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

GILSON CARLOS RODRIGUES PAULINO

UTILIZAÇÃO DE POLIPROPILENO RECICLADO NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

VOLTA REDONDA
2018

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

UTILIZAÇÃO DE POLIPROPILENO RECICLADO NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

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

Aluno: Gilson Carlos Rodrigues Paulino

Orientador: Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

Coorientador: Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago

VOLTA REDONDA
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

P328u Paulino, Gilson Carlos Rodrigues.
Utilização de polipropileno reciclado no desenvolvimento de compósitos reforçados com bagaço de cana-de-açúcar. / Gilson Carlos Rodrigues Paulino. - Volta Redonda: UniFOA, 2018.

53 p. : Il

Orientador(a): Profº Drº Bruno Chaboli Gambarato

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2018

1. Materiais - dissertação. 2. Compósitos. 3. Polipropileno – bagaço de cana-de-açúcar. I. Gambarato, Bruno Chaboli. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Gilson Carlos Rodrigues Paulino

UTILIZAÇÃO DE POLIPROPILENO RECICLADO NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Orientador:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

Coorientador:

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago

Banca Examinadora

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

Prof. Dr. Ricardo de Freitas Cabral

Ingrid Meirelles Salvino Tomaszewski

Profa. Dra. Ingrid Meirelles Salvino Tomaszewski

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tudo.

Aos meus pais Jorge Aloisio Nascimento Couto e Maria Aparecida da Costa Nascimento, à minha irmã Elaine Cristina da Costa Nascimento, pela motivação nos momentos de dificuldades e por me ensinarem o caminho da persistência.

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

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

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

Aos colegas de turma Fernanda Rodrigues da Silva, Emerson Ferreira da Silva e Luciano Portilho pelo apoio e descontração nos intervalos das aulas.

RESUMO

Atualmente é crescente o movimento acadêmico industrial no sentido de desenvolver conhecimento e tecnologias voltadas à produção de materiais compósitos poliméricos enriquecidos com fibras naturais, por diversas razões, incluindo entre elas o fato das fibras serem abundantes, biodegradáveis, terem baixo custo de produção e processamento e atribuírem boas propriedades mecânicas ao produto resultante. Neste trabalho, foram desenvolvidos materiais compósitos a partir de polipropileno reciclado, obtido por meio de coleta doméstica, reforçado com bagaço de cana. Os materiais foram triturados, processados em misturador termocinético e injetados a 300 °C. O bagaço de cana sofreu um tratamento hidrotérmico e as modificações químicas sofridas pela biomassa em virtude do tratamento foram avaliadas via Difratrometria de Raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA). Já os materiais compósitos foram caracterizados por ensaios de Tração e Calorimetria Diferencial Exploratória. Os resultados mostram que a adição de bagaço de cana-de-açúcar à formulação do compósito promove um incremento das propriedades mecânicas. Os compósitos produzidos com bagaço tratado foram os que exibiram os melhores resultados, o compósito com 10% de bagaço tratado apresentou Módulo de Young de 401 MPa, evidenciando um ganho de 35% nesta propriedade comparado ao plástico puro. Na tensão máxima suportada pelo material em tração, o aumento foi de 6,5%. Os materiais compósitos apresentaram menores índices de cristalinidade, sendo o que compósito com adição de 10% de bagaço de cana tratado apresentou 18% de fração cristalina, 4% menor do que o PP puro. A análise térmica mostrou ainda que não houve diferenças significativas nas temperaturas de fusão dos compósitos.

Palavras-chave: Compósito, Polipropileno, Bagaço de cana-de-açúcar, Propriedades mecânicas, Análise Térmica.

ABSTRACT

Nowadays, both industry and academy focus their efforts to develop knowledge and technologies aimed at the production of polymeric materials filled with natural fibers, for several reasons, including the fact that fibers are abundant, biodegradable, have low production and processing costs and promote good mechanical properties to the resulting product. In this study, composite materials were developed from recycled polypropylene, obtained through domestic collection, reinforced with sugarcane bagasse. The materials were ground, processed in a thermokinetic mixer and injected at 300 °C. The sugarcane bagasse underwent a hydrothermal pretreatment and the chemical modifications undergone by the biomass due to the treatment were evaluated by X-ray Diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The composite materials were characterized by Tensile Tests and Differential Scattering Calorimetry. Results showed that the addition of sugarcane bagasse to the composite formulation promotes an increase of the mechanical properties. The composites with treated bagasse presented the best results: the composite with 10% w/w of bagasse presented Young's Modulus of 401 MPa, evidencing an increase of 35% in this property compared to pure plastic. At the maximum tension supported by the tensile material, the increase was 6.5%. The composite materials presented lower crystallinity, and the composite with 10% of treated sugarcane bagasse presented 18% of crystallinity, a value 4% lower than pure PP. Thermal analysis also showed that there were no significant differences in the melt temperatures of the composites.

Keywords: Composite, Polypropylene, Sugarcane Bagasse, Mechanical Properties, Thermal Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Química do Polietileno e do Polipropileno. 11
Figura 2 - Estrutura Geométrica do PET. 14
Figura 3 - Estrutura geométrica do Polietileno de Alta Densidade. 14
Figura 4 - Estrutura geométrica do PVC. 15
Figura 5 - Estrutura geométrica do Polietileno de Baixa Densidade. 15
Figura 6 - Estrutura geométrica do Polipropileno 16
Figura 7 - Estrutura geométrica do Poliestireno. 16
Figura 8 - Consumo de plásticos por setor. 18
Figura 9 - Estrutura geométrica da celulose. 27
Figura 10 - Cadeia de celulose com enfâse na ligação Glicosídica. 28
Figura 11 - Estrutura da cadeia de Lignina. 29
Figura 12 - Moinho de facas (a); compósito moído (b). 35
Figura 13 - Difratômetro de Raios X. 36
Figura 14 - Difratogramas de Raios X do bagaço *in natura* e do bagaço tratado. 38
Figura 15 - Termodegradação do bagaço de cana-de-açúcar in natura e sua derivada 40
Figura 16 - Termodegradação do bagaço de cana-de-açúcar tratada e sua derivada 41
Figura 17 - Comportamento mecânico do PP puro e seus compósitos no ensaio de Tração. 43
Figura 18 - Modulo de Elasticidade dos compósitos em função da composição 44
Figura 19 - Curva DSC do PP puro 45
Figura 20 - Curva DSC do PP com 5% de bagaço in natura 45
Figura 21 - Curva DSC do PP com 5% de bagaço tratado 46
Figura 22 - Curva DSC do PP com 10% de bagaço in natura 46
Figura 23 - Curva DSC com 10% de bagaço tratado 46

LISTA DE SIGLAS

APLs	Arranjos Produtivos Locais
CRQ	Conselho Regional de Química
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
EVA	Acetato de Vinila
IEA	Agência Internacional de Energia
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Industria e Comercio Exterior
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
MPME	Micro, Pequenas e Médias Empresas
MTE	Ministério do Trabalho e Emprego
OCDE	Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PET	Polietileno
PMEs	Pequenas e Médias Empresas
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de Vinila
TGA	Analise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 9
1.1 Objetivos gerais 10
1.2 Objetivos Específicos 10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 11
2.1 Plásticos 11
2.1.1 Tipos de plásticos 12
2.1.2 Os 7 tipos de plásticos mais importantes 14
2.1.3 Produção e consumo 17
2.2 Biomassas 21
2.3 A Fibra da cana-de-açúcar 26
2.3.1 Características da fibra da cana-de-açúcar 29
2.3.2 Experiências de compósitos com o uso da fibra da cana-de-açúcar 31
3 MATERIAIS E MÉTODOS 33
3.1 Materiais 33
3.1.1 Polipropileno 33
3.1.2 Obtenção da biomassa 33
3.2 Tratamento Hidrotérmico 33
3.3 Obtenção dos compósitos 34
3.4 Caracterizações 35
3.4.1 Difratometria de Raios X (DRX) 35
3.4.2 Análise Termogravimétrica 36
3.4.3 Calorimetria Diferencial Exploratória 36
3.4.4 Ensaio mecânico de Tração 36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 38
4.1 Avaliação das modificações estruturais promovidas pelo tratamento . 38
4.1.1 Difratometria de Raios X 38
4.1.2 Análise Termogravimétrica 39
4.2 Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos 42
4.2.1 Tração 42
4.3 Calorimetria diferencial exploratória 45
5 CONCLUSÃO 48
REFERÊNCIAS 49

1 INTRODUÇÃO

O petróleo está contido em mais de 90% dos produtos orgânicos feitos pela mão humana. Do asfalto à gasolina, do combustível ao botão de roupa, não há nada na terra que tenha tanto produto derivado de si quanto o petróleo. Nos últimos anos, a demanda mundial de petróleo atingiu a ordem de 97 milhões de barris por dia. Mais de 60% das reservas mundiais de petróleo estão localizadas no Oriente Médio, com destaque para a Arábia Saudita como o maior produtor mundial.

O plástico é utilizado há mais de um século na substituição produtos à base de madeira, vidro, tecido e papel (PIATTI; RODRIGUES, 2005). A grande versatilidade de forma e resistência dos plásticos permitiram essa ampla margem de produtos com as mais diversas finalidades.

Porém, os plásticos não trazem apenas benefícios à humanidade. Em função de seu uso tão difundido, grande parte do lixo que é produzido diariamente é composto deste material. Eles se decompõem muito lentamente (alguns tipos necessitam de séculos para se degradar) e vêm acarretando sérios problemas ambientais. A solução encontrada pela sociedade foi o desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Um material biodegradável é processado, pelo menos parcialmente, por organismos - geralmente fungos, bactérias e algas - que utilizam esse material como alimento (KASEEM et al., 2015).

No Brasil, estão sendo desenvolvidos plásticos biodegradáveis que se dissolvem em contato com a água ou a terra. Produzidos com resinas provenientes da cana-de-açúcar, milho, trigo e batata, estes materiais estão sendo apontados como ecologicamente corretos. Estes novos plásticos são destinados a utilização em produtos de consumo rápido como talheres, aparelhos de barbear, pentes, absorventes higiênicos, fraldas e utensílios médico-hospitalares (cateteres, seringas etc.) (HUNG et al., 2017; SATAPATHY; KOTHAPALLI, 2018).

Dentro deste contexto, neste trabalho foram desenvolvidos compósitos poliméricos a partir de polipropileno reciclado reforçado com bagaço de cana-de-açúcar.

1.1 Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e caracterizar um compósito polimérico com matriz de polipropileno reciclado, obtido por coleta doméstica, reforçado com bagaço de cana-de-açúcar.

1.2 Objetivos Específicos

a) Avaliar as modificações estruturais promovidas pelo tratamento hidrotérmico utilizando Difratometria de Raios X e Análise Termogravimétrica;

b) Preparar diferentes formulações de compósitos utilizando a matriz de polipropileno reciclado reforçado com bagaço de cana *in natura* e tratado;

c) Avaliar, por meio de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), a influência do bagaço de cana sobre a temperatura de fusão do material, bem como sobre o índice de cristalinidade;

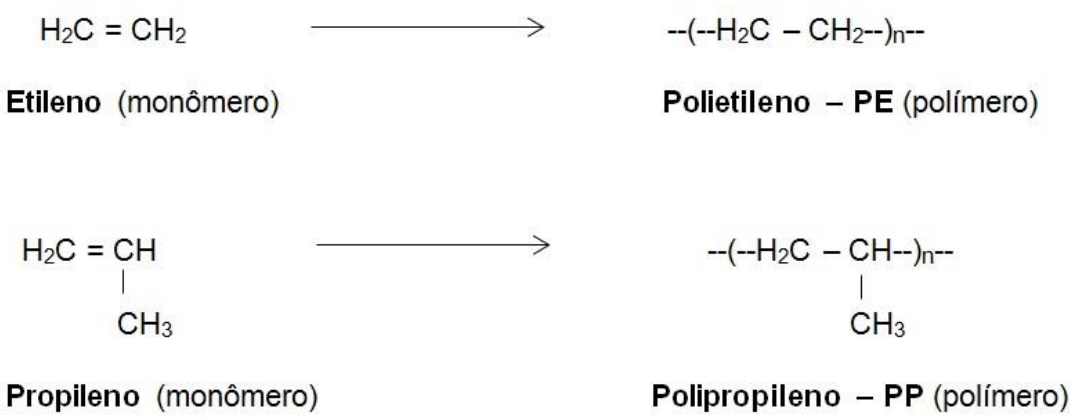
d) Realizar ensaios de tração, visando obter informações acerca das propriedades mecânicas do material e da interação entre a fibra e a matriz.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plásticos

Originário da palavra grega *plastikós*, ou aquilo que é capaz de ser moldado, o plástico é um material que pode ser natural ou sintético e é obtido a partir dos derivados de petróleo ou de fontes biológicas renováveis como a cana-de-açúcar ou o milho. São formados por macromoléculas caracterizadas pela repetição múltipla de uma ou mais unidades químicas simples, ou monômeros como pode ser observado a partir da figura abaixo (ABIPLAST, 2016).

Figura 1 - Estrutura Química do Polietileno e do Polipropileno.



Fonte: ABIPLAST, 2016.

Similar às resinas naturais encontradas em árvores e outras plantas, os plásticos são produzidos a partir de uma unidade básica que passa a ser chamada de monômero. Para se sintetizar um polímero é necessário combinar muitos monômeros. Quando, pelo menos, 50 monômeros são unidos por ligações covalentes numa cadeia utiliza-se o termo polímero, segundo o Conselho Regional de Química, CRQ4 (2016).

Inicialmente eram conhecidos apenas os polímeros encontrados na natureza, como a celulose e o algodão, por exemplo, sempre com a participação de carbono e hidrogênio. Depois, os polímeros naturais passaram a ser modificados, a partir da borracha vulcanizada, num processo desenvolvido por Charles Goodyear (1800-1860) em 1838. Este processo consiste em adicionar enxofre elevando a temperatura da borracha natural e na presença de catalisadores. Então, os átomos

de enxofre quebram as ligações duplas dos monômeros, substituindo-as e formando novas ligações unindo as moléculas da borracha. O resultado é um composto com maior dureza do que o original.

A partir do final do século XIX, passaram a ser sintetizados novos tipos de polímeros, que ganharam grande importância na indústria, constituindo uma nova classe de materiais, os plásticos, como são usualmente chamados. Petróleo e gás natural são as principais matérias primas para a produção dos plásticos (CRQ4, 2016).

O processo de obtenção do monômero passa por uma etapa conhecida como craqueamento, que consiste em dividir, ou fracionar, uma molécula em moléculas menores. O processo de fracionamento das moléculas do petróleo pode ser feito de duas maneiras: o craqueamento térmico, que utiliza altas temperaturas e pressão; e o craqueamento catalítico, que utiliza um catalisador para que ocorra a reação. Este processo resulta na formação de monômeros de hidrocarbonetos, como o etileno e o propileno (Figura 1), a partir dos quais serão formados o polietileno, o polipropileno e o poliestireno.

Mas nem todos os plásticos são constituídos exclusivamente por hidrocarbonetos. Outros elementos podem ser adicionados em sua estrutura, como oxigênio, cloro, flúor e nitrogênio. A adição de cloro produz o policloreto de vinila, comumente chamado de PVC; adicionando-se nitrogênio produz-se o nylon; para o teflon adiciona-se flúor; todos os poliésteres e os policarbonatos contêm oxigênio.

Atualmente, os tipos de plásticos mais consumidos são os Polietilenos de alta (PEAD) e de baixa (PEBD) densidade, Polipropilenos (PP), Poliestirenos (PS), Policloretos de vinila (PVC), os Polietilenos (PET), e Poliésteres, sendo chamados de commodities devido à grande produção e aplicação destes materiais (Abiplast, 2016).

2.1.1 Tipos de plásticos

Os plásticos podem ser termoplásticos ou termorrígidos. Depende das características de fusão desses materiais.

- Termoplásticos: podem ser aquecidos, moldados, reaquecidos e moldados novamente. Este ciclo reversível de amolecimento e endurecimento é o que

permite a reciclagem, uma vez que o processo pode ser repetido numerosas vezes. A maioria dos plásticos pertence a este grupo.

- Termorrígidos (ou termofixos): podem ser moldados apenas uma única vez. Depois de moldados o reaquecimento poderá provocar a decomposição do material, e não sua fusão. Quando comparados aos termoplásticos eles apresentam maior estabilidade dimensional, mantêm suas propriedades em uma mais larga faixa de temperaturas, são mais resistentes aos solventes e muito convenientes para usos externos.

Os polímeros termoplásticos são caracterizados por possuir ligações químicas fracas (van der Waals)[1] entre as cadeias que, assim, podem ser facilmente rompidas com a introdução de energia. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas tornando-se insolúveis e infusíveis, são os termorrígidos (PERGAMUM, 2016).

Outra classificação dos plásticos é feita tendo por base seu comportamento mecânico. São divididos em três grupos: elastômeros, plásticos (termoplásticos e termorrígidos), e fibras.

O elastômero, ou borracha (sintética), é um polímero que exibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente. A estrutura molecular é similar à do termorrígido, mas, neste caso, há menor número de ligações entre as cadeias, o que previne o deslizamento de uma cadeia polimérica sobre a outra, como ocorre com a borracha natural quando aquecida que resulta em uma deformação permanente (o que foi corrigido com a vulcanização), mas permite sua movimentação, o que confere flexibilidade. De forma análoga, aos termorrígidos também são infusíveis. Porém, existem as borrachas termoplásticas, que são compostos de partículas de borracha em matriz termoplástica, que reúnem a característica de flexibilidade com a possibilidade de moldagem e reciclagem (PERGAMUM, 2016).

A fibra é um polímero que tem uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, e é composto principalmente de macromoléculas lineares,

[1] A ligação de van der Waals consiste em uma ligação interatômica com energia mais fraca. Este tipo de ligação atômica aparece porque, em determinado momento, existe um pouco mais de elétrons de um lado do núcleo do que do lado oposto. Então, os centros das cargas positivas e negativas não coincidem e resulta em uma formação bipolar fraca na molécula. Esta força, embora fraca, entre as extremidades opostas dos dipolos, em átomos adjacentes, tende a manter juntas as moléculas (CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2016).

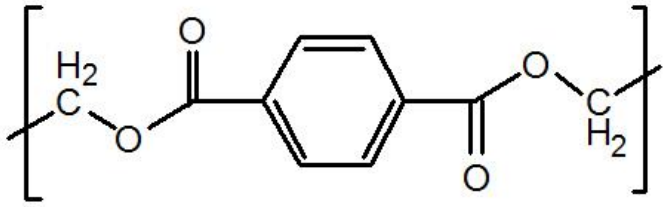
orientadas longitudinalmente. Possuem uma grande resistência à tensão, somente na direção em que estão orientadas, mas apresentam uma resistência à compressão muito baixa, ou seja, são fracas quando amassadas ou comprimidas (PERGAMUM, 2016).

2.1.2 Os 7 tipos de plásticos mais importantes

PET - Poli(tereftalato de etileno). Símbolo de reciclagem:

Transparente, inquebrável, impermeável e leve. Retém gases e impede a entrada de umidade.

Figura 2 - Estrutura Geométrica do PET.



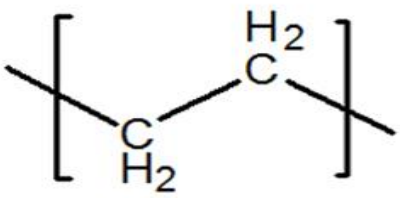
PET (polietileno tereftalato – um poliéster)

Fonte: CRQ4, 2016.

PEAD - Polietileno de alta densidade. Símbolo de reciclagem:

Resistência química e excelente barreira contra a umidade. Ele é resistente a baixas temperaturas, leve, impermeável e rígido.

Figura 3 - Estrutura geométrica do Polietileno de Alta Densidade.



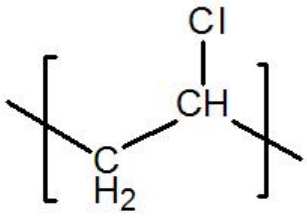
PE (polietileno)

Fonte: CRQ4, 2016.

PVC - Poli(cloreto de vinila). Símbolo de reciclagem:

Excelente transparência, resistência química, estabilidade de longo prazo, resistência às mudanças de temperatura e estabilidade elétrica. Os produtos de vinil podem ser divididos entre duas grandes categorias, rígidos e flexíveis.

Figura 4 - Estrutura geométrica do PVC.



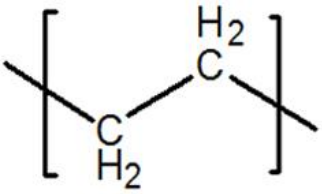
PVC (policloreto de vinila)

Fonte: CRQ4, 2016.

PEBD – Polietileno de baixa densidade. Símbolo de reciclagem:

Leve, transparente, impermeável e flexível. Tem baixa temperatura de fusão.

Figura 5 - Estrutura geométrica do Polietileno de Baixa Densidade.



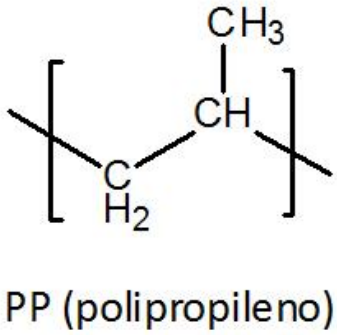
PE (polietileno)

Fonte – CRQ4, 2016.

PP – Polipropileno. Símbolo de reciclagem:

O polipropileno tem uma excelente resistência química. Por isso, conserva o aroma e é resistente a mudanças de temperatura. Brilhante, rígido e inquebrável, tem um elevado ponto de fusão. Como outros plásticos, o polipropileno tem grande resistência à água, sal e soluções ácidas que são destrutivas para os metais.

Figura 6 - Estrutura geométrica do Polipropileno



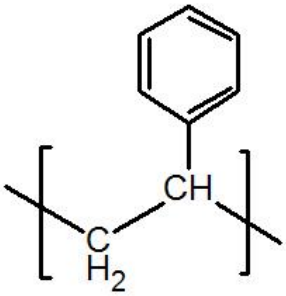
PP (polipropileno)

Fonte: CRQ4, 2016.

PS – Poliestireno. Símbolo de reciclagem:

O poliestireno é um plástico versátil, que pode ser rígido e também produzido como espuma. É impermeável, rígido, leve e transparente, mas quebra com facilidade.

Figura 7 - Estrutura geométrica do Poliestireno.



PS (poliestireno)

Fonte: CRQ4, 2016.

EVA - Copolímero de etileno e acetato de vinila.

Existem muitos outros plásticos além dos relacionados anteriormente como, por exemplo, o nylon, os poliuretanos e o polimetilmetacrilato. Nesta categoria encontram-se o copolímero de etileno e acetato de vinila, conhecido pela sigla EVA.

2.1.3 Produção e consumo

Estima-se que a produção total de resinas termoplásticas hoje seja de aproximadamente 250 milhões de toneladas. Atualmente a China responde por 24,8% de toda a produção mundial de resinas termoplásticas. Tal liderança em termos de volume de produção é seguida de perto pela Europa (União Europeia, Suíça e Noruega), que representa 20,0% de toda a produção mundial e o bloco econômico NAFTA (composto por EUA, Canadá e México), com 19,4%. No contexto global, a participação brasileira na produção mundial de resinas termoplásticas, de 6,5 milhões de toneladas representa 2,7% da produção mundial, sendo a mais significativa da América Latina. O consumo per capita brasileiro de plástico gira em torno de 35 kg/hab, bem abaixo dos índices observados em países desenvolvidos, que têm consumo per capita próximo a 100kg/hab (PLASTICS EUROPE, 2014).

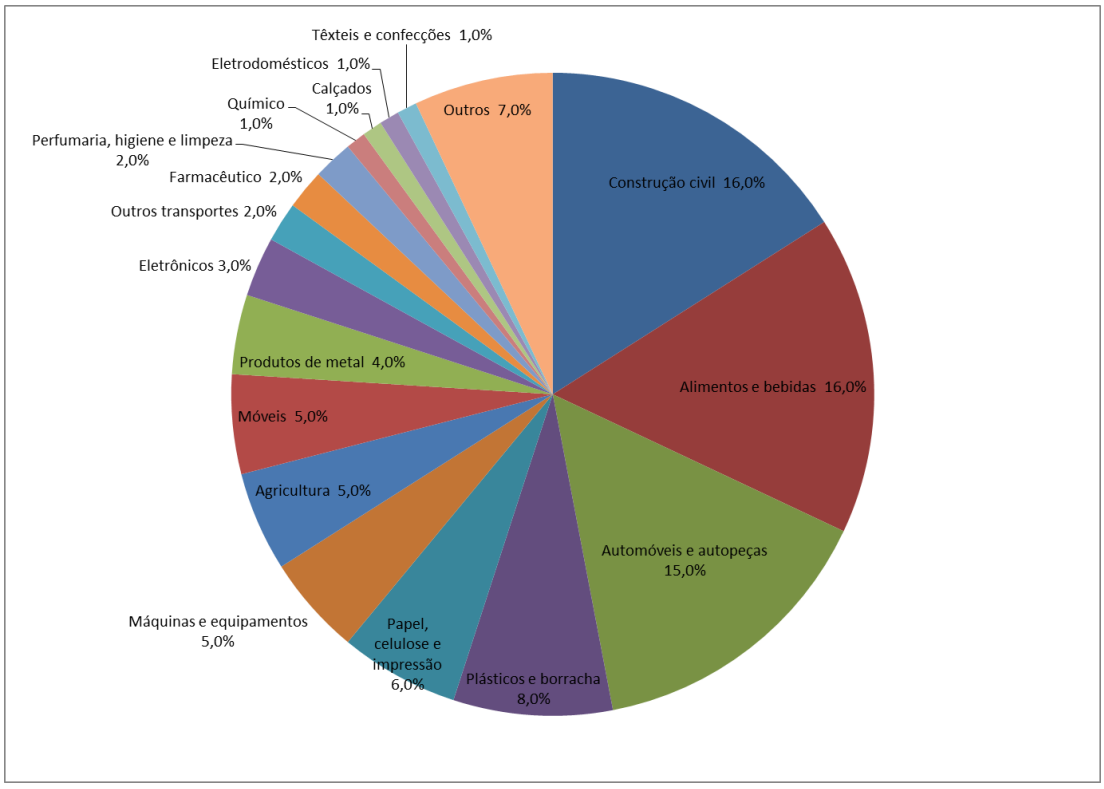
Apesar de existirem mais de 11,5 mil empresas distribuídas por todo o Brasil, esse número é composto, predominantemente, por micro e pequenas empresas, com produção limitada, atendendo demandas locais, no máximo regionais. O mercado é formado, mesmo, por, aproximadamente, 700 empresas de maior porte, que direcionam o crescimento e o dinamismo tecnológico. Além disso, muitas dessas empresas são multinacionais que produzem em escala mundial nos setores automotivo, de alimentos e de bebidas, atendendo padrões produtivos e de qualidade exigidos mundialmente, criando, assim, maior competitividade em quesitos como qualidade das empresas nacionais. Estas empresas de maior porte concentram 92% do volume de produção de plástico no Brasil conseguindo facilidades no fornecimento direto com o parque petroquímico brasileiro. As demais, praticamente 10 mil empresas, o que representa a maior parte do setor de transformados plásticos, têm como fonte de fornecimento as empresas maiores.

As regiões Sudeste e Sul do país concentram a maioria das empresas e de empregados do setor de transformação de plástico com 84,6% das empresas e

83,7% dos empregados (ABIPLAST, 2016). Segundo o SESI (2012), “o setor tem faturamento médio anual de R$ 44 bilhões e reúne cerca de 350 mil profissionais, em mais de 11 mil indústrias em todo o Brasil”.

Um fator relevante na instalação de empresas para produção é sempre o geográfico. A proximidade de um mercado consumidor próximo reduz os custos com logística e transporte do produto até o consumidor. Hoje, quase todas as cidades brasileiras com mais de 100 mil habitantes possuem empresas transformadoras de material plástico. A proximidade dos grandes fornecedores mencionados acima também se transforma em forte atrativo. Por isso, há uma concentração nas regiões Sul e Sudeste, porque, além do consolidado mercado consumidor, estão instaladas as centrais petroquímicas (localizadas em Mauá e Santo André, em São Paulo; em Triunfo, no Rio Grande do Sul e em Duque de Caxias, no Rio de Janeiro). No Nordeste, existe também uma região com atração de empresas transformadoras de plástico nos polos petroquímicos de Camaçari na Bahia e de Marechal Deodoro em Alagoas.

Figura 8 - Consumo de plásticos por setor.



Fonte: MDIC, 2014.

Apesar da grande concentração da indústria de transformação no Sul e Sudeste brasileiros, com foco em São Paulo, a intenção de investimento após a virada do século e sua atual participação no PIB industrial aponta para a continuidade da tendência de descentralização industrial, com o aumento da participação relativa de outros estados da federação na produção industrial brasileira (TEORIA E DEBATE, 2016).

Tabela 1 - Distribuição dos trabalhadores do setor e estabelecimentos por porte.

Tamanho da Indústria	BRASIL		SÃO PAULO	
	Trabalha-dores	Indústrias	Trabalha-dores	Indústrias
Micro (0 a 19)	51.411	8.132	24.219	3.546
Pequena (20 a 99)	114.626	2.652	55.355	1.258
Média (100 a 499)	136.021	681	56.798	296
Grande (acima de 500)	44.552	59	18.718	24
Total	346.610	11.524	155.090	5.124

Fonte: RAIS – MTE, 2010.

Como observado na tabela 1, a proximidade dos polos de fornecimento de matéria-prima são determinantes na instalação das indústrias de transformação de plásticos. Do ponto de vista social e ambiental, esta alta concentração, responsável pela atração de trabalhadores, provoca vários problemas que vão desde o uso do solo à existência de moradias e abastecimento, incluindo a infraestrutura de água e esgoto, por exemplo, necessária para receber esta população.

Sem dúvida, conforme nos aponta Valentini (2008), as externalidades marshallianas (Alfred Marschall, 1842-1924) são três elementos que promovem as vantagens aglomerativas, quais sejam: mão de obra qualificada, disponibilidade de serviços e fornecedores de matéria prima especializada e a presença de excedentes de tecnologia e conhecimento.

> O grau de especialização ou a amplitude das cooperações interempresas, colocaram em foco a importância das estruturas sociais que condicionam as atividades econômicas, o peso da história e das tradições locais de cooperação, à influência de instituições baseadas em regras, formais ou informais, em valores e em representações que organizam a comunidade humana de trabalho" (MAGNAVITA, 2008).

A concentração setorial de empresas, em dado território, com uma visão de conexão e cooperação para maior capacitação e competição nos mercados globais favorece o desenvolvimento, estimulando, assim, o modelo de concentração que ocorre no Brasil**.** Mas, segundo o próprio autor, o modelo de produção em rede, baseado em redes de empreendimentos com um líder dominante, capaz de fornecer os serviços estratégicos e reorganizar a produção, as instituições locais e o próprio mercado, é o de maior poder expansivo e adaptativo às exigências de mercados globais sem perda de identidade do arranjo local (MAGNAVITA, 2008).

Para que isto ocorra, se torna necessário uma nova matriz de produção, com distribuição territorial ampla e não dependente de polos concentradores. Também se destaca a possibilidade de que as micro, pequenas e médias empresas de transformação do setor de plásticos, não dependam mais da cadeia que una os polos petrolíferos, as grandes empresas fornecedoras da matéria-prima dos plásticos, o polímero, e as Micro, Pequenas e Médias Empresas-MPME transformadoras de plásticos.

Deve-se buscar, então, uma nova matriz. A maior empresa petroquímica da América Latina, a Braskem, controlada pela Organização Odebrecht, e que tem participação expressiva da Petrobras, é brasileira e tem sede localizada na cidade de São Paulo. A empresa, que se destaca por ser a líder mundial na produção de biopolímeros, e a maior produtora de resinas termoplásticas das Américas (sexta maior fabricante mundial de resinas plásticas), dá um bom exemplo de busca dessa nova matriz. Em parceria com a Starbucks Brasil, iniciou um projeto chamado Plástico Verde I'm Green™ que consistiu em utilizar copos de plástico tradicionais reciclados (baseados em polímeros de petróleo) misturados a borras de café, reciclando-os na forma de sacos de lixo.

A tentativa de diminuir a dependência do petróleo na produção de plásticos depende da descoberta de um novo polímero, de fácil obtenção e produção, que possa facilitar não apenas a queda dos custos de produção e de distribuição (logística) pela disseminação territorial, como também possibilitar uma maior e mais lucrativa participação das MPME no processo.

2.2 Biomassas

As fibras têxteis naturais são polímeros que podem ser de origem animal, vegetal ou mineral. As fibras animais podem provir de secreções glandulares como é o exemplo da seda das larvas do bicho-da-seda (bombix mori) e do fio da teia de aranha, mas, também, da crina de diversos tipos de animais como a cabra (responsável pela caxemira, por exemplo) e as ovelhas e lhamas com sua lã (EAB, 2006).

Segundo a Enciclopédia Agrícola Brasileira (2006), as fibras animais são responsáveis por 6% da produção mundial, destacando-se a lã como a mais importante. Sua versatilidade lhe permite inúmeros usos e finalidades. Utilizada artesanalmente há de milhares de anos para confecção de tecidos para vestimentas, cobertores, tapetes ou tendas, também aparece como matéria-prima de peças de tapeçaria e outros ornamentos. A industrialização, como em toda a produção, estimulou o mercado, transformando-a em produto largamente utilizado.

Dentre os maiores produtores de lã estão Austrália, Nova Zelândia, Alemanha, África do Sul, Reino Unido e no Mercosul com a Argentina, o Uruguai e o Brasil. No Mercosul, a ovinocultura é uma atividade marginal no Brasil e bastante regionalizada (regiões Sul e Nordeste); no Uruguai a lã e seus derivados contribui com, aproximadamente, 25% do total das exportações do país; na Argentina são 3% das exportações. O Brasil contribui com menos de 1% do total mundial (BERNHARD, 2013).

Comparando-se a fórmula química da lã com a do algodão e da seda, que são: Algodão - $C_6H_{10}O_5$; Seda - $C_{24}H_{38}O_8N_8$ e a Lã -$C_{42}H_{157}O1_5N_5S_{15}$; verifica-se que a diferença á a presença do Nitrogênio (N) nas fibras de origem animal e a presença do enxofre (S) que só se verifica na lã (VIEIRA, 1967; McGREGOR, 2012).

As biomassas de origem mineral têm a sua origem em rochas com estrutura fibrosa e são constituídas, essencialmente, por silicatos. Normalmente chamada de lã de rocha, a mais conhecida é o amianto que é usado principalmente na construção civil. O amianto já foi abolido em 55 países por seu alto grau de risco à saúde, mas ainda é usado em muitas nações (em 2007 foram consumidos mais de 2 milhões de toneladas do produto), incluindo o Brasil, onde são produzidos quase 3 mil produtos industriais, principalmente telhas, caixas d´água, pastilhas e lonas para

freio, segundo o Ministério Público do Paraná (2011). O Brasil é um dos cinco maiores produtores, consumidores e exportadores de amianto no mundo, representando 5% do consumo. A China é o maior consumidor (30%), seguido por Índia (15%), Rússia (13%) e Cazaquistão (5%).

As fibras de origem vegetal, sem os problemas do uso da fibra mineral, são abundantes e versáteis. São tecidos estruturais das plantas, unidas principalmente por lignina, um polifenol presente em aproximadamente 25% da matéria dos vegetais. O tecido vegetal, a esclerênquima é formado por dois tipos de células: os esclereídes, ou células curtas, e as fibras esclerenquimáticas, células alongadas, resistentes e flexíveis que são o principal componente das fibras vegetais (HENGES, 2010).

> O esclerênquima é composto de células mortas, alongadas e dotadas de paredes grossas e resistentes, devido à presença de uma substância chamada lignina. A célula esclerenquimática (ou fibra esclerenquimática) pode atingir mais de 1 milímetro de comprimento" (AMABIS; MARTHO, 1997, p.276).

Podem ser extraídas da semente, como o algodão; do caule, como a Cana-de-açúcar, o Cânhamo, a Juta, o Linho, a Malva e o Rami; da folha, como o Abacá, o Caroá, a Carnaúba, o Formio e o Sisal; e do fruto, como o Côco. Na tabela 2 podemos verificar a grande produção de fibras vegetais no Brasil, em especial a cana-de-açúcar.

Tabela 2 - Produção anual (em milhões de toneladas) de culturas selecionadas.

Cultura	2011	2012	2013	2014
Cana de açúcar	734,01	721,08	768,09	737,16
Soja	74,82	65,85	81,72	86,76
Milho	55,66	71,07	80,27	79,88
Mandioca	25,35	23,04	21,48	23,24
Girassol	0,08	0,12	0,11	0,16
Mamona	0,12	0,03	0,01	0,04

FONTE: IBGE, 2015.

O uso da fibra vegetal data desde o período neolítico (10.000 a 4.000 a.C.). As civilizações mesopotâmicas usavam as fibras vegetais misturados à argila crua para construir abrigos, que funcionam como excelentes isoladores térmicos. O linho

também começou a ser utilizado nessa mesma época para confecção de vestimentas (CRBIODIGITAL, 2016). A escrita também deve sua expansão à fibra do papiro, quando passa a ser utilizada em substituição à pele de animais, principalmente a ovelha (pergaminho). A palavra papel deriva de papiro.

Hoje, o algodão é a fibra mais utilizada no mundo, particularmente nas indústrias de tecidos. Mas o cânhamo (canabis ruderalis) foi utilizado por séculos como têxtil: “O tecido de cânhamo se parece com o linho, com a vantagem de ser mais durável e ter um custo de produção menor. O cânhamo é mais grosso e menos flexível que o algodão, hoje a fibra natural mais usada no mundo, mas é também mais resistente e aguenta melhor condições naturais difíceis. Isso faz dele o tecido perfeito para roupas duráveis (a calça Levi’s original era de cânhamo). Ao contrário dos tecidos sintéticos que o substituíram, o cânhamo é fresco, absorvente e biodegradável – portanto mais confortável e ecológico” (BURGIERMAN, 2002, p. 81-82). De fato, encontram-se peças de cânhamo em túmulos que data de 8.000 A.C., no Egito.

Mas o cânhamo teve sua mais valorizada utilização na composição de cabos e cordames para os navios veleiros. Cordas usadas como cabos náuticos devem combinar resistência, flexibilidade, pequeno alongamento e resistência à abrasão. Nestas qualidades o cânhamo sempre se destacou, mas, como toda fibra natural, tem baixa resistência a efeitos climáticos.

Outras fibras vegetais tiveram e têm, ainda, utilização elevada em nichos de mercado específicos, combinando custo de produção, versatilidade e facilidade de obtenção. O sisal, por exemplo, produz fibras muito resistentes, utilizadas em cordoaria, tapeçaria e redes. A piaçava é usada para confeccionar vassouras e escovas. A juta é outra fibra de origem vegetal que possui importância econômica para muitas comunidades. Na construção civil, a mistura de resíduos da fabricação de blocos cerâmicos com polpa de bambu refinada pode substituir com segurança até 20% do cimento utilizado. As fibras de coco também são bastante úteis na indústria, construção civil e paisagismo: indústrias automobilísticas, navais e aeronáuticas utilizam esta e outras fibras vegetais (como resíduos de madeira e esponja vegetal) como enchimentos em estofados, facilitando a reciclagem e evitando a combustão rápida, além de serem mais leves, resistentes e duráveis que as sintéticas. As fibras de coco também são utilizadas na implantação de telhados

verdes, construções alternativas e jardins verticais, contribuindo para a preservação do xaxim (samambaiaçu) que se encontra em extinção (HENGES, 2010).

Com o advento dos polímeros, que se convencionou chamar de plásticos devido à sua grande versatilidade, o uso das fibras naturais, principalmente industrialmente, entrou em declínio. Isso se deveu à grande expansão da produção de polímeros plásticos após a IIª Grande Guerra por causa da baixa do preço do petróleo ocorrido no pós-guerra e a consequente queda nos custos de produção. Vencido o entrave econômico que facilitava o uso da fibra vegetal, os polímeros plásticos experimentaram sua grande expansão na década de 70, com o desenvolvimento de novos e atraentes materiais plásticos nos anos 60 e da expansão da produção e refino mundial de petróleo que disponibilizou uma grande quantidade da diferentes tipos de polímeros.

A utilização do plástico pela indústria proporcionou redução de peso dos componentes (reduzindo consumo de energia), economia no custo da matéria prima, versatilidade de projetos devido à sua capacidade enorme de moldagem, facilidade de desenvolvimento de novos estilos e propostas de uso de antigos e novos objetos e maior resistência a corrosões climáticas.

No entanto, a partir do ano de 1980, descobriram-se os enormes problemas ambientais que a utilização maciça do plástico causa ao meio ambiente. A questão é que o plástico leva séculos para decompor-se quando descartado sem critério no meio ambiente, já que é constituído por longas cadeias moleculares de difícil degradação. “O mundo tem produzido plásticos desde os anos 30. Em termos mundiais, menos de 5% foi incinerado. Portanto, todo o resto continua em algum lugar do planeta” segundo a RES Brasil (2016).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, através da Embrapa, vem pesquisando as vantagens do uso de compostos poliméricos mistos de vegetais e sintéticos na produção de plásticos. A importância das fibras naturais como reforço para plásticos vem aumentando significativamente nas últimas décadas devido a fatores como o alto preço das fibras sintéticas e a busca crescente por materiais de baixo custo, provenientes de fontes renováveis de matérias-primas, que não causem danos ao meio ambiente e possam competir com os materiais tradicionais (CIRCULAR TÉCNICA 16, 2002). As fibras naturais estão sendo bastante estudadas para substituir parcialmente e até totalmente as fibras sintéticas em muitas

aplicações, especialmente aquelas cujas condições de uso são menos severas (LEE et al., 1989).

Segundo a Circular Técnica 16, da Embrapa (2002), as fibras naturais, quando incorporadas aos plásticos, podem ser processadas por praticamente todos os métodos convencionais de processamento de plásticos (extrusão, injeção, calandragem e prensagem) e possuem menor densidade que as fibras inorgânicas tais como as fibras de vidro.

A substituição de fibras sintéticas por fibras vegetais é uma possibilidade bastante importante, pelo fato desta fibra ser de uma fonte renovável, biodegradável, e de baixo custo e por provocar menor impacto ambiental (MATTOSO et al., 2016). As fibras vegetais ou lignocelulósicas possuem menor densidade e provocam menor desgaste do que as sintéticas nos equipamentos convencionais de processamento de polímeros. Além disso, o Brasil é um dos países que possuem a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável, potenciais estes que devem ser melhor explorados.

Embora a concorrência das fibras sintéticas, que por razões históricas e econômicas se apresentaram como substitutas adequadas, as fibras vegetais sempre foram mais viáveis economicamente, apresentando vantagens insubstituíveis nos aspectos ecológicos, conforto, resistência e adequação aos diversos ambientes. É importante que países com cobertura vegetal extensa como o Brasil, pesquisem e busquem mercados para espécies de alta produção de fibras vegetais, que inclusive podem ser produzidas e semi industrializadas pela agricultura familiar, assentamentos e cooperativas de pequenos agricultores, gerando empregos e renda de qualidade aos muitos trabalhadores que certamente seriam indispensáveis (HENGES, 2010).

De todas as fibras vegetais potencialmente ou produzidas de fato no Brasil, a cana de açúcar é, de longe, a mais adequada em termos comerciais, como nos demonstra a tabela 2: Produção anual de fibras no Brasil. Resta saber se os processos industriais se adaptam a esta utilização.

2.3 A Fibra da cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta originária do sudeste asiático e foi introduzida no Brasil pelos portugueses. O primeiro alvará que trata sobre a introdução da cana-de-açúcar no Brasil data de 1516, expedido pelo rei de Portugal, D. Manuel. As primeiras mudas vieram em 1532 na expedição marítima de Martim Afonso de Souza. Aqui, a planta espalhou-se em solo fértil com a ajuda do clima tropical quente e úmido e de mão de obra escrava, inicialmente indígena, e, posteriormente, vinda da África. O açúcar era usado pelos europeus até então como remédio e de forma comedida para adoçar os pratos, comprado em boticas (HOLANDA, 1995).

A maior proximidade do Brasil em relação ao sudeste asiático levou a esta primeira experiência com vistas a se estabelecer um polo de produção que abastecesse a Europa com menos custos e desafios. As plantações e os engenhos da Zona da Mata nordestina e do Recôncavo Baiano se tornaram o maior polo açucareiro da colônia, seguido por áreas do Maranhão, Rio de Janeiro e São Paulo. O primeiro engenho nordestino foi fundado por Jerônimo de Albuquerque em Pernambuco, em 1535, chamado de Engenho de Nossa Senhora da Ajuda, próximo a Olinda. A partir de 1538 eles se espalharam pelas margens da Baía de Todos os Santos. A terra escura da região, o massapê, foi propícia à expansão da cultura canavieira na região (HOLANDA, 1995).

Hoje, porém, é no interior de São Paulo que se localizam a maior parte dos canaviais. O açúcar, seu produto primordial, não é mais a principal produção, e sim o álcool, particularmente o etanol, utilizado no país como combustível puro ou misturado à gasolina.

Apesar da vertente que vê a cana-de-açúcar apenas como principal fornecedora de açúcar e de etanol, outro motivo de grande investigação científica hoje é o desenvolvimento de novas variedades de cana-de-açúcar: batizadas de cana-energia, ou cana-fibra, têm por finalidade específica fornecer biomassa para a produção de energia, a partir da queima direta, ou ser matéria-prima para produtos químicos, como plásticos verdes e etanol celulósico. O propósito é que indústrias não atreladas à produção de açúcar, como a siderúrgica e a de combustíveis, possam utilizar o bagaço de cana como matéria-prima. “Depois de séculos selecionando e cruzando variedades de cana ricas em sacarose, para chegar ao que

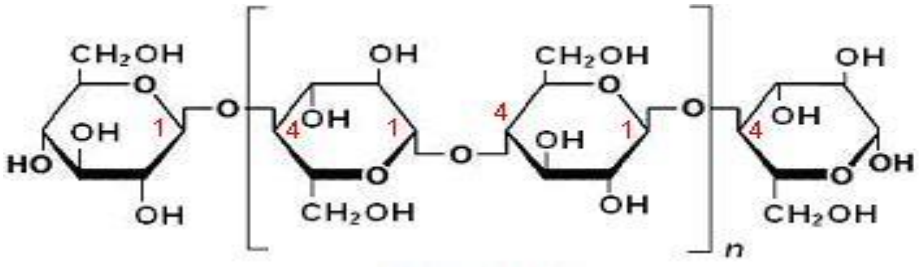
chamamos hoje de cana-de-açúcar, o novo desafio biotecnológico agora é gerar um novo tipo de cana, com mais fibra e menos sacarose, voltada para a produção de etanol celulósico e/ou biocombustível sólido” (AMARAL, TAVARES, 2013).

Estudos da Usina Agrovale (município de Juazeiro/BA), única usina localizada em pleno sertão nordestino, demonstram a caatinga brasileira como o melhor bioma para cultivo e produção de cana-de-açúcar, mesmo que de uma única variedade, com maior teor de fibra. Este maior teor de fibra que era tido como desvantajoso porque tem menor teor de sacarose, pode, na verdade, constituir vantagem se for considerada a nova destinação como “cana-fibra”.

A fibra da cana é insolúvel e composta de celulose, hemicelulose, lignina, pentosanas, pectinas, proteínas e compostos fenólicos. Conforme a Secretaria de Tecnologia Industrial (STI) e o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), segundo Samamad (2011), uma tonelada de cana-de-açúcar fornece aproximadamente 150 kg de bagaço (base seca), composto basicamente de celulose, hemicelulose, que são compostos comumente encontrados nas paredes celulares das células vegetais e lignina (biomassa lignocelulósica). Esses três materiais juntos soman mais de 75% da composição química da biomassa vegetal e conferem resistência mecânica à planta (BRIENZO, 2016).

A celulose é um polissacarídeo composto de moléculas de glicose ligadas através de interações intermoleculares, as quais resultam em uma estrutura cristalina que confere alta insolubilidade à molécula e resistência à ação de produtos químicos. Apesar disso, a celulose é propensa à hidrólise química ou enzimática (BRIENZO et al., 2016).

Figura 9 - Estrutura geométrica da celulose.



Fonte: UNESP, 2016.

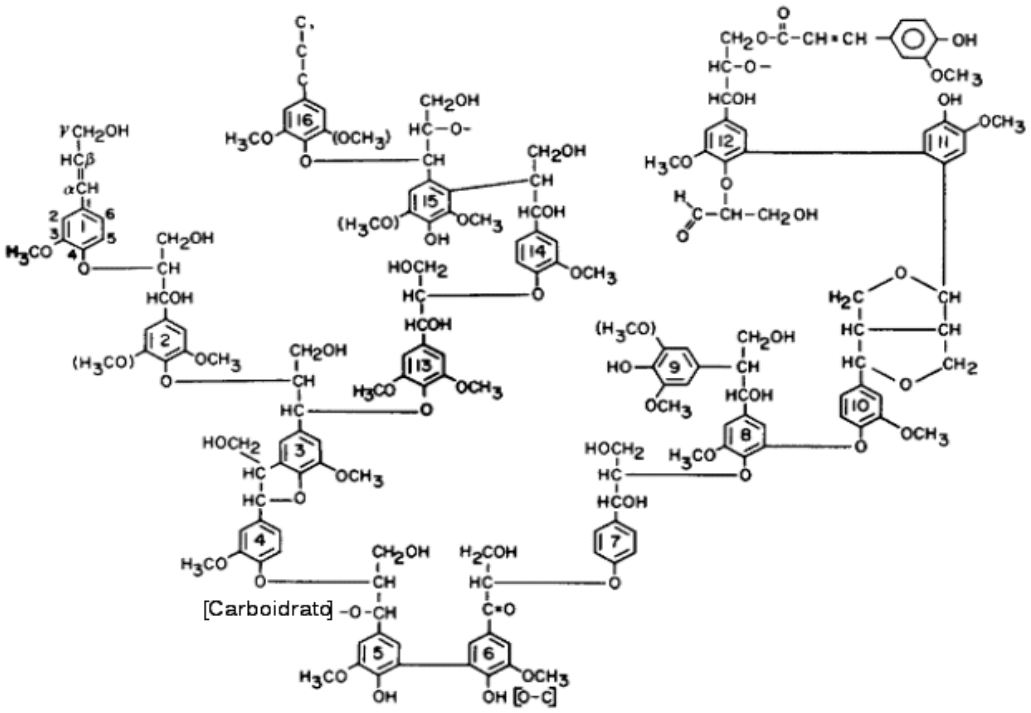
A hemicelulose ou xilana, ao contrário da celulose, é formada por vários tipos de açúcares, sendo considerado, portanto, um heteropolímero. É constituído por pentoses (β-Dxilose e α-L-arabinose), hexoses (β-Dmanose, β-D-glicose e α-D-galactose) e/ou ácidos urônicos (ácido α-D-glucurônico, ácido α-D-4-O-metilgalacturonico e ácido α-Dgalacturônico). Esse polissacarídeo é mais propenso à hidrólise. A xilana é o segundo polissacarídeo mais encontrado na natureza (UNESP, 2016).

Figura 10 - Cadeia de celulose com enfâse na ligação Glicosídica.

Fonte – UNESP, 2016.

A lignina, produto final do metabolismo da planta, é formada por uma estrutura complexa que dá às plantas maior resistência mecânica e à degradação química e enzimática, e é responsável por 15% a 35% do peso da madeira, sendo um de seus componentes fundamentais. Não possui a mesma constituição em todas as plantas e não pode ser considerada uma substância única, mas uma classe de material.

Figura 11 - Estrutura da cadeia de Lignina.



Fonte: KIRK; FARELL, 1987.

2.3.1 Características da fibra da cana-de-açúcar

A determinação das características da fibra da cana-de-açúcar é fundamental para a proposição de sua utilização em qualquer tipo de compósitos, inclusive plásticos. Existem normas específicas para essas avaliações como, por exemplo, a norma NBR 7215 para medir a resistência à compressão. As variáveis mais utilizadas são resistência à tração, elasticidade, porosidade aparente, absorção de água e resistência à compressão.

Para absorção de água faz-se a prova de imersão em água sobre pressão negativa constante. O percentual de absorção é dado pela equação

$A = (m^2 - m^1 / m^1) \times 100$

Onde: A é o percentual de absorção; m^2 é o bagaço saturado; m^1 é o bagaço seco.

A porosidade aparente e a densidade aparente são definidas como a relação entre o volume de poros abertos e o volume externo do bagaço. São obtidas em função da medição das massas do bagaço seco, saturado e submerso em água. A

densidade ou porosidade aparente é a razão entre o volume de poros abertos e o volume da porção impermeável da amostra.

$P = (m^2 - m^1 / m^2 - m^3) \times 100$.

Onde: P é o percentual; m^1 é o bagaço seco; m^2 é o bagaço saturado com água por pressão negativa constante; m^3 é o bagaço mergulhado em água.

A resistência à compressão pode ser obtida por um aparelho que obedeça à norma NBR 7215, utilizando-se o seguinte cálculo:

$R = P / A$.

Onde: R é a resistência à compressão em MPas; P é a carga máxima de ruptura em Newtons; A é a área da superfície de carregamento em mm.

Para o cálculo da elasticidade é utilizado o Módulo de Young, que se baseia em “quanto menor o módulo elástico, maior a deformação”, e é determinado pela razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante. O módulo pode ser determinado pelo gráfico tensão-deformação obtido em ensaio mecânico de compressão, através da inclinação da secante da curva obtida no regime elástico para diferentes pressões aplicadas no teste.

$E = \sigma / \varepsilon$.

Onde: *E* é o índice de elasticidade ou Módulo de Young; σ é a tensão aplicada em MPa; ε é a deformação do bagaço (adimensionalmente).

Aziz et al. (1986) e Racines e Pama (1978) realizaram estes testes utilizando o bagaço da cana-de-açúcar, com vistas a um estudo sobre compósitos aplicados à construção. Desses estudos pode-se compor a seguinte tabela:

Tabela 3 - Comparativo entre as características da fibra da cana-de-açúcar.

Característica da fibra	AZZIZ et al. (1986)	RACINES; PAMA (1978)
Densidade Relativa	1,2 – 1,3	1,25
Diâmetro da fibra (mm)	0,2 – 0,4	0,24
Comprimento da fibra (mm)	50 – 300	26,03
Resistência à tração (Mpa)	70 – 290	200,20
Módulo de elasticidade (10^3 Mpa)	15 – 19	17,23
Absorção de água (%)	70 – 75	78,50
Teor de umidade (%)	--	12,10

Fonte: O autor, 2018.

2.3.2 Experiências de compósitos com o uso da fibra da cana-de-açúcar

Atualmente, o bagaço da cana-de-açúcar é um dos subprodutos lignocelulósicos mais abundantes do Brasil (FONSECA, 2009). Porém, sua utilização ainda é bastante incipiente na área industrial. Apesar do Brasil poder ter uma posição de destaque no aproveitamento integral de biomassas devido a ter o maior potencial de matérias-primas renováveis do mundo, grande disponibilidade de cultura agrícola de grande extensão, intensa radiação solar, água abundante e pioneirismo na produção de biocombustível em larga escala, as pesquisas voltadas para a utilização industrial destes recursos ainda está em estágios muito iniciais de estudos e de montagem de projetos economicamente viáveis (FONSECA, 2009).

A celulose presente no bagaço pode ser empregada na produção de moléculas como ésteres, poliésteres, etilenos e vários outros polímeros. De acordo com os estudos de Hubbe et al. (2008), podem ser extraídos nanocristais utilizados em compósitos de plásticos, filmes e membranas. No entanto a forma de se produzir este compósito deve ser cuidadosamente analisada devido a característica da fibra do bagaço de cana-de-açúcar natural ser polar e hidrofílica, enquanto que a matriz polimérica e geralmente apolar e hidrofóbica (YOUSSEF, 2009). Entretanto essa dificuldade pode ser contornada através da utilização de agentes químicos estabilizantes, responsáveis por converter a superfície hidrofílica das fibras lignocelulósicas em uma superfície hidrofóbica (YOUSSEF, 2009).

Estudos anteriores mostraram que a utilização de bagaço de cana de açúcar como reforço em compósitos poliméricos tem baixa adesão entre fibras e matriz, o que tornaria pouco significativo o efeito na melhoria das propriedades mecânicas do compósito (FERREIRA, 2006). A dificuldade de dispersão das fibras na matriz polimérica decorre do fato de as fibras naturais serem polares e hidrofílicas, enquanto a matriz é apolar e hidrofóbica (YOUSSEF, 2009). Entretanto, tal dificuldade pode ser contornada pela conversão da superfície hidrofílica das fibras lignocelulósicas em uma superfície hidrofóbica, por meio da utilização de reagentes químicos compatibilizantes (YOUSSEF, 2009).

Em 2010, a empresa química Braskem foi pioneira na produção do polietileno verde (PE verde). Este é um plástico produzido a partir do etanol de cana-de-açúcar que mantém as mesmas propriedades, desempenho e versatilidade de aplicação

dos polietilenos de origem fóssil, o que facilita seu uso imediato na cadeia produtiva do plástico e também é reciclável dentro da mesma cadeia de reciclagem (BRASKEM, 2016). Há também alguns trabalhos que analisaram a interação do bagaço de cana-de-açúcar com outros polímeros como o PVC e ainda alguns tipos de resinas industriais.

A produção estimada de polietileno verde pode ser calculada na razão de 3 toneladas para cada 82,5 toneladas de cana-de-açúcar. A sequência de produção é a seguinte: 1 t de cana-de-açúcar dá 280 k de bagaço; 1 t de bagaço fornece 300 l de etanol; 7200 l de etanol fornece 3 t de pólietileno verde (BRASKEM, 2016).

Existem também, estudos que apontam na sugestão de técnicas de fabricação de compósitos poliméricos enriquecidos com a fibra da cana-de-açúcar através da técnica de extrusão (LIGOWSKI, 2015), que permite a obtenção de materiais homogêneos com boas propriedades mecânicas.

Apesar da quantidade de estudos acadêmicos, ainda não temos nenhuma produção significativa de compósitos de fibra de cana-de-açúcar, especialmente de plásticos. A grande dificuldade na fabricação de compósitos de materiais poliméricos com fibras naturais está na adesão entre a fibra e a matriz, além da absorção de água pela fibra e sua baixa resistência a ataques químicos e microbiológicos (CARVALHO, 2011). Para melhorar a adesão na interface fibra/matriz, as fibras naturais precisam ser submetidas a tratamentos químicos, para que possam interagir com a matriz polimérica (MARCOVICH et al., 2001).

Estas dificuldades, porém, podem ser resolvidas a partir dos estudos que apresentamos a seguir.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Polipropileno

O polipropileno utilizado neste trabalho foi obtido por meio de coleta de utensílios variados (cozinha, escritório, embalagens, etc.) que foram lavados, triturados, moídos e depois misturados ao bagaço da cana-de-açúcar para formar as misturas do compósito.

Vale ressaltar que sua presença é tão ampla na sociedade quanto à do PET, PEAD e do PVC na produção de embalagens além do polipropileno expandido (isopor®) e dos filmes plásticos de PP.

3.1.2 Obtenção da biomassa

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi obtido diretamente com o produtor na cidade de Canas-SP. O bagaço foi recebido, desmedulado e lavado com água até total remoção dos açúcares da cana. Procedeu-se, então, a secagem do material em estufa sob temperatura em torno de 100°C. Posteriormente, o material foi moído e armazenado.

3.2 Tratamento Hidrotérmico

Para a utilização do bagaço de cana na obtenção dos compósitos, inicialmente a biomassa foi submetida a um tratamento hidrotérmico, com o objetivo de remover os extrativos e compostos de baixa massa molar presentes na fibra. O processo ocorreu em erlenmeyers de 1 L, contendo bagaço de cana moído (50 mesh) e água destilada (relação sólido:líquido de 1:10), em autoclave sob temperatura de 121°C por 45 min. Após o resfriamento, o material foi filtrado, seco e armazenado.

3.3 Obtenção dos compósitos

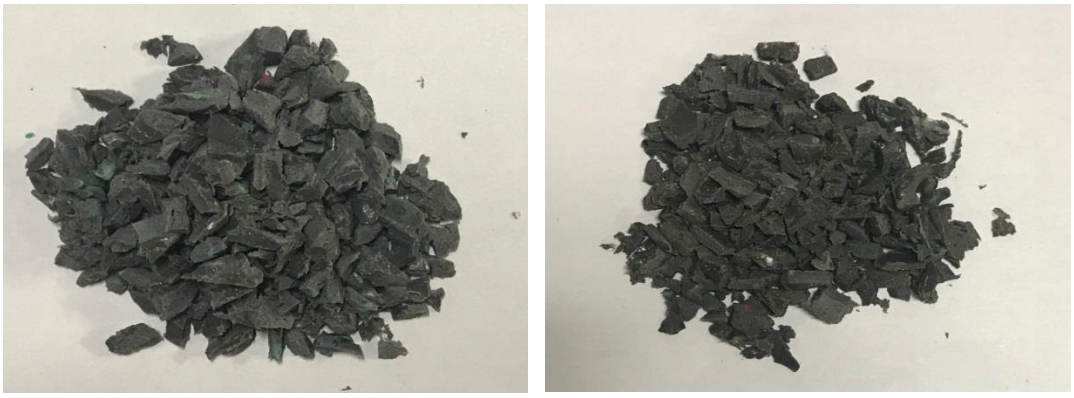
Os compósitos, cujas composições estão mostradas na tabela 4, foram obtidos em um homogeneizador para plásticos (Dryser) da MH Equipamentos (modelo MH-50H), disponível no laboratório de ensaios do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA). A mistura entre as fibras e o polímero ocorreu dentro da cápsula bi-partida com arrefecimento de água. Após mistura entre reforço e matriz no homogeneizador “Dryser” (Figura 12), o material foi moído em moinho de facas (Figura 12) da Plastimix.

Tabela 4 - Proporções utilizadas na mistura de fibra-polímero.

Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PP (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)
PP	---	100	---
PP5B	Fibra *in natura*	95	5
PP5BT	Fibra tratada	95	5
PP10B	Fibra *in natura*	90	10
PP10BT	Fibra tratada	90	10

Fonte: O autor, 2018.

Figura 12 - PP Reciclado homogeneizado (a); e PP Reciclado 10% IN (b)



Fonte: O autor, 2018.

Figura 12 - Moinho de facas (a); compósito moído (b).

Fonte: O autor, 2018.

Os compósitos moídos foram previamente secos em estufa sob temperatura de 105º C e, posteriormente, foram injetados corpos de prova para os ensaios de tração (Norma ASTM D 63803 com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3 mm de espessura) e flexão (Norma ASTM D-790-03 com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6 mm de espessura) utilizando uma injetora RAY RAM - modelo TSMP a 300°C.

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difratometria de Raios X (DRX)

O bagaço in natura e o bagaço tratado foram submetidos à difratometria de Raios X em um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD 6100 (Figura 13), disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, com fonte de radiação CuKα, e voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (2θ/5s) para valores de 2θ entre 10 e 50º.

Figura 13 - Difratômetro de Raios X.

Fonte: O autor, 2018.

3.4.2 Análise Termogravimétrica

As fibras do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratadas foram analisadas em um Analisador Térmico Simultâneo Perkin Elmer STA 6000 disponível no laboratório de caracterização de materiais do Centro Universitário de Volta Redonda. A termogravimetria foi realizada sob uma taxa de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}, sob fluxo de nitrogênio de 20 mL.min^{-1}, no intervalo de temperatura de 30 a 800 ºC. A análise foi utilizada para avaliar as modificações promovidas pelo tratamento no bagaço.

3.4.3 Calorimetria Diferencial Exploratória

O PP reciclado e os compósitos foram submetidos å Calometria Diferencial Exploratória DSC, num Analisador Térmico Simultâneo STA-6000 da Perkin Elmer, com fluxo de N2 de 20 ml mim-1, utilizando cerca de 15mg de amostra. As amostras foram submetidas a análise, utilizando uma taxa de aquecimento constante de 15ºC.mim-1, nas temperaturas de 30 a 240ºC.

3.4.4 Ensaio mecânico de Tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de processamento de materiais do Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), em um equipamento da marca EMIC DL-10000, com célula de carga de 5 kN, em temperatura ambiente e a uma velocidade de 5 mm.min-1.

Para cada compósito avaliado, foram ensaiados cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 – 03, com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3 mm de espessura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

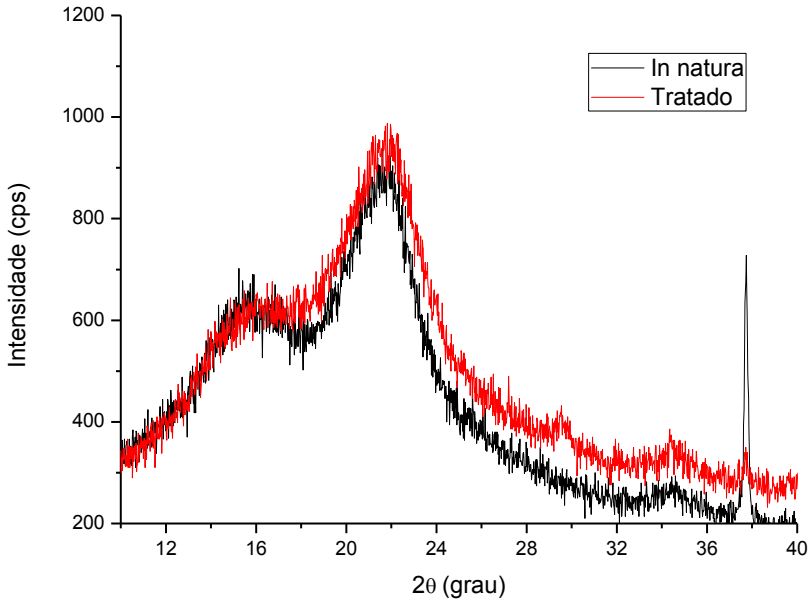
4.1 Avaliação das modificações estruturais promovidas pelo tratamento

As características estruturais do bagaço de cana e as modificações causadas pelo tratamento químico foram avaliadas por meio das análises de Difratometria de Raios X (DRX) e a Análise Termogravimétrica (TGA).

4.1.1 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de Raios X do bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e tratado são mostrados na Figura 14, que mostra um comportamento típico de uma biomassa vegetal (LAURICHESSE, 2014), que exibe estrutura semicristalina.

Figura 14 - Difratogramas de Raios X do bagaço *in natura* e do bagaço tratado.



Fonte: O autor, 2018.

Analisando o índice de cristalinidade obtido das fibras observou-se que após o tratamento, o material apresentou com uma fração cristalina de 31,47% comparado a um valor de 27,90% quando *in natura*, de acordo com a tabela 5.

Tabela 5 - Indice de cristalinidade do bagaço tratado e *in natura.*

Material	$I_{(002)}$	$I_{(am)}$	I_C (%)
Bagaço *in natura*	890	642	27,90%
Bagaço tratado	950	651	31,47%

Fonte: O autor, 2018.

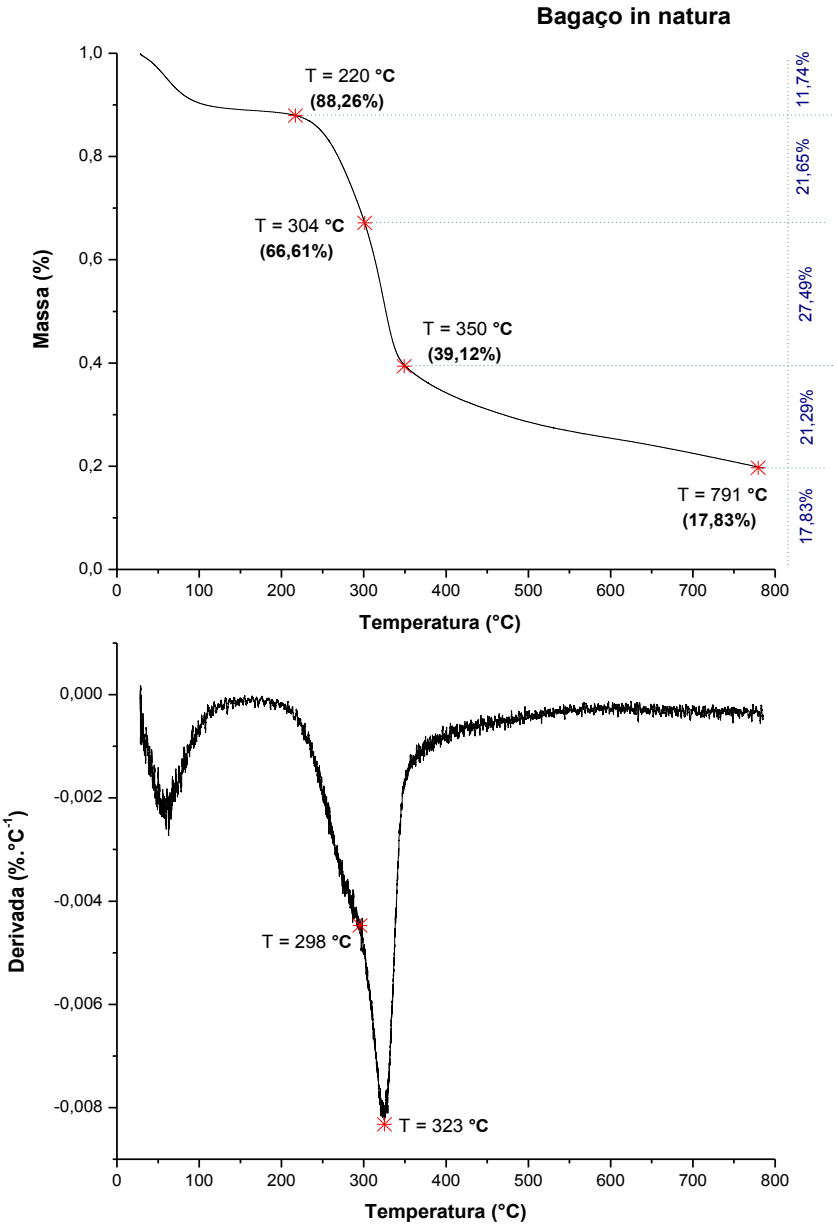
De acordo com Henriksson e Lennholm (2009), a biomassa é composta em sua maior parte de celulose, hemiceluloses e lignina, e que a maior contribuição à cristalinidade é proveniente da celulose. Dessa forma, de acordo com os resultados obtidos, o aumento no grau de cristalinidade após o tratamento sugere que, durante esse processo, parte da hemicelulose e da lignina foram removidas do material.

Baseado nesses resultados é possível concluir que o bagaço submetido ao tratado apresenta maior teor de celulose do que o material *in natura*, permitindo sua aplicação em materiais que exigem maior teor de cristalinidade.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

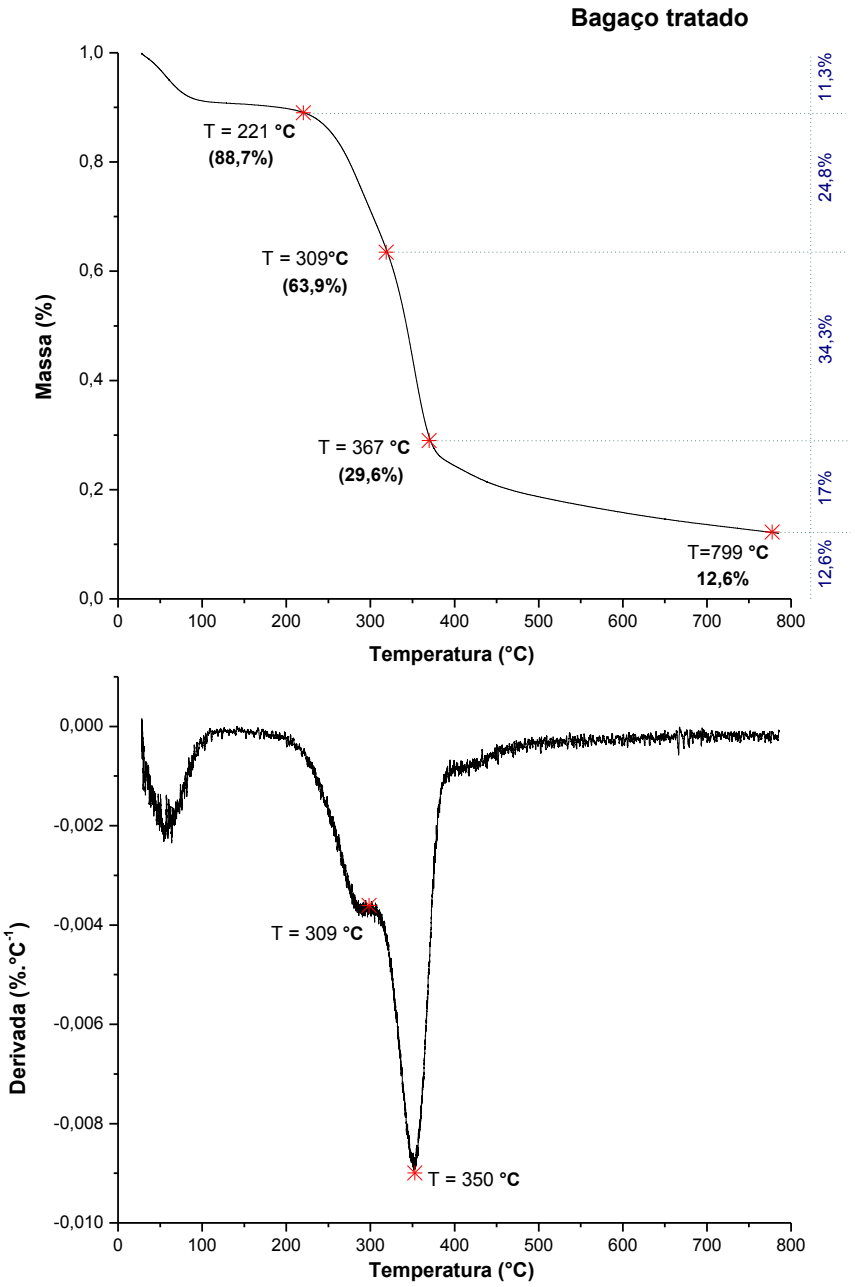
As Figuras 15 e 16 mostram as curvas de termodegradação e as respectivas derivadas das fibras in natura e tratada. Para a avaliação das curvas acerca da composição dos materiais, foram utilizados como base os trabalhos de Gambarato (2014), Gambarato et al. (2014) e Monteil-Rivera et al. (2013). Pela análise da Figura 16 é possível verificar uma perda de massa de 11,74% que ocorre até cerca de 100°C, relacionada à umidade do material. Tal umidade é inerente aos materiais lignocelulósicos. Após esta etapa, verifica-se, a 220°C, que ocorre uma perda de massa de 21,65% até a temperatura de 304°C. Tal etapa representa a termodegradação das hemiceluloses, dos extrativos e da fração de menor massa molar da celulose.

Figura 15 - Termodegradação do bagaço de cana-de-açúcar in natura e sua derivada



Fonte: O autor, 2018.

Figura 16 - Termodegradação do bagaço de cana-de-açúcar tratada e sua derivada



Fonte: O autor, 2018.

No caso da fibra tratada, verifica-se um perfil de termodegradação ligeiramente diferente da fibra in natura. A degradação inicial ocorre praticamente na mesma temperatura que para a fibra in natura (221°C), porém as demais etapas de degradação ocorrem em temperaturas maiores, indicando que, durante o tratamento, houve remoção das frações menos resistentes (e amorfas) de hemiceluloses e lignina, principalmente.

Verifica-se, também, um menor teor de lignina na fibra tratada pela comparação dos valores de carvão residual presentes em cada amostra. Quanto ao teor de celulose, verifica-se que este valor é maior para a fibra tratada ao se comparar as etapas de degradação da celulose. A comparação entre as etapas de termodegradação é mostrada na tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros da Análise Térmica

Amostra	Umidade	Celulose + Hemiceluloses	Celulose + Lignina	Lignina	Carvão Residual
Fibra IN	11,74% (até 100°C)	21,51% (220 a 304°C)	27,49% (304 a 350°C)	21,29% (350 a 800°C)	17,83%
Fibra TRAT	11,3% (até 100°C)	24,8% (221 a 309°C)	34,3% (309 a 367°C)	17% (367 a 800°C)	12,6%

Fonte: O autor, 2018.

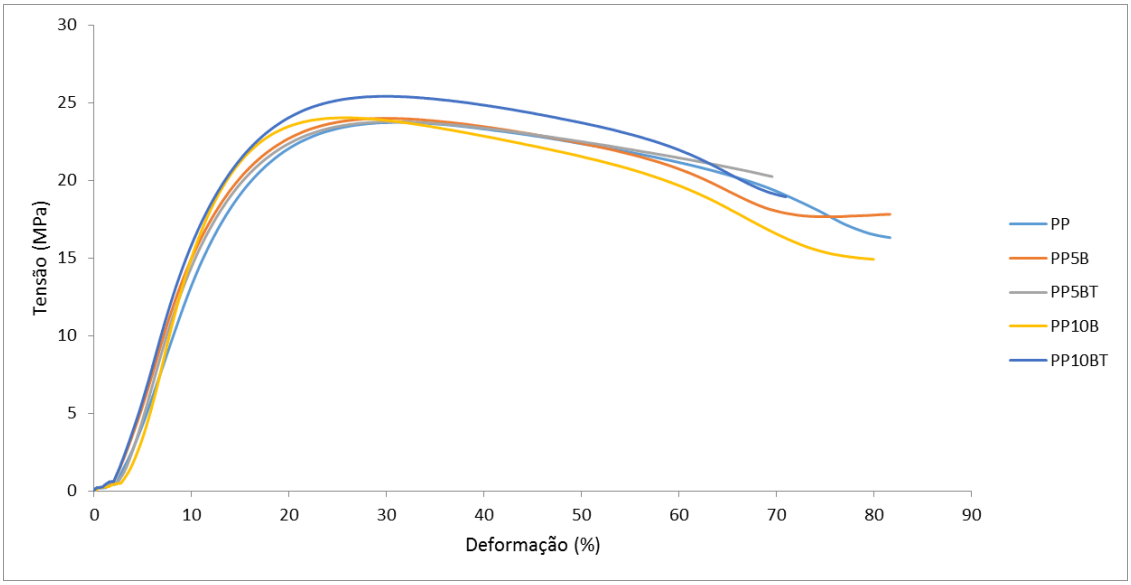
Dessa forma, confirmando o comportamento verificado na difratrometria de raios X, é possível afirmar que o tratamento promove uma remoção de parte das hemiceluloses e lignina e, dessa forma, a fibra tratada se apresenta com um maior teor de celulose.

4.2 Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos

4.2.1 Tração

A análise dos resultados do ensaio de tração foi realizada com base no valor médio apresentado pelas diferentes amostras demonstradas na Figura 17, que apresenta as curvas de tensão-deformação para o PP e seus compósitos.

Figura 17 - Comportamento mecânico do PP puro e seus compósitos no ensaio de Tração.



Fonte: O autor, 2018.

O comportamento dos materiais mostrado nas curvas revelou, inicialmente que ocorreu uma deformação elástica, seguida por escoamento e uma região de deformação plástica, comportamento típico de polímeros e compósitos poliméricos termoplásticos (MARINUCCI, 2011). Todos os materiais apresentaram comportamento similar.

A Tabela 7 mostra os valores do módulo de elasticidade e tensão máxima, obtidos dos ensaios mecânicos das misturas preparadas com diferentes quantidades de reforço. Os efeitos tanto do tipo de fibra quanto da quantidade de reforço foram comparados aos valores do PP puro.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos por meio do ensaio de tração.

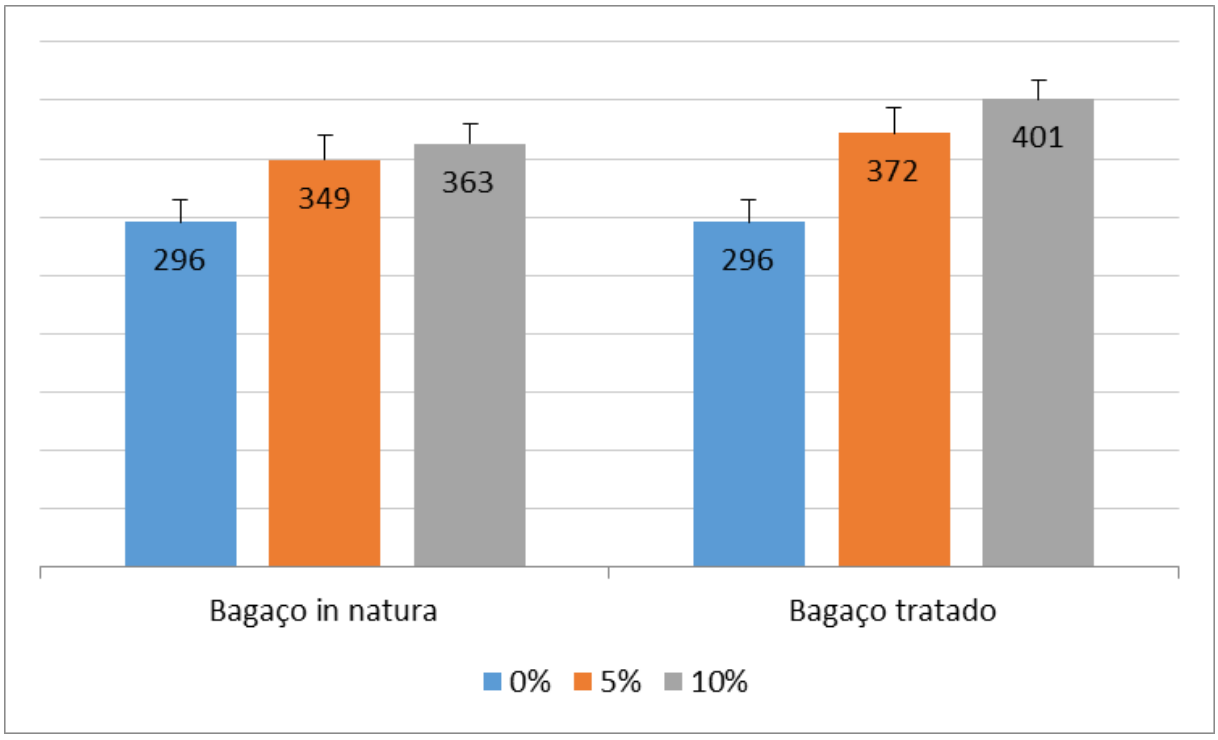
Amostra	PP	Bagaço	Bagaço Tratado	Módulo Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)
PP	100%	-	-	296 ± 18,40	24,07± 0,4
PP5B	95%	5%	-	349 ± 21,70	24,35 ± 0,2
PP5BT	95%	-	5%	363 ± 12,30	24,70 ± 0,4
PP10B	90%	10%	-	372 ± 16,50	24,12 ± 0,5
PP10BT	90%	-	10%	401 ± 26,90	25,64 ± 0,3

Fonte: O autor, 2018.

Os dados contidos na tabela 7 mostram que o teor de fibras inseridos na matriz influenciou na resistência à tração dos compósitos, pois apresentaram maiores resultados quando comparados ao PP puro. Além disso, os compósitos reforçados com fibras tratadas apresentaram módulos de Young superiores quando comparados aos com fibras *in natura*. Observou-se nos compósitos reforçados com 5% de fibra, o tratamento aplicado à fibra promoveu um aumento no módulo de elasticidade de 4% quando comparado ao *in natura*. Já nos compósitos reforçados com 10% de fibra, o tratado teve um aumento de 8% quando comparado ao *in natura*. Essa diferença da rigidez pode ser explicada pela remoção de parte dos componentes amorfos, conforme mostraram os resultados da DRX. Ao remover tais componentes, a fibra celulósica se tornou mais acessível (HODGE et al., 2008), aumentando assim o contato entre polímero e a fibra. Assim, o tratamento do baçago de cana contribuiu para uma melhor interação fibra/matriz no compósito.

A Figura 17 mostra os módulos de elasticidade obtidos nos compósitos reforçados com fibras *in natura* e no PP puro.

Figura 18 - Modulo de Elasticidade dos compósitos em função da composição.

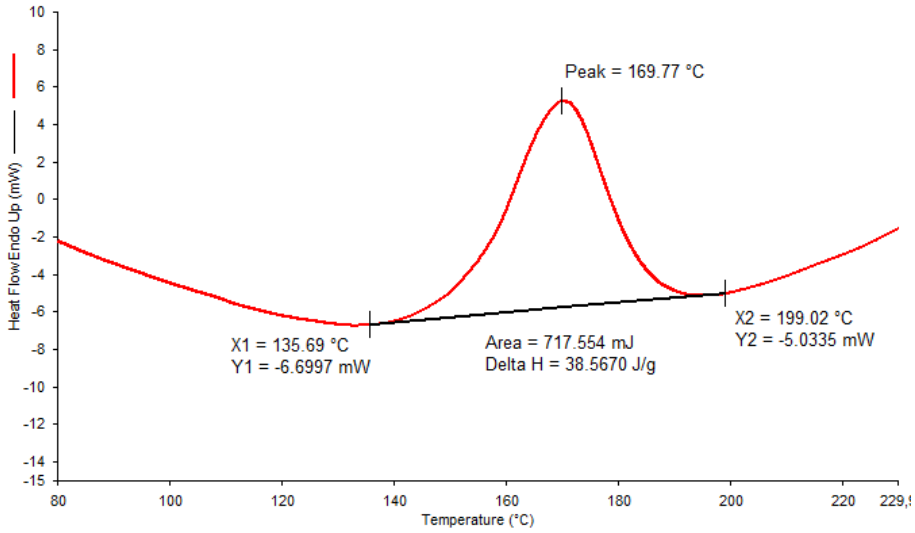


Fonte: O autor, 2018.

4.3 Calorimetria diferencial exploratória

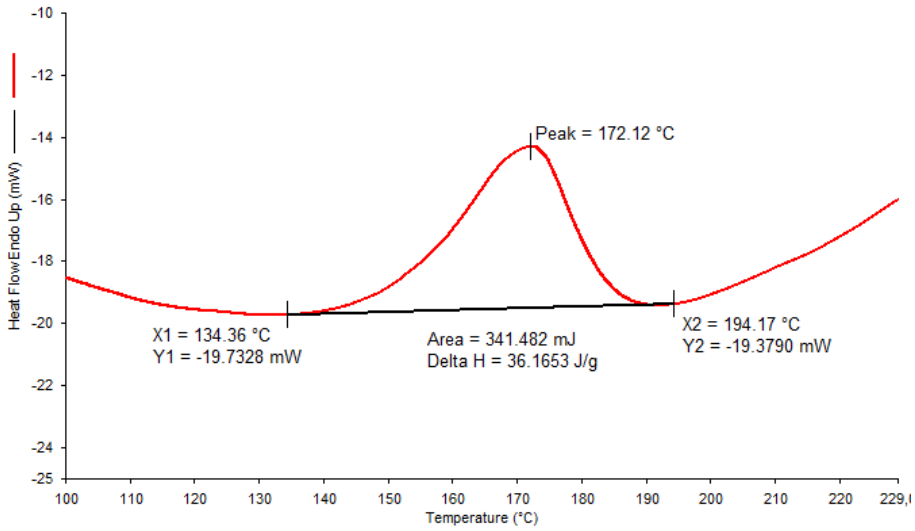
O PP puro e os compósitos foram analisados por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), com o objetivo de verificar se a adição das fibras e o tratamento promoveram alterações significativas na cristalinidade e na fusão. As figuras 18 a 22 demonstram o comportamento das curvas de DSC do PP puro e seus compósitos, respectivamente.

Figura 19 - Curva DSC do PP puro



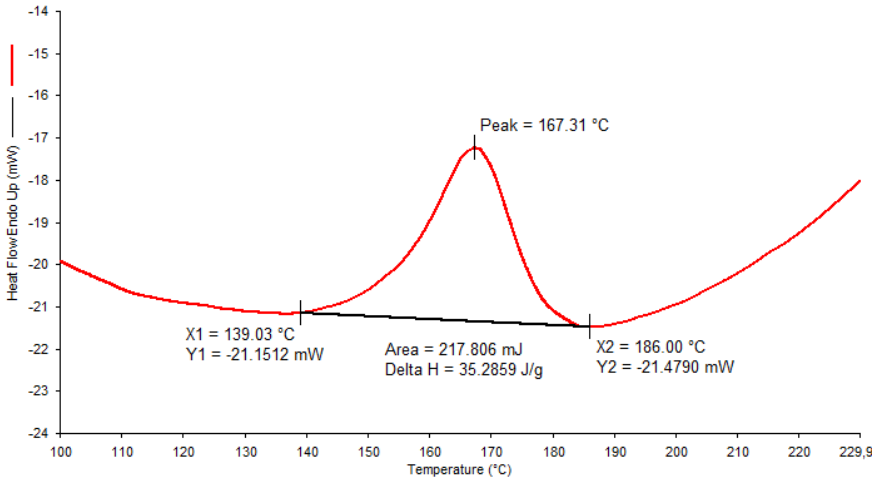
Fonte: O autor, 2018.

Figura 20 - Curva DSC do PP com 5% de bagaço in natura



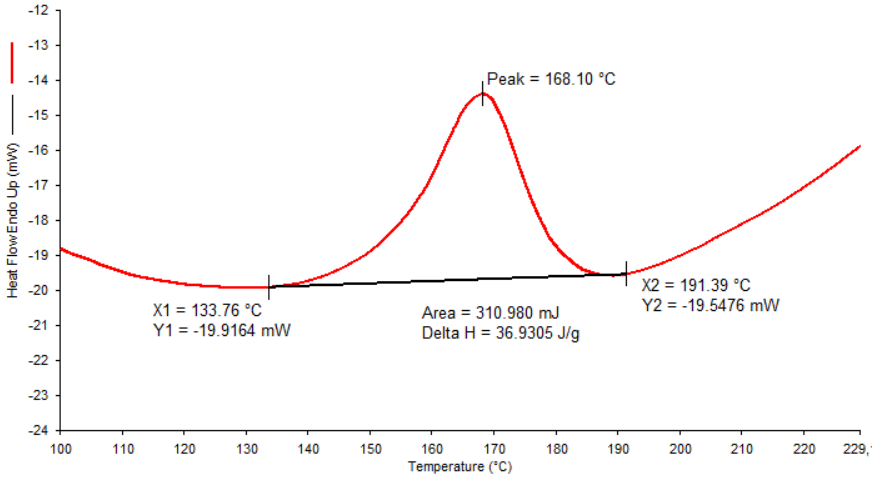
Fonte: O autor, 2018.

Figura 21 - Curva DSC do PP com 5% de bagaço tratado



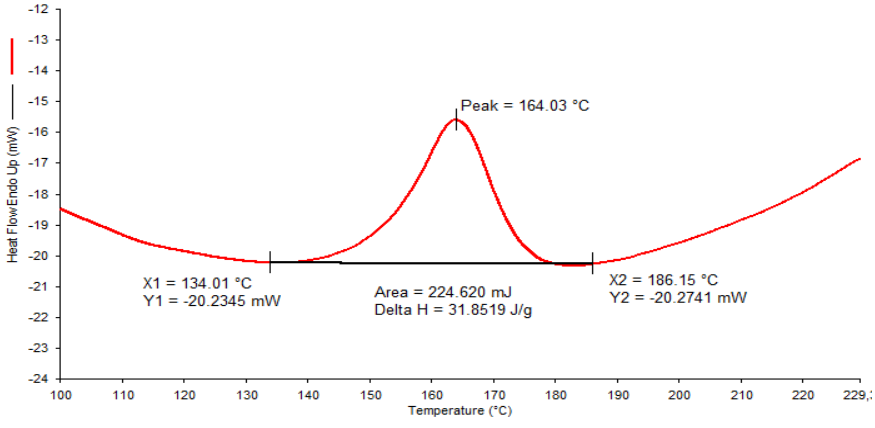
Fonte: O autor, 2018.

Figura 22 - Curva DSC do PP com 10% de bagaço in natura



Fonte: O autor, 2018.

Figura 23 - Curva DSC com 10% de bagaço tratado



Fonte: O autor, 2018.

Tabela 8 - Parâmetros da análise térmica

Amostra	T1 (°C)	T2 (°C)	Pico (°C)	AH (J/g)	% Crist
PPPURO	135,69	199,02	169,77	38,57	0,22
PP5B	134,06	194,17	172,12	36,17	0,20
PP5BT	139,03	186,00	167,31	35,29	0,20
PP10B	133,76	191,39	168,10	36,93	0,21
PP10BT	134,01	168,15	164,03	31,85	0,18

Fonte: O autor, 2018.

Observa-se na tabela 8 que não houve diferenças significativas na temperatura de fusão dos materiais estudados. A temperatura do pico se apresentou com média de 168,27ºC

Os valores do percentual de cristalinidade contidos na tabela 8 foram obtidos considerando a fração da entalpia observada em relação à entalpia para o PP 100% cristalino (ΔH = 177 J/g – BIKIARIS, 2010).

Sobre a cristalinidade, verificou-se que a adição de biomassa promoveu uma diminuição na cristalinidade dos compósitos. Essa redução pareceu ser mais acentuada nas amostras contendo bagaço tratado. Tal fato sugere que nos compósitos com bagaço tratado o tratamento hidrotérmico promoveu maior interação entre a fibra e a matriz polimérica, como foi visto no ensaio de tração e já previsto em outros trabalhos da literatura.

5 CONCLUSÃO

A adição de bagaço de cana-de-açúcar à formulação do compósito resultou no incremento das propriedades mecânicas, como mostrado nos ensaios de tração. Os compósitos produzidos com bagaço tratado foram os que exibiram os melhores resultados, o compósito com 10% de bagaço tratado teve um ganho de 35% no módulo de elasticidade e de 6,5% na tensão máxima. Esse fato pode ser resultado da melhor interação entre as fibras tratadas e a matriz polimérica;

Os efeitos da interação fibra-matriz também foram detectados na análise térmica. Os materiais compósitos apresentaram menores índices de cristalinidade, sendo o compósito com adição de 10% de bagaço de cana tratado aquele que obteve o melhor resultado, 18%, ou seja, 4% menor do que o PP puro. A interação molecular que ocorre entre a fibra e a matriz diminui a formação de cristais e os compósitos produzidos com bagaço tratado apresentaram as menores cristalinidades;

No que tange as temperaturas de fusão e cristalização, não houve diferença significativa nesses parâmetros para as condições estudadas;

Portanto, foram obtidos a partir deste trabalho materiais compósitos, formulados a partir da mistura de bagaço cana-de-açúcar com polipropileno reciclado, o que demanda menores teores de derivados do petróleo, subprodutos da agroindústria com melhores propriedades mecânicas, capazes de atender o mercado brasileiro.

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Associação Brasileira da Indústria do Plástico.** Disponível em: <www.abiplast.org.br>. Acessado em: 21 dez. 2017.

ADAMIAN, R. **Novos Materiais:** Tecnologia e Aspectos Econômicos. Escola Politécnica URFJ/COPPER-UFRJ, 2009.

AMABIS, J. M.; MARTHO, G. R. **Fundamentos da Biologia Moderna.** 2. ed. São Paulo: Editora Moderna, 1997, p. 276.

AMARAL, F. C. S. T.; SILVIO R. L. **Diferença do teor de fibra da Cana-de-açúcar para fins energéticos motivada pelo bioma.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013.

AZIZ, M. A.; PARAMASIVAM, P.; LEE S. L. Natural Fibre Reinforced Concretesin Low-Cost Housing Construction. Miami, FL: **International Journal for Housing Science:** n.4, 267-278, 1986.

BERNHARD, E. A.. **Palestras do VIII Congreso Latinoamericano de Especialistas en Pequeños Rumiantes y Camélidos Sudamericanos,** p. 8-16, 2013.

BIKIARIS, D. Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. **Materials,** v3, p. 2884-2946, 2010.

BRASKEM. Biopolímero polietileno verde, inovação transformando plástico em sustentabilidade. Disponível em: <www.braskem.com.br/catalogo2013junho_17>. Acessado em: 22 dez. 2017.

BRIENZO et al. **Sugarcane Bagasse Hemicellulose Properties, Extraction, Technologies and Xylooligosaccharides Production**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

BURGIERMAM, D. R. **Maconha.** Coleção Para Saber Mais. 1. ed. São Paulo: Editora Abril, 2002.

CARVALHO, L. H.; CAVALCANTI, W. S. **Polímeros.** Polímeros Ciência e Tecnologia, vol.21, n.3, p.168-174, 2011. Disponível em: <www.revistapolimeros.or.br>. Acessado em: 22 dez. 2017.

CIÊNCIA DOS MATERIAIS. Disponível em: <www.cienciadosmateriais.org>. Acessado em: 22 dez. 2017.

CIRCULAR TÉCNICA, 16. **Uso de tecidos de fibras vegetais para melhoria das propriedades de materiais plásticos.** Disponível em: <www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes>. Acessado em: 23 dez. 2017.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA. IV Região. Disponível em: <www.crq4.org.br>. Acessado em: 25 dez. 2017.

CULTURA MIX. Disponível em: <www.meioambiente.culturamix.com>. Acessado em: 25 dez 2017.

FERREIRA, A. et al. Avaliação de compósito de poliéster e fibra de cana-de-açúcar. **Anais 17º CBECIMat.** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, 2006.

FONSECA, B. G. **Destoxificação biológica de hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar empregando as leveduras *Issatchenkia occidentalis* e *Issatchenkia orientalis*.** Dissertação de Mestrado. Lorena: Universidade de São Paulo, 2009.

HENGES, A. S. **Fibras vegetais.** Disponível em: <www.ecodebate.com.br/2010/07/28>. Acessado em: 27 dez. 2017.

HISTÓRIA DO PLÁSTICO. Julho de 2009. Disponível em: <www.nossofuturoroubado.com.br>. Acessado em: 27 dez. 2017.

HOLANDA, S. B. **Raízes do Brasil.** São Paulo: Companhia das Letras, 1995.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN M. Cellulosics nanocomposites: a review. **Bioressources Raleigh,** v. 3, n. 3, 929-980. North Caroline: NC State University, 2008.

HUNG, K.; YEH, H.; YANG, T.; WU, T.; XU, J.; WU, J. Characterization of wood-plastic composites made with different lignocellulosic materials that vary in their morphology, chemical composition and thermal stability. **Polymers,** v. 9, n.726, p. 1-12, 2017

IBGE. **Perfil dos Municípios Brasileiros 2009.** Disponível em: <www.ibge.gov.br>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. IEA. **Oil Market Report.** Disponível em: <www.iea.org>. Acessado em: 27 dez. 2017.

KASEEM, M; HAMAD, K; DERI, F. Material properties of polyethylene/wood composites: A review of recent works. **Polymer Science,** v. 57, n.6, p. 689-703, 2015.

KIRK, T. K.; FARELL, R. L. **Enzimatic "Combustion":** The microbial degradation of lignin. Canada: Annual Review of Microbiology ©. Vol. 41 p. 465-505, 1987.

LEE et al. Natural fiber composites. In: **International encyclopedia of composites.** New York: VCH Publishers, v. 4, p. 8-16, 1989.

LIGOWSKI, E. et al. **Materiais compósitos a base de fibras de cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão.** Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro Oeste – UNICENTRO. Guarapuava, PR, 2015.

MAGNAVITA FILHO, W. M. **A mídia no desenvolvimento dos arranjos produtivos locais:** APL de moda praia de Cabo Frio, RJ. Dissertação (Mestrado) na área de Desenvolvimento e Trabalho. Centro Universitário Augusto Motta, Rio de Janeiro, 2008.

MARCOVICH, N. E.; ARANGUREN, M. I.; REBOREDO, M. M. **Polymer, 42**, p.815, 2001. Disponível em: <www.scielo.br>. Acessado em: 28 dez. 2017.

MATOSO, L. H. C. et al. **Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos.** Disponível em: <www.cnpdia.embrapa.br/publicacoes/PA03_96.pdf>. Acessado em: 28 dez 2017.

McGREGOR, B. A. **Properties, processing and performance of rare and natural fibres: a review and interpretation of existing research results.** Rural Industries Research and Development Corporation. Australian Goverment. Publication 11/150, 2012. 103 p.

MEDEIROS, E. S. **Desenvolvimento de compósitos de resina fenólica reforçados por tecidos híbridos juta/algodão.** 2002. 149 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis - Departamento de Combustíveis Derivados de Petróleo. **Relatório do Mercado de Derivados de Petróleo.** Número 109, janeiro de 2015. Disponível em www.mme.gov.br, acesso em 28 de dezembro de 2017.

MINISTÉRIO PÚBLICO DO PARANÁ. **Encontro internacional sobre o uso do amianto.** 2013. Disponível em:

<www.mppr.mp.br/modules/noticias/article.php?storyid=3575>. Acessado em: 28 dez 2017.

MUNDO ESTRANHO. **Edição de 18/04/2011.** Disponível em: <www.mundoestranho.abril.com.br>. Acessado em: 28 dez. 2017.

PEIXOTO, A. M. **Enciclopédia Agrícola Brasileira S – Z**, vol. 6. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2006.

PERGAMUM, PUC-RIO. <www.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/03612428_05_cap_02>. Acessado em: 28 dez. 2017.

PETROBRAS. **Blog Fatos e Dados,** 29/06/2014. Disponível em <www.petrobras.com.br/fatos-e-dados>. Acessado em: 28 dez. 2017.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos:** características, usos, produção e impactos ambientais. Maceió: EDUFAL, 2005.

RACINES, P. G.; PAMA, R. P. A Study of Bagasse Fiber-Cement Composite as Low Cost Construction Material. In: International Conference on Materials of Construction for Developing Countries. **Proceedings:** Bangkok, Thailand, p.191-206, 1978.

RES Brasil. Disponível em: <http://resbrasil.com.br>. Acessado em: 30 dez. 2017.

REVISTA ECOLÓGICO. **Edição de 08/10/2014.** Disponível em: <www.revistaecologico.com.br>. Acessado em: 30 dez. 2017.

SAMAMAD, N. T. I. **Interação genótipos X ambientes dos teores de fibra e lignina em cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado) – Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2011.

SARMIENTO, C. R. **Argamassa de cimento reforçada com fibras de bagaço de cana-de-açúcar e sua utilização como material de construção.** Dissertação de Mestrado. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Agrícola, 1996.

SATAPATHY, S.; KOTHAPALLI, R. V. S. Mechanical, Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Banana Fiber/Recycled HDPE biocomposites filled with flyash cenospheres. J. **Polym Environ.,** v. 26, p. 200-213, 2018.

SESI. Serviço Social da Indústria (São Paulo). **Indústria de transformação do material plástico:** manual de segurança e saúde no trabalho. São Paulo: SESI-SP editora, 2012.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Quím. Nova,** v.32, n.3. São Paulo, 2009. Disponível em: <www.scielo.br>. Acessado em: 30 dez. 2017.

TEORIA E DEBATE. Disponível em: <www.teoriaedebate.org.br/materias/economia/o-novo-mapa-da-industria-brasileira>. Acessado em: 30 dez. 2017.

VALENTINI, P. J. **Estrutura Produtiva e Crescimento Econômico nas Regiões do Rio Grande do Sul, 1996-2005.** Dissertação de Mestrado em Economia do Desenvolvimento pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

VIEIRA, G. V. N. **Criação de ovinos.** 3. ed. Porto Alegre: Edições Melhoramentos, 1967. 480p.

YOUSSEF, H. A.; ISMAIL, M. R.; ALI, M. A. M.; ZAHRAN, A. H. Studies on Sugarcane Bagasse Fiber - Thermoplastics Composites. **Journal of Elastomers and Plastics**, v.41, p.245, 2009.