniFOA, p. 29-35, 2014.
- DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de Polímeros** - São Paulo - Editora Artliber, p.33-41, 2008.
- DONG, C.; DAVIES I.J. Flexural properties of macadamia nutshell particle reinforced polyester composites. **Composites: Part B**, v.43, p. 751-2756, 2012.
- ESSABIR H.; RDOUANE B.; MOHAMMED O.B.; DENIS R.; ABOU K. Q. Mechanical and thermal properties of hybrid composites: Oil-palm fiber/clay reinforced high density polyethylene. **Mechanics of Materials** – v.98, p. 36 -43, 2016.
- GOMES S. T., VISCONTE L. Y. L., PACHECO B. A. V. E. Substituição da fibra de vidro por fibra de Bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade. Parte: 1. Avaliação Mecânica e Térmica – Artigo Técnico Científico. **Revista: Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 206-211, 2013.
- GUEDES R. J. Desenvolvimento e Caracterização mecânica de compósitos de polietileno de baixa densidade reforçados com fibras de palmeira real australiana. Mestrado em Materiais Centro Universitário de Volta Redonda, 2015.
- GUPTA V. K.; DHARMPAL D.; SOOD M. Effect of fiber treatment on mechanical properties of sisal fiber/recycled HDPE composite. **Materials Today – Proceedings**, v.2, p. 4-5, 2015.
- JHON, J. M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p. 343-364, 2008.
- JOSEPH P. V.; JOSEPH K.; THOMAS S.; PILLAI C. K. S.; PRASAD V.S.; GROENINCKX G.; SARKISSOVA M. The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.34, p. 253-266, 2003.
- KHAN J.A.; KHAN M.A. The use of jute fibers as reinforcements in composites. **Biofiber Reinforcements in Composite Materials**, p. 3-34, 2015.



- KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S. Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. **Polímeros**, v.21, n° 1, p. 7-12, 2011.
- KO, K. K; RAWAL, A.; SAHAWALLA V. - Analysis of thermal degradation kinetics and carbon structure changes of co-pyrolysis between macadamia nut shell and PET using thermogravimetric analysis and <sup>13</sup>C solid state nuclear magnetic resonance. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 154-164, 2014.
- LEVY-NETO F.; PARDINI, L. C. Compósitos Estruturais - **Ciência e Tecnologia**. 1 ed. São Paulo: Edgar Blucher Editora., 2006.
- LIGOWSKI E., SANTOS. C. B. e FUJIWARA T. S. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão – Artigo Técnico Científico **Revista: Polímeros**, v. 25, p. 70-75, 2015.
- LUCAS, F. E.; SOARES, G. B.; MONTEIRO E. **Caracterização de Polímeros Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Editora: e-papers, Rio de Janeiro, p. 247-284, 2001.
- MARINUCCI, G. Materiais Compósitos Poliméricos – **Fundamentos e Tecnologia**. São Paulo: Artliber Editora, 2011.
- MESQUITA, F. A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica da universidade de São Paulo, p.19-22, 2010.
- MOTHÉ C. G.; ARAÚJO C. R. Caracterização térmica e mecânica de compósito de poliuretano com fibras de curauá. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n° 4, p.274-278, 2004.
- 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. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2009.

- MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; ROCHA, G. J. M., DA SILVA, M. L. P. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. **BioResources**, v. 52, p. 661-671, 2010.
- MULINARI R. D.; CUNHA C. B.; SALES C. B.; ALVES G. M. A. Compósitos de poliuretano reforçados com fibra de sisal - **Cadernos UniFOA Especial Engenharia de Produção**, p. 65-71, 2014.
- MULINARI R. D.; OLIVEIRA H. N. Avaliação do uso de agente compatibilizante em compósitos. **Cadernos UNIFOA**, p. 29-35, 2014.
- NOPPARUT A.; AMORNSACKCHAI T. Influence of pineapple leaf fiber and its surface treatment on molecular orientation in, and mechanical properties of, injection molded nylon composites. **Polymer Testing**, v. 52, p. 141-149, 2016.
- NUTHONG W.; UAWONGSUWAN, P.; PIVSA-ART, W.; HAMADA, H. Impact Property of Flexible Epoxy Treated Natural Fiber Reinforced PLA Composites. **Energy Procedia**, v. 34, p. 839-847, 2013.
- PEREIRA P. H. F.; ROSA M. F. R.; CIOFFI M. O. H.; BENINI K. C. C. C.; MILANESE A. C.; VOORWALD H. J. C.; MULINARI D. R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Cadernos Unifoa**, v. 25, p. 9-22, 2015.
- PERFIL, 2013: Indústria brasileira de transformação de material plástico. Abiplast – Associação Brasileira da Indústria Plástica [http://www.sindiplasba.org.br/perfil2013\\_abiplast\\_final\\_web.pdf](http://www.sindiplasba.org.br/perfil2013_abiplast_final_web.pdf). Acesso em: 23. Jun. 2015.
- PIETAK, A.; KORTE, S.; TAN, E.; DOWNARD, A.; STAIGER, M. P. Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres - **Applied Surface Science**, v.253, p. 3627-3635, 2007.
- PIZA P. L. B. T. Desempenho de unidades de pré-limpeza de Frutos de Macadâmia (M. integrifolia) - Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp, 2005.

- PIZA, P. L. B. T.; MORIYA, L. M. Cultivo da Macadâmia no Brasil. **Revista: Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal - SP, v. 36, n. 1, p. 039-045, 2014.
- RAMIRES, E. C. Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais. Tese (Doutorado em Ciência), Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2010.
- RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites. **Composites Part B: Engineering**, v.48, p. 1-9, 2013.
- REDIGHIERI, K. L. – Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes, Mestrado em Engenharia Química, Unlversidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2006.
- SABBAGH E. A. – Effect of coupling agent on natural fiber in natural fiber/polypropylene composites on mechanical and thermal behavior - **Composites Part B: Engineering**, v. 57, p. 126 – 135, 2014.
- SANTANA, L. C. Obtenção e caracterização de compósito de polipropileno reforçado com fibra de palmeira. Mestrado em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2014.
- SAHAJWALLA, V.; RAWAL, A.; KO, K. Analysis of thermal degradation kinetics and carbon structure changes of co-pyrolisis between macadamia nut shell and PET using thermogravimetric analysis and C solid state nuclear magnetic resonance. **Energy Conversion and Management**, v. 86, p. 154-164, 2014.
- SANTOS, A. F.; QUEIROZ, J. H.; CLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES V. M.; REZENDE S. T. Potencial da Palha de Cana-de-açúcar para produção de etanol. **Revista: Química Nova**, v. 35, n°. 5, p.1004-1010, 2012.
- SEGAL L.; CREELY J. J.; MARTIN A. E.; CONRAD C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *J. 29*, 786–794, 1959.

- SHINSUKE, I.; HIROYUKI, Y. Effect of silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 428-432, 2015.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, K. S.; MUNIZ, C. E.; ADLEY, F. R. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros em compósitos. **Revista Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.
- SUKHDEEP S.; DHATMPAL D.; LAKSHYA A.; GUPTA V.K. Tensile and flexural behavior of hemp fiber reinforced virgin recycled HDPE matrix composites. **Materials Science**, v. 06, p. 1696-1702, 2014.
- THAKUR K. V.; THAKUR M.K. Processing and characterization of natural cellulose fibres/thermoset polymers composites. **Carbohydrate Polymers**, v.109, p.102-117, 2014.
- TOMPPO, L.; LAPPALAINEN R.; VÄISÄNEN T.; HAAPALA A. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. **Waste Management**, v. 54, p. 62-73, 2016.
- TROMBETTA, E. Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.
- WECHSLER, A.; ZAHARIA, M.; CROSKY, A.; JONES, H.; RAMIREZ, M.; BALLERINI, A.; NUÑEZ, C., SAHAJWALLA, V. - Macadamia (*Macadamia integrifolia*) shell and castor (*Rícinos communis*) oil based sustainable particleboard: A comparison of its properties with conventional wood based particleboard. **Materials and Design**, v. 50, p. 117–123, 2013.