

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS SUSTENTÁVEIS USANDO RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS E POLIETILENO VERDE**

Bruna Bicca Fernandes

Pelotas, novembro de 2022.

Bruna Bicca Fernandes

**PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS SUSTENTÁVEIS USANDO RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS E POLIETILENO VERDE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Missio

Pelotas, novembro de 2022.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

F364p Fernandes, Bruna Bicca

Produção de compósitos sustentáveis usando resíduos lignocelulósicos e polietileno verde / Bruna Bicca Fernandes ; André Luiz Missio, orientador ; Darci Alberto Gatto, coorientador. — Pelotas, 2023.

68 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Compósitos estruturais. 2. Tratamento térmico. 3. Noz-pecã. 4. *Pinus elliottii*. 5. Polímero verde. I. Missio, André Luiz, orient. II. Gatto, Darci Alberto, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

Bruna Bicca Fernandes

**PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS SUSTENTÁVEIS USANDO RESÍDUOS
LIGNOCELULÓSICOS E POLIETILENO VERDE**

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 18/11/2022

Banca examinadora:



Dr. André Luiz Missio (Orientador)
Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria



Dra. Amanda Dantas de Oliveira
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos



Dra. Tainise Vergara Lourençon
Doutora em Engenharia Florestal pela Universidade Federal do Paraná

Mateus Meneghetti Ferrer (Suplente)
Doutor em Ciências pela Universidade Federal de São Carlos

**Dedico este trabalho aos meus pais, meus avós e
ao meu irmão.**

Agradecimentos

A presente dissertação de mestrado não poderia chegar ao fim sem o apoio e a ajuda de várias pessoas.

Em primeiro lugar agradeço ao meu orientador André, por toda a paciência, ajuda e por ter me corrigido quando necessário sem nunca me desmotivar.

A colega de mestrado Patrícia e o graduando Marlon, cujo apoio e a amizade estiveram presentes em todos os momentos.

Aos laboratórios e departamentos colaboradores pelos ensaios realizados, os quais foram de extrema importância para a finalização deste projeto: Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), do Laboratório de Polímeros e Materiais Lignocelulósicos (LABPMA) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Laboratório de Nanotecnologia Novonano da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Laboratório de Propriedades Mecânicas do curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDCBIO) do Curso de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas (UFPel) e Laboratório de Lipidômica e Bio-orgânica (LlipBio) e grupo de pesquisa Bioforense & Innovation.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a Universidade Federal de Pelotas, pela oportunidade da realização do mestrado.

Por último, quero agradecer à minha família e amigos pelo apoio incondicional que me deram.

Resumo

FERNANDES, Bruna Bicca. **Produção de compósitos sustentáveis usando resíduos lignocelulósicos e polietileno verde**. Orientador: André Luiz Missio. 2022. 68f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

Os resíduos lignocelulósicos quando gerados de maneira sustentável, podem ser transformados em produtos energéticos, desconstruídos em precursores para gerar novos materiais de alto valor agregado ou serem utilizados como agentes de reforços em materiais compósitos, visto que esses resíduos são produzidos em grande quantidade. Desta forma, o presente estudo objetivou confeccionar compósitos com polietileno verde e resíduos lignocelulósicos submetidos a tratamento térmico. Para tal, empregou-se a serragem de madeira de *Pinus elliottii* e a casca de noz-pecã. Foram produzidos seis tipos de compósitos com diferentes proporções dos referidos materiais citados anteriormente, sendo que parte dos resíduos lignocelulósicos foram submetidos a um tratamento térmico, onde foram dispostos a uma temperatura de ± 180 °C por 2 horas, com a finalidade de alterar a estrutura química das matérias-primas, visando aprimorar a interação entre os resíduos e o polietileno verde. Posteriormente os materiais foram homogeneizados e moldados por prensagem plana em uma temperatura de 175 °C. Partindo dos moldes, foram confeccionadas as amostras para serem submetidas aos ensaios de densidade, flexão, tração, dureza Shore D, MEV, DMA, TGA, FTIR, teor de umidade de equilíbrio, inchamento em espessura, absorção de água e molhabilidade. Os principais resultados encontrados mostraram que o tratamento térmico das matérias-primas não foi um fator determinante para alterar a absorção de água e inchamento em espessura dos compósitos, assim como para a resistência à flexão. No entanto, ocasionou redução do teor de umidade de equilíbrio, ângulos de contato menores e densidades superiores a 0,97 g/cm³, caracterizando materiais passíveis de utilização como Wood Plastic Composites (WPCs) estruturais.

Palavras-chave: bioeconomia; sustentabilidade; serragem de madeira; casca de noz-pecã; tratamento térmico; compósitos estruturais.

Abstract

FERNANDES, Bruna Bicca. **Production of sustainable composites using lignocellulosic waste and green polyethylene**. Advisor: André Luiz Missio. 2022. 68f. Dissertation (Masters in Science and Materials Engineering) - Technological Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2022.

Lignocellulosic waste, when generated in a sustainable way, can be transformed into energy products, deconstructed back to building blocks to generate new materials with high added value or used as reinforcement agents in composite materials, since these wastes are produced in large quantities. Thus, the present study aimed to make composites with green polyethylene and lignocellulosic residues. For this, sawdust from *Pinus Elliottii* wood and pecan nutshell were used. Six types of composites were produced with different proportions of the aforementioned materials, and part of the lignocellulosic residues were subjected to a thermal treatment at 180 ± 2 °C for 2 hours, in order to change the chemical structure of the raw materials, aiming to improve the interaction between the aforementioned residues and green polyethylene. Subsequently, the materials were homogenized and molded by flat pressing at a temperature of 175 °C. Starting from the molds, samples were made to be submitted to density, flexural and tensile strength, Shore D hardness, SEM, DMA, TGA, FTIR, equilibrium moisture content, thickness swelling, water absorption and wettability tests. The main results showed that the heat treatment of the raw materials was not a determinant factor for the water absorption and swelling in thickness, as well as for the flexural strength. However, it caused a reduction in the equilibrium moisture content, smaller contact angles, impact on traction and densities above 0.97 g/cm³. Overall, the generated materials could be used as structural WPCs.

Keywords: bioeconomy; sustainability; wood sawdust; pecan nutshell; heat treatment; structural composites.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de classificação de compósitos.....	23
Figura 2 - Cadeia produtiva da noz-pecã, resultando em resíduos.	25
Figura 3 - Cadeia produtiva da madeira de Pinus Elliottii, resultando em resíduos...	27
Figura 4 - Dinâmica da produção do plástico verde.	28
Figura 5 - Processo de produção dos compósitos e compósitos obtidos.	32
Figura 6 - Caracterização química das matérias-primas lignocelulósicas utilizadas para confecção dos compósitos.	38
Figura 7 - densidade (a), resistência a flexão (b), resistência à tração (c) e dureza Shore D (d). Médias com letras iguais não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.	41
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies dos compósitos Nt-Pt-PE (a), N-P-PE (b), Nt-Pt-PE (c) e N-P-PE (d).	43
Figura 9 - Análise dinâmico mecânica dos compósitos, (a) módulo de perda (b) módulo de armazenamento.	44
Figura 10 - Primeira derivada termogravimétricas (a) e massa (b) dos compósitos produzidos.....	45
Figura 11 - Espectro infravermelho da casca de noz-pecã, serragem de pinus e polietileno verde (a) e dos compósitos produzidos (b).	47
Figura 12 - (a) Teor de umidade, (b) Inchamento em espessura, (c) Absorção de água dos compósitos e (d) ângulo de contato.....	49

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Formulação dos compósitos.	32
--	----

Lista de Abreviaturas e Siglas

AA	Absorção de água
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CO ₂	Dióxido de carbono
DMA	Análise térmica dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinila
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OSB	<i>Oriented Strand Board</i>
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
UFPeI	Universidade Federal de Pelotas
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
TGA	Análise termogravimétrica
WPCs	<i>Wood Plastic Composites</i>

Sumário

1.	Introdução	14
2.	Objetivos	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	19
3.	Revisão de Literatura	20
3.1	Fontes renováveis e compósitos de base biológica	20
3.1.1	Casca de noz-pecã	24
3.1.2	Serragem da madeira de <i>Pinus Elliottii</i>	26
3.2	Polietileno verde	27
3.3	Pré-tratamento das partículas utilizadas nos compósitos	29
4.	Materiais e Métodos	30
4.1	Materiais utilizados	30
4.2	Metodologia	31
4.2.1	Preparação da matéria-prima	31
4.3	Caracterização da matéria-prima	31
4.3.1	Caracterização química	31
4.4	Fabricação do material compósito	31
4.5	Caracterização dos compósitos obtidos	33
4.5.1	Densidade	33
4.5.2	Flexão	33
4.5.3	Tração	33
4.5.4	Dureza Shore D	33
4.5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.5.6	Análise dinâmico mecânica (DMA)	34
4.5.7	Análise termogravimétrica (TGA)	34
4.5.8	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	35
4.5.9	Comportamento em água	35
4.5.9.1	Teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq})	35
4.5.9.2	Absorção de água (AA)	35
4.5.9.3	Inchamento em espessura	36
4.5.9.4	Molhabilidade	36
4.5.10	Análises estatísticas	37
5.	Resultados e discussão	37
5.1	Caracterização química	37
5.2	Densidade, Flexão, Tração e Dureza Shore D	39

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
5.4 Análise dinâmica mecânica (DMA)	44
5.5 Análise termogravimétrica (TGA)	45
5.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	46
5.7 Comportamento em água	48
6. Considerações finais	51
7. Referências Bibliográficas	53

1. Introdução

A maioria dos países está promovendo ações para o desenvolvimento de novas tecnologias para redução dos impactos ambientais perniciosos, visto a crescente preocupação com o meio ambiente e a sua sustentabilidade (ARAUJO; SAMPAIO, 2020). Existem inúmeras tecnologias com o intuito de reduzir e até mesmo eliminar os impactos ambientais gerados, dentre elas estão a reutilização de resíduos lignocelulósicos, resíduos da construção civil, reciclagem de materiais, obtenção de novos materiais usando biomassa (etanol, biodiesel, óleos vegetais, carvão vegetal), dentre outros.

Nas últimas décadas foram evidentes o crescimento econômico mundial, crescimento populacional assim como a aceleração do processo de urbanização e, como consequência, as implicações ambientais causadas por esses fatos vem sendo objeto de reflexão, principalmente pelo acréscimo de resíduos, sejam eles sintéticos ou orgânicos e a falta de políticas de potenciais reaproveitamentos (FARIA; PIRES, 2021). Como forma de viabilizar um planeta mais limpo e também a geração de lucros, pesquisadores no mundo direcionam esforços utilizando dois conceitos principais, o de biorrefinarias e o de bioeconomia circular.

Júnior (2008) define que uma biorrefinaria tem como objetivo utilizar de forma completa os componentes da biomassa disponível para produção de novos produtos, maximizando os benefícios e o lucro. Devido a biorrefinaria ainda ter um conceito muito amplo, têm se destacado pesquisas voltadas para desenvolver produtos químicos e processos a partir do processamento de materiais lignocelulósicos constituintes das plantas. Assim, as perspectivas provenientes do desenvolvimento e do aproveitamento eficiente da biomassa e dos resíduos agrícolas e agroindustriais (serragens, palhas, bagaço) direcionam para o enorme potencial econômico dessas instalações para o Brasil (EMBRAPA AGROENERGIA, 2011).

Em geral, os resíduos de biomassa vegetal são esquecidos ou muitas vezes dispostos no meio ambiente de forma inadequada, gerando perda de matéria-prima e de energia (RAMOS et al., 2011). Por serem logrados de maneira sustentável e por poderem ser convertidos em produtos energéticos, os resíduos lignocelulósicos não têm elevados custos e também não apresentam uma gestão de exploração pré-

estabelecida, podendo ser simplesmente transformada em produtos energéticos (ZABANITOU et al. 2010) ou serem utilizados como agentes de reforços em materiais compósitos, substituindo assim o uso de materiais sintéticos e gerando um produto de maior valor agregado, com boas propriedades mecânicas, não-toxicidade e reciclabilidade (PINO et al., 2018).

Junto a isso, a bioeconomia circular é um conceito econômico que tem como intuito integrar as sinergias da economia circular e da bioeconomia. Seu objetivo está na utilização de matérias-primas naturais em ciclos fechados, sugerindo uma transformação da atual cadeia linear (“pegue, faça, use, descarte”) em um modelo circular (“pegue, faça, use, recicle”) (FLORESTAS, 2020). De acordo com o Portal Tratamento de Água (2022), as perdas e desperdícios agroalimentares gerados em grandes volumes a partir de operações e consumo agroindustriais poderiam ser transformados em diversos produtos de alto valor agregado, como bioplásticos (plásticos produzidos a partir de fontes renováveis de biomassa) e materiais avançados (materiais que devido às suas propriedades intrínsecas ou aos processos tecnológicos de preparação, possuem a potencialidade de gerar novos produtos, soluções e processos inovadores de elevado valor tecnológico, econômico, social e ambiental), movimentando assim a bioeconomia circular.

No Brasil, um sistema de biorrefinaria e bioeconomia circular modelo é o empregado em plantios florestais direcionados ao setor de celulose e papel, onde a matéria-prima é utilizada na obtenção do produto e também na geração de energia. Entretanto, alguns segmentos do setor florestal ainda geram resíduos, como serragem, cavacos e costaneiras de madeira, e também os chamados resíduos não madeireiros, como frutos, cascas de frutos, flores e sementes. A madeira é uma matéria-prima que gera um volume significativo de resíduos durante o seu processamento (SCHAEDLER, 2015). O acúmulo de resíduos de serraria como a serragem, sempre que possível deve ser reaproveitado, assim ocorrerá uma redução na quantidade de lixo gerado.

Cada tonelada de noz produzida contabiliza em torno de 70% a 77% do resíduo de casca (PENONI et al. 2011), enquanto os resíduos de madeira produzidos no Brasil a cada ano são estimados em 30 milhões de toneladas (BIOMASSA, 2016). Os resíduos de madeira podem ser usados na produção de painéis aglomerados ou painéis compostos por tiras de madeira dispostas na mesma direção (OSB - *Oriented Strand Board*), geração de energia elétrica em usinas de biomassa, isolamento

acústico (lã de madeira) e adubo orgânico (REF). Já o consumo de nozes vem sendo incentivado por profissionais da área da saúde, uma vez que contém nutrientes que podem trazer benefícios à própria. Com o crescimento do consumo de alimentos saudáveis pela população e a produção progressiva deste tipo de alimento, este aumento abre acesso para a elevação do mercado consumidor de nozes e de seus subprodutos. Assim, com a ascensão da produção de nozes, o despojamento de suas cascas tornou-se grande, e as mesmas são colocadas diretamente no solo, levando um certo tempo para se decompor (FERREIRA et al., 2016).

Entretanto, quando falamos em aumentar o valor agregado desses resíduos, direcionamos as pesquisas para elaboração de novos produtos, novos materiais e novas tecnologias (TIRLONI, 2020). Novos projetos demandam encontrar alternativas para melhorar o produto, por isso devem ser utilizados materiais com melhores propriedades, onde destacam-se os materiais compósitos (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016). Em relação aos compósitos, a ASTM D3878-20 define compósito como uma mistura física de dois ou mais materiais combinados a fim de formar um novo material útil de engenharia, que apresenta diferentes propriedades em relação aos materiais precursores puros. Um exemplo é a produção de compósitos de plástico-madeira ou WPCs. Em 2015, a produção mundial de WPCs já girava em torno de 322 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2022). Em 2021, o mercado mundial de WPCs foi estimado em 5,76 bilhões de dólares e seu crescimento estimado foi de uma taxa anual de 11,5% de 2022 a 2030 (GRAND VIEW RESEARCH, 2020). Em 2015, a produção mundial de WPCs já girava em torno de 322 milhões de toneladas (PLASTICS EUROPE, 2022).

A utilização de produtos malquistos à determinadas indústrias e tachados de resíduos é uma alternativa frente ao descarte de materiais que ainda podem ter valor comercial agregado e contribuir para o estabelecimento de um sistema baseado em noções de bioeconomia e economia circular. Dessa maneira, em contrapartida ao uso convencional de fibras aramidadas, de carbono e de vidro – amplamente utilizados para a confecção de compósitos polímero–madeira – o comportamento de compósitos utilizando resíduos florestais vem sendo cada vez mais estudado: a título de exemplo o uso de fibras do bagaço de cana de açúcar (ALVES et al., 2020), fibras de bambu (LIMA, 2020), fibra de uva (AL-Oqla, 2021), endocarpo do tucumã (*Astrocaryum Aculeatum*) (SILVA; MARGALHO; JUNIOR, 2020), resíduo da soja (SANTOS et al. 2021), palha de carnaúba (*Copernícia Prunifera*) (MELO, 2021), casca de arroz

(GONÇALVES et al. 2022), dentre outros resíduos. A demanda de utilização de fontes renováveis para a produção de polímeros e a alta disponibilidade de fibras lignocelulósicas abrem um leque de oportunidades para que os avanços tecnológicos incorporem valor a esses resíduos e atuem no auxílio da redução de CO₂ na atmosfera durante a produção de produtos agroindustriais.

Ainda neste contexto, pouco se sabe sobre a união de resíduos lignocelulósicos com matrizes poliméricas verdes, de origem mais sustentável e menos agressiva à biosfera. Embora a matriz de compósitos não seja tão discutida quanto a fase de reforço, em termos de danos ambientais, há de se considerar o malefício provocado pelo uso e descarte inadequado de polímeros termoplásticos obtidos a partir da nafta petrolífera. Uma maneira de reduzir a nocividade desses produtos (compósitos tradicionais), então, seria a utilização de polímeros verdes em combinação com reforços provenientes de biomassa vegetal. Essa alternativa, entretanto, não ocorre em grandes escalas, possivelmente por conta da escassa quantidade de informações técnicas e caracterizações de compósitos de matriz verde reforçados por tais resíduos.

Nesta contextura, dada a elevada produção de resíduos quando de seu processamento na indústria madeireira e no uso comestível de nozes, somadas às características de menor densidade, menor custo de obtenção – em comparação aos materiais inorgânicos –, ampla disponibilidade e capacidade de biodegradação, estes resíduos apresentam-se como uma opção viável na produção de compósitos poliméricos. Além disso, com o objetivo de elaborar um compósito polimérico mais sustentável, optou-se pela utilização de uma matriz verde. O polietileno verde (PE) de alta densidade (PEAD) e de baixa densidade linear (PEBDL) foi criado e desenvolvido pela empresa Braskem a partir do etanol da cana-de-açúcar como matéria-prima, gerando um material com obtenção sustentável e renovável.

Na confecção de compósitos, por diversas vezes, os materiais de reforço passam por diferentes tratamentos de maneira a melhorar algumas propriedades tecnológicas ou sua compatibilidade com a fase matriz. O tratamento térmico de materiais lignocelulósicos, nomeadamente “termorreificação”, tem se destacado como uma alternativa interessante que pode melhorar suas propriedades mecânicas e físicas, como a resistência à tração, hidrofobicidade e resistência a temperaturas elevadas, por meio da volatilização de compostos de menor peso molecular e grupos funcionais químicos como a hidroxila. Tjeerdsma e Militz (2005) retratam que nenhum

produto químico é adicionado durante o tratamento térmico para efetuar a modificação do material. O objetivo do tratamento térmico é melhorar as propriedades do material aplicando apenas calor. As propriedades mecânicas, físicas e químicas devem ser consideradas para cada tipo de material e cada programa de tratamento térmico seguido, a fim de maximizar o potencial de cada amostra (SILVA, 2012).

Neste sentido, o presente trabalho busca desenvolver compósitos sustentáveis utilizando resíduos lignocelulósicos de serragem de pinus e casca de noz-pecã, incorporando-os em uma matriz de PE verde, contribuindo para a agregação de valor a esses resíduos lignocelulósicos e minimizando os impactos perniciosos atrelados à utilização de reforços e matrizes de origem não-sustentável. Além disso, visa-se averiguar as características tecnológicas dos WPCs obtidos e a possibilidade da técnica de termoretificação como alternativa de modificação para partículas de reforço advindas de biomassa vegetal.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Valorização de biomassa lignocelulósica através da confecção de compósitos renováveis, contendo uma matriz de polietileno verde de baixa densidade e inserção de casca de noz-pecã e serragem da madeira de *Pinus elliottii* termorretificadas e sem termorretificação, onde será analisada a preponderância da inserção destes resíduos na produção dos compósitos.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o impacto da termorretificação nas partículas;
- Alcançar uma densidade mínima de 0,97 g/cm³ conforme determina a ASTM D 7032;
- Obter resistência mecânica mínima compatíveis com compósitos que utilizam fibras sintéticas;
- Analisar as características químicas dos resíduos lignocelulósicos, relacionando os resultados com possíveis interações que ocorrem entre eles e a matriz polimérica.

3. Revisão de Literatura

3.1 Fontes renováveis e compósitos de base biológica

O uso de resíduos lignocelulósicos têm sido cada vez mais procurados por ser uma alternativa abundante, renovável e com características únicas e por poderem ser utilizados como matéria-prima para produção de alimentos, insumos químicos, combustíveis, enzimas e bens diversos. Cada vez mais o mundo vem se preocupando com as questões ambientais, desenvolvendo regulamentações governamentais e também conscientização pública, assim os materiais derivados de recursos renováveis têm ganhado destaque (KUROKOCHI; SATO, 2015).

Em substituição de fibras sintéticas, como fibras de carbono e de vidro, a utilização de fibras lignocelulósicas como agentes de reforço em materiais compósitos poliméricos está aumentando. Isso ocorre por terem boas propriedades mecânicas, baixo custo, reciclabilidade e por serem um recurso natural renovável (PINO et al., 2018). O Brasil, por abrigar uma das maiores diversidades biológicas do mundo, possui uma vasta variedade de vegetação, destacando-se na produção de materiais lignocelulósicos ricos em fibras, como o bambu, a juta, algodão, linho, sisal, entre tantos outros (LOPES, 2017).

De acordo com Yang et al. (2007) as fibras lignocelulósicas contidas nos resíduos florestais são constituídas por três componentes principais, sendo eles a celulose (40-75% em peso), a hemicelulose (10-25% em peso) e a lignina (5-15% em peso). A celulose é um componente básico dos tecidos vegetais e consiste em aproximadamente 40% da composição da madeira (RABELO, 2007) e é definida como um homopolissacarídeo. Ela possui uma grande importância em diversos segmentos da indústria e quando é aplicada em compósitos poliméricos, através de fibras naturais, é capaz de integrar elementos que deem maior resistência ao material. Já as hemiceluloses, segundo Palma (1993), são também chamadas de poliose. São compostos amorfos e o segundo tipo de polissacarídeo mais importante da parede celular e está ligado à celulose. Quando correlacionada a celulose, são hidrofílicas e suscetíveis à hidrólise (VELOSO et al., 2013).

Depois da celulose, a lignina é a macromolécula orgânica mais importante e abundante dentre os materiais lignocelulósicos (SILVA, 2011), possuindo uma estrutura amorfa que age enrijecendo o interior das fibras e protegendo contra danos

físicos e químicos. Segundo Agrawal et al. (2000), fibras que possuem alto teor de lignina são bastante flexíveis e possuem uma excelente qualidade. Junto a esses componentes, existem substâncias que são chamadas de materiais acidentais ou estranhos dos materiais lignocelulósicos, que seriam as cinzas e os extrativos. Eles são responsáveis pela cor, odor, resistência ao apodrecimento e ao ataque de insetos e também influenciam nas propriedades da madeira como permeabilidade, densidade e dureza (PETTERSEN, 1984).

Desta forma, as fibras podem atuar como carga de enchimento ou reforço nos compósitos poliméricos, pois além de possuir baixo custo e melhorar algumas características da matriz polimérica. Porém, um dos obstáculos no uso dessas fibras em compósitos poliméricos é que a temperatura de processamento é limitada a no máximo 200°C, pois em temperaturas mais altas existe a probabilidade de degradação da fibra, afetando as propriedades do produto final (SCHAEDLER, 2015).

Por sua vez, a sustentabilidade vem ganhando cada vez mais investimentos, que acabam proporcionando um contexto favorável para bioeconomia circular. Essa, por sua vez, tem sido considerada uma tática importante para sanar os principais desafios da agricultura e de outros setores geradores de grande quantidade de resíduos, uma vez que avanços biológicos tanto na tecnologia, inovação e na ciência motivam as mudanças culturais, sociais e econômicas (WIELD et al., 2013).

Em 2019 foi criado o Programa Bioeconomia Brasil, que possui uma legislação específica e tem como objetivo contribuir para o desenvolvimento da bioeconomia brasileira. O conceito de bioeconomia visa a substituição de sistemas produtivos baseados em recursos fósseis e não renováveis por recursos biológicos, incrementando a sustentabilidade produtiva (DAL POZ et al., 2017), propondo assim produzir bens de uma forma circular, a fim de manter o equilíbrio ecológico e liderar a próxima onda emergente do desenvolvimento econômico global.

As biorrefinarias surgem como uma atividade importante para reverter a degradação ambiental, cruzando os conceitos de bioeconomia e economia circular (FARIA; CALDEIRA, 2018). O conceito de biomassa não é recente, apesar de que o uso da biomassa para produção de produtos usando métodos mais complexos — em analogia a uma refinaria de petróleo — ser parcialmente hodierno. Desta forma, o termo biorrefinaria refere-se a uma aplicação técnica do princípio de economia circular, onde a exploração da biomassa é melhorada. Segundo Seghetta et al. (2016), se todo o recurso for utilizado, a produção de resíduo zero possivelmente será

alcançada e o conceito de biorrefinaria será aplicado, visto que as diferentes etapas da cadeia de valor imitam o processo de extração progressiva de biomassa para extrair todos os compostos disponíveis.

Podemos observar na natureza a presença de inúmeros materiais compósitos naturais, como por exemplo a madeira, que consiste na junção de fibras de celulose e hemicelulose, envolvidas por lignina um material mais rígido. Outro exemplo seriam os ossos, que têm a junção do colágeno (proteína de elevada resistência, mas macia), junto com o mineral apatita (resistente e rígido, mas frágil). A ideia de usar fibras vegetais como elemento reforçador de um material é antiga, tendo ocorrido em diversas civilizações: índios brasileiros, incas, maias, egípcios, entre outros (SCHACKELFORD, 2008), como exemplo o uso do adobe reforçado com palha. Essa ideia ainda é empregada nos dias atuais, com a intenção de reaproveitar os resíduos.

Um compósito pode ser considerado como material multifásico cujas propriedades sejam uma combinação benéfica (sinergia) das propriedades das duas ou mais fases que o constituem, formando o princípio da ação combinada. A maioria destes compósitos são criadas para melhorar as características mecânicas, tais como a rigidez, a tenacidade e as resistências às condições do ambiente e a temperaturas elevadas (CALLISTER, 2008).

Callister (2008) evidencia três divisões principais de compósitos reforçados com partículas, com fibras e estruturais, onde existem pelo menos duas subdivisões para cada divisão, conforme visto na Figura 1 abaixo.

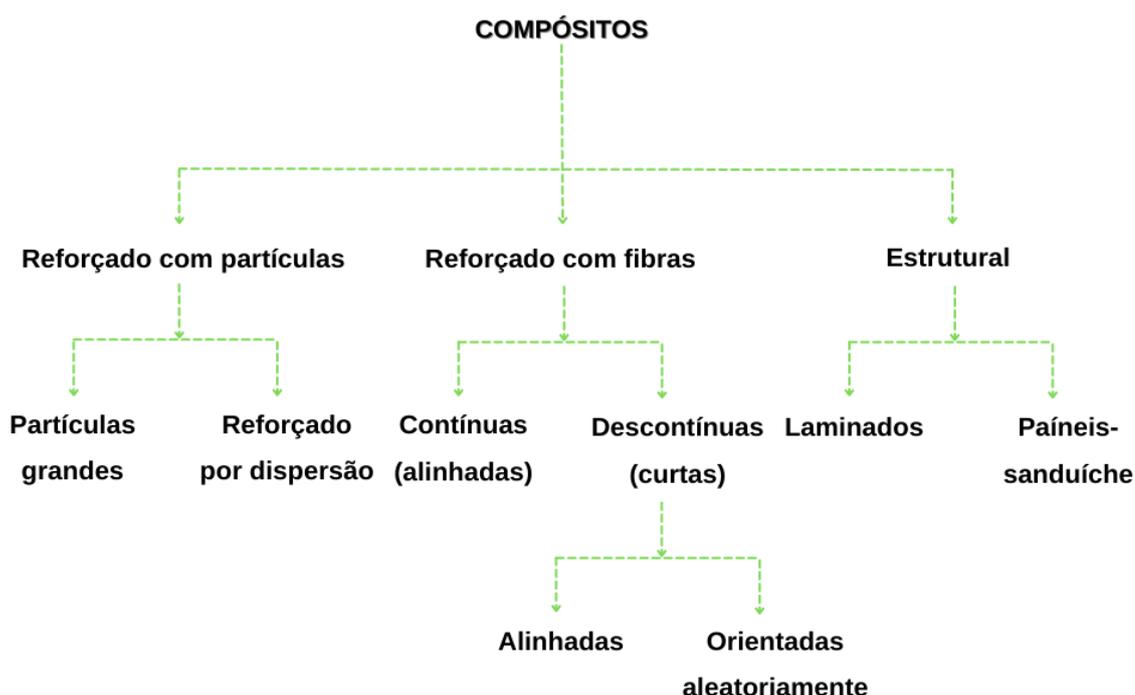


Figura 1 - Esquema de classificação de compósitos.

Fonte: Adaptado de Callister (2008).

Compósitos reforçados por partículas podem ser por partículas grandes ou reforçados por dispersão; quando reforçados por partículas grandes, as características mecânicas são melhoradas pela ação do reforço; quando reforçados por dispersão ocorre a inibição do movimento das discordâncias (CALLISTER, 2008).

Nos compósitos reforçados por fibras e por partículas, ocorre a aplicação de uma carga que é transmitida e distribuída entre as fibras pela fase matriz. Neste caso o arranjo das fibras é crucial para definir as características dos compósitos, na qual fibras contínuas e alinhadas caracterizam material considerado anisotrópico, onde na direção do alinhamento o reforço e a resistência são máximos. Já as fibras curtas e descontínuas podem estar alinhadas ou orientadas aleatoriamente, quando alinhadas podem chegar a valores de módulo de elasticidade e de limite de resistência a tração próximos aos compósitos com fibras contínuas. Quando as fibras são aleatórias, ocorre uma menor eficiência mecânica dos compósitos (CALLISTER, 2008). Compósitos estruturais são subdivididos em laminados e em painéis-sanduíche, essas estruturas combinam rigidez e resistência relativamente altas e com baixa massa específica (CALLISTER, 2008).

Diante do exposto, cada vez mais cientistas e engenheiros visam aprimorar a combinação de materiais para que tenham uma aplicação versátil em função do largo

sinal de propriedades físicas, químicas e mecânicas que podem ser obtidas através de diferentes combinações de matrizes e pelas variadas possibilidades de forma e tipos de reforços nos compósitos (NETO; PARDINI, 2006). Assim, o termo plástico-madeira, ou WPC (*Wood Plastic Composite*), descreve a classe de materiais compósitos que consiste de uma resina termoplástica com reforço de fibras originadas das plantas. Tais reforços podem ser de pó de madeira, serragem, casca de arroz e todo material natural que contenha celulose, hemicelulose e lignina (KLYOSOV, 2007). Segundo Pinto (2007), os WPCs foram desenvolvidos na Europa na década de 1970, mas chegaram ao Brasil apenas na década 90, tendo aplicabilidade em materiais como decks de piscina, tábuas, cercas e móveis rústicos. A diversidade de sua aplicação se deve ao fato da possibilidade de poder fabricá-los em diferentes formatos, tamanhos, cores e texturas (EL-HAGGAR et al., 2011).

3.1.1 Casca de noz-pecã

Os principais tipos de nozes produzidas no Brasil são: castanha-do-Brasil, castanha-de-caju, macadâmia e pecã. O estado do Rio Grande do Sul é o maior produtor de noz-pecã, acompanhado pelos estados de Santa Catarina e Paraná (Ortiz, 2000). A noz-pecã da qual o nome científico é *Carya Illinoensis* (Wangenh) K. Koche, abrange 11 gêneros e 60 espécies e está inclusa na família *Juglandaceae* (BILHARVA, 2019).

O estado do Rio Grande do Sul representa em torno de 70% da produção nacional de pecã no Brasil, além de hospedar 90% das indústrias processadoras desse tipo de noz no país, destacando-se o Vale do Taquari e a Depressão Central, a maior concentração da pecanicultura. A projeção da safra de noz-pecã no ano de 2022 foi de 4,2 mil toneladas, 20% a menos que na safra do ano anterior, essa redução ocorreu devido à estiagem no estado (IBPECAN, 2022).

A noz pecã é uma árvore originária do Sudeste dos Estados Unidos, e que, de acordo com Venkatachalam (2004), cresce de 25 a 40 metros em climas temperados, podendo dar fruto por mais de duzentos anos. Possui casca inicialmente lisa e tronco ereto, com o tempo tornando-se áspera, segundo Worley (1994) representando cerca de 45% do peso total do fruto.

Conforme Gatto et al. (2008), pela noz ser destinada exclusivamente para a produção comestível e, no final, com a perda de produtividade das nogueiras, suas

árvores são derrubadas, podendo ser utilizadas como lenha (Figura 2). De acordo com Borges e Medeiros (2020) a EMATER, EMBRAPA, UFRGS e IBPecan têm dado assistência para que a cadeia produtiva se estruture. Esses órgãos e instituições vem elaborando normativas para padronização da noz-pecã, limites de resíduos, contaminantes, boas práticas e um manual técnico.

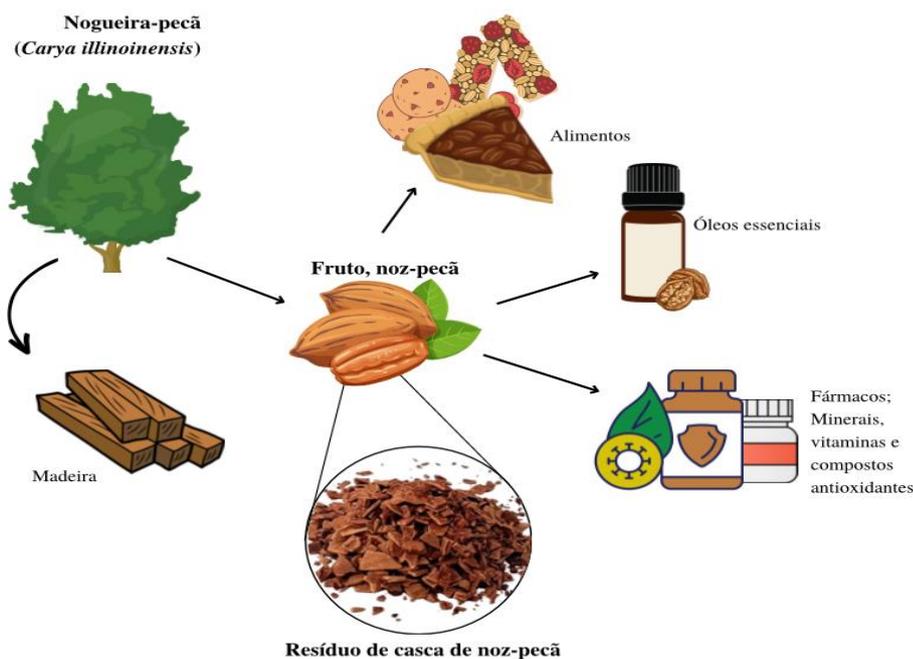


Figura 2 - Cadeia produtiva da noz-pecã, resultando em resíduos.

Fonte: Autora, 2022.

As etapas da cadeia produtiva da noz-pecã incluem: insumos, formação e cultivo do pomar, colheita, secagem e armazenamento, transporte, comercialização, processamento do produto, distribuição, venda e produto final. Vale destacar que na etapa do processamento ocorre a separação entre a amêndoa e a casca, produzindo produtos como nozes inteiras, metades, amêndoa e pasta. Estes produtos podem ser utilizados de forma ampla, em produtos processados e *in natura* e destacam-se por ser um alimento saudável e nutritivo, possuindo uma boa fonte de minerais, fibras e com forte capacidade antioxidante. Vem sendo recomendada por especialistas, por trazer efeitos benéficos à saúde, onde estudos epidemiológicos sugerem um índice menor causado por doenças cardíacas e cancerígenas (SIMOPOULOS, 2001).

A casca de noz-pecã oriunda do processamento é considerada um subproduto de cor avermelhada e são apreciadas em chás para tratar de maneira empírica de diversos problemas de saúde (RECKZIEGEL, 2011), visto que são ricas em antioxidantes, importantes para equilibrar os níveis de colesterol no sangue. Além disso possui uma propriedade aromática que são muito apreciadas por chefs de cozinha, por darem um sabor adocicado à carne.

Estudos indicam que a casca é uma biomassa com grande potencial energético (Figura 2) e que pode ser utilizada como matéria-prima em processos de conversão termoquímica, principalmente por meio de pirólise (FERREIRA et al., 2016).

3.1.2 Serragem da madeira de *Pinus Elliottii*

As espécies de madeira que mais se adaptaram no território brasileiro foram as espécies de *Pinus Elliottii* e *Pinus Taeda*. Segundo a Embrapa (2020) elas são oriundas do Estados Unidos das regiões Sul e Sudeste respectivamente, e no Brasil são plantadas nas mesmas regiões, isso ocorre devido às condições climáticas destas regiões. O *Pinus Elliottii* é utilizado normalmente para a produção de madeira de processamento mecânico e também para extração de resina, a qual apresenta início de produção de madeira adulta a partir dos sete anos de idade.

Segundo Hillig et al., (2004), as madeiras de pinus e eucalipto estão entre os tipos de madeira mais utilizadas perante a indústria madeireira, seja para a produção de painéis aglomerados ou chapas de fibras de média densidade (MDF), gerando uma grande quantidade de resíduos, que se apresentam na forma de serragem, maravalhas e de retalhos (Figura 3). A região nordeste da Serra Gaúcha é destacada por possuir um grande polo moveleiro, no qual essas grandes concentrações de indústrias madeireiras geram cerca de 348 toneladas de serragem de *Pinus elliottii* por mês e que, em seu montante, não são completamente reutilizadas ou reinseridas no ciclo produtivo (WEBER, 2007).

À medida que esses resíduos são ao invés de descartados, repassados para produção de produtos ecologicamente corretos, ocorre redução nos custos com o descarte e aumento dos lucros, além da possibilidade de beneficiação do setor florestal a partir da utilização da serragem para fabricação de compósitos, sem que se tenha a implantação de novos maciços florestais (TALGATTI et al., 2017).

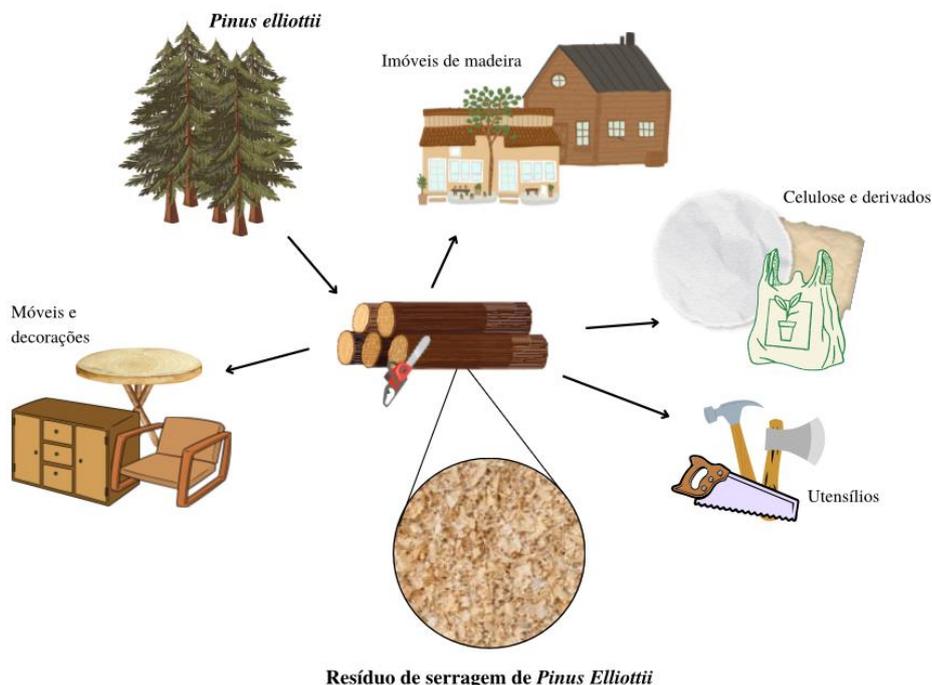


Figura 3 - Cadeia produtiva da madeira de Pinus Elliottii, resultando em resíduos.

Fonte: Autora, 2022.

3.2 Polietileno verde

Os plásticos foram introduzidos em nosso cotidiano tornando-se cada vez mais essenciais, devido à crescente e contínua demanda, desde a sua obtenção em 1907 pelo químico belga Leo Baekeland (REDDY et al., 2002). Oriundos do petróleo, do qual aproximadamente 7% do que é produzido mundialmente é designado à sua fabricação, a produção de grande quantidade de resíduos desse material causa problemas ambientais consideráveis (KUMAR et al., 2010).

Como alternativa aos plásticos provenientes do petróleo, o polietileno (PE) é um dos plásticos mais importantes da classe dos polímeros, e é obtido através polimerização do etileno, da qual podem ser obtidos cinco tipos diferente de produtos, como o polietileno de baixa densidade (PEBD), o linear de baixa densidade (PELBD), o de ultrabaixa densidade (PEUBD), o de alta densidade (PEAD) e o de ultra alto peso molecular (PEUAPM) (COUTINHO et al., 2003).

A Braskem, maior produtora de resinas termoplásticas nas Américas e a principal produtora de polipropileno nos Estados Unidos, criou o PE verde que é

produzido a partir do etanol, derivado da cana-de-açúcar. O etanol é normalmente transportado para o polo petroquímico da Braskem por via férrea. O polo petroquímico de produção do plástico verde da Braskem fica localizada na cidade de Triunfo no Rio Grande do Sul e conta com os mesmos maquinários da produção do polietileno tradicional (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2002; DE PAOLI, 2008). Quando chega, passa por um processo de desidratação onde se transforma em etano verde, o monômero que alimenta as plantas da polimerização, onde produzem o polietileno verde e o EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila). O PE verde segue para empresas de terceira geração, chamadas de conversores ou transformadores, que e transformam em produtos plásticos que chegam ao consumidor final, como por exemplo embalagens, utensílios domésticos, dentre outros (Figura 4).

Com o selo *I'm green™*, a empresa visa identificar os produtos manufaturados com o plástico verde, inaugurando uma nova fase na cadeia produtiva do plástico, trazendo inovações e novas soluções sustentáveis como a redução da emissão de gases do efeito estufa, sendo uma matéria-prima 100% renovável e reciclável (BRASKEM, 2022).



Figura 4 - Dinâmica da produção do plástico verde.

Fonte: Braskem, 2021.

A cada ano que passa, a empresa visa aumentar ainda mais sua produção de PE verde, a meta é produzir 300 milhões de toneladas até o ano de 2030. Esse avanço no desenvolvimento de biopolímeros é umas das principais conquistas da Braskem, visando avançar cada vez mais a economia circular, na qual os materiais são reintegrados à cadeia, cerrando o ciclo produtivo. Essa posição reforça seu compromisso com a sustentabilidade, pois ela é aliada às práticas ESG – sigla em inglês para empresas que seguem critérios ambientais, sociais e de gestão, comprometendo-se em neutralizar as emissões de CO₂ até 2050. Dessa maneira, o material tem se tornado reconhecido e conquistado prêmios de renomados laboratórios e instituições pela contribuição do polietileno verde para o desenvolvimento do mercado de produtos renováveis, à inovação e à preservação do meio ambiente.

3.3 Pré-tratamento das partículas utilizadas nos compósitos

O tratamento térmico é um dos mais antigos, fáceis e baratos para melhorar as propriedades físicas da madeira (ARAÚJO, 2010). Mendoza et al. (2020) sugere que a retificação térmica — ou termorretificação — seja uma técnica usada para minimizar os efeitos de anisotropia dimensional de materiais lignocelulósicos e de seus derivados, pois acaba promovendo alterações químicas nos compostos da parede celular, favorecendo um material com características diferenciadas em termos de estabilidade dimensional e propriedades coloríficas das madeiras, agregando-lhes valor estético superior.

A técnica de termorretificação consiste em submeter os materiais lignocelulósicos (casca de noz-pecã e a serragem da madeira de *Pinus Elliottii*) a temperaturas entre 120°C e 200°C, faixa entre a secagem à alta temperatura e à temperatura de torrefação (MODES et al., 2017). Delucis et al. (2014) salienta que essa técnica provoca uma diminuição do teor de umidade de equilíbrio e por consequência diminui a higroscopicidade das matérias-primas tratadas.

Na Europa, a modificação térmica é empregada em escala industrial, possuindo patentes em alguns países como a Finlândia, França, Holanda e Alemanha. Conhecidas comercialmente como “TermoWood® Process; “Retification®” e “Le Bois Perdure®”; “Plato-Process®” e “Oil-Heat-Treatment®”, respectivamente. Segundo

Militz (2002), o principal diferencial destes tratamentos são a temperatura máxima aplicada e também o uso ou não de atmosfera inerte com nitrogênio ou com vapor.

Segundo Gallio et al. (2019), a pesquisa sobre termorreificação está em constante progresso, visto que este processo visa trazer uma melhor conservação das partículas e até mesmo a melhoria delas. Pratiwi et al. (2019) alegam que o tratamento térmico é um método ecológico e que deveria ser mais enaltecido pelos pesquisadores.

Assim, parte das partículas da casca de noz-pecã e serragem da madeira de *Pinus Elliottii*, passarão pela técnica de termorreificação. Posteriormente, tais partículas serão empregadas na fabricação de alguns compósitos.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais utilizados

As matérias-primas empregadas neste trabalho foram cascas de noz-pecã, serragem da madeira de *Pinus Elliottii* e polietileno verde de baixa densidade (PEBD). Os resíduos das cascas de noz-pecã foram doados pela empresa DIVINUT, localizada na cidade de Cachoeira do Sul/RS. A madeira de *Pinus Elliottii* foi fornecida pela empresa Sena Madeiras, localizada na cidade de Rio Grande/RS e serrada no Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira. O polietileno verde de baixa densidade (PE verde), da linha *I'm green™* da Braskem, conhecido comercialmente como resina SLD 4004, foi cedido pela empresa Braskem, localizada na cidade de Triunfo/RS. O PE verde apresenta densidade de 0,923 g/cm³, resistência à tração na ruptura de 13 MPa, alongamento na ruptura de 920%, módulo de flexão secante a 1% de 240 MPa, dureza Shore D de 45, temperatura de amolecimento de 92°C e fusão de 110°C (BRASKEM, 2019).

Os resíduos lignocelulósicos foram armazenados no Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira (câmara climatizada) do curso de Engenharia Industrial Madeireira e o PE verde armazenado no Laboratório de Polímeros e Materiais Lignocelulósicos (LabPMat) do curso de Engenharia de Materiais, ambos laboratórios da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparação da matéria-prima

Para a caracterização e pré-tratamento das matérias-primas, essas passaram por um processo de moagem em um moinho de facas da marca Marconi, modelo MA 340. Após esse processo a casca de noz-pecã e a serragem da madeira de *Pinus Elliottii* foram peneiradas em um sistema 40-60 mesh: o material que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na peneira de 60 mesh foi utilizado para análises (conforme norma TAPPI 264:1997) e posteriormente para a produção dos compósitos.

Como pré-tratamento da matéria-prima, parte dos resíduos lignocelulósicos foram inseridos em uma estufa de circulação forçada marca Quimis, modelo Q317M-52, a uma temperatura de 180 ± 2 °C por 2 horas. Após esta etapa, o material foi retirado da estufa e climatizado em câmara climática sob condições de 20 °C e 65% de umidade relativa durante uma semana, anteriormente à conformação dos compósitos e à caracterização química.

4.3 Caracterização da matéria-prima

4.3.1 Caracterização química

As amostras de casca de noz-pecã e serragem de *Pinus elliotii* moídas não tratadas e termorretificadas foram quimicamente quantificadas, em triplicada, quanto a umidade de equilíbrio TAPPI 222:1998; extrativos conforme TAPPI 204:1997 (solúveis em etanol: tolueno/água); teor de cinzas conforme TAPPI 211:1993; lignina insolúvel em ácido (Klason) conforme TAPPI 222:1998; holocelulose de acordo com Wise et al.; 1946 e a celulose/ hemicelulose conforme TAPPI 212:1998.

4.4 Fabricação do material compósito

Com diferentes misturas de resíduos lignocelulósicos e PE verde (Tabela 1), um total de 90 g em massa seca foi usada para cada compósito. Essas matérias-primas foram homogeneizadas manualmente em um recipiente de vidro com tampa por aproximadamente 10 minutos. Logo após, a mistura foi termo-moldada em chapas

metálicas, com uma dimensão nominal de 150 mm x 150 mm x 3 mm, conforme Missio et al. (2017) e Mattos et al. (2014). A mistura foi espalhada de forma homogênea e o molde inserido na prensa hidráulica Marconi, modelo MA 098/ AR15 em uma temperatura entre 30 a 40 °C por prensagem plana com pressão de 8 toneladas. Com o aumento da temperatura até 175°C e conformação das matérias-primas, necessitou-se manter a pressão estável com controle manual por durante 10 minutos. A Figura 5 apresenta o processo de produção dos compósitos e os compósitos obtidos.

Tabela 1 - Formulação dos compósitos.

Teor da matéria-prima (g)					
Compósito	Termorretificação			Termorretificação	
	PE Verde	Casca de noz-pecã	Serragem de <i>Pinus Elliottii</i>	Casca de noz-pecã	Serragem de <i>Pinus Elliottii</i>
N-PE	45	45	-	-	-
Nt-PE	45	-	-	45	-
N-P-PE	45	22,5	22,5	-	-
Nt-Pt-PE	45	-	-	22,5	22,5
P-PE	45	-	45	-	-
Pt-PE	45	-	-	-	45

N = noz-pecã; P = *Pinus Elliottii*; PE = polietileno verde; t = termorretificado.

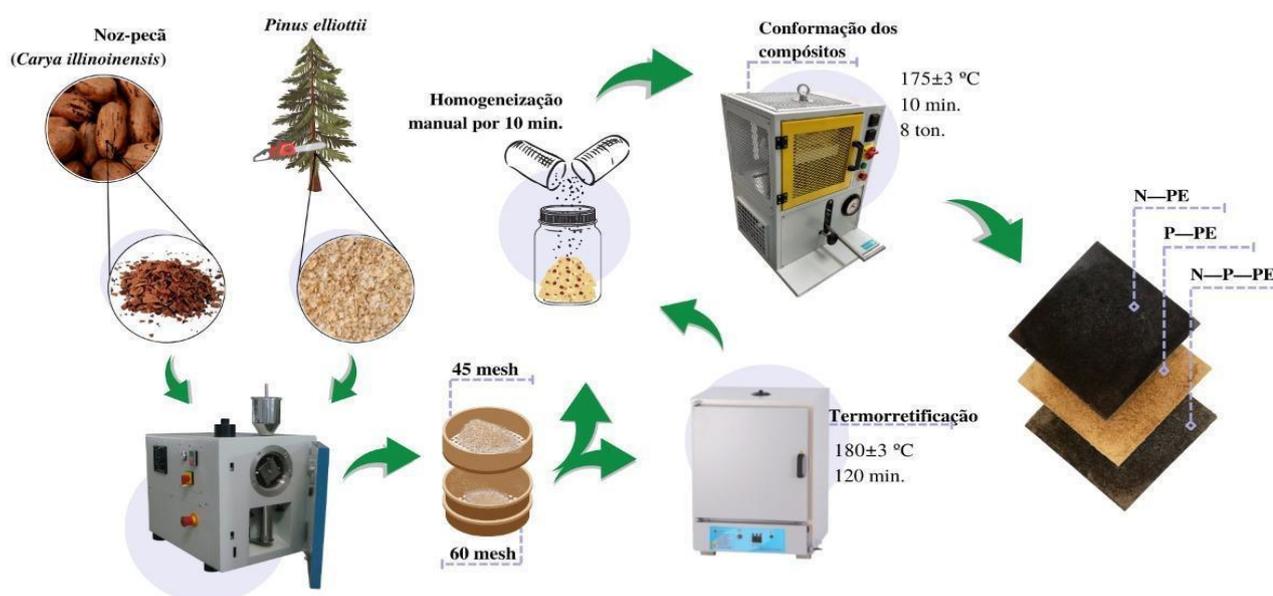


Figura 5 - Processo de produção dos compósitos e compósitos obtidos.

Fonte: Autora, 2022.

4.5 Caracterização dos compósitos obtidos

4.5.1 Densidade

A densidade foi calculada dividindo a massa pelo volume, sendo o teste realizado com amostras de dimensão 50 mm x 50 mm x 3 mm. A balança analítica utilizada para pesagem das amostras foi a modelo FA-2204B-B1 do Laboratório de Polímeros e Materiais Lignocelulósicos (LabPMat) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

4.5.2 Flexão

Para o teste flexão foi utilizada a norma ASTM D7264 O ensaio foi adaptado para um vão de 40mm e empregado uma célula de carga de 100N e velocidade de 0,625mm/min. As amostras foram preparadas nas dimensões de 50 mm x 50 mm x 3 mm e foi utilizado uma máquina universal de ensaios II, modelo Emic 23-5D, pertencente ao Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.5.3 Tração

As amostras foram expostas ao ensaio de tração uniaxial, a fim de avaliar suas propriedades mecânicas. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios, onde foi aplicado uma célula de carga de 30 toneladas, com o auxílio do software Tesc Emic. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Propriedades Mecânicas do curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

4.5.4 Dureza Shore D

O equipamento utilizado para o ensaio de dureza de Shore D foi um durômetro da marca Bareiss Prüfgerätebau GmbH, modelo BS 61 II, seguindo a norma ASTM D2240 (ASTM, 2000). O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos

– LAPOL do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através do microscópio eletrônico de varredura foram avaliadas as alterações morfológicas resultantes dos processos de termorreificação, assim como a interface reforço/matriz polimérica. Os corpos-de-prova foram secos em estufa a 105 °C durante 24 horas e, posteriormente, metalizados com ouro antes da análise. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550, instalado no Laboratório de Nanotecnologia Novonano da Universidade Federal de Pelotas (UFPEl), usando uma tensão elétrica de 15 kV.

4.5.6 Análise dinâmico mecânica (DMA)

A DMA consiste na avaliação das propriedades viscoelásticas de materiais em função da temperatura, do tempo, da frequência, de uma deformação, e/ou combinação destes parâmetros. A análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D7028, na qual foram cortadas amostras retangulares dos compósitos no tamanho de 35 mm x 15 mm x 3 mm. O ensaio foi feito no Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.5.7 Análise termogravimétrica (TGA)

O ensaio de análise termogravimétrica foi realizado de acordo com a norma ASTM D7582, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N₂ e a uma temperatura de 200 °C a 600 °C. Foi utilizado o equipamento da marca TA Instruments Q50 do Laboratório de Materiais Poliméricos – LAPOL do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), onde foi avaliada a perda ou ganho de massa decorrente de uma transformação química ou física em função da temperatura ou do tempo.

4.5.8 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A fim de analisar a presença de grupos funcionais presentes na estrutura dos compósitos, as amostras foram analisadas por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada em Fourier e Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) (Shimadzu, modelo Prestige 21, Kyoto, Japan). As amostras foram escaneadas entre os comprimentos de onda de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ no Laboratório de Lipidômica e Bio-orgânica (LlipBio) e grupo de pesquisa Bioforense & Innovation, localizado na cidade de Pelotas/RS.

4.5.9 Comportamento em água

4.5.9.1 Teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq})

O teor de umidade de equilíbrio foi calculado, de acordo com a ASTM D143-21, através da Equação 1:

$$TU_{eq} = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100 \text{ Equação 1}$$

Onde:

TU_{eq}: teor de umidade de equilíbrio (%);

M₁: massa da amostra úmida após 1 semana de armazenagem em câmara climatizada a 25 °C e 65% de umidade relativa;

M₂: massa da amostra após secagem em estufa laboratorial a 103 ± 2 °C até atingir massa constante.

4.5.9.2 Absorção de água (AA)

As amostras foram secas em estufa laboratorial a 103 ± 2 °C até atingir massa constante. A norma ASTM D570-98 foi utilizada para realização do ensaio. As amostras foram pesadas, de modo a auferir sua massa seca, e imersas em água a temperatura ambiente durante o período de 5 dias. O peso das amostras foi mensurado a cada hora até 8 horas contínuas, com medição seguinte a cada 2 horas até chegar em 12 horas e pesagens subsequentes a cada 24 horas em relação ao

início do ensaio. A Equação 2 foi utilizada para cálculo de absorção de água e é apresentada a seguir.

$$AA = \frac{M_U - M_i}{M_i} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

AA: absorção de água;

M_u: massa inchada da amostra;

M_i: massa inicial da amostra seca em estufa laboratorial a 103 ± 2 °C.

4.5.9.3 Inchamento em espessura

Foram calculados o inchamento longitudinal (α_i) das amostras, com a utilização de um paquímetro digital, o ensaio foi realizado de acordo com a ASTM D570-98.

$$IE = \frac{IE_x - IE_i}{IE_i} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

IE: inchamento em espessura;

IE_x: inchamento em espessura em X horas;

IE_i: espessura da amostra seca em estufa laboratorial a 103 ± 2°C.

4.5.9.4 Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade foi realizado com o auxílio de um tensiômetro óptico Theta Lite, modelo TL100 - Biolin Scientific - Suécia, por intermédio do método de gota séssil (volume da gota: 10 microlitros, tempo de gravação: 60s e modo: 20 FPS (quadros por segundo)) e com auxílio do software OneAttension. As amostras foram dispostas em câmara climatizada até atingirem equilíbrio higroscópico antes do início do ensaio, e, em seguida, retiradas e colocadas em um dessecador até a realização do ensaio, com o propósito de evitar contaminações na superfície e modificações no teor de umidade do material. A análise foi realizada no Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDCBIO) do Curso de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas (UFPel).

4.5.10 Análises estatísticas

Os resultados desse estudo foram registrados com média e desvio padrão. Todos experimentos foram executados no mínimo em triplicata, com teste de cerca superior e inferior para identificação de outliers. Os dados foram analisados através de análise de variância unilateral (ANOVA) e teste post hoc de Fisher LSD (Diferença Mínima Significante) para comparações múltiplas de médias a probabilidade de erro de 5% ($p < 0,05$) usando software Statgraphics Centurion 19 (Virgínia, E.U.A.).

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização química

Os resultados encontrados para o teor de umidade demonstraram um decréscimo de 34,4% para a madeira de pinus e 28,3% para a casca de noz após o tratamento térmico. Esse decréscimo está relacionado a diminuição dos grupamentos hidroxila presentes principalmente nas hemiceluloses (Esteves; Pereira, 2009; Hill, 2006). Corroborando com isso, verifica-se que o teor de hemiceluloses também teve decréscimos com os tratamentos térmicos, de 24,5% para madeira de pinus e de 55,3% para casca de noz. Este decréscimo no teor de hemicelulose durante tratamentos térmicos pode estar relacionado a uma despolimerização de suas cadeias (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006), formando oligossacarídeos e monossacarídeos, que são desidratados para formar furfural (pentoses) e hidroximetilfurfural (hexoses) (HILL, 2006). Já para o teor de celulose, nota-se que o decréscimo foi bem inferior ao encontrado para a hemicelulose, sendo de 2,8% para a madeira de pinus e de 19% para a casca de noz. Para temperaturas abaixo de 200 °C, o teor de celulose em madeiras é pouco afetado (YILDIZ et al., 2006; ESTEVES et al., 2008a). Nessas temperaturas apenas a estrutura amorfa da celulose sofre algum tipo de degradação térmica, aumentando possivelmente a proporção cristalina de celulose, direcionando a um decréscimo na acessibilidade dos grupos OH por parte da água (ESTEVES et al., 2008a).

Já para o teor de lignina não foram encontradas grandes variações após os tratamentos térmicos, sendo os decréscimos de 4,2% para a madeira de pinus e de 8,8% para a casca de noz. Reações endotérmicas na lignina estendem-se de 50 a 200 °C, em que acontecem rearranjos moleculares associados ao amolecimento da lignina (HILL, 2006). Já reações exotérmicas acontecem acima de 200 °C, significativamente a 280 °C ou mais. A degradação da lignina é mais lenta do que os demais constituintes dos materiais lignocelulósicos, ocorrendo a partir de 100 °C a 900 °C com baixa perda de peso (<0,14 em % de massa/°C), sendo também mais estável termicamente.

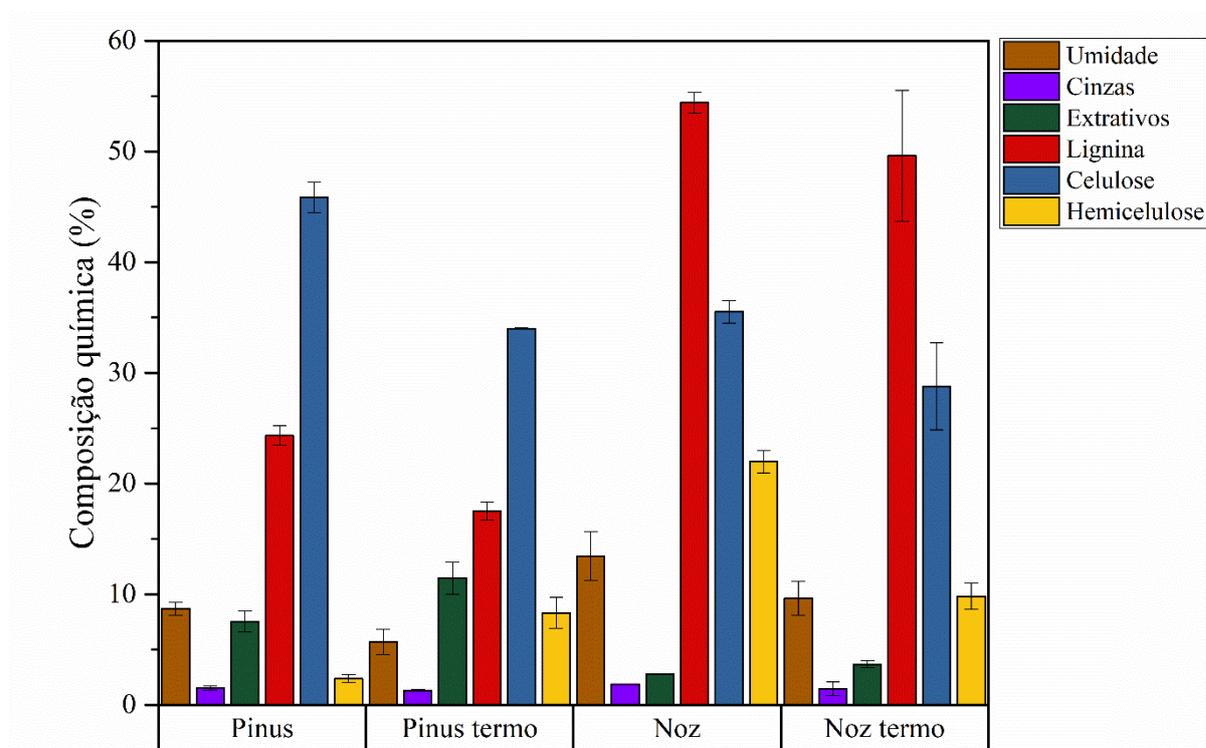


Figura 6 - Caracterização química das matérias-primas lignocelulósicas utilizadas para confecção dos compósitos.

Em relação ao teor de extrativos, pode-se notar um acréscimo de 52% para madeira de pinus e de 104% para a casca de noz. Acréscimos no teor de extrativos após realização de tratamentos térmicos foram relatados por Boonstra e Tjeerdsma (2006); Brito et al. (2008); Tumen et al. (2010) e Cademartori et al. (2013a). Este aumento está relacionado a geração de novos compostos extraíveis, que ocorre a partir de 160 °C até 200 °C (HAKKOU et al., 2005b) e também pela condensação dos extrativos iniciais (CADEMARTORI et al., 2013a). Os compostos extraíveis são

formados a partir da degradação das hemiceluloses e da lignina, sendo o conteúdo de extrativos originais, especialmente os compostos mais voláteis, degradados durante a termorreificação (ESTEVES et al, 2008a). Por fim, o teor de cinzas de ambos as matérias-primas lignocelulósicas ficou entre 1-2%, corroborando com dados literários encontrados por Silva (2019) de 1,88% e Ferreira (2016) de 1,02% para a noz, já o valor encontrado por Balloni (2009) para as cinzas de *Pinus Elliotti* foi de 0,41%, que corrobora com Fengel e Wegener (1984), responsáveis por afirmar que o teor de cinzas na madeira de coníferas está na faixa de 0,10 a 1%.

Os teores de extrativos, lignina e celulose encontrados na presente pesquisa estão próximos aos encontrados na literatura para madeira de pinus: Silva (2019) detectou os valores de 4,82%, 27,07% e 38,62%, respectivamente. Queirós et al. (2019) detectou os valores, para cascas de noz, de 10,6% para extrativos e 30,1% lignina. Já Albartrni et al. (2022) encontrou 50,3% para lignina e 23,9% para celulose. Acredita-se que essa variação de valores ocorra pelas nozes serem de diferentes espécies.

5.2 Densidade, Flexão, Tração e Dureza Shore D

O PE verde apresenta densidade de 0,923 g/cm³ (BRASKEM, 2019), as partículas de pinus 0,283 g/cm³ e a casca de noz 0,643 g/cm³. Exceto o compósito N-P-PE, todos os demais apresentaram densidade superior a 0,97 g/cm³, valor médio exigido pela ASTM D 7032 para compósitos madeira-polímero utilizados na produção de placas de deck e sistemas de guarda-corpo. Os compósitos N-PE e N-P-PE, isto é, contendo a noz sem tratamento, apresentaram as menores densidades, 0,98 g/cm³ e 0,95 g/cm³, respectivamente (Figura 7a). O compósito Nt-Pt-PE apresentou densidade 9,4% maior que o compósito N-P-PE, sendo a maior diferença encontrada nesta pesquisa entre os compósitos termorreificados e seus precursores. Acredita-se que o processo de tratamento térmico realizado nas matérias-primas favoreceu a compactação durante a prensagem dos compósitos, resultando assim em densidades mais altas.

Para a resistência e módulo de elasticidade em flexão estática (Figura 7b) nota-se que não houve diferença significativa entre os compósitos e entre os tratamentos. Os valores médios para a resistência ficaram 8 e 10 MPa e para o módulo de elasticidade entre 550 e 700 MPa. Verifica-se nesta pesquisa que a resistência à

tração foi afetada negativamente quando inseridos os enchimentos de pinus e noz, visto que o valor referência do PE verde é de 13 MPa e os obtidos nos tratamentos foram inferiores. De forma geral, os resultados obtidos no presente trabalho foram inferiores aos reportados na literatura. Entretanto, os polímeros puros reportados por outros trabalhos também apresentaram maior resistência a tração e elasticidade comparados com os compósitos após inserção de biomassa. Mazzanti e Mollica (2017) em compósitos com polietileno de alta densidade, 24% de madeira de *Pinus Taeda*, 4% alumina e 2% PE-g-MA (anidrido maleico) obtiveram resistência de 32,80 MPa e módulo de elasticidade de 1761 MPa. Para compósitos com polietileno, 50 % serragem de madeira obtida a partir de resíduos de aplainamento e 4% anidrido maleico, Grison et al. (2015) encontraram resistência a flexão entre 12 e 21 MPa, enquanto variaram a temperatura de calcinação de alumina. Utilizando polipropileno e serragem de madeira, Liu et al. (2014) encontraram resistência à flexão de 29 MPa. Essas referências citadas utilizaram processo de extrusão e injeção na confecção dos compósitos, diferente do processo de prensagem que foi utilizado nesta pesquisa.

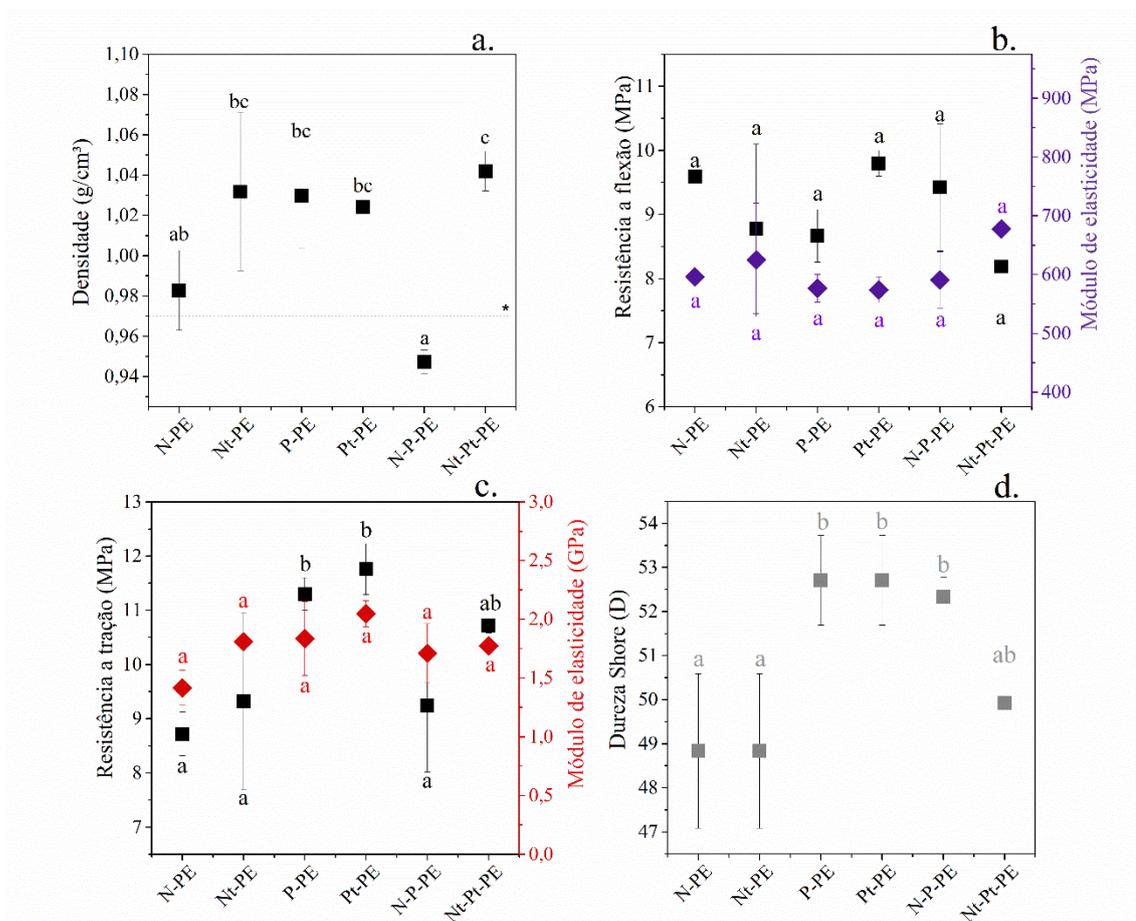


Figura 7 - densidade (a), resistência a flexão (b), resistência à tração (c) e dureza Shore D (d). Médias com letras iguais não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro. No gráfico (a), a linha demarcada por (*) é significativa de 0,97 g/cm³, densidade mínima exigida pela norma ASTM D7032 para utilização de materiais como WPCs estruturais.

Para a resistência à tração, os maiores resultados foram encontrados nos compósitos utilizando resíduo de pinus (P-PE e Pt-PE). Para esses compósitos, os resultados foram significativamente maiores, alcançando até 36% de superioridade em comparação com o compósito N-PE. Em termos de tendência, acredita-se que o compósito com pré-tratamento e a mistura de materiais de enchimento Nt-Pt-PE alcançou resultados satisfatórios. A não diferença estatística em comparação ao compósito N-P-PE se dá pelo alto desvio padrão obtido para este compósito. Para o módulo de elasticidade da tração, não foi verificada diferença estatística entre os tratamentos. Tirloni (2020) observou em seu estudo que o compósito com maior quantidade de fibras (80% PEAD verde puro / 20% resíduo têxteis) obteve melhor resultado de tração, resistência à tração de 30,94 MPa, gerando um acréscimo de

9,94 MPa quando comparado com o PEAD puro, pelo método de processamento por injeção. Já em um compósito com 85% de polietileno e 15% de fibra de sisal confeccionado por Sood, Deepak e Gupta (2018) foi identificado uma tração de 19,27 MPa, valor próximo ao descoberto neste trabalho (11,90 MPa). Isto pode ocorrer devido a fibra agir como agente acoplador ou não no compósito e também devido a tratamentos químicos utilizados nas fibras.

Em relação a dureza Shore, os compósitos contendo resíduo de pinus obtiveram os maiores resultados, de 52,7; 52,7 e 52,3 D para os compósitos P-PE, Pt-PE, N-P-PE, respectivamente, sendo diferente estatisticamente dos demais compósitos. Ainda, todos os compósitos produzidos obtiveram valores médios superiores ao valor médio do PE verde – 45 D (BRASKEM, 2022). Alves et al. (2020) insinua que compósitos com polietileno de alta densidade e diferentes diâmetros de fibra de bagaço de cana-de-açúcar, a quantidade das fibras foi insuficiente para promover um considerável aumento no reforço do polietileno, visto que compósitos com composição de polietileno e mesh 80 de fibra de bagaço de cana-de-açúcar encontrou dureza de 27,8. Já para polietileno e mesh 100 de fibra de bagaço de cana-de-açúcar e mesh 120, atingiu dureza de 31 e 29,6, respectivamente. Durezas próximas do valor médio do polietileno puro – 30,8 D. Cabral (2016) também obteve valores próximos ao valor polietileno reciclado puro – 58 D, pois alcançou valores de dureza de 60 para compósito com polietileno reciclado e com 2,5% de pó da casca da semente da planta sombreiro (*Clitoria fairchildiana*) e dureza de 62 para compósito com polietileno reciclado e com 5% de pó da casca da semente da planta sombreiro, porém constatou que neste caso existiu um acréscimo na dureza dos compósitos com o aumento da porcentagem de pó adicionado.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através do MEV podemos observar a forma final e a morfologia de cada compósito (Figura 8). Nas Figura 8b e 8d pode-se observar uma área de interação bem definida entre as partículas dos resíduos lignocelulósicos e a matriz polimérica e que a fusão do polietileno verde durante o aquecimento da prensa forma uma superfície mais lisa que as partículas de madeira.

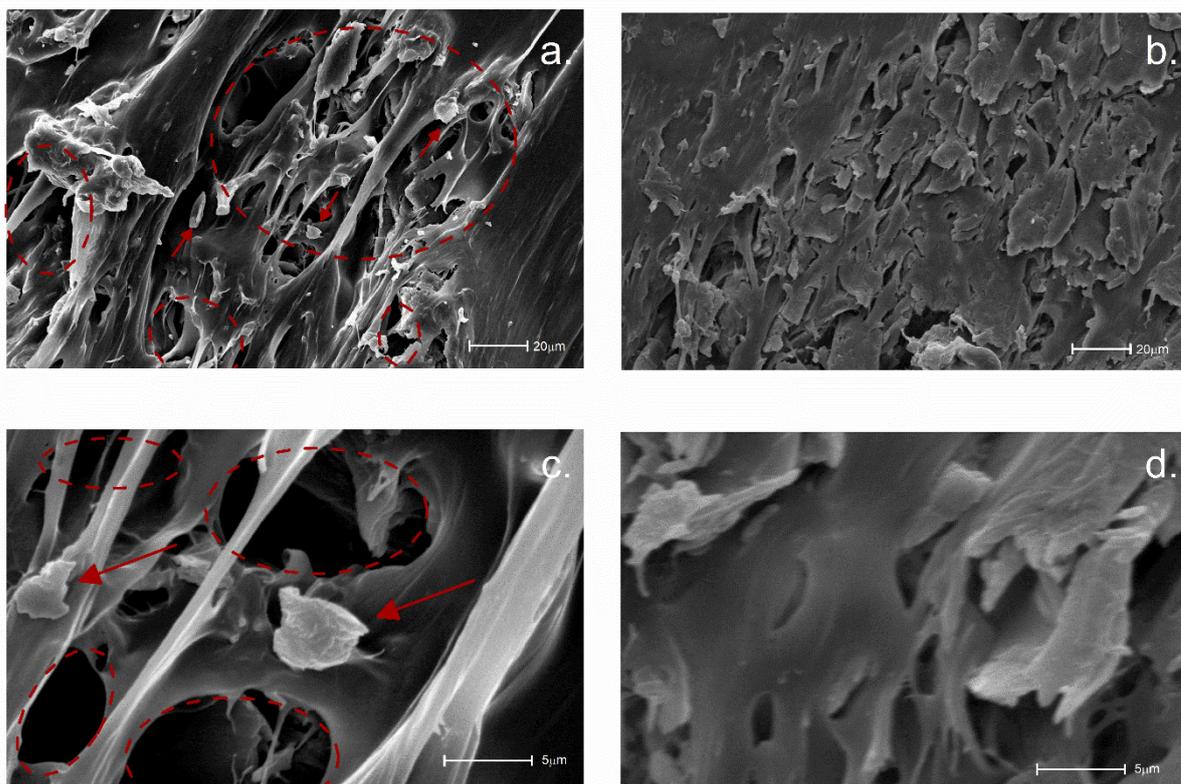


Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura das superfícies dos compostos Nt-Pt-PE (a), N-P-PE (b), Nt-Pt-PE (c) e N-P-PE (d).

As imagens do MEV exibem alguns espaços vazios entre as partículas de *Pinnus Elliottii* e casca de noz-pecã com a matriz termoplástica (Figura 8a e 8c). Ressalta-se que os compostos elaborados na presente pesquisa não possuem compatibilizante sintético entre a matriz e os enchimentos. Pode-se observar que os compostos que possuem partícula de pinus (Figura 8a, b, c e d) apresentaram maior homogeneidade, podendo explicar os maiores valores encontrados para propriedades mecânicas de tração e dureza descritos na seção anterior. Alguns autores (FIRMINO et al. 2017; GRISON et al., 2015; BATTISTELLE et al. 2014) relataram em seus trabalhos que compostos com maior compatibilização e, conseqüentemente, menos espaços vazios apresentam melhores propriedades mecânicas. De acordo com Sarkhel e Choudhury (2007), os maiores valores de propriedades mecânicas de compostos onde os reforços foram tratados em comparação com os compostos que não tiveram seus agentes de reforço tratados é causado pela melhoria da adesão fibra-matriz, resultante do tratamento compatibilizador.

5.4 Análise dinâmica mecânica (DMA)

Na análise dinâmica mecânica realizada na presente pesquisa, em temperaturas positivas, podemos observar duas propriedades importantes, o módulo de perda e o módulo de armazenamento (Figura 9). Para todos os compósitos produzidos com a madeira de pinus e a casca de noz, o módulo de armazenamento decresceu linearmente com o aumento da temperatura. Para o módulo de perda, pode-se observar para os compósitos N-PE, Nt-PE e Nt-Pt-PE um acréscimo ou estabilização de módulo entre 60 e 80 °C. Segundo Kajiyama et al. (1973) e Suehiro et al. (1979), essa estabilização pode estar associada com a mobilidade das unidades das cadeias poliméricas dentro da fase cristalina dos compósitos, sendo associada a um processo de cisalhamento interlamelar.

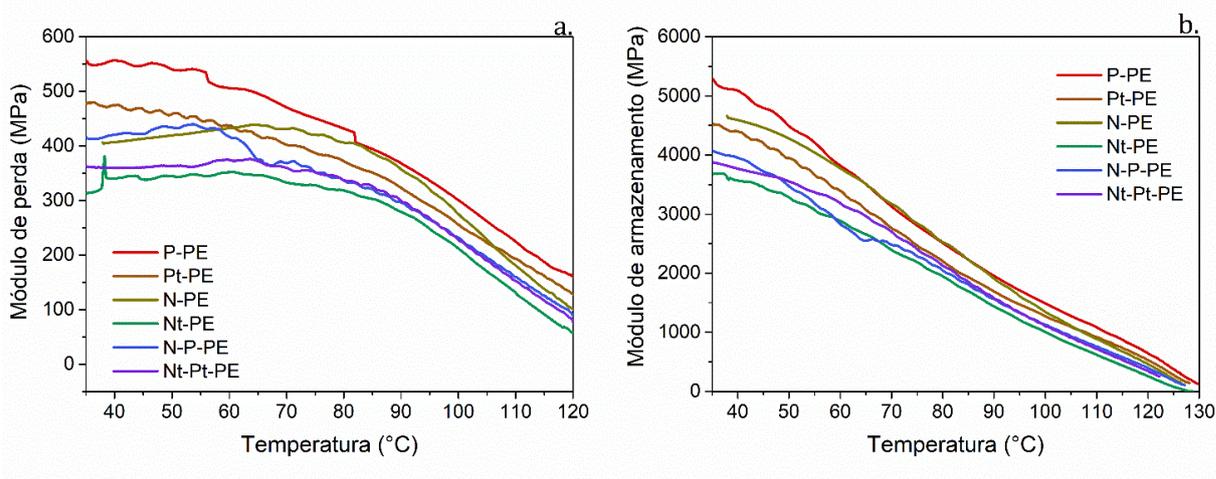


Figura 9 - Análise dinâmico mecânica dos compósitos, (a) módulo de perda (b) módulo de armazenamento.

Em relação ao módulo de armazenamento, em diversas pesquisas comprovou-se que a inserção de materiais lignocelulósicos causa um acréscimo em relação a matriz in natura (Missio et al. 2017). Nesta pesquisa o maior valor para o módulo de armazenamento foi obtido para o compósito P-PE na temperatura de 30 °C. Verificou-se que o pré-tratamento térmico não foi satisfatório para esta propriedade, em que os compósitos com este tratamento obtiveram propriedade inferior.

5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Os seis compósitos foram analisados quanto à sua degradação térmica a uma temperatura de 200 °C a 600 °C conforme mostra a Figura 10. Todos os compósitos apresentam decomposição térmica semelhante, a Figura 10b apresenta a porcentagem de perda de massa dos compósitos em função da temperatura. Como pode ser visto na figura, as curvas para cada tipo de compósito são semelhantes, dispendo de faixas de temperatura muito próximas. No entanto, as perdas de massas para cada tipo de compósito apresentaram diferenças, que foram maiores principalmente na fase de estabilização da perda de massa, após a fase de degradação, ou seja, acima de 480 °C.

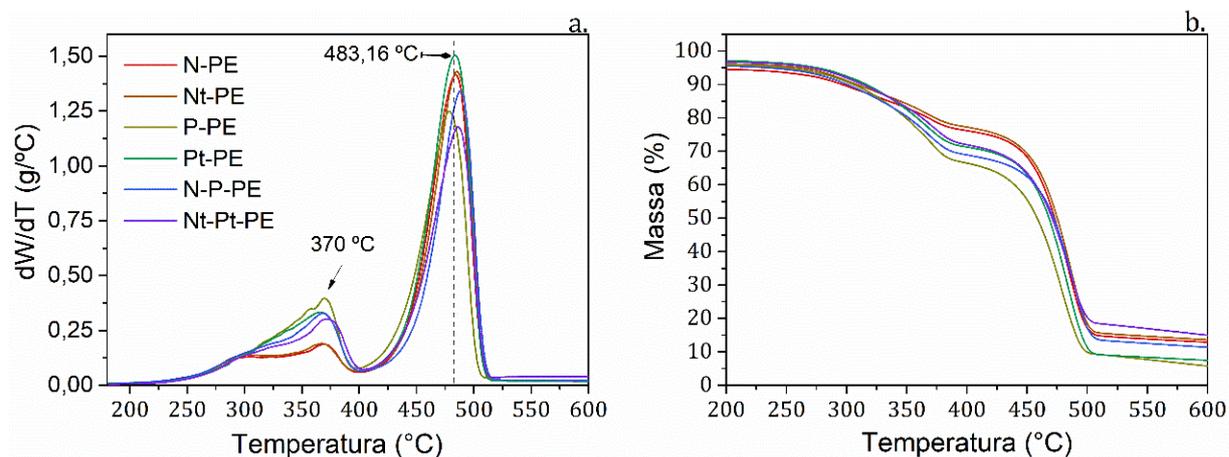


Figura 10 - Primeira derivada termogravimétricas (a) e massa (b) dos compósitos produzidos.

Para determinar as temperaturas inicial e final e a decomposição máxima das amostras, e permitir caracterizar cada estágio de degradação térmica, as curvas dW/dT foram obtidas em função da temperatura, conforme mostrado na Figura 10a. Nesta figura, observa-se uma sobreposição nos estágios parcialmente degradados, fato atribuído devido aos diferentes componentes da serragem de pinus e da casca de noz de se degradarem em faixas de temperatura relativamente sobrepostas.

Um primeiro pico de degradação térmica ocorre em torno de 370 $°C$ (Figura 10a), sendo relacionado a degradação da celulose dos materiais lignocelulósicos (Missio et al. 2015). O pico de degradação da lignina, que ocorre após o da celulose para materiais lignocelulósicos, não foi nítido no termograma, principalmente devido ao maior pico que ocorreu posteriormente em 483 $°C$. Conforme detalhado na parte

de caracterização química, a degradação da lignina é mais lenta do que os demais constituintes dos materiais lignocelulósicos, ocorrendo em uma amplitude maior de temperatura e com baixa perda de massa, sendo também mais estável termicamente. Em termos de massa residual à 370 °C, entre parênteses, verificamos para os compósitos N-PE (79,6%), Nt-PE (80,7%), P-PE (72,7 %), Pt-PE (76,5 %), N-P-PE (74,4%) e Nt-Pt-PE (77,9%) que a inserção da casca de noz diminuiu a perda de massa, fenômeno que se atribui ao maior teor de lignina presente na constituição química deste produto.

O segundo pico de degradação térmica ocorre a aproximadamente 483 °C, estando relacionado a degradação da matriz, o polietileno verde. Valor próximo ao como detectado por Vieira (2021) em estudo semelhante utilizando o PE verde e por Araújo (2018), onde a fase de perda de massa ocorreu em torno de 475°C. O compósito com noz pré-tratada apresentou este pico a 487°C, um pequeno acréscimo em comparação com o compósito com serragem de pinus. Em termos de massa residual à 600 °C, da mesma forma que para a temperatura de 370 °C, os compósitos com casca de noz apresentaram maiores massas residuais; N-PE (12,9%), Nt-PE (13,6%), P-PE (5,8%), Pt-PE (7,5%), N-P-PE (11,4%) e Nt-Pt-PE (14,9%). Em relação a estabilidade térmica da casca de noz, Abatti (2019) por meio da curva termogravimétrica constatou que o pó de casca de noz-pecã após seca em estufa, sofre uma degradação em três estágios. O primeiro estágio ocorre em até 150 °C e reflete a umidade residual. Em torno de 300 °C ocorre o segundo pico, indicando a degradação da hemicelulose. O terceiro a 350 °C seria relativo à degradação da celulose, que leva à formação de substâncias combustíveis voláteis e produtos à base de carbono. Uma quarta perda ocorre de 400 a 600 °C pela degradação da lignina. Tais faixas de degradação também foram comprovadas por Medrano et al. (2016).

5.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das matérias-primas e dos compósitos podem ser visualizados na Figura 11. Observa-se uma banda larga em 3300 cm^{-1} característica de vibração de alongamento O-H e das ligações de hidrogênio presentes nos grupos hidroxila da casca de noz-pecã e da serragem de pinus (Figura 11a). As bandas em 2920 cm^{-1} e 2860 cm^{-1} são referentes a estiramentos C-H ligados aos grupos C-H e C-H₂

provenientes da celulose e hemicelulose presentes na casca de nozes pecã. Para o polietileno verde, nos picos 2860 e 2920 cm^{-1} temos uma das principais bandas de caracterização, ligações C-H alifáticas, angulares de C-H₂ (1470 – 1430 cm^{-1}) e angulares de cadeia $-(\text{CH}_2)_n-$ (790 – 720 cm^{-1}) (MEDEIROS, 2018).

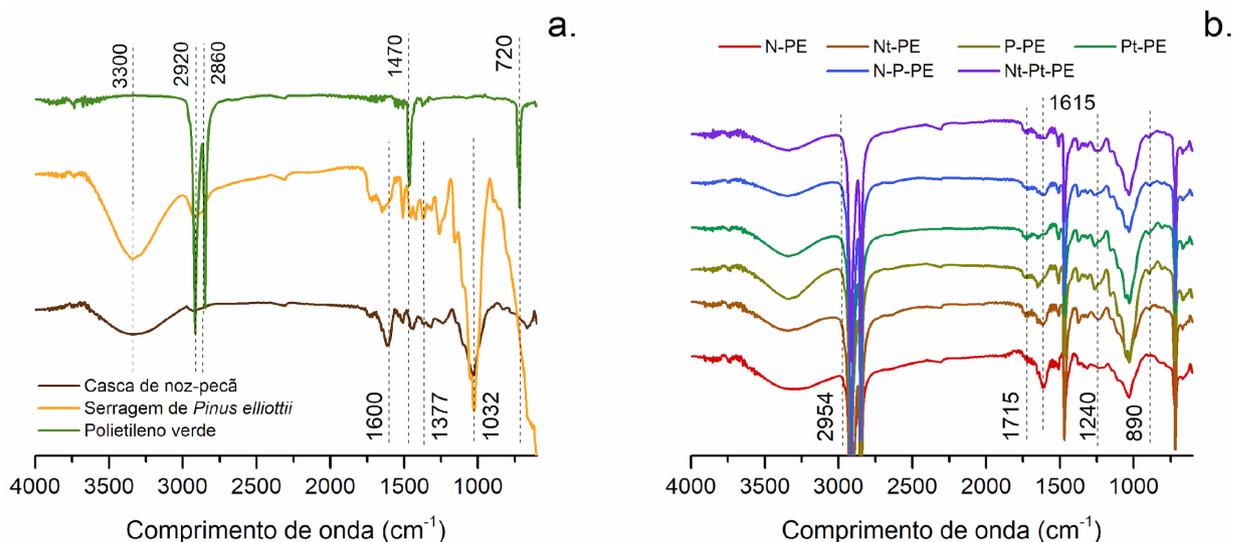


Figura 11 - Espectro infravermelho da casca de noz-pecã, serragem de pinus e polietileno verde (a) e dos compósitos produzidos (b).

Para casca de noz e serragem de pinus, os picos 1600 cm^{-1} é atribuído ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e cetonas (DOTTO, 2017). O aparecimento do pico de menor intensidade em 1377 cm^{-1} está relacionado a ligações C-O, pertencentes a grupos fenólicos (LIMA, 2008; SPINACE, 2009). O padrão de vários picos é uma característica dessas ligações em diferentes tipos de fenóis, indicando que a casca de nozes é rica em polifenóis (VILLARREAL-LOZOYA, 2007). A banda em 1032 cm^{-1} é atribuída a vibração do grupo C-O e -OH dos materiais lignocelulósicos (LIU, 2009).

Para os compósitos (Figura 11b), picos correspondentes aos grupos funcionais presentes nas hemiceluloses de ambos os materiais lignocelulósicos (resíduos de noz e pinus) são observados em 1715 cm^{-1} (estiramento C=O) e em 1240 cm^{-1} (vibração de estiramento C-O) nas hemiceluloses. A intensidade do pico em 892 cm^{-1} (frequência do grupo C1 em celulose e hemiceluloses) aumentou ligeiramente em função de partículas adicionais de pinus. O comportamento deste pico está relacionado ao aumento do teor de polissacarídeos com o aumento das partículas de pinus nos compósitos (MATTOS et al. 2014). O acréscimo no teor de hemiceluloses

gera um compósito mais hidrofílico. Neste sentido, podemos observar que presença de grupos O-H livres nos compósitos em que as matérias-primas sofreram pré-tratamentos é menor, isto é, o pico 3300 cm^{-1} é de menor intensidade, o que corrobora com a análise química via úmida descrita anteriormente. Esta diminuição dos grupamentos hidrofílicos era o objetivo do pré-tratamento, para possibilitar uma melhor interação entre a matriz plástica apolar e com resíduos lignocelulósicos. Não foram encontrados novos picos nos compósitos, apenas sobreposições já observadas nos materiais precursores, sugerindo que apenas uma simples conformação física entre os componentes ocorreu durante a moldagem, sem ligações químicas, similar ao encontrado por Missio et al. (2017).

5.7 Comportamento em água

O comportamento em água através das propriedades do teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq}), da absorção de água (AA), do inchamento em espessura e da molhabilidade estão representados na Figura 12). Através da Figura 12a, verificou-se que os teores de umidade foram menores nos compósitos em que suas matérias-primas passaram pelo processo de termorreificação. Essa relação já foi descrita em estudos pregressos (DEL MENEZZI; TOMASELLI, 2006; WELZBACHER ET AL., 2007; AKYLDIZ; ATES, 2008; GÜNDÜZ et al., 2008; ROWELL et al., 2009; BAL; BEKTAS, 2012; BATISTA, 2012; CALONEGO et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013b), que detalharam que a diminuição está atrelada ao decréscimo dos grupamentos O-H das hemiceluloses. Podemos observar que esses resultados estão de acordo com os apresentados na espectroscopia do infravermelho e também na análise química via úmida, apresentadas anteriormente.

O compósito Nt-Pt-PE apresentou o menor valor de absorção de água, direcionando ao efeito do decréscimo da acessibilidade dos grupamentos O-H (Figura 12b). Entretanto, não houve uma tendência para os demais compósitos, sendo que depois de 120h de exposição, todos os compósitos tiveram valores de absorção em água menores que 10%. Resultados similares de baixa absorção de água em compósitos poliméricos foram relatados na literatura (MATTOS et al. 2014; MISSIO et al. 2017; YAMAJI; BONDUELLE, 2004; PROTZEK, 2017).

Os inchamentos em espessura dos compósitos variaram de acordo com o tempo em que eles foram expostos à água, similar ao que foi observado para a

absorção em água. Pela Figura 12c nota-se que a termorreificação não foi um fator determinante no inchamento em espessura dos compósitos. Nas primeiras doze horas os compósitos termorreificados apresentaram um inchaço maior que os não termorreificados, mas depois de vinte quatro horas ocorreu uma grande variação. Neste sentido, não é possível afirmar se os tratamentos térmicos causaram alterações nas propriedades de absorção em água ou inchamento em espessura, embora o processo de termorreificação para as cascas de noz tenha alterado fortemente o comportamento com a água dos compósitos N-PE e Nt-PE. Importante ressaltar que o pré-tratamento foi realizado em baixa temperatura, ocasionando pequenas alterações químicas.

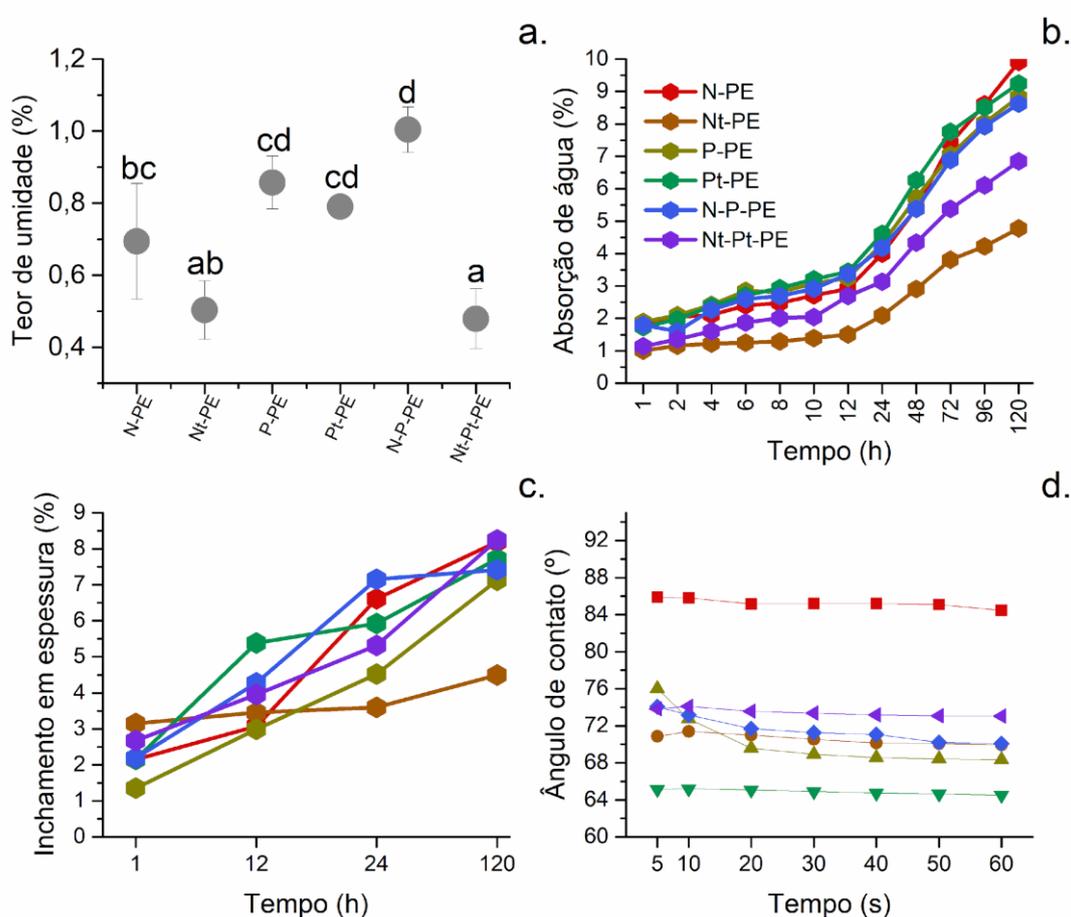


Figura 12 - (a) Teor de umidade, (b) Inchamento em espessura, (c) Absorção de água dos compósitos e (d) ângulo de contato.

Analisando os dados encontrados pelo teste de ângulo (Figura 12d) notam-se ângulos de contato ligeiramente menores nos compósitos em que o resíduo lignocelulósico passou pelo tratamento de termorreificação. Pode-se observar que o

maior ângulo de contato encontrado foi de 86° para o compósito N-PE, e os menores para os compósitos com serragem de pinus. Os autores acreditam que esses valores podem estar relacionados com uma boa homogeneização entre a matriz e os materiais lignocelulósicos, visto que os ângulos são estáveis em 60 segundos de ensaio de molhabilidade. A absorção da gota pelo compósito se daria, em um modelo ideal, nos materiais lignocelulósicos ou fissuras na superfície dos compósitos, causando alterações bruscas nos valores do ângulo. Já que de fato pode-se observar a diminuição do ângulo em todos os compósitos, comparado ao PE puro. Neste sentido, acredita-se que os compósitos aqui produzidos apresentaram boa homogeneização física. Resultados similares do ângulo de contato em compósitos poliméricos já foram relatados na literatura (MISSIO et al. 2017; MATTOS et al. 2014; HAMEED et al. 2007).

6. Considerações finais

Após a execução e análises da atuação das matérias primas lignocelulósicas utilizadas nos compósitos, algumas conclusões foram alcançadas.

A termorreificação das matérias-primas fez com que diminuísse o teor de umidade dos compósitos, constatando que essa redução foi principalmente associada à diminuição do grupo hidroxila presente na hemicelulose, tal fato foi corroborado na análise de FTIR onde pôde-se observar a presença do grupo hidroxila livre em todos os compósitos e um pico de banda larga de pico 3300 cm^{-1} , que se apresentou de menor intensidade.

As absorções de água nos compósitos poliméricos foram bastante variáveis, assim como nos inchamentos em espessura. Além disso, identificou-se que a termorreificação não foi um fator determinante no inchamento em espessura dos compósitos. Logo, os ângulos de contato foram ligeiramente menores nos compósitos onde o resíduo passou pelo tratamento térmico.

Foi possível perceber que não existiu diferença para a resistência e módulo de elasticidade em flexão estática nos compósitos tratados e que, quando introduzidos os enchimentos de pinus e noz no PE verde, a resistência à tração foi impactada positivamente. No que se refere a dureza Shore, os compósitos englobando os resíduos de pinus, alcançaram maiores resultados.

Através do MEV foi possível verificar que existiu uma área bem definida de interação entre as partículas dos resíduos lignocelulósicos e a matriz polimérica. Ressalta-se que os compósitos com partículas de madeira de pinus apresentaram maior homogeneidade, explanando os maiores valores de propriedades mecânicas para tração e dureza.

Na análise dinâmica mecânica, observou-se que todos os compósitos produzidos com a madeira de pinus e a casca de noz, o módulo de armazenamento decresceu linearmente com o aumento da temperatura, verificando que para esta propriedade, a termorreificação não foi satisfatória. Já na análise termogravimétrica constatou-se que todos os compósitos exibiram decomposição térmica semelhantes.

Com exceção do compósito N-P-PE, todos os outros apresentaram densidade superior a $0,97\text{ g/cm}^3$, corroborando a teoria de que o processo de tratamento térmico beneficiou a compactação dos compósitos no decorrer da prensagem. Com isso, os

compósitos obtidos a partir de tais resíduos lignocelulósicos são materiais passíveis de utilização como WPCs estruturais.

7. Referências Bibliográficas

ABATTI, Lisandra. **Efeito do pó da casca de noz pecan nas propriedades de bandas de rodagem de pneus**. 2019. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, UCS, Caxias do Sul.

AGRAWAL, R.; SAXENA, N. S.; SHARMA, K. B.; THOMAS, S.; SREEKALA, M. S. Activation energy and crystallization kinetics of untreated and treated oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites. **Materials Science & Engineering**, v.227, p.77-82, 2000.

AKYIKDIZ, M. H.; ATES, S. Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) of some wood species in turkey. **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, v. 4, n. 6, p. 660-665, 2008.

ALVES, Jonatas Racca; SILVA, Adriana Dos Anjos; PEREIRA, Patricia Soares Da Costa. Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras do bagaço de cana de açúcar: Influência do tamanho da fibra. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, Rio de Janeiro, v.21, n.3, maio. 2020.

AL-Oqla, Farias, M. Tendências de desempenho e deteriorações de biocompósitos lignocelulósicos de fibra de uva/polietileno sob ambiente hostil para biomateriais sustentáveis aprimorados. **Celulose**, v.28, p.2203-2213, 2021.

ARAUJO, C. R.; SAMPAIO, M. S. Obtenção e caracterização de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com fibra de coco. **The Journal of Engineering and Exact Sciences – Jcec**, Minas Gerais, v.6, n.5, dez. 2020.

ARAÚJO, S. de O. **Propriedades de madeiras termorretrificadas**. 2010. 77f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, UFV, Viçosa.

ARAUJO, Amanda Vecila Cheffer de Araujo. **Degradação do PEAD verde: Estudo de suas propriedades Mecânicas, Térmicas e Reológicas alteradas pela Reprocessabilidade**. 2018. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre.

ASTM. Standard Test Method for Small Clear Specimens of Timber: D143-21. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2021.

ASTM. Standard Test Method for Rubber Property-Durometer: D2240-21. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2021.

ASTM. Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry: D3418-21. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2021.

ASTM. Standard Terminology for Composite Materials: D3878-20. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2020.

ASTM. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics: D570-98. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 1998.

ASTM. Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA T_g) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA): D7028-15. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2015.

ASTM. Standard Test Method for Flexural Properties of Polymer Matrix Composite Materials: D7264-21. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2021.

ASTM. Standard Test Method for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis: D7582-15. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2015.

ASTM. Standard Test Method for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement: D792-20. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2020.

ASTM. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry: E1131-20. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2020.

BALLONI, Carlos José Vespúcio. **Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliottii***. 2019. 42f. Trabalho de graduação (Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Itapeva.

BAL, B. C.; BEKTAS, I. The effects of heat treatment on the physical properties of juvenile wood and mature wood of *Eucalyptus grandis*. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5117-5121, 2012.

BATISTA, D. C. **Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme**. 2012. 339 p. (Doutorado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BASTTIELLE, Rosane; VIOLA, Natalia Martin; BEZERRA, Barbara Stolte; VALARELLI, Ivaldo de Domenico. Caracterização física e mecânica de um compósito de polipropileno e farinha de madeira sem aditivos. **Revista Matéria**, v.19, jun., 2014.

BILHARVA, Maurício, Gonçalves. **Sistemas de Cultivo da Nogueira-Pecã**. 2019. 145f. Tese (Doutorado em Ciências com ênfase em Fruticultura de Clima Temperado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, UFPel, Pelotas.

BIOMASSA: **OS resíduos de madeira gerados anualmente no Brasil são estimados em 30 milhões de toneladas**. Disponível em: <[BOONSTRA, M. J.; TJEERDSMA, B. Chemical analysis of heat treated softwoods. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 64, n. 3, p. 204-2011, 2006.](https://www.biomassabioenergia.com.br/imprensa/os-residuos-de-madeira-gerados-anualmente-no-brasil-sao-estimados-em-30-milhoes/20160211-103419-x618#:~:text=quantidades%20de%20res%C3%ADduos.-,Os%20res%C3%ADduos%20de%20madeira%20gerados%20anualmente%20no%20Brasil,em%2030%20milh%C3%B5es%20de%20toneladas.> https://www.biomassabioenergia.com.br/imprensa/os-residuos-de-madeira-gerados-anualmente-no-brasil-sao-estimados-em-30-milhoes/20160211-103419-x618#:~:text=quantidades%20de%20res%C3%ADduos.-,Os%20res%C3%ADduos%20de%20madeira%20gerados%20anualmente%20no%20Brasil,em%2030%20milh%C3%B5es%20de%20toneladas.>. Acessado em 8 de Nov. de 2022.</p>
</div>
<div data-bbox=)

BORGES, Marcia Schuch; MEDEIROS, Daniel Baptista. Mapeamento da Cadeia Produtiva da Nogueira Pecã. In: XX MOSTRA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ADMINISTRAÇÃO, 2020, Caxias do Sul, nov.

BRASKEM: **Polietileno Verde**. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/imgreen/sobre-im-green>>. Acessado em 1 de Mar. de 2022.

BRASKEM: **Polietileno Verde**. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Catalogo_PE_Verde.pdf>. Acessado em 3 de Mar. de 2022.

BRASKEM: **Polietileno de Baixa Densidade SLD4004 – Folha de dados 17/01/2019**. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br>>. Acessado em 28 de Mar. de 2022.

BRITTO, J. O. et al. Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8545-8548, 2008.

CABRAL, Isabel Cavalcante. **Obtenção e caracterização de compósito com PEAD reciclado e pó da casca da semente da planta sombreiro (*Clitoria fairchildiana*)**. 2016. 60f. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CADEMARTORI, P. H. G et al. Effect of thermal treatment of physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**, v.45, n. 0, p. 360-366, 2013a.

CADEMARTORI, P. H. G et al. Physical and mechanical properties and colour changes of fast-growing Gympie messmate wood subjected to two-step steam-heat treatments. **Wood Material Science & Engineering**, p. 1-9, 2013b.

CALEGARI, E. P.; OLIVEIRA, B. F. Compósitos a partir de materiais de fontes renováveis como alternativa para o desenvolvimento de produtos. **Sustentabilidade em debate**. Brasília, v.7, n.1, p. 140-155, 2016.

CALLISTER, Jr., William. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.p.732.

CALONEGO, F. W. et al. Physical and mechanical properties of thermally modified wood from *E. grandis*. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n.4, p. 453-460, 2012.

CLEMONS, Craig. Wood-Plastic Composites in the United States: the interfacing of two industries. *Forest Products Journal*, v.52, n.6, p.10-18, jun. 2002.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, n.1, p.1-13, 2003.

DAL POZ, Maria Ester et al. Bio-based energy scenarios: Looking for Waste. **Procedia manufacturing**, v.7, p. 478-489, 2017.

DE PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e Estabilização de polímeros**. 2ª edição. São Paulo. Editora: Artliber, 2008.

DEL MENEZZI, C. H. S.; TOMASELLI, I. Contact thermal post-treatment of oriented strandboard to improve dimensional stability: A preliminary study. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 64, n. 3, p. 212-217, 2006.

DELUCIS, R. A.; GATTO, D. A.; CADEMARTORI, P. H. G.; MISSIO, A. L.; SCHNEID, E. Propriedades Físicas da madeira termorretificada de quatro folhosas. **Floresta e Ambiente**, v.21, n1, p.99-107, 2014.

DOTTO, G. et al. Valorização dos resíduos do processamento da Noz pecã (*Carya illinoensis*) como adsorvente dos corantes azul de metileno e violeta cristal. **Engevista**. 2017;19(5):1449-1465.

EL-HAGGAR, Salah M.; KAMEL, Mokhtar A. **Wood Plastic Composites**. Advances in Composite Materials – Analysis of Natural and Man Made Materials. Editora InTech, 2011. P. 325-344.

EMBRAPA: **TTFlorestal – Pinus**. Disponível em:
<<https://www.embrapa.br/florestas/transferencia-de-tecnologia/pinus/perguntas-e-respostas#:~:text=O%20Pinus%20elliottii%20%C3%A9%20uma,papel%20e%20extra%C3%A7%C3%A3o%20de%20resina>>. Acessado em 5 de Abr. de 2022.

EMBRAPA AGROENERGIA: **Biorrefinarias**. Disponível em:
<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/48750/1/biorrefinaria-modificado-web.pdf>>. Acessado em 17 de abr. de 2022.

ESTEVEES, B. et al. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. **Holzforschung**, v. 62, n. 3, p. 344-351, 2008a.

ESTEVEES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment in air: A Review. **BioResource**, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.

FARIA, Emilia De Oliveira; PIRES, Armando De Azevedo Caldeira. Economia circular e bioeconomia: Um novo caminho para a sustentabilidade?. **Sinergia - Revista do Instituto De Ciências Econômicas, Administrativas e Contábeis (ICEAC)**, Rio Grande, v.25, n.1, p. 79-88, jan./jun. 2021.

FARIA, E. O.; CALDEIRA-PIRES, A. Economia Circular e Bioeconomia: Como as Abordagens se Relacionam? In: Academic – International Workshop Advances In Cleaner Production, ed.7, Colombia, 2018.

FERREIRA, A. B.; FOLETTTO, E. L.; POLLI, V.; COLLAZZO, G. C. Estudo de caracterização e aproveitamento energético da casca de noz-pecã por conversão termoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, XXI, 2016, Fortaleza/CE.

FENGEL, D.; WEGENER, O. Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Walter de Gruyter, 1984. 613p.

FIRMINO, Helen Cristina Torrano; CHAGAS, Thais Fernandes de; MELO, Patrícia Maria Alves de; SILVA, Lucineide Balbino da Silva. Caracterização de compósitos particulados de polietileno de alta densidade/pó de concha de molusco. **Revista Matéria**, v.22, abr., 2017.

FLORESTAS: **Bioeconomia**. Disponível em: <<https://florestas.pt/saiba-mais/o-que-e-a-bioeconomia-circular/>>. Acessado em 16 de abr. de 2022.

FRIEDRICH, Daniel; LUIBLE, Andreas. Investigations on ageing of wood-plastic composites for outdoor applications: A meta-analysis using empiric data derived from diverse weathering trials. **Construction and Building Materials**, v.124, p.1142-1152, 2016.

GALLIO, Ezequiel; ZANATTA, Paula; CRUZ, Nidria Dias; ZANOL, Gustavi Spiering; SCHULZ, Henrique Römer; GATTO, Darci Alberto. Influência dos tratamentos de termorreificação e furfuração em propriedades tecnológicas de uma conífera. **Revista Matéria**, v.24, n.3, 2019.

GATTO, Darci Alberto; HASELEIN, Clovis Roberto; SANTINI, Elio José; MARCHIORI, José Newton Cardoso; DURLO, Miguel Antão; CALEGARI, Leandro; STANGERLIN, Diego Martins. Características tecnológicas das madeiras de *Luehea divaricata*, *Carya illinoensis* e *Platanus x acerifolia* quando submetidas ao vergamento. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.18, n.1, p.121-131, 2008.

GONÇALVES, Fabricio Gomes; ALVES, Sabrina Daré; SEGUNDINHO, Pedro Gutemberg de Alcântara; OLIVEIRA, Rafael Gonçalves Espósito de; PAES, Juarez Benigno; SUUCHI, Mariana Aya; CHAVES, Izabella Luzia Silva; QUEVEDO, Roberto Carlos; BATISTA, Djeison César; LOPEZ, Yonny Martinez; LOPES, Dercílio Júnior Verly; BRITO, Alice Soares. Feasibility of incorporating thermally treated lignocellulosic waste in particleboard composites. **European Journal of Wood Products**, 2022.

GÜNDÜZ, G. et al. Changes in specific gravity and equilibrium moisture content in heat-treated fir (*Abies nordmanniana* subsp. *Bornmülleriana* Mattf) Wood. **Drying Technology**, v. 26, n. 9, p. 1135-1139, 2008.

GRISON, Karine; TURELLA, Taís Caroline; SCIENZA, Lisete Cristine; ZATERRA, Ademir José. Avaliação das propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos de PEAD com pó de *Pinus taeda* e alumina calcinada. **Polímeros**, v. 25, p.408-413, fev., 2015.

HAKKOU, M. et al. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n.1, p. 1-5, 2005b.

HAMEED, N.; THOMAZ, S. P.; ABRAHAM, R.; THOMAS, S. Morphology and contact angle studies of poly (styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin blends and their glass fibre reinforced composites. **eXpress Polymer Letters**, v. 1, 345-355, 2007.

HASHIMOTO, T., TODO, A., TSUKAHARA, Y., & Kawai, H. Rheo-optical studies on the deformation mechanism of semicrystalline polymers. 1. Deformation mechanism and recoverability of deformation of tubular extruded polybutene-1 films. **Polymer**, 20(5), 636–648, 1979.

HELLVIG, Eliana Leal Ferreira; SAHAGUN-FLORES, Sydentricker Helena Thais. Os ativos verdes da Braskem x patentes verdes como instrumentos econômicos para descarbonização do meio ambiente: polipropileno e polietilenos verdes. **Revista Econômica do Nordeste**, Fortaleza, v. 52, n. 3, p. 9-20, jul./set., 2021.

HILL, C. A. S. **Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes**. 1st. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 260p. Disponível em: <<https://www.amazon.ca/dp/0470021721>>.

HILLIG, É.; SCHNEIDER, V. E.; PAVONI, E. T. **Diagnóstico da geração de resíduos e dos sistemas de gestão ambiental das empresas do pólo moveleiro da serra Gaúcha**. In: Pólo Moveleiro da Serra Gaúcha: Geração de resíduos e perspectivas para sistemas de gerenciamento ambiental. Caxias do Sul: Educs, p.165, 2004.

IBEPecAN: **Números da safra, união do setor e conjuntura de mercado pautam abertura da colheita da Noz Pecan**. Disponível em: <<https://www.ibpecan.org/post/n%C3%BAmeros-da-safra-uni%C3%A3o-do-setor-e-conjuntura-de-mercado-pautam-abertura-da-colheita-da-noz-pecan#:~:text=entidades%20e%20pecanicultores,-,Na%20safra%202022%2C%20estima%2Dse%20que%20a%20produ%C3%A7%C3>>

%A3o%20ficar%C3%A1%20ao,escassez%20h%C3%ADdrica%20durante%20o%20ver%C3%A3o.>. Acessado em 25 de Out. de 2022.

JÚNIOR, Francides Gomes Da Silva. Biorrefinaria é conceito aplicável ao setor florestal. **Revista Scientia Agricola**, Piracicaba, nº8, pág. 45-49, jan./jun. 2008.

Kajiyama, T., Okada, T., Sakoda, A., & Takayanagi, M. Analysis of the α -relaxation process of bulk crystallized polyethylene based on that of single crystal mat. **Journal of Macromolecular Science**, Part B, 7(3), 583–608, 1973.

KLYOSOV, A. A. **Wood-plastic composites**. New Jersey: Jhon Wiley & Sons, 2007.

KUMAR, Mukesh; MOHANTY, S; NAYAK, S.K.; RAHAIL Parvaiz, M. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, v.101, ed.21, p.8406-8415, nov. 2021

KUROKOCHI Y; SATO M. Effect of surface structure, wax and silica on the properties of binderless boards made from rice straw. **Industrial Crops and Products**, v.77, n.23, p.949-953, dez. 2015.

LIMA, E. C. et al. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study. **Journal of hazardous materials**. 2008;155(3):536-550.

LIMA, L. D. P. F. C. **Compósito de PP reforçado com fibra de bambu: uso de ácidos orgânicos como agentes de acoplamento**. 2020. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS, Porto Alegre.

LIU, Ru; PENG, Yao; CAO, Jinzhen; CHEN, Yu. Comparison on properties of lignocellulosic flour/polymer composites by using wood, cellulose, and lignin flours as fillers. **Composites Science and Tchenology**, v. 103, p. 1-7, out. 2014.

LIU, D. et al. Composition and structure study of natural Nelumbo nucifera fiber. **Carbohydrate polymers**. 2009;75(1):39-43.

LOPES, B. L. S. **Polímeros reforçados por fibras vegetais uma revisão sobre esses compósitos**. São Paulo: Blucher, 2017.

MATTOS, Bruno D; MISSIO, André L.; CADEMARTORI, Pedro H.G. de; LIMA, Edson A; MAGALHÃES, Washington L.E. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles. **Construction and Building Materials**, v. 61, jun. 2014.

MAZZANTI, V.; MOLLICA F. Bending Properties of Wood Flour Filled Polyethylene in Wet Environment. **Procedia Engineering**, v. 200, p. 68-72, jun. 2017.

MEDEIROS, Pablo Rodrigues de. **Efeitos da irradiação gama em altas doses nas propriedades do polietileno linear de baixa densidade verde (PELBD verde) usado em revestimentos de cabos elétricos**. 2018. 85f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, Recife.

MEDRANO, J. A. L. et al. Particle pyrolysis modeling and thermal characterization of pecan nutshell. **J Therm Anal Calorim**. 2016;126(2):969-979.

MELO, L. F. L. D. **Madeira plástica de carnaúba (*Copernícia Prunifera*), produzida com resinas de polipropileno e polietileno – processo, produto e características**. 2021. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais, UFC, Fortaleza.

MENDOZA, Z. M. D. S. H; BORGES, P. H. D. M; MORAIS, P. H. D. Modificação térmica em madeiras tropicais. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v.17, n32; p.382, 2020.

MISSIO, André Luiz. **Propriedades tecnológicas da madeira de *Eucalyptus* submetida a tratamentos de congelamento e termorreificação**. 2014. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – UFSM, Santa Maria.

MISSIO, André L.; MATTOS, Bruno D.; CADEMARTORI, Pedro H.G. de; BERGER, Camila; MAGALHÃES, Washington L.E.; HASELEIN, Clovis R.; GATTO, Darci A.; PETUTSCHNIGG, Alexander; TONDI, Gianluca. Impact of Tannin as Sustainable Compatibilizer for Wood-Polypropylene Composites. **Polymer Composites**, v.39, ed.12, dez. 2017.

MISSIO, André L.; MATTOS, Bruno D.; CADEMARTORI, Pedro H.G. de; PERTUZZATTI, Anderson; CONTE, Bruno; GATTO, Darci A.; Thermochemical and physical properties of two fast-growing eucalypt woods subjected to two-step-freeze-heat treatments. **Thermochimica Acta**, v.615, pag. 15-22, set. 2015.

MILITZ, R. Heat treatment technologies in Europe: Scientific background and Technological state-of-art. In: CONFERENCE ON ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND ENGINEERED WOOD PRODUCTS. **Proceedings...** Kissimmee, Orlando: Forest Products Society, Madison, US, 2002.

MIRSKI R; DZIURKA D; BANASZAK A. Properties of particleboards produced from various lignocellulosic particles. **BioResources**, v.13, n.4, p.7758–7765, 2018.

MODES, K, S.; SANTINI, E. J.; VIVIAN, M. A.; HASELEIN, C. R. Efeito da termorreificação nas propriedades mecânicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. **Ciência Florestal**, v.27, n.1, p. 291-302, 2017.

MOHANTY, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of polymers and the environment**, v.10, n.1-2, p. 19-6, 2002.

NETO, L. N.; PARDINI, L. C. Compósitos estruturais: Ciência e tecnologia. 6.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006

ORTIZ, Edson Roberto Neto. **Propriedades nutritivas e nutracêuticas das nozes**. 2000. 49f. Monografia - Especialização em Tecnologia de Alimentos, UNISC, Santa Cruz do Sul.

PALMA, M. B. **Influência da agitação e da aeração na atividade de xilanases de *Penicillium janthinellum***. 1993. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – UFV, Viçosa, 1993.

PENONI, E.S.; PIO, R.; RODRIGUES, F.A.; MARO, L.A.C.; COSTA, F.C. Análise de frutos e nozes de cultivares de noqueira-macadâmia. **Ciência Rural**, v. 41, p. 2080-208, 2011.

PETTERSEN, R. C. The chemical composition of wood. **The Chemistry of Solid Wood**, Washington, p.54-126, 1984.

PINO, G. D.; KIELING, A. C.; NETO, J. C. D. M.; RIVERA, J. L. V.; SANTOS, M. D. D.; VALENZUELA, M. D. G. D. S.; DÍAZ, F. R. V. Estudo da interação fibra-matriz em compósitos com fibras vegetais. **Scientia Amazonia**, v.7, n.3, 2018.

PINTO, M. Exclusivo: madeira plástica tem praticamente todas as aplicações da natural e vantagens. Ambiente Brasi, 2007. Disponível em: <<https://noticias.ambientebrasil.com.br/exclusivas/2007/09/19/33587-exclusivo->

madeira-plastica-tem-praticamente-todas-as-aplicacoes-da-natural-e-vantagens.html>. Acessado em 23 de abr. de 2022.

PORTAL TRATAMENTO DE ÁGUA: **Bioeconomia circular: Estudo sugere converter resíduos agroalimentares em matéria-prima.** Disponível em: <https://tratamentodeagua.com.br/bioeconomia-circular-residuos-agroalimentares-como-materia-prima/>. Acessado em 16 de abr. de 2022.

PLASTICSEUROPE. World Plastics Production 1950 – 2015. Plastics Europe Association of Plastics Manufacturers. Disponível em: <<https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf>>. Acessado em 21 de abr. de 2022.

PRATIWI, L. A.; DARMAWAN, W.; PRIADI, T.; BÉATRICE GEORGE, MERLIN, A.; GÉRARDIN, C.; DUMARÇAY, S.; GÉRARDIN, P. Characterization of thermally modified short and long rotation teaks and the effects on coatings performance. **Maderas. Ciencia y tecnologia**, v.21, n.2, p.209 - 222, 2019.

PROTEZEK, Giuliana Riberio. **Obtenção e caracterização de compósito verde de casca de pinhão e poliuretana derivada do óleo de mamona.** 2017. 109f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.

Queirós, C. S. G. P., Cardoso, S., Lourenço, A., Ferreira, J., Miranda, I., Lourenço, M. J. V., & Pereira, H. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. **Biomass Conversion and Biorefinery.** 2019.

RABELO, S. C. **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar.** 2007. 150f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, UEC, Campinas.

RAMOS L., E., TRUGILHO P. F., REZENDE R. N., DE ASSIS C. O., BALIZA A. E. R.; Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v.31, n.66, p.103-112, abr./jun. 2011.

RECKZIEGEL, Patrícia. **Efeitos benéficos do extrato das cascas de noz pecã (Carya illinoensis) sobre parâmetros bioquímicos e comportamentais de camundongos expostos ao fumo passivo.** 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado em Farmacologia) – UFSM, Santa Maria.

REDDY, C. S. K; GHAI, R, KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v.87, ed.2, p.137-147, abr. 2003.

ROWELL, R. M. et al. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat-treated and acetylated wood. **Wood Material Science & Engineering**, v.4, n. 1-2, p. 14-22, 2009.

SANTOS, Thalita Paula dos; GARCIA, Hudson Venâncio Silva; LOPES, Thaynara Andrade Lopes; SANTOS, Carolina Aparecida dos; FURTINI, Ana Carolina Corrêa; MENDES, Lourival Marin; JÚNIOR, José Benedito Guimarães. Potencial de utilização do resíduo de soja como carga em polietileno de baixa densidade (PEBD). **Revista Matéria**, v.26, n.4, 2021.

SCHAEDLER, Fernando. **Estudo da utilização de serragem de eucalipto como reforço de polipropileno**. 2015. 51f. Trabalho de diplomação – Escola de Engenharia, Engenharia de Materiais, UFRGS, Porto Alegre.

SEGHETTA, M., HOU, X., BASTIANONI, S., BJERRE, A. B., THOMSEN, M. 2016. Life cycle assessment of macroalgal biorefinery for the production of ethanol, proteins and fertilizers – A step towards a regenerative bioeconomy. **Journal of Cleaner Production**, 20 nov. 2016, v.137, p.1158–1169.

SARKHEL, G., & CHOUDHURY, A. (2008). Dynamic mechanical and thermal properties of PE-EPDM based jute fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, 108(6), 3442–3453, nov. 2007.

SHACKELFORD, J. F. *Ciência dos Materiais*. 6 ed. Pearson. 2008. Cap. 14

SILVA, Andrey Marcos Pinho da; MARGALHO; Daniel Esquerdo; JUNIOR, Darbens Silvio Correia. Efeito da adição de resíduo do endocarpo de tucumã (*Astrocaryum Aculeatum*) em Poliestireno de Alto Impacto (PSAI). **Revista Matéria**, v.25, n.3, 2020.

SILVA, Márcio Rogério da. Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda*. Tese (Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

SILVA, S. H. F.; **Synthesis of polyols of different lignocellulosic residues to obtain greener products**. 2019. 216f. Tese (Doctor of Philosophy in Renewable Materials Engineering) - University of the Basque Country UPV/EHU, San Sebastián.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. Utilização do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v.2, n.1, p.27-32, 2007.

SIMOPOULOS, A.P. The Mediterranean diets: what is so special about the diet of Greece? The scientific evidence. **Journal of Nutrition**, v.131, p.3065S-3073S, 2001.

SOOD, M; DEEPAK, D; GUPTA, V. K. Tensile properties of sisal fiber/recycled polyethylene (high density) composite: Effect of fiber chemical treatment. **Materials Today: Proceeding**, v. 5, n. 2, p. 5673-5678, 2018.

SPINACE, M. A. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibers. **Carbohydrate Polymers**. 2009;77(1):47-53

SUAREZ, M.A. **Petroquímica e Tecnoburocracia**. Editora Hucitec, São Paulo, 1986.

TALGATTI, Maiara; BALDIN, Talita; SILVEIRA, Amanda Grassann da; SANTINI, Elio José; VIDRANO, Bibiana Regina Argenta. Compósito madeira-plástico a partir de resíduos de três espécies florestais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Paraná, v.37, p.277-283, 2017.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 550 om-13: determination of equilibrium moisture um pulp, paper and paperboard for chemical analysis. Atlanta: Tappi Technology Park, 2013.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 204 cm-97: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 1997.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 211 om-93: ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. Atlanta: Tappi Technology Park, 1993.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 222 om-98: acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 1998.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T212 om-98: One percent sodium hydroxide solubility of wood and. Atlanta: Tappi Technology Park, 1998.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T264 cm-97: Preparation of wood for chemical. Atlanta: Tappi Technology Park, 1997.

TIRLONI, Georgio Enrico; **Caracterização e desenvolvimento de um compósito de polietileno verde reforçado com resíduo têxtil**. 2020.114f. Dissertação de Mestrado (Área Tecnologia) – Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria.

TUMEN, I. et al. Changes in the chemical structure of thermally treated wood. **BioResources**, v.5, n.3, p. 1936-1944, 2010.

TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holzforschung**, v. 63, p. 102-111, 2005.

VELOSO, Y. M. S. et al. Reutilização da fibra de casca do coco verde para a produção de matéria prima industrial. **Cadernos de Graduação: Ciência Exatas e Tecnológicas**, Aracaju, v.1, n.17, 2013.

VENKATACHALAM, M. **Chemical composition of select pecan [Carya illinoensis (Wangenh.) K. Koch] varieties and antigenic stability of pecan proteins**. 2004. 106f. Dissertação (Doutorado em Filosofia) - Departamento de Ciências da Nutrição, Alimentação e Exercício, Universidade Estadual da Flórida.

VIEIRA, Kássia Peçanha. **Obtenção e caracterização de compósitos sustentáveis de polietileno verde reforçados com casca de ovos e bio-CaCO₃**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021

VILLARREAL-LOZOYA, J. E.; Lombardini, L.; Cisneros-Zevallos, L. Phytochemical constituents and antioxidant capacity of different pecan [Carya illinoensis (Wangenh.) K. Koch] cultivars. **Food Chemistry**. 2007;102(4):1241- 1249.

WEBER, C. **Situação ambiental da indústria madeireira: Um estudo de caso na região do Corede – Serra/RS**. 2007. Monografia de especialização. UCS, Caxias do Sul.

WELZBACHER, R. C. et al. Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and properties of thermally modified timber. **Wood Material Science & Engineering**, v. 2, n. 2, p. 66-76, 2007.

WIEDL, David et al. Twenty-first century bioeconomy: Global challenges of biological knowledge for health and agriculture. **Science and Public Policy**, v.40, n.1, p.17-24, 2013.

WISE, L. E. et al. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. **Paper Trade Journal**, v.122, n.2, p-35-43, 1946.

WORLEY, R. E. Pecan physiology and composition. In C. R. Santerre (Ed.), **Pecan technology**. New York: Chapman & Hall, p.39 - 45, 1994.

W.Y. Li, A.X. Jin, C.F. Liu, R.C. Sun, A.P. Zhang, and J.F. Kennedy, **Carbohydr. Polym.**, 78, 389 (2009).

YAMAJI, Fábio Minoru; BONDUELLE, Arnaud. Utilização da serragem na produção de compósitos plástico-madeira. **Revista Floresta**, p. 59-66, 2004.

YANG, H; YAN, R; CHEN, H; LEE, D. F.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignina pyrolysis. **Fuel**, v.86, p.1781-1788, 2007.

YILDIZ, S. et al. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment**, v. 41, n. 12, p. 1762-1766, 2006.

ZABANIOTOU A., KANTARELIS E., SKOULOU V., CHARTZIAVGOUSTIS TH.; Bioenergy production for CO2 mitigation and rural development via valorization of low value crop residues and their upgrade into energy carriers: A challenge for sunflower and soya residues. **Bioresource Technology**, v.101, ed.2, p.619- 623, jan. 2010.