**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

CAMILA CEZAR GRILLO

**Reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade
provenientes de uma cooperativa de catadores na forma de
madeira plástica**

Lorena – SP – Brasil

2016

CAMILA CEZAR GRILLO

**Reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade provenientes de
uma cooperativa de catadores na forma de madeira plástica**

**Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em
Ciências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de
Materiais na área de Materiais
Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.**

**Orientador: Prof. Dr. Clodoaldo
Saron**

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP – Brasil

2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cezar Grillo, Camila

Reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade provenientes de uma cooperativa de catadores na forma de madeira plástica. / Camila Cezar Grillo; orientador Clodoaldo Saron - ed. reimp., corr. - Lorena, 2016.
89 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2016
Orientador: Clodoaldo Saron

1. Reciclagem. 2. Madeira plástica. 3. Fibras naturais. 4. Polietileno. 5. Coco verde. I. Título. II. Saron, Clodoaldo, orient.

À Deus, à Nossa Senhora das Graças, ao meu pai Jorge, a minha mãe Eliana, a meu irmão Leandro, aos meus amigos, às minhas comunidades e a todos que me ajudaram.

“Quem procura a verdade procura a Deus, ainda que não saiba.” Edith Stein

AGRADECIMENTOS

À Deus que por primeiro já sonhava com todo esse trabalho, me conduziu por cada situação, me guiou quando precisava, foi minha companhia em tantos momentos, me deu forças para concluir cada etapa, fortaleceu minha saúde e mostrou pessoas incríveis das quais foram fundamentais para meu aprendizado e crescimento.

À Nossa Senhora das Graças que abriu todos os caminhos, ser a Senhora deste trabalho, por derramar as graças sobre a minha vida e aos que terão acesso a esse trabalho.

Ao meu anjo da guarda que me protegeu do perigo, esteve sempre comigo a todo tempo, sua companhia nos dias difíceis e ajuda imediata em todas as situações.

Ao Prof. Dr. Clodoado Saron, orientador desta pesquisa, que demonstrou paciência, compreensão, inteligência, sabedoria, atenção para o desenvolvimento do trabalho e permitiu um crescimento científico e intelectual.

À minha família: meu pai Jorge, minha mãe Eliana, meu irmão Leandro, minhas avós Luzia e Nadir, aos meus tios e tias e primos e primas.

De maneira especial ao Sr Ailton que ajudou em todas as etapas práticas com sua disponibilidade, criatividade e motivação para esse projeto.

À Escola de Engenharia de Lorena (EEL), pela oportunidade da realização do projeto de mestrado.

À CAPES pelo auxílio financeiro do projeto.

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Carvalho Pereira, Prof. Dr. Maria Auxiliadora Motta Barreto e Karen que foram motivadores, orientadores e auxiliares no meu desenvolvimento nos estágios voluntários a docência.

Aos meus colegas e colaboradores: Denise, Diego, Meriene, Maria Luiza, Marcus Vinícius, Pérsio, Eleazar, Alexandre, Júlio, Rejane, Rayane, Taisa, Renato, Chico, Serginho, Tiãozinho, Tavânia, Regina, Júlio, funcionários da pós e os da oficina.

Às comunidades da Capela Nossa Senhora da Paz, Nossa Senhora das Graças e Capela Nossa Senhora Aparecida; ao Ministério Universidades Renovadas, ao Ministério Jovem, à Renovação Carismática, à Diocese de Lorena e a todos os amigos da fé.

Ao GOU Filhos do Céu, GOU Toque da Alvorada, GOU VenSer, GOU Luz das Nações, MUR Aparilena e a minha República Cacaca (Carolzinha e Carolzona) pela amizade, ajuda, orações, incentivos, companheirismo e incentivo.

Ao SENAI Mario Amato pelo conhecimento técnico adquirido e palestras para conhecimento profissional.

À empresa MS Plástico que ajudou na disponibilidade do equipamento e funcionários para aglutinação do material.

À COOCAL que forneceu o material, ensina como sonhar com esse projeto para ajudar um pouco e termos um mundo melhor.

À MULTICEL que ajudou prontamente com disponibilidade dos especialistas, dos laboratórios, análises e sugestões para aprimoramento do projeto.

RESUMO

GRILLO, C. C. **Reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade provenientes de uma cooperativa de catadores na forma de madeira plástica**. 2016. 89p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

No mundo atual é possível observar uma produção crescente de resíduos sem uma destinação adequada, tendo como destino principal o descarte em aterros sanitários. Esse agravante é maior quando se refere aos polímeros, que são baratos, disponíveis em grande quantidade e com pouco valor agregado após o uso. O estudo proposto em parceria com a cooperativa de catadores de materiais recicláveis da cidade de Lorena teve como foco principal a reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade no sentido de obter um produto com valor comercial, a madeira plástica, visando contribuir no desenvolvimento técnico da reciclagem destes rejeitos, bem como nos aspectos sociais e ambientais relacionados. Foram produzidos compósitos de polietileno de baixa densidade com fibra natural de coco verde com o agente de reforço com porcentagem de 5 a 30% m/m. Para melhorar a adesão interfacial entre a fibra e polímero foi utilizado o compatibilizante polietileno graftizado com anidrido maléico a 2,5%. Os resultados mostraram que é possível obter êxito na reciclagem dos rejeitos de filmes de PEBD na forma de madeira plástica, sendo que o compósito de rejeito branco com 15% em massa de fibra de coco e o compósito de rejeito transparente com 30% de fibra de coco foram os materiais que apresentaram o melhor desempenho de propriedades mecânicas em termos de resistência ao impacto e à tração, obtendo valores superiores aos de madeiras comerciais. Portanto, a produção de madeira plástica a partir dos rejeitos de polietileno é uma maneira de aumentar a fonte de renda dos cooperados e promover ganhos ambientais com a redução do descarte de rejeitos plásticos poluentes no meio ambiente.

Palavras-chave: Reciclagem, Madeira Plástica, Fibras Naturais, Polietileno e Coco Verde.

ABSTRACT

GRILLO C. C. **Recycling of low-density polyethylene waste from pickers' cooperatives in the form of wood-plastic composite**. 2016. 89p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

In today's world has being observed an increasing production of waste without adequate location, whose main destination is in landfills. This is a more serious aggravating when it refers on the polymers, that are inexpensive, available in large quantities and with little value after use. The present work, in partnership with pickers cooperatives of recyclable materials from the Lorena city, had mainly focused on recycling of low-density polyethylene waste in order to obtain a product with commercial value: a wood-plastic composite, to contribute to technical development recycling of waste as well as the social and environmental aspects. The composites were produced from low-density polyethylene with natural coconut fiber as a reinforcing agent at 5 to 30 wt%. For interfacial adhesion between the fiber and polymer was used a compatibilizer agent maleic anhydride grafted polyethylene (PE-*g*-MA) at 2.5 wt%. The results showed that it is possible to succeed in recycling LDPE film waste in the form of wood-plastic. The LDPE/coconut fiber composites from white polymeric waste containing 15wt% of fiber and LDPE/coconut fiber composites from transparent polymeric waste containing 30wt% were the materials with the highest mechanical performance related to impact resistance and tensile strength, reaching values higher than commercial woods. Therefore, the production of plastic wood from polyethylene waste is an alternative for improve the source of income of the cooperative and promote environmental gains by reducing the disposal of the polluting plastic waste in the environment.

Keywords: Recycling; Wood-Plastic; Natural Fibers; Polyethylene and Coconut.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades mecânicas para o PEBD.....	24
Tabela 2 - Resistência à tração do compósito de PEBD com fibra de coco in natura.....	32
Tabela 3 - Resistência mecânica para PEBD com e sem fibra de celulose a 10%.	33
Tabela 4 – Descrição dos compósitos de rejeito de polietileno de baixa densidade da cor branca (RB) e transparente (RT), respectivamente, reforçados com diferentes proporções de fibras de coco.	44
Tabela 5 – Bandas características do polietileno no espectro de FTIR.	49
Tabela 6 – Bandas características da fibra de coco no espectro de FTIR.	50
Tabela 7 – Perda de massa e temperaturas de degradação para os compósitos de PEBD de cor branca.	54
Tabela 8 – Perda de massa e temperaturas de degradação para os compósitos de PEBD transparente.	56
Tabela 9 – Propriedades mecânicas de madeiras naturais utilizadas na construção civil.....	65
Tabela 10 – Propriedades mecânicas das madeiras plásticas desenvolvidas no trabalho.	66
Tabela 11 – Relaxações características do PEBD.....	75
Tabela 12 – Resultados de DTMA dos materiais.	76
Tabela 13 – Resultados da análise de cor da madeira plástica.	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição dos municípios com coleta seletiva no Brasil.....	23
Figura 2 – Representação da ramificação do PEBD.	24
Figura 3 – Aplicações dos diversos polímeros no mercado.....	25
Figura 4 – Etapas da reciclagem secundária de polímeros.	28
Figura 5 – Reação entre o compatibilizante PE-g-MA e a fibra vegetal.....	31
Figura 6 – Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.	37
Figura 7 – Corte manual do rejeito de PEBD Branco.	38
Figura 8 – Corte manual do rejeito de PEBD transparente.....	39
Figura 9 – Etapa de lavagem dos rejeitos de PEBD (a) Equipamento; (b) Rejeito sujo com tempo de lavagem de 5 min; (c) Rejeito limpo com tempo de lavagem de 3 min. e (d) recipiente de enxague com água e rejeito limpo.....	40
Figura 10 – Ilustração das partes do coco.	41
Figura 11 – Secagem do coco verde: (a) casca do coco verde cortada em quatro partes; (b) casca do coco verde no quinto dia de sol antes da moagem; (c) casca do coco verde depois do moinho e (d) casca do coco verde no sétimo dia ao sol.	42
Figura 12 – Esquema das etapas de peneiração.	43
Figura 13 – Imagens das fibras de coco após processamento: (a) fibra (b); pó e (c) agregado.....	43
Figura 14 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto.....	46
Figura 15 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração.	47
Figura 16 – Espectro de FTIR da fibra de coco.	51
Figura 17 – Espectros de FTIR dos compósitos de rejeito de PEBD branco com fibras de coco.	51
Figura 18 – Espectros de FTIR dos compósitos de rejeito de PEBD transparente com fibras de coco.....	52
Figura 19 – Curvas de TGA da fibra de coco verde e dos rejeitos de PEBD sem reforço.....	53
Figura 20 – Curva TGA rejeito de cor branca com fibra de coco verde.	54
Figura 21 – Curva TGA do rejeito transparente com fibra de coco verde.....	55

Figura 22 – Resistência ao impacto Izod dos compósitos com o rejeito RBPEBD.	57
Figura 23 – Resistência ao impacto Izod dos compósitos com o rejeito RTPEBD.	57
Figura 24 – Corpo de prova após o ensaio de impacto: (a) RBPEBD, RB5 a RB30; (b)RTPEBD, RT5 a RT30.	59
Figura 25 – Resistência ao impacto do compósito RB15: 1) contendo PE- <i>g</i> -AM ; 2) sem compatibilizantes.	60
Figura 26 – Resistência à tração dos compósitos de rejeito de PEBD: a) branco; b) transparente.	61
Figura 27 – Alongamento na ruptura dos compósitos de rejeito de PEBD: a) branco; b) transparente.	62
Figura 28 – Módulo de Young dos compósitos de rejeito de PEBD: a) branco; b) transparente.	63
Figura 29 – Imagens de MEV da fibra de coco com ampliações de: a) 200 X; b) 500 X.	68
Figura 30 – Imagens de MEV dos compósitos: a) RB 5; b) RB10; c) RB15; d) RB20 ; e) RB30; f) RB30 com ampliação de 1000 vezes.	69
Figura 31 – Imagens de MEV dos compósitos: a) RT 5; b) RT10; c) RT15; d) RT20; e) RT30 ; f) RBT30 .	71
Figura 32– Imagens de MEV dos compósitos: a)RB 15 sem compatibilizante - 100 X ; b)RB 15 sem compatibilizante - 1000 X ; c)RB 15 compatibilizado - 100 X ; d) RB 15 compatibilizado - 1000 X.	73
Figura 33 – Curvas DTMA para compósitos de PEBD branco: a) Fator de perda Tan δ ; b) Módulo de armazenamento E'; c) Módulo de perda E".	74
Figura 34 – Curvas DTMA para compósitos de PEBD transparente: a) Fator de perda Tan δ ; b) Módulo de armazenamento E'; c) Módulo de perda E".	75
Figura 35 – Madeira plástica: a) compósito RB15) sem colorantes; b) compósito RB15 com 1% de pigmento.	78

ABREVIações E SÍMBOLOS

CEMPRE	Compromisso Empresarial para Reciclagem.
DTMA	Análise Termo-Dinâmico-Mecânico.
°C	Grau Celsius.
E'	Módulo de armazenamento.
E''	Módulo de perda.
EPS	Poliestireno expandido.
EVA	Etileno Vinil Acetato.
Tan δ	Fator de perda, Tangente de Delta.
FTIR	Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier.
kJ/m²	Quilo joule por metro quadrado.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
PEAD	Polietileno de alta densidade.
PEBD	Polietileno de baixa densidade.
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear.
PE-g-AM	Polietileno Grafitizado com Anidrido Maleico.
PET	Polietileno de tereftalato.
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos.
PP	Polipropileno.
PVC	Policloreto de Vinila
T_g	Temperatura de Transição Vítrea.
TGA	Análise termogravimétrica.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1 Resíduo Sólido	19
2.1.1 Definição	19
2.1.2 Política Nacional de Resíduos Sólidos.....	19
2.1.3 Destinação	21
2.2 Polímeros	23
2.2.1 Polietileno de baixa densidade.....	23
2.2.2 Reciclagem de Polímeros	25
2.3 Compósitos	28
2.3.1 Propriedades mecânicas da madeira plástica.....	32
3 OBJETIVOS	34
4 JUSTIFICATIVAS.....	35
5 METODOLOGIA	36
5.1 Materiais.....	36
5.2 Métodos	36
5.2.1 Corte do rejeito de PEBD	38
5.2.2 Lavagem dos rejeitos de PEBD	39
5.2.3 Aglutinação dos rejeitos de PEBD	40
5.2.4 Preparação da fibra de coco	41
5.3 Preparação dos compósitos - Rejeito PEBD com fibra de coco.....	44
5.4 Processamento termomecânico.....	44
5.5 Caracterização dos materiais.....	45
5.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	45
5.5.2 Análises termogravimétricas (TGA)	45
5.5.3 Resistência ao impacto	46

5.5.4 Tração.....	46
5.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
5.5.6 Análises termo-dinâmico-mecânico (DTMA).....	48
5.5.7 Colorimetria	48
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
6.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	49
6.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	53
6.3 Resistência ao impacto	56
6.3.1 Efeito do uso de compatibilizante na resistência ao impacto	60
6.4 Ensaio de tração	61
6.5 Respostas Mecânicas dos compósitos de madeira plástica em relação à madeira comercial	64
6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
6.6.1 Efeito do uso de compatibilizante na morfologia dos materiais	72
6.7 Análise termo-dinâmico-mecânica (DTMA)	73
6.8 Colorimetria	77
7 CONCLUSÕES.....	80
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Os rejeitos de materiais poliméricos pós-consumo têm sido motivo de grande preocupação ambiental e também para o gerenciamento de resíduos nas cidades. Os polímeros são produzidos em grande escala, apresentam custo baixo e fácil acesso para a população. Estes estão presentes nas nossas vidas, são usados em diversos produtos como eletrodomésticos, embalagens, construção civil, medicina, eletrônica, automóveis, etc (1). Após o uso, estes produtos são descartados, vindo a integrar uma parcela do que se conhece como lixo.

Calcula-se que o material plástico descartado de forma irregular e acumulado nos rios e oceanos corresponda a cerca de 15 sacolas plásticas para cada metro quadrado de praia no mundo. Esse estudo foi baseado em 192 países banhados por mares e oceanos e mostra ainda que cerca de 11% (275 milhões de toneladas por metro) dos resíduos gerados pela população desses países são de plástico, revelando uma problemática sobre a má administração dos resíduos poliméricos e apontando como solução a necessidade de redução em 75% na massa de plástico a longo prazo. Logo, uma solução será a gestão de resíduos. Essa estratégia exigirá infraestrutura na gestão de resíduos e investimento substancial, principalmente em países de renda baixa e média (2).

No Brasil, o lixo também não é reutilizado em sua totalidade e, quando não depositado de forma irregular no meio ambiente, é descartado nos aterros sanitários, sendo um problema social, ambiental e econômico. Apenas 3% de todo o lixo brasileiro vai para a reciclagem, sendo que os brasileiros jogam por volta de 76 milhões de toneladas de lixo e 30% do lixo poderia ser reaproveitado, entre os lixos orgânicos e recicláveis. Estudo feito pela CEMPRE (Compromisso Empresarial para Reciclagem) em 2014 mostra um aumento no número de municípios que implantaram a coleta seletiva de 443 em 2010 para 927 em 2014, o que não representa ainda 20% das cidades (3).

A reciclagem é a forma mais apropriada em termos ambientais de gerenciamento dos rejeitos poliméricos que teriam como destino um aterro

sanitário. Esta reutilização permite que o material seja transformado e tenha outra finalidade no mercado. Portanto, aumenta a sua vida útil, reduz o uso de energia para a sua produção e de matéria-prima. O Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea) mostra no estudo requisitado pelo Ministério do Meio Ambiente que resíduos poliméricos têm um elevado valor econômico e que o Brasil perde cerca de R\$ 8 bilhões por ano por não reciclar todos estes resíduos (4).

Diversos fatores estão relacionados com o sucesso da reciclagem de polímeros e de outros resíduos sólidos que envolvem conscientização social, legislação e políticas específicas, ação governamental, logística e custos de processo, conscientização de empresas produtoras destes produtos e desenvolvimento técnico dos processos de reciclagem.

Embora possa parecer um procedimento trivial, a reciclagem de polímeros depende ainda de muito aprimoramento técnico para se tornar viável para determinados tipos de rejeitos. Para as próprias cooperativas que fazem a coleta seletiva dos rejeitos existem dificuldades para a reciclagem dos polímeros de baixa densidade por serem leves e não apresentarem valor de mercado que compense o seu reprocessamento. Portanto, é um problema para a reciclagem e estes materiais acabam por ter como destino o descarte nos aterros sanitários. O Ministério de Meio Ambiente realizou um estudo em 2010 que quantificou cerca de 12 bilhões de sacolas plásticas descartadas sem manejo adequado e que resultam em visíveis danos ao ambiente urbano e à natureza (4).

Encontrar alternativas para tornar atraente a reciclagem de rejeitos poliméricos que ainda não apresentam viabilidade técnica ou financeira é uma responsabilidade das entidades de pesquisa que devem desenvolver formas de agregar valor econômico aos rejeitos. Neste sentido, a presente pesquisa se baseia no estudo da reciclagem de rejeitos pós-consumo de filmes e sacolinhas de polietileno de baixa densidade com o propósito de produzir madeira plástica e oferecer uma nova fonte de renda aos integrantes da cooperativa de catadores de material reciclável de Lorena. Sendo assim, produzir uma madeira plástica a partir de materiais contaminados como alternativa viável para um novo destino e uma nova aplicação.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Resíduo Sólido

2.1.1 Definição

Segundo a Norma Brasileira NBR 10004 de 1987 que se refere à classificação dos resíduos sólidos, estes são definidos como:

“aqueles resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face a melhor tecnologia disponível”.

2.1.2 Política Nacional de Resíduos Sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) estabelece princípios, objetivos, diretrizes, metas e ações, e importantes instrumentos para o avanço nacional. O plano contempla os diversos tipos de resíduos gerados, alternativas de gestão e gerenciamento possíveis, bem como metas para diferentes cenários, programas, projetos e ações correspondentes. Uma etapa importante está no ciclo dos resíduos sólidos que tem seu início com a coleta (tradicional e seletiva), posterior tratamento e disposição final (5).

O PNRS modificou o cenário do país em número de municípios com coleta seletiva de 443 em 2010 para 927 em 2014, mas ainda há muito a ser feito, visto que estes valores representam somente 17% dos municípios. O crescimento ocorreu em todas as regiões, mas de maneira significativa no Centro-Oeste que

passou de 18 para 62 municípios operando com sistemas próprios de coleta seletiva (6).

A lei vinculada ao PNRS define uma nova visão ao lixo urbano. A responsabilidade deve ser compartilhada entre governo, empresas e população e estabelece o retorno dos produtos às indústrias após o consumo e obriga o poder público a realizar planos para o gerenciamento do lixo. De acordo com a Constituição Federal, o poder público municipal tem a responsabilidade da limpeza urbana, coleta e destinação final do lixo. Com esta nova lei, as prefeituras têm princípios e diretrizes dentro de responsabilidades que tem o potencial de mudar o panorama do lixo no Brasil (7).

A lei PNRS permite vantagens e desvantagens para a sua atuação nos municípios. Para as cooperativas de catadores, a vantagem é a participação destas na gestão de resíduos. Essa participação permite ao Brasil ter igualdade com principais países desenvolvidos no que interessa ao marco legal e inova com a inclusão de catadoras e catadores de materiais recicláveis e reutilizáveis, tanto na logística reversa quanto na coleta seletiva. Além disso, os instrumentos da PNRS devem ajudar o Brasil a atingir uma das metas do Plano Nacional sobre Mudança do Clima, que é de alcançar o índice de reciclagem de resíduos de 20% (5).

Para ser eficiente, além da questão financeira, a cooperativa é comprometida com um ciclo do produto e um sistema complexo associado ao processamento de cada material. Logo se faz necessário uma coleta eficaz, local para separar os resíduos, pessoas com conhecimento básico do material, máquinas para a prensagem, equipamentos para trituração e envio para o processamento ou aterro sanitário. Outra situação que traz consequências negativas para as cooperativas é a do setor empresarial que gera os resíduos e segundo a lei eles não são obrigados a recolher seus produtos por alegação de inviabilidade técnica ou econômica. Portanto, não é de responsabilidade da empresa resolver este problema, deixando para as cooperativas existentes a responsabilidade e os custos associados para a destinação correta.

A lei também impõe a obrigatoriedade para os municípios que não têm recurso para arcar com a construção de todo um sistema com aterro sanitário e o

desenvolvimento das cooperativas para coleta de forma eficaz. Este é um dos fatores que contribuiu para que após 5 anos da lei entrar em vigor, cerca de 60% dos municípios ainda não conseguiram se adequar às exigências, o que poderia resultar em multas de R\$ 5 mil a R\$ 50 milhões por seus lixões a céu aberto que se caracterizam como crime ambiental. Além do capital envolvido, vê-se a situação do prazo limite que se esgotou em 2014, mas não há atuação firme do governo quanto a fiscalização e investimentos para redução efetiva dos resíduos em todo país (8). Diante deste cenário, as exigências quanto ao cumprimento dessa lei foi repassada para o ano de 2018 e 2021 de acordo com o município.

2.1.3 Destinação

A coleta e o transporte dos resíduos sólidos domiciliares produzidos em imóveis residenciais, em estabelecimentos públicos e no pequeno comércio são, em geral, efetuados pelo município encarregado da limpeza urbana. Grandes geradores de resíduos sólidos, definidos de acordo com lei municipal, devem contratar empresas particulares, cadastradas e autorizadas pela prefeitura, para a realização da coleta e transporte. Pode-se, então, conceituar como coleta domiciliar comum ou regular o recolhimento dos resíduos sólidos urbanos produzidos nas edificações residenciais, públicas e comerciais, desde que não sejam considerados grandes geradoras (9).

O Brasil perde cerca de R\$ 8 bilhões por ano por não reciclar todos estes resíduos. O Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea) chegou neste valor colocando na balança não só os recursos econômicos diretamente envolvidos na produção, mas também os ativos ambientais despendidos. Do lado econômico entra os gastos com insumo, que poderiam ser reduzidos com o emprego de materiais recicláveis. A conta também considera a economia com água e energia elétrica. A utilização dos recicláveis liberaria maior espaço em aterros, atrasando a abertura de novos depósitos. Com a nova lei, no estudo de reciclagem de apenas 12% do material disponível, a “atividade já geraria benefícios entre R\$ 1,4 bilhão e R\$ 3,3 bilhões anuais” (4).

A coleta diferenciada de materiais recicláveis, triados na fonte, feita de forma complementar a coleta regular, é denominada coleta seletiva, e pode ser realizada porta a porta ou por entrega voluntária.

A entrega voluntária é realizada pelos cidadãos em postos específicos, chamados de Postos de Entrega Voluntária (PEVs) localizados em áreas pré-determinadas. A ampla divulgação da importância da participação de cada cidadão, bem como os dias de coleta, é fundamental para o sucesso da coleta seletiva. Os materiais recolhidos pela coleta seletiva e aqueles entregues nos PEVs são encaminhados às centrais de triagem. As unidades de triagem podem contemplar desde uma mesa simples até equipamentos mais complexos como esteiras, balanças, elevadores. Os materiais não recicláveis são denominados rejeitos, e devem ser encaminhados da central de triagem para aterros sanitários.

Aterro sanitário é o local onde é feita a disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, o utilizando-se princípios de engenharia, de tal modo a confinar o lixo no menor volume possível, cobrindo-o com uma camada de terra ao fim do trabalho de cada dia, ou conforme o necessário (Norma Brasileira ABNT NBR 8419/1992) (9).

Uma pesquisa Nacional apresenta que 927 municípios brasileiros (cerca de 17% do total) em 2014 possuíam programas de coleta seletiva. A mesma pesquisa aborda uma visão da regionalização que mostra a concentração dos programas municipais de coleta seletiva nas regiões Sudeste e Sul do País, conforme a Figura 1. Do total de municípios brasileiros que realizam esse serviço, 81% estão situados nessas regiões (10).

Figura 1 – Distribuição dos municípios com coleta seletiva no Brasil.

Fonte: CEMPRE, 2014.

2.2 Polímeros

Os polímeros são constituídos por longas cadeias orgânicas formadas pela união de monômeros que se repetem inúmeras vezes. O polímero orgânico mais simples é o polietileno. Algumas características dos polímeros que os tornam atrativos para a maioria dos usos a que estão associados, incluindo embalagens, são a sua resistência mecânica, baixo peso, excelente barreira contra água, resistência à maioria dos agentes químicos, excelente processabilidade e baixo custo. Essas propriedades se tornam um grande problema ao final da vida útil desses produtos. Como exemplo, é uso de sacolas e embalagens que são utilizadas uma única vez, permanecendo por longo tempo no meio ambiente após o descarte e devido ao seu custo ser baixo são utilizados e descartados em grande quantidade (11).

2.2.1 Polietileno de baixa densidade

O polietileno (ou polieteno, de acordo com a denominação oficial da IUPAC) é formado por alcanos de cadeia longa, representado por $-(CH_2-CH_2)_n-$.

Devido a sua alta produção mundial é um dos plásticos mais comuns em diversos setores. O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero parcialmente cristalino (entre 50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T_f) está na região de 110 a 115 °C e a transição vítrea (T_g) em aproximadamente -120°C. As ramificações apresentadas pelo PEBD são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero, conforme apresentado na Figura 2. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Esse tipo de ramificação tem um efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero, que pode ser identificada, quando as cadeias de PEBD lineares e ramificadas, de mesma massa molar são comparadas. Além disso, a presença dessas ramificações determina o grau de cristalinidade, as temperaturas de transição térmicas e afeta parâmetros cristalográficos, tais como o tamanho dos cristalitos (15; 16; 17), bem como as propriedades mecânicas e reológicas. A tabela 1 apresenta algumas propriedades mecânicas encontradas no PEBD.

Figura 2 – Representação da ramificação do PEBD.

Fonte: Arquivo pessoal.

A Tabela 1 apresenta as propriedades mecânicas encontradas para o polietileno de baixa densidade pela norma ASTM D 638.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas para o PEBD.

Propriedades	Método ASTM	PEBD
Temperatura de fusão (°C)	-	102-112
Tração no escoamento (MPa)	D 638	6,2-11,5
Alongamento na ruptura (%)	D 638	100-800
Módulo de Young (MPa)	D 638	102-240

Fonte: DOAK, 1986.

No Brasil tem um grande consumo de polietileno e quando somados os tipos de alta densidade (PEAD), baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) chegam à marca de 40,1% dos polímeros, apresentando assim o maior consumo entre os polímeros no País. A Figura 3 apresenta as aplicações e as porcentagens dos polímeros no mercado consumidor. Um dos principais responsáveis por esse consumo de polietileno são as embalagens.

Figura 3 – Aplicações dos diversos polímeros no mercado.

Fonte: PIA Produto , 2011 – IBGE.

2.2.2 Reciclagem de Polímeros

A reciclagem dos polímeros pode ser classificada em quatro tipos:

- Primária ou pré-consumo – Feita com polímeros de resíduos industriais, livres de sujeira ou contaminação.
- Secundária ou pós-consumo – Utiliza materiais poliméricos diversos que são recolhidos após terem sido descartados no lixo ou aterros sanitários.

- Terciária – Transformação dos resíduos plásticos em produtos químicos, gases e até óleos combustíveis utilizados em diversos setores da produção industrial.
- Quaternária – Em que os polímeros são queimados como combustível para a geração de energia.

A reciclagem primária apresenta a vantagem do material não ter contaminações; o processamento é facilitado e apresenta os melhores resultados em termos de propriedades finais do material, uma vez que utiliza rejeitos gerados do próprio polímero em processamento. Já a reciclagem secundária é um mercado em crescimento no país, graças a novas tecnologias para reprocessar diversos tipos de plásticos sem perda de qualidade. Um bom exemplo é a “madeira plástica” utilizada para produzir móveis e outros objetos duráveis . Por outro lado, a reciclagem terciária ainda é incipiente no Brasil (12). A reciclagem quaternária é a mais simples quanto ao destino final por ser combustão direta do resíduo. Entretanto, os benefícios ambientais são questionáveis, uma vez que pode gerar diversos gases tóxicos e poluentes.

O plástico reciclado é muito utilizado para a fabricação dos mais diversos utensílios, com exceção de embalagens de alimentos e remédios, por causa das impurezas contidas no material reprocessado. Sacos de lixo, conduítes, baldes, lixeiras, garrafas de água sanitária, embalagens de detergentes, cabides, peças para veículos, cerdas de vassouras, pentes, além da “madeira plástica” são alguns dos exemplos de aplicação. Vale ressaltar que certos processos de reciclagem mais sofisticados – como aquele que faz a separação de diferentes tipos de resinas plásticas e utilizado para produzir a “madeira plástica” – são mais caros, principalmente porque as máquinas usadas no Brasil são importadas. Por outro lado, o polímero reciclado utiliza até 50% menos energia na sua produção, em relação ao material virgem (12).

Para garantir a sustentabilidade econômica da reciclagem, deve-se levar em consideração (13):

- Custo da separação, coleta, transporte, armazenamento e preparação do resíduo antes do processamento;

- Quantidade de material disponível e condições de limpeza;
- Proximidade da fonte geradora ao local onde o material será reciclado;
- Custo do processamento do produto;
- Características e aplicações do produto resultante;
- Demanda do mercado para o material reciclado.

A reciclagem secundária, assim como a primária, é uma reciclagem mecânica, caracterizada por ser de fácil execução e econômica. No entanto, as propriedades mecânicas dos polímeros reciclados sofrem depreciação devido à degradação causada pelo calor, tensão mecânica, oxidação e fotodegradação durante o reprocessamento e vida útil. O polietileno de baixa densidade pode ser extrudado em até 40 vezes sem alterar significativamente suas propriedades de processamento e suas propriedades mecânicas. Isso pode ser atribuído à competição entre dois mecanismos de rearranjo estrutural que ocorrem simultaneamente: cisão de cadeia e reticulação (14). A Figura 4 ilustra o ciclo dos resíduos poliméricos no processo de reciclagem secundária.

O Brasil está em nono lugar no ranking da reciclagem mundial de polietileno, reciclando cerca de 19% do material que é produzido no País ou importado, com desempenho inferior a países como Alemanha (34%), Suécia (33,2%), Bélgica (29,2%) e Itália (23%), por exemplo. Nestes lugares, grande parte dos resíduos plásticos é encaminhada para a incineração (reciclagem quaternária) (12).

Figura 4 – Etapas da reciclagem secundária de polímeros.

Fonte: ABIPLAST, 2014.

2.3 Compósitos

Compósito é uma mistura de dois ou mais materiais distintos, formando uma estrutura heterogênea. Combinações entre metais e polímeros, metais e cerâmicas ou polímero e cerâmica são exemplos de materiais compósitos.

Os compósitos são constituídos por uma matriz e a carga (ou reforço). A matriz é responsável pela estrutura do material compósito que preenche os espaços vazios entre a carga e as suas posições relativas. A carga é responsável pela melhora nas propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do material. O uso de fibras naturais para promover um caráter de reforço em materiais termoplásticos tem sido de substancial interesse. A principal preocupação em se obter reforços através da incorporação de fibras está na inerente incompatibilidade entre as fibras hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos,

a qual resulta em uma pobre adesão, e conseqüentemente em uma fraca capacidade em transferir esforço da matriz para a fibra reforçante (19; 20).

As fibras naturais proporcionam ao novo material compósito requisitos necessários para diversas aplicações na área de engenharia. A utilização desses materiais, inicialmente de maneira empírica e intuitiva, deu origem a uma nova área de ciência e engenharia de materiais com características tecnológicas e econômicas bem definidas (21).

As vantagens das fibras naturais são o baixo custo, baixa densidade, resistência específica aceitável, boas propriedades de isolamento térmico, recurso renovável e reciclagem possível, sem promover danos ambientais (22).

As fibras vegetais são constituídas predominantemente por celulose e lignina. A celulose é o principal constituinte dos organismos vegetais e, portanto, das fibras vegetais, sendo considerado o composto orgânico mais abundante, e raramente é encontrada pura. Geralmente, encontra-se misturada com a lignina, entre outros (23). As cadeias de celulose formam interações por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares (entre os grupos hidroxila da mesma molécula) e ligações intermoleculares (entre os grupos hidroxila das cadeias adjacentes), proporcionando rigidez e organização necessária para um arranjo tridimensional (23).

A lignina é um polímero natural amorfo e obtido, geralmente, como um subproduto da indústria de produção de papel. A sua estrutura depende do tipo de processo usado no processo de deslignificação (29). Por ser um polímero amorfo, possui uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia consideravelmente conforme a sua estrutura (30). Para ligninas isoladas com dioxano, verificou-se uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 176°C, para uma massa molar média de 85.000 g/mol, e uma T_g em torno de 127°C, para uma massa molar de 4.300 g/mol (31).

A fibra de coco é de natureza lignocelulósica, oriunda do fruto do coqueiro cultivado nos trópicos. O fruto do coco verde tem teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina (35 a 45%) e celulose (23 a 43%) (28).

No Brasil, o consumo da água do coco verde é cada vez maior, principalmente no verão, ao longo de todo o litoral do nosso País. Esse consumo crescente resulta em uma grande produção de resíduo sólido. Somente no estado do Rio de Janeiro, são geradas cerca de 12000 toneladas/mês de rejeito de coco (24).

O tempo de decomposição do fruto de coco verde *in natura* é estimado entre 8 a 12 anos, o que representa um problema grave para as cidades que não têm a coleta seletiva, que acaba resultando em poluição das vias públicas ou descarte nos lixões. Dados mostram que ao se beber um copo de água de coco verde de 250 mL, gera-se mais de um quilo de resíduo. Estes dados ainda alertam para o fato de que isso é ainda maior durante o verão, que devido ao aumento do consumo, as cascas do fruto podem representar 80% do lixo coletado nas grandes cidades litorâneas (25).

Além disso, o descarte do resíduo sólido representa um custo adicional, visto que as indústrias processadoras são incluídas nos chamados “geradores de lixo”, cabendo-lhes a responsabilidade pela coleta do material residual (27). O problema é ainda agravado pelo fato de, na maioria das vezes, os comerciantes não recolherem os resíduos do coco verde e pela falta de conscientização de parte dos consumidores que descartam os resíduos de forma inadequada, repassando mais responsabilidade para a prefeitura quanto ao destino correto do material.

As fibras naturais, como as fibras de coco, apresentam um grande potencial para a preparação de materiais compósitos de matriz polimérica, o que leva à agregação de valor econômico aos resíduos lignocelulósicos, além de contribuir para a diminuição do lixo sólido (24).

Um exemplo importante de compósito polimérico com fibras naturais é a madeira-plástica (WPC). A madeira-plástica tornou-se um produto comercial com um potencial de crescimento de mercado na área de construção, automotivo, e materiais. WPC são feitos através da mistura de polímeros, fibras de celulose e aditivos (agentes de acoplamento, lubrificantes, pigmentos, etc.) em processos de alta produção, tais como extrusão, compressão ou moldagem por injeção. A matriz, neste contexto, geralmente é escolhida a partir de termoplásticos

industriais tais como o polietileno (PE), o polipropileno (PP), e policloreto de vinila (PVC) (18).

Na mistura mecânica dos polímeros com as fibras geralmente ocorre incompatibilidade entre os componentes, o que exige a utilização de agentes compatibilizantes para melhorar a adesão interfacial entre a matriz e a fibra. Os compatibilizantes à base de anidrido maléico apresentam bom desempenho em compósitos poliméricos, o que leva a efeitos positivos para as propriedades mecânicas e térmicas do material. Os compósitos que contêm compatibilizantes à base de anidrido maléico apresentaram resistência à tração, alongamento na ruptura, e estabilidade térmica maiores do que aqueles sem compatibilizante (32, 33). O teor do compatibilizante é algo importante a ser considerado, uma vez que dosagens excessivas do aditivo acarretam em perdas de resistência mecânica e térmica do material (32).

A Figura 5 ilustra a reação do agente compatibilizante polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-*g*-MA) com as hidroxilas da superfície das fibras vegetais durante o processamento reativo de compatibilização do compósito. Após a reação, a superfície da fibra é modificada, tornando-se hidrofóbica e com maior afinidade química com a matriz polimérica.

Figura 5 – Reação entre o compatibilizante PE-*g*-MA e a fibra vegetal.

Fonte: ARAÚJO, J.R. et al., 2008

O compatibilizante ou agente de acoplamento deve interagir fortemente com as fibras por meio de ligações covalentes ou fortes interações secundárias do tipo ácido-base ou ligações de hidrogênio. Isso implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais deve estar presente no compatibilizante, possibilitando a reação com as hidroxilas da celulose. Outro aspecto considerável é o comprimento das cadeias do compatibilizante que deve ser suficientemente grande para permitir a formação de emaranhados moleculares com a matriz polimérica na região de interface, por meio de ancoramento mecânico (34; 35; 36).

2.3.1 Propriedades mecânicas da madeira plástica

A partir dos resultados para as propriedades físicas do PEBD na Tabela 1, observam-se outros resultados das propriedades mecânicas em trabalhos de compósitos que utilizam o uso da fibra de coco com composições de 10 a 30% e 10% de fibra vegetal, ambos os resultados sem tratamento da fibra utilizada. A Tabela 2 apresenta uma madeira plástica de PEBD com fibra de coco in natura para as propriedades de resistência a tração.

Tabela 2 - Resistência à tração do compósito de PEBD com fibra de coco in natura.

Material	Teor de fibra (%)	Resistência a Tração (MPa)
PEBD Processado	0	13,09 ± 0,22
PEBD-FC 10% in natura	10	11,41 ± 0,11
PEBD-FC 20% in natura	20	12,98 ± 0,33
PEBD-FC 30% in natura	30	14,74 ± 0,17

Fonte: BEDIN, 2014.

Para a resistência à tração (Tabela 2) observa-se um limite para resistência à tração de 14,74 MPa com presença da fibra de coco nesta madeira plástica desenvolvida.

A Tabela 3 apresenta um PEBD com 10% de fibra vegetal para as propriedades de resistência ao impacto, módulo de Young e tensão na ruptura.

Tabela 3 - Resistência mecânica para PEBD com e sem fibra vegetal a 10%.

Material	Impacto (kJ/m²)	Módulo de Young (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)
PEBD	75,1	208,9	10,9
PEBD/CB	52,8	246,4	10,6

Fonte: ANAMARIA et al.,2012.

O material com PEBD/CB corresponde ao PEBD com 10% de fibra de celulose branqueada. O resultado do módulo de Young apresenta um aumento, visto que o material com a fibra se torna mais rígido.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma alternativa para a reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade obtidos por meio de coleta seletiva pós-consumo e que apresentam dificuldade de reaproveitamento devido a fatores como presença de contaminantes (óleos, insetos, restos orgânicos, entre outros), dificuldades técnicas de reprocessamento e baixo valor comercial.

O desenvolvimento da pesquisa teve a pretensão de contribuir para o avanço da tecnologia de preparação de compósitos de matrizes poliméricas termoplásticas com fibras naturais a partir da produção de madeira plástica.

Foram utilizados rejeitos de polietileno de baixa densidade que são recolhidos juntamente com outros polímeros na Cooperativa de Reciclagem de Lorena e que após a triagem e separação atualmente não são reciclados para a preparação de compósitos com fibras naturais e obtenção de madeira plástica. A proposta foi agregar valor econômico a este rejeito, proporcionando nova fonte de renda aos cooperados e também gerar benefícios ambientais com eliminação do descarte destes rejeitos em aterros sanitários.

4 JUSTIFICATIVAS

A pesquisa deverá criar subsídios técnicos para a reutilização do rejeito de PEBD para produção da madeira plástica. Isso possibilita um ganho financeiro para a cooperativa devido à agregação de valor ao material. Portanto, uma nova fonte de renda para os cooperados. Uma redução direta nos gastos da Cooperativa também deverá ser promovida, uma vez que o custo associado ao descarte dos rejeitos de PEBD nos aterros sanitários varia de 40 a 80 reais.

O desenvolvimento da pesquisa possibilita um benefício ambiental, visto que o rejeito seria descartado em aterro sanitário e tem como resultado a sua reutilização no mercado. Polímeros termoplásticos apresentam esta vantagem devido a sua capacidade de remoldagem. Além do rejeito polimérico, é possível realizar o reaproveitamento de outro rejeito orgânico, as fibras de coco, que teriam como destino final os lixões ou aterros sanitários.

O projeto deverá promover benefícios indiretos à sociedade com a redução de resíduos poluentes no meio ambiente. O conhecimento gerado com a realização da pesquisa possibilita um aprofundamento de conhecimentos na área de reciclagem de polímeros e preparação de compósitos.

5 METODOLOGIA

5.1 Materiais

Os rejeitos de polietilenos na forma de sacolinhas e filmes em diversas cores e sobras do fruto de coco verde após a extração da água foram obtidos por meio de doação da Cooperativa de Catadores de Lorena – COCAL. Também foram empregados na pesquisa o agente compatibilizante polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-*g*-AM), o estabilizante térmico SONGNOX 21B FF e o hidróxido de sódio comercial na forma de escamas da marca Synth.

5.2 Métodos

O fluxograma da Figura 6 descreve de forma resumida todas as etapas da preparação e caracterização das amostras.

Figura 6 – Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.

Fonte: Própria do autor.

Os rejeitos de PEBD foram fornecidos como sacolinhas na cor branca (RB) e como filmes transparentes (RT), denominados de cristal na cooperativa,

enquanto que o rejeito de coco foi obtido na forma de fruto verde, após a retirada da água.

Para a preparação dos compósitos de polietileno com as fibras de coco foram necessárias diversas etapas de processamento dos materiais que incluíram separação, corte, lavagem, enxague e aglutinação dos rejeitos de PEBD. Já os frutos verdes de coco foram submetidos ao corte, secagem ao sol, moagem e separação das fibras por peneiração.

5.2.1 Corte do rejeito de PEBD

Os rejeitos de PEBD na cor branca (sacolinhas) foram selecionados de forma aleatória quanto ao tamanho e massa das sacolinhas presentes no bag, apresentando variação entre 1,95 a 8 g. Devido ao fato do rejeito apresentar impurezas e contaminações de natureza variada, foi realizado o corte manual das amostras com a retirada de cantos e arestas que acumulavam sujeira com o auxílio de uma tesoura, conforme ilustrado na Figura 7, para garantir de forma satisfatória a lavagem do material.

Figura 7 – Corte manual do rejeito de PEBD Branco.

Fonte: Própria do Autor.

O rejeito de PEBD transparente apresentava-se na forma de filme com alteração somente no tamanho e aspecto visual em relação à sujeira. O corte também foi realizado, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Corte manual do rejeito de PEBD transparente.

Fonte: Própria do Autor.

5.2.2 Lavagem dos rejeitos de PEBD

Para a lavagem dos rejeitos foram feitas adaptações em um equipamento da marca MAGIDO, modelo L55 CT concebido inicialmente para o beneficiamento de resíduos metálicos. O processo de lavagem de ambos os rejeitos de PEBD (branco e transparente) foi realizado em presença de uma solução de NaOH comercial a 3,5% m/v a 60°C. Para cada lavagem foram empregadas cerca de 500g de rejeito, submetidos a um fluxo circulante da solução de NaOH por um período de 3 a 5 minutos. Assim, os rejeitos com menor presença de impurezas observada de forma visual foram submetidos a um tempo de 3 minutos, enquanto os mais sujos permaneceram por 5 minutos no banho. A Figura 9 apresenta a imagem do equipamento e do processo de limpeza.

A sequência das operações da lavagem teve início com o processamento do material mais limpo e finalizou com o material mais sujo, sendo utilizada a mesma água da lavagem do início ao fim desta etapa para assemelhar-se às operações realizadas em equipamentos comerciais que realizam a lavagem das sacolinhas. A solução utilizada foi neutralizada para o descarte com pH 7. Após a

retirada do equipamento, o material foi submetido a um enxague em recipiente com água limpa para retirada da solução de hidróxido de sódio e encaminhado para a aglutinação.

Figura 9 – Etapa de lavagem dos rejeitos de PEBD (a) Equipamento; (b) Rejeito sujo com tempo de lavagem de 5 min; (c) Rejeito limpo com tempo de lavagem de 3 min. e (d) recipiente de enxague com água e rejeito limpo.

Fonte: Própria do autor.

5.2.3 Aglutinação dos rejeitos de PEBD

O rejeito limpo foi encaminhado para a aglutinação, cujo equipamento consiste em um cilindro com uma hélice giratória na parte inferior que aquece o rejeito em torno de 80°C por meio da fricção de suas hélices com o material. Em seguida, coloca-se um pouco água para provocar um resfriamento repentino que resulta na aglutinação, ou seja, encolhimento e fragmentação dos filmes em partículas. Com a contração, a densidade aparente do polímero aumenta, e o novo formato adquirido permite as etapas de processamento termomecânico. A aglutinação foi realizada com o apoio da empresa Plástico MS, localizada na

cidade de Canas-SP, disponibilizando o equipamento da marca UINCO-FLEX, modelo 46LUF1000 com capacidade máxima de 250 kg.

5.2.4 Preparação da fibra de coco

A preparação dos resíduos de coco verde foi realizada no laboratório de processamento de polímeros do DEMAR-EEL/USP. Inicialmente o fruto do coco verde foi cortado com o auxílio de um facão e dividido em quatro partes. Para cada uma destas partes foi feita a retirada e descarte do albúmen sólido e do endocarpo, empregando para isto um martelo. A Figura 10 apresenta uma imagem do fruto de coco verde, discriminando seus componentes.

Figura 10 – Ilustração das partes do coco.

Fonte: BENASSI et al., 2007.

A porção do coco verde correspondente ao epicarpo e ao mesocarpo foi submetida à secagem ao sol por 5 dias, sendo que no quinto dia o material foi submetido a uma moagem prévia em um moinho de facas MQ MESSO e colocado ao sol novamente durante 2 dias. O processo de secagem resultou em alterações significativas de cor e massa do material, de modo que dos 30 kg de material antes da secagem, resultaram em 2 kg após a secagem. A Figura 11 apresenta imagens do material durante as etapas de secagem.

Figura 11 – Secagem do coco verde: (a) casca do coco verde cortada em quatro partes; (b) casca do coco verde no quinto dia de sol antes da moagem; (c) casca do coco verde depois do moinho e (d) casca do coco verde no sétimo dia ao sol.

Fonte: Própria do autor.

A casca do coco verde após a secagem passou por duas etapas de moagem antes da peneiração e obtenção da fibra. Nesta etapa houve cinco peneirações, sendo a primeira na peneira de tamanho 30 mesh para separar o pó da fibra, a segunda com peneira de 20 mesh para separar a fibra e agregados, a terceira em peneira de 30 mesh do material que transpôs a primeira peneiração para obter mais fibras e a quarta com peneira de 20 mesh do agregado da segunda peneiração para obter mais fibras. O agregado restante das peneirações foi levado ao moinho e logo após a uma última peneiração com uma peneira de 20 mesh para obter mais fibras. A quantidade de fibras obtida neste processo foi em torno de 1 kg, agradado e pó com somatória de 1 kg. O fluxograma da Figura 12 ilustra a sequência de operações de peneiração realizada.

Figura 12 – Esquema das etapas de peneiração.

Fonte: Própria do autor.

Na etapa de peneiração o material foi dividido e classificado como fibra, pó e agregado após todas as etapas de peneiração, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Imagens das fibras de coco após processamento: (a) fibra (b); pó e (c) agregado.

Fonte: Própria do autor.

5.3 Preparação dos compósitos - Rejeito PEBD com fibra de coco

Os compósitos de rejeito de PEBD com fibra de coco foram preparados com teores de fibra que variaram de 5 a 30%. Em todos os compósitos foram adicionados o agente compatibilizante PE-*g*-AM a 2,5% e o estabilizante térmico SOGNOX 21B FF a 0,15% em massa. A Tabela 4 apresenta a identificação das amostras com os respectivos teores de fibra empregados na formulação.

Tabela 4 – Descrição dos compósitos de rejeito de polietileno de baixa densidade da cor branca (RB) e transparente (RT), respectivamente, reforçados com diferentes proporções de fibras de coco.

Amostra	Quantidade do Rejeito (%m/m)	Quantidade de fibra de coco (%m/m)
RBPEBD	100	0
RB5	95	5
RB10	80	10
RB15	85	15
RB20	80	20
RB30	70	30
RTPEBD	100	0
RT5	95	5
RT10	80	10
RT15	85	15
RT20	80	20
RT30	70	30

Fonte: Própria do autor.

5.4 Processamento termomecânico

Para a preparação dos compósitos por extrusão, os rejeitos de PEBD e as fibras de coco foram previamente submetidos à secagem em uma estufa QUIMIS a 100°C por 18h. A extrusão foi realizada em uma extrusora monorosca IMACON piloto, instalada no DEMAR com perfil de temperatura de 110, 120, 130 e 140 °C da alimentação para a matriz, com rotação de 60 rpm, empregando uma rosca

contendo um elemento Maddock e um elemento distributivo do tipo abacaxi. O material extrudado foi granulado em um dispositivo acoplado à extrusora.

Após a extrusão, os compósitos foram novamente secos nas mesmas condições descritas antes da extrusão e submetidos à moldagem por injeção para a confecção de corpos de prova de tração e impacto em uma injetora da marca SPAZIO DW-130, instalada no DEMAR, empregando o perfil de temperaturas de 150, 160, 170 e 220 °C da alimentação para o bico e pressões de injeção e recalque de 80 e 110, respectivamente.

5.5 Caracterização dos materiais

Para a caracterização dos materiais foram realizados ensaios tração, impacto, análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétricas (TGA) e análises termo-dinâmico-mecânico (DTMA) e colorimetria.

5.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR foi utilizada para determinar os grupos funcionais presentes nos compósitos, bem como determinar se adição das fibras de coco provocou alguma alteração. Os espectros dos compósitos do corpo de prova foram determinados em um espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo IRP PRESTIGE-21, disponível no DEMAR.

Os materiais foram analisados pelo método de transmissão, sendo medidos os valores de absorbância no intervalo de 400-4500 cm^{-1} com 64 varreduras. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

5.5.2 Análises termogravimétricas (TGA)

As análises de TGA foram realizadas no equipamento marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Júpiter, empregando de 12 a 15 mg de amostra numa faixa

de temperatura de 30 a 900°C, a 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio (100 mL/min).

5.5.3 Resistência ao impacto

Os ensaios mecânicos de impacto foram realizados pelo método Izod em um equipamento XJU-22 Beam Impact Tester, de acordo com a ASTM D256. Foi utilizado um martelo de 5,5 joules, ensaiados 10 corpos de prova com entalhe confeccionado no DEMAR, conforme a exigência da norma.

A Figura 14 apresenta uma ilustração do corpo de prova de impacto com informações a respeito de dimensões e entalhe.

Figura 14 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de impacto.

Fonte: ASTM D256, 2002.

5.5.4 Tração

Os compósitos obtidos de polietileno de baixa densidade com fibra de coco foram analisados em uma máquina de ensaios EMIC DL 3000 com célula de carga de 5kN a uma velocidade de 50 mm/min, disponível no DEMAR/USP. Foram analisados para cada compósito seis corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D638.

O formato e as dimensões dos corpos de prova utilizados estão indicados na Figura 15.

Figura 15 – Dimensões do corpo de prova para ensaio de tração.

Fonte: ASTM D638, 2013.

As propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young em tração foram avaliadas a partir dos resultados fornecidos diretamente pelo equipamento.

5.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise é feita da seção transversal ao sentido do fluxo de injeção dos corpos de prova moldados após a fratura frágil, realizada em nitrogênio líquido. Para isto, os corpos de prova são mergulhados em nitrogênio líquido durante 30 a 180 minutos em um recipiente de isopor e fraturados no interior do líquido criogênico com o auxílio de alicates. Os compósitos com baixa porcentagem de fibra necessitaram de mais tempo de submersão devido à alta quantidade de PEBD, seja do branco ou do transparente. Posteriormente, as amostras foram fixadas sobre uma placa de aço por meio da colagem de uma fita de carbono e aplicada uma fina camada de ouro de aproximadamente 20 nm em uma metalizadora MED020 (BAL-TEC /MCS MULTICONTROL SYSTEM). Além disso, foi colocada uma fita de carbono também na região posterior das amostras, desde a base até a superfície da amostra, para aterrar especificamente a superfície de fratura. As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento HITACHI TM3000.

Os compósitos de PEBD branco e transparente foram submetidos à análise do MEV; a técnica utilizada foi de elétrons secundários que permite análise topográfica e imagens de alta resolução. Essas interações dos elétrons com a amostra são próximas da superfície e só alguns contribuem para geração das

imagens, pois não são todos os elétrons que retornam para detector. Seguido da preparação da amostra, o equipamento foi calibrado para obter a melhor imagem. Para real observação foram necessárias ampliações de 100, 200 e 1.000 X onde possível visualizar imagens.

5.5.6 Análises termo-dinâmico-mecânico (DTMA)

As análises de DTMA foram realizadas em um equipamento da marca NETZSCH, modelo DTMA 242 E Artemis nas condições de preparado das amostras e com as condições de amplitude de 10 μ m, frequência de 1 Hz, força estática de 4kN, força dinâmica de 4kN, faixa de temperatura de -150°C até 220°C e taxa de aquecimento de 2°C/min. Os compósitos utilizados para a análise foram preparados a partir de corpos de prova de tração injetados, sendo cortados e usinados para produzir barras com dimensões de 10,0 x 3,2 x 50,0 milímetros.

5.5.7 Colorimetria

Análise foi realizada pela Empresa Multicel S/A Ltda, situada em São Bernardo do Campo - SP para obtenção da cor de madeira através do envio de 2 kg de do compósito RB15 como padrão para comparação da cor desejada. A composição do pigmento informada pela empresa foi de 1% de óxido de ferro e 0,4% m/m de zinco para ser incorporada em 100g do padrão. O padrão foi colocado em uma estufa por 48h a 100°C para retirada de água. A moldagem por injeção foi realizada em um equipamento da marca Batenfeld 350 plus com temperatura de 200°C e com ciclo de 20 s.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

O polietileno de baixa densidade apresenta bandas de absorção no infravermelho características em torno de 3000 a 2840 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-H (grupos CH_2); em aproximadamente 1465 cm^{-1} ocorre uma deformação angular de C-H (grupos CH_2) e em torno de 720 cm^{-1} ocorre a deformação angular de C-H (grupo CH_2), conforme apresentado na Tabela 5 (36).

Tabela 5 – Bandas características do polietileno no espectro de FTIR.

Número de onda (cm^{-1})	Grupos funcionais	Modos vibracionais
3000-2840	C-H	(CH_2) Estiramento assimétrico
1500-1400	C-H	(CH_2) Estiramento simétrico
Próximo a 1465	C-H	(CH_2) Deformação angular tipo flexão CH_2 cristalino e amorfo
Próximo a 720	C-H	(CH_2) Deformação angular

Fonte: (CORRALES et al., 2002); (STARK, MATUANA, 2004); (GULMINE, 2004); (ROCHA, 2006); (KUMANAYAKA et al., 2010).

Na Tabela 6 são apresentadas as atribuições feitas para as bandas do espectro de FTIR da fibra de coco.

Tabela 6 – Bandas características da fibra de coco no espectro de FTIR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupos funcionais	Modos vibracionais
1750-1600	C=O	(C=O) Estiramento
3650-3600	OH	(O-H) Estiramento
1680-1600	C=C	(C=C) Estiramento simétrico Aromático
Próximo a 1300	C-O-C	(C-O-C) Estiramento Assimétrico
1260-1000	C-O	(C-O) Estiramento
Próximo a 600	C-OH	(C-OH) Estiramento da ligação fora do plano

Fonte: (CORRALES et al., 2002); (STARK, MATUANA, 2004); (GULMINE, 2004); (ROCHA, 2006); (KUMANAYAKA et al., 2010).

A Figura 16 apresenta o espectro de FTIR da fibra de coco, enquanto as Figuras 17 e 18 apresentam comparações entre os espectros de FTIR dos rejeitos de polietileno dos compósitos de RB e RT, respectivamente. Além das bandas características mencionadas, o rejeito de PEBD apresentou bandas em torno de 3650-3600 cm⁻¹, características de grupos hidroxila O-H e bandas em torno de 1260-1000 cm⁻¹, características de grupos C-O. Estas bandas podem ser atribuídas à presença de possíveis aditivos presentes na composição do polietileno reciclado ou resíduo de NaOH proveniente do processo de lavagem do material. Nos compósitos também é observada a presença de bandas em torno de 3400 cm⁻¹ que são características de hidroxilas, as quais devem ser provenientes da fibra de coco (37; 38; 39; 40; 41).

A fibra de coco tem uma banda de absorção entre 3650 e 3600 cm⁻¹ que é característica da deformação axial da ligação O-H presente nos polissacarídeos, em 1750-1600 cm⁻¹ banda característica do estiramento da ligação C=O presente nas xilanas; em 1680-1600 cm⁻¹ a banda é atribuída ao estiramento simétrico aromático presente na lignina, próximo a 1300 cm⁻¹ ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C presentes na celulose e hemicelulose e próximo a 600 cm⁻¹ é atribuída a uma ligação fora do plano presente na celulose.

Figura 16 – Espectro de FTIR da fibra de coco.

Fonte: Própria do autor.

Figura 17 – Espectros de FTIR dos compósitos de rejeito de PEBD branco com fibras de coco.

Fonte: Própria do autor.

Figura 18 – Espectros de FTIR dos compósitos de rejeito de PEBD transparente com fibras de coco.

Fonte: Própria do autor.

Além das condições de uso que influenciam a velocidade da degradação do polietileno, também alguns fatores intrínsecos ao processamento podem contribuir para sua mais rápida oxidação, tais como a presença de insaturações (provenientes da polimerização) e íons metálicos (do processamento e manufatura) (39).

Observa-se uma redução na intensidade das bandas de hidroxila nos espectros 17 com o aumento da concentração das fibras e nos espectros 18 sem alteração significativa nesta redução. Este efeito a redução das bandas pode ser devido à interação entre a fibra de coco e o compatibilizante, conforme ilustrado na Figura 6. Outra possibilidade seria a própria redução inerente da quantidade da matriz com resíduo de NaOH ou a decomposição das fibras naturais, ocasionando a quebra das ligações de hidrogênio das moléculas de celulose e hemicelulose, que também reduzem este caráter hidrofílico (42).

6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise de TGA foi realizada com o propósito de verificar o comportamento de decomposição térmica dos materiais. Na Figura 19 é feita uma comparação entre as curvas de TGA das fibras de coco e dos rejeitos de PEBD branco e transparente.

Figura 19 – Curvas de TGA da fibra de coco verde e dos rejeitos de PEBD sem reforço.

Fonte: Própria do autor.

Para a fibra de coco verde é possível observar três eventos distintos de decomposição. O primeiro é atribuído à perda de umidade que ocorreu abaixo de 100°C. O segundo deve estar associado à decomposição de componentes amorfos, na faixa entre 200°C e 300°C e o terceiro evento, na faixa de 300°C a 400°C, refere-se à degradação térmica da celulose. A mudança de inclinação da curva próxima à temperatura de 400°C está relacionada aos processos de decomposição que envolve as reações simultâneas, como quebra das ligações C-C da lignina, liberação de água, CO e CO₂ (43).

Observa-se que os perfis de decomposição dos rejeitos de PEBD branco e transparente de forma comparativa foram muito parecidos, apresentando decomposição em um único estágio com temperatura inicial em 460°C.

Na figura 20 e na Tabela 7 são apresentados os resultados de TGA dos compósitos produzidos com o rejeito de PEDB branco.

Figura 20 – Curva TGA rejeito de cor branca com fibra de coco verde.

Fonte: Própria do autor.

Tabela 7 – Perda de massa e temperaturas de degradação para os compósitos de PEBD de cor branca.

Amostra	Temperaturas de maiores taxas de perda de massa (°C)	Intervalo de decomposição térmica (°C)	
RBPEBD	474	315	511
RB5	467	428	511
RB10	463	428	511
RB15	472	428	511
RB20	472	428	511
RB30	468	428	511

Fonte: Própria do autor.

Com a adição das fibras de coco houve uma alteração da estabilidade térmica do material e o processo de decomposição passou a ocorrer em dois estágios distintos. O primeiro estágio, associado à decomposição dos constituintes das fibras, ocorre entre 250°C e 350°C para os compósitos com 5 a

30%. O segundo estágio, entre 350°C e 500°C, foi associado à decomposição do rejeito.

Na Figura 21 e Tabela 8 são apresentados os resultados de TGA dos compósitos produzidos com o rejeito de PEDB transparente.

Figura 21 – Curva TGA do rejeito transparente com fibra de coco verde.

Fonte: Própria do autor.

O mesmo comportamento visto no rejeito branco se repete para o rejeito transparente, com o processo de decomposição em dois estágios distintos. O primeiro estágio, associado à decomposição dos constituintes das fibras, ocorre entre 250°C e 360°C para os compósitos com 5 a 30%. O segundo estágio, entre 360°C e 500°C, foi associado à decomposição do rejeito.

Tabela 8 – Perda de massa e temperaturas de degradação para os compósitos de PEBD transparente.

Amostra	Temperaturas de maiores taxas de perda de massa (°C)	Intervalo de decomposição térmica (°C)	
RTPEBD	464	315	511
RT5	473	428	511
RT10	470	428	511
RT15	466	428	511
RT20	471	428	511
RT30	475	428	511

Fonte: Própria do autor.

Embora a temperatura inicial de degradação das fibras de coco (T_{onset} = 218°C) tenha ficado próximo da temperatura de processamento dos compósitos (220°C), a perda de massa entre 200°C e 210°C foi em torno de 0,16%, valor que não altera significativamente as propriedades das fibras, sendo perfeitamente possível utilizá-las como reforço na matriz do rejeito de polietileno.

Quanto à decomposição térmica, observa-se que o compósito RB tem uma perda de massa um pouco maior que o RT e a partir do T_{endset} de 500°C é possível observar na Figura 19 que existe outra diferença entre os compósitos. É possível inferir que o rejeito de PEDB branco tem mais aditivos em relação ao transparente, como por exemplo, dióxido de titânio. No final de cada análise para o rejeito branco foi verificada a presença de resíduos na forma de um pó branco que colabora com esta dedução.

6.3 Resistência ao impacto

As Figuras 22 e 23 apresentam os resultados de resistência ao impacto dos materiais em função do teor de fibra nos compósitos.

Figura 22 – Resistência ao impacto Izod dos compósitos com o rejeito RBPEBD.

Fonte: Própria do autor.

Figura 23 – Resistência ao impacto Izod dos compósitos com o rejeito RTPEBD.

Fonte: Própria do autor.

Os resultados dos rejeitos de PEBD branco mostram uma queda da resistência ao impacto como possível resposta da concentração de tensões provocada pela presença das fibras e presença de aditivos. No rejeito de PEBD transparente há um aumento da resistência ao impacto com adição de 5% de fibra e redução de resistência para teores com a incorporação de 20 e 30% de fibra. Isso ocorre devido ao rejeito transparente ser mais dúctil que o branco.

Para o rejeito de polietileno de baixa densidade branco verifica-se uma resistência ao impacto em torno de 90 J/m^2 e esta resistência é sensivelmente reduzida à medida que o teor de fibra nos respectivos compósitos aumenta até 15% no material, atingindo uma média em torno de 70 J/m^2 . Entretanto, estas diferenças são de magnitude menos relevante quando são considerados os desvios padrão das medidas, os quais apresentam faixas de coincidência. A redução de resistência ao impacto é de fato significativa para os compósitos com teores de fibra de 20 e 30%, cujos valores médios de resistência ao impacto são em torno de 50 e 25 J/m^2 , respectivamente.

A presença da fibra de coco nos rejeitos provoca a queda da resistência por induzir a formação de fissuras na matriz polimérica. A interação entre fibras vizinhas pode estrangular o fluxo dos esforços na matriz, originando o enrijecimento do material (44). A diminuição da resistência ao impacto com o aumento do teor da fibra também pode ser atribuído ao fato de que este aumento implica diretamente na redução do teor de polímero que é o material que melhor absorve os esforços de impacto no compósito.

Por outro lado, a resistência ao impacto do rejeito de polietileno de baixa densidade transparente, que é menor do que a resistência do rejeito branco e está em torno de 70 J/m^2 , apresenta aumento nos compósitos com até 15% de fibra, atingindo valores em torno de 80 a 85 J/m^2 . Mesmo nos compósitos com teores de fibra de 20 e 30% a resistência ao impacto apresenta valores acima de 60 J/m^2 , sendo que, considerando o desvio padrão das medidas, é similar a resistência ao impacto do próprio rejeito de polietileno.

O PEBD apresenta alta resistência ao impacto, sofrendo deformação sem quebra (45; 16), conforme visto na Figura 24.

Figura 24 – Corpo de prova após o ensaio de impacto: (a) RBPEBD, RB5 a RB30; (b) RTPEBD, RT5 a RT30.

Fonte: Própria do autor.

Nos rejeitos de polietileno de cor branca (Figura 24a) e transparente (Figura 24b) observa-se o comportamento da fratura sem a ruptura total na realização dos ensaios de impacto. Os compósitos de rejeito de cor branca (RB) mostram uma fratura maior em comparação com o transparente (RT), o que pode estar associado ao menor desempenho de resistência ao impacto verificado para estes compósitos. A presença de aditivos no rejeito de cor branca pode ser uma possível causa para este efeito.

De acordo com os resultados de resistência ao impacto, à presença de até 15% de fibra de coco provoca aumento nos valores desta propriedade para o caso dos compósitos com rejeito de polietileno transparente ou então não causa alterações significativas para esta propriedade, no caso dos compósitos com rejeito de cor branca.

6.3.1 Efeito do uso de compatibilizante na resistência ao impacto

O efeito da presença do agente compatibilizante PE-*g*-AM nas propriedades mecânicas de compósitos de polietileno com fibras vegetais é de conhecimento consolidado na literatura (34; 50). Para confirmar a eficácia do PE-*g*-AM na compatibilização dos compósitos foi preparada uma composição intermediária com 15% de fibra, empregando a matriz de rejeito de polietileno branco (RB15) sem a presença de compatibilizante para efeito de comparação. A Figura 25 apresenta os valores da resistência ao impacto para o compósito de RB15 em presença e ausência do compatibilizante PE-*g*-AM.

Figura 25 – Resistência ao impacto do compósito RB15: 1) contendo PE-*g*-AM ; 2) sem compatibilizantes.

Fonte: Própria do autor.

A ação do compatibilizante PE-*g*-AM se mostra nítida a partir da comparação dos resultados de resistência ao impacto. Enquanto no compósito compatibilizado o valor foi de 73 J/m², para o material não compatibilizado a resistência ao impacto não superou 33 J/m². Naturalmente, a melhoria no desempenho desta propriedade mecânica também deve se refletir para as outras composições não contempladas no estudo.

6.4 Ensaios de tração

A Figura 26 apresenta os resultados de resistência à tração dos compósitos dos rejeitos de PEBD com teores diferentes de fibra de coco.

Figura 26 – Resistência à tração dos compósitos de rejeito de PEBD: a) branco; b) transparente.

Fonte: Própria do autor.

Observa-se que nos compósitos com polietileno branco (Figura 26a) há uma tendência de diminuição da resistência à tração com o aumento do teor de fibra de coco no material. Entretanto, a variação de propriedade é pouco significativa quando se compara o rejeito de polietileno e os compósitos com até 20% de fibra, os quais apresentam valores em torno de 14 MPa. Apenas no compósito com 30% de fibra a redução de resistência à tração é mais perceptível, verificando-se uma resistência de aproximadamente 13 MPa.

Nos compósitos com matriz de rejeito de polietileno transparente (Figura 26b) observa-se uma oscilação de propriedade com a presença da fibra nas composições iniciais, partindo-se de aproximadamente 14 MPa para a matriz polimérica isolada até atingir um valor mínimo em cerca de 9,5 MPa para o compósito com 15% de fibra de coco. Nos compósitos com 20% e 30% de fibra, a resistência à tração retoma uma tendência crescente, chegando a 10,5 MPa no compósito com maior teor de fibra.

Na Figura 27 são apresentados os resultados de alongamento na ruptura dos compósitos dos rejeitos de polietileno com diferentes teores de fibra de coco.

Figura 27 – Alongamento na ruptura dos compósitos de rejeito de PEBD:

a) branco; b) transparente.

Fonte: Própria do autor.

O alongamento na ruptura foi bastante distinto para os polietilenos branco e transparente sem a presença de fibras. No caso do rejeito de polietileno branco (Figura 27a), o alongamento na ruptura foi em torno de 100% de seu comprimento inicial, enquanto que no rejeito transparente (Figura 27b) o alongamento atinge valores superiores a 500%. Embora os valores desta propriedade fossem diferentes para os dois rejeitos, o comportamento dos materiais com o aumento do teor de fibras nos compósitos foi bem parecido. Com 5% de fibra de coco, em ambos os compósitos, ocorre diminuição acentuada de alongamento com relação aos polímeros isolados. Na sequência, há uma tendência de diminuição de alongamento de forma praticamente linear nos compósitos de rejeitos branco e transparente com teores de fibra de até 20% e 15%, respectivamente. Nos compósitos com matriz de rejeito transparente com 20 e 30% de fibra a redução no alongamento é relativamente mais pronunciada. Entretanto, vale ressaltar que nestes compósitos o alongamento apresenta valores ainda em aproximadamente 50% do comprimento inicial e comparável ao compósito com matriz de rejeito branco com teor de fibra de coco de 5%.

A diminuição do alongamento na ruptura com o aumento do teor de fibra é um efeito frequente e esperado em compósitos poliméricos, uma vez que as fibras apresentam capacidade de deformação bem inferior à maioria das matrizes poliméricas termoplásticas. Outros fatores como a presença da interface fibra/matriz, a qual favorece a propagação da fratura do material, também devem ser considerados. Além disto, para a aplicação dos materiais como madeira plástica o alongamento mínimo verificado em torno de 20% para os materiais já foi bastante considerável.

Os resultados de módulo de Young sem uso do dos compósitos dos rejeitos de polietileno com diferentes teores de fibra de coco são apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Módulo de Young dos compósitos de rejeito de PEBD: a) branco; b) transparente.

Fonte: Própria do autor.

Nota-se que o módulo de Young do rejeito de polietileno branco (Figura 28a) não sofre variação significativa com a incorporação de até 20% de fibras de coco, mantendo-se em valores próximos a 350 MPa. A única diferença relevante é o desvio padrão mais acentuado das medidas referentes ao rejeito isolado e ao compósito com 5% de fibra. Por outro lado, o módulo de Young apresenta aumento em função do maior teor de fibras nos compósitos do rejeito de polietileno transparente, partindo de 180 MPa para o rejeito isolado até atingir valores de 350 a 400 MPa no compósito com 15% de fibra de coco. Nos compósitos com teores mais elevados de fibra (20 e 30%) o módulo de Young se

mantém. Entretanto, o desvio padrão das medidas é mais pronunciado. Aparentemente, o valor em torno de 350 MPa para o módulo foi um limite que se alcançou para os materiais em estudos com o reforço causado pelas fibras. No caso do rejeito de polietileno branco, que já apresenta este valor mesmo sem as fibras, foi de se supor que a presença de aditivos contidos neste rejeito produza o efeito de reforço verificado.

O aumento de rigidez nos compósitos é um fator desejável, uma vez que permite a aplicação do material em peças e objetos estruturais semelhantes aos da madeira em muitos casos, sendo coerente com a proposta do trabalho quanto à obtenção de madeira plástica.

6.5 Respostas Mecânicas dos compósitos de madeira plástica em relação à madeira comercial

As propriedades mecânicas do rejeito branco mostram uma queda de 88 para 25 J/m² da resistência ao impacto com o aumento da fibra no compósito, uma resistência à tração em torno de 14 MPa sem grande alteração entre as composições, uma queda do alongamento de 100% para 10% e uma constância através do desvio para resultado do módulo de Young próximo a 350 MPa. Os rejeitos transparentes mostram um aumento da resistência ao impacto com a fibra de coco em torno de 80 J/m², o resultado da resistência à tração apresenta uma queda dos valores até 15% de fibra e um pequeno aumento do valor próximo de 10,5 MPa, alongamento de 500% para 50% e aumento do módulo de Young que resulta valor próximo de 350 MPa. Para propriedades mecânicas observa-se que os resultados e os comportamentos dos compósitos, para impacto observa-se que os compósitos transparentes são tenazes, para resistência à tração, o transparente sendo mais dúctil que o branco. Ambos os materiais apresentam o mesmo resultado próximos a 350 MPa para resultado do módulo de Young. Essas propriedades estão em patamares correspondentes às madeiras naturais, o que viabiliza a aplicação dos compósitos produzidos como madeira plástica em substituição à madeira natural em diversas situações.

Na Tabela 9 são apresentados valores típicos de propriedades mecânicas de madeiras naturais utilizadas na construção civil.

Tabela 9 – Propriedades mecânicas de madeiras naturais utilizadas na construção civil.

Madeira – nome comercial	Resistência ao impacto (J/m²)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Angelim-Pedra	22,6	4,2	9414
Angelim-Vermelho	48,7	8,5	14073
Angico-preto	77,4	13,6	16358
Cedro	19,7	5,1	8336
Cerejeira	17,5	5,3	9277
Cedrinho	21,5	4,2	10395
Cupiúba	29,5	6,8	13690
Eucalipto-saligna	32,2	6,3	11876
Eucalipto-citriodora	45,3	10,1	13337
Garapa	40,0	9,6	14107
Imbuia	20,6	6,7	7738
Ipê	42,5	11,1	15298
Itaúba	17,1	10,8	14504
Jatobá	33,7	13,1	14837
Mandioqueira	20,1	4,2	11023
Muiracatiara	23,9	10,3	12303
Maçaranduba	33,0	8,2	14769
Oiticica-Amarela	9,8	5,8	7963
Pau-Roxo	68,2	8,3	17721
Peroba-rosa	23,3	8,1	9248
Pinho-do-paraná	14,7	3,4	10719
Pinus-eliotte	14,5	3,0	6463
Piquiarana	34,3	5,1	13258

Fonte: IPT, 1989.

Na Tabela 10 são apresentados valores das propriedades mecânicas da madeira plástica neste trabalho com PEBD branco e PEBD transparente escolhidos.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas das madeiras plásticas desenvolvidas no trabalho.

Madeira plástica	Resistência ao impacto (J/m²)	Resistência à tração (MPa)
RB15	70,0	13,5
RT30	55,0	10,5

Fonte: Própria do autor.

A comparação entre os valores de resistência ao impacto apresentada na Tabela 9 mostra que a madeira plástica obtida no presente trabalho (Tabela 10), em alguns dos teores de fibra, apresenta valores superiores ao das madeiras comerciais para impacto e tração. Portanto, os compósitos resistem os impactos de maior energia do que as madeiras naturais. Desta forma, considerando a propriedade de resistência ao impacto, a substituição da madeira natural pela madeira plástica em situações de uso prático sujeitas a impactos se torna vantajosa.

Os resultados para a resistência à tração, em alguns casos, apresentaram valores superiores e em outros com valores próximos ao encontrado nas madeiras comerciais. Para o módulo de Young, o resultado da madeira plástica foi inferior ao da madeira comercial, inferindo que madeira natural é mais rígida. Esse resultado do módulo para ambos os rejeitos trazem uma desvantagem para aplicações estruturais, para suporte de cargas, telhados, entre outros. Portanto, é possível substituir a madeira comercial pela madeira plástica com a limitação de uso estrutural com carga.

6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 28 são apresentadas as imagens de MEV da superfície dos materiais de PEBD branco e PEBD transparente.

Figura 28 – Imagens de MEV: a) RBPEBD ; b) RTPEBD.

Fonte: Própria do autor.

Nas imagens obtidas dos dois rejeitos, com ampliação de 1000 vezes, não são verificadas diferenças superficiais marcantes entre estes materiais.

Na Figura 29 são apresentadas imagens de MEV da fibra de coco com ampliação de 200 e 500 vezes.

Figura 29 – Imagens de MEV da fibra de coco com ampliações de: a) 200 X; b) 500 X.

Fonte: Própria do autor

A superfície da fibra se mostra com imperfeições e rugosidades em toda a sua extensão, característica esta que tende a ser favorável na interação interfacial com a matriz polimérica, permitindo ancoramento físico da fibra na matriz.

Na Figura 30 são apresentadas as imagens de MEV dos compósitos de PEBD branco com o teor de fibra de 5, 10, 15, 20 e 30% em presença do agente compatibilizante.

Figura 30 – Imagens de MEV dos compósitos: a) RB 5; b) RB10; c) RB15; d) RB20 ; e) RB30; f) RB30 com ampliação de 1000 vezes.

Fonte: Própria do autor.

Nos compósitos com até 20% de fibra nota-se o rompimento das fibras em conformidade com a matriz, gerando pouca formação buracos devido ao desprendimento das fibras da matriz polimérica. A região de interface entre a fibra e a matriz após a ruptura se mostra com uma interação satisfatória, com recobrimento superficial do relevo da fibra pela matriz polimérica. Entretanto, nas imagens do compósito com 30% de fibra de coco é notada a presença de maior número de buracos e vazios, provocados pelo descolamento da fibra da matriz polimérica. Fatores como a dificuldade de dispersão adequada das fibras na matriz neste teor elevado de fibra e a ação mais limitada do agente compatibilizante com o aumento do teor de fibra no compósito podem ser responsáveis pelas características morfológicas do compósito com 30% de fibra. Vale ressaltar que a resposta mecânica das propriedades de resistência ao impacto, resistência à tração e alongamento na ruptura sofre uma redução acentuada neste compósito, o que deve estar relacionada com a morfologia apresentada pelo material.

A Figura 31 apresenta as imagens de MEV dos compósitos de PEBD transparente com o teor de fibra de 5, 10, 15, 20 e 30% com compatibilizante.

Figura 31 – Imagens de MEV dos compósitos: a) RT 5; b) RT10; c) RT15; d) RT20; e) RT30 ; f) RBT30 .

Fonte: Própria do autor.

Nos compósitos com matriz de rejeito de PEBD transparente houve uma boa interação interfacial fibra/matriz e pouca formação de buracos, independente do teor de fibra no compósito. Coincidentemente, os compósitos com rejeito de PEBD transparente mostraram melhor desempenho de suas propriedades mecânicas quando comparados aos compósitos com matriz de rejeito branco. Vale ressaltar que a resposta mecânica das propriedades ao impacto e resistência à tração sofre um aumento neste compósito.

6.6.1 Efeito do uso de compatibilizante na morfologia dos materiais

De forma análoga ao procedimento realizado nos ensaios de impacto, foi feita uma comparação entre imagens de MEV do compósito de rejeito de PEBD branco com 15% de fibra de coco em presença e ausência do agente compatibilizante PE-*g*-AM. Na Figura 32 são apresentadas imagens de MEV destes materiais em duas ampliações distintas.

Figura 32– Imagens de MEV dos compósitos: a)RB 15 sem compatibilizante - 100 X ; b)RB 15 sem compatibilizante - 1000 X ; c)RB 15 compatibilizado - 100 X ; d) RB 15 compatibilizado - 1000 X.

Fonte: Própria do autor.

Na Figura 32b em ampliação de 1000 vezes é possível notar um descolamento visível na interface entre a fibra e matriz polimérica, enquanto na Figura 32d uma maior aderência entre a fibra e a matriz promovida pelo compatibilizante PE-*g*-AM . Este efeito se reflete no melhor desempenho mecânico dos compósitos, conforme verificado nos ensaios de resistência ao impacto. Portanto, o uso do compatibilizante é fundamental para o comportamento desejado na madeira plástica.

6.7 Análise termo-dinâmico-mecânica (DTMA)

A análise de DTMA permite determinar as temperaturas em que ocorrem relaxações termomecânicas pela variação nos valores do fator de perda ($\tan \delta$), módulo de perda de armazenamento (E') e módulo de perda (E''). As Figuras 33 e

34 apresentam comparações entre as curvas destas três propriedades para os compósitos com rejeito de PEBD branco e transparente, respectivamente.

Figura 33 – Curvas DTMA para compósitos de PEBD branco: a) Fator de perda $\tan \delta$; b) Módulo de armazenamento E' ; c) Módulo de perda E'' .

Fonte: Própria do autor.

Figura 34 – Curvas DTMA para compósitos de PEBD transparente: a) Fator de perda $\tan \delta$; b) Módulo de armazenamento E' ; c) Módulo de perda E'' .

Fonte: Própria do autor.

A Tabela 11 apresenta as atribuições feitas às relaxações que ocorrem no PEBD em diversas temperaturas.

Tabela 11 – Relaxações características do PEBD.

R1	R2	R3	R4
A _a	B	α'_a	A _c
Transição vítrea (T_g)	Movimento das ramificações (Fração amorfa)	Movimento de cadeias amorfas	Fusão (T_f)

Fonte: Pinzón Moreno, D., 2015.

A Tabela 12 apresenta as temperaturas em que ocorrem as relaxações nos materiais em estudo através da curva do Módulo de perda E".

Tabela 12 – Resultados de DTMA dos materiais.

Materiais	R1 (°C)	R2(°C)	R3(°C)	R4(°C)
RBPEBD	-68,3	-13,8	92,6	131,3
RB5	-70,6	-13,3	60,8	151,4
RB10	-89,6	-16,2	Não visível	142,6
RB15	-85,5	Não visível	Não visível	146,4
RB20	-85,5	-14,2	94,3	155,9
RB30	-117,3	-18,1	Não visível	166,5
RTPEBD	-93,8	-37,7	110,5	137,1
RT5	-77,1	-37,9	112,5	136,9
RT10	-87,5	Não visível	72,3	132,5
RT15	-60,7	Não visível	86,2	151,9
RT20	-66,3	-31,8	74,9	137,6

Fonte: Própria do autor.

Em baixas temperaturas, as relaxações que ocorrem na fase amorfa dos polímeros foram associadas a pequenos deslocamentos das cadeias a partir de suas posições de equilíbrio, sendo a transição vítrea a principal relaxação. Na literatura encontram-se relaxações em diversas temperaturas que estão associadas à transição vítrea do PEBD, tais como: -130°C, -120°C, -105°C, -93°C, -81°C, -77°C, -63°C, -48°C, -30°C e -20°C (48). Nos ensaios realizados foram identificadas relaxações atribuídas à transição vítrea dos materiais que variaram de -117 a -60,7°C. Nota-se que nos compósitos com matriz de rejeito de PEDB branco houve um comportamento de diminuição das temperaturas em que a relaxação R1 (Tg) ocorreu em função do aumento do teor de fibra de coco no material, enquanto que nos compósitos com matriz de PEBD transparente o comportamento foi inverso. Este mesmo comportamento também pode ser observado na relaxação R3, referente a uma transição secundária da fase amorfa. É esperado que a presença de carga na matriz polimérica provoque restrições à liberdade de movimentos das cadeias poliméricas, resultando em aumento na temperatura de transição vítrea (Tg), conforme verificado nos compósitos com

matriz de PEBD transparente. Portanto, o comportamento verificado nos compósitos com matriz de PEBD branco não apresenta uma explicação plausível.

A relaxação mecânica β é atribuída ao movimento de difusão de segmentos de cadeias amorfas contendo pontos de ramificação (49). A ocorrência desta relaxação em ambos os polímeros confirma o grau elevado de ramificações característica do PEBD. A exemplo do que é verificado na transição vítrea dos polímeros isolados, a relaxação β do rejeito de PEBD transparente ocorre em temperatura inferior ao do rejeito de PEDB branco. Estes resultados são coerentes com a maior ductilidade do rejeito de PEDB transparente verificada nos ensaios mecânicos.

A relaxação α_c , referente à fusão do polímero, depende da espessura (empacotamento) do cristal (49). Cargas fibrosas ou particuladas exercem ação de agente nucleante, podendo alterar o tamanho dos cristais e o próprio grau de cristalinidade do polímero. Variações nas temperaturas de fusão dos materiais são observadas, com tendência de aumento, sobretudo nos compósitos de PEBD branco, para compósitos com maior teor de fibra.

6.8 Colorimetria

O estudo de modificação de cor do material foi conduzido em parceria com a empresa Multicel Ltda, localizada em São Bernardo do Campo – SP, com o propósito de avaliar a possibilidade de ajuste da coloração do material, de modo a alcançar aparência similar à madeira natural. Para a realização dos ensaios foi utilizado o compósito RB15. A Figura 34 apresenta imagens dos corpos dos corpos de prova do compósito RB15 sem a presença de colorantes e com 1% da mistura de pigmentos.

Figura 35 – Madeira plástica: a) compósito RB15 sem colorantes; b) compósito RB15 com 1% de pigmento.

Fonte: Própria do autor.

Esta foi a condição que apresentou as melhores características visuais de cor para a madeira plástica, tomando como base as madeiras naturais. Tonalidades mais escuras, características de alguns tipos de madeira, são mais adequadas para a definição da cor da madeira plástica, uma vez que permitem disfarçar características visuais típicas da matriz polimérica e das fibras que estão superficialmente dispostas. Entretanto, vale ressaltar que a coloração das madeiras naturais é muito diversa, dependendo do tipo da madeira. Além disto, a sensação da cor envolve parâmetros subjetivos que dependem do próprio gosto de cada indivíduo. Assim, é possível adequar a cor da madeira plástica para diversas exigências de aplicação. Esta é uma vantagem com relação à madeira natural, a qual necessita de tratamento posterior com a aplicação em sua superfície de seladoras, vernizes ou esmaltes para proteção e para adquirir a aparência final desejada da peça.

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros de cor de três medições distintas para a madeira plástica sem a presença de colorantes e pigmentada.

Tabela 13 – Resultados da análise de cor da madeira plástica.

Material	amostra	L*	a*	b*	c*	h*
RB15 sem colorantes	1	60,74	1,79	5,83	6,10	72,89
	2	61,53	3,39	6,47	7,31	62,34
	3	61,05	1,18	6,57	6,67	79,85
RB15 pigmentado	1	43,74	4,63	2,41	5,22	27,44
	2	44,44	5,20	3,63	6,34	34,96
	3	44,08	3,54	2,91	4,58	39,37

Fonte: Própria do autor.

Os parâmetros de cor L*, a* e b* são baseados no sistema de coordenadas retangulares, enquanto os parâmetros c* e h* descreve as cores no sistema de coordenadas radiais. Tomando como base o sistema de coordenadas retangulares, o parâmetro L* refere-se à luminosidade e com valores entre 0 e 100 define se a cor é mais clara (branco L*=100) ou mais escura (preto L*=0). Nota-se que a luminosidade em torno de 60 para o material sem pigmentos atinge valores em aproximadamente 44 com a presença de pigmento, mostrando que a cor do material pigmentado é mais escura. No caso do parâmetro a*, que se refere a intensidade da componente de cor primária vermelho para valores positivos e da respectiva cor complementar verde para valores negativos, mostra que a presença do componente de cor primária vermelho presente no material sem colorantes se torna mais intenso com a pigmentação. Já para o parâmetro b*, que se refere à cor amarela para valores positivos e da complementar azul para valores negativos, os valores se tornam menores com a presença do pigmento no material.

7 CONCLUSÕES

É possível reciclar o rejeito de PEBD na forma de sacolinha ou filme mesmo com contaminações oriundas do lixo, isso através da limpeza do material e utilização das etapas sugeridas neste trabalho para o processamento do material. Os rejeitos são polímeros termoplásticos que possibilitam o reprocessamento para um novo material a partir das etapas realizadas no projeto. A problemática existente dos contaminantes encontrados nas sacolinhas foi solucionada pela lavagem com soda caustica a 3,5% e a metodologia utilizada possibilitou a geração das amostras e das análises do compósito para estudar uma aplicação real.

O material escolhido foi o rejeito de PEBD com fibra de coco para um novo material na forma de madeira plástica. Portanto, com os resultados obtidos e comparados com as madeiras comerciais tem-se a possibilidade da produção da madeira plástica como alternativa para um novo produto e retorno ao mercado comercial. Esse retorno dentro do projeto permite benefícios para a cooperativa que possibilita uma alternativa na madeira plástica ao invés do pagamento para o descarte do rejeito no aterro sanitário.

O compósito de PEBD branco de melhor desempenho geral de suas propriedades foi o RB15 (15% da fibra de coco), com base na aproximação de suas propriedades mecânicas e de cor aos da madeira natural. O rejeito de PEBD transparente de melhor desempenho foi o RT30 pelas propriedades mecânicas e maior capacidade de incorporação de fibra para redução do custo. Pode-se propor a utilização dos compósitos RB15 e RT30 como madeira plástica para a fabricação de portas, batentes de porta e aplicações que não exigem uma carga estrutural, com as vantagens de não necessitarem de acabamento posterior e serem resistentes à umidade, podendo ser inclusive submetidas à lavagem com água.

As principais dificuldades encontradas para as cooperativas será o investimento para aquisição de equipamentos, treinamento para utilização do maquinário, motivação dos colaboradores, venda local do material, secagem da fibra de coco, garantia da limpeza do material em grande escala e interesse comercial local.

Criar alternativas economicamente viáveis para a reciclagem de resíduos poliméricos que apresentam pouco valor agregado é a forma mais adequada para reduzir os problemas gerados pelo acúmulo destes materiais no meio ambiente e melhorar a renda das cooperativas de catadores de recicláveis e de seus associados.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprimoramento do processo de produção dos compósitos;
- Modificação na extrusora para estudo dos comportamentos;
- Análise da fibra de coco com e sem tratamentos;
- Análise do compósito com maior contaminação;
- Estudo detalhado sobre o compatibilizante;
- Utilização de rejeitos de outras cores e fontes;
- Secagem das fibras com diferentes métodos;
- Estudo da degradação do material pela análise fotoquímica;
- Estudo de intempéries dos compósitos;
- Estudo o custo para o material;
- Levantamento comercial do interesse do produto;
- Alteração da forma da lavagem do rejeito;
- Estudo dos aditivos encontrados nos rejeitos;
- Cinética de degradação;
- Avaliação fractográfica das amostras fraturadas;
- Alteração da solução de lavagem dos rejeitos.

REFERÊNCIAS

1 JIN, H.; GUTIERREZ, J. G.; OBLAK, P.; ZUPANCIC, J. G.; EMRI, I. The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p. 2262-2272, nov. 2012.

2 JAMBECK, J. R.; GEYER, R.; Chris WILCOX, C.; SIEGLER, T. R.; PERRYMAN, M.; ANTHONY ANDRADY, A.; NARAYAN, R LAW, K. L. . Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science Journals**, v. 347, p. 768-771, fev. 2015.

3 PAIVA, R. **Apenas 3% de todo o lixo produzido no Brasil é reciclado**. 2015. Disponível em: <<http://g1.globo.com/jornal-hoje/noticia/2015/04/apenas-3-de-todo-o-lixo-produzido-no-brasil-e-reciclado.html>> Acesso em: 8 de Mar. 2016.

4 PORTAL BRASIL. **Gestão do lixo**. 2012. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/sobre/meio-ambiente/gestao-do-lixo/reciclagem>>. Acesso em: 17 de Jul. 2014.

5 MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resíduo sólido**. 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>> Acesso em: 7 de Nov. 2014.

6 PESQUISA CICLOSOFT. **Um relato de 20 anos de coleta**. 2014. Disponível em: <<http://cempre.org.br/cempre-informa/id/7/um-retrato-de-20-anos-da-coleta-seletiva-no-pais>> Acesso em: 7 de Nov. 2014.

7 CEMPRE. **Ficha técnica**. 2014. Disponível em: <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/4/plasticos>> Acesso em: 7 de Nov. 2014.

8 CARVALHO, E. **Lei exige fim de lixões até este sábado; 60% das cidades não se adequaram**. 2014. Disponível em:

<<http://g1.globo.com/natureza/noticia/2014/08/lei-exige-fim-de-lixoes-ate-este-sabado-60-das-cidades-nao-se-adequaram.html>> Acesso em: 7 de Mar. 2016.

9 MANSOR, M. T. C.; CAMARÃO, T. C. R. C.; CAPELINI, M.; KOVACS, A. ; FILET, M.; SANTOS, G. A.; SILVA, A. B. **Cadernos de Educação Ambiental**. Resíduo sólido, 2010, v. 6.

10 PESQUISA CICLOSOFT. **Coleta seletiva no país**. 2014. Disponível em: <<http://cempre.org.br/ciclosoft/id/2>> Acesso em: 7 de Nov. 2014.

11 MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Resíduos de plástico, papel, papelão, papel metalizado, vidro e metal**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/component/k2/item/9411-res%C3%ADduos-de-pl%C3%A1stico,-papel,-papel%C3%A3o,-papel-metalizado,-vidro-e-metal>> Acesso em: 17 de Jul. 2014.

12 JUNIOR, A. C. **Reciclagem do plástico: o que você precisa saber**. 2012. Disponível em: <<http://viajeaqui.abril.com.br/materias/reciclagem-do-plastico-o-que-voce-precisa-saber>> Acesso em: 17 de Jul. 2014.

13 PLASTIVIDA. **Reciclagem**. Disponível em: < <http://www.plastivida.org.br/index.php/pt/conhecimento/19-reciclagem>> Acesso em: 17 de Jul. 2014.

14 MANTIA, F. P. L. **Recycling of PVC and mixed plastic waste**. Chem Tec Publishing, 1996, p. 63-76.

15 BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of polymer science**. Wiley-Interscience, 1984.

- 16 COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. **Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- 17 PEREIRA, R. A.; MANO, E. B.; DIAS, M. L.; ACORDI, E. B. **Polymer Bulletin**, v. 38, p. 707, 1997.
18. NISKA, K.O.; SAIN, M. **Wood-polymer composites**. CRC Press, 2008.
19. YAMAJI, F. M.; BONDUELLE, A. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. **Revista Floresta**, v. 34, p.59 , abr. 2004.
20. SELKEA, S. E.; WICHMAN, I. Wood fiber/polyolefin composites. **Composites**, v. 35, p. 321, 2004.
- 21 STAEL, C.G. **Preparação de materiais compósitos de bagaço de cana-de-açúcar e caracterização por propriedades mecânicas e NMRno estado sólido**. 1997. Tese (Doutorado) – UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- 22 KAEWKUK, S.; SUTAPUN W.; JARUKUMJORN, K. Effect of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber/polypropylene composites. **Composites**, v.45, p. 544-549, fev. 2013.
- 23 CARASCHI, J.C. **Estudo das relações estrutura/propriedades de carboximetilcelulose obtida por derivatização de polpa de cana-de-açúcar**. 1997. Tese (Doutorado) – USP de São Carlos.
24. SANTOS, M. S. **Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados à base de PET pós-consumo e cargas de coco**. 2002. Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

25 FORNARI JUNIOR, C. C. M. Aplicação da ferramenta da qualidade (Diagrama de Ishikawa) e do PDCA no desenvolvimento de pesquisa para a reutilização dos resíduos sólidos de coco verde. **Revista INGEPRO**, v. 2, n. 9, p. 104-112, set. 2010.

26 BITENCOURT, D. V. **Potencialidades e estratégias sustentáveis para o aproveitamento de rejeitos do coco (Cocos nucifera L.)**. 2008. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Sergipe.

27 ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAUJO, F. B. S.; NOROES, E. R. V. **Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola**. Embrapa Agroindústria Tropical. 2001.

28 SILVA, K. M. D.; REZENDE, L. C. S. H.; SILVA, C. A.; BERGAMASCO, R.; GONÇALVES, D. S. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **ENGEVISTA**, v. 15, n. 1. p. 43-50, abr. 2013.

29 LIN, S.Y.; LEBO, Jr. S. E. **Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer**. Wiley, 1995, v. 4.

30 PHILIPP, P. **Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2ª Ed., Escola SENAI, 1988, v.1, p. 76-91.

31 SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. **Lignins: occurrence formation, structure and reactions**. John Willey, 1971, p. 916.

32 WANG,S.; YU, J; YU, J. Influence of maleic anhydride on the compatibility of thermal plasticized starch and linear low-density polyethylene. **Wiley InterScience**, v.93, p. 686-695, jul. 2004.

- 33 CHOUDHURY, A.; KUMAR, S.; ADHIKARI, B. Recycled milk pouch and virgin low-density polyethylene/Linear low-density polyethylene based coir fiber composites. **Wiley InterScience**, v.106, p.775-785, 29 Jun. 2007
- 34 ARAÚJO, J.R.; WALDMAN, W.R.; PAOLI, M.A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibres: Coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p. 1770–1775, 2008.
- 35 REDIGHIERI, K. I.; COSTA, D. A. Compósitos de polietileno reciclado e partículas de madeira. **Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 5-11, 2008.
- 36 CORRALES, T.; CATALINA, F.; PEINADO, C.; ALLEN, N.S.; FONTAN, E. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.147, p.213–224, 2002.
- 37 STARK, N. M.; MATUANA, L. M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/woodflour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v.86, n.1, p.1–9, 2004.
- 38 GULMINE, J. V. **Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE**. 2004. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE)) - Universidade Federal do Paraná.
- 39 ROCHA, M. F. G. **Análise e caracterização do polietileno de ultra-elevado peso molecular para aplicação em prótese total de joelho**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais.
- 40 KUMANAYAKA, T.O.; PARTHASARATHY, R.; JOLLANDS, M. Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, n.4, p.672-676, 2010.

41 CASTRO, D. O. **Biocompósitos a partir de biopolietileno de alta densidade reforçados por fibras de curauá**. 2010. Dissertação (Mestrado em Físico Química) - Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo.

42 SAHA, P.; MANNA, S.; CHOWDHURY, S. R.; SEN, R.; ROY, D.; ADHIKARI, B. Enhancement of tensile strength of lignocellulosic jute fibers by alkali-steam treatment. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3182-3187, 2010.

43 CUI, Y. TAO, J.; NORUZIAAN, B.; CHEUNG, M.; LEE, S. DSC analysis and mechanical properties of wood—plastic composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 2, p. 278-289, 2010.

44 CRUZ-ESTRADA, Ricardo H. A preliminary study on the preparation of wood-plastic composites from urban wastes generated in Merida, Mexico with potential applications as building materials. **Waste Management & Research**, v. 28, n. 9, p. 838-847, 2010.

45 MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Polímeros como materiais de engenharia**. Ed. Edgard Blucher, 1991.

46 INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT **Fichas de características das madeiras brasileiras**. 2. ed., IPT, 1989, p. 418 (publicação IPT No 1791).

47 PINZÓN MORENO, D. **Blendas de rejeitos pós-industriais de filmes multicamadas de polietileno de baixa densidade (pebd) e poliamida (pa6)**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena.

48 BRIDSON, J. A. **Plastics materials**. 7th. ed. Oxford, 1985.

49 WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica.** 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Paraná.

50 OLIVEIRA, T. A.; TEIXEIRA, A.; MULINARI, D. R.; GOULART, S. A. S. **Avaliação do uso de agente compatibilizante no comportamento mecânico dos compósitos PEBD reforçados com fibras de coco verde.** Cadernos UniFOA, 2010, v.14, p. 11-17.

51 DOAK, K. W. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Ed. John-Wiley & Sons, v. 6, 1986.

52 BEDIN, M. G. **Compósito com polietileno de baixa densidade e fibra de coco in natura e modificada.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Estadual do Norte Fluminense.

53 ANAMARIA, S; RALUCA, N. D; MARIAN, T; GEORGETA, C; CORNELIA V. Low density polyethylene composites containing cellulose pulp fibers. **Composites: Part B**, v. 43, p.1873–1880, 2012.

54 BENASSI, A. C.; RUGGIERO, C.; MARTINS, A. B. G.; ALBERTO DA SILVA, J. A. Caracterização biométrica de frutos de coqueiro, *Cocos nucifera* L. variedade anã-verde, em diferentes estádios de desenvolvimento. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal. 2007, v. 29, n. 2, p. 302-307.

55 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 256 – 034:** Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. West Conshohocken, 2002.

56 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D638 – 10:** Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2013.