

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CACAU EM COMPÓSITOS
POLIMÉRICOS À BASE DE POLIOLEFINAS.**

Lucas Gomes Juncioni

SÃO CARLOS -SP
2021

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CACAU EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS À BASE DE POLIOLEFINAS.

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Márcio Raymundo Morelli

São Carlos-SP
2021



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Lucas Gomes Juncioni

RA: 385840

TÍTULO: Utilização de resíduos de cacau em compostos poliméricos à base de poliolefinas

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 19/11/2021, 09h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli	8,0	9,0
Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira	8,0	9,0
Média	8,0	8,0

Certifico que a defesa de monografia de TCC realizou-se com a participação a distância dos membros Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli e Prof. Dr. Francys Kley Vieira Moreira e depois das arguições e deliberações realizadas, os participantes à distância estão de acordo com as informações redigidas nesta ata de defesa.

Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli

RESUMO

Este estudo teve como objetivo analisar a viabilidade do acréscimo das farinhas da casca e da amêndoa do fruto do cacau em polímeros a base de poliolefinas. O Brasil é o 7º maior produtor do fruto e os resíduos gerados após as colheitas podem precarizar os solos onde são plantados. Assim, foi realizada a coleta desses materiais, reduzidos em farinhas, caracterizados e adicionados ao polímero puro. Realizou-se então ensaios de termogravimetria, reometria, índice de fluidez, caracterização microestrutural e mecânica. Como resultado, as farinhas tornaram o compósito mais duro, com menos ductilidade, mas provou-se ser economicamente e ambientalmente viável como um material de carga, visto que diminui o valor final do compósito em relação ao material puro, e retira do ambiente um resíduo no qual existe poucas práticas de reuso.

Palavras-chave: Compósitos. Cacau. Polímeros. Poliolefinas. Ensaios. Termogravimetria. Reometria. Índice de fluidez. Caracterização microestrutural. Caracterização mecânica.

Abstract

This abstract analysed the viability of adding cocoa shell flour and cocoa nuts flour in to polyolefins polymers. Brazil is the 7th greatest producer of Cocoa, and this largest production generates a lot of waste that spoils the soils. This study collected this waste, reduced in to flour, was characterized and added to the pure polymer. This composite was subjected in to thermogravimetric test, rheometry test, flow rate test, microstructural and mechanical characterization. As a result, the composite became harder than the pure polymer, but less ductile. However, it became economically and environmentally viable as a load material, since it reduces the composite final price in relation to the purê polymer and takes out the waste that has little practible uses.

Palavras-chave: Composite. Cocoa. Polymers. Polyolefins. Tests. Thermogravimetric Test. Rheometry Rest. Flow Rate Test. Microstructural Characterization. Mecanical Characterization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fruto do cacau com a casca e as amêndoas.....	2
Figura 2: Análise de termogravimetria (TG) para a casca do fruto de cacau.....	7
Figura 3: Curvas de torque versus tempo para os compósitos à base de HDPE a 180°C e 100 rpm.....	10
Figura 4: Curvas de torque versus tempo para os compósitos à base de PP a 190°C e 100 rpm.....	11
Figura 5: Micrografias da amostra PE80/20 em diferentes aumentos e diferentes regiões.....	16
Figura 6: Micrografias da amostra PE80/20c em diferentes aumentos e diferentes regiões.....	17
Figura 7: Micrografias da amostra PP80/20 em diferentes aumentos e diferentes regiões.....	19
Figura 8: Micrografias da amostra PP80/20c em diferentes aumentos e diferentes regiões.....	20
Figura 9: Peças moldadas a partir dos compósitos de cacau desenvolvidos. a) corpos de prova moldados por injeção, e b) peças rotomoldadas.....	34
Tabela 1: Análise da composição química/lignocelulósica das cascas do fruto e da amêndoa de cacau e sua comparação com resíduos de madeira e de casca de mandioca após secagem....	5
Tabela 2: Características da da farinha da casca do fruto de cacau (FCFC).....	6
Tabela 3: Matérias primas termoplásticas escolhidas como base dos compósitos.....	8
Tabela 4: Propriedades nominais das matérias primas.....	9
Tabela 5: Formulações estudadas através de reometria de torque.....	10
Tabela 6: Valores de torque após 5 minutos de mistura para os termoplásticos puros e seus compósitos com FCFC.....	12
Tabela 7: Formulações desenvolvidas em extrusão.....	13

Tabela 8: Resultados de Índice de Fluidez para as amostras dos compósitos preparados por extrusão.....	14
Tabela 9: Propriedades mecânicas em tração das amostras dos compósitos extrudados e moldados por injeção.....	22
Tabela 10: Resistência ao Impacto Izod (RI Izod) (com entalhe) das amostras extrudadas e moldadas por injeção.....	24
Tabela 11: Propriedades do polietileno LLDPE utilizado no processo de rotomoldagem.....	26
Tabela 12: Propriedades de Índice de Fluidez das amostras de LLDPE/FCAC para fins comerciais.....	28
Tabela 13: Índice de Fluidez da segunda etapa de preparação composições LLDPE/FCAC comerciais.	28
Tabela 14: Resultados de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos compósitos LLDPE/FCAC.....	29
Tabela 15: Propriedades sob tração dos compósitos LLDPE/FCAC preparados para rotomoldagem.....	30
Tabela 16: Resistência ao impacto Izod (com entalhe) das amostras de LLDPE/FCAC para rotomoldagem.....	30
Tabela 17: Simulação dos custos de produção de compósitos de LLDPE com FCAC.....	32

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
2.	Metodologia utilizada e resultados obtidos	3
2.1.	Beneficiamento e caracterização das cascas do fruto e da amêndoa de cacau	3
2.2.	Aquisição das matérias-primas poliolefínicas	8
2.3.	Análise da viabilidade de produção dos compósitos de poliolefinas com FCFC via Reometria de Torque	9
2.4.	Preparação dos compósitos termoplásticos com FCFC extrudados	12
2.5.	Avaliação da fluidez das amostras extrudadas.	13
2.6.	Caracterização microestrutural dos compósitos obtidos	14
2.7.	Caracterização Mecânica das Composições Moldadas por Injeção	21
2.8.	Desenvolvimento de formulações de compósitos LLDPE/FCAC para Rotomoldagem	25
3.	Análise da viabilidade técnica e econômica do uso dos compósitos para fabricação de vasos rotomoldados de FCAC/LLDPE.....	32
4.	Conclusões.....	35
5.	Referências Bibliográficas	36

1. Introdução

O principal objetivo do trabalho foi analisar a viabilidade de se desenvolver compósitos termoplásticos a partir de matrizes poliolefínicas modificadas com resíduos vegetais obtidos a partir da casca do fruto de cacau descartada como resíduo após a extração de sua polpa. A transformação da casca do fruto de cacau em farinha e o seu uso como carga de origem vegetal para termoplásticos envolve várias etapas experimentais, o beneficiamento da casca do fruto de cacau, sua caracterização física e química, a incorporação da farinha da casca do fruto de cacau (FCFC) na matriz termoplástica poliolefínica, a caracterização reológica sob fluxo do composto, a moldagem deste e a sua caracterização e previsão de aplicação na fabricação de produtos comerciais. Nesta oportunidade também foi analisada a possibilidade de utilizar a farinha obtida a partir da casca da amêndoa de cacau (FCAC) extraída da polpa. Este resíduo vegetal, apesar de ser gerado em quantidade muito menor que a casca do fruto, também pode ser utilizada como carga vegetal conforme mostrado neste trabalho.

O Brasil é atualmente o 7º maior produtor mundial de cacau. Na safra de 2021 estima-se que o país produzirá 250 mil toneladas, que corresponde a 5% da produção mundial. Visando aumentar em mais 60 mil toneladas nos próximos 4 anos [1]. A cotação atual (09/2021) para a amêndoa de cacau na Bolsa de Nova York é de aproximadamente US\$ 2.696,00/tonelada [2], portanto a produção de cacau corresponde atualmente a um montante anual aproximado de US\$ 674 milhões. Durante o beneficiamento do cacau, a polpa do fruto de cacau é inicialmente separada da casca deste fruto. A partir da polpa é extraída a amêndoa de cacau. A amêndoa, por sua vez, possui em seu interior a semente (*nibs*) do cacau que dá origem aos produtos de cacau na forma de pó, manteiga, etc [3,4]. Assim, as cascas do fruto e da amêndoa do cacau são consideradas um resíduo do processo de beneficiamento do cacau [5]. Hoje, encontra-se algumas dificuldades do descarte desses resíduos, sendo grande parte abandonados nas plantações e utilizados apenas como fertilizantes para o cultivo. As consequências são a degradação da estrutura do solo e a propagação de pragas, que acabam requerendo a necessidade de uso de produtos químicos para combatê-los. Hoje, especula-se sua utilização na geração de energia, incinerando o material para a produção de vapor nas caldeiras de biomassa, mas a prática ainda é incipiente. É possível, também, utilizar esse resíduo na forma de alimentação animal de ruminantes, devido ao seu alto valor protéico [6].



Figura 1: Fruto do cacau com a casca e as amêndoas.

Na produção agroindustrial de cacau no Brasil, a massa de amêndoas obtidas na forma de polpa corresponde em geral a aproximadamente 20% do fruto, enquanto a casca do fruto corresponde a 80% em massa. Por sua vez, as amêndoas, depois de secas, correspondem a 10% da massa total do fruto [7]. Dados obtidos em trabalho de pesquisa realizado na Malásia, segundo maior produtor de cacau no mundo, mostram que dependendo da origem agrícola a percentagem mássica de casca em relação ao fruto de cacau encontra-se entre 52 e 76%, ou seja, após retirada a polpa [8]. Após uma etapa de fermentação das amêndoas na forma de polpa, elas sofrem um processo de secagem e então são torradas. Na sequência a casca da amêndoa (*shell*) é retirada das amêndoas resultando em sementes (*seedcoats* ou *nibs*) de cacau que são industrializadas para a fabricação de chocolate. Assim, a retirada da casca da amêndoa produz mais um resíduo sólido com pouco valor agregado [9]. A proporção em massa de casca de amêndoa (*shell*) em relação a semente da amêndoa (*nibs*) é 10/90 [10]. Considerando que a produção atual de amêndoas de cacau no Brasil é de 250 mil toneladas e que a casca do fruto, como rejeito, corresponde entre 50 a 80% em massa do fruto de cacau *in natura*, pode se ter uma estimativa de uma safra anual entre 125.000 e 200.000 toneladas de casca de fruto de cacau. Considerando ainda que 10% das amêndoas produzidas na forma de sementes é outro rejeito na forma de casca (*shell*), existe uma expectativa de mais 25 mil toneladas anuais após o beneficiamento do cacau [7]. Assim, existe uma produção anual correspondente entre 150.000 e 225.000 toneladas de resíduo sólido do fruto, que corresponde essencialmente a resíduos de cascas do fruto e da amêndoa. Se o beneficiamento das cascas do fruto e da amêndoa de cacau depois de secas puderem gerar produtos com maior valor agregado, este tipo de iniciativa poderia contribuir para valorizar de uma forma sustentável a produção do cacau como um todo. Esta proposta procurou explorar a possibilidade de

incrementar o valor agregado destes rejeitos através da sua transformação em farinha e incorporação como cargas vegetais em compósitos termoplásticos a base de poliolefinas.

A metodologia escolhida para analisar a viabilidade desta proposta foi baseada no beneficiamento das cascas do fruto e da amêndoa de cacau como pó na forma de farinha e de sua inclusão a compósitos de matrizes poliméricas, com variação de composições em termos de porcentagem mássica de carga vegetal adicionada e de presença ou ausência de agentes compatibilizantes interfaciais, e posteriormente a avaliação de suas propriedades físicas, mecânicas e termo-mecânicas.

A aplicação de reforços de fibras naturais, em sua maioria, é limitada pela temperatura de processamento devido à decomposição térmica dos componentes lignocelulósicos da carga vegetal, principalmente a lignina. Esta decomposição térmica acontece em temperaturas entre 200°C e 300°C, sem a presença de cisalhamento [10]. Isto também ocorrerá com a farinha das cascas do cacau, como caracterizado nos resultados obtidos. Assim, para se obter um bom desempenho na fabricação de compósitos termoplásticos com cargas vegetais é necessário utilizar matrizes poliméricas com baixas temperaturas de processamento. Entre as principais resinas poliméricas termoplásticas processadas em temperaturas não muito superiores a 200°C encontram-se as resinas poliolefínicas a base de polietileno e de polipropileno, e estas são consideradas boas opções para este estudo.

A incorporação de cargas particuladas em compósitos termoplásticos causa uma variação das propriedades mecânicas em relação às propriedades da matriz polimérica. Observa-se regularmente, aumento de módulo elástico e da temperatura de distorção térmica e reduções de fluidez, de deformação na ruptura e de resistências sob impacto [11]. Assim, visando-se possíveis aplicações comerciais, a análise de suas propriedades mecânicas é essencial. Desta forma foi proposto um planejamento experimental que pudesse avaliar a maioria destas propriedades mecânicas como uma análise da viabilidade da produção destes compósitos.

2. Metodologia utilizada e resultados obtidos

2.1. Beneficiamento e caracterização das cascas do fruto e da amêndoa de cacau

Os frutos de cacau *in natura* foram adquiridos através de empresas que dispunham desses excedentes. Tanto as cascas quanto as amêndoas são de origem da região cacauzeira do estado da Bahia. Ao total foram utilizados 200 kg de fruto *in natura*. A casca das amêndoas foi fornecida na forma de farinha.

Após a extração da polpa do fruto, restou 50% em massa de casca do fruto *in natura*. A casca residual do fruto foi submetida a um processo de secagem em estufa por 72 horas a 70°C. Após a secagem foi obtido um resíduo

de 20% em massa de casca do fruto seca. A proporção de casca para polpa encontra-se na faixa apresentada na literatura [8]. A massa de casca do fruto seca foi submetida a um processo de moagem em moinho de facas e o resíduo moído teve sua granulometria classificada através de um jogo de 03 peneiras (35, 18 e 10 mesh). O resíduo da casca do fruto seco e moído foi denominado farinha da casca do fruto de cacau (FCFC). A partir desta farinha e da farinha da casca da amêndoa de cacau (FCAC) fornecida foram retiradas amostras para as etapas de suas caracterizações de composição e de propriedades físicas e térmicas, conforme apresentadas a seguir.

Amostras de ambas as farinhas foram submetidas a análise de sua composição ligno-celulósica através do método estabelecido pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry*, conhecidos como TAPPI [12]. Além desta metodologia outras foram utilizadas para análise de extração de resíduos solúveis em água e em solventes, bem como para medida da fração de cinzas. A Tabela 1 apresenta a análise composicional das cascas do fruto (FCFC) e da amêndoa de cacau (FCAC) e uma comparação com as composições da casca de mandioca e da farinha de madeira *Pinus*. A casca de mandioca, assim como as cascas de cacau, são rejeitos do beneficiamento destes vegetais, enquanto a farinha de madeira é a carga vegetal com maior volume atual de aplicação em compósitos termoplásticos. Pode ser observado que a composição da casca da amêndoa é bastante diferente da casca do fruto de cacau. Um dos componentes a ser considerado nesta comparação é a lignina que interfere na estabilidade térmica do resíduo vegetal quando incorporado em matrizes termoplásticas no estado fundido. A casca de amêndoa possui uma concentração bastante baixa deste componente, comparada com a casca do fruto de cacau. Este resíduo, apesar de superior ao da amêndoa, é relativamente menor que outros resíduos vegetais como a casca de mandioca e de cargas vegetais usadas industrialmente como a farinha de madeira, tipo *Pinus*, que apresenta uma concentração elevada de lignina. Apesar das comparações de composição das cascas de cacau com outros resíduos serem analisadas aqui, deve se levar em conta que é uma análise muito particular neste caso, pois para produtos naturais vegetais as origens também devem ser consideradas. De qualquer forma uma conclusão pode ser tirada nesta análise, ou seja, os resíduos de cacau utilizados e obtidos a partir do fruto e da amêndoa possuem uma concentração relativamente baixa de lignina. Esta característica favorece a incorporação das farinhas destes resíduos em termoplásticos poliméricos para obtenção de compósitos termoplásticos, visto que a lignina possui seu ponto de degradação por volta de 350°C.

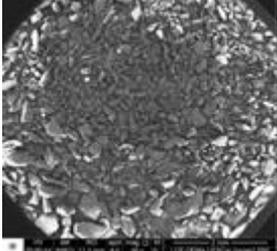
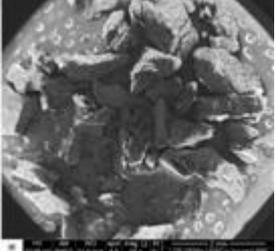
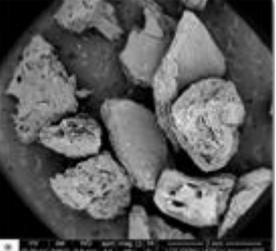
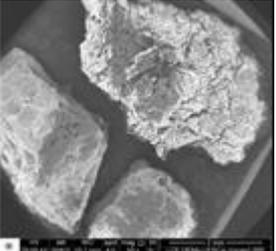
Tabela 1: Análise da composição química/lignocelulósica das cascas do fruto e da amêndoa de cacau e sua comparação com resíduos de madeira e de casca de mandioca após secagem.

Composição de Resíduos Vegetais (% mássica para materiais secos)				
Resíduos	Casca da amêndoa de cacau moída ^(a)	Casca do fruto de cacau moída	Casca de mandioca moída ^[11]	Farinha de madeira (Pinus) ^[12]
Componentes				
Umidade	6,5	8,0	14,0	-
Extrativos Orgânicos	20,1	5,2	27,5	7,9
Extrativos Aquosos	48,5	23,4	7,6	2,0
Celulose	10,1	26,8	37,9	55,9
Hemicelulose	7,5	23,7	23,9	13,7
Lignina	0,8	3,9	7,5	26,2
Cinzas	23,6	14,3	12,3	0,5

^(a) A casca de amêndoa foi fornecida moída na forma de farinha (FCAC).

A moagem e redução do tamanho de partículas da casca do fruto de cacau foi realizada e a distribuição granulométrica das partículas da farinha foi obtida através de uma classificação realizada através de peneiramento. Foram obtidas quatro frações distintas de partículas: minúsculas, pequenas, médias e grandes. As quatro diferentes frações granulométricas foram pesadas para determinar uma porcentagem mássica e observadas em microscópio eletrônico de varredura para determinação de seu fator de forma. Também foi calculada as densidades aparentes e específicas de cada fração, bem como seus fatores de empacotamento. Esses resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Características da da farinha da casca do fruto de cacau (FCFC).

Minúsculas	Pequenas	Médias	Grandes
 	 	 	 
Percentual em massa de cada granulometria do total de farinha obtida (%)			
13,5	24,1	46,3	16,2
Densidade Aparente (g/cm ³)			
0,42	0,44	0,45	não obtido
Densidade Real (g/cm ³)			
1,442	1,445	1,515	não obtido
Fator de empacotamento			
0,57	0,50	0,46	não obtido

Avaliando a morfologia das partículas de FCFC moídas, observada através da microscopia eletrônica de varredura na Tabela 2, é possível notar que as partículas obtidas na farinha da casca, têm formato mais próximo ao esférico, do que ao acicular, com baixa razão de aspecto. Esta informação, aliada ao tamanho encontrado das partículas, infere que o comportamento da farinha como reforço, será mais próximo de um reforço mineral com partículas com formato irregular, como o carbonato de cálcio, do que como um reforço com fator de forma fibroso, tal como a farinha de madeira. Um outro fator relevante a ser considerado é o rendimento da transformação da casca do fruto de cacau em farinha, bem como da granulometria obtida. Como já comentado anteriormente,

de cada 100 kg de fruto do cacau *in natura*, são obtidos cerca de 20 kg de farinha seca pronta para incorporação em compósitos. Com o processo de moagem utilizado, são obtidas diferentes granulometrias, sendo que cerca de 46,3% das partículas estão em dimensões médias. Para aperfeiçoar a aplicação da FCFC será necessário um maior controle do processo de moagem, bem como uma maior compreensão das vantagens e desvantagens de cada granulometria no processamento e nas propriedades dos compósitos produzidos.

Considerando que a análise composicional da casca do fruto de cacau indica maior estabilidade térmica para incorporação como farinha em termoplásticos, pois possui baixa concentração de lignina, foi realizada uma análise termogravimétrica deste resíduo para verificar o seu processo de degradação sob aquecimento. Assim, a farinha da casca do fruto foi submetida a uma análise de TG, para a determinação de sua perda de massa em função da temperatura, obtendo-se assim um panorama da decomposição térmica dos componentes lignocelulósicos, que ocorre com a liberação de voláteis e assim, uma estimativa das condições de processamento dos compósitos. A análise foi realizada em um intervalo de 25 a 800°C, a uma taxa de 20°C/min em atmosfera inerte (N₂). Para condições reais, é utilizado uma atmosfera oxidante. A Figura 2 mostra o espectro de decomposição térmica da casca do fruto de cacau.

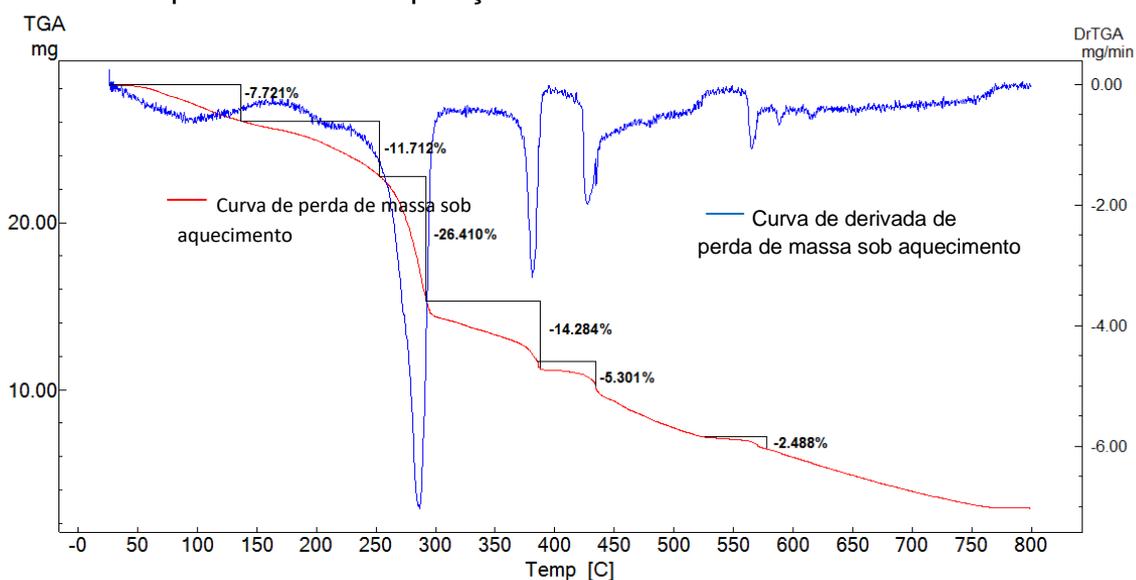


Figura 2: Análise de termogravimetria (TG) para a casca do fruto de cacau.

De acordo com a literatura [13] a casca do fruto de cacau se decompõe em 3 etapas principais, ou seja, a evaporação de água e voláteis entre 30 e 100°C, a decomposição de hemiceluloses entre 250 e 300°C, e, a decomposição da lignina e de celulose acima de 350°C. Aparentemente é possível observar esta tendência nas curvas da Figura 2. Através da análise de TG (TGA) e de DTG (DTGA) é possível inferir que há uma perda de aproximadamente 8% de massa no intervalo de 30°C a 100°C, possivelmente ligada à perda de umidade e outros voláteis pelo material. Este valor é compatível com a perda de umidade da casca do fruto de cacau observada na análise composicional mostrada na

Tabela 1. Também é possível localizar a decomposição térmica de seus componentes principais, celulose, hemicelulose e lignina a partir de 250°C, além de mostrar uma relativa estabilidade térmica do material particulado acima de 200°C através de um patamar na curva de TG. Os picos mostrados na curva de derivada da perda de massa (DTG) também indicam as principais faixas de decomposição térmica da casca do fruto de cacau. A maior perda de massa ocorre através do pico maior mostrado entre 250 e 300°C.

Uma comparação dos resultados obtidos através de TG para a casca do fruto de cacau com os obtidos para a casca de mandioca e farinha de madeira [14]. Para a casca de mandioca foi observada uma perda semelhante da umidade e voláteis em torno de 8% em massa, enquanto sua estabilidade térmica é preservada até em torno de 210°C e o pico de maior perda de massa atinge seu máximo em torno de 300°C. Para a farinha de madeira a perda de massa através de umidade e voláteis é menor, ou seja, 4% em massa, porém a perda de estabilidade térmica ocorre a temperaturas abaixo de 200°C. Portanto, as características termogravimétricas da casca do fruto de cacau são semelhantes a outras cargas vegetais já utilizadas na obtenção de compósitos termoplásticos.

2.2. Aquisição das matérias-primas poliolefínicas

Nesta etapa foram adquiridas as seguintes resinas termoplásticas poliolefínicas como matérias-primas, conforme discriminadas na Tabela 3.

Tabela 3: Matérias primas termoplásticas escolhidas como base dos compósitos

POLÍMERO	CÓDIGO COMERCIAL
HDPE	X
LLDPE	Y
PP	Z

Os termoplásticos poliolefínicos escolhidos para a primeira fase do desenvolvimento são indicados para moldagem por injeção. Foi escolhida uma resina de HDPE virgem para a avaliação da alteração das propriedades pela adição do reforço, e uma resina de PP copolímero heterofásico reciclado, visando uma maior sustentabilidade ao estudo. Além disso, numa etapa complementar, foram produzidas formulações adicionais utilizando-se um tipo de LLDPE para rotomoldagem. A Tabela 4 apresenta alguns dados das propriedades das poliolefinas. Devido à esperada baixa compatibilidade interfacial entre a fase particulada, de natureza polar, e a fase contínua, de natureza apolar, decidiu-se incluir em algumas formulações os agentes compatibilizantes Arkema Lotader AX8900, um terpolímero de etileno, acrilato de metila e metacrilato de glicidila (GMA) e Arkema CA100, polipropileno graftizado com anidrido maleico.

Tabela 4: Propriedades nominais das matérias primas.

PROPRIEDADE	LLDPE Y	HDPE X	PP Z
Índice de Fluidez (g/10 min)	5,5	7,2	15-25
Densidade (g/cm ³)	0,94	0,96	0,90
Resistência sob Tração (MPa)	17	29	29
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	NB	35	90
Dureza (Shore D)	-	63	85
Temperatura de Distorção Térmica (°C)	56	74	-

2.3. Análise da viabilidade de produção dos compósitos de poliolefinas com FCFC via Reometria de Torque

As formulações de compósitos contendo percentuais de farinha de casca do cacau (FCFC), bem como as amostras dos termoplásticos puros de PP e de HDPE, foram processadas em um reômetro de torque. Essa etapa teve o objetivo de misturar e homogeneizar as matérias-primas constituintes dos compósitos em estudo, em condições de mistura semelhantes às de uma extrusora, para uma análise do aumento do torque proporcionado pela adição da carga particulada, visando analisar as alterações causadas pela incorporação desta carga durante o processo de mistura a uma determinada temperatura e rotação de rotores.

Foi utilizada temperatura de 180°C para as amostras de HDPE e 190°C para as amostras de PP, rotação de 100 rpm e tempo de mistura de 5 minutos para todas as amostras. Adicionou-se a FCFC depois de 30 segundos do início do processo de fusão das resinas termoplásticas

Foram ensaiadas 12 formulações cujas composições são mostradas na Tabela 5. Procurou-se variar a porcentagem em massa de FCFC utilizada nas composições. Além disso, foi incorporado compatibilizante para algumas composições. Foram testadas diferentes granulometrias de FCFC, sendo aquela discriminada como número (1) para a faixa minúscula e como número (2) para a faixa de pequenas a médias.

Tabela 5: Formulações estudadas através de reometria de torque.

Composição		Matriz	% FCFC (em massa)	Compatibilizante
PP100	1	PP	0	--
PP80/20(1)	2	PP	20 (1)	--
PP60/40(1)	3	PP	40 (1)	--
PP60/40c(1)	4	PP	40 (1)	1%
PP80/20(2)	5	PP	20 (2)	--
PP60/40(2)	6	PP	40 (2)	--
PP60/40c(2)	7	PP	40 (2)	1%
PE100	8	HDPE	0	--
PE80/20(2)	9	HDPE	20 (2)	--
PE60/40(2)	10	HDPE	40 (2)	--
PE60/40c(2)	11	HDPE	40 (2)	1%
PE80/20(1)	12	HDPE	20 (1)	--
PE60/40(1)	13	HDPE	40 (1)	--
PE60/40c(1)	14	HDPE	40 (1)	1%

OBS. (1) partículas de FCFC com granulometria minúscula; (2) partículas de FCFC com granulometrias pequenas e médias.

Os ensaios de reometria de torque, cujas curvas de torque versus tempo são apresentadas nas Figuras 3 e 4. Após um processo de fusão da resina termoplástica o torque se nivela para um valor constante de torque ao longo do tempo decorrido. Foi escolhido o intervalo de 2 a 5 minutos para mostrar este fenômeno.

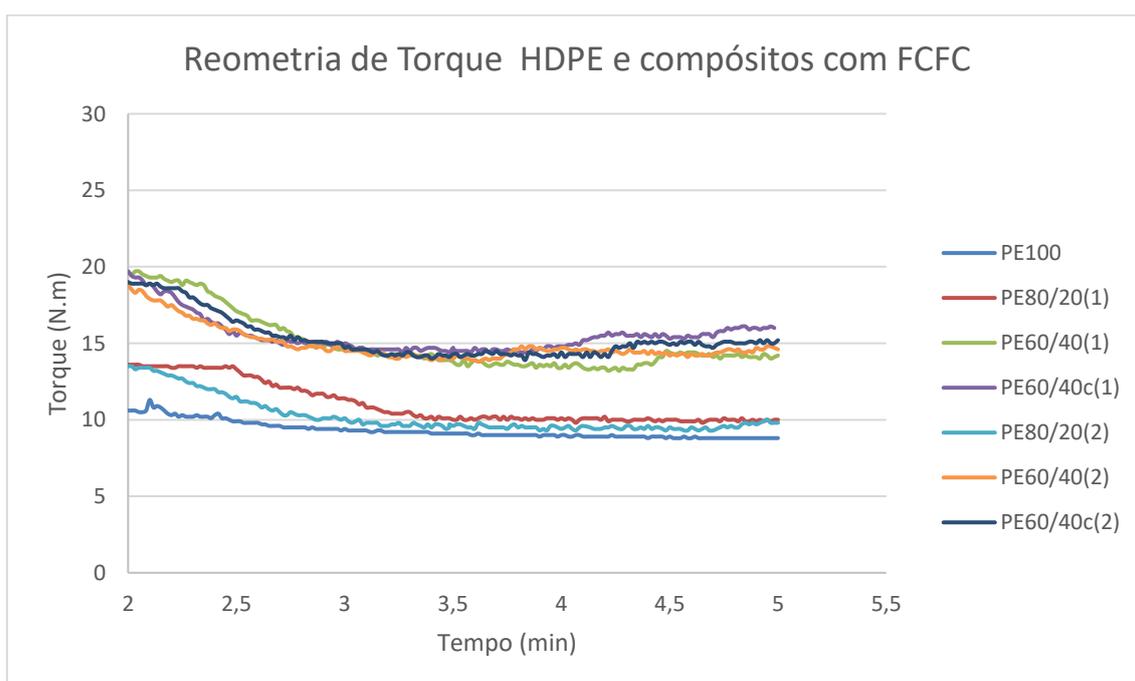


Figura 3: Curvas de torque versus tempo para os compósitos à base de HDPE a 180°C e 100 rpm.

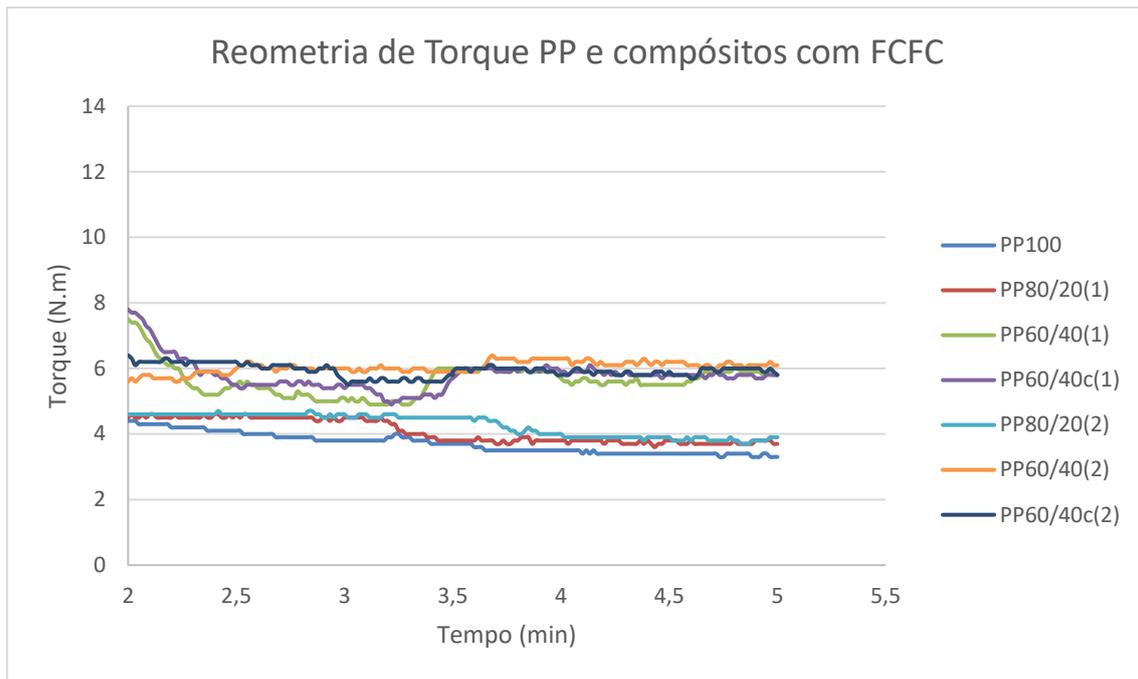


Figura 4: Curvas de torque versus tempo para os compósitos à base de PP a 190°C e 100 rpm.

Foi recortado o pico inicial torque nas curvas que corresponde a entrada do material *frio* na câmara do reômetro. Para os componentes termoplásticos puros isto é resultado da sua fusão ao serem alimentados na câmara do reômetro. Após a fusão completa ocorre a estabilização da viscosidade da massa fundida num valor constante de torque. A inserção de FCFC na câmara também gera um pico de torque por serem materiais sólidos que não sofrem fusão na faixa de temperatura utilizada nos ensaios. Por outro lado, seus valores de torque se mostram superiores aos termoplásticos puros. Por sua vez, a adição de compatibilizante em ambos compósitos contendo 40% em massa de FCFC parece não afetar o comportamento das curvas para os compósitos a base de PP. A Tabela 6 apresenta os valores de torque para as amostras ensaiadas após decorrido o tempo de 5 minutos de mistura na câmara. Apesar de serem valores pontuais eles proporcionam uma comparação quantitativa entre os diversos comportamentos. Assim, para os compósitos a base de PP a adição de FCFC proporciona um aumento de torque em relação ao termoplástico puro. Além disso, a adição do compatibilizante para estes compósitos não altera os valores de torque após este intervalo de tempo. Outro comportamento é possível observar para os compósitos a base de PP, ou seja, aparentemente a granulometria mais grosseira designada como (2) proporciona valores maiores de torque, porém as diferenças podem estar dentro do erro experimental.

Tabela 6: Valores de torque após 5 minutos de mistura para os termoplásticos puros e seus compósitos com FCFC.

Composição	Torque N.m em 5 minutos
PP100	3,3
PP80/20(1)	3,7
PP60/40(1)	5,8
PP60/40c(1)	5,8
PP80/20(2)	3,9
PP60/40(2)	6,1
PP60/40c(2)	5,8
PE100	8,8
PE80/20(1)	10,0
PE60/40(1)	14,2
PE60/40c(1)	16,0
PE80/20(2)	9,8
PE60/40(2)	14,6
PE60/40c(2)	15,2

Para os compósitos a base de HDPE os aumentos de torque aumentam mais significativamente com a presença de FCFC. Além disso, a adição de compatibilizante para compósitos com 40% de FCFC proporciona valores ainda mais elevados de torque. Novamente a granulometria parece não interferir nos valores de torque, pelo menos dentro de possíveis erros experimentais.

Estes resultados interferiram nas decisões tomadas para a escolha das formulações a serem extrudadas. Dessa forma, observou-se que para manter o torque necessário para a mistura dos compósitos em níveis considerados baixos e mesmo assim garantir a eficiência de mistura, os teores ótimos de adição da FCFC estão em torno de 20%. O agente compatibilizante para as amostras extrudadas foi substituído por uma resina de PP enxertada com anidrido maleico, que é um compatibilizante comum para compósitos a base de cargas vegetais, possui menor preço e maior disponibilidade no mercado. As frações que foram obtidas em maiores quantidades, ou seja, partículas minúsculas a médias, foram escolhidas para a incorporação nos compósitos, e misturadas entre si, para que, incorporando-se diferentes tamanhos de partícula, uma distribuição granulométrica mais larga fosse obtida aumentando o fator de empacotamento, e possivelmente a alternativa de incorporação de porcentagens maiores de carga.

2.4. Preparação dos compósitos termoplásticos com FCFC extrudados

Como mencionado anteriormente, as composições para a etapa de mistura por extrusão as composições foram limitadas a concentrações de apenas 20% de FCFC, bem como foi alterado o agente compatibilizante, sendo o Arkema CA100 utilizado nesta etapa. Além disso, foram extrudadas amostras

dos polímeros puros PP e HDPE, para analisar o efeito do processamento sob extrusão sobre as características destes termoplásticos. Assim, foi possível comparar os valores de propriedades com aqueles indicados nas fichas técnicas apresentados na Tabela 4. A Tabela 7 mostra todas as composições preparadas por extrusão e avaliadas posteriormente.

Tabela 7: Formulações desenvolvidas em extrusão.

Composição		Matriz	% FCFC (em massa)	Compatibilizante
1	PE100	HDPE	0	
2	PE80/20	HDPE	20	
3	PE80/20c	HDPE	20	3%
4	PP100	PP	0	
5	PP80/20	PP	20	
6	PP80/20c	PP	20	3%

As composições foram preparadas através de uma extrusora de rosca dupla co-rotacional. A farinha da casca do cacau foi previamente seca em uma estufa com ar circulante a 70°C por pelo menos 4 horas. Após a secagem as composições foram pesadas nas proporções estabelecidas e misturadas através de tamboreamento e então alimentadas no dosador principal da extrusora. O perfil de temperaturas utilizado na extrusora foi linear a partir de 160°C na zona de alimentação até 200°C no cabeçote, e a vazão de extrusão foi fixada em 50 kg/hora para uma rotação de roscas de 60 rpm. Deve ser ressaltado que foi utilizada degasagem sob vácuo na seção próxima a parte final da extrusora. Os filamentos (macarrões) extrudados foram resfriados em calha de água antes do processo de granulação, realizado através de um granulador localizado após a calha de resfriamento. As misturas extrudadas e granuladas foram recolhidas, secas a 70°C e embaladas em sacos plásticos para serem encaminhadas para o processo de moldagem por injeção dos corpos de prova.

2.5. Avaliação da fluidez das amostras extrudadas.

O índice de fluidez é a medida de quantos gramas do polímero fluem no tempo de 10 minutos, quando submetidos a carga e temperatura determinadas, através de um capilar. É utilizado com frequência na indústria, pois fornece resultados rápidos e práticos que podem ser interpretados como inversamente relacionados à viscosidade, uma vez que quanto maior o índice de fluidez do polímero, menor será sua viscosidade. [11,12]. As propriedades obtidas no ensaio de índice de fluidez realizado nos compósitos obtidos através de extrusão são mostradas na Tabela 8 a seguir.

O ensaio de MFI foi realizado utilizando uma carga de 2,16 kg e temperatura de 190°C para as amostras de PE e 230°C para amostras de PP.

Tabela 8: Resultados de Índice de Fluidez para as amostras dos compósitos preparados por extrusão.

Amostras a base PP	MFI 230°C/2,16 kg (g/10 min)
PP100	27,7 ± 0,1
PP80/20	19,5 ± 0,3
PP80/20c	16,8 ± 0,2
Amostras a base de HDPE	MFI 190°C/2,16 kg (g/10 min)
PE100	7,2 ± 0,1
PE80/20	5,4 ± 0,1
PE80/20c	5,7 ± 0,3

A adição da carga vegetal particulada em ambas as matrizes termoplásticas poliolefinicas causa o efeito de aumento de viscosidade previsto pela equação de Mooney que prevê o aumento de viscosidade em um polímero fundido, quando neste são incorporadas partículas sólidas de reforço [11]. O aumento da viscosidade diminui os valores de MFI dos compósitos, pois diminui a vazão mássica durante o ensaio. A presença de agente compatibilizante afeta mais os valores de MFI dos compósitos a base de PP do que a base de HDPE. A principal razão para esta diferença de comportamento deve ser a característica do compatibilizante, mesmo com índice de fluidez alto, ou seja, 150-200 g/10 min, causa pouca alteração do índice de fluidez comparado ao do composto sem compatibilização. Ainda assim, a presença de FCFC não causa uma diminuição drástica do índice de fluidez, considerando-se os teores adicionados, sendo o material compósito ainda indicado à aplicação proposta de produtos moldados por injeção.

2.6. Caracterização microestrutural dos compósitos obtidos

A microestrutura dos compósitos obtidos após as etapas de extrusão e injeção foi estudada em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O objetivo da caracterização microestrutural foi primariamente observar aspectos importantes para as propriedades mecânicas como dispersão das partículas e caracterização da interface entre estas e a matriz. Estes resultados qualitativos servirão como base para as próximas etapas de desenvolvimento.

As Figuras de 5 a 8 mostram as imagens obtidas dos diferentes compósitos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), observando a superfície da fratura criogênica de corpos de prova preparados para os ensaios sob tração.

A Figura 5 apresenta aspectos microestruturais da composição PE80/20, destacando-se a morfologia das partículas de FCFC na matriz de HDPE. As seções (a) e (b) desta Figura mostram detalhes de partículas de FCFC na matriz termoplástica indicadas por setas. O seu formato é irregular e não esférico, porém não acicular, com tamanho equivalente esférico inferior a 0,5 mm. Uma ampliação de uma das partículas apresentada em (b) mostra a morfologia de seu interior após a fratura da superfície. Aparentemente seu interior é constituído de um aglomerado de sub-partículas, também irregulares, com dimensões equivalentes esféricas inferiores a 0,05 mm. As seções (c) e (d) desta Figura mostram detalhes da região interfacial originada pelo contato partícula-matriz termoplástica. Observa-se um desacoplamento entre ambas as fases da morfologia gerando falta de adesão interfacial. Mais detalhes desta característica podem ser observados nas ampliações mostradas pelas setas nas seções (e) e (f). Os efeitos do uso do compatibilizante ou agente de acoplamento interfacial à base de polipropileno enxertado com anidrido maleico para mesma composição a base de HDPE, ou seja, PE80/20c, podem ser observados na Figura 6. Aparentemente a presença do compatibilizante, apesar de ser indicado mais especificamente para matrizes termoplásticas a base de PP, provocou o desaparecimento do desacoplamento interfacial mostrado na Figura 5. Além disso, é bem mais difícil destacar as partículas isoladas de FCFC na matriz termoplástica. Somente em ampliações muito grandes é possível destacar a presença isolada de partículas na matriz, conforme indicado pela seta na seção (f) da Figura 5. Outro detalhe interessante notado é que a partícula indicada é de dimensões mais próximas das sub-partículas observado na Figura 4(b).

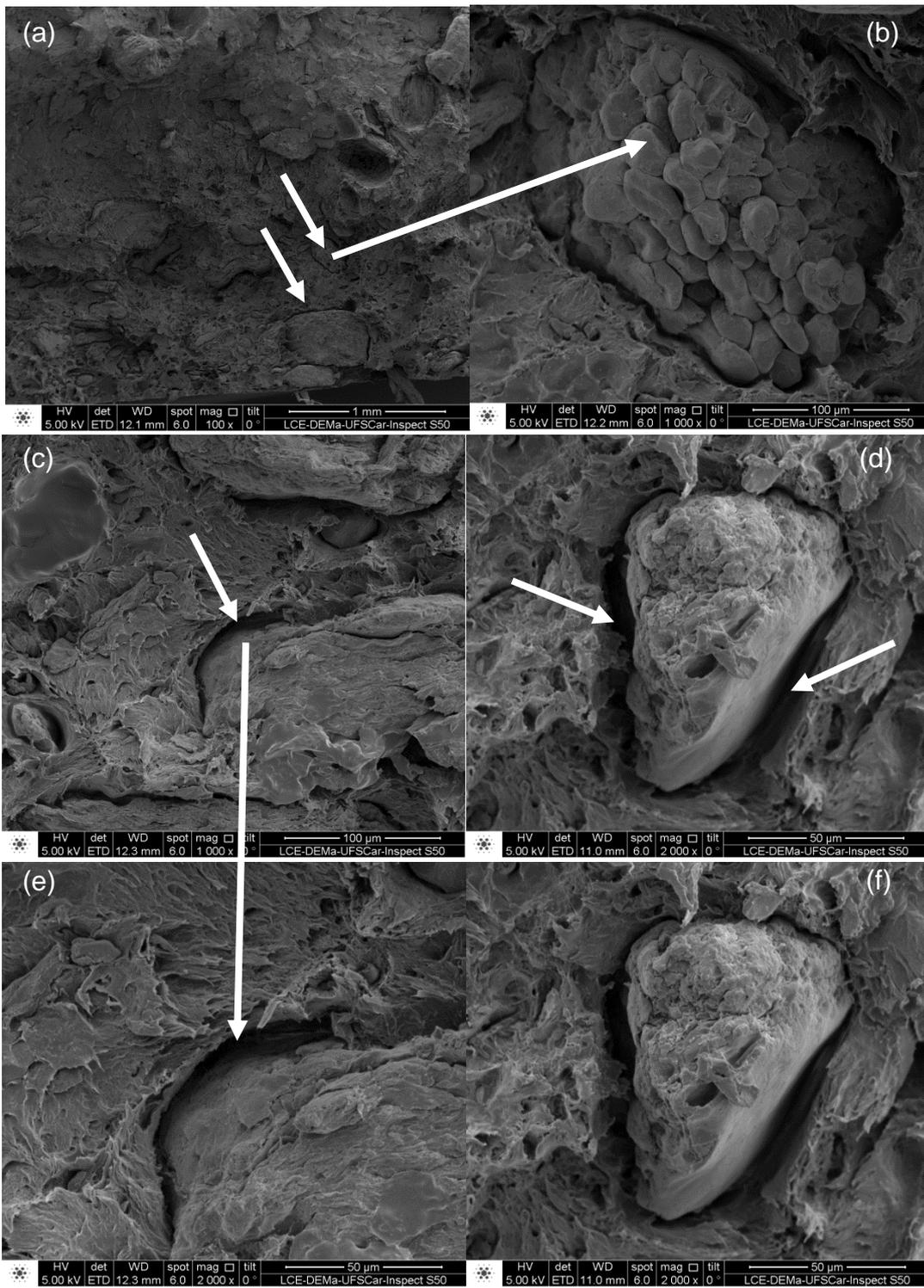


Figura 5: Micrografias da amostra PE80/20 em diferentes aumentos e diferentes regiões.

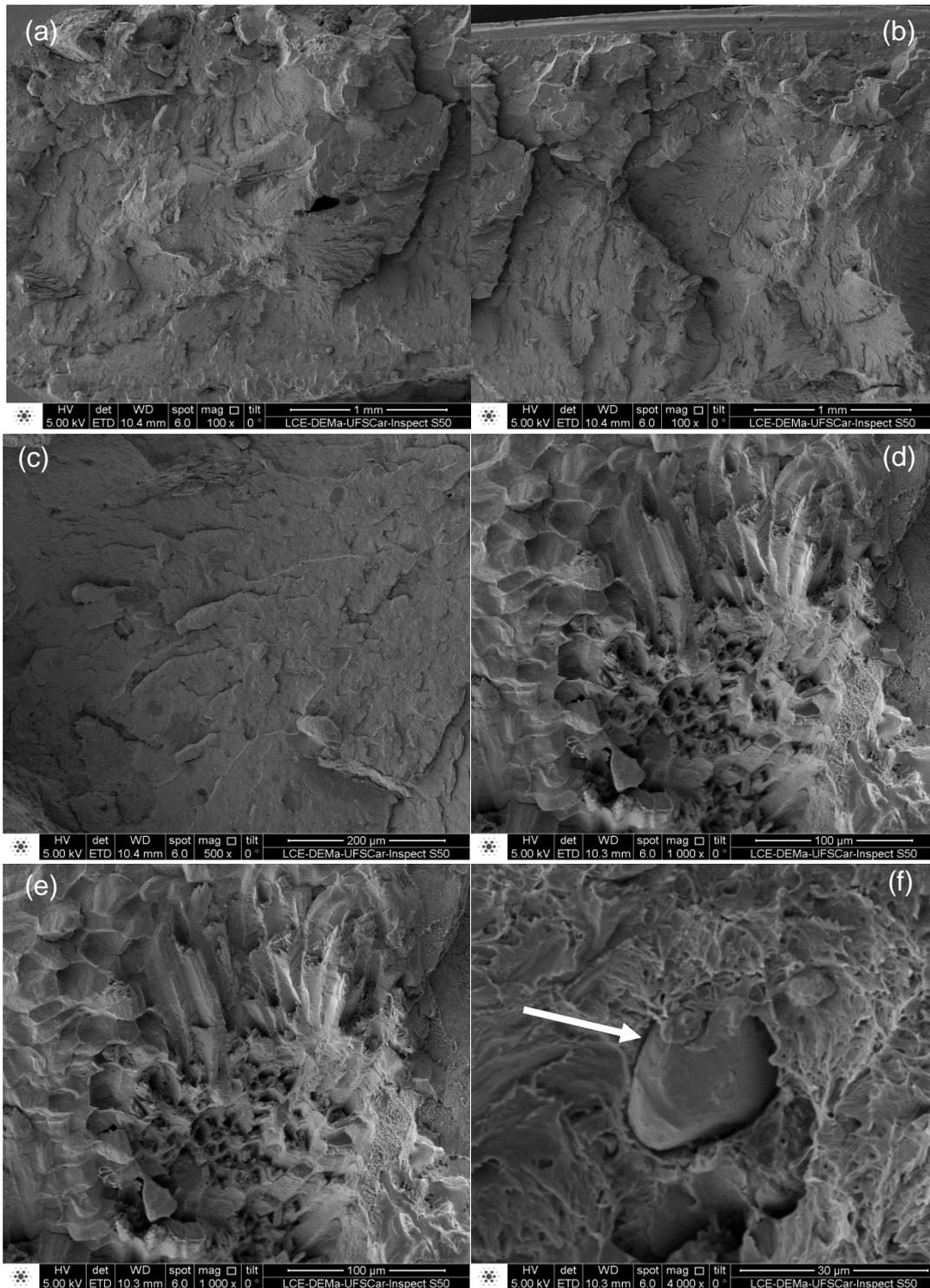


Figura 6: Micrografias da amostra PE80/20c em diferentes aumentos e diferentes regiões.

Os aspectos morfológicos para os compósitos a base de PP observados através de MEV são mostrados nas Figuras 7 e 8. A Figura 7 apresenta a microestrutura da composição PP80/20, sem adição de compatibilizante. A microestrutura para esta composição a base de PP é muito diferente daquela apresentada para a mesma composição a base de HDPE. As seções (a) e (b) mostram os aspectos morfológicos das partículas dispersas. As setas indicam a

presença de partículas irregulares com dimensões inferiores a 0,5 μm dispersas sem desacoplamento exagerado na região interfacial. Na seção (b) a partícula foi arrancada da superfície fraturada. A seção (e) indica a falta de adesão interfacial, mas com detalhes somente observados em grandes ampliações. A seção (f) mostra detalhes refinados das partículas dispersas, porém com dimensões próximas as das sub-partículas descrita para o composto não compatibilizado a base de HDPE. A Figura 7 apresenta os aspectos microestruturais da composição a base de PP influenciada pela adição do compatibilizante. Aparentemente a presença do compatibilizante não proporciona mudanças significativas na microestrutura, comparada com aquela observada para esta composição não compatibilizada, conforme apresentada na Figura 7. Para ampliações maiores é possível identificar partículas isoladas, conforme observado na seção (b). Além disso, a adesão interfacial não parece ter sido modificada, pois ainda é possível observar o desacoplamento interfacial para ampliações maiores, assim como mostrado na seção (d) da Figura 8. Outro aspecto interessante é a presença da morfologia das partículas de FCFC dispersas na matriz de PP semelhante àquela mostrada anteriormente com uma morfologia de sub-partículas no interior das mesmas, conforme mostrado nas seções (e) e (f) desta Figura.

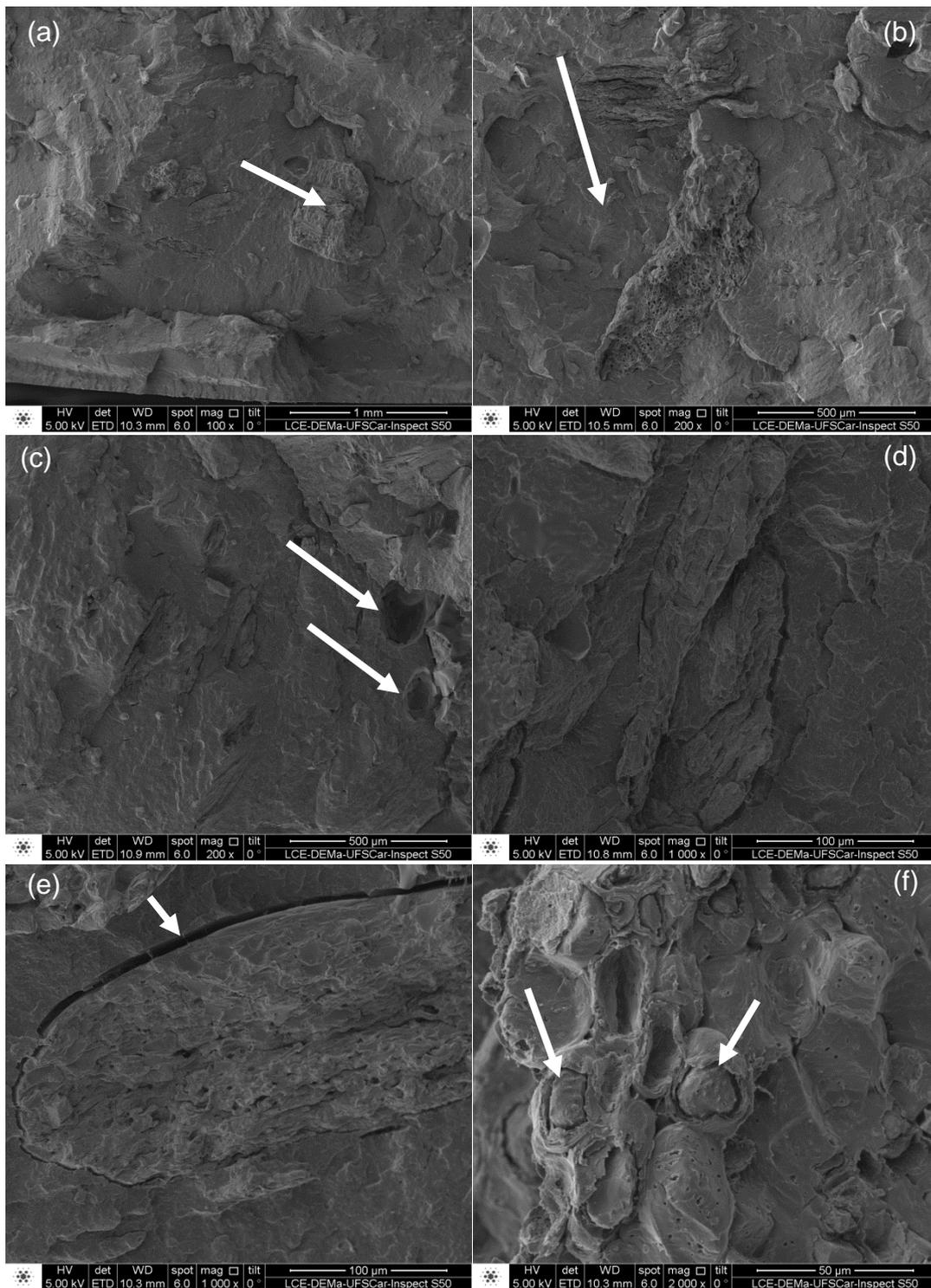


Figura 7: Micrografias da amostra PP80/20 em diferentes aumentos e diferentes regiões.

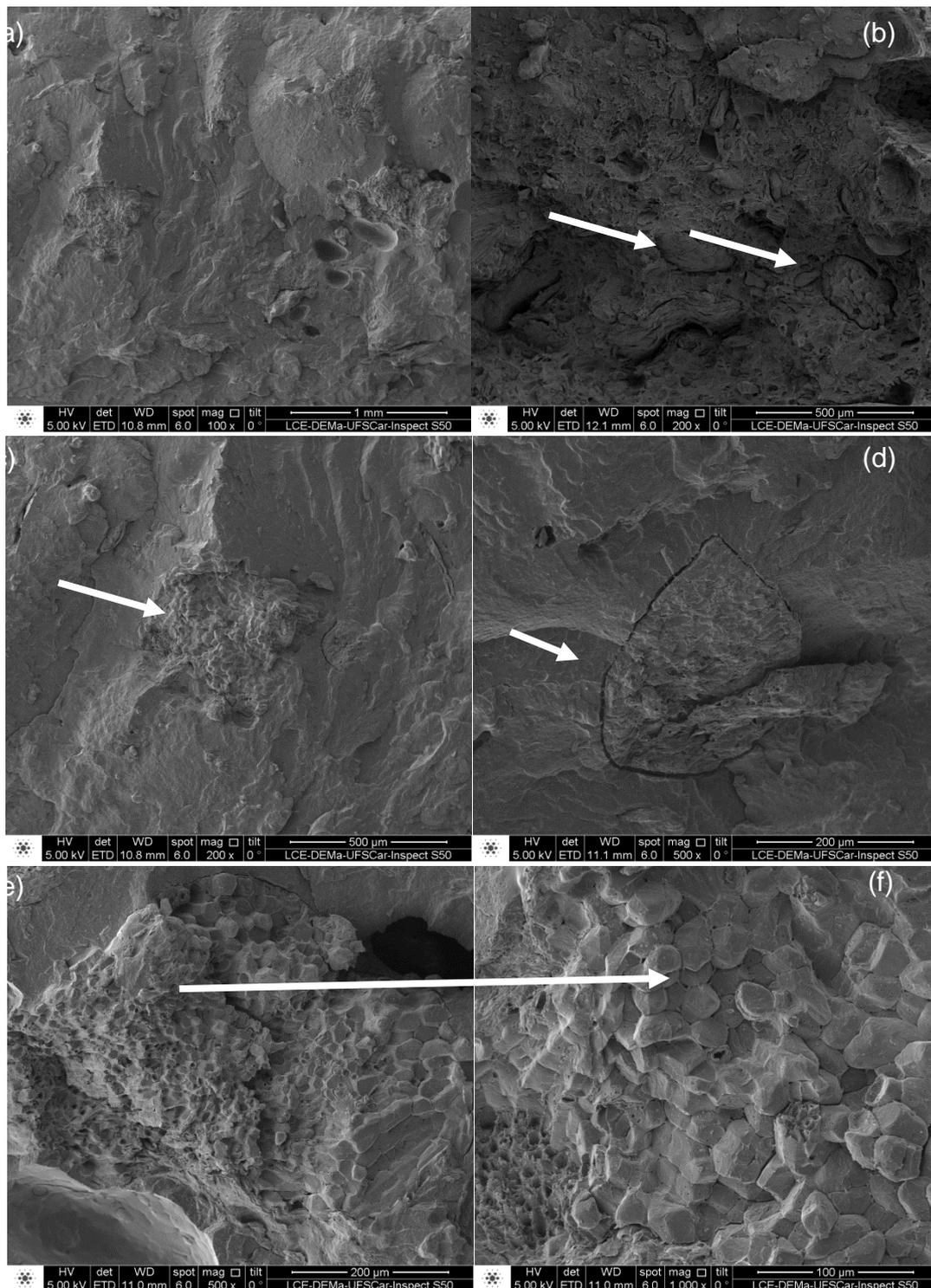


Figura 8: Micrografias da amostra PP80/20c em diferentes aumentos e diferentes regiões.

A adição de compatibilizante não promove o efeito esperado na melhoria de propriedades. As propriedades obtidas com compatibilizante são iguais, considerando-se os desvios, às propriedades dos compósitos sem compatibilizante. Desta forma, é possível concluir que o agente compatibilizante utilizado não promove a formação de uma interface fortemente ligada entre matriz e partícula, nas quais se observa que as partículas se encontram

descoladas da matriz, formando um vazio na interface, o que justifica a perda de propriedades mecânicas em relação às da matriz discutida anteriormente. Além disso, ainda existem aglomerados de partículas presentes e, portanto, a dispersão pode ser aperfeiçoada.

2.7. Caracterização Mecânica das Composições Moldadas por Injeção

A caracterização mecânica das composições preparadas através dos corpos de prova moldados por injeção foi realizada através de ensaios sob tração e sob impacto.

O ensaio mecânico sob tração foi realizado com velocidade de tração de 5 mm/min, até a deformação de 1% e a 50 mm/min até o final do ensaio. Foram ensaiados pelo menos 5 corpos de prova para cada composição. Os parâmetros avaliados foram: módulo de elasticidade, tensão no escoamento, tensão ou resistência e alongamento sob tração na ruptura.

As propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos preparados a partir de cargas dependem de diversos parâmetros como, do tipo e concentração de carga incorporada, razão de aspecto de suas partículas, adesão interfacial entre sua superfície e a matriz termoplástica e a eficiência de transferência de tensões na interface entre estes componentes. Desta forma, tanto as propriedades da carga, como da matriz são importantes. A resistência à tração é, por exemplo, mais dependente das propriedades da matriz, e da interface, enquanto o módulo elástico é mais relacionado às características da carga. Como normalmente, os reforços possuem módulos mais altos que a matriz, a adição destes causa um aumento desta propriedade no compósito [11]. No caso da incorporação de cargas de origem vegetal nos termoplásticos poliolefínicos, quase sempre é necessário considerar a incompatibilidade entre a matriz apolar, que dificilmente “molha” a superfície hidroxilada polar dos materiais lignocelulósicos, sendo assim, difícil se atingir melhorias em propriedades mecânicas como a resistência à tração. Além disso, a ausência de compatibilização na interface entre matriz e partícula interfere nas propriedades mecânicas. A utilização de PP enxertado com anidrido maleico é frequente em estudos destes biocompósitos, como uma forma de melhoria de propriedades [10].

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para as propriedades sob tração dos compósitos desenvolvidos.

Tabela 9: Propriedades mecânicas em tração das amostras dos compósitos extrudados e moldados por injeção.

Amostra	Módulo de elasticidade sob tração (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
PP100	0,97 ± 0,09	17,9 ± 0,4	15,0 ± 0,3	20,2 ± 2,9
PP80/20	1,13 ± 0,37	15,5 ± 0,1	14,8 ± 0,2	3,9 ± 0,3
PP80/20c	1,25 ± 0,17	15,1 ± 0,3	14,4 ± 0,3	3,4 ± 0,6
PE100	1,37 ± 0,05	25,5 ± 0,4	14,3 ± 0,2	418,9 ± 4,4
PE80/20	1,14 ± 0,10	22,5 ± 0,3	22,1 ± 0,4	7,6 ± 1,2
PE80/20c	1,49 ± 0,21	20,5 ± 0,3	19,6 ± 0,6	8,1 ± 1,1

O PP100, por ser um copolímero heterofásico, possui um módulo de elasticidade inferior ao do HDPE (PE100) utilizado. A incorporação de FCFC em ambos os termoplásticos proporciona um aumento no módulo do composto a base de PP e uma redução em seu valor para base HDPE, não compatibilizados. O aumento de módulo para PP80/20 foi de 16%, enquanto a redução para PE80/20 é de 17%. O aumento registrado para PP80/20 é esperado, pois a rigidez das partículas sólidas de FCFC é bem maior que o PP100 e o valor do aumento é compatível com o que esperado pela teoria de módulo elástico para compósitos. A redução do módulo de elasticidade para PE80/20, por outro lado, é totalmente inesperado, a menos que a adesão interfacial entre partícula e matriz termoplástica seja muito deficiente. A análise microestrutural destes compósitos, conforme discutida no item 2.6, mostra um desacoplamento muito acentuado, vide Figura 4. A falta de adesão interfacial provoca o aparecimento de uma quantidade muito grande de vazios que interferem nos valores de módulo, pois sua rigidez é desprezível. Assim, sua presença provoca uma redução significativa do módulo de elasticidade do composto PE80/20. Isto pode ser revertido melhorando a adesão interfacial deste composto pela adição de um agente de acoplamento, denominado compatibilizante, como é comprovado para a amostra PE80/20c. A adição do compatibilizante proporcionou um aumento no valor do módulo de aproximadamente 10% em relação ao HDPE puro (PE100), conforme mostrado na Tabela 9. Este aumento está diretamente vinculado ao

desaparecimento do desacoplamento e conseqüente redução do volume de vazios, conforme mostrado nas micrografias da Figura 5. A recuperação dos valores do módulo não é tão grande, pois ainda é possível observar vazios nas microestruturas mostradas nesta Figura. Uma das possíveis explicações é que o compatibilizante utilizado foi um polipropileno enxertado com anidrido maléico, cujo mecanismo de acoplagem é baseado na reação química entre o anidrido maléico e as hidroxilas expostas na superfície da carga vegetal e mistura dos segmentos moleculares do PP maleificado com as moléculas da matriz termoplástica. Considerando que a miscibilidade de moléculas de PP com moléculas de HDPE não é total após a moldagem dos corpos de prova, a compatibilidade fica relativamente prejudicada e limita o incremento do valor de módulo. Por outro lado, a amostra PP80/20c mostra uma otimização dos valores de módulo através da adição do compatibilizante. Porém, esta otimização também pode ser observada através da microestrutura desta composição apresentada na Figura 7. Chun et al. [16-20] avaliaram o comportamento sob tração do mesmo tipo de composto de PP com farinha da casca do fruto de cacau (*cocoapodhusk*- CPH). Na maioria dos trabalhos foi utilizada a composição de PP com 20 partes (phr) de CPH e analisaram diferentes tipos de compatibilizantes, entre eles PP enxertado com anidrido maléico (MAPP), tratamento superficial da carga com ácido metacrílico (MAA) e agentes aminosilano (3-CPE) e mercaptosilano (MPS). Em todos estes estudos o módulo aumentou seu valor pela incorporação da carga CPH e mostrou um aumento maior ainda pela adição de qualquer um dos compatibilizantes estudados.

Em relação a resistência a ruptura sob tração os compósitos a base de HDPE mostraram um aumento significativo da resistência através da incorporação da carga CPH, porém o efeito da presença da carga modifica o comportamento da curva tensão versus deformação sob tração, pois a presença da carga reduz drasticamente a ductilidade do composto como pode ser observado na tabela 8 pela redução do alongamento na ruptura em relação ao HDPE puro. Esta redução faz com que as curvas sejam interrompidas durante o estiramento do corpo de prova sob tração. A presença do compatibilizante não favoreceu um aumento da resistência em relação ao composto não compatibilizado.

Para o composto a base de PP a resistência permaneceu inalterada pela presença da carga CPH e pela adição do compatibilizante. Porém, houve uma redução no alongamento na ruptura, assim como na tensão sob escoamento. Esta última propriedade influenciada pela redução de ductilidade, como seria esperado. Os mesmos trabalhos da literatura referenciados anteriormente também avaliaram estas propriedades sob tração. A resistência a tração na ruptura foi reduzida pela presença da carga CPH em todos os trabalhos referenciados. Alguns destes estudos [17,19,20] mostram que a resistência a tração reduz à medida que se incorpora CPH. Por outro lado, a adição dos diferentes compatibilizantes proporcionaram um incremento nesta propriedade, mas nenhum deles mostrou um aumento superior aos diferentes PPs puros

utilizados nos estudos. A percentagem mássica ótima de compatibilizante para a maioria dos sistemas estudados foi 3% para a resistência a tração e para o módulo de elasticidade. Somente o estudo utilizando PP enxertado com anidrido maleico [16] mostrou os melhores resultados com 5% em massa para ambas as propriedades.

Em todos os estudos referenciados [16–20] houve uma redução significativa da deformação ou alongamento na ruptura, como esperado. Pois a presença da carga CPH proporcionou uma redução da ductilidade dos compósitos. A adição dos diferentes compatibilizantes reduziram ainda mais esta propriedade, pois otimizando a interação interfacial entre as moléculas do PP e a superfície das partículas de CPH reduziram ainda mais a ductilidade do composto compatibilizado.

Os ensaios mecânicos sob impacto foram realizados em corpos de prova com dimensões de 63,5 x 12,7 x 3,2 mm. Foram ensaiados em torno de 10 corpos de prova para cada composição. Foi determinada neste ensaio a Resistência ao Impacto Izod em J/m e kJ/m². A Tabela 10 apresenta os valores de resistência ao impacto Izod, com entalhe, medido para as formulações estudadas.

Tabela 10: Resistência ao Impacto Izod (RI Izod) (com entalhe) das amostras extrudadas e moldadas por injeção.

Amostra	RI Izod (J/m)	RI Izod (kJ/m²)
PP100	117 ± 16	12 ± 2
PP80/20	52 ± 5	5,1 ± 0,5
PP80/20c	46 ± 5	4,6 ± 0,5
PE100	62 ± 4	6,1 ± 0,4
PE80/20	48 ± 2	4,7 ± 0,2
PE80/20c	43 ± 2	4,3 ± 0,2

Ambas as matrizes termoplásticas são, em seu estado puro, relativamente tenazes. Suas resistências ao impacto, mesmo ensaiados através de corpos de prova com entalhes pontiagudos, são significativas. O PP100 mostra resistência ao impacto superior ao PE100, pois o PP100 é um copolímero de PP modificado com uma fase elastomérica que otimiza sua capacidade de absorver mais deformação plástica sob deformação. O PE100, a base de HDPE, possui tenacidade elevada quando ensaiado sob impacto em corpos de prova não-entalhados, porém sua elevada cristalinidade a torna menos tenaz sob ensaios em corpos de prova entalhados, o entalhe provoca uma concentração

de tensão muito elevada em sua ponta que impede que ocorra uma deformação plástica maior, dentro do intervalo de tempo proporcionado pelo impacto. A incorporação da carga FCFC provoca uma redução por ser uma fase rígida que não contribui *per se* para a deformação plástica dos compósitos. Assim, a incorporação de 20% em massa de FCFC em ambas as matrizes termoplásticas dos compósitos proporciona a redução esperada da resistência ao impacto. A adição do compatibilizante reduz ainda mais a resistência ao impacto dos compósitos estudados, pois otimiza as interações interfaciais reduzindo ainda mais a capacidade da matriz em se deformar plasticamente sob impacto. Trabalhos semelhantes utilizando outros tipos de cargas vegetais como farinha de casca de mandioca e de madeira incorporadas em matrizes termoplásticas [14,21,22] mostram a mesma tendência apresentada pelos compósitos de PP/FCFC. Razzino et al [22] incorporou farinha de madeira em copolímero de PP, com características semelhantes ao utilizado neste relatório, e registrou uma redução de até 75% nos valores de resistência ao impacto provocada pela presença de farinha de madeira. Além disso, foi utilizado um compatibilizante de PP enxertado com anidrido maleico como agente interfacial para o sistema PP/Farinha de madeira, porém não alterou a queda de tenacidade apresentada sem compatibilizante. Outro estudo [14] utilizando farinha de casca de mandioca modificando a matriz termoplástica biodegradável a base de poli(adipato-co-tereftalato de butileno), PBAT, conhecido comercialmente como Ecoflex também mostrou uma redução de resistência ao impacto em corpos de prova entalhados de até 65% em relação ao termoplástico puro. Nenhum artigo semelhante a estes foi encontrado para os compósitos de HDPE.

De uma forma geral a carga vegetal FCFC mostrou um desempenho como uma carga de enchimento ao se analisar o comportamento mecânico dos compósitos preparados com ambas as matrizes termoplásticas, pois não aumentou a resistência mecânica sob tração. Entretanto, sua incorporação nas matrizes poliolefinicas aumentou o módulo elástico de maneira significativa, contribuindo para um aumento na rigidez dos compósitos. Em termos práticos o aumento do módulo de rigidez proporciona a possibilidade de projetar produtos moldados por injeção com espessuras menores e, conseqüentemente, produtos com estruturas mais leves.

2.8. Desenvolvimento de formulações de compósitos LLDPE/FCAC para Rotomoldagem

Visando a entrada efetiva do material no mercado, o principal interessado no projeto foi uma empresa que produz vasos e peças para jardinagem rotomoldados e desejava aplicar compósitos de polietileno modificados com FCAC. Dessa forma, foram produzidos pequenos lotes para que fossem moldados alguns vasos, e sua performance fosse avaliada. A seguir, será descrito todo o procedimento adotado para o teste dos compósitos produzidos para a fabricação de vasos. O processo de moldagem rotacional, ou mais

popularmente conhecido como rotomoldagem, é utilizado na área de fabricação de peças ocas de plástico. Diferente de outros processos de fabricação de produtos ocas, como moldagem por sopro e termoformagem, não utiliza pressão durante seu processo e seus moldes são relativamente simples [24, 25]. Por outro lado, o processo de rotomoldagem demanda uma etapa de micronização do material a ser utilizado na fabricação do produto, que originalmente é obtido e comercializado na forma de grânulos para fabricação por outros processos. Assim, é necessária a moagem dos grânulos para a posterior fabricação por rotomoldagem. A maioria das matérias-primas são fornecidas na forma de um pó fino, com classificação de 35 *mesh*, para fundir mais rapidamente do que grânulos durante o processo de moldagem [26]. Consequentemente, uma das exigências na incorporação das cargas ou reforços nos termoplásticos se encontra em não afetar as características importantes da matéria-prima para a micronização, em especial o índice de fluidez, que não deve diminuir com relação ao valor da resina virgem usualmente utilizada. Outro desafio está na adequação do processo às características da matéria-prima obtida diretamente da indústria, que pode apresentar propriedades diferentes daquelas obtidas no beneficiamento do cacau descrito anteriormente.

Desta forma, como matriz, escolheu-se utilizar o mesmo *grade* de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) já utilizado pela empresa interessada, cujas especificações se encontram na Tabela 11.

Tabela 11: Propriedades do polietileno LLDPE utilizado no processo de rotomoldagem.

PROPRIEDADE	LLDPE Y
Índice de Fluidez (g/10 min)	5,5
Densidade (g/cm ³)	0,9
Resistência sob Tração (MPa)	17,0
Resistência ao Impacto Izod a -40°C (J)	46,0
Temperatura de Fusão (°C)	125,0

O LLDPE é um dos termoplásticos mais utilizados como matéria-prima na fabricação de produtos rotomoldados. Entre os termoplásticos mais comumente utilizados como matéria-prima para rotomoldagem LLDPE corresponde a aproximadamente 60% em massa do consumo mundial [27]. Apesar da maioria da matéria-prima para rotomoldagem constituir de resinas termoplásticas puras, a modificação destas resinas, principalmente poliolefinicas, com a incorporação de cargas tem sido usada para fabricar produtos rotomoldados com maior rigidez mecânica, menor custo e por razões estéticas [28]. Cargas minerais e reforços fibrosos têm sido incorporados para atingir estes objetivos, porém mais recentemente cargas e reforços de origem vegetal têm sido estudados para proporcionar materiais-primas para rotomoldagem com diferentes características. Bútor et al. [29] modificaram LLDPE com 10% em massa de

talco e obtiveram um composto utilizado para rotomoldagem. A presença do talco no composto rotomoldado alterou a densidade para um valor maior, como esperado, reduziu a tensão no escoamento e o alongamento sob tração, aumentou a dureza do produto e o ponto de amolecimento Vicat, porém não alterou os valores de índice de fluidez (MFI). A matéria-prima polimérica, na forma de resina pura ou de composto, deve ter um bom fluxo ao atingir o estado fundido e espalhar-se na parede do molde sob força centrífuga. Para resinas a base de polietileno, como LLDPE, uma das formas de avaliar esta característica é através do MFI [30]. Quanto maior o valor de MFI, maior é sua capacidade de fluxo. A maioria das resinas utilizadas para rotomoldagem tem estes valores variando de 2 a 10 g/10 min. Torres & Aguirre [31] analisaram a possibilidade de se usar cargas na forma de farinha de cascas de resíduos vegetais, como casca de arroz e fibras vegetais, como sisal, como modificadores de HDPE para rotomoldagem. Concluíram que os produtos obtidos por rotomoldagem a partir destes compósitos são viáveis, mas necessitavam de metodologia para otimização das cargas e reforços.

Outro desafio para a produção estava na obtenção de quantidades significativas de FCFC. No Brasil toda a casca do fruto do cacau é descartada ou utilizada como ração animal e adubo. Dessa forma, não seria possível obter grandes quantidades de casca do fruto de cacau. No entanto, fez-se contato com uma empresa que fabrica matérias-primas para a indústria de chocolate. Por sua vez, essa indústria obtém sua matéria-prima diretamente de produtores de cacau das regiões Norte e Nordeste do Brasil. No entanto, eles recebem apenas a polpa e a amêndoa do cacau, já sem a casca. Após os processos para a fabricação de seus produtos, existe um descarte bastante volumoso que é constituído pela casca das amêndoas que não é aproveitada. Esse resíduo, FCAC, é muito similar a FCFC, tanto em coloração quanto em odor. Atualmente, toda a casca da amêndoa é moída e transformada em grânulos. Após a granulação o resíduo é destinado para diferentes aplicações, entre elas ração animal. No entanto, todo o processo de moer, granular, embalar e distribuir esse resíduo oneram a empresa, que é obrigada a gastar recursos para o descarte adequado da FCAC. Dessa maneira, a mesma se interessou em fornecer amostras, considerando uma boa oportunidade de agregar valor a um resíduo que hoje apenas gera custos para a empresa, sendo uma excelente oportunidade para obtenção de resíduos já em formato de farinha.

A formulação de LLDPE foi obtida por extrusão, através de uma extrusora dupla rosca co-rotacional, com roscas de 35 mm de diâmetro e L/D 40. Para obtenção do cisalhamento adequado, foram adquiridos 04 elementos de rosca de passo esquerdo com recursos do projeto. Em seguida foram moldados corpos de prova por injeção, de forma que fossem conhecidas as propriedades dos lotes produzidos antes da moldagem dos vasos. Foram caracterizadas as propriedades mecânicas e termomecânicas dos compósitos obtidos, mais especificamente, propriedades sob tração, resistência ao impacto Izod, temperatura de deflexão térmica (HDT) e índice de fluidez (MFI).

A Tabela 12 apresenta os valores de índice de fluidez obtidos para as amostras, preparadas de acordo com características comerciais. É possível notar que, sabendo-se que a inclusão de reforços particulados causa aumento de viscosidade, e como consequência mostra uma tendência de redução do índice de fluidez à medida que a concentração de FCAC, como resíduo grosso, é aumentada. Foi obtido, para esse estudo, dois tipos de farinha. O primeiro é chamado por “grosso” e o segundo é classificado como “fino. Estas farinhas foram separadas por 3 tipos de peneira, sendo os maiores tamanhos descartados por serem extremamente grosseiros, os tamanhos intermediários chamados “grosso” e os menores chamados de “finos”.

Tabela 12: Propriedades de Índice de Fluidez das amostras de LLDPE/FCAC para fins comerciais

Amostra	MFI 190°C/2,16 (g/10 min)
LLDPE	4,5 ± 0,1
LLDPE + 10% FCACgrossa	4,5 ± 0,1
LLDPE + 20% FCAC grossa	4,4 ± 0,1
LLDPE + 30% FCAC grossa	3,9 ± 0,2
LLDPE + 40% FCAC grossa	3,4 ± 0,2

Não foi observada diminuição do índice de fluidez para as composições de 10% e 20%, o que mostra a aptidão dos compósitos para o processo escolhido. Já para as composições de 30% e 40% de FCAC pode ser observada uma queda no MFI. Assim, para uma etapa subsequente, escolheu-se realizar as mesmas composições de 10% e 20% em maior escala, bem como utilizando um segundo tipo de resíduo industrial, denominado como FCAC fina, por apresentar granulometria menor do que a da matéria-prima inicial, chamada de FCAC grossa. Novamente, as composições seguintes foram caracterizadas com relação ao índice de fluidez, cujos resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Índice de Fluidez da segunda etapa de preparação composições LLDPE/FCAC comerciais.

Amostra	MFI 190°C/2,16 (g/10 min)
LLDPE + 10% FCAC grossa	4,5 ± 0,1
LLDPE + 20% FCAC grossa	4,5 ± 0,1

LLDPE + 10% FCAC fina	4,5 ± 0,1
LLDPE + 20% FCAC fina	4,7 ± 0,2

Como esperado, o índice de fluidez mostra-se adequado ao processo, pois não sofreu grandes variações. Para estas composições as propriedades mecânicas foram caracterizadas, com as propriedades obtidas apresentadas a seguir.

A Tabela 14 apresenta os resultados do ensaio de temperatura de deflexão térmica (HDT) das amostras preparadas para rotomoldagem. O HDT é uma propriedade que avalia a estabilidade dimensional do produto moldado quando submetido ao aquecimento. Quanto maior o valor de HDT, maior é a estabilidade dimensional da matéria-prima. A incorporação de cargas minerais ou vegetais ao termoplástico geralmente aumentam o HDT do composto devido ao aumento da rigidez final e pela carga não amolecer sob aquecimento. Quanto maior a concentração de carga maior deve ser o valor de HDT.

Tabela 14: Resultados de Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) dos compósitos LLDPE/FCAC

Amostra	HDT (°C)
LLDPE	55 ± 1
LLDPE + 10% Resíduo Grosso	64 ± 2
LLDPE + 20% Resíduo Grosso	69 ± 2
LLDPE + 10% Resíduo Fino	69 ± 1
LLDPE + 20% Resíduo Fino	61 ± 3

Os resultados de HDT mostram o efeito esperado pela incorporação da carga particulada de FCAC na matriz de LLDPE. Para todas as porcentagens e granulometrias, o reforço causa aumento na temperatura de deflexão térmica.

As Tabelas 15 e 16 apresentam os resultados dos ensaios sob tração e sob impacto Izod, respectivamente, para os compósitos preparados para rotomoldagem, porém moldados por injeção.

Tabela 25: Propriedades sob tração dos compósitos LLDPE/FCAC preparados para rotomoldagem

Amostra	Módulo (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
LLDPE Puro	0,53	17	-	>1000
LLDPE + 10% FCAC Grossa	0,63 ± 0,08	12,9 ± 0,2	9,0 ± 0,6	52,9 ± 32,3
LLDPE + 20% FCAC Grossa	0,79 ± 0,17	12,4 ± 0,2	8,9 ± 1,1	22,0 ± 2,5
LLDPE + 10% FCAC Fina	0,58 ± 0,07	14,4 ± 0,2	12,9 ± 2,1	190,1 ± 166,8
LLDPE + 20% FCAC Fina	0,74 ± 0,28	14,0 ± 0,1	111,84 ± 0,3	187,7 ± 36,80

Tabela 16: Resistência ao impacto Izod (com entalhe) das amostras de LLDPE/FCAC para rotomoldagem

Amostra	Resistência ao Impacto Izod (J/m)	Resistência ao Impacto Izod (kJ/m²)
LLDPE	571 ± 40	56 ± 4
LLDPE + 10% FCAC Grossa	107 ± 6	11 ± 1
LLDPE + 20% FCAC Grossa	96 ± 6	9 ± 1
LLDPE + 10% FCAC Fina	Não realizado	Não realizado
LLDPE + 20% FCAC Fina	70 ± 2	7 ± 0

As propriedades mecânicas apresentam o comportamento esperado para compósitos com cargas particuladas de origem vegetal sem compatibilização. É possível observar o característico aumento de módulo elástico e a diminuição do alongamento na ruptura. No entanto, a ausência de compatibilizante, sugere uma baixa adesão interfacial entre as partículas de carga e a matriz, o que se reflete nas propriedades de resistência à tração no escoamento, e na resistência ao impacto que diminuem com a adição de carga. Deve ser ressaltado que embora tenha ocorrido uma redução na ductilidade dos compósitos, observada através da queda da deformação na ruptura, pela presença da carga de FCAC nos compósitos, a redução pode ser considerada relativamente menor para aqueles preparados com frações de partículas mais finas. Chun et al. [32]

modificou LLDPE com casca do fruto de uma espécie de paineira (Kapok) e analisou o uso de polietileno enxertado com ácido acrílico como compatibilizante (PEAA). O estudo utilizou até 40 phr de farinha da casca do fruto da paineira (KH), com tamanho médio de partícula de 0,080 mm e 3 phr de PEAA, sendo que as misturas foram preparadas por extrusão em rosca dupla e moldados em chapas por compressão, de onde foram usinados os corpos de prova. Para estes corpos de prova o módulo de elasticidade do LLDPE teve um valor médio de 0,10 GPa. À medida que a incorporação de KH aumentou para 20 phr, o valor do módulo atingiu 0,22 GPa. A adição de PEAA para esta composição incrementou o módulo do composto para 0,35 GPa. Para o composto preparado neste trabalho o módulo de elasticidade atingiu valores entre 0,75 e 0,80 GPa. Comparando-se este aumento com o valor do LLDPE puro, não se observou um aumento semelhante ao trabalho da literatura, porém pode ser considerado bom para um estudo mais completo, principalmente utilizando-se um agente compatibilizante semelhante. A tensão na ruptura sob tração atingiu valores em torno de 18 MPa para o LLDPE testado por Chun et al. [32], porém a incorporação de KH reduziu este valor para em torno de 7 MPa para a composição de 20 phr. Mesmo com o uso do compatibilizante a resistência sob tração não superou 12 MPa. Observa-se na Tabela 15 que o uso de FCAC também reduziu estes valores da resistência sob tração, porém em proporções menores. A deformação na ruptura sob tração para o composto LLDPE/KH foi reduzida de 580% para o LLDPE para 200% para a composição contendo 20 phr. Na Tabela 15 observa-se uma redução nos valores desta propriedade, porém em menor proporção para a FCAC com partículas menores. A resistência ao impacto em corpos de prova entalhados para o composto LLDPE/FCAC pode ser observada na Tabela 16, mostra uma redução significativa na tenacidade deste composto, porém este comportamento seria esperado pela incorporação de uma carga sólida ao LLDPE. Enfim, os resultados do comportamento mecânico do composto LLDPE/FCAC mostram uma tendência positiva para a sua aplicação tecnológica em rotomoldagem.

Após a obtenção dos primeiros resultados, serão necessários pequenos ajustes e aperfeiçoamento das formulações desenvolvidas para que possam ser aplicadas de forma satisfatória na fabricação de vasos e outras peças rotomoldadas. Nesse caso específicas características como cor, odor, aparência e rigidez foram muito satisfatórias. O preenchimento do molde para a rotomoldagem das peças também já foi ajustado, pelo controle da viscosidade através do MFI, sendo que a manutenção da produtividade está assegurada. Por outro lado, principalmente as propriedades sob impacto estão abaixo das especificações mínimas, obrigatoriamente gerando a necessidade de aperfeiçoamento das formulações desenvolvidas, através da melhoria da adesão interfacial, dispersão e talvez da utilização de aditivos específicos.

3. Análise da viabilidade técnica e econômica do uso dos compósitos para fabricação de vasos rotomoldados de FCAC/LLDPE.

A análise realizada tomou como base a fabricação de compósitos para a aplicação em vasos rotomoldados. Do ponto de vista de custo de matéria-prima, o preço da resina LLDPE Y é de aproximadamente R\$ 5,50/kg. Deve-se ainda levar em consideração impostos como o IPI, ICMS e frete, com uma expectativa de acréscimo de 30%. Além disso, há o custo do FCAC, em torno de R\$ 0,20/kg mais frete. Porém o custo final do produto deve incluir os custos de preparação das misturas e da incorporação de aditivos para melhorar o desempenho dos compósitos sob uso como produto moldado.

Uma estimativa de preço dos compósitos gira em torno de R\$ 0,80 por kg para preparação. Deve se levar em consideração o custo de operação da extrusora. Esse valor gira em torno de R\$ 0,80 por. Considerando que o custo dos aditivos para preparar e moldar as composições seja em torno de US\$ 10,00/kg e que sejam utilizados 2,0% em massa para cada composição é possível prever um acréscimo de aproximadamente R\$ 1,2/kg. Este custo adicional de preparação das composições totaliza aproximadamente R\$ 2,00/kg. A Tabela 17 apresenta uma simulação dos custos de produção das composições de compósitos de PEBDL com FCAC.

Como a aplicação em análise é a de peças moldadas por rotomoldagem, deve ser levada em conta a etapa de micronização, com uma estimativa de custo de R\$0,30/kg. No entanto, na análise apresentada abaixo esse valor não será considerado pois o processo normalmente a empresa consumidora adquire as amostras em grânulos.

Tabela 17: Simulação dos custos de produção de compósitos de LLDPE com FCAC

Amostras/Composições	Custo de Matéria Prima/kg (R\$)	Custo do composto incluindo a Preparação/kg (R\$)	Custo do composto incluindo a Aditivação/kg (R\$)	Custo Total de Produção/kg
				(R\$)
LLDPE Y + aditivos*	6,65	7,45	8,65	8,65
LLDPE + 10% FCAC	6,09	6,89	0,00	6,89
LLDPE + 20% FCAC	5,53	6,33	0,00	6,33
LLDPE + 30% FCAC	4,97	5,77	0,00	5,77
LLDPE + 10% FCAC + aditivos	6,09	6,89	8,89	8,89
LLDPE + 20% FCAC + aditivos	5,53	6,33	8,33	8,33
LLDPE + 30% FCAC + aditivos	4,97	5,77	7,77	7,77

Observa-se que quanto maior o teor de FCAC menor o custo total do composto. A incorporação FCAC a partir de 10% torna-se uma alternativa viável economicamente, mesmo para o caso em que algumas correções de propriedades precisem ser realizadas através de aditivação.

Uma outra importante observação é a desvalorização da moeda nacional, fazendo com que o preço do aditivo utilizado tenha um valor considerável, em torno de 30%, no custo total da produção.

Considerando as diversas propriedades analisadas, é possível escolher a formulação que proporcione melhor custo/benefício. Por exemplo, o composto LLDPE + 20% FCAC, com um custo simulado de R\$ 6,33/kg, possui valores de resistência ao impacto (Tabela 15) inferiores ao do LLDPE Virgem e LLDPE + 10% FCAC. Dessa forma, é possível a escolha da formulação mais adequada técnica e economicamente. Além disso, o custo relativo parece adequado quando comparado a outros materiais compósitos de poliolefinas com cargas vegetais, como pó de madeira, por exemplo, que são comercializadas a preços de aproximadamente R\$ 10,00/kg.

Um outro aspecto que não deve ser desprezado para análise da viabilidade comercial dos compósitos a partir de FCFC e de FCAC é a sustentabilidade dos compósitos produzidos. A incorporação, como carga, de quantidades variadas e significativas de FCFC/ ou de FCAC, além de ser viável economicamente, se trata da utilização de um resíduo industrial indesejado, que muitas é queimado ou jogado ao solo de forma inapropriada, de origem renovável. Isso confere aos compósitos produzidos, maior adequação aos padrões de sustentabilidade ambiental atualmente exigidos, sendo um diferencial de qualidade e de marketing.

Outras características importantes são o odor e a cor do composto final. A incorporação tanto de FCFC como de FCAC em poliolefinas gera compósitos com odor típico de chocolate. Podendo existir a possibilidade de utilização dessa característica como uma forma de marketing, aliada à questão de sustentabilidade, ou um diferencial competitivo, dependendo da aplicação proposta. Além disso, os compósitos produzidos apresentam a coloração marrom escura, como mostra a Figura 9, similar a muitas peças utilizadas em jardinagem, móveis e utilidades domésticas.



Figura 9: Peças moldadas a partir dos compósitos de cacau desenvolvidos. a) corpos de prova moldados por injeção, e b) peças rotomoldadas.

Pode ser observado também um aumento de até 30% do módulo para as composições testadas sob tração. O aumento de módulo de elasticidade proporciona um aumento de rigidez da peça moldada. Considerando que a peça moldada em LLDPE foi projetada para um valor fixo de módulo de rigidez para manter seu momento de inércia, é possível reduzir a espessura da parede das peças moldadas, reduzindo assim o peso final.

Esse tipo de análise deverá ser realizado para cada formulação desenvolvida, porém vale ressaltar que é possível o desenvolvimento de composições ainda mais competitivas economicamente, através da utilização de outros tipos de aditivos, economicamente mais viáveis ou até mesmo a utilização de matrizes recicladas, comprovado através da produção e caracterização de um PP reciclado.

A análise realizada diretamente no produto pode trazer informações preciosas sobre a influência do processamento e a qualidade da moldagem, que podem direcionar a produção de compósitos com propriedades ótimas para cada tipo de peça.

4. Conclusões

Os resultados apresentados pelas incorporações de farinha da casca do fruto do cacau (FCFC) em matrizes poliolefínicas de PP, e de HDPE, como de FCAC em LLDPE proporcionam amostras com maior rigidez, porém, como esperado, reduz a resistência ao impacto e a sua ductilidade observada através da deformação na ruptura. Por outro lado, a resistência sob tração dos respectivos compósitos em alguns casos permanece relativamente inalterada em relação a tensão ou resistência no escoamento e para a maioria dos compósitos é reduzida em relação a resistência na ruptura. Existe a possibilidade de variar as composições, de forma a controlar o ganho ou perda de determinada propriedade de interesse. De uma forma geral as incorporações de FCFC e de FCAC em poliolefinas não compromete o desempenho delas, se comparar com compósitos semelhantes com cargas vegetais a partir de farinha de madeira. Isto é importante considerar, pois uma das tentativas tecno-comercial é competir mercadologicamente com os compósitos modificados com farinha de madeira.

A análise da viabilidade tecno-econômica mostrou que a incorporação de FCAC ao LLDPE proporciona uma série de vantagens sobre algumas propriedades do LLDPE, bem como econômica. Assim, é possível afirmar que os compósitos de LLDPE com FCAC pode se tornar uma alternativa vantajosa para substituir resinas virgens em algumas aplicações.

5. Referências Bibliográficas

- [1] <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/producao-nacional-de-cacau-pode-crescer-60-mil-toneladas-em-quatros-anos> (Acessado 15/09/2021)
- [2] <https://www.noticiasagricolas.com.br/cotacoes/cacau> (Acessado em 15/09/21)
- [3] Adabe, K.E., Ngo-Samnack, E. L. *Cocoa Production and Processing*, Collection Pro-Agro, publicação de Engineers Without Borders, Cameroon (ISF Cameroun) and The Technical Centre for Agricultural and Rural Cooperation (CTA), ISBN (CTA): 978-92-9081-566-2, 2014.
- [4] Owen, G. *How chocolate is made*, www.princeton.edu/~chocolat/assets/HowChocolatelsMade.pdf, 2013.
- [5] Ferreira, A. C. R., Ahnert, D., Melo Neto, B. A., Netto Mello, D. L. *Guia de beneficiamento de cacau de qualidade*, Instituto Cabruca, 2013.
- [6] <https://www.vgresiduos.com.br/blog/como-as-empresas-estao-gerando-renda-com-residuos-de-cacau/> (Acessado em 15/09/21)
- [7] Mororó, R. C. Aproveitamento dos subprodutos, derivados e resíduos do cacau, 3°. CONGRESSO BRASILEIRO DO CACAU “Inovação Tecnológica e Sustentabilidade”, Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal, v. 34, n. 3, p. 881-887, 2012
- [8] Vriesmann, L. C., Amboni, R. D. M. C., and Petkowicz, C.L.D.O., Cacao pod husks (*Theobroma cocoa L.*): composition and hot-water-soluble pectins. *Indus Crop Prod*; v. 34: p 1173–1181, 2011.
- [9] Minifie, B. W., *Chocolate, Cocoa and Confectionary*, 3rd. ed., Chapter 2, p. 47, Chapman & Hall Food Science Book, 1999.
- [10] Saheb, D. Nabi et al. Natural fiber polymer composites: a review. *Advances in polymer technology*, v. 18, n. 4, p. 351-363, 1999
- [11] Cintra Filho, J.S., Sousa, J.A., *Propriedades de Engenharia de Termoplásticos - Apostila do Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos*, 2005, São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).
- [12] Daud, Z., Kassim, A. S. M., Aripin, A. M., Awang, H., Hatta, M. Z. M., *Chemical composition and morphological cocoa pod husks and cassava peels for pulp and paper production*, *Aust. J. Basic & Appl. Sci.*, 7(9): p. 406, 2013.

- [13] Khiari, R., Mhenni, M. F., Belgacern, M.N., and Mauret, E. *Chemical Composition and Pulping of Date Palm Rachis and Posidonia Oceanica-A Comparison With Other Wood and Non-Wood Fibre Sources. Bioresources Technology*, Volume 101(2), p. 775, 2010.
- [14] Vieira, M. M. G., *Desenvolvimento de compósitos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais*. Dissertação de mestrado, PPG-CEM, UFSCar, 2010. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/812?show=full> (acessado em 02/10/2021)
- [15] Shenoy, A. V.; Saini, D. R. Melt flow index: more than just a quality control rheological parameter. Part I. *Advances in Polymer Technology*, v. 6, n. 1, p. 1-58, 1986.
- [16] Chun, K. S., Husseinayah, S., Osman, H., "Tensile properties of polypropylene/cocoa pod husk biocomposites: Effect of maleated polypropylene", *Advanced Materials Research*, vol. 747, pp. 645-648, 2013.
- [17] Chun, K. S., Husseinayah, S., Osman, H., " Modified cocoa pod husk-filled polypropylene composites by using methacrylic acid", *BioResources*, vol. 8(3), pp. 3260-3275, 2013
- [18] Chun, K. S., Husseinayah, S., Osman, H., " Influence of methacrylic acid modification on tensile properties of polypropylene/cocoa pod husk biocomposites", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 54, pp. 296–300, 2015.
- [19] Chun, K. S., Husseinayah, S., Osman, H., " Development of biocomposites from cocoa pod husk and polypropylene: Effect of filler content and 3-Aminopropyltriethoxysilane", *Polymers from Renewable Resources*, Vol. 5, No. 4, pp. 139-156, 2014.
- [20] Chun, K. S., Husseinayah, S., "Agrowaste-based composites from cocoa pod husk and polypropylene: Effect of filler content and chemical treatment", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, pp.1–20, 2014. ([https://www.academia.edu/10321921/Agrowaste-based composites from cocoa pod husk and polypropylene effect of filler content and chemical treatment](https://www.academia.edu/10321921/Agrowaste-based_composites_from_cocoa_pod_husk_and_polypropylene_effect_of_filler_content_and_chemical_treatment) - acessado em 16/10/2021)

- [21] Razzino, C. A. “Influência de interações interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com farinha de madeira”, dissertação de mestrado, PPG-CEM/UFSCar, 100 p., 2004.
- [22] Razzino, C. A., Correa, C. A., Hage Junior, E., “ Role of maleated coupling agents on the properties of polypropylene wood composites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 20, p. 323-339, 2007.
- [23] GOODSHIP, Vanessa. *Introduction to plastics recycling*. iSmithersRapra Publishing, 2007.
- [24] Beall, G. L., “Rotational molding: Design, materials, tooling and processing”, Hanser Publishers & Gardner Publications, Cincinnati, 1998.
- [25] Crawford, R. J., Thorne, J. L., “Rotational molding technology”, William Andrew Publishing, New York, 2002.
- [26] “Rotational molding resins”, *Technical Bulletin*, Poly Processing Company, 3p., 1999.
- [27] “Aboutrotomolding”, <https://rotoworldmag.com/aboutrotomolding/> (acessado em 31/10/2021).
- [28] Hanana, F. E., Rodrigue, D., “Rotational molding of polymer composite reinforced with natural fibers”, <http://read.nxtbook.com/wiley/plasticsengineering/julyaugust2015/plasticsprocessingequipment.html> (acessado em 31/10/2021).
- [29] Bútorá, P., Náplava, A., Ridzoň, M., Bílik, J., Tittel, V. “Particle filled polyethylene composites used in the technology of rotational moulding”, **Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology**, vol. 19(31), pp. 9-18, 2011.
- [30] “A Guide to Rotational Molding”, LyondellBasell Industries, <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/polymers-technical-literature/a-guide-to-rotational-molding-5717.pdf?id=13907> (acessado em 31/10/2021)
- [31] Torres, F. G., Aguirre, M., “Rotational moulding and powder processing of natural fibre reinforced thermoplastics”, *Intern. Polymer Processing XVIII*, 2, pp. 204-210, 2003.

[32] Chun, K. S., Husseinayah, S., Syazwani, N. F., "Properties of kapok husk-filled linear low-density polyethylene ecocomposites: Effect of polyethylene-grafted acrylic acid", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, pp.1–15.