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

LAERT DOS SANTOS ANDRADE

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DA CASCA DE NOZ MACADÂMIA

VOLTA REDONDA 2015

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

### PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS 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.ª Dra. Daniella Regina Mulinari, na área de concentração de Processamentos e Caracterização de Materiais Poliméricos, linha de pesquisa de Materiais Poliméricos.

Aluno:

Laert dos Santos Andrade

Orientadora:

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

VOLTA REDONDA 2015

#### FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

A554p Andrade, Laert dos Santos.

Preparação e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras da casca de noz macadâmia. / Laert dos Santos Andrade. - Volta Redonda: UniFOA, 2015.

65 p.: II

Orientador(a): Daniella Regina Mulinari

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2015

 Materiais compósitos - dissertação. 2. Fibras naturais. 3. Noz macadâmia. 4. PEBD. I. Mulinari, Daniella Regina. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD - 620.118

#### **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Aluno: Laert dos Santos Andrade

### PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS DA CASCA DE NOZ MACADÂMIA

#### Orientador:

Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari

Banca Examinadora

Profa. Dra. Daniella Regina Mulinari

Profa. Dra. Sinara Borborema Gabriel

Prof. Dr. Nelson Tavares Matias

#### Somente seja forte e muito corajoso!

Tenha o cuidado de obedecer a toda a lei que o meu servo Moisés lhe ordenou; não se desvie dela, nem para a direita nem para a esquerda, para que você seja bem sucedido por onde quer que andar.

Não deixe de falar as palavras deste Livro da Lei e de meditar nelas de dia e de noite, para que você cumpra fielmente tudo o que nele está escrito. Só então os seus caminhos prosperarão e você será bem sucedido.

Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso! Não se apavore, nem se desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar".

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo cuidado, direção, força e coragem; por abrir mais uma porta que homem nenhum fecha. Por escrever na minha vida esta conquista;

À Prof.ª Flávia Lages, chefe e companheira, pelo carinho e incessante incentivo, por sugerir a pesquisa sobre a macadâmia;

À Tribeca, na pessoa do administrador Marcos Reis pela atenção e doação das cascas para desenvolvimento desta pesquisa;

À Prof.ª Dra. Daniella Mulinari, pelas orientações e por compartilhar de seu conhecimento e experiência;

Às amigas e secretárias, Ana Maria e Bruna, pela paciência e atenção;

Aos técnicos de laboratório, Luciano, Dirceu e Paulinho, pela ajuda no preparo das amostras e realização dos ensaios;

Aos amigos de trabalho, aos familiares, obrigado por estarem ao meu lado;

Ao Prof. Bojan, pela colaboração nas análises térmicas;

Ao Prof. Sérgio Schneider, pela colaboração nos ensaios de impacto;

À Prof.<sup>a</sup> Maria Ismênia S. T. Faria, pela colaboração na metalização das amostras;

Em especial, à minha esposa, Carol, pelo companheirismo, por não me deixar desanimar, por edificar o nosso lar, por ser uma guerreira, pelos conselhos... de todo meu coração, muito obrigado! Te amo!

#### **DEDICATÓRIA**

Dedico aos meus pais, Laeth Francisco Goulart de Andrade, "Seu Leti", que me ensinou a lutar desde cedo, e em especial a D. Senhorinha (in memoriam). Pena a senhora não estar aqui para ver que eu não parei os estudos. Obrigado por investir em mim ao "tomar a tabuada", por não faltar às reuniões da escola e em elogiar as pinturas ainda meio tortas...

Muito obrigado por tudo que fizeram.

ANDRADE, L. S. Preparação e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras da casca de noz macadâmia. 2015. 65 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) — Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, Volta Redonda-RJ.

#### RESUMO

A aplicação de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais nas indústrias tem aumentado devido à preocupação com o meio ambiente, fruto da necessidade de economia em energia, baixo custo, biodegradabilidade e boas propriedades mecânicas. Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos de polietileno de baixa densidade reforçados com fibras provenientes da casca da noz macadâmia. As fibras "in natura" foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X e Microscopia eletrônica de varredura. Em seguida, as fibras foram misturadas ao PEBD, nas proporções de 5, 10 e 20% (m/m). As misturas foram injetadas para a confecção de corpos de prova de tração e flexão. Posteriormente, foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas (TGA) dos compósitos. As fibras provenientes da casca de noz macadâmia apresentaram característica de um material semicristalino. A morfologia das fibras evidenciou uma superfície homogênea. O uso do processamento por homogeneizador e moldagem por injeção foi interessante, pois tornou o processo rápido e reprodutível fazendo com que seja perfeitamente viável o uso deste material em escala industrial. Com a adição de fibras provenientes da casca da noz macadâmia na matriz de PEBD, obteve-se um material com até 20% menos polímero e com propriedades mecânicas viáveis para determinadas aplicações do PEBD, em que o custo e o módulo elástico são mais importantes que a ductilidade. Para solicitação mecânica, em que exija maior módulo de elasticidade, os compósitos de PEBD reforçado com 20% m/m de fibras é o ideal. Para futuras análises será avaliado o uso do agente compatibilizante na obtenção dos compósitos e também será estudada a absorção de água e intemperismo.

**Palavras-chave:** casca da noz macadâmia; fibras naturais; polietileno de baixa densidade; propriedades mecânicas; propriedades térmicas.

ANDRADE, L. S. Preparation and characterization of polymer composites reinforced with fibers macadamia nut shell. 2015. 65 f. Dissertation (Professional Master in Materials) - Foundation Oswaldo Aranha, University Center of Volta Redonda – UniFOA, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brazil.

#### **ABSTRACT**

Nowadays the natural reinforced composite polymers fibers application in the industries has increased due to the concern for the environment impacts, as result the needs for energy savings, low cost, biodegradability and good mechanical properties. In this project were developed a reinforced composites polymer of low density from Macadamia shell nuts. The fibers "In Nature" were characterized from X-Ray Diffraction and SEM techniques. Thereafter the fibers were mixed with PEBD, in the rate of 5, 10 and 20% (m/m). The compounds were injected to create the samples for DPA (Destructive Physical Analysis) using Stress-strain curve and flexural deformation tests. Hereafter, the mechanical and thermal properties (TGA) of the composite were evaluated. The fibers from the Macadamia shell nuts indicated characteristic of a semi-crystalline material. The morphology of the fibers inferred a homogeneous surface. The use of the homogenizer for processing and injection molding was interesting, due to it made the process faster and reproducible making it thoroughly feasible, for used it on industrial application. With the addition of fibers from macadamia shell nuts in the LDPE matrix, we obtained a material with up to 20% less polymer and a viable mechanical properties, for some applications where used LDPE, wherein the elastic modulus and the cost are more important than the ductility. For mechanical stress, on which requires higher modulus of elasticity of LDPE reinforced composite with 20% m/m fibers is ideal. For future analysis, we will evaluate the use of compatibilizer agents for the composites preparation, and also will be studied the water absorption and weathering.

**Keywords:** macadamia nut; natural fibers; low density polyethylene; mechanical and thermal properties.

#### **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Representações geométricas e espaciais das partículas da fase disper	rsa
(a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação	14
Figura 2 - Classificação dos materiais compósitos	15
Figura 3 - Arranjo de fibras descontínuas	15
Figura 4 - Macadamia integrifolia	18
Figura 5 - Estrutura do fruto da Macadâmia	19
Figura 6 - Plantação de Macadâmia / Vista aérea - Fazenda Santa Marta, Piraí/RJ	J 19
Figura 7 - Principais Estados produtores de Noz Macadâmia no Brasil	20
Figura 8 - Tigelas coloridas Husque Gobble	21
Figura 9 - Ebony Chair, Husque Pinch e Wax	21
Figura 10 - Aplicações do plástico por tipo de resina	22
Figura 11 - Representação esquemática do dispositivo de ensaio de tração universidades esquemáticas de dispositivo de ensaio de e	rsa
	28
Figura 12 - Gráfico Tensão-deformação	29
Figura 13 - Ensaio de flexão em sistema de três pontos	29
Figura 14 - Representação esquemática do ensaio de impacto	30
Figura 15 - Dimensões e entalhe em formato V	31
Figura 16 - Fibras trituradas e peneiradas	32
Figura 17 - Fluxograma empregada na metodologia deste trabalho	34
Figura 18 - Homogeneizador (a); mistura do PEBD e fibras (b); material obtido (c)	.35
Figura 19 - Moinho granulador (a); compósito moído (b)	35
Figura 20 - Máquina Injetora	36
Figura 21 - Máquina de ensaio mecânico EMIC	37
Figura 22 - Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D638-03	37
Figura 23 - Dispositivo usado para o ensaio de flexão	38
Figura 24 - MEV das fibras da casca de noz macadâmia in natura	41
Figura 25 - DRX da fibra da casca de noz macadâmia	42
Figura 26 - MO dos compósitos CN5% (a) 100X; (b) 200X; (c) e (d) 400X	44
Figura 27 - MO dos compósitos CN10% (a) 100X; (b) 200X; (c) e (d) 400X	45
Figura 28 - MO dos compósitos CN10% (a) 100X; (b) 200X; (c) e (d) 400X	46
Figura 29 - Comportamento mecânico do PEBD puro e dos compósitos	47

Figura 30 - Módulo de elasticidade em tração da fibra, do PEBD puro e	dos
compósitos.	48
Figura 31 - Alongamento na tensão máxima dos compósitos e do PEBD puro	49
Figura 32 - Corpos de prova de tração dos compósitos após fratura	49
Figura 33 - MEV dos compósitos CN5% após o ensaio de tração ampliados 10	)0X e
500X	50
Figura 34 - MEV dos compósitos CN10% após o ensaio de tração ampliados 10	)0X e
500X	50
Figura 35 - MEV dos compósitos CN20% após o ensaio de tração ampliados 10	)0X e
500X	50
Figura 36 - Curvas de TG dos materiais	51
Figura 37 - Curvas de DSC das fibras provenientes da casca de noz macadâmia	a53
Figura 38 - Curvas DSC do PEBD puro	54
Figura 39 - Curvas DSC do compósito CN5%	54
Figura 40 - Curvas DSC do compósito CN10%	55
Figura 41 - Curvas DSC do compósito CN20%	55

#### **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Principais diferenças entre Macadamia integrifolia e Macadamia tet	raphyla
	18
Tabela 2 - Propriedades físicas do PEBD	23
Tabela 3 - Efeitos sobre a massa polimérica nos diversos modos de process	amento
	25
Tabela 4 - Descrição dos compósitos de PEBD reforçados com dif	
proporções de fibras e do PEBD puro	36
Tabela 5 - Índices de cristalinidade das fibras da casca de noz macadâmia ir	natura
	43
Tabela 6 - Dimensões das fibras antes a após a mistura com PEBD	43
Tabela 7 - Valores do limite de resistência à tração	48
Tabela 8 - Valores do limite de resistência à flexão	51
Tabela 9 - Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais	52
Tabela 10 - Resultados obtidos das curvas DSC das fibras	54
Tabela 11 - Resultados obtidos das curvas DSC do PEBD e dos compósitos	56

#### SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Compósitos Poliméricos reforçados com Fibras Naturais	14
2.2	Fibra da Casca de Noz Macadâmia	16
2.3	Matriz	21
2.4	Tratamento das fibras	24
2.5	Processamento dos compósitos	25
2.6	Comportamento térmico dos compósitos	26
2.7	Propriedades mecânicas	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Materiais	32
3.2	Análise das fibras	33
3.2.1	Difratometria de Raios X (DRX)	33
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
3.3	Obtenção dos compósitos	34
3.4	Ensaios Mecânicos dos Materiais Compósitos	37
3.4.1	Tração	37
3.4.2	Flexão	38
3.5	Morfologia e Microestrutura dos Materiais	39
3.6	Microscopia Óptica	39
3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	39
3.8	Análise Térmica Simultânea	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Microscopia eletrônica de varredura	41
4.2	Difratograma de Raios X	42
4.3	Obtenção dos Compósitos	43
4.4	Ensaios de Tração	47
4.5	ENSAIOS DE FLEXÃO	51
4.6	Termogravimetria	51
4.7	Calorimetria Exploratória Diferencial	53
4	CONCLUSÕES	57
5	REFERÊNCIAS	58

#### 1 INTRODUÇÃO

As buscas por soluções sustentáveis que possam melhorar a qualidade de vida da população mundial têm aumentado a cada dia. Desde 2008, o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) concebido com o apoio de economistas vem apoiando setores de energia e tecnologia limpa. A iniciativa busca a valorização e divulgação de serviços ambientalmente corretos para consumidores, geração de empregos verdes (*Green Jobs*<sup>1</sup>) e definição de políticas nesse sentido, além de propor instrumentos e indicativos do mercado capazes de acelerar a transição para uma economia verde (OIT, 2008). Esses cuidados se devem ao fato de que, atualmente, mais de 7 bilhões de habitantes têm gerado, por ano, cerca de 1,4 bilhão de toneladas de resíduos urbanos, e que apenas a metade da população é atendida pela coleta desse lixo (ESTADÃO, 2013).

O plástico é um dos materiais mais encontrados em lixões causando um sério problema ambiental devido à sua alta resistência, podendo durar de 200 a 600 anos para se decompor. As garrafas PET (Politereftalato de Etileno) são uma das principais causas de enchentes, pois jogadas nas ruas e em terrenos baldios, entopem bueiros e galerias. Sacolas plásticas também acarretam problemas ao meio ambiente, pois não há um descarte correto, sendo utilizadas para armazenar o lixo, principalmente o doméstico. No Brasil, cerca de 1,5 milhões de sacolas plásticas são distribuídas por hora, segundo o Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2014).

Para reduzir o alto índice de poluição mundial são necessárias ações sócioeducativas, campanhas mais incisivas, conscientização, leis mais severas, investimento e apoio a pesquisas, dentre outras.

Neste sentido, diversos pesquisadores têm reforçado o plástico com fibras naturais como: palmeira-real australiana, bagaço de cana-de-açúcar, coco, sisal, entre outras, todas encontradas com abundância em território brasileiro (MUSTAFA AL BAKRI et al., 2013; EBA 10, 2014; RAMESH; PALANIKUMAR; HEMACHANDRA REDDY, 2013; SIVARAJ; RAJESHKUMAR, 2014). A adição dessas fibras melhora propriedades como rigidez, resistência ao impacto, flexibilidade, além de gerar renda

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Trabalho adequado em um mundo sustentável e com baixas emissões de carbono (OIT, 2008).

principalmente para trabalhadores rurais, pois reduz o custo de produção e o impacto ambiental.

Portanto, o objetivo principal desse trabalho é desenvolver um compósito polimérico (PEBD) reforçado com fibras da casca de Noz Macadâmia. Para desenvolvimento dos compósitos foram utilizados os processos de mistura, utilizando um misturador termocinético e moldagem por injeção, de acordo com as seguintes etapas de desenvolvimento e caracterização:

- lavar os grãos da casca de noz macadâmia em água corrente e secagem em estufa;
- moagem em moinho de facas e peneiração para obtenção das fibras;
- Caracterização das fibras de noz macadâmia por Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR);
- preparação do compósito: misturador termocinético e moldagem por injeção;
- caracterização os compósitos: ensaios mecânicos (tração e flexão), análises térmicas (TGA/DTG);
- estudar composições variáveis das fibras na matriz, visando avaliar as propriedades mecânicas e térmicas;
- estudar a influência do tipo de fibra e modificação nas propriedades mecânicas dos compósitos;
- analisar as fraturas dos compósitos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- determinar a massa específica dos compósitos;
- avaliar os resultados obtidos;
- consolidar o conhecimento adquirido dos dados coletados, por meio de publicação em periódicos indexados e congressos.

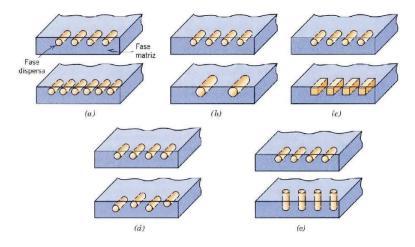
#### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Compósitos Poliméricos reforçados com Fibras Naturais

O elevado índice de poluição mundial, a expectativa de escassez e aumento do preço do petróleo tem contribuído para o desenvolvimento de pesquisas e técnicas que possam substituir materiais não renováveis pelos chamados biodegradáveis (BAIMA, 2010). Desta forma, os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais têm ganhado destaque, pois diminuem a quantidade de plástico a ser utilizado e melhoram suas propriedades quando comparadas aos plásticos puros (ALSAEED; YOUSIF; KU, 2013; CHANDRAMOHAN; BHARANICHANDAR, 2013; CHAUHAN; CHAUHAN, 2013; FERNANDES, et al., 2013).

Os materiais compósitos poliméricos são aqueles formados por dois ou mais componentes com propriedades físicas e químicas diferentes apresentando duas fases: descontínua e contínua. A fase descontínua ou fase dispersa refere-se aos reforços (fibras); a fase contínua refere-se à matriz (polímero). Entre as fases há a interface, responsável pela transferência de tensão entre matriz e reforço. As propriedades finais dos compósitos resultam da junção das propriedades de reforço e matriz, da porcentagem utilizada na mistura, interface e adesão fibra/matriz, disposição das camadas e orientação, forma e tamanho e geometria da fase dispersa, conforme a Figura 1 (CALLISTER, 2011; MARINUCCI, 2011).

Figura 1 - Representações geométricas e espaciais das partículas da fase dispersa: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação.



Fonte: Callister; Rethwisch, 2011, p. 536.

Essas propriedades influenciam diretamente a resistência dos materiais, por isso, de uma forma geral, os compósitos podem ser divididos em: particulados, fibrados e estruturais, organizando-se conforme Figura 2 (MARINUCCI, 2011).

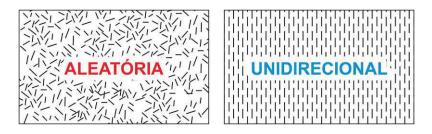
Compósitos poliméricos Compósitos Compósitos Estruturais particulados fibrados Descontínuas Contínuas Camadas Camadas unidirecionais bidirecionais off-axis cross-ply on-axis angle-ply

Figura 2 - Classificação dos materiais compósitos

Fonte: Marinucci, 2011.

A orientação das fibras pode ser aleatória ou unidirecional, conforme ilustrado na Figura 3. A aleatoriedade das fibras no compósito afeta sua isotropia, por isso, os materiais compósitos podem ser considerados quase isotrópicos. Isotrópico é aquele material cujo valor de uma determinada propriedade é idêntico em todas as direções cristalográficas (BEIM, 2008; CALLISTER; RETHWISCH, 2011).

Figura 3 - Arranjo de fibras descontínuas



Fonte: Autor, 2015.

#### 2.2 Fibra da Casca de Noz Macadâmia

Nos últimos anos as fibras naturais têm sido utilizadas como reforço em matrizes poliméricas para obtenção de compósitos, devido ao apelo ambiental. As fibras naturais (origem animal, vegetal ou mineral) podem ser utilizadas "in natura" ou após beneficiamento (MARINELLI et al., 2008).

O Brasil é o quinto maior país em extensão territorial, possui enorme variedade de fibras vegetais com diferentes propriedades químicas e físicas. Essas fibras originadas ou não de resíduos funcionam como cargas naturais, sendo utilizadas como potenciais modificadores de polímeros termoplásticos. Segundo Marinelli et al. (2008), as principais fibras passíveis de estudos citadas pela literatura são:

- fibras nativas brasileiras: sisal, coco, juta, rami, curauá, fibra de bagaço de cana-de-açúcar e soja;
- fibras do exterior: kenaf, fique e hemp;
- amidos;
- resíduos de madeira: comercialmente denominados farinha de madeira ou pó de madeira; e
- casca de arroz, trigo e outros cereais.

Neto e Pardini (2006) afirmam que além de recicláveis, não tóxicas e biodegradáveis, as principais vantagens das fibras naturais inseridas em matriz polimérica são:

- baixa massa específica;
- maciez e abrasividade reduzida;
- baixo custo;
- menor consumo de energia na produção;

Além disso, possibilitam inúmeras aplicações em diversos tipos de indústrias, desde as de bens de consumo até a indústria aeroespacial.

Há estudos que relatam a utilização de outras fibras, como por exemplo, a da casca da Noz Macadâmia.

Dong e Davies (2012) analisaram as propriedades de flexão (ASTM D790-07) dos compósitos de poliéster reforçados com fibras da casca de macadâmia em diferentes proporções 90:10, 80:20, 70:30 e 60:40 Os resultados mostraram que a adição de fibras da cascas de macadamia ao compósito não melhorou as propriedades mecânicas.

Wechsler et al. (2013) compararam as propriedades de amostras de aglomerados: 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). E os resultados revelaram que o aglomerado de casca de macadâmia teve maior resistência a absorção de água, maior densidade e força de ligação interna e módulos de ruptura e os módulos de elasticidade foram baixos. Também foi revelado que os aglomerados de casca de macadâmia com óleo de mamona têm propriedades aceitáveis para utilização na construção civil, pois há boa resistência à umidade.

A Macadâmia é nativa da Austrália, onde é encontrada em florestas naturais, sendo comumente utilizada em ornamentações, assim como, na alimentação. Foi introduzida no Brasil em 1931, pelo técnico Henrique Jacobs. As primeiras 3 árvores foram plantadas na Fazenda Citra, em Limeira/SP, propriedade da família Dierberger. (DIERBERGER; NETTO, 1985).

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 popularmente conhecida por *Queensland nut*, principal região produtora australiana. Das 9 espécies conhecidas no mundo, 7 são nativas da Austrália, no entanto, apenas 2 têm valor comercial por serem comestíveis: *Macadamia integrifolia* e *Macadamia tetraphyla* (AUSTNUTS, 2014; LAREDO, 2014; TRIBECA, 2014). A Tabela 1 mostra as principais diferenças entre as mesmas.

T-1-1-1	D	diferencas e	N <i>1</i>	/ ! _	! I ! I - !! -	- 11	:	1-1
laneia i -	. Princinais	niterencas e	antre <i>Mar</i>	ranamia	intearitalia	e Mac	anamia	tetrannvia
I abcia i -		uncicidas c	51111 C <i>1111</i> 41	,aaaiiiia	II ILCAI II OII A	C IVIGO	auaiiiia	loliabilvia

Espécies	Cor da flor		Folhas	
M. integrifolia	Branca ou creme	Macia	Três folhas por nó	Pecíolos com 12 mm de comprimento
M. tetrapylla	Verde claro ou creme até marrom	Muito espinhosa	Quatros folhas por verticilo	Folhas em pecíolos

Fonte: Dierberger; Netto, 1985.

A espécie utilizada para os fins deste trabalho é a *Macadamia integrifolia*. A Nogueira chega em média a 11 m de altura. Suas árvores absorvem até 4 toneladas de CO<sub>2</sub>/ha/ano. Neste mesmo período, pesquisas preliminares indicaram que a indústria da Macadâmia, envolvendo toda a cadeia produtiva, emite apenas 0,5 t de CO<sub>2</sub>/ha/ano. As primeiras produções comerciais ocorrem a partir dos 6 anos de idade, alcançando a sua plenitude aos 15 anos. Produz entre 12 a 20 kg por árvore e a sua longevidade é alta, entre 50 a 70 anos. Seus frutos são lisos, esféricos e quase arredondados. A noz é liberada quando o pericarpo se abre por linhas de sutura. Mais internamente, possui uma casca grossa que para ser quebrada é preciso uma pressão de 2.000 lb/in², equivalente 140,6 kg/cm²; possui aproximadamente 2,5 a 5 cm de diâmetro e protegem a amêndoa de cor branca ou creme, que pesa entre 2,5 e 3 g. Quando novas, as folhas são lisas. Adapta-se a regiões de temperatura mais elevada e frutifica duas vezes ao ano (DIERBERGER; NETTO, 1985; TRIBECA, 2014). A Figura 4 mostra seu desenvolvimento; a Figura 5 evidencia a estrutura do fruto.

(b)

Figura 4 - Macadamia integrifolia

Fonte: (a) Tribeca, 2015; (b) Wildmacadamias, 2015; (c) Wikimedia, 2015.

Região onde o microporo Região da placenta (C) W.P. Armstrong 2006 penetra o revestimento onde fica a semente Deiscentes senente Revestimento (cicatriz) pedúnculo interno do revestimento Partícula (haste) da semente revestimento Cicatriz onde a sen é ligada ao ovário da semente Pericarpo dividido a partir da linha de junto do folículo, Partícula Região onde o Semente microporo penetra Alguns autores referem-se a esta fruta como uma drupa ou uma castanha drupácea o revestimento te desenvolve um revestimento grosso semelhante à madeira

Figura 5 - Estrutura do fruto da Macadâmia

Fonte: Adaptado de Waynesword, 2015.

A Noz Macadâmia pode ser consumida *in natura* ou processada. Em São Paulo, a amêndoa torrada e salgada pode ser encontrada a R\$ 60,00 o quilo. (UOL, 2014). Quando incluídas em uma alimentação saudável, reduzem os níveis de LDL (mau colesterol), entre outros benefícios (ALIMENTAÇÃO SAUDÁVEL, 2014).

As amostras utilizadas nesta dissertação foram fornecidas pela Tribeca, situada na Fazenda Santa Marta, em Piraí/RJ (Figura 7). A empresa possui capacidade para beneficiar até 2.000 t de nozes em casca/safra, além de administrar seus próprios viveiros e pomares. Mantém sistema de parcerias com produtores e faz acompanhando técnico em lavouras de outros Estados. (TRIBECA, 2014).



Figura 6 - Plantação de Macadâmia / Vista aérea - Fazenda Santa Marta, Piraí/RJ

Fonte: Tribeca, 2015.

Além do Rio de Janeiro, outros Estados também cultivam a noz (Figura 7).

Principais regiões com plantações de noz macadâmia (%) **Estados brasileiros** Produção dos 100 80 60 40 20 0 SP ES MG BA RJ MT PR **%** 16 13 10

Figura 7 - Principais Estados produtores de Noz Macadâmia no Brasil.

Fonte: Queennut, 2014.

Além do Brasil, a Macadâmia é produzida na Austrália (país de origem), África do Sul, Estados Unidos, Costa Rica e Paraguai. Os principais mercados consumidores da produção brasileira são os Estados Unidos, Japão e Europa (AUSTNUTS, 2014; TRIBECA, 2014).

Segundo o sítio Austnuts (2008), a Macadâmia representa cerca de 2% do comércio de castanheiras do mundo, do qual 45% oriundos da Austrália, sendo o maior produtor mundial de Macadâmia. Possui mais de 13 milhões de árvores plantadas; cerca de 60% a 70% são produção são exportados. A Indústria macadâmia australiana vale quase U\$ 100 milhões.

É notável que a Macadâmia possui um grande mercado consumidor. Diante dos problemas mundiais de poluição, fica evidente a necessidade de buscar uma forma de aproveitar-se tudo e por completo.

O Designer de Interiores Marc Harrison, proprietário da empresa HUSQUE, desenvolveu diversos produtos à base da fibra da casca de Noz Macadâmia, expondo em diversas cidades como Brisbane, Melbourne, Sydney, Seul, entre outras. O primeiro produto desenvolvido foi uma espécie de tigela com cores vibrantes internamente e formato semelhante ao da casca da macadâmia quando quebrada, conforme Figura 8 (HUSQUE, 2014). Posteriormente, outros produtos foram desenvolvidos (Figura 9).

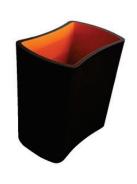


Figura 8 - Tigelas coloridas Husque Gobble

Fonte: Husque, 2015.

Figura 9 - Ebony Chair, Husque Pinch e Wax.







Fonte: Husque, 2015.

#### 2.3 Matriz

A matriz polimérica atua como elo entre as fibras. Absorve uma pequena proporção de carga, pois sua função é estabilizar a forma e transmitir as tensões externas de maneira organizada para a fase fibra. Outra característica importante da matriz é a de proteger as fibras contra danos superficiais decorrentes de abrasão mecânica ou de intemperismo (CALLISTER; RETHWISCH, 2011).

Dá-se a escolha da matriz polimérica de acordo com sua aplicação final, considerando propriedades térmicas e físicas, bem como o processo e estrutura de fabricação (MULINARI, 2009). De acordo com sua fusibilidade e comportamento são classificados em termoplásticos e termofixos. O primeiro, sob efeito de temperatura (135 °C a 250 °C) muda de estado, voltando a endurecer-se quando resfriado. Essa variação de estado pode ocorrer inúmeras vezes, no entanto, suas propriedades são

perdidas a cada reciclagem. O segundo, em geral, apresenta-se em forma de líquido quando em temperatura inferior a 50 °C, o que torna mais vantajoso seu processo de produção. Após resfriado não é possível fundi-lo novamente. Suas propriedades mecânicas e elásticas são superiores às dos termoplásticos (MARINUCCI, 2011).

Dos termoplásticos, os polietilenos são os mais utilizados na indústria nacional, conforme relatório de 2013 da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), conforme Figura 10. O polietileno é obtido a partir do processo de polimerização do monômero etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), formando uma macromolécula. O etileno, em temperatura ambiente é um gás derivado do petróleo ou do álcool da cana-de-açúcar. (TORRES, 2007).

Desde 2010, a Braskem produz em escala industrial o Polietileno verde – I'm Green™ – um plástico com as mesmas características físicas e químicas do polietileno tradicional, produzido a partir do etanol de cana-de-açúcar e, que em abril deste ano, passou a ser utilizado em todas as embalagens da Tetra Pak (ROMÃO, 2014).

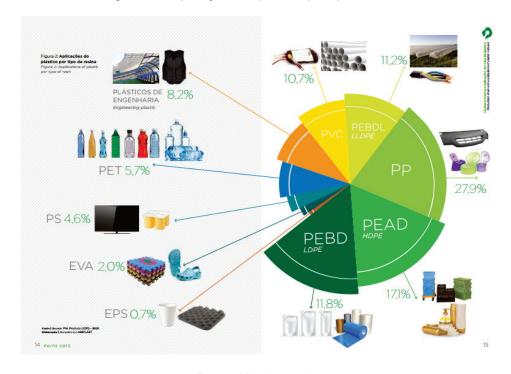


Figura 10 - Aplicações do plástico por tipo de resina.

Fonte: Abiplast 2015.

Coutinho et al., (2003) afirmam que " dependendo da rota reacional e do sistema catalítico utilizado na sua polimerização, cinco tipos de polietilenos podem ser obtidos:

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD);
- Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD);
- Polietileno de Alta Densidade (PEAD);
- Polietileno de Ultrabaixa (PEUBD);
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)".

A matriz escolhida para esta dissertação foi o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD<sup>2</sup>), que devido às suas ramificações longas, aumentam a resistência ao impacto, diminuem a densidade e possibilitam melhor processamento. (COUTINHO et al., 2003). Em condições normais é atóxico, sendo muito utilizado em embalagens. Resistente ao ataque de produtos químicos, é também aplicado em tubulações para condução de fluídos sob baixa pressão e revestimento de cabeamentos. Além disso, é flexível, leve e transparente. Apesar de ser altamente resistente à água e a algumas soluções aguosas, mesmo em altas temperaturas, sofre lento ataque de agentes oxidantes. O PEBD é um polímero parcialmente cristalino (50 - 60%), cuja temperatura de fusão (Tm) está na faixa de 110 a 115 °C. (COUTINHO et al., 2003; ABIPLAST, 2014; MANTOVA, 2014; SYNTEX, 2014).

Pode ser processado por extrusão, moldado por sopro ou por injeção. Sua aplicação abrange diversos produtos, como: frascos, tampas, filmes agrícolas; recobrimento de fios e cabos, revestimento de Tetra Pak; filmes para empacotamento automático de leite, suco, iogurte; filmes para alimentos, filmes termo contráteis, sacarias em geral; e utilidades domésticas, brinquedos (ABIPLAST, 2014).

O Polietileno de Baixa Densidade apresenta algumas propriedades físicas bem interessantes (Tabela 2).

Tabela 2 - Propriedades físicas do PEBD

Propriedades	Valor
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,910 – 0,925
Temperatura de Fusão (°C)	106-112
Tensão de ruptura (MPa)	6.9-17.2
Elongação até a ruptura (%)	100-700
Módulo de flexão (MPa)	415-795
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	0.67-21
Dureza (Shore D)	45-60

Fonte: Peacock, 2000.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Fornecido pela Brasken (PB608).

O PEBD tem sido utilizado como matriz para a obtenção de compósitos reforçados com fibras naturais, com a finalidade de melhorar suas propriedades e principalmente, reduzir a quantidade de plástico nos materiais. Entre as fibras citadas na literatura há: fibra da palmeira (ALSAEED; YOUSIF; KU, 2013), fibra de sisal (CHANDRAMOHAN; BHARANICHANDAR, 2013) e fibra do coco (FERNANDES et al., 2013).

#### 2.4 Tratamento das fibras

A adição de fibras naturais aos compósitos geralmente aumenta sua rigidez mecânica, variando de acordo com o comprimento do reforço (CASTRO et al., 2013). Para que os compósitos reforçados com fibras naturais possam suportar os esforços mecânicos solicitados, sua composição precisa atender a diversos fatores como: tipo de fibra, orientação, volume, dispersão e afinidade química entre as fases. (MULINARI, 2009). Além disso, é essencial conhecer e avaliar o sistema interfacial fibra/matriz, a fim de compreender seu comportamento e suas propriedades físicas e mecânicas, e assim, evitar possíveis fraturas, sejam elas de natureza adesiva ou coesiva. (MARINUCCI, 2011).

Segundo Marinucci (2011), a adesão entre fibra/matriz acontece por ação mecânica e química, sendo a última resultante da presença de grupos funcionais na superfície da fibra. Afirma também que a contração da matriz (ação física) durante o processo de resfriamento seria suficiente para assegurar uma interação fibra/matriz, porém, devido à morfologia da fibra, a resistência pode ser afetada.

Fibra e matriz possuem características distintas em relação à presença de água. As fibras vegetais são hidrofílicas enquanto a matriz é normalmente hidrofóbica, resultando em uma fraca interação das fases (GONÇALVES et al., 2014). Para reduzir a discordância entre as fases e melhorar suas propriedades, pesquisadores têm adicionado agentes compatibilizantes à mistura dos compósitos (COSTA, REDIGHIERI, 2008; ALVES et al., 2014; ITO, 2008; POLETTO, 2013; LIMA, 2014; MULINARI, OLIVEIRA, 2014; RODRIGUES et al., 2014; SILVIA et. al., 2014). Segundo Mulinari (2010), os mais utilizados são o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA), e o polietileno grafitizado com anidrido maleico (PE-g-MA).

A adição de agente compatibilizante aos compósitos reforçados com fibras naturais traz melhores resultados de resistência à tração e à flexão, reduz a temperatura de fusão, reduz o valor do alongamento de ruptura, aumenta a temperatura de cristalização, temperatura de decomposição dos materiais e módulo de Young. (BECKER, 2002; FINKLER et al. 2005; LAUTERT, FREIRE, 2005).

#### 2.5 Processamento dos compósitos

A finalidade desta etapa é garantir distribuição homogênea e dispersão completa das fibras naturais dentro da matriz.

O processo para obtenção dos materiais compósitos reforçados com fibras naturais é determinado de acordo com o tipo de matéria-prima e matriz utilizadas, bem como a geometria do produto final. O processamento pode ser manual ou mecânico; a moldagem aberta ou fechada. A escolha do processo de manufatura deve considerar o tamanho e geometria da peça, a microestrutura desejada, tipo de reforço e matriz, desempenho e opinião de mercado (NETO; PARDINI, 2006).

Segundo De Paoli (2008), pode-se classificar o processamento de termoplásticos nas seguintes formas: termoformagem, moldagem por compressão, calandragem, extrusão, 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 inicio e acelerar o processo de degradação (Tabela 3) (DE PAOLI, 2008).

Tabela 3 - Efeitos sobre a massa polimérica nos diversos modos de processamento

Processamento	Tempo	Pressão	Aquecimento	Cisalhamento	Presença de O <sub>2</sub>
Termoformagem		++	+		++
Moldagem por compressão		++	++		++
Calandragem		+			++
Extrusão			+	++	-
Injeção			+	++	-
Rotomoldagem		++			++

++ = forte + = moderado - = fraco -- = quase inexistente

Fonte: De Paoli, 2008.

Apesar de existirem várias formas de se processar os compósitos, a moldagem por compressão mostra-se como a maneira mais antiga e simples para conformar uma peça de plástico, porém, em se tratando de compósitos de matriz termoplástica, o processo mais reportado na literatura e em escala industrial, é o de extrusão, principalmente com dupla rosca. (DE PAOLI, 2008; MULINARI, 2009).

As principais vantagens da utilização da extrusora com dupla rosca são (CLEXTRAL, 2014):

- maior consistência da produção e melhor controle de qualidade;
- produtividade aumentada devido ao processo contínuo, parada mais rápida, mudança mais fácil e automação avançada;
- maior flexibilidade, com capacidade de processar uma grande variedade de matérias-primas;
- impacto ambiental reduzido devido à economia de água e energia;
- manutenção e limpeza simples.

Neste trabalho foi usado um misturador termocinético de alta intensidade para homogeneizar as fases fibras/matriz, que permite uma distribuição homogênea das fibras naturais dentro da matriz. No misturador, a fonte de aquecimento é gerada pela alta rotação das palhetas gerando atrito entre o material. A técnica permite a dispersão das fibras no termoplástico, porém, há diminuição no comprimento das fibras no compósito devido ao cisalhamento intenso na câmara de mistura. O misturador permite obter amostras em menos de 1 minuto, com o mais alto grau de dispersão (MULINARI, 2009).

#### 2.6 Comportamento térmico dos compósitos

É fundamental entender o comportamento térmico dos compósitos reforçados com fibras naturais, uma vez que matriz e reforço apresentam temperaturas de degradação diferentes.

Há várias formas de analisar a composição dos materiais compósitos, verificando inclusive, as frações volumétricas de matriz e reforço, quantidade de vazios, temperatura de transição vítrea e perda de rigidez. Entre as técnicas mais tradicionais, a Termogravimetria (TGA) que permite avaliar a perda de massa do

material em função da temperatura e/ou do tempo. Também é possível analisar a estabilidade térmica, determinar o teor de umidade e de aditivos, além de possibilitar estudos de cinética de degradação e análise de copolímeros (MARINUCCI, 2011).

#### 2.7 Propriedades mecânicas

A adição de fibras naturais aos polímeros tem sido uma tendência mundial, poisa reduz a utilização de materiais não renováveis melhora as propriedades mecânicas dos compósitos. Possibilita também melhorar e modificar propriedades não obtidas com o polímero puro, utilizando ou não agentes compatibilizantes. Em grande parte dos compósitos, há melhores resultados de resistência à tração, à fadiga, à flexão, ao impacto, maior tenacidade, entre outros (ALEXANDRE, 2010).

Os ensaios de tração, flexão e compressão são executados em uma Máquina Universal de Ensaios, constituída basicamente de um arranjo com duas travessas (uma fixa e outra móvel), uma célula de carga, um mecanismo de direcionamento, acessórios de afixação dos corpos de prova e extensômetros. (CANEVAROLO JR, 2004).

Para que haja reprodutibilidade e os resultados confiáveis, é necessária a aplicação correta dos procedimentos e normas específicas, pois cada ensaio exige um corpo de prova com dimensões e geometrias específicos.

A norma ASTM<sup>3</sup> D638 e ISO<sup>4</sup> 527-1, por exemplo, padroniza o ensaio de tração dos plásticos, sendo este comumente utilizado devido à sua simplicidade e rapidez. (CANEVAROLO, 2004; MARINUCCI, 2011).

Nos ensaios de tração, as cabeças dos corpos de prova são fixadas em dispositivos chamados de garras. As garras são acopladas à travessa fixa e à travessa móvel da Máquina Universal de Ensaios. O ensaio consiste na aplicação de uma carga uniaxial crescente à amostra, ao mesmo tempo em que são medidas as variações na sua dimensão. A velocidade do ensaio define a taxa de deformação que é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto a tensão de tração é registrada pela célula de carga (Figura 11). (CANEVAROLO, 2004; CARVALHO; NOSSA, 2012).

American Society for Testing and Materials.
 International Organization for Standardization.

travessa móvel

op op opines

corpo de provas

travessa fixa

Figura 11 - 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. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura. O alongamento representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, até o momento da ruptura. Durante o ensaio, a máquina registra graficamente as relações aplicadas entre força e deformação ocorridas durante o ensaio. O módulo de Young ou módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro da fase elástica, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão (Figura 12).

Tensão (O)

LIMITE DE RESISTÊNCIA

LIMITE DE ESCOAMENTO

PATAMAR DE ENCRUAMENTO

PROPORCIONALIDADE

FASE FASE FASE ELASTICA

PLÁSTICA

FASE RUPTURA

Figura 12 - Gráfico Tensão-deformação

Fonte: Adaptado de Sanches, 2015.

Seguindo a norma ASTM D790, o ensaio mostra a resistência à flexão e o módulo de elasticidade em flexão, configurado da mesma forma que o ensaio de tração, calculando-se a razão entre tensão e a deformação dentro do momento elástico do ensaio. A solicitação mecânica maior será na parte externa do corpo de prova que estará sujeito a dobramento no momento da ruptura. O ensaio pode ser realizado com carregamento em um sistema de três ou quatro pontos. A Figura 13 mostra o sistema de 3 pontos (CALLISTER Jr., 2011).

apoio fixo

L/2

L/2

L/2

L/2

Figura 13 - Ensaio de flexão em sistema de três pontos

Fonte: Adaptado de Canevarolo, 2004.

O ensaio de impacto Charpy é um ensaio dinâmico, pois a carga é aplicada repentinamente para análise de fratura frágil dos materiais. Não é só a força aplicada que conta, mas também a velocidade de aplicação da força, resultando em energia. O ensaio consiste em medir a quantidade de energia absorvida por um material, através da diferença de energias inicial e final. A fixação e posição do corpo de prova são específicas do teste.

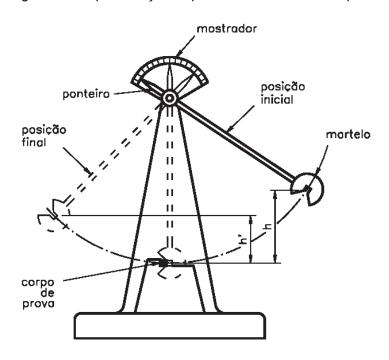


Figura 14 - Representação esquemática do ensaio de impacto

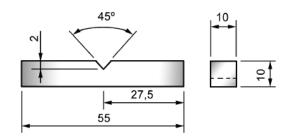
Fonte: Facio; Ramos, 2015.

No ensaio Izod, o corpo de prova apresenta maior comprimento e é fixado por um par de garras na posição vertical. Seu entalhe não é centralizado.

Podem-se usar corpos de prova com entalhes na forma de U ou em V, que serão fixados na horizontal e golpeados por um pêndulo de energia padronizado em Joules (J). A principal vantagem do teste Charpy é a simplicidade e o baixo custo e o tamanho reduzido do corpo de prova. Os ensaios de tenacidade ao impacto nesses compósitos são feitos de acordo com o método ASTM D 6110-06.

A energia gasta no impacto é usualmente dividida pela espessura do corpo de prova na região do entalhe (J.m<sup>-1</sup>), ou pela área original do corpo de prova sem entalhe (kJ.m<sup>-2</sup>).

Figura 15 - Dimensões e entalhe em formato V



As fraturas produzidas por impacto podem ser frágeis ou dúcteis. As fraturas frágeis caracterizam-se pelo aspecto cristalino e as dúcteis apresentam aparência fibrosa. Os materiais frágeis rompem-se de forma brusca sem nenhuma deformação plástica. Um material dúctil pode romper-se sem deformação plástica apreciável, ou seja, de maneira frágil, quando as condições abaixo estiverem presentes:

- velocidade de aplicação da carga suficientemente alta;
- trinca ou entalhe no material;
- temperatura de uso do material suficientemente baixa.

Outro ensaio importante é o de dureza, que mede a resistência da superfície de um material à penetração por um objeto rígido. Os ensaios de dureza para material compósito são feitos de acordo com o método ASTM D 2240. Neste tipo de ensaio o indentador é pressionado sobre a amostra por 10 segundos em 5 pontos aleatórios.

#### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida para o cumprimento dos objetivos propostos neste trabalho foi otimizada e realizada para avaliar a viabilidade técnico-científica da proposta.

#### 3.1 Materiais

Para a confecção do compósito foram utilizadas fibras provenientes da casca de noz macadâmia e polietileno de baixa densidade (PEBD). A fibra da casca de noz macadâmia utilizada no projeto foi gentilmente fornecida pela empresa Tribeca, localizada na Fazenda Santa Marta, em Piraí-RJ. Primeiramente, as fibras foram lavadas, secas em estufa a 60 °C até peso constante, trituradas e peneiradas em peneiras de 10, 28 e 35 mesh (Figura 16).

Figura 16 - Fibras trituradas e peneiradas



Fonte: do autor, 2015.

#### 3.2 Análise das fibras

Para avaliar as propriedades físicas e morfológicas das fibras provenientes da casca de noz macadâmia, as mesmas foram caracterizadas pelas técnicas de Difratometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

#### 3.2.1 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das fibras da casca de noz macadâmia *in natura* foram obtidos para determinar o tipo de estrutura física, ou seja, os parâmetros de redes e os espaçamentos interplanares da rede cristalina do material, permitindo identificá-lo mediante comparação com estruturas cristalinas já conhecidas, determinando se o material é amorfo ou cristalino.

Os difratogramas 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 CuKα, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (2θ/5s) para valores de 2θ 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:

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

na qual:

 $I_c \rightarrow$  Índice de cristalinidade em porcentagem;

 $I_{(002)}$   $\rightarrow$  Pico de intensidade de difração que representa o material cristalino perto de  $2\theta=22^o$  :

 $I_{(am)}$   $\rightarrow$  Pico de intensidade da difração que representa o material amorfo perto de  $2\theta=16^{o}$ 

#### 3.2.2 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 fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

#### 3.3 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 (Lorena). Os compósitos (5-20% em massa de reforço) foram obtidos em um homogeneizador para plásticos (Dryser). O processo completo de obtenção dos compósitos pode ser observado no fluxograma da Figura 17.

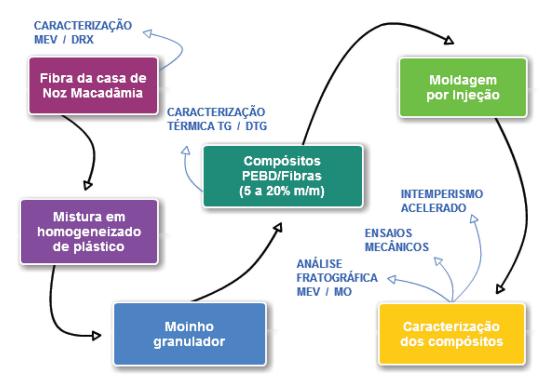


Figura 17 - Fluxograma empregada na metodologia deste trabalho.

Fonte: do autor, 2015.

Inicialmente o reforço (fibra da casca de noz macadâmia) foi seco em estufa a 60 °C por cerca de 24h. Após mistura entre reforço e matriz (PEBD) (Figura 18), o material foi moído em moinho granulador (Figura 19).

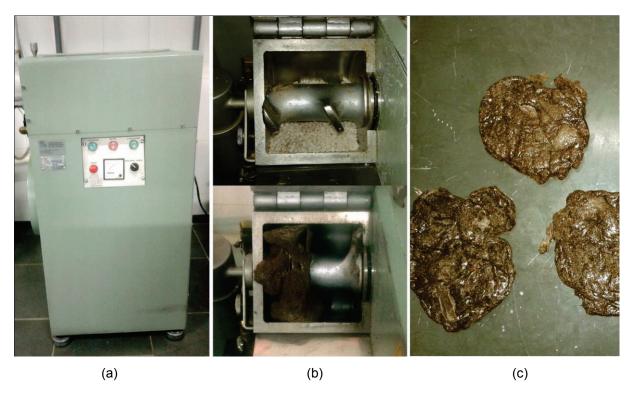


Figura 18 - Homogeneizador (a); mistura do PEBD e fibras (b); material obtido (c)

(a) (b)

Figura 19 - Moinho granulador (a); compósito moído (b).

Os compósitos moídos previamente secos foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaios mecânicos de flexão e tração, utilizando uma injetora RAY RAM - modelo TSMP (Figura 20), disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA. As temperaturas utilizadas durante a injeção foram 60 °C para a molde do corpo de prova e 230 °C para recipiente do compósito triturado.



Figura 20 - Máquina Injetora

Fonte: do autor, 2015.

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

Tabela 4 - Descrição dos compósitos de PEBD reforçados com diferentes proporções de fibras e do PEBD puro

Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PEBD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)
PEBD		100	
CN 5%	Fibra <i>in natura</i>	95	5
CN 10%	Fibra <i>in natura</i>	90	10
CN 20%	Fibra <i>in natura</i>	80	20

CN (compósitos reforçados com fibras da casca de noz macadâmia in natura).

### 3.4 Ensaios Mecânicos dos Materiais Compósitos

## 3.4.1 Tração

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento da marca EMIC (Figura 21) com célula de carga de 5 kN com velocidade de 5 mm.min<sup>-1</sup> e temperatura ambiente, no Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA.



Figura 21 - Máquina de ensaio mecânico EMIC.

Fonte: do autor, 2015.

Foram ensaiados seis corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638-03. O formato e as dimensões dos corpos de prova utilizados estão indicados na Figura 22.

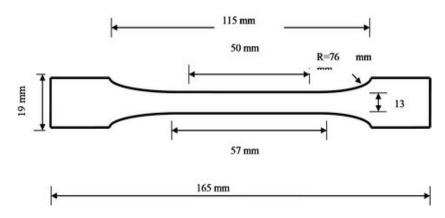


Figura 22 - Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D638-03.

Fonte: Saad et al, 2015.

#### 3.4.2 Flexão

Nos ensaios de flexão foi utilizado um equipamento da marca EMIC (Figura 23), disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA.

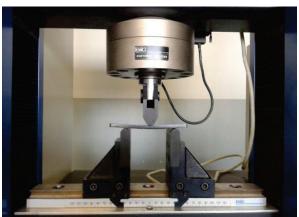




Figura 23 - Dispositivo usado para o ensaio de flexão.

Fonte: do autor, 2015.

Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões em milímetros de acordo com a norma ASTM D 790-03, com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6 mm de espessura.

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:

Resistência à flexão = 
$$\frac{3PL}{2bd^2}$$
 (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 avaliados as propriedades mecânicas de resistência à flexão e o módulo elástico.

### 3.5 Morfologia e Microestrutura dos Materiais

A morfologia e a microestrutura das fibras da casca de noz de macadâmia e dos compósitos foram analisadas por MO e MEV para avaliar o comprimento das fibras, a distribuição das fibras dentro da matriz e a fratura dos compósitos.

## 3.6 Microscopia Óptica

Após selecionada a região de interesse, as amostras foram cortadas e embutidas a frio em resina acrílica e catalisador para a realização do lixamento e polimento em uma Politriz de marca Arotec a 400 rpm, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA. Para o lixamento utilizou-se lixas d'água de nº 600, 1000, 1200 e 1500 e para o polimento, disco de pano PD 6, PD 3 e PD 1, pasta de diamante com granulometrias (6 μm, 3 μm e 1 μm) em água destilada. Em seguida fez-se polimento com pasta de alumina de 1 μm. Após o procedimento, os compósitos foram analisados em um microscópio ótico Zeiss Modelo Axiophot, disponível no Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA. O microscópio ótico permitiu visualizar a distribuição e o comprimento das fibras dentro da matriz.

### 3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

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 do UniFOA. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face.

#### 3.8 Análise Térmica Simultânea

Esta análise permitiu obter os resultados da Termogravimetria (TGA) e da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). As curvas de TGA foram determinadas nas fibras provenientes da casca de noz macadâmia, aos compósitos e ao 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 PEBD 100% cristalino.

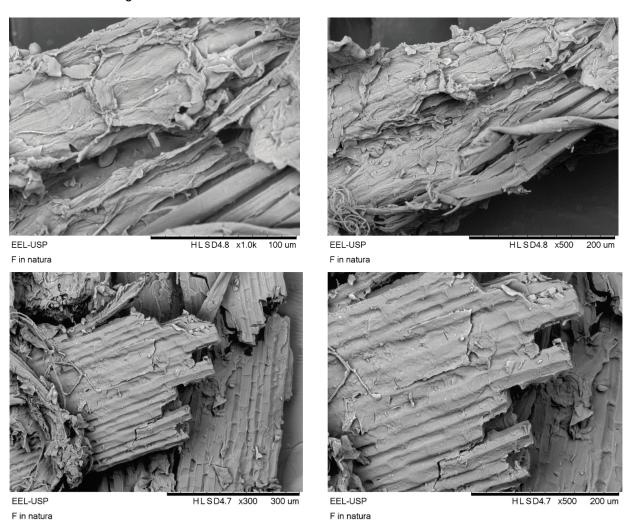
Os ensaios foram realizados em um analisador térmico simultâneo (STA-6000) da Perkin-Elmer, disponível na PUC-Rio, com uma razão de aquecimento de  $10~^{\circ}$ C.min<sup>-1</sup>, em fluxo de  $N_2$  no intervalo de temperatura de  $40~a~600~^{\circ}$ C e com vazão de 50~mL.mim<sup>-1</sup>, utilizando aproximadamente 5~mg de cada amostra.

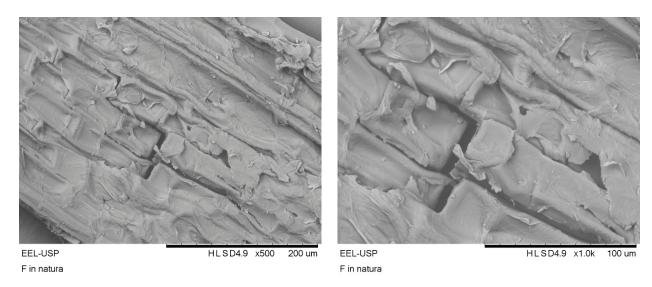
### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

# 4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura teve 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 evidenciam uma superfície homogênea devido à presença dos extrativos, assemelhando-se a uma cera, que ainda estão presentes nas fibras, além dos constituintes amorfos como a lignina e a hemicelulose (Figura 24).

Figura 24 - MEV das fibras da casca de noz macadâmia in natura.





# 4.2 Difratograma de Raios X

O difratograma de Raios X das fibras da casca de noz macadâmia *in natura* (Figura 25) apresenta comportamento típico de estrutura semicristalina, o qual evidencia dois picos bem definidos referentes às fases amorfa e cristalina dos materiais. Analisando o índice de cristalinidade obtida das fibras observou-se um valor inferior quando comparados a outras fibras, tais como, fibras do coco verde e fibras do bagaço de cana (BENINI, 2011). Esse fato ocorreu devido à presença de extrativos na superfície das fibras. A técnica de microscopia eletrônica de varredura evidencia a presença de extrativos.

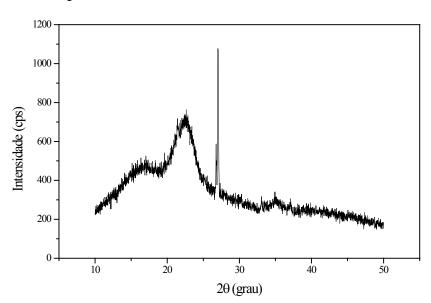


Figura 25 - DRX da fibra da casca de noz macadâmia.

O índice de cristalinidade obtido das fibras está apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Índices de cristalinidade das fibras da casca de noz macadâmia in natura

MATERIAL	I <sub>am</sub>	I <sub>(002)</sub>	Ic
FIBRA IN NATURA	495,36	744,1	33,4%

Fonte: do autor, 2015.

O índice de cristalinidade obtida das fibras apresentou valor inferior quando comparados a outras fibras, tais como, fibras do coco verde e fibras do bagaço de cana (BENINI, 2011). No entanto, apresentou o índice de cristalinidade superior quando comparados às fibras da palmeira real australiana (REIS; PEREIRA; MULINARI, 2013).

## 4.3 Obtenção dos Compósitos

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

O comprimento e o diâmetro das fibras sofreram alterações após a mistura para obtenção dos compósitos. A Tabela 6 mostra o comprimento e o diâmetro das fibras, antes e após o processo de mistura com a matriz de PEBD.

Tabela 6 - Dimensões das fibras antes a após a mistura com PEBD

Tipos de fibras	Antes da	mistura	Após a mistura	
	C (µm)	D (μm)	C (µm)	D (μm)
Fibras in natura	250 - 700	10 -25	120 – 680	7 – 19

C - comprimento; D – Diâmetro

Fonte: do autor, 2015.

Essas dimensões foram obtidas por microscopia óptica para os compósitos e microscopia eletrônica de varredura para as fibras. Analisando-se as dimensões das fibras antes e após a mistura observou-se a redução do tamanho das fibras, causado pelo tempo de mistura. As Figuras 26 a 28 evidenciam as micrografias da superfície das extremidades dos corpos de prova de tração dos compósitos.

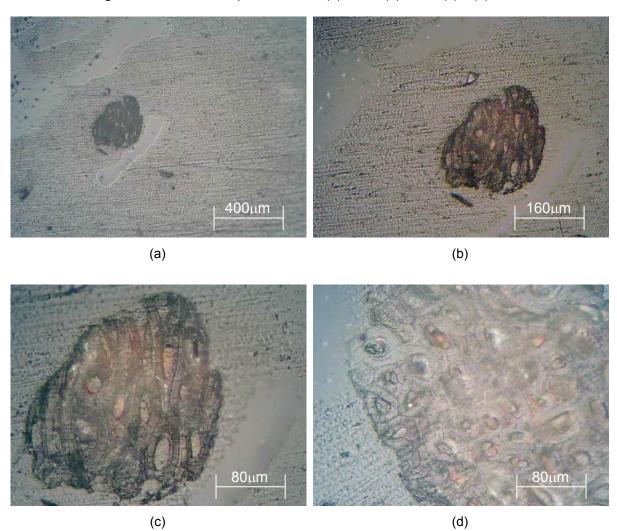


Figura 26 - MO dos compósitos CN5% (a) 100X; (b) 200X; (c) e (d) 400X

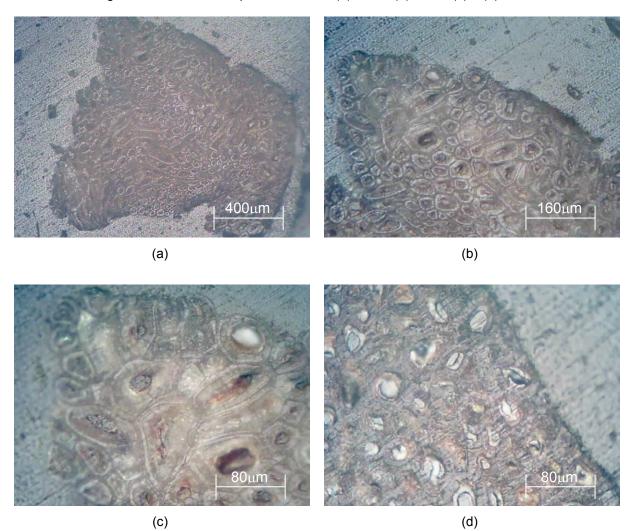


Figura 27 - MO dos compósitos CN10% (a) 100X; (b) 200X; (c) e (d) 400X

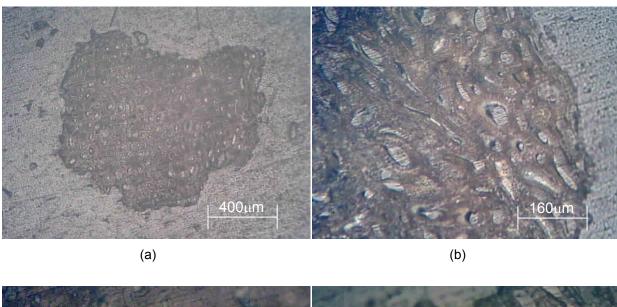
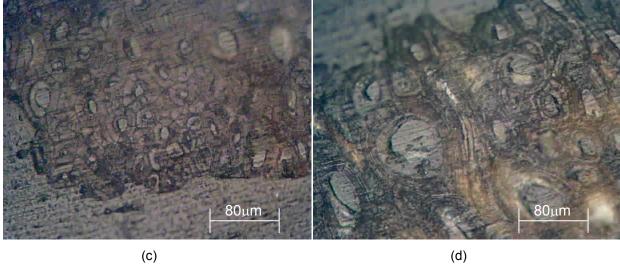


Figura 28 - MO dos compósitos CN10% (a) 100X; (b) 200X; (c) e (d) 400X



### 4.4 Ensaios de Tração

A Figura 29 demonstra o ensaio de tração dos materiais com base no valor médio apresentado pelas diferentes amostras, as quais apresentam as curvas Tensão x Deformação para o PEBD e seus compósitos.

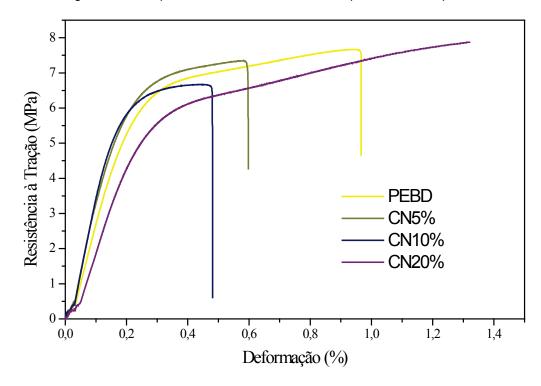


Figura 29 - Comportamento mecânico do PEBD puro e dos compósitos

Fonte: do autor, 2015.

As curvas revelam claramente o comportamento dos materiais. Inicialmente observou-se deformação elástica, seguida por escoamento além de uma região de deformação plástica.

Todos os materiais apresentaram comportamento similar. No entanto, observou-se que ao inserir fibras na matriz de PEBD houve diminuição da deformação do material até a tensão máxima e consequentemente uma redução da ductilidade dos compósitos.

A Tabela 7 evidencia os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamentos, módulos e tensões ao escoamento, obtidos dos ensaios mecânicos dos materiais.

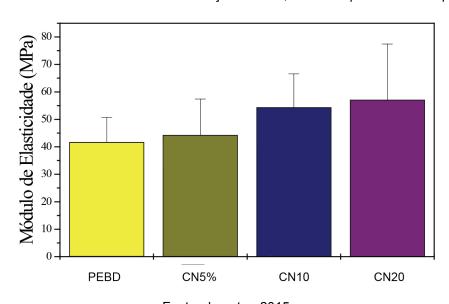
Tabela 7 - Valores do limite de resistência à tração

AMOSTRAS	Alongamento até à tensão máxima (%)	Tensão ao Escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEBD	$\textbf{1,5} \pm \textbf{0,4}$	$2,3\pm1,18$	$\textbf{7,8} \pm \textbf{0,12}$	$41{,}73\pm8{,}97$
CN5%	$1,03\pm0,07$	$2,64\pm1,33$	$7,\!69\pm0,\!16$	$44,3 \pm 13,1$
CN10%	$0,\!66\pm0,\!08$	$2,97\pm0,28$	$\textbf{7,18} \pm \textbf{0,19}$	$54,38 \pm 12,2$
CN20%	$\textbf{0,32} \pm \textbf{0,02}$	$2,\!84\pm0,\!48$	$6,52\pm0,13$	$57,14\pm20,3$

Os dados evidenciados na Tabela 8 mostram que o teor de fibras inseridos na matriz influenciou na resistência à tração dos compósitos. Os compósitos CN5% apresentaram maior resistência quando comparado aos demais. No entanto, os demais (CN10% e CN20%) apresentaram maior tensão ao escoamento e consequentemente maior rigidez evidenciando um aumento de 30,3% e 36,9% na rigidez quando comparado ao PEBD puro.

Figura 30 mostra os módulos de elasticidade obtidos nos compósitos reforçados com fibras *in natura* e no PEBD puro.

Figura 30 - Módulo de elasticidade em tração da fibra, do PEBD puro e dos compósitos.



Fonte: do autor, 2015.

O alongamento na tensão máxima dos compósitos diminui comparado ao PEBD puro, apresentando valores entre 45,6 a 368,7 %, dependo do teor de fibra. A Figura 31 mostra o alongamento na tensão máxima dos compósitos.

Figura 31 - Alongamento na tensão máxima dos compósitos e do PEBD puro

Essa diferença no alongamento ocorreu devido à quantidade de reforço inserido na matriz e à interação entre fibra/matriz, a qual contribui para o aumento da rigidez. Arrakhiz et al. (2013) também observaram o mesmo comportamento ao avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de polietileno de baixa densidade reforçados com fibras de arbustos.

A interação entre a fibra/matriz dos compósitos foi analisada por MEV após a fratura, como mostra a Figura 32.



Figura 32 - Corpos de prova de tração dos compósitos após fratura

As superfícies da fratura dos compósitos podem ser visualizadas nas Figuras 33 a 35, as quais mostram que os compósitos apresentaram fluxo da matriz, ou seja, deformação plástica do polietileno de baixa densidade.

Figura 33 - MEV dos compósitos CN5% após o ensaio de tração ampliados 100X e 500X

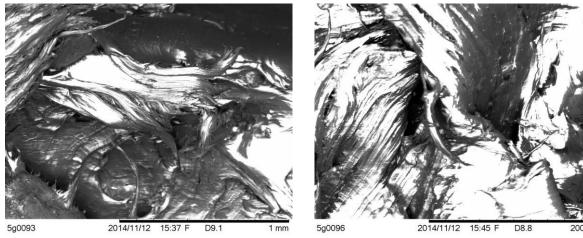


Figura 34 - MEV dos compósitos CN10% após o ensaio de tração ampliados 100X e 500X

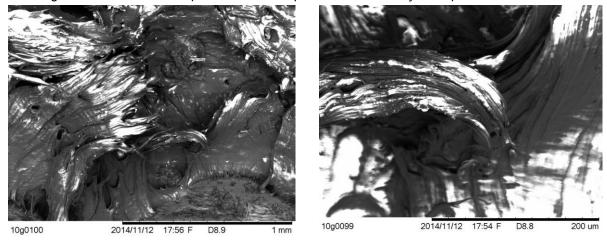
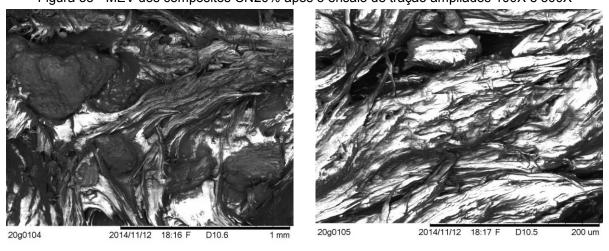


Figura 35 - MEV dos compósitos CN20% após o ensaio de tração ampliados 100X e 500X



## 4.5 ENSAIOS DE FLEXÃO

A Tabela 8 apresenta os valores do limite de resistência à flexão dos compósitos.

Tabela 8 - Valores do limite de resistência à flexão

AMOSTRAS	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEBD	$7.8 \pm 0.47$	$132,8 \pm 2,04$
CN5%	$5,85 \pm 0,52$	113,3 ± 16,14
CN10%	$7,18 \pm 1,12$	$188,1 \pm 54,72$
CN20%	$8,65 \pm 1,11$	$235,9 \pm 26,54$

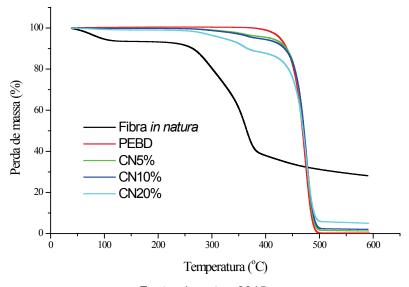
Fonte: do autor, 2015.

As propriedades mecânicas em flexão do PEBD puro apresentou um valor inferior quando comparado aos compósitos, com exceção dos compósitos reforçados com 5% de fibras (CN5%). Notou-se que ao aumentar o teor de fibras inserido na matriz houve um aumento da resistência e consequentemente na rigidez dos mesmos.

### 4.6 Termogravimetria

A Termogravimetria (TGA/DTG) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e degradação dos compósitos, das fibras da casca de noz macadâmia e do PEBD puro. A Figura 36 mostra as curvas termogravimétricas dos materiais.

Figura 36 - Curvas de TG dos materiais



As curvas de TGA das fibras indicam dois estágios de degradação, sendo que o primeiro estágio ocorreu entre 200 e 400 °C, correspondente à degradação térmica do material e o segundo ocorreu entre 400 e 600 °C, correspondente a decomposição do material. Abaixo de 100 °C a perda de massa das fibras está associado à perda de água relacionada com a umidade das fibras. Apesar das fibras serem secas antes das análises, a eliminação de água é dificultada pelo caráter hidrofílico das fibras.

Comparando-se as curvas TGA do PEBD puro e dos compósitos são observados comportamentos diferentes. O processo de degradação do PEBD puro ocorreu somente 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, como esperado.

A Tabela 9 mostra a perda de massa em diferentes temperaturas e os picos de degradação do PEBD puro, das fibras dos compósitos.

Tabela 9 - Dados obtidos das curvas termogravimétricas dos materiais

Amaatraa		Perda de Massa (%)				Temper	atura de	
Amostras 100 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	Degrada	ıção (°C)
PEBD	0,0	0,0	0,0	1,0	17,72	99,6		423,7
Fibra	5,42	6,78	19,6	62,04	66,13	68,78	251,9	381,5
CN5%	0,105	0,18	0,98	4,52	16,03	98,26	310,8	432,4
CN10%	0,14	0,22	1,23	5,6	16,62	97,3	289,2	431,1
CN20%	0,70	1,02	3,58	12,3	24,14	93,98	313,2	437,2

Fonte: do autor, 2015.

Analisando-se a Tabela 9 observou-se que o pico de degradação do PEBD puro se desloca para temperaturas ligeiramente superiores com a incorporação das fibras. A inserção de fibras na matriz nessa faixa de temperatura (450 a 500 °C) causa queda na perda de massa quando comparada ao polímero puro. Essa melhora ocorreu devido à adesão entre fibra e matriz, causando assim melhores resultados nas propriedades mecânicas. Dessa forma, os resultados obtidos permitem concluir que a temperatura segura de trabalho desses compósitos é em torno de 300 °C.

### 4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial

Os compósitos, as fibras provenientes da casca de noz macadâmia e do PEBD foram analisados por calorimetria exploratória diferencial, pois essa técnica permite determinar a cristalinidade dos mesmos.

A Figura 37 mostra o comportamento das curvas de DSC das fibras provenientes da casca de noz macadâmia.

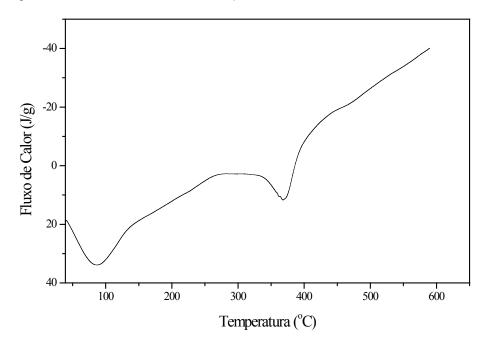


Figura 37 - Curvas de DSC das fibras provenientes da casca de noz macadâmia

Fonte: do autor, 2015.

A curva de DSC das fibras apresenta dois picos endotérmicos que correspondem às entalpias de desidratação e de decomposição, respectivamente. Segundo a literatura (FENGEL; WEGENER, 1989), a curva do fluxo de calor, em relação à temperatura das fibras de celulose proveniente da madeira, mostra picos endotérmicos em 126 e 325 °C. Comparando as duas curvas observou-se que a curva da fibra proveniente da casca de noz macadâmia apresentou os mesmos picos das fibras de celulose proveniente da madeira, porém com picos em temperaturas diferentes (85 e 369 °C). Esses dados são concordantes com as curvas termogravimétricas obtidas nesta mesma faixa de temperatura.

A Tabela 10 apresenta os resultados das entalpias de desidratação ( $\Delta H_{des}$ ) e decomposição ( $\Delta H_{dec}$ ) das fibras obtidas das curvas de DSC.

Tabela 10 - Resultados obtidos das curvas DSC das fibras

Material	T <sub>pico</sub> (°C)	ΔH <sub>des</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{dec}$ (J.g <sup>-1</sup> )
Fibra in natura	85	169,85	
Fibra in natura	369		58,9

No entanto, ao incorporar as fibras na matriz houve um aumento da cristalinidade dos compósitos quando comparados ao PEBD puro, causando uma melhor adesão entre fibra e matriz e melhores propriedades mecânicas. As curvas de DSC dos compósitos reforçados com fibras e do PEBD puro são mostradas nas Figuras 38 a 41.

-120 -100 - PEBD -80 - -80 - -40 - -40 - -20 - -20 - -40 -

Figura 38 - Curvas DSC do PEBD puro

Fonte: do autor, 2015.

300

Temperatura (°C)

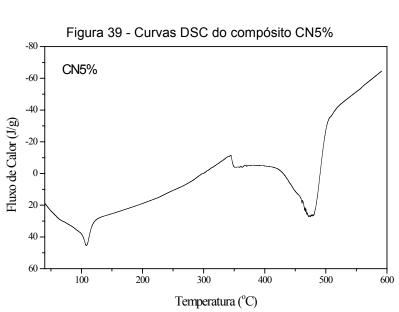
400

500

60 -

100

200



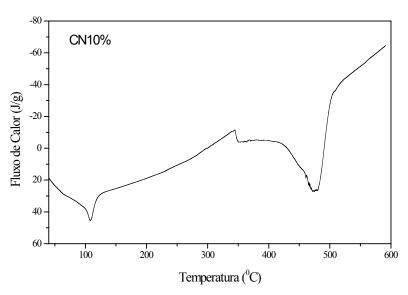
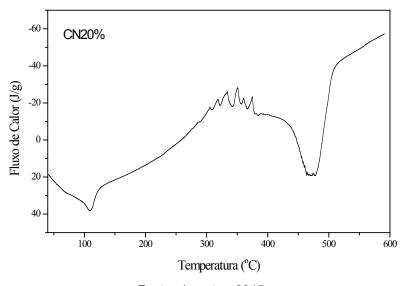


Figura 40 - Curvas DSC do compósito CN10%





Fonte: do autor, 2015.

Comparando-se as curvas de DSC dos compósitos com o PEBD puro foi observado que a temperatura de fusão praticamente manteve-se a mesma se inserir fibra na matriz.

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 PEBD foi determinada utilizando-se a Equação 3 abaixo:

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

O valor de  $\Delta H_f$  é 290 J.g<sup>-1</sup> e é dado para 100% de PEBD puro, W é a fração em massa do PEBD 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 PEBD injetado.

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

Amostras	T <sub>f</sub> ( <sup>0</sup> C)	∆H <sub>f</sub> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)
PEBD	110,4	209,1	72,1
CN5%	109,1	229,3	83,2
CN10%	108,4	228,45	87,5
CN20%	108,2	190,8	82,2

Fonte: do autor, 2015.

Analisando-se os dados da porcentagem de cristalização dos materiais, foi observado um aumento da cristalinidade dos compósitos, quando comparados ao PEBD puro.

Esses dados coincidem com os ensaios mecânicos e propriedades térmicas, onde ao inserir o reforço ocorreu uma boa interação fibra/matriz causando um aumento na rigidez e um ligeiro aumento na estabilidade térmica dos mesmos.

Dessa forma, pode-se concluir que a fibra proveniente da casca de noz macadâmia *in natura* contribuiu para melhorar a adesão entre fibra e matriz, causando uma melhora nas propriedades mecânicas e térmicas.

## 4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos foi possível avaliar o efeito da quantidade de reforço inserido da matriz de PEBD para obtenção dos compósitos e também as propriedades mecânicas e térmicas dos mesmos.

Quanto à caracterização das fibras e dos compósitos foi possível chegar às seguintes conclusões:

- As fibras provenientes da casca de noz macadâmia apresentaram característica de um material semicristalino;
- A morfologia das fibras evidenciou uma superfície homogênea;
- O uso do processamento por homogeneizador e moldagem por injeção foi interessante, pois tornou o processo rápido e reprodutível fazendo com que seja perfeitamente viável o uso deste material em escala industrial;
- Com a adição de fibras provenientes da casca da noz macadâmia na matriz de PEBD obteve-se um material com até 20% menos polímero e com propriedades mecânicas viáveis para determinadas aplicações do PEBD, em que o custo e o módulo elástico são mais importantes que a ductilidade;
- Para solicitação mecânica onde exija maior módulo de elasticidade os compósitos de PEBD reforçado com 20% m/m de fibras é o ideal;
- A estabilidade térmica e o grau de cristalinidade dos compósitos apresentaram um ligeiro aumento quando comparado ao PEBD puro.

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.

## 5 REFERÊNCIAS

ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Conceitos básicos sobre materiais plásticos**, 2014. Disponível em: <a href="http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/materiais\_plasticos\_para\_site\_vf\_2.pdf">http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/materiais\_plasticos\_para\_site\_vf\_2.pdf</a>>. Acesso em: 04 nov. 2014.

ALEXANDRE, M. E. D. O., et al. Materiais compósitos poliméricos reforçados com a fibra da folha do abacaxizeiro. **V CONNEPI:** Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, Maceió, 17 a 19 Nov. 2010. Disponivel em: <a href="http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/411/263">http://connepi.ifal.edu.br/ocs/index.php/connepi/CONNEPI2010/paper/viewFile/411/263</a>. Acesso em: 2 nov. 2014.

ALIMENTAÇÃO SAUDÁVEL. O seu Guia de Nutrição. **Uma alimentação saudável para o coração deve incluir Nozes da Macadâmia**, 2014. Disponível em: <a href="http://www.alimentacaosaudavel.org/Nozes-Colesterol.html">http://www.alimentacaosaudavel.org/Nozes-Colesterol.html</a>>. Acesso em: 15 out. 2014.

ALSAEED, T.; YOUSIF, B. F.; KU, H. The potential of using date palm fibres as reinforcement for polymeric composites. **Materials & Design**, Philadelphia, 2013. v. 43, n. 1. p. 177-184. Disponível em: <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912004487">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912004487</a>. Acesso 28 abr. 2014.

ALVES, T. S., et al. Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Organofílica. **Polímeros:** ciência e tecnologia, São Carlos, v. 24, n. 3, p. 307-313, 2014. Disponivel em: <doi: http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.030>. Acesso em: 9 nov. 2014.

ARMSTRONG, W. P. **Fruits Called Nuts**, 2009. Disponível em: <a href="http://waynesword.palomar.edu/ecoph8.htm">http://waynesword.palomar.edu/ecoph8.htm</a>. Acesso em: 27 out. 2014.

ARRAKHIZ, F. Z. et al. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. **Materials & Design**, v. 43, p. 200-205, 2013.

AUSTNUTS. Australia's Nut Directory. **Macadamia**, 2014. Disponivel em: <a href="http://www.austnuts.com.au/macadamia.html">http://www.austnuts.com.au/macadamia.html</a>>. Acesso em: 25 out. 2014.

AUSTRALIAN MACADAMIA SOCIETY. Media centre. **About the Australian macadamia industry**, 2014. Disponível em: <a href="http://www.australian-macadamias.org/industry/media-centre?lang=en&r=1&ltemid=118">http://www.australian-macadamias.org/industry/media-centre?lang=en&r=1&ltemid=118</a>>. Acesso em: 20 out. 2014.

BAIMA, Cesar. **Plástico forma ilhas de poluição nos oceanos**. Jornal O Globo, 2010. Disponível em: <a href="http://oglobo.globo.com/sociedade/ciencia/plastico-forma-ilhas-de-poluicao-nos-oceanos-2962119">http://oglobo.globo.com/sociedade/ciencia/plastico-forma-ilhas-de-poluicao-nos-oceanos-2962119</a>>. Acesso em: 30 abr. 2014.

BECKER, D. **Blendas PP/PU:** estudo do efeitodo agente compatibilizante e reciclagem de resíduso de PU. 2002. 55 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

BEIM, Kira Fukushima. Estudo comparativo das tensões cisalhantes na interface entre camadas de um compósito polimérico de fibra de carbono pelos métodos numérico e experimental. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - IPEN. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.

BENINI, K. 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. 2011. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Levantamento do Ministério do Meio Ambiente mapeia emissão de dois poluentes nocivos à saúde. 2014. Disponível em: <a href="http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/saco-e-um-saco/saiba-mais">http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/saco-e-um-saco/saiba-mais</a>. Acesso em: 11 mar. 2014.

BRASIL. ONU Brasil, **Poluição mata mais de dois milhões de pessoas por ano no mundo, diz OMS.** 2011. Disponível em: <a href="http://www.onu.org.br/poluicao-mata-mais-de-dois-milhoes-de-pessoas-por-ano-no-mundo-diz-oms/">http://www.onu.org.br/poluicao-mata-mais-de-dois-milhoes-de-pessoas-por-ano-no-mundo-diz-oms/</a>. Acesso em: 12 mar. 2014.

BRASKEM. Portal Braskem. **Posicionamento da Braskem sobre reciclagem do Plástico**, 2014. Disponível em: <a href="http://www.braskem.com.br/site.aspx/posicionamento-reciclagem-platico">http://www.braskem.com.br/site.aspx/posicionamento-reciclagem-platico</a>. Acesso em: 29 abr. 2014.

CARVALHO, A. J. F.; NOSSA, T. Escola de Engenharia de São Carlos: Universidade de São Paulo. **Ensaios Mecânicos em Materiais Poliméricos:** SMM 0194, São Carlos, 2012. Disponivel em: <a href="http://www1.eesc.usp.br/smm/images/material-didatico/smm194/ROTEIRO%20Ensaios%20Mecanicos%20CMII.pdf">http://www1.eesc.usp.br/smm/images/material-didatico/smm194/ROTEIRO%20Ensaios%20Mecanicos%20CMII.pdf</a>. Acesso em: 3 nov. 2014.

CASTRO, D. O. et al. Preparação e Caracterização de Biocompósitos Baseados em Fibra de Curauá, Biopolietileno de Alta Densidade (BPEAD) e Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBHL). **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 1, p. 65-73, jan. 2013.

CHANDRAMOHAN, D.; BHARANICHANDAR, J. Natural fiber reinforced polymer composites for automobile accessories. **American Journal of Environmental Science**, Adelaide, IX, n. 6, Janeiro 2013. 494-504. Disponível em: <a href="http://thescipub.com/abstract/10.3844/ajessp.2013.494.504">http://thescipub.com/abstract/10.3844/ajessp.2013.494.504</a>. Acesso em: 20 jun. 2014.

CHAUHAN, A.; CHAUHAN, P. Natural Fibers Reinforced Advanced Materials. Chemical Engineering & Process Technology - Natural Fibers, Los Angeles, v. S6:003, n. Especial, Novembro 2013. Disponível em: <a href="http://omicsonline.org/natural-fibers-reinforced-advanced-materials-2157-7048.S6-003.pdf">http://omicsonline.org/natural-fibers-reinforced-advanced-materials-2157-7048.S6-003.pdf</a>. Acesso em: 20 jun. 2014.

CLEXTRAL. Extrusion, Expertise e Excellence. **Extrusão dupla rosca**, 2014. Disponível em: <a href="http://www.clextral.com/pt-br/tecnologias-e-linhas/tecnologias-e-processos/3113-2/">http://www.clextral.com/pt-br/tecnologias-e-linhas/tecnologias-e-processos/3113-2/</a>. Acesso em: 5 Nov. 2014.

COSTA, D. A.; REDIGHIERI, K. I. Compósitos de Polietileno Reciclado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificad. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 18, n. 1, p. 5-11, 2008. Disponivel em: <a href="http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000100006">http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000100006</a> >. Acesso em: 9 nov. 2014.

COUTINHO, et al. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2 ed. [S.I.]: Chemkeys, 2008.

EBA 10. X Encontro Brasileiro sobre Absorção. **Sorção de Óleo Diesel em biocompósitos de PU reforçados com fibras da palmeira**, Guarujá, 27 a 30 Abril 2014. Disponível em: <a href="http://www.unifesp.br/home\_diadema/eba2014/br/resumos/R0128-1.PDF">http://www.unifesp.br/home\_diadema/eba2014/br/resumos/R0128-1.PDF</a>. Acesso em: 21 maio 2014.

ESTADÃO. **Metade do mundo não coleta lixo e universalizar serviço custaria US\$ 40 bi**. Estadão.com.br — Portal de notícias de O Estado de S. Paulo, 2013. Disponível em: <a href="http://www.estadao.com.br/noticias/vidae,metade-do-mundo-nao-coleta-lixo-e-universalizar-servico-custaria-us-40-bi,1100766,0.htm">http://www.estadao.com.br/noticias/vidae,metade-do-mundo-nao-coleta-lixo-e-universalizar-servico-custaria-us-40-bi,1100766,0.htm</a>. Acesso em: 11 mar. 2014.

FACIO, Vitor de Oliveira, RAMOS, Alfeu Saraiva. **Relatório sobre Ensaio de Impacto.** Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. UNESP. 2015. Disponível em: <a href="http://www.ebah.com.br/content/ABAAABv0wAL/ensaio-impacto">http://www.ebah.com.br/content/ABAAABv0wAL/ensaio-impacto</a>. Acesso em: 10 maio 2015.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood:** Chemistry, Ultrastructure, Reactions. New York: Walter de Gruyter, 1989. p.188

FERNANDES, E. M. et al. Novel cork—polymer composites reinforced with short natural coconut fibres: Effect of fibre loading and coupling agent addition. **Composites Science and Technology**, Philadelphia, v. 78, n. 1, p. 56-62, abril 2013.

FINKLER, M. et al. Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis. Parte I: caracterização mecânica. **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 3, p. 171-175, jul/set. 2005.

FROLLINI, E. et al. Sisal chemically modified with lignins: Correlation between fibers and phenolic composites properties. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdã, June 2008.

GONÇALVES, A. P. B. et al. Análise Térmica e Morfológica de Compósitos a Base de Blendas de PET/PEAD Reforçados com Fibra de Bananeira Roxa. **XIV SLAP / XII CIP**, Porto de Galinhas, p. 1-4, out. 2014.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Núcleo de Educação Ambiental. **Tempo de decomposição de alguns materiais na natureza.** 2014. Disponível em: <a href="http://www.ibama.gov.br/setores-ibama-df/reciclagem">http://www.ibama.gov.br/setores-ibama-df/reciclagem</a>>. Acesso em: 14 mar. 2014.

IPEA. **Pesquisa sobre Pagamento por Serviços Ambientais Urbanos para Gestão de Resíduos Sólidos**. Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Brasília, p. 66, 2010.

ISHIZAKI, M. H. et al. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006.

ITO, E. N. et al. Nanocompósitos de Polietileno/Argila Bentonita Nacional: Influência da Argila e do Agente Compatibilizante PE-g-MA nas Propriedades Mecânicas e de Inflamabilidade. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 170-177, 2008. Disponivel em: <a href="http://revistapolimeros.org.br/doi/10.1590/S0104-14282008000200015">http://revistapolimeros.org.br/doi/10.1590/S0104-14282008000200015</a>. Acesso em: 09 nov. 2014.

LAUTERT, J.; FREIRE, E. Influência do agente compatibilizante nas propriedades de compósitos hdpe/fibras têxteis. **XIII Encontro de Jovens Pesquisadores**, Caxias do Sul, p. 46, Ago/Set. 2005. Disponivel em: <a href="http://www.ucs.br/ucs/tplJovensPesquisadores2005/pesquisa/jovenspesquisadores2005/trabalhos\_pdf/exatas/juliana\_lautert.pdf">http://www.ucs.br/ucs/tplJovensPesquisadores2005/pesquisa/jovenspesquisadores2005/trabalhos\_pdf/exatas/juliana\_lautert.pdf</a>. Acesso em: 9 nov. 2014.

LIMA, P. S. et al. Processabilidade de compósitos pead/quitosana. Efeito do polietileno enxertado com anidrido maleico. **XIVSLAP/XII CIP 2014**, Porto de Galinhas, p. 12-16, out. 2014.

MANTOVA. Tubos Flexíveis. **Polietileno de Baixa Densidade**, 2014. Disponível em: <a href="http://www.mantova.ind.br/downloads/produtos/49-pt-br.pdf">http://www.mantova.ind.br/downloads/produtos/49-pt-br.pdf</a>>. Acesso em: 03 nov. 2014.

MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Fibras Vegetais Naturais da Biodiversidade: Uma Contribuição para a Sustentabilidade Amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 18, n. 2, p. 92-99, abr. 2008.

MULINARI, D. R., et al. Avaliação do uso de agente compatibilizante no comportamento mecânico dos compósitos PEBD reforçados com fibras de coco verde. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, n. 14, p. 11-17, dez. 2010.

MULINARI, D. R.; HABIBE, A. F.; SOUSA, T. A. D. Caracterização das fibras da palmeira e do resíduo de fundição para produção de briquetes. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, set. 2012. Disponível em: <a href="http://www.unifoa.edu.br/cadernos/especiais/memat/cadernos\_especial\_memat-02.pdf">http://www.unifoa.edu.br/cadernos/especiais/memat/cadernos\_especial\_memat-02.pdf</a>>. Acesso em: 26 mar. 2014.

MULINARI, D. R.; OLIVEIRA, H. N. D. Avaliação do uso de agente compatibilizante em compósitos poliméricos. **Cadernos UniFOA:** Especial Mestrado em Materiais, Volta Redonda, v. 1, p. 29-35, jun. 2014. Disponivel em: <a href="http://web.unifoa.edu.br/cadernos/ojs/index.php/cadernos/article/view/236">http://web.unifoa.edu.br/cadernos/ojs/index.php/cadernos/article/view/236</a>. Acesso em: 9 nov. 2014.

MUSTAFA AL BAKRI, A. M. et al. Mechanical Properties of Polymer Composites with Sugarcane Bagasse Filler. **Advanced Materials Research - Materials, Mechatronics and Automation II**, Switzerland, v. 740, p. 739-744, ago. 2013. Disponível em: <a href="http://www.scientific.net/AMR.740.739">http://www.scientific.net/AMR.740.739</a>. Acesso em: 09 mar. 2014.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósticos Estruturais:** Ciência e Tecnologia. 1 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

OIT. Organização Internacional do Trabalho. **Um novo relatório diz que a emergente economia verde poderia criar dezenas de milhões de novos "empregos verdes**".2008. Disponível em: <a href="http://www.oit.org.br/content/um-novo-relat%C3%B3rio-diz-que-emergente-economia-verde-poderia-criar-dezenas-de-milh%C3%B5es-de-novos">http://www.oit.org.br/content/um-novo-relat%C3%B3rio-diz-que-emergente-economia-verde-poderia-criar-dezenas-de-milh%C3%B5es-de-novos</a>>. Acesso em: 14 mar. 2014.

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene:** Structures, Properties and Applications. New York: CRC Press, 2000.

POLETTO, M., et al. Efeito da adição de ácidos carboxílicos como compatibilizantes nas propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos de ppr reforçado com pó de madeira. **12° Congresso Brasileiro de Polímeros**, Florianópolis, 22 a 26 set. 2013.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; HEMACHANDRA REDDY, K. Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites. **Composites Part B:** Engineering, v. 48, p. 1-9, 2013.

REIS, L. S.; PEREIRA, A. C. C.; MULINARI, D. R. Influencia do agente compatibilizante nos compósitos PP reforçados com fibras da palmeira. In: 12° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis. Influência do agente compatibilizante nos compósitos PP reforçados com fibras da palmeira, 2013.

RODRIGUES, N. D. P., et al. Influência do compatibilizante na miscibilidade da blenda polietileno de alta densidade / poli(tereftalato de etileno) pós-consumo. **XIV SLAP/XII CIP 2014**, Porto de Galinhas, 12 a 16 out. 2014.

ROMÃO, R. Tetra Pak anuncia utilização de PEBD em todas as embalagens do Brasil. **Consumidor Moderno Consciente**, 2014. Disponível em: <a href="http://consumidorconsciente.eco.br/index.php/2012-11-22-13-05-46/item/1261-tetra-pak%C2%AE-anuncia-utiliza%C3%A7%C3%A3o-de-pebd-em-todas-as-embalagens-produzidas-no-brasil.html>. Acesso em: 05 nov. 2014.

SAAD, N. A. et al. The effect of several service and weathering parameters on tensile properties of PVC pipe materials. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, n. 11, p. 784-792, 2012.

SANCHES, Bruno. YouTube. Videoaula de Mecânica(Diagrama de Tensão - Deformação). Disponível em: <a href="https://www.youtube.com/watch?v=Hh4Dee98X2g">https://www.youtube.com/watch?v=Hh4Dee98X2g</a>. Acesso em: 05 fev. 2015.

SANCHEZ, E. M. S. et al. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, n. 3, p. 194-200, jul/set. 2010.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, oct. 1959.

SILVA, P. A. D. et al. Efeito do SBS epoxidado como um agente compatibilizante para obtenção de nanocompósitos de SBS/argila cloisite 10A. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 24, n. 1, p. 129-136. jan/fev. 2014. Disponivel em: <a href="http://hdl.handle.net/10183/97152">http://hdl.handle.net/10183/97152</a>. Acesso em: 9 Nov. 2014.

SIVARAJ, P.; RAJESHKUMAR, G. Prediction of Mechanical Properties of Hybrid Fiber Reinforced Polymer Composites. **International Journal of Engineering Research**, Bhopal, 2014, v. 3, n. 1, p. 21-25, jan. 2014. Disponível em: <a href="http://www.ijer.in/ijer/publication/v3s1/IJER\_2014\_106.pdf">http://www.ijer.in/ijer/publication/v3s1/IJER\_2014\_106.pdf</a>>. Acesso em: 18 mar. 2014.

SYNTEX. **PE - Polietileno**, 2014. Disponível em: <a href="http://syntex.com.br/?page">http://syntex.com.br/?page</a> id=933>. Acesso em: 05 nov. 2014.

TETRA PAK. Notícias e Releases. **Tetra Pak® anuncia utilização do polietileno verde em todas as embalagens produzidas no Brasil**, 2014. Disponível em: <a href="http://www.tetrapak.com/br/sobre-a-tetra-pak/imprensa/noticias-e-releases/anuncio-tetra-pak-ampliacao-polietileno-verde">http://www.tetrapak.com/br/sobre-a-tetra-pak/imprensa/noticias-e-releases/anuncio-tetra-pak-ampliacao-polietileno-verde</a>>. Acesso em: 06 nov. 2014.

TORRES, A. A. U. Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo. 2007. 180 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais e Metalurgia) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

TRIBECA, 2014. **Empresa que produz e beneficia noz macadâmia.** Disponível em: <a href="http://www.tribeca.agr.br">http://www.tribeca.agr.br</a>>. Acesso em: 28 mar. 2015.

UOL. Economia Agronegócio. Colheita de macadâmia mais que dobra em seis anos, mas ainda falta produto, 2014. Disponível em; <a href="http://economia.uol.com.br/agronegocio/noticias/redacao/2014/01/17/colheita-de-macadamia-mais-que-dobrou-em-seis-anos-mas-ainda-falta-produto.htm">http://economia.uol.com.br/agronegocio/noticias/redacao/2014/01/17/colheita-de-macadamia-mais-que-dobrou-em-seis-anos-mas-ainda-falta-produto.htm</a>. Acesso em: 29 out. 2014.

UOL. O melhor conteúdo. **ONU quer que Fifa compense emissão de gases poluentes da Copa do Mundo**, 2012. Disponível em: <a href="http://copadomundo.uol.com.br/noticias/redacao/2012/10/09/onu-quer-que-fifa-compense-emissao-de-gases-poluentes-da-copa-do-mundo.htm?cmpid=ctw-copa-do-mundo-2014-news">http://copadomundo.uol.com.br/noticias/redacao/2012/10/09/onu-quer-que-fifa-compense-emissao-de-gases-poluentes-da-copa-do-mundo.htm?cmpid=ctw-copa-do-mundo-2014-news</a>. Acesso em: 12 mar. 2014.

WECHSLER, A. et al. 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, sept. 2013.

WIKIMEDIA. **Macadamia integrifolia.** Disponível em: <a href="https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/31/Starr\_081111-0455">https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/31/Starr\_081111-0455</a> Macadamia integrifolia.jpg>. Acesso em: 05 fev. 2015.

WILDMACADAMIAS. **The four Macadamias.** Disponível em: <a href="http://www.wildmacadamias.org.au/the-four-macadamias">http://www.wildmacadamias.org.au/the-four-macadamias</a>. Acesso em: 06 fev. 2015.

ZANATTA, R. Aviação.org: cultura aeronáutica. **Materiais compósitos na aviação**, 2012. Disponível em: <a href="http://www.aviacao.org/article/materiais-compositos/7/">http://www.aviacao.org/article/materiais-compositos/7/>. Acesso em: 29 out. 2014.