



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO BREU EM POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE PÓS-INDUSTRIAL REFORÇADO COM FIBRA DE *PINUS*

Gustavo Bauer Spier
Matrícula: 00302383

Professora Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Janeiro de 2024.

RESUMO

A utilização de materiais poliméricos cresce exponencialmente, resultando em um aumento global de resíduos. Além disso, a durabilidade das embalagens de uso único é problemática por causa da dificuldade de degradação. Por outro lado, a fibra de pinus, um subproduto da indústria da madeira, é amplamente descartada, contribuindo para a poluição ambiental. Dessa forma, foram desenvolvidos compósitos com matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD) pós-industrial, e reforçadas com fibra de *pinus*, com o objetivo de promover a reciclagem desses resíduos, obtendo um material com um maior valor agregado para aplicações no setor civil, moveleiro e doméstico e reduzir o impacto ambiental. Foram avaliados dois agentes de acoplamento para promover a adesão entre a matriz e o reforço: polietileno linear de baixa densidade grafitizado com anidrido maleico (PELBD-g-AM) e a resina natural breu. Também foi avaliada a influência do tempo de processamento nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos. Nesse estudo foi realizada a análise granulométrica para entender a distribuição das partículas na fibra de pinus, bem como ensaios mecânicos da matriz e dos compósitos, índice de fluidez, ângulo de contato, densidade e análises térmicas. Os resultados das análises térmicas mostraram que com a adição do breu houve um aumento da entalpia de fusão em relação à amostra sem agente de acoplamento, assim como o aumento no módulo de elasticidade após realizar ensaio de tração, além disso, foi obtido um índice de fluidez superior às demais amostras, indicando que pode ser utilizado como agente de fluxo em polímeros. Já na resistência ao impacto, se considerado o desvio padrão, pode-se verificar que foi obtido um valor ligeiramente superior ao do compósito sem compatibilização. Assim, conclui-se que a incorporação do breu nesses compósitos mostrou bons resultados.

Palavras chaves: polietileno, fibra de pinus, compósito, anidrido maleico, breu.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
2.1. OBJETIVO GERAL	3
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO.....	3
3. REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1. MATERIAIS COMPÓSITOS	4
3.2. MATRIZ TERMOPLÁSTICA.....	4
3.3. FIBRAS VEGETAIS.....	5
3.4. POLIETILENO	6
3.4.1. Polietileno de baixa densidade	7
3.5. MADEIRA	8
3.5.1. Constituintes da madeira	9
3.5.1.1. Celulose	9
3.5.1.2. Hemicelulose	10
3.5.1.3. Lignina	11
3.5.1.4. Extrativos	12
3.5.2. Madeira de pinus	13
3.6. AGENTES DE ACOPLAMENTO	14
3.6.1. Polietileno graftizado com anidrido maleico	15
3.6.2. Resina do breu	16
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
4.1. MATERIAIS	19
4.2. MÉTODOS	19
4.3.1. Análise granulométrica	22
4.3.2. Ensaio de tração	23
4.3.3. Ensaio de impacto Izod	23

4.3.4. Índice de fluidez	24
4.3.5. Ângulo de contato	24
4.3.6. Análise termogravimétrica (TGA)	24
4.3.7. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	24
4.3.8. Densidade.....	25
4.3.9. Análise colorimétrica.....	26
4.3.10. Avaliação das curvas de torque	27
4.3.11. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada - FTIR-ATR	27
5. RESULTADOS.....	28
5.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	28
5.2. AVALIAÇÃO DAS CURVAS DE TORQUE	29
5.3. RESISTÊNCIA AO IMPACTO	30
5.4. ENSAIO DE TRAÇÃO	31
5.5. ÍNDICE DE FLUIDEZ.....	36
5.6. DENSIDADE.....	37
5.7. ANÁLISE COLORIMÉTRICA.....	38
5.8. ÂNGULO DE CONTATO	39
5.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	41
5.10. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	43
5.11. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA - FTIR-ATR.....	46
6. CONCLUSÃO	47
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	48
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1. INTRODUÇÃO

A utilização de materiais poliméricos convencionais como o polietileno em diversas aplicações (embalagens, filmes, garrafas, etc) está muito difundida e conseqüentemente a quantidade de resíduos desse material está crescendo mundialmente. A reciclagem dos polímeros é importante para reduzir o consumo de energia, combustíveis e diminuir os aterros sanitários (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009). Como materiais, os polímeros oferecem facilidade de processamento, boa ductilidade, elevada tenacidade e excelente resistência química. No entanto, a durabilidade deles é problemática, estes materiais são muito difíceis de degradar (KIM, 2014).

A fibra de pinus é um subproduto inevitável da indústria da madeira, sendo parte deste material utilizada para produzir painéis de madeira aglomerado ou gerar energia. Ainda assim, uma grande parte é eliminada como resíduo, o que contribui para a poluição do ambiente (LA MANTIA; MORREALE, 2011). Esse resíduo pode ser reaproveitado no reforço de polímeros, formando um material compósito, uma vez que as propriedades mecânicas do produto originado são melhores se comparado com ao produzido apenas com a resina. Uma de suas vantagens é o processamento que ocorre via extrusão ou injeção. As principais aplicações são bancos, decks e pergolados (EL-HAGGAR; KAMEL, 2011)

Um compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem de tal maneira que é obtida uma melhor combinação de propriedades. (CALLISTER, 2013). O setor dos compósitos termoplásticos vem crescendo de forma constante na indústria dos materiais poliméricos, são normalmente obtidos a partir da mistura de resíduos de madeira, como bambu, pinho e fibra de pinus com algum polímero como o polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP) e o policloreto de vinila (PVC) (GARDNER; MURDOCK, 2002). Ao contrário dos polímeros, as cargas celulósicas são predominantemente polares devido à presença de grupos polares nos seus diferentes componentes, por isso, absorvem facilmente a umidade (TORRES; CUBILLAS, 2005).

Para promover a união entre o polímero (matriz) e a fibra (reforço) pode ser utilizado um agente de acoplamento que atua na interface dos constituintes para promover maior adesão interfacial. Quando o agente de acoplamento entra em

contato com a superfície do reforço, ele interage fortemente com as hidroxilas presentes na fibra através de ligações de hidrogênio, e dessa maneira melhorando a interação entre a matriz e o reforço (SANADI *et al*, 1995).

A partir disso, esse trabalho visa estudar a influência de diferentes agentes de acoplamento em compósitos termoplásticos produzidos a partir de resíduos de polietileno de baixa densidade e reforçados com fibra de pinus proveniente da madeira de *pinus*. Para promover a adesão entre as fases foram testados dois agentes de acoplamento: polietileno linear de baixa densidade graftizado com anidrido maleico e breu.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de um compósito a partir de resíduos de PEBD pós-industrial e fibra de pinus da madeira de *pinus* e observar a influência do breu nas propriedades dos compósitos.

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

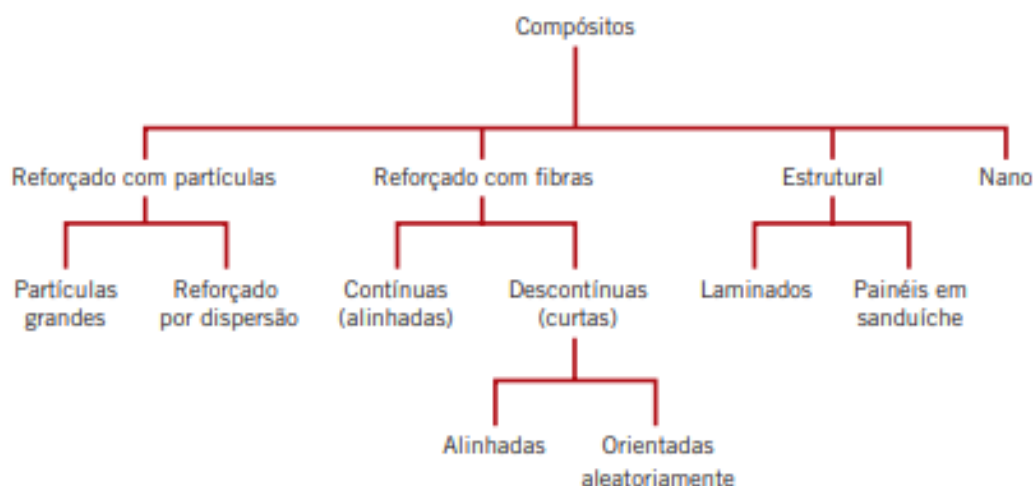
- Avaliar a incorporação do breu como agente de acoplamento em PEBD pós-industrial reforçado com fibra de *pinus* e comparar com PELBD-g-AM;
- Analisar as propriedades físicas, mecânicas, químicas, reológicas e colorimétricas dos compósitos e da matriz;
- Avaliar a influência do tempo de residência no processo de mistura dos compósitos.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. MATERIAIS COMPÓSITOS

De acordo com a norma ASTM D3878-20b um material compósito é uma substância que é constituída de dois ou mais materiais insolúveis entre si, que são combinadas para formar um material de engenharia útil e possui propriedades que seus constituintes não possuem isoladamente. Um compósito é não-homogêneo em uma escala microscópica, mas pode ser homogêneo em uma escala macroscópica. Os constituintes mantêm suas características: Eles não se dissolvem ou fundem entre si, mas atuam em conjunto. Segundo Callister, 2013, os materiais compósitos apresentam quatro divisões principais: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras, compósitos estruturais, e nanocompósitos conforme mostra a figura 1:

Figura 1: Esquema de classificação para os vários tipos de compósitos



Fonte: CALLISTER, (2013)

3.2. MATRIZ TERMOPLÁSTICA

Nos compósitos reforçados com fibras, a fase matriz tem várias funções. Em primeiro lugar, ela liga as fibras umas às outras e atua como o meio pelo qual uma tensão externa aplicada é transmitida e distribuída às fibras; apenas uma proporção

muito pequena de uma carga aplicada é suportada pela fase matriz. Além disso, o material da matriz deve ser dúctil e o módulo de elasticidade da fibra deve ser muito maior que o da matriz. Outra função da matriz é proteger as fibras individuais contra danos superficiais decorrentes de abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente. Tais interações podem introduzir defeitos superficiais capazes de produzir trincas, que podem levar à falha sob baixos níveis de tensão de tração. Por fim, a matriz separa as fibras umas das outras e por causa de sua maciez e plasticidade, atua contra a propagação de trincas frágeis de uma fibra para outra, podendo ocasionar uma grande falha. Portanto, a fase matriz serve como uma barreira à propagação de trincas. Mesmo que algumas fibras individuais falhem, não acontecerá a fratura total do compósito até que um grande número de fibras adjacentes falhe e forme um aglomerado com dimensões críticas (CALLISTER, 2013).

Uma das características dos termoplásticos é que eles podem ser fundidos e reciclados, e isso possibilita dois tipos de intervenções em compósitos de matriz termoplástica: reciclar componentes descartados e reprocessar para uma nova aplicação e também regenerar uma região na qual se formaram pequenas trincas ou fissuras, através de um aquecimento localizado para que o volume defeituoso aproxime-se de tal maneira que o ponto de fusão e as descontinuidades desapareçam. Por fim, o material é resfriado e se solidifica na nova configuração sem defeitos. Nesse caso podem ser realizados processos como extrusão ou injeção, tendo como ponto de partida uma composição definida do reforço ou matriz. As propriedades de termoplásticos são definidas através do grau de cristalinidade, pela morfologia e pela orientação da rede polimérica, que estão diretamente relacionadas às condições de processamento (NETO; PARDINI, 2016).

3.3. FIBRAS VEGETAIS

De acordo com Neto e Pardini, 2016 as principais vantagens das fibras vegetais são as seguintes: baixa massa específica, maciez, abrasividade reduzida, recicláveis, não tóxicas, biodegradáveis, baixo custo, estimulam empregos na zona rural e baixo consumo de energia na produção. Já as principais desvantagens são: baixas temperaturas de processamento, pois não toleram mais que 200 °C, variabilidade nas propriedades mecânicas e baixa estabilidade dimensional, alta

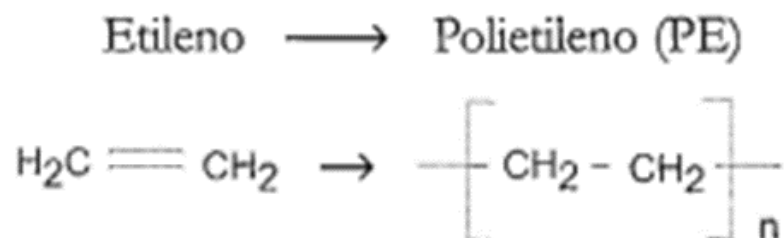
sensibilidade a efeitos ambientais como variações de temperatura e umidade e propriedades mecânicas modestas em relação aos materiais estruturais tradicionais.

As fibras naturais começaram a ser estudadas como reforço para materiais compósitos como alternativa às fibras sintéticas por causa dessas vantagens como baixa massa específica, biodegradabilidade e baixo custo. As fibras naturais não são ainda utilizadas como materiais de engenharia em compósitos, porém o uso de recursos vegetais é uma outra opção, com importância tecnológica por ser uma fonte renovável, reciclável e por possuir boas propriedades físicas e mecânicas (PAULA, 2011).

3.4. POLIETILENO

De acordo com Canevarolo Jr, 2006 a palavra polímero provém do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Dessa forma, um polímero é uma macromolécula formada por dezenas de milhares de unidades de repetição (meros) ligados por ligação covalente. Portanto, os polímeros são obtidos a partir de uma molécula com uma unidade de repetição (monômero). O polímero mais simples é o polietileno que é um polímero semicristalino com estrutura cristalina organizada dentro das lamelas, onde se repetem centenas de vezes, originando as macromoléculas. Os polietilenos são obtidos através da polimerização do gás etileno, conforme figura 2. As lamelas são ligadas umas às outras através de pontes interlamelares do tipo forças de Van der Walls que constituem as regiões amorfas

Figura 2: Reação simplificada de obtenção do polietileno a partir do etileno



Fonte: Adaptado de Canevarolo, (2006)

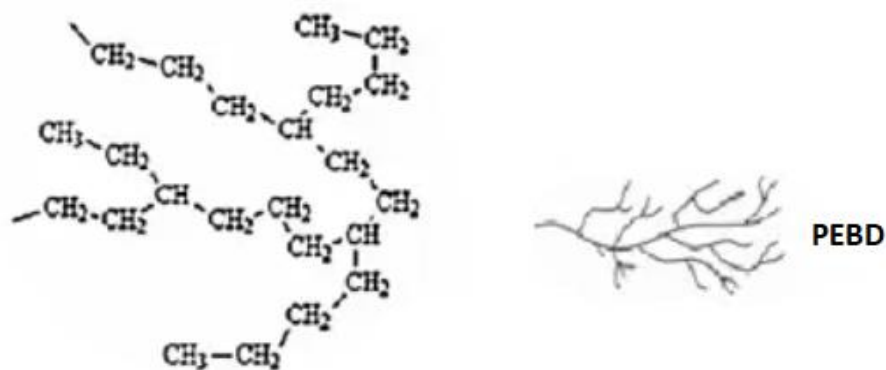
Este polímero pode ainda ser classificado em cinco: polietilenos de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa

densidade (PELBD), polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e polietileno de ultrabaixa densidade (PEUABD). O PEBD é caracterizado pela sua dureza, resistência a produtos químicos, flexibilidade e transparência. O PEAD e o PEBD são constituídos por milhares de unidades repetidas de $-CH_2-$, o que os tornam hidrofóbicos por natureza (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

3.4.1. Polietileno de baixa densidade

A descoberta do processo químico para desenvolver polímeros sintéticos a partir do petróleo bruto foi um avanço, na química, na ciência dos materiais, e abriu o caminho para a produção de novos materiais. O PEBD foi originalmente preparado através da polimerização a alta pressão de etileno. A sua densidade comparativamente baixa resulta da presença de uma grande quantidade de ramificações na cadeia, conforme figura 3 (SEN; RAUT, 2015).

Figura 3: Representação da cadeia carbônica principal de PEBD e seus grupamentos laterais



Fonte: Adaptado de Sen e Raut, (2015).

O PEBD é um polímero obtido através da polimerização via radicais livres em reatores tubulares e contínuos de autoclave, a alta pressão. Esse processo inclui principalmente quatro reações elementares: iniciação, propagação, terminação bimolecular e reações de transferência de cadeia. Neste tipo de polimerização, a microestrutura e as propriedades do polímero estão intrinsecamente relacionadas com a reação. Por exemplo, as ramificações de cadeia longa ocorrem por reações de

transferência de cadeia para o polímero, já as cadeias curtas são formadas pelas reações de backbiting (TORRAGA *et al*, 2023)

O PEBD é um material em que a densidade varia entre 0,91 e 0,93 g/cm³. As ramificações presentes na cadeia carbônica não contribuem para a cristalização, esse material apresenta grau de cristalinidade entre 40 e 60% e conseqüentemente apresentam temperatura de fusão que varia entre 105 e 115 °C (ODIAN, 2004). Na tabela 1 é mostrado as principais propriedades do PEBD:

Tabela 1: Principais propriedades do polietileno de baixa densidade

Propriedade	Norma Técnica	Valor
Cristalinidade (%)		50-70
Temperatura de fusão (°C)		98-120
Temperatura de transição vítrea (°C)		-120
Resistência à tração (MPa)	D-638	4,1-16
Módulo de Young (GPa)	D-638	0,1-0,26
Alongamento na ruptura (%)	D-638	90-800
Resistência ao impacto - Izod com entalhe (Jm ⁻¹)	D-256	Não quebra
Temperatura de deflexão térmica (°C)	D-648	38-49
Densidade (g/cm ³)	D-579	0,92

Fonte: Coutinho, Mello e Maria, (2003)

As ramificações no PEBD, em geral, são tão longas quanto à cadeia principal do polímero. O PEBD possui tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades de isolamento elétrico. Mesmo que seja resistente à água ele é atacado lentamente por agentes oxidantes. Ele pode ser processado por extrusão, injeção e moldagem por sopro. Dessa forma, é utilizado como filmes para embalagens industriais, agrícolas alimentos e produtos farmacêuticos (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003).

3.5. MADEIRA

A madeira é um material bastante importante e escasso que vem valorizando nas últimas décadas e apresenta diversas utilidades. Os resíduos gerados geralmente são fibra de pinus, maravalhas e costaneiras, que poderiam ser utilizadas para outras

finalidades como produção de energia térmica a partir da combustão ou queima direta (SANTIAGO; ANDRADE, 2005).

Atualmente a indústria madeireira no Brasil é grande geradora de resíduos. A utilização de madeira no meio urbano por meio da construção civil, descarte de embalagens e poda da arborização urbana geram um volume grande de resíduos de madeira nos pequenos e nos grandes centros urbanos. Isso é um problema porque somente uma parcela do volume desses resíduos tem aproveitamento econômico, social e/ou ambiental (WIECHETECK, 2009).

3.5.1. Constituintes da madeira

Os componentes fundamentais caracterizam a madeira, pois é parte integrante das paredes das fibras e da lamela média. São considerados componentes fundamentais, a celulose, as hemiceluloses e a lignina (OLIVEIRA, 1997). A tabela 2 apresenta a composição química média da madeira de coníferas

Tabela 2: Composição química média da madeira de coníferas

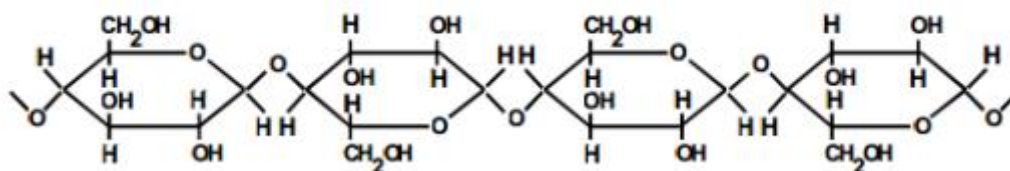
Constituinte	Coníferas (%)
Celulose	42 ±2
Hemicelulose	27 ±2
Lignina	28 ±2
Extrativos	5 ± 3

FONTE: Adaptado de FENGEL; WEGENER, (1989)

3.5.1.1. Celulose

De acordo com KLOCK, 2000 o componente majoritário da madeira é a celulose com aproximadamente 50% da composição química, tanto das coníferas como das folhosas. Pode ser caracterizada como um polímero linear com alto peso molecular, constituída principalmente por β -D-glucose. Por causa de suas propriedades químicas e físicas, e também devido à sua estrutura supramolecular, preenche sua função como o principal constituinte da parede celular dos vegetais. A figura 4 mostra a estrutura química da celulose.

Figura 4: Estrutura molecular da celulose



Fonte: FENGEL; WEGENER, (1989)

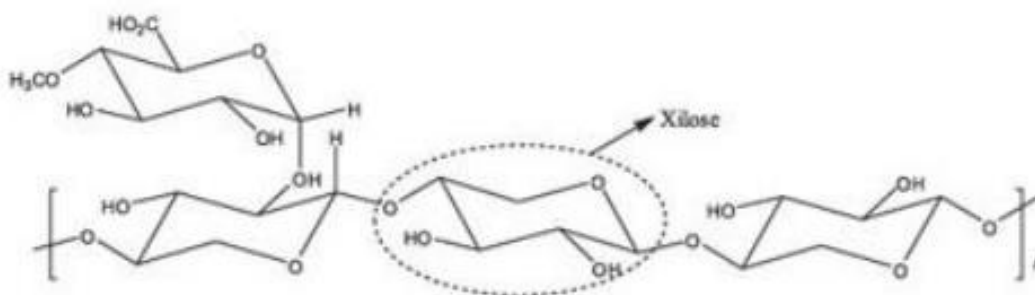
A molécula da celulose agrega estabilidade para a parede celular, de forma filamentosa, fibrosa, conferindo resistência à tração e insolubilidade à maioria dos solventes (ROWELL *et al.*, 2005). As cadeias de celulose estão arranjadas de modo compacto, com alto número de ligações de hidrogênio, e por consequência ocorre uma forte interação entre as moléculas de modo que as fibras apresentam regiões cristalinas (MACEDO, 2017).

3.5.1.2. Hemicelulose

As hemiceluloses são constituídas por pentoses (D-arabinose e D-xilose), hexoses (D-galactose, D-manose e D-glicose), açúcares acetilados e ácidos urônicos (NAIDU; HLANGOTHI; JOHN, 2018). A hemicelulose se difere da celulose por possuir cadeia molecular mais curta, podendo ter algumas ramificações. Também possui maior susceptibilidade à hidrólise ácida, uma vez que há maior acessibilidade aos ácidos comumente usados como catalisadores. Isso acontece por causa de sua estrutura amorfa, uma vez que apresentam grau de polimerização bem menor que o da celulose (FENGEL; WEGENER, 1989).

Há importantes diferenças de comportamento reacional entre a hemicelulose e a celulose por causa da estrutura física. Mesmo que não tenha evidências de que a celulose e as hemiceluloses estejam ligadas quimicamente, as ligações de hidrogênio e a interpenetração física existente entre elas dificultam a sua separação. A presença de hemicelulose junto à celulose contribui para o intumescimento, a mobilidade interna e o aumento da flexibilidade das fibras (BIANCHI, 1995). A figura 5 mostra uma representação da molécula de hemicelulose.

Figura 5: Representação da molécula de hemicelulose



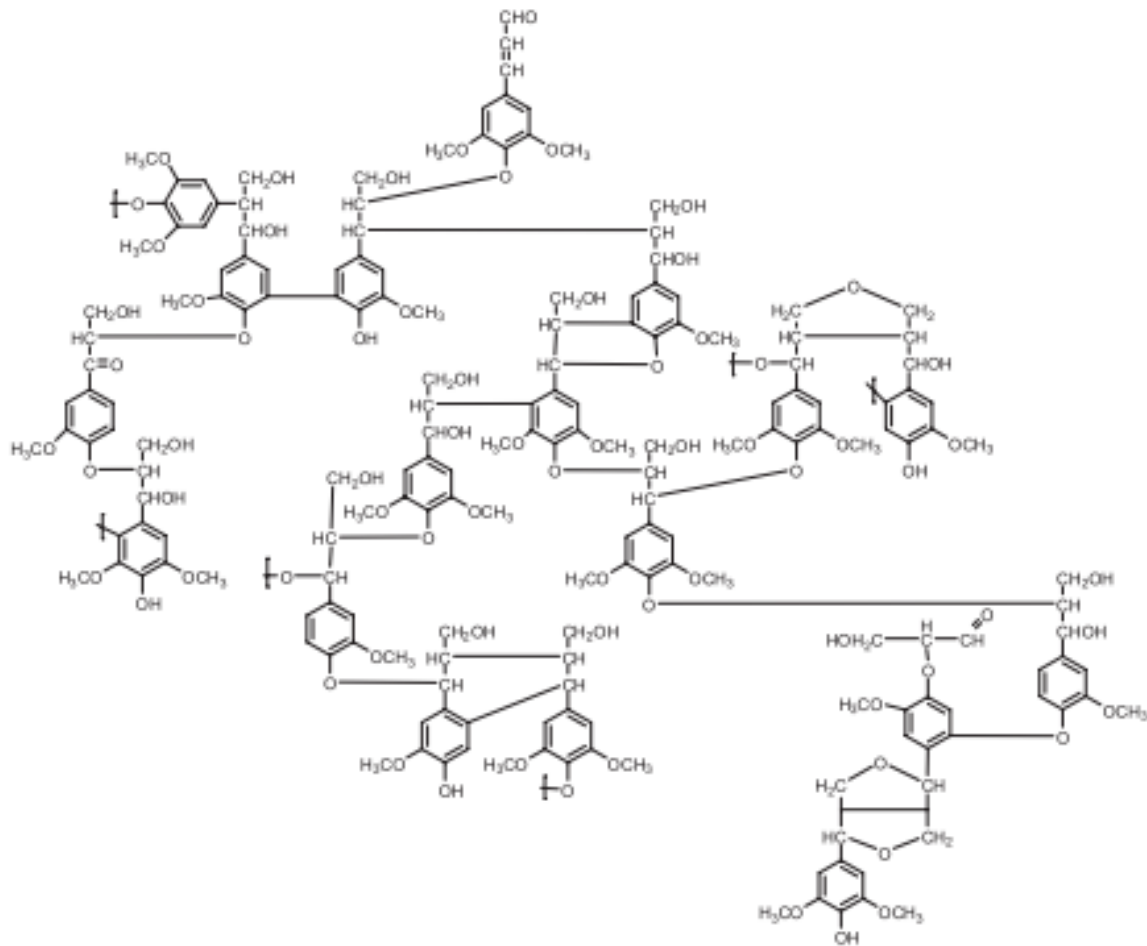
Fonte: Santos et al. (2012)

3.5.1.3. Lignina

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula mais abundante dentre as biomassas lignocelulósicas. É um heteropolímero amorfo que consiste em três diferentes unidades de fenilpropanos: álcool p-cumarílico, álcool coferílico e álcool sinapílico (FENGEL, WEGNER; 1989). De acordo com Naidu *et al*, 2018, a lignina compõe aproximadamente 20% da biomassa lignocelulósica dependendo da espécie. É constituída por unidades de fenilpropano que são mantidas unidas por vários tipos de ligações e está intimamente ligada à hemicelulose e à celulose, mantendo-as juntas. A lignina é hidrofóbica e conseqüentemente impede a entrada de água nas paredes celulares, protegendo assim a celulose e a hemicelulose, é extremamente resistente à degradação química e enzimática e protege a biomassa lignocelulósica do ataque bacteriano.

A estrutura da lignina não é homogênea, possui regiões amorfas e estruturas globulares. A composição e a organização dos constituintes da lignina variam de uma espécie para outra, dependendo da matriz de celulose-hemicelulose. No processo de hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos, a lignina atua como uma barreira física para as enzimas que podem ser irreversivelmente capturadas pela lignina e, conseqüentemente, influenciar na quantidade de enzima requerida para a hidrólise, assim como dificultar a recuperação da enzima após a hidrólise (LU *et al.*, 2002). A figura 6 mostra a estrutura da lignina:

Figura 6: Estrutura da lignina



Fonte: Santos *et al*, (2012)

3.5.1.4. Extrativos

O termo extrativo é usado principalmente para designar os componentes hidrofóbicos (lipofílicos) na madeira e em amostras de celulose e papel que podem ser extraídos com solventes neutros. Esses extrativos lipofílicos insolúveis em água também são chamados de resina de madeira. Entretanto alguns dos extrativos fenólicos, que ocorrem principalmente no cerne, possam ser dissolvidos em solventes orgânicos, eles geralmente não são considerados verdadeiros componentes da resina da madeira. Às vezes, o termo extrativos é usado de forma mais ampla, para incluir também substâncias solúveis em água, abrangendo assim essencialmente todos os componentes da madeira que não sejam celulose, hemiceluloses e lignina. Uma diversidade de compostos individuais pertence à classe heterogênea de extrativos de madeira (SJÖSTRÖM; ALÉN, 1998).

De acordo com uma classificação aproximada, os principais tipos são os seguintes: terpenoides e esteroides, gorduras (ésteres de glicerol de ácidos graxos), ceras (ésteres de ácidos graxos de álcoois (ésteres de ácidos graxos de álcoois graxos, álcoois terpênicos e esteróis) e constituintes fenólicos, incluindo estilbenos, lignanas, taninos e flavonoides. A maioria dos compostos desses grupos é lipofílica e solúvel em solventes orgânicos. Diversos constituintes hidrofílicos (solúveis em água), como certos carboidratos e componentes inorgânicos, também estão presentes na madeira. O conteúdo total de extrativos lipofílicos é geralmente de 2 a 5% do peso da madeira seca. De acordo com os métodos padrão, a amostra de madeira é extraída com um solvente orgânico sob condições controladas, após o que o solvente é evaporado e o resíduo é pesado. Para a separação e a identificação dos componentes individuais dos extrativos, são usados métodos cromatográficos e, como os extrativos são compostos principalmente por compostos de baixo peso molecular (SJÖSTRÖM; ALÉN, 1998).

3.5.2. Madeira de pinus

Na década de 1960, iniciou uma política de incentivos para empreendimentos florestais nas regiões sul e sudeste do país, atraindo investimentos de empresas interessadas em suprimento sustentável de matéria prima. Nessa época foram plantadas extensas áreas com espécies de *Pinus* originários do sul dos Estados Unidos da América, principalmente *Pinus elliottii* e *Pinus taeda* (GOMES, 2008).

Segundo Rodolfo Jr, 2005, o consumo da madeira de pinus ocorre principalmente para a produção de serrados. Aproximadamente 80% do total, que equivale à 8 milhões de metros cúbicos ao ano, são destinados para a produção da madeira serrada, que possui aplicação na indústria moveleira

A área plantada com *pinus* no Brasil corresponde a 1.562.782 hectares, 84,7% dessa área está na região sul do país por causa das condições edafoclimáticas e também porque nessa região estão os principais centros processadores desse tipo de madeira. A madeira de *pinus taeda* é de alta qualidade, suas principais aplicações são: construção civil, fabricação de móveis, painéis e celulose (LIMA, 2014).

Além disso, o *pinus taeda* é a espécie com maior representatividade no sul, por causa da facilidade na adaptação, condições climáticas favoráveis, seleção genética e práticas silvícolas. As plantações de *pinus* no Brasil se tornaram uma

referência mundial, devido ao crescimento rápido e incremento médio anual de 29,7 m³ por hectare, sendo o país com a produtividade mais alta desse gênero no mundo (DE ANDRADE *et al*, 2021).

A madeira *Pinus* é caracterizada pela coloração bastante clara e baixa dureza. A tabela 3 mostra algumas propriedades desta madeira, de acordo com os dados da norma brasileira (NBR 7190, 1997).

Tabela 3: Principais propriedades da madeira de *Pinus taeda*

Propriedades	Pinus taeda
Massa específica aparente a 12% de umidade [kg/m ³]	645
Resistência a compressão paralela às fibras [MPa]	44,4
Resistência à tração paralela às fibras [MPa]	82,8
Resistência normal às fibras	2,8
Resistência ao cisalhamento [MPa]	7,7
Módulo de elasticidade longitudinal obtido no ensaio de compressão paralela às fibras [GPa]	13,3

Fonte: Adaptado de Rodolfo Jr. (2005).

3.6. AGENTES DE ACOPLAMENTO

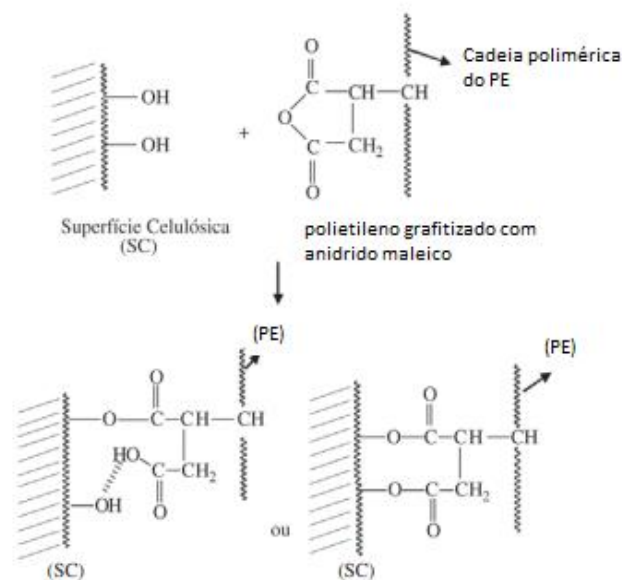
Um agente de acoplamento é uma substância que acopla ou fixa o reforço na matriz polimérica quando não houver nem compatibilidade e nem polaridade entre a matriz e o reforço. Para que isso ocorra deve ser formada uma única estrutura. Dessa forma, haverá a interação necessária entre o reforço que é polar e a matriz que é apolar. Os agentes de acoplamento mais utilizados são: silanos, ácidos orgânicos, anidridos, epóxis, isocianatos, acrilatos e amidas (PACHECO, 2019).

Para escolher um agente de acoplamento deve ser seguido alguns critérios como: O agente deve ter uma interação forte com as fibras através de ligações

covalentes fortes ou ligações de hidrogênio. Assim, no caso do compósito de PE reforçado com fibras vegetais, é importante a presença de uma quantidade suficiente de grupos funcionais no agente de acoplamento para que ocorra a reação com as hidroxilas na celulose, conforme figura 7. Além disso, é necessário que a cadeia do agente de acoplamento seja longa e com alta massa molecular para que sejam formados emaranhamentos moleculares com a matriz na interfase por meio de ancoramento mecânico (CORREA, 2003).

Os agentes de acoplamento atuam para que não ocorra delaminação da fibra na matriz polimérica que acontece por incompatibilidade química e compromete o reforçamento do compósito em razão da transferência sem eficiência de esforços na interface fibra-matriz (CORREA, 2003).

Figura 7: Interação do polietileno graftizado com anidrido maleico com a celulose



Fonte: Adaptado de Correa, (2003)

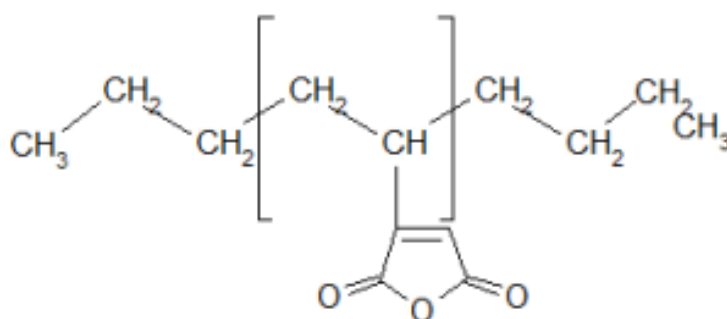
3.6.1. Polietileno graftizado com anidrido maleico

A graftização de monômeros em polímeros ocorre através da adição de um mero ao longo da cadeia e que possuam características de interesse. É adicionado sítios com características físicas e/ou químicas diferentes da cadeia, para que dessa maneira ocorra a interação com os outros componentes que são similares. As propriedades dos agentes compatibilizantes precisam ser similares ao polímero puro.

Nas moléculas graftizadas, o enxerto deve ser curto e a quantidade deve ser pouca para não influenciar nas propriedades finais (MUÑOZ, 2014).

A produção de polímeros graftizados visa modificar as propriedades adesivas e reacionais dos polímeros. Ainda podem ser graftizados na cadeia aditivos como: antioxidantes, retardadores de chama e pigmentos. O anidrido maleico é a substância mais utilizada para modificar os polímeros. Além dele também é utilizado o ácido fumárico, ácido itacônico e o ácido citacônico. Esta modificação promovida pelo anidrido maleico altera a propriedade dos materiais resultando em novas características como: propriedades adesivas, alteração da polaridade das cadeias e propriedades reacionais (MUÑOZ, 2010). Na figura 8 está a estrutura química do polietileno graftizado com anidrido maleico

Figura 8: Estrutura química de polietileno graftizado com anidrido maleico.



Fonte: RZAYEV, (2011).

3.6.2. Resina do Breu

O breu é uma resina natural também conhecida como colofônia de coloração amarelada e inflamável, conforme figura 9, também possui aspecto vítreo e quebradiço. Algumas das aplicações são na produção de tintas, colas, adesivos, perfumes e medicamentos. A resina do breu é composta por ácidos carboxílicos derivados do ácido abiético (figura 10). A produção de resinas naturais nas árvores está relacionada com o mecanismo de defesa contra fungos e insetos (DA SILVA JÚNIOR; DE OLIVEIRA; LOPES, 2020). O breu é obtido por diferentes processos a partir das árvores da família das coníferas. Dentre elas destaca-se a resinagem seguida da destilação da goma do pinheiro, a destilação do tall oil, sub-produto da

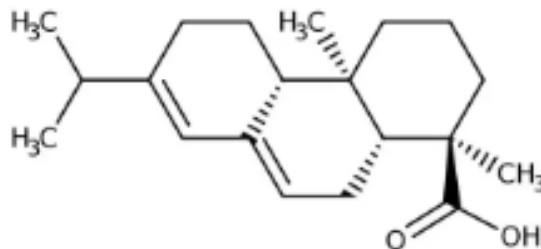
indústria do papel, e a extração com solventes orgânicos a partir da resina da madeira (RODRIGUES, 2015).

Figura 9: Resina do breu



Fonte: Química (2022)

Figura 10: Ácido abiético



Fonte: Fischer Scientific, (2023)

O breu é extraído de árvores do gênero *pinus* por resinagem. Nessa técnica, é feito cortes em estrias nas aberturas naturais do lenho, dessa forma a resina presente nos canais resiníferos exsuda sob pressão. A goma é composta por 70-80% de breu e 20-30% de terebintina. Após a extração a goma sofre um processo de destilação, em que a parte sólida presente no fundo é o breu e a parte volátil é a terebintina. No momento, a maior concentração de resinagem (figura 11) de *pinus* para obter o breu ocorre nos estados de São Paulo e Rio Grande do Sul. Além do breu e da terebintina também é explorado a madeira de *pinus* nesses estados (SALVADOR, 2019).

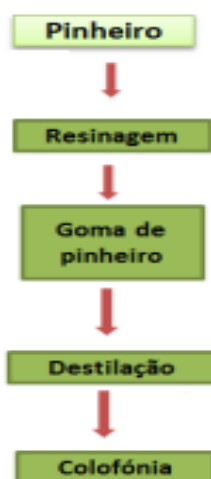
Figura 11: Árvores de pinus utilizadas para extração do breu



Fonte: Salvador, (2019)

Após resinagem a goma do pinheiro é transferida para a indústria de primeira transformação onde ocorre aquecimento seguido de filtração com o objetivo de remover impurezas na goma. Em seguida é feita a destilação para separar a fração volátil da fração sólida, conforme figura 12 (RODRIGUES, 2015).

Figura 12: Obtenção do breu (colofónia) após resinagem e destilação



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2015)

Kieffer e Santana, (2023) encontraram bons resultados utilizando o breu como agente de acoplamento, foi testado em uma concentração de 3% para compatibilizar PEAD pós consumo com fibra de Curauá. Nesse caso houve um aumento no grau de cristalinidade e um aumento na entalpia de fusão do polímero. Dessa forma, é válido procurar por agentes de acoplamento de fonte natural como alternativa aos sintéticos.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

O resíduo pós-industrial de PEBD utilizado foram placas processadas por injetora, elas foram doadas pela empresa Peter Chemical Industrial e Comercial Ltda. A fibra de pinus (fibra de *pinus*) utilizada foi doada pela empresa Reparador Esquadrias Hansen e é proveniente da árvore do gênero *pinus*. Os agentes de acoplamento utilizados foram o Polietileno Linear de Baixa Densidade graftizado com Anidrido Maleico (PELBD-g-AM) Polybond 3349 fornecido pela empresa Addivant, e a resina de breu, doada pelo Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A figura 13 mostra imagens dos resíduos de PEBD pós-industrial e serragem utilizados neste trabalho:

Figura 13: Imagens dos resíduos de PEBD pós industrial (esquerda) e fibra de pinus da madeira de *pinus* (direita)



Fonte: O autor, 2023

4.2. MÉTODOS

Primeiro, o resíduo de PEBD pós-industrial foi moído em um moinho de facas para obtenção de menor granulometria, conforme mostra a figura 14.

Figura 14: Resíduo de PEBD moído



Fonte: O autor, 2023

Em seguida, fibra de *pinus* passou por um processo de secagem em estufa a uma temperatura de 60 °C por um período de 24 horas com o objetivo de eliminar presença de umidade. Posteriormente, os materiais foram pesados utilizando uma balança analítica AY-220. A tabela 4 abaixo mostra as formulações testadas:

Tabela 4: Composições das amostras e tempo de processamento

Amostra	matriz (%)	fibra de pinus (%)	agente de acoplamento (%)	tempo de processamento (min)
PEBD	100	-	-	10
PEBD+FP (10 min)	70	30	-	10
PEBD+FP (5 min)	70	30	-	5
PEBD+FP+3%AM (10 min)	67	30	3	10
PEBD+FP+3%AM (5 min)	67	30	3	5
PEBD+FP+3%Breu (10 min)	67	30	3	10
PEBD+FP+3%Breu (5 min)	67	30	3	5

Após pesagem, os materiais foram misturados em uma câmara de mistura interna, especificamente o HAAKE RheoDrive 7 Rheomix (figura 15) OS. As amostras foram submetidas ao processamento a uma temperatura de 160 °C e uma velocidade de rotação de 60 rotações por minuto. Primeiro foi utilizado um tempo de 10 minutos e em seguida foram 5 minutos.

Figura 15: Câmara de mistura Haake



Fonte: O autor: 2023

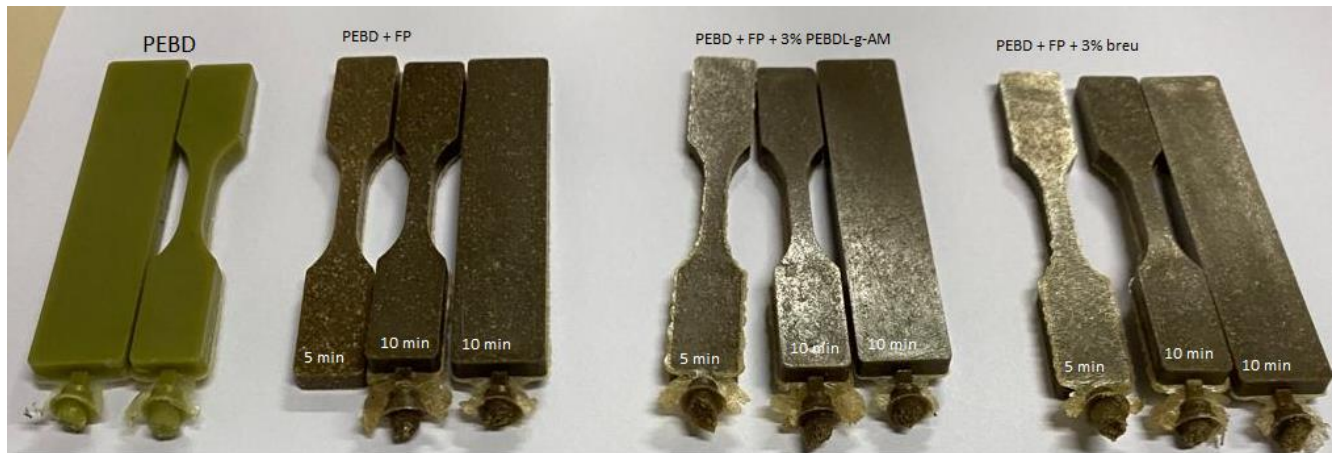
Após a mistura, a matriz termoplástica de PEBD e os compósitos foram moídos em um mini moinho de facas SL-30 da marca Solab. Assim, a granulometria das amostras fica mais adequada para obter, na sequência, corpos de prova sem bolhas, que ocorrem quando há partículas muito grandes, dificultando a compactação. Os corpos de prova (figura 17) foram obtidos após processamento em uma mini injetora Haake MiniJet II da Thermo Scientific, com as temperaturas do cilindro e da matriz a 190 e 40 °C, respectivamente, a uma pressão de 400 bar. A figura 16 mostra o mini moinho e a mini injetora utilizados no trabalho:

Figura 16: Mini moinho (esquerda) e Mini Injetora (direita)



Fonte: O autor, 2023

Figura 17: Corpos de prova após processamento na mini injetora



Fonte: O autor, 2023

4.3.1. Análise granulométrica

Foi realizada uma análise granulométrica com o objetivo de entender como estavam distribuídas as partículas da fibra de pinus de pinus. Para isso, o material foi peneirado com um agitador de peneiras da marca Bertel das séries Tyler (figura 18) com aberturas de 1,0 mm, 0,71 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,15 mm e a base por 10 minutos.

Figura 18: Agitador de peneiras



Fonte: O autor, 2023

4.3.3. Ensaio de tração

Foram realizados os ensaios de tração em uma em máquina universal de ensaios da marca Instron modelo 4200 (figura 19), conforme a norma ASTM D638, utilizando célula de carga de 5000 N e velocidade de afastamento de 5 mm/min. Foram usados 7 corpos de prova para cada composição.

Figura 19: Máquina universal de ensaios



Fonte: O autor, 2023

4.3.4. Ensaio de impacto Izod

A resistência ao impacto Izod foi feita no equipamento Ceast modelo Impactor II (figura 20), conforme a norma ASTM D256. Foram utilizados 7 corpos de prova sem entalhe e martelos de 2,75 J para os compósitos e 22 J para a matriz.

Figura 20: equipamento para resistência ao impacto Izod



Fonte: O autor, 2023

4.3.5. Índice de fluidez

Os testes para determinar o índice de fluidez da matriz e dos compósitos foram executados usando o aparelho Ceast Modular Melt Flow da Divisão Instron Ceast, seguindo o Método A da norma ASTM D-1238. Foram aplicados os parâmetros de 190 °C e 2,16 kg.

4.3.6. Ângulo de contato

O ensaio de ângulo de contato foi realizado de acordo com a norma ASTM 724 para verificar o impacto da integração do reforço na estrutura da matriz polimérica, principalmente em relação à alteração da hidrofobicidade da superfície. Para isso, após a colocação da gota de água na superfície, foram tiradas fotografias das gotas em intervalos de tempo de 3 e 180 segundos, com o objetivo de avaliar a molhabilidade da superfície do material.

Segundo Feitor, 2006, o caráter hidrofílico ou hidrofóbico é determinado conforme os seguintes valores:

- Para $\theta = 0^\circ$, a superfície é totalmente hidrofílica;
- Para $0^\circ < \theta < 90^\circ$, a superfície é predominantemente hidrofílica;
- Para $90^\circ < \theta < 180^\circ$, a superfície é predominantemente hidrofóbica;
- Para $\theta = 180^\circ$, a superfície é totalmente hidrofóbica.

4.3.7. Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliar possíveis mudanças na estabilidade térmica na matriz e nos compósitos foram realizadas análises termogravimétricas (TGA). A TGA foi executada utilizando o equipamento Shimadzu TGA-50 sob a influência de uma atmosfera de N₂, empregando uma taxa de purga de 50 mL/min. Foi implementada uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, abrangendo uma faixa de temperatura de 23 a 712 °C.

4.3.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A variação da entalpia, da temperatura de fusão e da temperatura de cristalização das amostras foram analisadas através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde utilizou-se um equipamento usando um equipamento modelo DSC 4000 da Perkin Elmer. As amostras, foram submetidas a um processo de aquecimento a uma taxa de 10 °C/min na faixa de temperatura de 20 a 200 °C.

O cálculo da cristalinidade (X_c) foi feito através da entalpia de fusão padrão obtido na literatura, com o PEBD tendo um valor de 290 J/g (CANEVAROLO, 2006). O valor mencionado acima foi então empregado para determinar o índice de cristalinidade das amostras, conforme descrito na Equação (1).

$$x_c = \Delta H_f \cdot 100 / \Delta H_f^0 \cdot w \quad (1)$$

Onde:

x_c = índice de cristalinidade (%);

ΔH_f = entalpia de fusão do PEBD obtida na análise (J/g);

ΔH_f^0 = entalpia de fusão padrão do PEBD (J/g);

w = fração de massa do PEBD.

4.3.9. Densidade

A densidade da matriz e dos compósitos foi determinada pelo Método de Arquimedes, conforme a norma ASTM. Para o Método de Arquimedes o líquido utilizado foi álcool etílico 95%, com densidade de 0,80696 g/cm³ a 23 °C. A fórmula utilizada para a determinação da densidade foi a equação (2).

$$d = m_2 \cdot \rho / (m_1 - m_2) \quad (2)$$

Onde:

d = densidade do material (g/cm^3);

m_2 = massa seca da amostra (g);

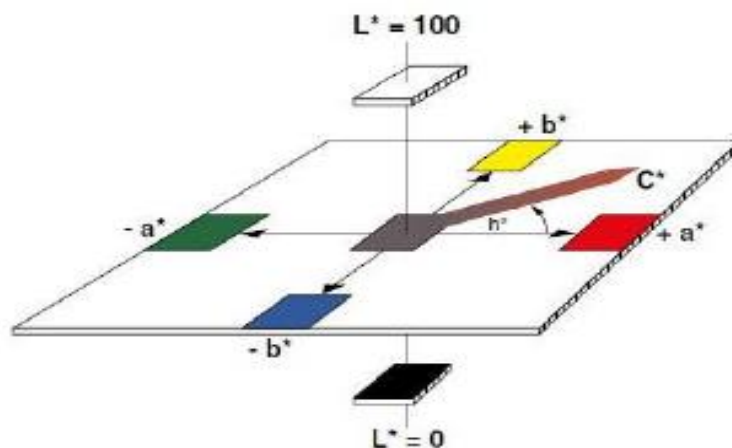
m_1 = massa molhada da amostra (g);

ρ = densidade do álcool etílico a 23 °C (g/cm^3).

4.3.10. Análise colorimétrica

Para a análise colorimétrica foi adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. Foi utilizado um espectrofotômetro Konica Minolta CM-3600d. Os parâmetros a^* , b^* e L^* pertencem ao espaço cromático CIELab, conforme figura 21, e quantificam as mudanças de coloração sofridas pelas amostras. O parâmetro a^* mostra a variação da coloração verde (valores negativos) para o vermelho (valores positivos). O parâmetro b^* está relacionado com as mudanças da cor azul (valores negativos) para a cor amarela (valores positivos) e o parâmetro L^* varia de preto (0) para branco (100).

Figura 21: Representação do sistema colorimétrico CIELab



Fonte: Martins (2020)

Além desses parâmetros também foi avaliado ΔE^* , que mostra o quanto mudou a coloração entre duas amostras, quanto maior esse valor, maior a diferença de coloração. O ΔE^* é obtido através da fórmula a seguir:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta \alpha^*)^2 + (\Delta b^2)^2}$$

Equação (4)

4.3.11. Avaliação das curvas de torque

Com o objetivo de estudar o comportamento reológico da matriz e do reforço ao longo do processo na câmara de mistura Haake, foi avaliada as curvas de torque das amostras de PEBD e dos compósitos, e assim verificar o momento em que as misturas estabilizam em relação ao torque, e se necessário reduzir o tempo de processamento.

4.3.12. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada - FTIR-ATR

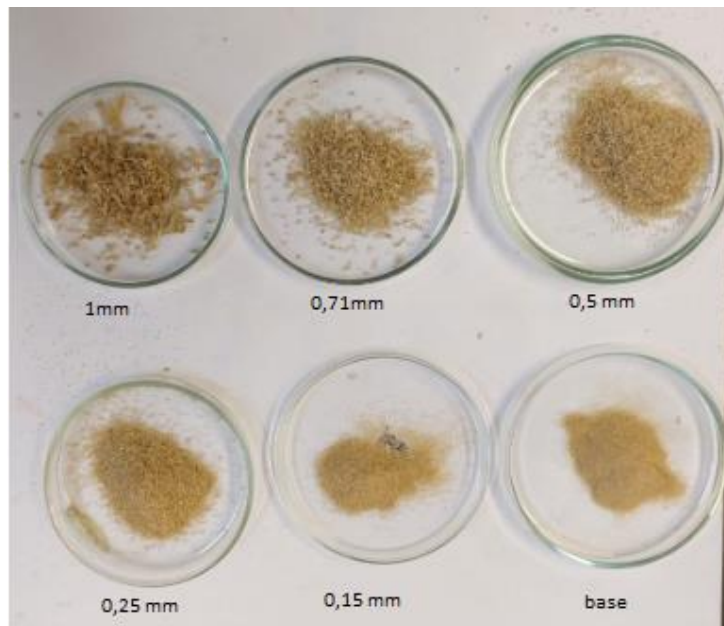
Para avaliação da superfície da matriz polimérica e dos compósitos foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), com os ensaios sendo feitos em um equipamento Perkin-Elmer Frontier. As leituras foram realizadas por transmitância na faixa de 470 a 4000 cm^{-1} , à temperatura ambiente e foram feitas 8 varreduras.

5. RESULTADOS

5.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

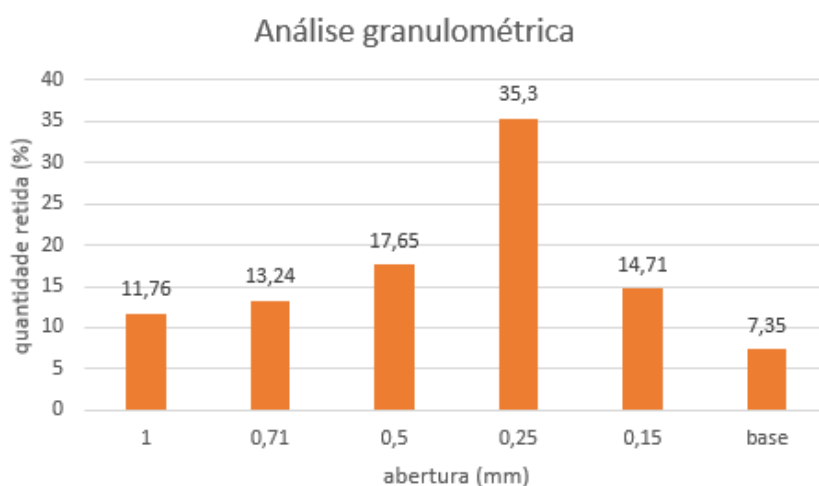
Após realizar a análise granulométrica (figura 22) foi observado que a fibra de pinus ficou retida em maior quantidade nas aberturas de 0,5 mm e 0,25 mm, totalizando 52,95%. Entretanto, com o objetivo de aproveitar o máximo do resíduo, foi decidido selecionar as partículas que ficaram abaixo da abertura de 1 mm, correspondendo a 88,25%, e dessa maneira retirando apenas as maiores partículas presentes na fibra de pinus. A figura 23 mostra a distribuição granulométrica.

Figura 22: Imagem das fibras após separação granulométrica



Fonte: O autor, 2023

Figura 23: Distribuição das partículas da fibra de pinus de pinus



5.2. AVALIAÇÃO DAS CURVAS DE TORQUE

Analisando as curvas de torque (M) durante o processamento na câmara de mistura Haake, pode-se dizer que para todas as amostras apareceram picos intensos nos primeiros dois minutos (entre 15 Nm e 22 Nm), mostrando que o torque foi alto nesse momento do processamento, principalmente devido a mudança do estado sólido para estado fundido da matriz polimérica; assim como os diferentes tamanhos de granulometria do resíduo de PEBD após a moagem, então isso influenciou na diferença da queda de torque entre as amostras em 1 minutos de processamento, além do cisalhamento causado pela presença da fibra de *pinus* durante a mistura dos materiais.

Além disso, pode-se observar que a curva de torque chega a uma estabilidade em aproximadamente 5 minutos. Nesse caso, para otimizar o processamento dos compósitos, pode-se alterar o tempo das misturas de 10 minutos para 5 minutos, dessa forma, menos energia será gasta e também deixará a fibra exposta a alta temperatura por menor tempo, uma vez que as fibras vegetais se degradam em temperaturas de aproximadamente 250 °C (STRINGARI, 2016). Nas figuras 24 e 25 estão as curvas de torque obtidas durante o processamento na câmara de mistura.

Figura 24: Curvas de torque da matriz e dos compósitos processados por 10 min na câmara de mistura interna: a) PEBD, b) PEBD+FP, c) PEBD+FP+3%AM, d) PEBD+FP+3%breu

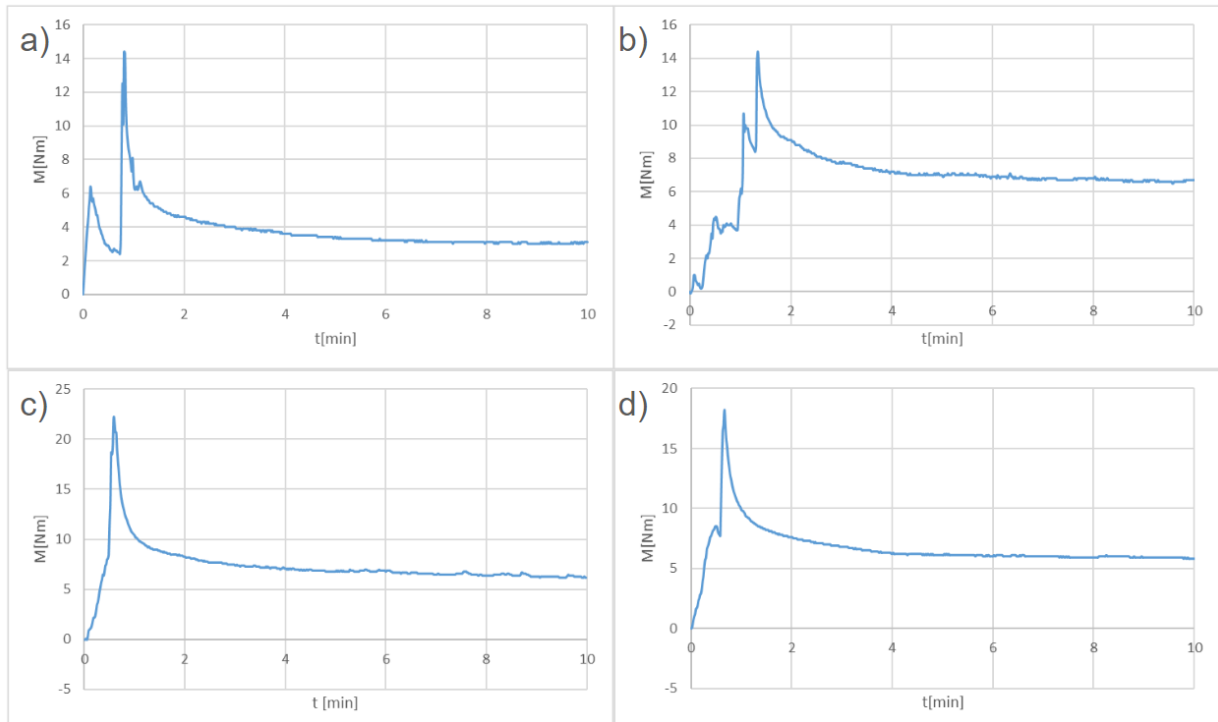
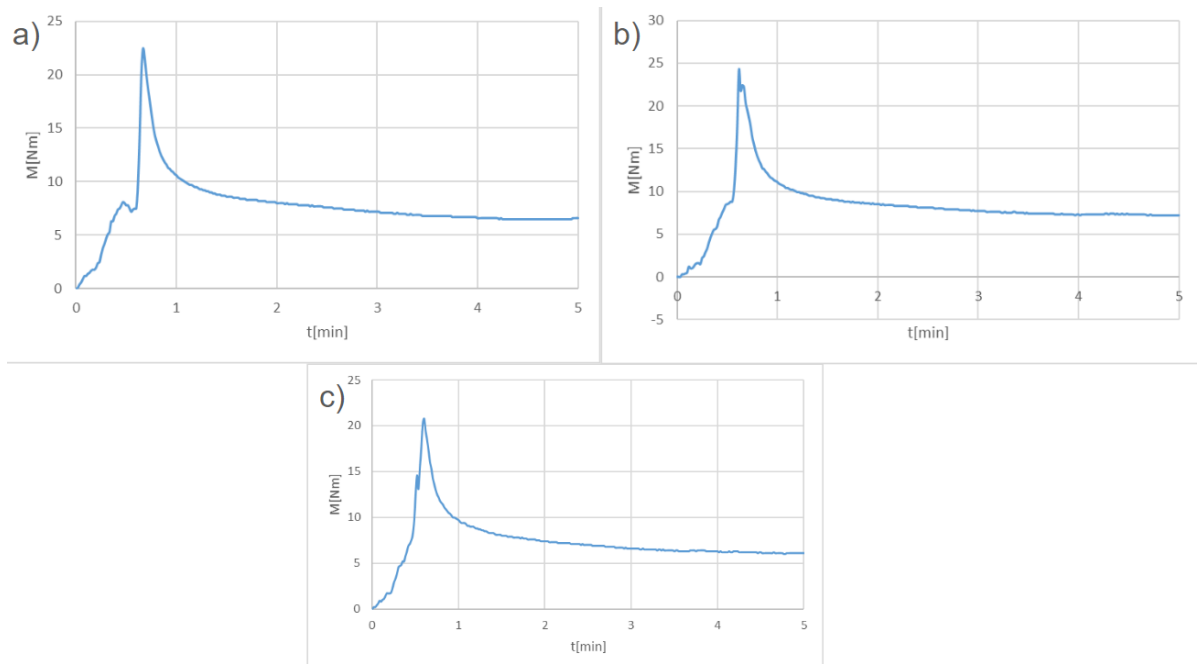


Figura 25: Curvas de torque da matriz e dos compósitos processados por 5 min na câmara de mistura interna: a) PEBD+FP, b) PEBD+FP+3%AM, c) PEBD+FP+3%breu



5.3. RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas do PEBD e dos compósitos, foi realizado o ensaio de impacto Izod com as amostras processadas por 10 minutos. Após ensaio foi observada a fratura completa dos corpos de prova, com exceção dos corpos de prova de PEBD (figura 26), que não romperam, esse resultado está dentro do esperado, segundo a norma ASTM D-256.

Figura 26: Corpos de prova do PEBD após ensaio de impacto



Fonte: O autor, 2023

Em relação aos materiais compósitos, a amostra que absorveu maior quantidade de energia foi a compatibilizada com PELBD-g-AM, com um valor médio de 15,175 kJ/m², em seguida foi a amostra sem agente de acoplamento com 11,80 kJ/m² e por último a amostra compatibilizada com breu com 11,12 kJ/m². Assim, a amostra PEBD+FP+AM (10 min) foi a que teve melhor resultado de resistência ao impacto, mostrando que o PELBD-g-AM é um ótimo agente de acoplamento, pois o aumento de absorção de energia em relação às outras amostras foi de aproximadamente 28%. Esse melhor desempenho é explicado pela melhor adesão entre a matriz e o reforço causado pelo PELBD-g-AM. Sobre a amostra compatibilizada com breu, se considerado o desvio padrão, pode-se verificar que foi obtido um valor mínimo acima do compósito PEBD+FP, mostrando que foi obtido um resultado sutilmente melhor, portanto um bom resultado para o tipo de aplicação que possuem os compósitos termoplásticos. Nas figuras 27 e 28 abaixo estão os resultados referentes ao ensaio de resistência ao impacto e os corpos de prova fraturados com 10 minutos de residência na câmara de mistura:

Figura 27: Resistência ao impacto dos compósitos com 10 minutos de residência

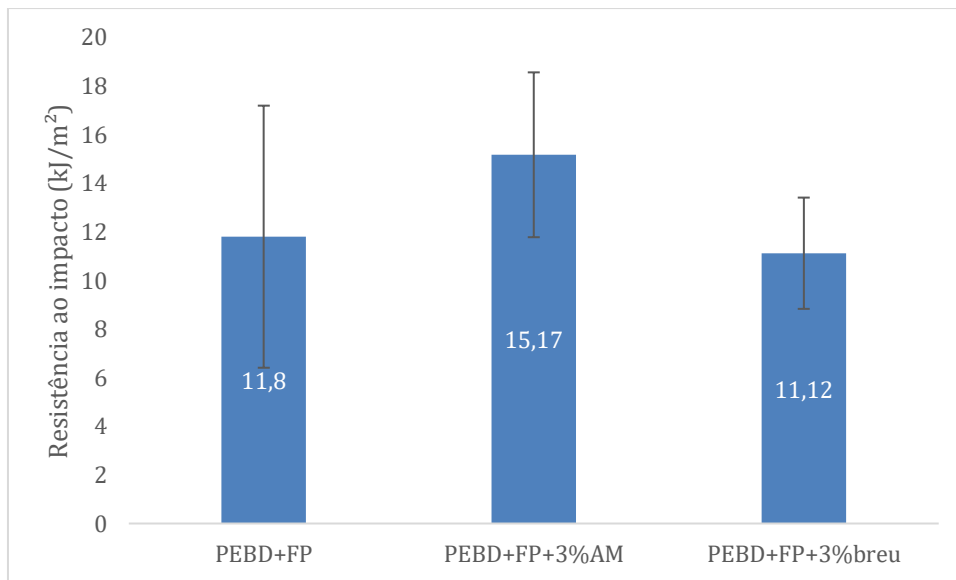
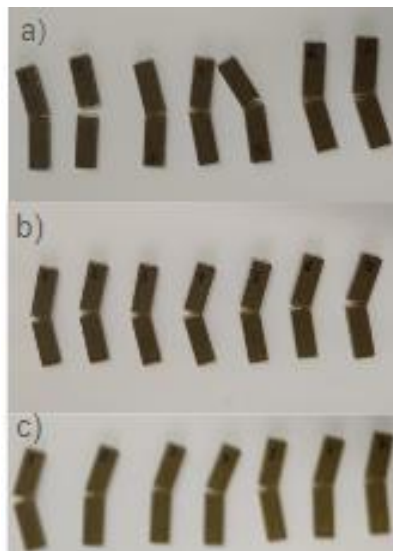


Figura 28: Corpos de prova fraturados após ensaio de impacto: a) PEBD+FP, b) PEBD+FP+3%AM, c) PEBD+FP+3%breu



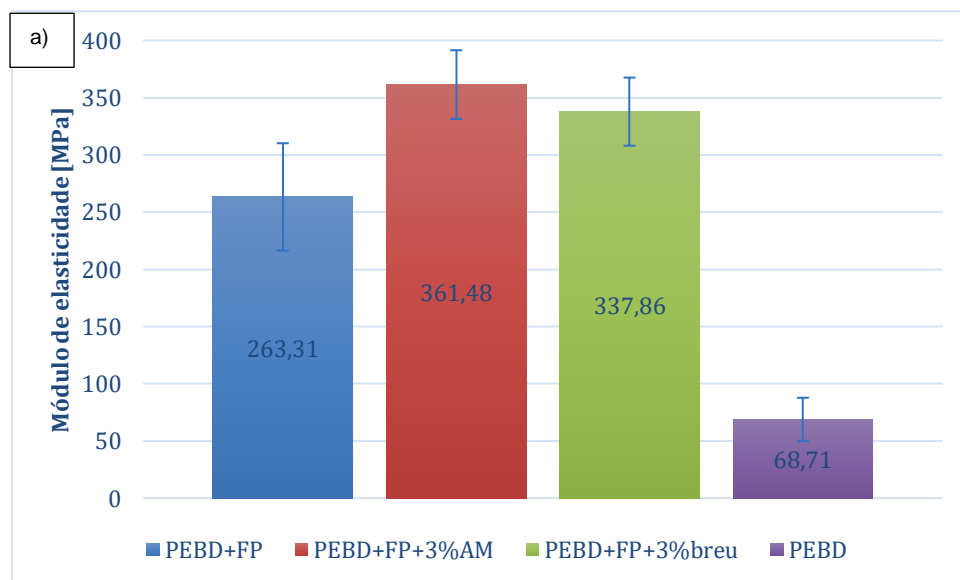
5.4. PROPRIEDADES DE TRAÇÃO

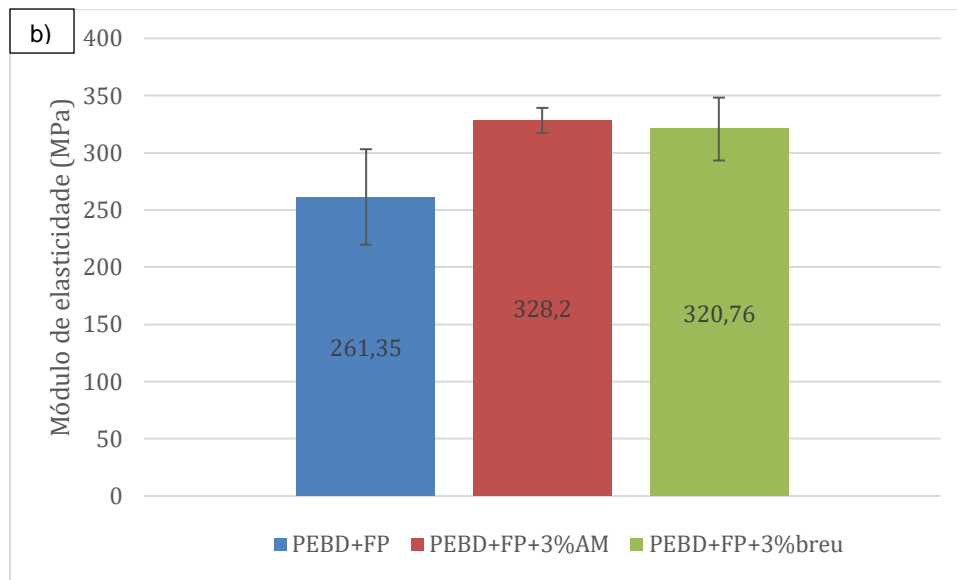
Foi realizado ensaio de tração para avaliar o comportamento mecânico da matriz e dos compósitos. Foram testadas as amostras processadas por 5 minutos e 10 minutos. Em relação ao módulo de elasticidade (figura 29), foi observado que os compósitos apresentaram um aumento em relação ao PEBD (que é um material

flexível), indicando que o reforço da fibra de *pinus* tornou o material mais rígido. Foi observado que as amostras com agente de acoplamento apresentaram os maiores valores. As amostras compatibilizadas com PELBD-g-AM apresentaram 361,48 MPa e 328,2 MPa de módulo, na sequência foram as amostras compatibilizadas com breu, com 337,87 MPa e 320,76 MPa. Com esses resultados pode-se afirmar que tanto o PELBD-g-AM quanto o breu contribuíram para aumentar o módulo de elasticidade, pois os valores encontrados para os compósitos sem agente de acoplamento foram abaixo em relação aos compatibilizados: 263,31 MPa e 261,35 MPa.

Segundo Catto, 2012 o aumento do módulo nos compósitos com agentes de acoplamento mostra uma melhor transferência de tensão da matriz para o reforço na interface entre fibra e matriz, decorrente de um ancoramento mecânico e interações químicas causado pelos grupos anidridos e as hidroxilas da celulose. Isso está relacionado com o fato de que as partículas da fibra dispersas fiquem mais aderidas à matriz.

Figura 29: Módulo de elasticidade da matriz e dos compósitos processados na câmara de mistura com tempo de residência de a) 10 minutos; b) 5 minutos





Sobre a resistência à tração na carga máxima, foi observado um aumento dessa propriedade nos compósitos em relação à matriz de PEBD, que ocorreu em razão da presença do reforço da fibra de *pinus* nos compósitos. Além disso, os compósitos compatibilizados com PELBD-g-AM apresentaram 17,32 MPa e 16,29 MPa, portanto são bons resultados em relação ao tipo de aplicação dos compósitos termoplásticos. As amostras sem agente de acoplamento vieram em seguida com 13,62 MPa e 12,55 MPa, depois as compatibilizadas com breu com 12,02 MPa e 9,07 MPa.

O PEBD apresentou 11,0 MPa, o que é esperado pois esse é um material flexível e conseqüentemente será necessário menos força para rompê-lo. Dessa forma, houve maior deformação da matriz na carga máxima: 50,54%. Os compósitos deformaram menos em comparação com a matriz devido à presença da fibra, principalmente os compatibilizados com PELBD-g-AM: 9,78% e 10,1% de deformação. Os compósitos compatibilizados com breu também apresentaram baixos valores de deformação: 10,15% e 8,91%. Os compósitos sem agente de acoplamento apresentaram valores um pouco acima de deformação: 12,31% e 11,08%, provavelmente devido à falta de interação entre fibra e matriz. Nas figuras 30 e 31 estão os gráficos obtidos de resistência à tração na carga máxima e deformação na carga máxima:

Figura 30: Resistência à tração da matriz e dos compósitos na carga máxima processados na câmara de mistura com tempo de residência de a) 10 minutos; b) 5 minutos

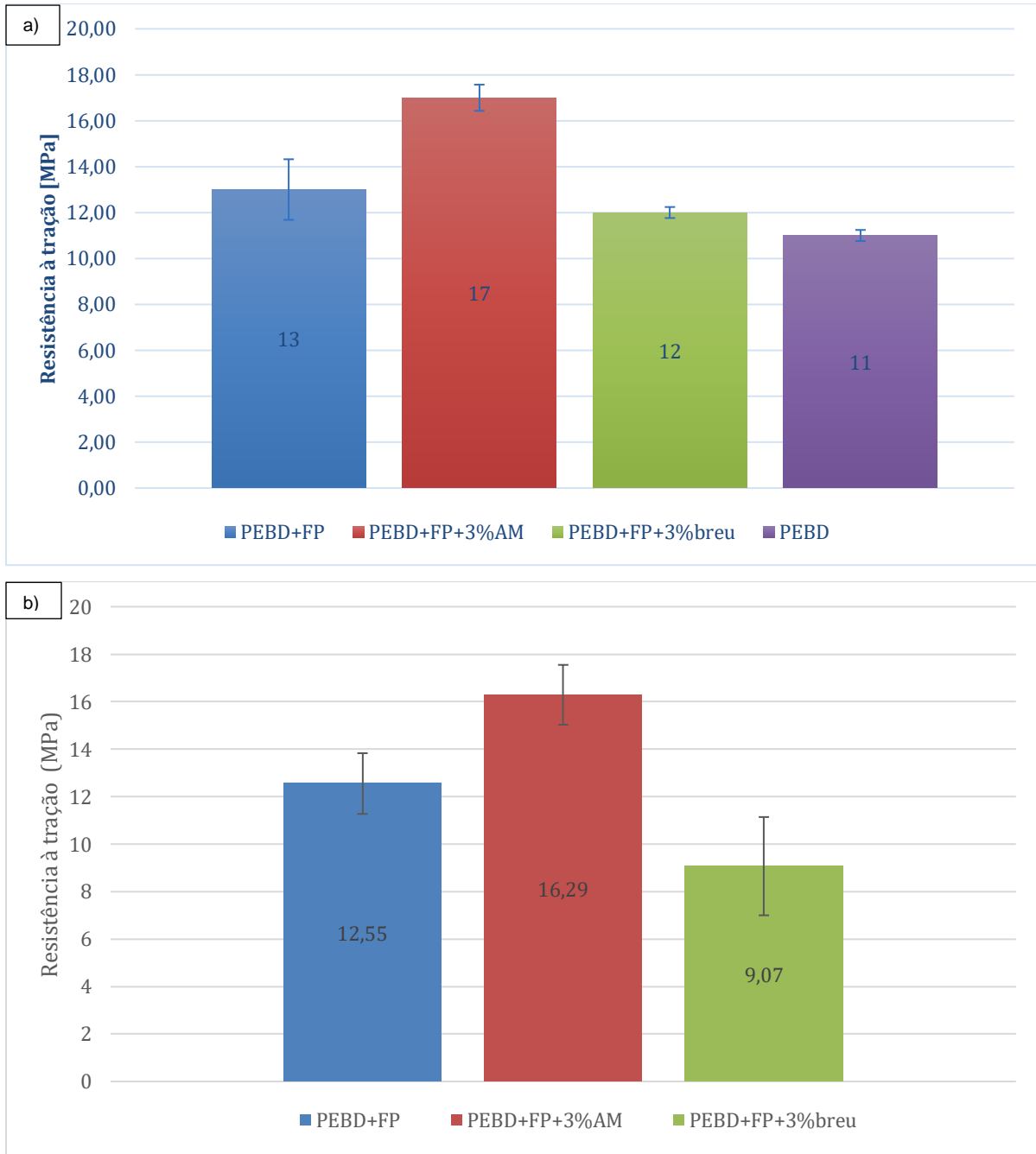
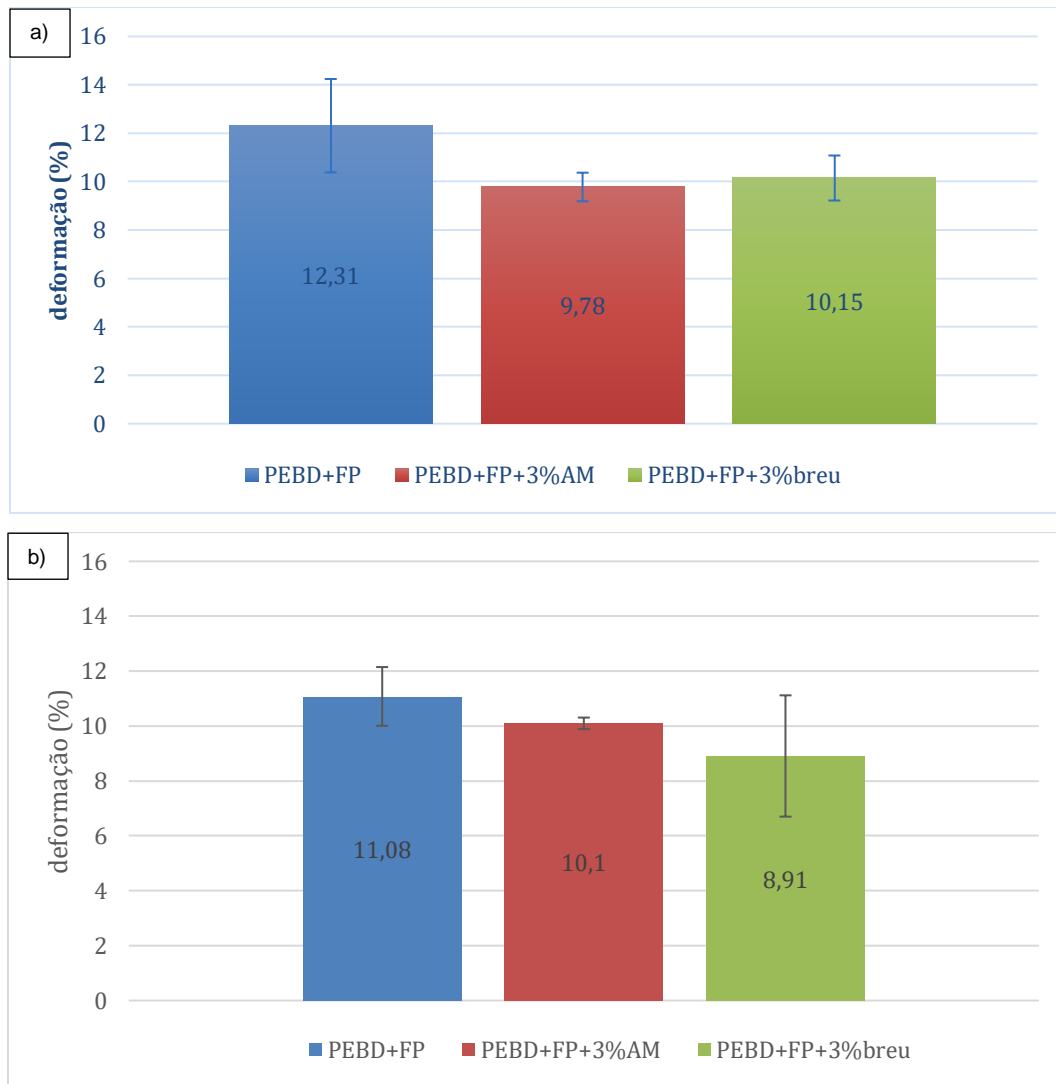


Figura 31: Deformação da matriz e dos compósitos na carga máxima: processados na câmara de mistura com tempo de residência de a) 10 minutos; b) 5 minutos



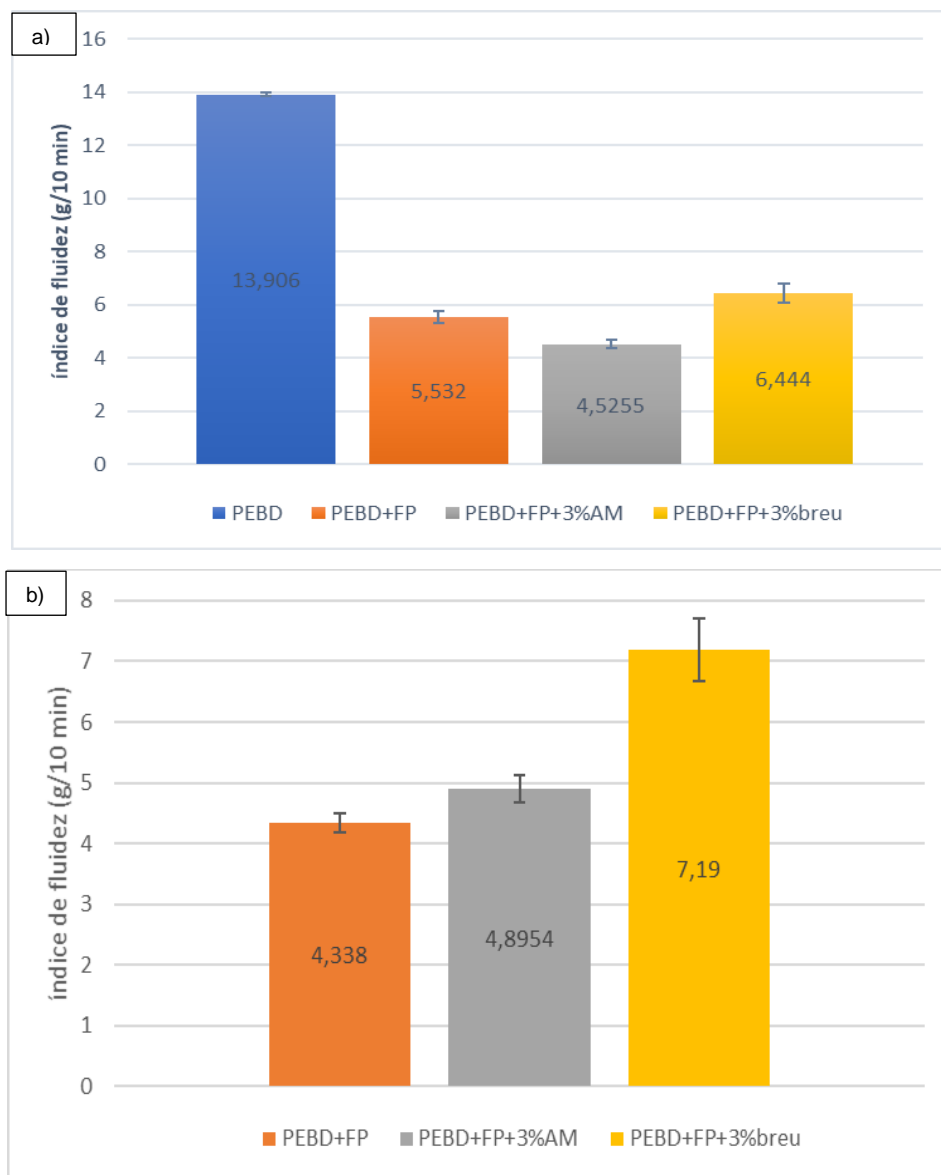
5.5. ÍNDICE DE FLUIDEZ

Na figura 32 estão os resultados para o índice de fluidez (IF) da matriz e dos compósitos com e sem agentes de acoplamento. Foi verificado que o PEBD possui IF maior que os compósitos (13,906 g/10 min). Em relação aos compósitos o IF diminuiu em razão da presença da fibra de *pinus*, que aumenta a viscosidade do material, esse resultado está relacionado com o impedimento ao escoamento que exerce a fibra na matriz (CATTO, 2015).

No caso dos compósitos sem agente de acoplamento os valores obtidos foram (5,532 g/10 min e 4,338 g/10 min). Para as amostras com agente de acoplamento foi

obtido 4,52 g/10 min e 4,89 g/10min, tendo uma mudança maior em relação à amostra sem compatibilização somente a amostra processada por 10 minutos PEBD+FP+3%AM, com uma redução de aproximadamente 22,24%. Outra observação foi o aumento do IF no compósito compatibilizado com breu (6,44 g/10 min e 7,19 g/10 min), indicando que o breu pode ser utilizado como agente de fluxo.

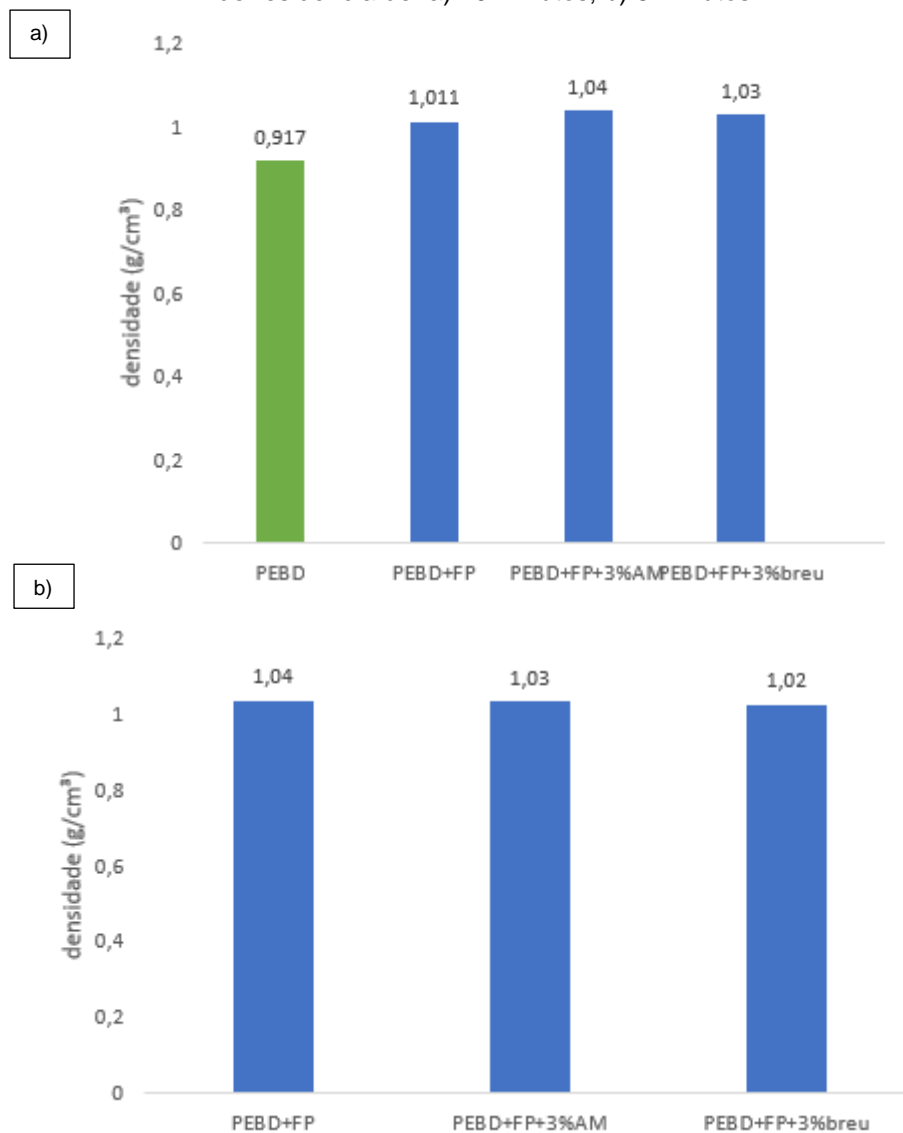
Figura 32: Índices de fluidez da matriz e dos compósitos: processados na câmara de mistura com tempo de residência de a) 10 minutos; b) 5 minutos



5.6. DENSIDADE

Após a determinação da densidade da matriz e dos compósitos foi possível observar que a densidade dos compósitos aumentou em comparação com a matriz polimérica. O valor encontrado para a matriz de PEBD foi de $0,917 \text{ g/cm}^3$. Em relação aos compósitos foi encontrado valores próximos de $1,0 \text{ g/cm}^3$, tanto para os processados por 10 minutos, quanto para os de 5 minutos. Isso mostra que a adição da fibra provocou aumento da densidade, conforme mostram os resultados na figura 33.

Figura 33: Densidade da matriz e dos compósitos processados na câmara de mistura com tempos de residência de: a) 10 minutos; b) 5 minutos



5.7. ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Para avaliar mudanças na coloração da matriz e dos compósitos processados por 10 minutos e 5 minutos foi realizada análise colorimétrica. Todas as amostras de 5 minutos ficaram mais claras como mostram os valores do parâmetro L^* , sugerindo que a fibra possa ter sofrido uma leve degradação em razão do tempo de exposição na câmara de mistura (10 minutos).

O aumento no parâmetro b^* significa que as amostras de 5 minutos ficaram com uma coloração amarela mais clara. Analisando ΔE^* , pode-se dizer que as amostras PEBD+FP foram as que mais mudaram a coloração, pois apresentaram o maior valor, e as amostras de PEBD+FP+3%AM foram as com menor diferença. Na tabela 5 estão os valores encontrados para os parâmetros L^* , a^* , b^* e ΔE^* .

Tabela 5: Análise colorimétrica da matriz e dos compósitos

Amostras	L^*	a^*	b^*	ΔE^*
PEBD	51,21	-1,43	18,46	-
PEBD+FP (10 min)	37,83	3,5	9,95	4,72
PEBD+FP (5 min)	41,89	3,57	11,92	
PEBD+FP+3%AM (10 min)	38,48	3,05	10,02	1,58
PEBD+FP+3%AM (5 min)	39,62	3,22	11,23	
PEBD+FP+3%breu (10 min)	41,06	3,45	12,59	2,31
PEBD+FP+3%breu (5 min)	42,89	2,97	13,80	

5.8. ÂNGULO DE CONTATO

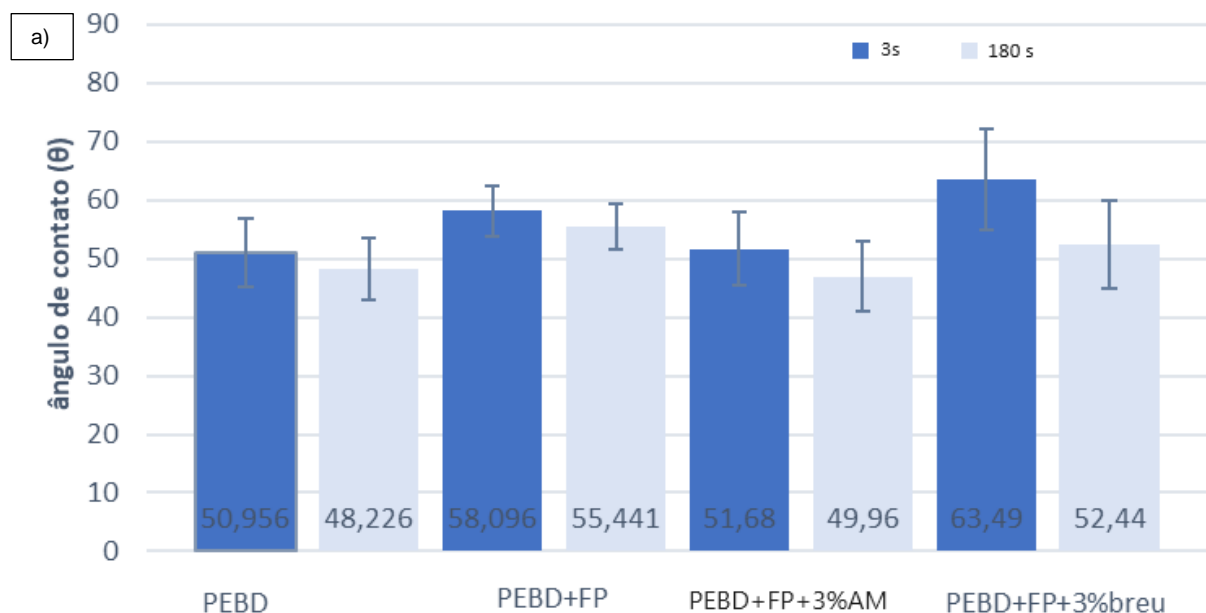
Após a realização do ângulo de contato foi possível verificar que para as amostras que foram processadas por 10 minutos houve um leve aumento do ângulo de contato dos compósitos em relação à matriz termoplástica, com um valor de $48,22^\circ$. Para a amostra sem agente de acoplamento foi encontrado $55,44^\circ$, já a compatibilizada com PELBD-g-AM houve um pequeno aumento para $49,96^\circ$ e para a compatibilizada com breu foi $52,44^\circ$. Pode-se dizer que as amostras são estáveis, pois

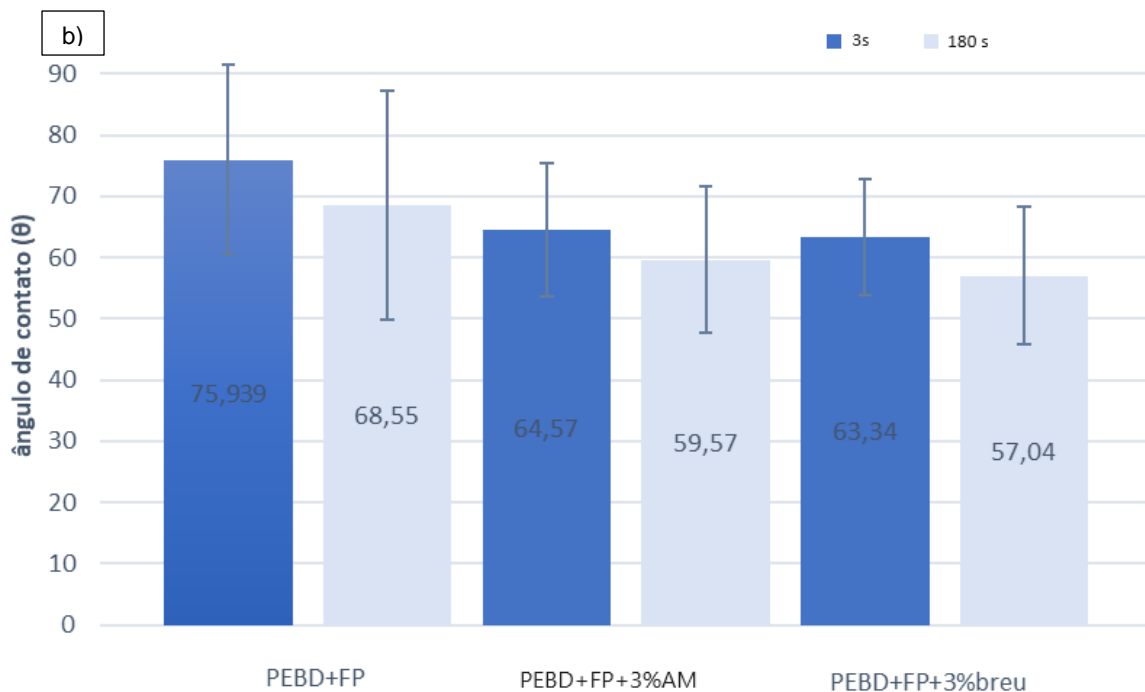
não sofreram grandes mudanças no ângulo ao longo dos 180 segundos que a gota de água ficou presente na superfície.

Houve um aumento no ângulo de contato nas amostras processadas por 5 minutos. Isso ocorreu porque a superfície dos compósitos ficou mais hidrofóbica com menos tempo de processamento. Nas amostras com 10 minutos de processamento o menor ângulo de contato ocorreu em razão da formação dos grupos carbonilas que se formam na degradação, dessa maneira a superfície fica mais hidrofílica.

Esses resultados mostram que houve um aumento da hidrofobicidade das amostras com o reforço. Segundo Artiaga, 2014 a presença das fibras poderia causar dois efeitos. O primeiro seria o aumento da hidrofiliidade em razão da presença de hidroxilas na estrutura das fibras e o segundo seria o aumento da hidrofobicidade em razão do aumento da densidade dos compósitos em relação à matriz termoplástica. Dessa forma, o segundo caso estaria acontecendo. Na figura 34 estão os valores encontrados para o ângulo de contato.

Figura 34: Ângulo de contato da matriz e dos compósitos: 10 minutos de processamento a), 5 minutos de processamento b)





5.9. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Para avaliar a estabilidade térmica das amostras com e sem a presença de agentes de acoplamento foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) e termogravimetria derivada (DTG). A curva correspondente à matriz de PEBD mostrou maior estabilidade térmica entre todas as amostras, com apenas um estágio de decomposição na temperatura de 471,35 °C. Em relação aos compósitos, foram observados quatro estágios. No primeiro estágio, mostra a perda de umidade e de substâncias de baixa massa molar presentes nas fibras vegetais (129,0 °C). No segundo e terceiro estágio ocorreu a degradação da hemicelulose e da celulose entre as temperaturas de 313 °C e 365 °C. No quarto estágio ocorre a degradação da lignina a aproximadamente 500 °C.

Além disso, pode-se verificar que os compósitos compatibilizados com PELBD-g-AM apresentaram estabilidade térmica superior ao compósito sem agente de acoplamento, pois a perda de massa está mais deslocada para a direita, e também, os compósitos na presença de breu apresentaram estabilidade térmica inferior às demais amostras, pois a perda de massa está mais à esquerda, sugerindo que o breu acelera a degradação do material. Na figura 35 está a TGA dos compósitos e da matriz e na figura 36 estão as curvas de DTG.

Figura 35: TGA dos compósitos e da matriz a); ampliação dos primeiros estágios de decomposição b)

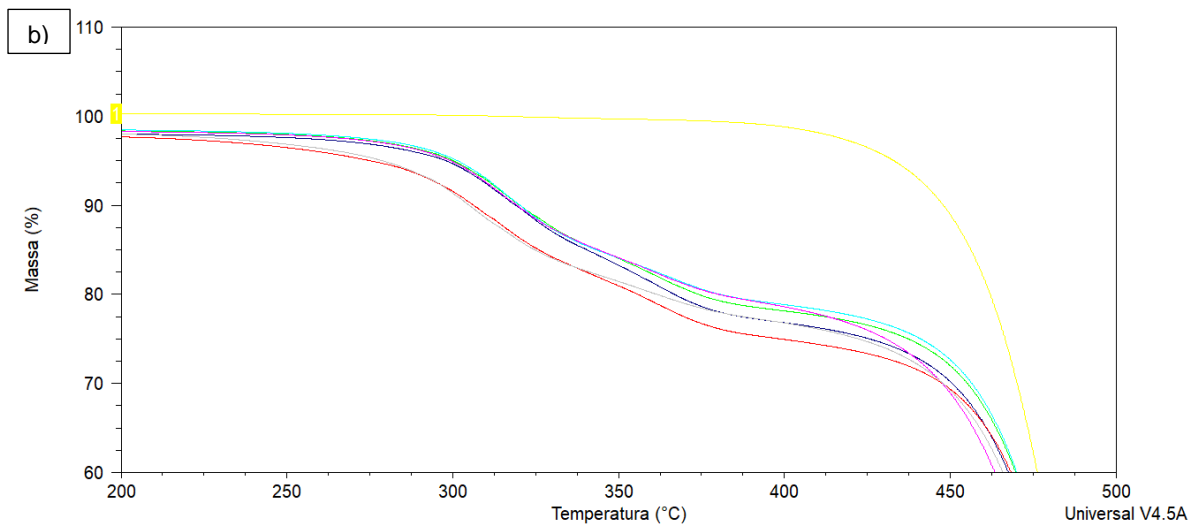
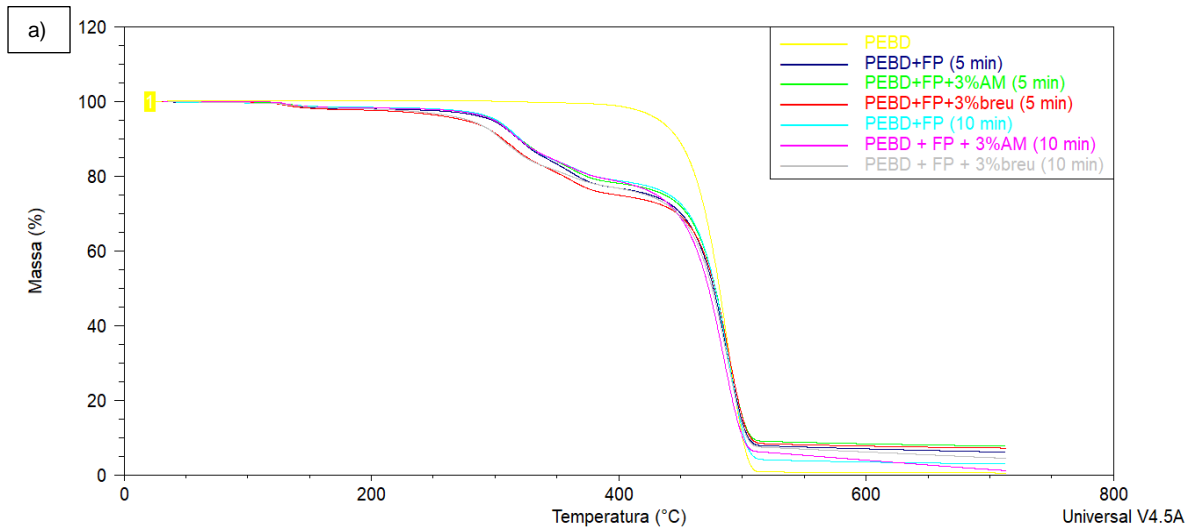
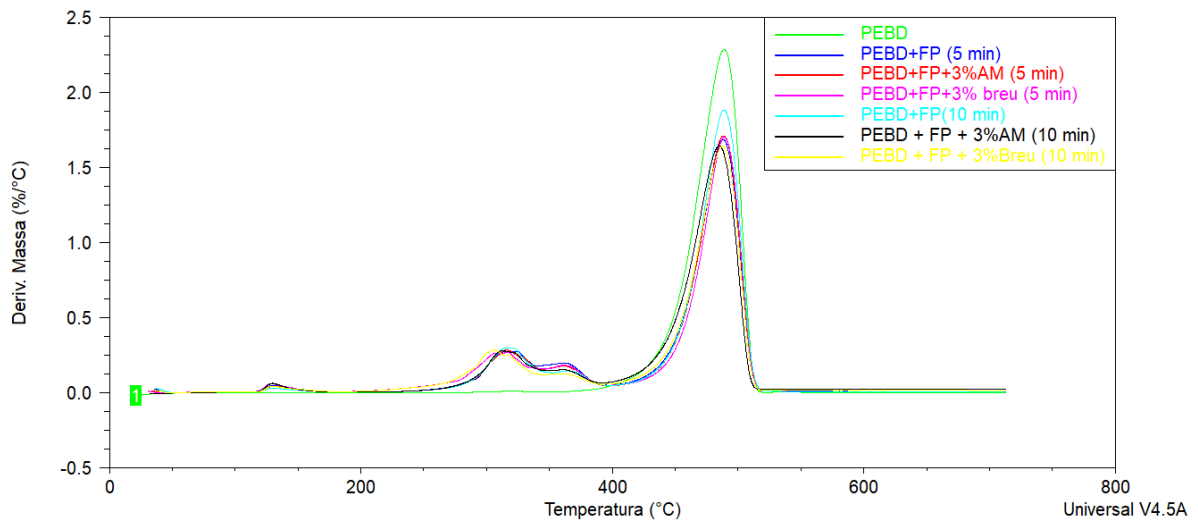


Figura 36: DTG dos compósitos e da matriz



O gráfico de DTG mostra os picos referentes aos constituintes da fibra de *pinus*, entre 120 °C e 400 °C e também um pico bastante intenso correspondente ao PEBD em 471,35 °C. Pode-se verificar que os picos correspondentes à degradação do PEBD nos compósitos estão deslocados para a direita, o que mostra uma maior estabilidade do polímero quando reforçado com a fibra do que quando sem reforço, e isso se confirma quando observado os valores da quarta temperatura de pico (4ªTp), obtidos no DTG. Na tabela 6 são apresentados os dados referentes ao ensaio de termogravimetria (TGA), que mostram um comparativo em relação a estabilidade térmica das amostras avaliadas, as temperaturas correspondentes aos eventos de perda de massa.

Tabela 6: TGA e DTG da matriz e dos compósitos

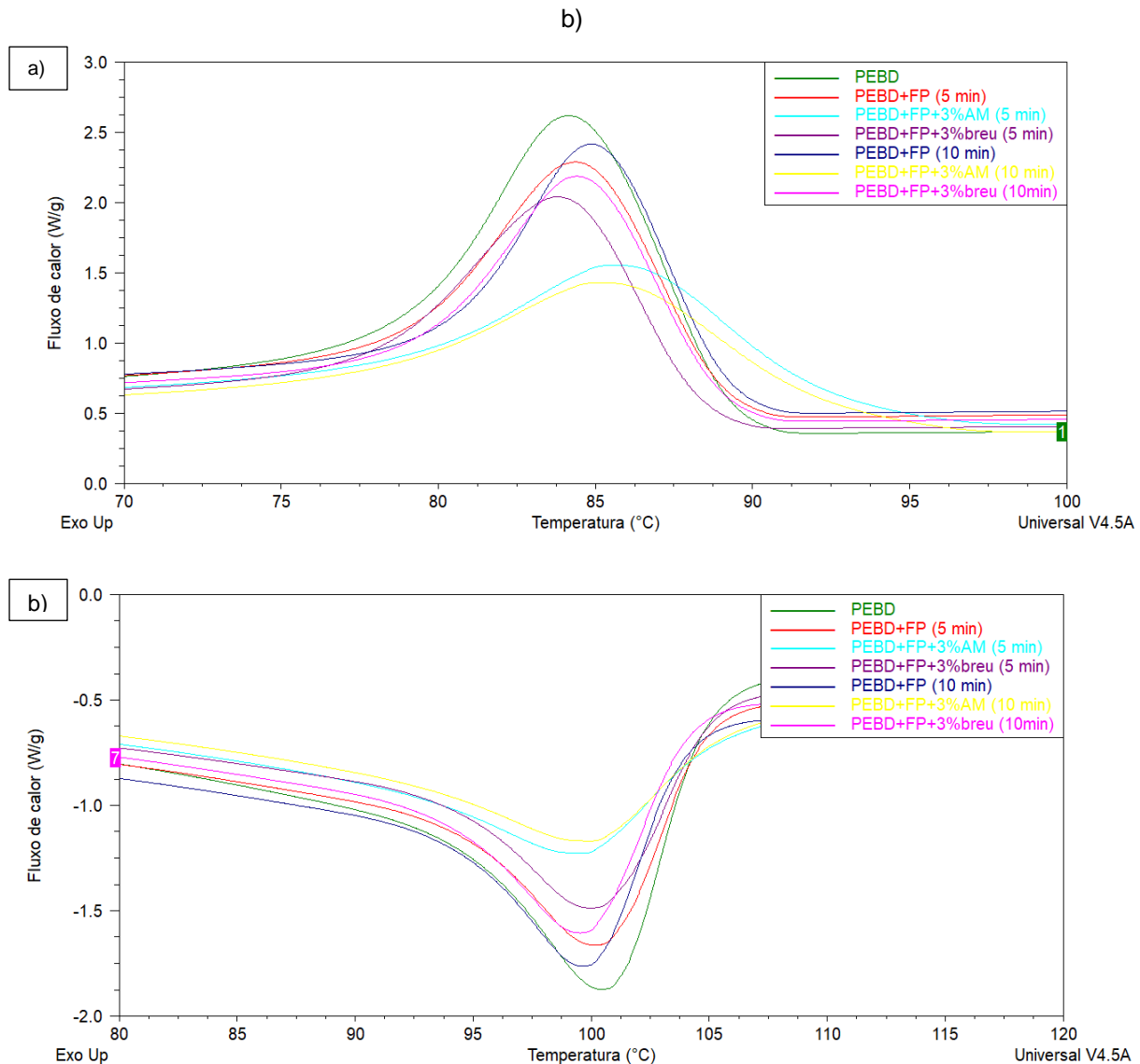
Amostra	TGA						DTG			
	T (°C) 5%	Teor de cinzas (%)	m1 (%)	m2 (%)	m3 (%)	m 4 (%)	1ª Tp (°C)	2ª Tp (°C)	3ª Tp (°C)	4ª Tp (°C)
PEBD	432,99	0,52	-	-	-	99,42	-	-	-	471,35
PEBD+FP (10 min)	301,47	4,04	1,41	11,23	8,5	74,82	129,77	313,25	369,1	488,47
PEBD+FP+3%AM (10min)	299,36	4,58	1,74	8,4	11,35	73,93	129,89	312,12	342,40	485,40
PEBD+FP+3%breu (10min)	278,75	6,62	1,73	14,78	6,65	70,22	129,88	302,57	364,27	486,50
PEBD+FP (5min)	297,95	6,54	1,84	7,64	14,33	69,65	130,08	313,47	365,26	488,5
PEBD+FP+3%AM (5min)	300,17	8,34	1,47	10,08	10,53	69,58	131,36	314,09	363,51	488,43
PEBD+FP+3%breu (5min)	275,05	17,33	1,83	2,26	8,91	69,67	128,57	305,26	365,55	488,27

Analisando a tabela, pode-se observar que os compósitos compatibilizados com PELBD-g-AM e os compósitos sem agente de acoplamento apresentaram as maiores estabilidades térmicas, pois com 5% de massa perdida obtiveram temperaturas bem acima dos compósitos com breu.

5.10. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A variação da entalpia e da temperatura de fusão das amostras foi analisada através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), assim como a influência do reforço da fibra e da presença de agentes de acoplamento nessas propriedades. Na figura 38 são mostrados o comportamento de fusão e cristalização das amostras.

Figura 37: Curva de cristalização das amostras e do compósito a); curvas de temperatura de fusão



Analisando as curvas pode-se observar que a entalpia de cristalização e de fusão dos compósitos diminuem em relação ao PEBD. Além disso, houve um aumento da entalpia de fusão dos compósitos com agente de acoplamento quando comparados com o compósito sem compatibilização, isso sugere que houve um aumento da interação do reforço com a matriz na presença de um compatibilizante,

pois é necessária mais energia para que as moléculas se separem e se fundam. Além disso, os picos de cristalização dos compósitos são mais largos e tem menor intensidade do que a matriz, isso mostra que o reforço das fibras influencia na cristalinidade, uma vez que a mobilidade das cadeias poliméricas é afetada. (KIEFFER, SANTANA, 2023). Os dois compósitos compatibilizados com PELBD-g-AM foram os que apresentaram menores intensidades nos picos de cristalização, portanto, são os que possuem menor mobilidade na cadeia. Na tabela 7 estão os dados encontrados na análise de DSC:

Tabela 7: Dados obtidos após a análise de DSC das amostras avaliadas

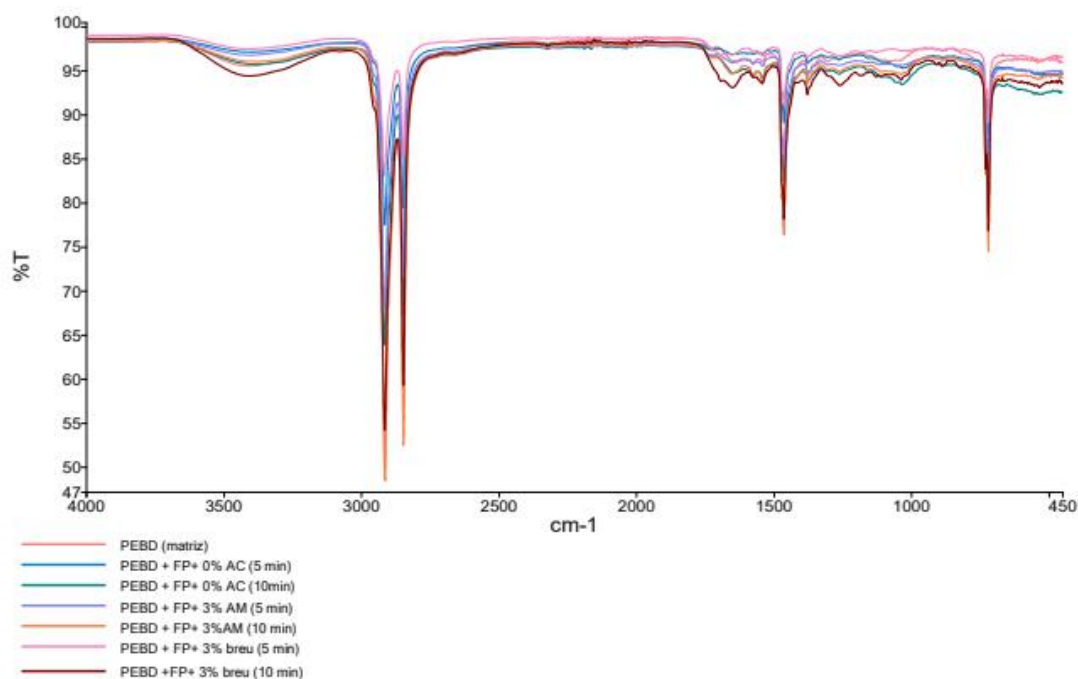
Amostra	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	Tc (°C)	Xc (%)
PEBD	100,44	161,0	120,8	84,15	55,52
PEBD+FP (10 min)	99,66	82,57	89,38	84,87	40,67
PEBD+FP+3%AM (10 min)	99,90	92,66	80,63	85,21	47,69
PEBD+FP+3%breu (10 min)	99,54	90,32	76,49	84,41	46,48
PEBD+FP (5 min)	100,19	90,54	74,54	84,39	44,60
PEBD+FP+3%AM (5 min)	99,47	91,97	85,04	85,65	47,33
PEBD+FP+3%breu (5 min)	100,02	89,9	89,0	83,84	46,3

Analisando a tabela, a presença de compatibilizantes aumentou o grau de cristalinidade em relação às amostras sem agente de acoplamento e também aumentou a entalpia de fusão. Além disso, os valores de temperatura de fusão e grau de cristalinidade do PEBD estão dentro do encontrado na literatura (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003). As amostras compatibilizadas apresentaram maior entalpia de fusão em razão da maior interação entre a fibra e o reforço, nesse caso a amostra PEBD+FP+3%AM (10 min) foi o melhor resultado, mas as amostras compatibilizadas com breu ficaram próximas às amostras compatibilizadas com PELBD-g-AM.

5.11. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

Outra análise de caracterização realizada foi FTIR-ATR, com o objetivo de verificar a presença dos grupos funcionais nas amostras. Na figura 38 estão as curvas de FTIR realizadas nos compósitos e na matriz de PEBD.

Figura 38: Curvas de FTIR na matriz e nos compósitos



Os espectros FTIR de todas as amostras apresentaram as bandas características do PEBD: uma banda em 2916 cm⁻¹ e 2848 cm⁻¹, relacionados às vibrações assimétricas e simétricas de (-CH₂ e -CH₃). Em 1463,55 cm⁻¹, 729,44cm⁻¹ e 719,27 cm⁻¹ são bandas referentes aos CH₂ ligados em sequência. Além disso, também foi detectado as bandas de 3414 cm⁻¹, 1033 cm⁻¹ e 1649 cm⁻¹ que são referentes ao grupo OH⁻, possivelmente em razão da presença da fibra de *pinus* no compósito, uma vez que as fibras naturais possuem celulose, hemicelulose e lignina, que são estruturas com uma grande presença de grupos hidroxila. Observa-se presença de picos na faixa de 1750 cm⁻¹ referentes à carbonila formada na degradação do material, sendo mais intensos com maior tempo de mistura, resultado esperado (HOI; MARTINCIGH, 2013).

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos compósitos termoplásticos de PEBD reforçado com fibra de *pinus* e para melhorar a adesão interfacial fibra-matriz foram avaliados o uso de agente de acoplamento de fonte natural (breu) e comparou-se com o comercial (PELBD-g-AM). Estes compósitos foram caracterizados por diferentes ensaios físicos, químicos, mecânicos, reológicos e térmicos.

A partir dos resultados obtidos é possível afirmar que os compósitos compatibilizados com PELBD-g-AM possuem boas propriedades térmicas e mecânicas devido a ótima interação do agente de acoplamento com a fibra e a matriz, esses resultados são bons para o tipo de aplicação desse material (bancos, decks e pergolados). Já os compósitos compatibilizados com breu tiveram aumento no módulo de elasticidade, ficando acima do PEBD+FP, e também tiveram um índice de fluidez bem acima das demais amostras, o que sugere que esse material pode ser utilizado como agente de fluxo em polímeros, além disso, na resistência ao impacto, pode-se verificar que foi obtido um valor ligeiramente superior ao do compósito PEBD+FP. Nos demais testes o breu não obteve bons resultados, como na resistência à tração na carga máxima, que foi o menor valor e também na análise de TGA, sendo as amostras que tiveram menores temperaturas de degradação.

Em relação ao tempo de processamento, houve uma mudança de coloração após o processamento em 5 minutos, sendo obtidos compósitos mais claros, possivelmente as fibras sofreram uma pequena degradação quando processadas por 10 minutos, mas não foi observado mudanças significativas nos resultados, assim, pode ser adotado o tempo de 5 minutos para a obtenção dos compósitos.

Portanto, pode-se afirmar que tanto o resíduo pós-industrial de PEBD, quanto a fibra de *pinus* proveniente do gênero *pinus* podem ser utilizados para o desenvolvimento de compósitos, e também, a incorporação do breu nesses compósitos mostrou bons resultados, mas é necessário a realização de mais pesquisas para melhorar o desempenho desse agente de acoplamento.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar outros agentes de acoplamento de origem natural;
- Avaliar degradação microbológica;
- Testar outros polímeros como PP e PEAD que possuem melhores propriedades mecânicas;
- Realizar algum tratamento químico com a fibra vegetal e avaliar a adesão com a matriz;
- Estudar maneiras de reciclar compósitos de matriz termoplástica reforçados com fibra vegetal;
- Testar fibras vegetais com melhores propriedades mecânicas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste management*, v. 29, n. 10, p. 2625-2643, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM. D3878—Standard Terminology for Composite Materials. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2007.

ARTIAGA, K. C. M. *Desenvolvimento e aplicação do compósito plástico-madeira (Poliuretano/resíduo de MDF) na indústria de bases de calçados* (Dissertação de mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. (2014).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. Projeto de estruturas de Madeira. NBR 7190, Rio de Janeiro, 1997.

BIANCHI, M. L. Polpação de palha de milho, utilizando-se diferentes processos organosolv. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 1995. Tese de Doutorado.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

CANEVAROLO JR, S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CATTO, A.L. *Estudo da Compatibilização da Matriz Poliolefinica em Compósitos Termoplásticos a Partir de Resíduos Pós-Uso*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2012.

CATTO, A. L. *Resistência ao intemperismo natural e ataque fúngico de compósitos polímero-madeira*. Tese (Doutorado). UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2015.

CORREA, C. A.; FONSECA, C. N. P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE JR., E.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 3, p. 154-165, 2003

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; MARIA, L.C.S. *Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 13, no1, p. 1-13, 2003.

DA SILVA JÚNIOR, A. H.; DE OLIVEIRA, C. R. S.; LOPES, T. J. *Uma breve abordagem sobre a resina de pinus: da extração à aplicação*. In: V Congresso Internacional das Ciências Agrárias, Recife, 2020.

DE ANDRADE, T. C. G.R; BACHA, A.L; DE CAMARGO, M.B; DE CARVALHO, L.B. *Influence of phosphorus fertilization on the response of pinus genotypes to glyphosate subdoses*. *New Forests*, v. 53, n. 1, p. 143-160, 2022.

GARDNER, D.J.; MURDOCK, D. *Extrusion of Wood Plastic Composites*. *Adv. Eng. Wood Compos. Cent.*, no. Astm 1999, pp. 1–6, 2002.

GOMES, J. J. Influência de variáveis de processo nas propriedades mecânicas dos compósitos PEAD/pinus e PEAD/algarobeira. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2008.

EL-HAGGAR, S.M.; KAMEL, M.A. Wood plastic composites. *Advances in composite materials: analysis of natural and man-made materials*. London: In Tech, p. 325-344, 2011.

FEITOR, M. C.; Estudo da Molhabilidade de tecidos 100% Poliéstere tratados em plasma N₂/O₂ em função do seu envelhecimento natural”. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. UFRN, dissertação (mestrado), 2006.

FENGEL, D., WEGENER, O. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.

FISCHER CIENTIFICO. Abietic acid. Disponível em: <<https://encr.pw/O2VDI>>. Acessado em: 23/12/2023.

HOI, Lynne Wong Sak; MARTINCIGH, Bice S. Sugar cane plant fibres: Separation and characterisation. *Industrial crops and products*, v. 47, p. 1-12, 2013.

KLOCK, U. Qualidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* HE Moore. 2000. 275 f. 2000. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) -Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

KIEFFER, V. Z; SANTANA, R.M.C. Influência de aditivos de fonte natural nas propriedades térmicas de materiais compósitos de PEAD pós-consumo reforçado com fibras de curauá. In: *Anais do Congresso Brasileiro Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia*. Anais. Diamantina (MG) Online, 2023

KIM, B.J. Overview of wood plastic composites: focusing on use of bio-based plastics and co-extrusion technique. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, v. 42, n. 5, p. 499-509, 2014.

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M. Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, n. 6, p. 579-588, 2011

LIMA, R. Crescimento, biomassa e carbono de *Pinus taeda* L. em função do espaço vital. 119p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná. 2014.

LU, Y.; YANG, B.; GREGG, D.; SADDLER, J. N.; MANSFIELD, S. D. Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues. *Applied biochemistry and biotechnology*, v. 98, p. 641-654, 2002

MACEDO, R.N. Prospecção fitoquímica da casca de *Myracrodruon urundeuva* Fr. All. 2017. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rj, 2017.

MUÑOZ, P.A.R. Graftização de anidrido maleico com polipropileno, por processamento reativo, na presença de nanopartículas. Dissertação de mestrado. Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” (FEI), 2010.

MUÑOZ, P. A. R. Graftização de anidrido maleico em polipropileno, por extrusão reativa, na presença de nanopartículas: estudo da reação e monitoramento in-line. 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

NAIDU, D. S; HLANGOTHI, S. P; JOHN, M. J. Bio-based products from xylan: A review. Carbohydrate polymers, v. 179, p. 28-41, 2018.

NETO, F. L; PARDINI, L. C. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. Editora Blucher, 2016.

ODIAN, G. Principles of Polymerization. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004

OLIVEIRA, J.T.S. Caracterização da madeira de eucalipto para construção civil. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

PACHECO, K. Influência da incorporação da cera de carnaúba nas propriedades do compósito de polipropileno reforçado com casca de arroz. Dissertação (Mestrado). UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2019.

PAULA, P.G., Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. Dissertação de M. Sc, UENF, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

QUÍMICA. Breu: conceito, aplicação, fornecedores e muito mais. Disponível em: <<https://www.quimica.com.br/breu/>>. Acessado em 23/12/2023

RODOLFO JR, A. Estudo da processabilidade e das propriedades de PVC reforçado com resíduos de Pinus. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia de Construção Civil. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

RODRIGUES, F. M. S. Desenvolvimento de Ligandos e Processos para Reações de Hidrogenação: Otimização da Reação Hidrogenação da Colofónia. Dissertação de Mestrado. 2015.

RZAYEV, Z. M. O. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: High performance engineering materials. International Review of Chemical Engineering, v. 3, n. 2, p. 153-215, 2011.

SALVADOR, V. T. Estudo de reações de hidratação de pinenos utilizando resinas de troca iônica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2019.

SANADI, A.R.; CAULFIELD, D.F; JACOBSON, R.E. Renewable agricultural fibers as reinforcing fillers in plastics: mechanical properties of kenaf fiber-polypropylene composites. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 34, n. 5, p. 1889-1896, 1995.

SANTIAGO, A. R., ANDRADE, A. M. de, “Carbonização de resíduos do processamento mecânico da madeira de eucalipto”, *Ciência Florestal*, v. 15, n.1, pp.1-7, 2005

SANTOS, F. A.; de QUEIROZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da Palha de Cana-de-Açúcar para Produção de Etanol. *Química Nova*. v. 35, p. 1004-1010, 2012.

SEN, S.K; RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 1, p. 462-473, 2015.

SJÖSTRÖM, E; ALÉN, R (Ed.). *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*. Springer Science & Business Media, 1998.

STRINGARI, L. (2016). Extração e caracterização da fibra do pecíolo do Butiá anão (*Butia lallemantii*). Dissertação de mestrado (Engenharia). Universidade Federal do Pampa. 95p.

TORRAGA, M. G. F.; FONTOURA, T. B.; LIMA, R. M.; DA SILVA, L. A.; DA SILVA O, T. Fault detection in high-pressure pumps in Low-Density Polyethylene Autoclave Reactors. In: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, 2023. p. 1817-1822.

TORRES, F. G.; CUBILLAS, M. L. Study of the interfacial properties of natural fibre reinforced polyethylene. *Polymer testing*, v. 24, n. 6, p. 694-698, 2005.

WIECHETECK, M. Aproveitamento de resíduos e subprodutos florestais, alternativas tecnológicas e propostas de políticas ao uso de resíduos florestais para fins energéticos. Curitiba: Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Mudanças Climáticas e Qualidade Ambiental, 2009.