

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ CENTRO DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

LUIZ FLÁVIO LUCIANO DE MELO

MADEIRA PLÁSTICA DE CARNAÚBA (*Copernícia Prunifera*), PRODUZIDA COM RESINAS DE POLIPROPILENO E POLIETILENO – PROCESSO, PRODUTO E CARACTERÍSTICAS.

FORTALEZA-CE 2021

LUIZ FLÁVIO LUCIANO DE MELO

MADEIRA PLÁSTICA DE CARNAÚBA (*Copernícia Prunifera*), PRODUZIDA COM RESINAS DE POLIPROPILENO E POLIETILENO – PROCESSO, PRODUTO E CARACTERÍSTICAS.

> Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de Concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Enio Pontes de Deus

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal do Ceará Biblioteca Universitária Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M485m Melo, Luiz Flávio Luciano de Melo.

Madeira plástica de carnatiba (Copernícia Prunifera), produzida com resinas de polipropileno e polietileno - processo, produto e características. / Luiz Flávio Luciano de Melo Melo. – 2021. 97 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2021. Orientação: Prof. Dr. Enio Pontes de Deus.

1. Compósitos. 2. palha de carnaúba. 3. madeira plástica. 4. WPC. I. Título.

CDD 620.11

LUIZ FLÁVIO LUCIANO DE MELO

MADEIRA PLÁSTICA DE CARNAÚBA (*Copernícia Prunifera*), PRODUZIDA COM RESINAS DE POLIPROPILENO E POLIETILENO – PROCESSO, PRODUTO E CARACTERÍSTICAS.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área de concentração: Processos de transformação e degradação dos materiais.

Aprovado em: 23 / 06 / 2021

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Enio Pontes de Deus (Orientador) Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alcides Lopes Leão Universidade de São Paulo (UNESP)

Prof. Dr. Sandro Campos Amico Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Dedico este trabalho à Família. À minha, à sua. Família de todos os jeitos, de todas as formas. É o que tem de mais importante na vida. Dedico este trabalho à minha família que acabou de nascer, à minha Clarice botinho, com C de corajosa. És todas as cores da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus amigos e familiares por todo o apoio que me deram nesta jornada de muito estudo e trabalho. Os desafios foram se impondo, e quando a coragem faltou, as mãos daqueles que amo e confio estavam lá quando mais precisei.

Agradeço especialmente aos meus pais, exemplo de casal e de luta incansável dedicada aos filhos. A vocês, meu muito obrigado.

Meu coração se enche de amor e de graça ao agradecer também a minha linda esposa, mãe da minha linda Clarice e da minha amarela Meggie. Obrigado pelo amor, parceria, pela paciência e compreensão.

Mas sem amigos eu não teria saído do canto. São estes os irmãos e irmãs que a gente escolhe e, modéstia à parte, eu escolhi muito bem.

Obrigado pelo olhar sempre focado e cuidadoso minha amiga Kelvya Moreira, pelo zelo sem igual que você tanto me deu, muito obrigado! Obrigado também minha amiga Ticiane Vieira por oferecer o apoio de seu lar e o cuidado de sua família ao nosso grupo, obrigado ainda por sua dose de caos e destempero, que dá tanta saudade. A vocês, de coração, muito obrigado!

Obrigado meu amigo Italo, cabra bom que sempre me ajudou e sempre receberá a minha ajuda. Você é um exemplo de dedicação e crescimento que eu espero que a vida não atrapalhe. Na dúvida frente a uma questão ética difícil, aja como o sábio deve agir. Assim, estará sempre mais próximo de acertar nas suas escolhas, mesmo que lhe cause dor. Mas fique certo de que a dor sempre passa.

Agradeço também ao meu amigo Eduardo Vasconcelos que dedicou o seu tempo para me ajudar, mesmo passando por um momento bem difícil. Obrigado meu amigo! Às vezes é necessário remontar a vida para poder seguir.

Ao meu amigo Wilson Rocha da Empresa Westwood-Ecoletas, que acompanhou e possibilitou toda a execução deste trabalho. Obrigado por me receber e confiar no meu trabalho, e desde já, muito obrigado por agregar lições valiosas em minha vida. Muito obrigado!

Ao meu orientador Enio Pontes de Deus, pelo acompanhamento, orientação e amizade, ao Laboratório de Mecânica da Fratura e Fadiga - LAMEFF pelo acolhimento e parceria, e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará.

Aqui, também agradeço aos que partiram desta vida de forma efêmera, em virtude desta pandemia que levou muitos de nossos familiares, amigos e parceiros. Aos que ficaram com a saudade, presto as minhas mais sinceras condolências e ofereço a minha solidariedade neste momento tão amargo de nossa história.

"Deus na frente, paz na guia, virgem Maria seja sua companhia, de ida e de volta, vá com Deus e volte com Deus."

> (Minha Mãe, Dona Maria do Socorro Luciano de Melo)

RESUMO

A elaboração de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais tem ganhado bastante espaço na atualidade, em virtude da aplicação de biomassa se mostrar satisfatória na elaboração de compósitos poliméricos, com perspectivas mais ambientalmente favoráveis quando se compara com os materiais de reforço utilizados no presente. Os materiais de reforço mecânicos mais utilizados são baseados em fibra de vidro, com diversas disposições, sendo aplicados nas formas micronizada, curta, longa, biaxial, triaxial, dentre outros. A aplicação de biomassa lignocelulósica, como agente de reforço e como carga de enchimento se apresenta como uma boa possibilidade para a um melhor aproveitamento de biomassas no estado do Ceará, e o uso da biomassa da palha de carnaúba (Copernícia Prunifera) para produção de madeira plástica, é a pauta deste trabalho. Quando o teor de material lignocelulósico supera 30%, o compósito formado pode ser qualificado como madeira plástica, recebendo a sigla WPC (Wood Plastic Composite). Neste trabalho, um compósito polimérico de resina de polipropileno (PP-WPC) e um compósito polimérico de resina de polietileno (PE-WPC) aditivados respectivamente com 50 e 70% de palha de carnaúba, foram produzidos e caracterizados e os aspectos operacionais referentes a sua produção, caracterização mecânica e viabilidade técnica foram qualificados. As fibras foram caracterizadas quanto ao teores de extrativos, celulose, hemicelulose, lignina umidade e teor de cinzas, e os compósitos produzidos foram caracterizados por intermédio de ensaios de tração, impacto, índice de fluidez, teor de cargas, teor de cinzas, densidade, avaliação de colorimétrica, intemperismo artificial acelerado. Os ensaios mecânicos realizados nos compósitos de madeira plástica de carnaúba revelaram para o PP-WPC e PE-WPC a tensão na força máxima de 14,24 \pm 0,16 MPa e 19,38 \pm 2,02 MPa, com deformações de 4% e 11,33 \pm 1,21%, com resistências ao impacto Izod de 52,43±1,82 J/m e 121,35±9,50 J/m respectivamente, em consonância com o observado na literatura. O ensaio de intemperismo artificial acelerado, revelou uma variação do módulo do vetor cor de $\Delta E^* = 0.39$ e 13.58 respectivamente, mostrando que a alteração no PP-WPC não ficou perceptível ao olho nu. Os resultados mostraram também que a madeira plástica de carnaúba não possui qualquer tipo de barreira contra ataques promovidos por fungos, sendo necessário o uso de agentes químicos para evitar a sua proliferação.

Palavras-chaves: Compósitos, Palha de Carnaúba, Madeira Plástica, WPC.

ABSTRACT

The elaboration of polymeric composites reinforced with natural fibers has gained a lot of space nowadays, because the application of biomass proves to be satisfactory in the elaboration of polymeric composites, with more environmentally favorable perspectives when compared to the reinforcement materials used in the present. The most used mechanical reinforcement materials are based on fiberglass, with several provisions, being applied in micronized, short, long, biaxial, triaxial forms, among others. The application of lignocellulosic biomass, as a reinforcement agent and as a filling charge, is a good possibility for a better use of biomass in the state of Ceará, and the use of carnauba straw biomass (Copernícia Prunifera) for wood production plastic, is the goal of this work. When the lignocellulosic material content exceeds 30%, the composite formed can be qualified as plastic wood, receiving the acronym WPC (Wood Plastic Composite). In this work, a polymer composite of polypropylene resin (PP-WPC) and a polymer composite of polyethylene resin (PE-WPC) respectively with 50 and 70% carnauba straw, were produced and characterized and the operational aspects related to its production, mechanical characterization and technical feasibility were qualified. The fibers were characterized for extractive, cellulose, hemicelluloses, lignin, moisture and ash contents, and the composites produced were characterized by tensile, impact, melt flow index, filler content, ash content, density, colorimetric evaluation, weathering tests accelerated artificial. The mechanical tests performed on the carnauba plastic wood composites revealed for the PP-WPC and PE-WPC the tension at the maximum strength of 14.24 ± 0.16 MPa and 19.38 ± 2.02 MPa, with deformations of 4% and $11.33\% \pm 1.21\%$, with Izod impact strengths of $52.43 \pm$ 1.82 J/m and 121.35 \pm 9.50 J/m respectively, in line with what is observed in the literature. The accelerated artificial weathering test revealed a color vector modulus variation of $\Delta E^* = 0.39$ and 13.58, respectively, showing that the change in PP-WPC was not noticeable to the naked eye. The results also showed that plastic carnauba wood does not have any kind of barrier against attacks promoted by fungi, requiring the use of chemical agents to prevent its proliferation.

Keywords: Composites, Carnauba Straw, Plastic Wood, WPC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Carnaubais e distribuição da espécie no Ceará17
Figura 2: Madeiras Plásticas19
Figura 3: Classificação e divisões das fibras utilizadas como reforço
Figura 4: Celobiose, unidade repetitiva da celulose26
Figura 5: Interações entre cadeias de celulose adjacentes27
Figura 6: Esquema que demonstra a localização de componentes da fibra, como a celulose, as
microfibrilas, as fibrilas e por fim a parede celular vegetal
Figura 7: Precursores da lignina. a) Álcool sinapílico (S), b) Álcool coniferílico (G), c) Álcoo
p-coumarílico (H)
Figura 8: Moagem industrial da madeira para produção de WPC
Figura 9: Misturador industrial tipo aglutinador
Figura 10: Cabeçotes de extrusão para extrusoras de granulação para madeira plástica. A
Matriz de corte na cabeça; b) Sistema de granulação com boca aberta
Figura 11: Tipos de pellets de madeira plástica, a) Matriz de granulação tipo corte na cabeça
(grãos); Sistema tipo boca aberta, associado ao sistema de transporte por ciclone (escamas).39
Figura 12:Defeitos decorrentes de falhas de processo. A) Processamento correto; b) Trabalho
em pressão elevada; c) Processamento em amperagem baixa41
Figura 13: Palha de carnaúba seca e batida para a remoção da cera de carnaúba42
Figura 14: Secagem prévia das palhas de carnaúba43
Figura 15: a) Pré-moagem da palha de carnaúba em máquina forrageirab) Refino da palha de
carnaúba em moinho de facas tipo Willye equipado com peneira de malha 10 Mesh44
Figura 16: Palha de carnaúba moída na granulometria de 80 Mesh44
Figura 17: Determinação do teor de extrativos45
Figura 18: Pellets de madeira plástica de palha de carnaúba. PE-WPC (Esquerda) e PP-WPC
(Direita)
Figura 19: Extrusão de pellets de madeira plástica48
Figura 20: Plastômetro de extrusão CEAST – POLIMATE
Figura 21: Máquina de ensaio universal Emic DL200052
Figura 22: Entalhador manual
Figura 23: Intemperismo artificial acelerado sobre a madeira plástica
Figura 24: Espectroradiômetro Equilam

Figura 25: Espectrofotômetro de bancada
Figura 26: Microscópio eletrônico de varredura59
Figura 27:Forma do corpo de prova da ASTM D638-1060
Figura 28: Forma do corpo de prova para ensaio Izod conforme norma ASTM D256-1060
Figura 29: Corpos de prova injetados62
Figura 30: a) Conexão em "T" elaborada por processo de injeção da madeira plástica de
carnaúba, com o material PP-WPC. b) Perfil de madeira plástica de carnaúba, extrusado com o
material PE-WPC
Figura 31: a) Ataque biológico fúngico nos compósitos de madeira plástica PP-
WPC.Magnificação de 13.000x. b) Magnificação de 4.000x. c) magnificação de 1.000x. Vista
interna da fenda. d) Magnificação de 500x
Figura 32: a) Ataque biológico fúngico nos compósitos de madeira plástica PE-WPC,
magnificação de 28.000x. b) Magnificação de 4.000x. c) Magnificação de 1.000x82
Figura 33: Fibra a palha de carnaúba apresentando formações foliares em sua superfície após o
ensaio de para ambas as amostras de madeira plástica. a) PEWPC, região de fratura. b) PPWPC
região de fratura

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens do uso de fibras naturais em compósitos25
Tabela 2: Relação de açúcares que constituem as hemiceluloses. 28
Tabela 3: Temperaturas de processo para diferentes materiais. 33
Tabela 4: Correlação entre os deltas de variação das coordenadas L*,a* e b* do sistema Cielab
com as alterações de cores
Tabela 5: Programação utilizada para injeção de PP-WPC61
Tabela 6: Caracterização do pó da palha de carnaúba63
Tabela 7: Resultados do ensaio de tração sobre os compósitos PP-WPC e PE-WPC68
Tabela 8: Resultado dos ensaios de Impacto Izod69
Tabela 9: Resultados do ensaio de flexão no compósito PE-WPC.
Tabela 10: Resultados do ensaio de flexão no compósito PP-WPC.70
Tabela 11: Perda de massa dos corpos de prova após intemperismo artificial acelerado, PP-
WPC
Tabela 12: Perda de massa dos corpos de prova após intemperismo artificial acelerado, PE-
WPC
Tabela 13: Resultados do ensaio de tração no material PE-WPC pós Intemperismo74
Tabela 14: Interferências esperadas em materiais compósitos pós intemperismo artificial75
Tabela 15: Resultados dos ensaios de impacto Izod em PP-WPC e PE-WPC após 200h de
intemperismo artificial acelerado
Tabela 16: Resultados dos ensaios de flexão em PP-WPC após 200h de intemperismo artificial
acelerado76
Tabela 17: Resultados dos ensaios de flexão em PE-WPC após 200h de intemperismo artificial
acelerado77
Tabela 18: Resultados dos de alteração de cor para os compósitos PP-WPC e PE-WPC após
200h de intemperismo artificial acelerado78
Tabela 19: Avaliação dos deltas de variação das projeções L*, a*e b*

1.	Π	INTRODUÇÃO16				
2.	С)BJET	IVOS DO TRABALHO	20		
	2	.1 C	DBJETIVO GERAL	20		
	2	.2 C	DBJETIVOS ESPECÍFICOS	20		
3.	R	REVISA	ÃO BIBLIOGRÁFICA	21		
	3.1	MA	ATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	21		
	3.2	CA	RGAS	22		
	3	.2.1	Cargas particuladas ou inertes	22		
	3	.2.2	Cargas Reforçantes	23		
	3.3	FIBRA	A NATURAL	24		
	3.4	FIB	BRAS VEGETAIS	26		
	3.4.1 3.4.2 3.4.3		Celulose	26		
			Hemiceluloses	28		
			Lignina	29		
	3	.4.4	Extrativos	30		
	3	.4.5	Inorgânicos	30		
	3.5	PO	LIOLEFINAS	31		
	3.6	MA	ADEIRAS PLÁSTICAS	31		
	3.7	PRO	OCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE MADEIRA PLÁSTICA	32		
	3	.7.1	Moagem da madeira plástica	34		
	3	.7.2	Mistura	35		
	3.7.3		Extrusão de madeira plástica – Peletização	37		
	3	.7.4	Sistema de produção de perfis de madeira plástica	39		
	3	.7.4.1	Amperagem e pressão	40		
4.	N	/IATEI	RIAIS E MÉTODOS	42		
	4.1.	CARA	ACTERIZAÇÃO DA PALHA DE CARNAÚBA	42		

Sumário

4.1.1. S	Secagem e micronização da palha	42
4.1.2. E	Determinação de umidade, cinzas e extrativos	45
4.1.3. E	Determinação de lignina insolúvel (Klason).	46
4.1.4. D	Determinação de Holocelulose	46
4.1.5. E	Determinação de alfa-celulose	47
4.1.6. E	Determinação de Hemicelulose	47
4.1.7	Absorção de água	47
4.2. PROI	DUÇÃO DOS PELLETS DE MADEIRA PLÁSTICA DE CARNAÚBA	47
4.3. CAR	ACTERIZAÇÃO DA MADEIRA PLÁSTICA DE PALHA DE CARNAÚI	BA –
PELLETS	5	49
4.3.1 Ín	ndice de fluidez e densidade	49
4.3.2 T	eor de umidade	50
4.3.3 C	inzas	51
4.4. CAR	ACTERIZAÇÃO DA MADEIRA PLÁSTICA DE PALHA DE CARNAÚI	BA –
COMPÓS	SITOS	51
4.4.1	Ensaio de tração	51
4.4.2	Ensaio de impacto Izod	53
4.4.3. E	Ensaio de Flexão em 3 pontos	54
4.4.4	Ensaio de umidade e absorção de água nos compósitos de madeira plástica.	55
4.4.5	Ensaio de Intemperismo Artificial Acelerado	55
4.4.6	Avaliação de cor	57
4.4.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
5. RESUL	LTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 CA	RACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	63
5.2 CA	RACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MADEIRA PLÁSTIC.	A –
PELLETS	5	64
5.2.1	Ensaio de índice de fluidez e densidade	64
5.2.1	Ensaio de densidade	65

5.2.5	5.2.5 Umidade dos compósitos de madeira plástica na forma de Pellets				
5.2.6	Teor de cinzas				
5.3 CA	ARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MADEIRA PLÁSTICA – CORPOS				
DE PRO	VA66				
5.3.1	Ensaio de tração66				
5.2.2	Impacto Izod68				
5.2.3	Ensaio de flexão69				
5.2.8	Alteração da massa dos compósitos de madeira plástica pós intemperismo71				
5.2.9	Ensaio de tração em amostras pós intemperismo72				
5.2.10	Impacto Izod pós Intemperismo75				
5.2.11	Ensaio de Flexão pós intemperismo76				
5.2.12	Avaliação da alteração de cor77				
5.3 MI	CROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA80				
6. CONC	LUSÕES				
7. PERSF	PECTIVAS				
REFERÊ	NCIAS				

1. INTRODUÇÃO

Compósitos são materiais elaborados a partir de uma composição de diferentes substâncias que quando juntas conferem parte de suas propriedades individuais ao material final (CALLISTER, 2016). Desta forma, compósitos poliméricos são produzidos de diversas formas para atender a diversas finalidades, desde aplicações que não requerem muita tecnologia (móveis, pranchas, tapumes...) até a aplicações de alta tecnologia (indústria aeroespacial, indústria automobilística ...) (CARVALHO, 2017; D'ALMEIDA, 2005; REZENDE, 2000).

Compósitos poliméricos são materiais normalmente formados por uma resina polimérica com cargas orgânicas, inorgânicas, naturais e sintéticas, onde estas cargas recebem parte das solicitações mecânicas que são impostas sobre o conjunto, promovendo diversas implicações no desempenho mecânico do compósito (REZENDE, 2011).

Nesta seara, o escopo deste trabalho traz a elaboração de um compósito polimérico com resina de Polipropileno-PP e Polietileno-PE e palha de carnaúba do gênero *Copernícia Prunifera*, no intuito de utilizar este compósito polimérico na produção de artigos de utilidade em geral.

A carnaúba é uma árvore endêmica no nordeste do Brasil, sendo distribuída principalmente nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Maranhão, Bahia e Piauí, e ajuda a movimentar um mercado gigante de produtos derivados da cera de carnaúba, aplicada em diversos segmentos industriais (ROCHA, 2015; ARRUDA, 2004; HOLANDA, 2011). A cera de carnaúba está presente nas indústrias: automobilística, produtos saneantes, eletroeletrônicos, alimentícia, dentre outros (Câmara Setorial da Carnaúba, 2009). A distribuição de carnaubais no Ceará pode ser verificada na Figura 1.

Figura 1: Carnaubais e distribuição da espécie no Ceará.



Mapa de Distribuição da Carnaúba no Nordeste



Fonte: A Carnaúba: Preservação e Sustentabilidade, 2019.

As virtudes da Carnaúba são bem conhecidas, sendo um produto demandado mundialmente, contudo, os resíduos de sua produção agravam problemas ambientais muito discutidos no campo da preservação do meio ambiente. Sabe-se que cada palha de carnaúba produz até 7,2 g de cera de carnaúba (Câmera Setorial da Carnaúba, 2009), e que o Ceará sozinho no ano de 2019 foi responsável pelo faturamento de 29 milhões de dólares, correspondente a um aumento de 56% em relação ao ano de 2018 (FIEC - Setorial em Comex Cera de Carnaúba; 2019). Infelizmente, os dados apresentados pela Federação das Indústrias do Estado do Ceará – FIEC, no documento "SETORIAL EM COMEX – Cera de Carnaúba 2019, não mostra uma conversão entre toneladas de cera vendida e faturamento, o que seria essencial para verificação da quantidade de resíduos de para gerados no processo produtivo de cera.

Esse montante de resíduos é utilizado na queima para geração de energia em caldeiras, na produção de adubos orgânicos, fertilizadoras, artesanato, e na produção de telhados rústicos para residências tipo casa de taipa (VIEIRA, 2014; COSTA, 2012), contudo, esse aproveitamento de resíduos não é o suficiente para se consumir todo esse resíduo, e sua maior parte acaba sendo dedicada para geração de energia (XIMENES NETO, 2019).

O problema óbvio da queima deste resíduo são as milhares de toneladas de CO₂, CO e outros gases do efeito estufa, lançadas na atmosfera em um curto período de tempo (YANG, H, 2006; COSTA, 2012). Desta forma, uma metodologia de aproveitamento tecnológico desta fibra da palha de carnaúba é dada nesta tese, auxiliando na fixação deste carbono em produtos passíveis de serem reciclados, evitando o destino nocivo da queima em fornos (LIMA, 2019).

A Madeira Plástica é uma solução bastante interessante para o aproveitamento tecnológico dos resíduos de palha de carnaúba, sendo passível de produzir compósitos termoplásticos de madeira plástica. Madeiras plásticas são normalmente elaboradas com matrizes poliméricas de polipropileno – PP, polietileno – PE e poli (cloreto de vinila) – PVC, que aceitam dosagens diferentes de carga lignocelulósica, sendo respectivamente 50, 70 e 30% (CARNIETTO, 2020).



Figura 2: Madeiras Plásticas.

Fonte: Disponível em https://www.carpintariarezende.com.br/madeira-plastica/

A tecnologia da madeira plástica pode e deve ser explorada para uma gestão sustentável dos resíduos lignocelulósicos do Ceará, tais como a fibra do coco, a fibra da casca do caroço de manga, casca de arroz dentre outros, além de outras biomassas do nordeste como o bagaço de cana de açúcar (CAO, 2008).

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir madeira plástica de carnaúba com resina de polipropileno e resina de polietileno, utilizando o rejeito da palha após a remoção da cera de carnaúba por processo de batimento do pó, detalhar aspectos de processo de produção verificados, e caracterizar os materiais obtidos nos quesitos: propriedade mecânica antes e pós intemperismo artificial acelerado, ataque biológico e alteração da coloração.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir pellets de madeira plástica de Carnaúba em matrizes de polipropileno (PP-WPC) e polietileno (PE-WPC).
- Verificar se a madeira plástica de carnaúba possui alguma defesa natural contra proliferação de microrganismos.
- Avaliar a alteração de cor antes e pós intemperismo.
- Verificar aspectos de extrusão e injeção de Madeira Plástica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos poliméricos estão sendo alvos de muitas pesquisas na última década, trazendo a melhoria de materiais de forma contínua (CARVALHO, 2017). Vários autores lançam conceitos similares que definem um material compósito, de forma que a compreensão deste termo ainda não está inteiramente fechada.

Callister, Jr e Rethwisch (CALLISTER, 2016.) definem compósito como material multifásico feito artificialmente em contraste com um material que ocorre ou que se forma naturalmente, onde as fases devem possuir propriedades químicas diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta. Segundo Sai et al. 2016, compósitos são feitos por dois materiais inerentemente diferentes que quando combinados produzem materiais com propriedades superiores aos de seus constituintes individuais (SAI, M. K. S. 2016).

Portanto, a definição de compósito adotada para este trabalho será caracterizada pela existência de duas fases predominantes, denominadas por fase contínua, ou matriz, e fase dispersa, sendo esta constituída pelas cargas que são incorporadas na fase contínua.

3.1.1 Fase contínua polimérica (matriz)

A fase contínua é definida como o meio utilizado para a dispersão das cargas (de enchimento ou reforçantes) em um material compósito, servindo também como distribuidor de esforços para as cargas (MACIEL JÚNIOR, 2017).

A fase contínua pode ser feita de material termoplástico ou termofixo, onde o termo termoplástico é dado ao material que possui a capacidade de ser fundido e por conseguinte reprocessado, já o termo termofixo é dado aos materiais incapazes de fundir (REZENDE, 2011). Ambos possuem diversas aplicações, com seus pontos fortes e fracos, não sendo possível de maneira simplória atribuir que um é melhor que o outro, sendo a aplicação que deverá ditar o material mais adequado. Existe, contudo, uma maior adaptação de resinas termofixas para uso em peças estruturais, e de termoplásticas para uso em artigos de utilidade (REZENDE, 2011). Dentro do campo dos compósitos termoplásticos a maior parte dos processos de produtivos de

peças são dados por injeção e extrusão, sendo também explorados nos processos de moldagem por compressão a quente e conformação à vácuo (REZENDE, 2011).

Polímeros termorrígidos são bem mais utilizados em materiais compósitos que polímeros termoplásticos, muito embora cada vez mais polímeros termoplásticos estejam ganhando espaço para as mesmas aplicações. Isso é decorrência de algumas características inerentes às matrizes termoplásticas, a exemplo da sua maior capacidade de resistir a impactos e danos físicos. A tenacidade à fratura de compósitos termoplásticos, pode atingir até 5 kJ/m² enquanto compósitos termorrígidos tenacificados, apenas 300 J/m² (PARDINI 2006).

3.2 CARGAS

As cargas consistem em uma gama de materiais orgânicos ou inorgânicos que são acrescidas aos polímeros para conferir diferentes desempenhos aos materiais finais. Desta forma, parte-se de um polímero matriz sem aditivação, que possui certas características desejáveis para uma determinada aplicação e certas características indesejáveis para uma determinada aplicação, logo, a aditivação com cargas deverá modificar o material no intuito de suprimir ou atenuar as características indesejáveis e manter, melhorar ou conferir características necessárias à aplicação que se quer realizar (BROGNOLI, 2013).

Cargas são adicionadas em compósitos em percentuais acima de 5% e são divididas em materiais particulados e materiais fibrosos. Ambos promovem alterações nas propriedades mecânicas de materiais poliméricos, tais como o módulo de elasticidade, módulo fletor, resistência à tração e à compressão, porém, cargas fibrosas são denominadas como cargas reforçantes, devido a alterar de forma pronunciada as propriedades mecânicas de materiais compósitos (MARINUCCI, 2011).

3.2.1 Cargas particuladas ou inertes

Cargas particuladas alteram as propriedades mecânicas da resina base formando compósitos poliméricos com alterações em seu módulo de elasticidade, módulo fletor, dentre outros (RABELLO, 2010). No entanto são muito mais utilizadas como carga de enchimento, no intuito de baratear os produtos, sendo seus valores de mercado insignificantes em comparação ao custo da resina.

No caso de cargas particuladas que assumem o formato de placas, pode-se ter ação de reforço na matriz termoplástica, sendo utilizadas como agentes de barreira à permeação de gases por exemplo (SILVA, 2013). Estas cargas, apesar de se assemelhar aos materiais inertes, possuem fortes contribuições bidimensionais no reforço de materiais, a exemplo da aplicação de bentonitas em filmes de embalagens poliméricas (SILVA, 2013).

A forma como se distribuem as partículas micronizadas, se na forma de pó fibroso ou na forma de pó com razão de aspecto 1, influem diretamente no desempenho mecânico dos compósitos poliméricos formados (KHONSARI,2015).

3.2.2 Cargas Reforçantes

Cargas reforçantes consistem em agentes que agem no material compósito recebendo parte dos esforços que são impressos na matriz. Cargas reforçantes em sua maioria são fibras inorgânicas ou orgânicas de elevada razão de aspecto (comprimento / diâmetro) tais como as fibras de vidro, carbono e Kevlar.

Atualmente o desempenho de compósitos sintéticos ainda supera o dos compósitos naturais, o que acaba sendo o principal motivo para a indústria fazer uso em elevada escala desta alternativa, possuindo simultaneamente disponibilidade, custos reduzidos e facilidade de processamento. Contudo, em face das pressões mundiais para a diminuição do uso de recursos não renováveis, a fibra vegetal surge como exemplo de caminho para factível para a substituição de materiais mais danosos ao meio ambiente (PARDINI 2006).

A fibra de vidro domina o mercado de cargas reforçantes para materiais compósitos, no entanto, muitos trabalhos com o uso de fibras naturais como carga de reforço vêm sendo produzidos e com resultados bastante satisfatórios como é o caso da comercialização de alguns tipos de madeira plástica.

Fibras de bambu, sisal, cânhamo, dentre muitas outras variedades de plantas possuem extensivos estudos na área de materiais compósitos tendo em vista os seus desempenhos mecânicos na sua forma unitária. Um caso particular que se torna um exemplo das contribuições mecânicas como agente de reforço que as fibras naturais podem oferecer, a fibra de bambu de 0,5mm de diâmetro, na sua forma unitária, suporta até 21kg de esforço de tração (BUSON e MELO 2018), o que demonstra que o uso de fibras naturais como agentes de reforço mecânico pode sim ser uma alternativa viável aos seus análogos sintéticos para muitas aplicações.

No caso de compósitos com o uso de fibras como componente de reforço mecânico, temos o enquadramento da seguinte forma:

- a. Multiaxial;
- b. Camada única;
- c. Multicamadas.

Compósitos de camada única se distribuem em compósitos de fibra contínua e fibras curtas. Compósitos de fibra contínua, podem possuir direção de reforço unidirecional, bidirecional, já os compósitos de fibras curtas, podem possuir distribuição aleatória ou orientada (PARDINI, 2006).

Compósitos do tipo multicamadas podem ser subdivididos em compósitos laminados, que possuem um único tipo de fibra em sua composição, mas podem apresentar orientações definidas e diferentes entre as laminas, e compósitos híbridos, onde diferentes tipos de fibras são usadas como reforço (PARDINI, 2006).

3.3 FIBRA NATURAL

Cada vez mais a fibra natural vem sendo estudadas no intuito de substituir fibras sintéticas, uma vez que estas são derivadas do petróleo (no caso de fibras de carbono e Kevlar) ou de processos que demandam muita energia, como ocorre na produção de fibra de vidro (BUSON e MELO 2018). Esta última ainda dá origem a outro problema que é o do acúmulo de fibra de vidro em lixões e aterros sanitários devido a este material, apesar de reciclável, não trazer viabilidade econômica para o seu reprocesso (RISSON,1988). A Tabela 1 mostra vantagens e desvantagens do uso de fibras naturais em compósitos.

As fibras naturais podem ser divididas em vegetais, animais e minerais, e um fator muito importante para a escolha dessas fibras é em relação ao seu ciclo de vida, que engloba basicamente o manejo, processamento, lavagem e secagem, limpeza, tratamento químico, distribuição, confecção dos artefatos e descarte final, e a capacidade de renovação e reprodução da espécie, sendo as fibras vegetais e minerais as mais estudadas e utilizadas como reforço de materiais compósito. A necessidade de avançar no uso de materiais renováveis também se dá devido aos materiais naturais, fibrosos e minerais não serem renováveis, sendo estes ainda usados em larga escala como é o caso da fibra mineral de wallastonita (MACIEL JÚNIOR, 2017).

	Baixo custo, comparada às sintéticas				
	Não fraturam quando processadas				
	Produzem resíduos de baixa toxicidade na incineração				
Vantagang	Boas propriedades mecânicas: Peso x Resistência				
vantagens	Baixo consumo de energia				
	Produtos recicláveis				
	Atendem às pressões ambientais para o uso de recursos naturais renováveis				
	Contribuem com a geração de empregos rurais				
	Produção depende do clima				
	Grande variação nas propriedades				
Desvantagens	Produção sazonal (coleta e armazenamento)				
	Higroscópicas				
	Biodegradáveis – baixa resistência a fungos e bactérias				

Tabela 1: Vantagens e desvantagens do uso de fibras naturais em compósitos.

Fonte: Adaptado de Carvalho, 2003.



Figura 3: Classificação e divisões das fibras utilizadas como reforço.

3.4 FIBRAS VEGETAIS

Materiais lignocelulósicos são compósitos naturais que ocorrem praticamente em todo reino vegetal. A base desta estrutura é a celulose, que age como componente estrutural e confere flexibilidade e resistência. Em seguida vem a hemicelulose, que age como componente subestrutural da planta interagindo com a celulose e lignina simultaneamente. Por fim temos a lignina que envolve os dois últimos, agregando-os e conferindo muitas propriedades como resistência mecânica, impermeabilidade, proteção contra agentes externos como fungos e bactéria (FENGEL, 2003).

3.4.1 Celulose

A celulose é constituída de unidades de moléculas de celobiose (Figura 4) que são formadas devido à ligação de duas moléculas de glicose. Estas unidades de celobiose se ligam formando uma gigantesca cadeia molecular (FENGEL, 2003). A celulose é descrita como um polímero de cadeia linear uniforme, onde cada molécula de glicose se une por intermédio da eliminação de uma molécula de água entre os grupos hidroxílicos dos carbonos 1 e 4 de moléculas adjacentes, dando origem ao monômero de celulose, que é a celobiose (FENGEL, 2003; LUCIAN, 2009).

A celulose possui uma estabilidade peculiar que lhe é conferida devido à existência de grupos funcionais hidroxílicos ao longo de suas cadeias. Tais grupos hidroxílicos formam interações de hidrogênio de natureza intramolecular na própria cadeia, e intermolecular com cadeias adjacentes, conferindo um arranjo estável e muito organizado (FENGEL, 2003, LUCIAN, 2009). A Figura 4 mostra a estrutura da celobiose, unidade repetitiva da celulose.





Fonte: Fengel, 2003.

Os grupos funcionais hidroxila são responsáveis pela formação de estruturas supramoleculares, mas também por seu comportamento físico e químico. A tendência que a celulose possui de interagir com moléculas adjacentes faz com que o arranjo de moléculas forme uma fibra resistente responsável por formar a parede celular da célula vegetal, como mostrado na Figura 5.





Fonte: LUCIAN 2009.

Este conjunto de cadeias justapostas forma uma espécie de fio, que é chamado de microfibrila. Estas microfibrilas, que são cadeias de celulose, interagem com microfibrilas adjacentes devido a característica da celulose que de se aglomerar em virtude das referidas interações de hidrogênio. A interação de muitas microfibrilas de celulose dá origem às fibrilas. Estas compõem a parede celular da célula vegetal, como expresso na Figura 6.

Figura 6: Esquema que demonstra a localização de componentes da fibra, como a celulose, as microfibrilas, as fibrilas e por fim a parede celular vegetal.



Fonte : LUCIAN, 2009. Adaptado.

3.4.2 Hemiceluloses

Entre as regiões cristalinas de celulose existem cadeias de açúcares que crescem desordenadamente com características amorfas, interagindo com a celulose e com a lignina simultaneamente. A existência destes grupos hidroxílicos e sua característica amorfa fazem com que as hemiceluloses ocorram com estreitas relações com a lignina (FENGEL, 2003, LUCIAN, 2009).

A hemicelulose é o segundo polímero mais abundante no planeta, e consiste de uma matriz altamente ramificada que compõem a parede celular vegetal, representando entre 20% e 35% da biomassa.

As hemiceluloses são divididas em pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e deoxihexoses com fórmulas gerais n($C_5H_8O_4$) e ($C_6H_{10}O_5$) onde n é grau de polimerização. A Tabela 2 mostra os açúcares constituintes da hemicelulose (FENGEL, 2003, LUCIAN, 2009).

Pentoses	Hexoses	Ácidos hexurônicos	Deoxi-hexoses
Xilose	Glicose	Ácido	Ramanose
		β –D-glucorônico	
Arabinose	Manose	Ácido metil glucorônico	Fucose
Arabinofuranose	Galactose	Ácido Galacturônico	-

Tabela 2: Relação de açúcares que constituem as hemiceluloses.

Fonte: Fengel 2003.

3.4.3 Lignina

A lignina é um polifenol aromático amorfo formada na estrutura da planta devido a uma polimerização desidrogenativa dos três monômeros de fenilpropano, o álcool pcoumarílico que é conhecido na literatura por unidade p-Hidroxifenil propano (H), álcool coniferílico conhecido como unidade Guaiacil (G) e álcool sinapílico que é conhecido como unidade Siringil (S) conforme mostra a Figura 7 (FENGEL, 2003, LUCIAN, 2009).

Esta polimerização é mediada por enzimas e entre as unidades que compõem a lignina pode haver ligações carbono-carbono, ligações éter, ligações com grupos hidroxilas e com grupos fenólicos. Estas ligações cruzadas tornam a lignina um polímero altamente reticulado.







A lignina é um biopolímero com estrutura molecular complexa e variável que depende de vários fatores como espécie vegetal, localização, idade da planta, estação do ano, insumos da terra e outros. Sua maior concentração no interior da planta pode ser encontrada na lamela média das células estando em menor concentração na parede secundária da célula vegetal. A lignina extraída da fibra vegetal apresenta uma coloração escura, com tonalidade que pode variar de marrom claro a marrom escuro.

3.4.4 Extrativos

Extrativos correspondem a um grande número de diferentes compostos que podem ser encontrados na matriz lignocelulósica. Os extrativos são encontrados em canais resinosos e, em pequena parte, na lamela média e nas paredes celulares (FENGEL, 2003, LUCIAN, 2009).

A maioria dos extrativos não são substâncias essenciais para a sobrevivência da planta e são classificados de maneira geral como resinas. Os componentes que fazem parte destas resinas podem ser terpenos, estilbenos, flavonóides, taninos, derivados da lignina, gorduras, ácidos carboxílicos de cadeia longa, graxas álcoois, esteroides e hidrocarbonetos de cadeia longa (FENGEL, 2003, LUCIAN, 2009). Os principais grupos químicos que fazem parte dos extrativos são:

- a) Terpenos grupo de substância derivadas do isopreno, que se manifesta nas formas de mono, sesqui, di, tri e tetra, politerpenos.
- b) Compostos aromáticos Grupos fenólicos derivadas de tanínicos, divididos em taninos hidrolisáveis e flobafenos condensados, estilbenos, lignanas, flavonóides e derivados.
- c) Álcoois Alcoois alifáticos, esteróis aromáticos, glicosides.
- d) Ácidos alifáticos Ácidos graxos saturados e insaturados, ácido acéticos ligado a polioses.

3.4.5 Inorgânicos

Corresponde à parte inorgânica da madeira ou outras espécies inorgânicas que de alguma forma entraram na estrutura da planta. A determinação desta carga inorgânica contida na matriz lignocelulósicas se dá por intermédio da calcinação da matéria orgânica (FENGEL, 2003, LUCIAN, 2009).

A calcinação de materiais lignoceluslósicos para a determinação do teor de inorgânicos é normalmente feita no intervalo de 600 a 850°C. As porcentagens de cinzas normalmente ficam entre 0,2 a 1%. Os principais componentes das cinzas de madeira são Ca, K e Mg, e ficam na forma de óxido pós calcinação.

3.5 POLIOLEFINAS

São polímeros produzidos a partir de monômeros de hidrocarbonetos alifáticos insaturados que possuam dupla ligação entre carbonos que seja reativa. São incluídos nessa classificação os polímeros: Polietileno de baixa densidade (PEBD, em inglês: LDPE), polietileno de alta densidade (PEAD, em inglês HDPE), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), EVA (copolímero etileno acetato de vinila), polipropileno (PP), poli-cloreto de vinila (PVC), poli-4-metil-penteno-1 (TPX), polibutileno e poli-isobutileno (CANEVAROLO, 2002). Os primeiros da lista, polietileno e o polipropileno, correspondem aos materiais mais utilizados no mundo inteiro, correspondendo a um consumo mundial, de 62,4 milhões de toneladas em 2020, e para o polipropileno, e cerca de 99,6 milhões de toneladas (MACEDO, 2020.

A pandemia da COVID-19 provocou um aumento considerável do consumo destes insumos, que estão sendo aplicados fortemente para a produção de seringas e equipamentos de proteção, o que provocou uma gigantesca disputa mercadológica internacional e elevação do preço destes insumos. Em 2018, o preço da resina de polietileno e polipropileno virgens, era respectivamente R\$6,70 e R\$5,80 por quilo, no decorrer do evento pandêmico, estes materiais chegaram respectivamente aos preços de R\$18,20 e R\$16,10.

As poliolefinas são materiais termoplásticos e flexíveis, podendo assumir forma de filmes, laminados transparentes, recipientes e muitos outros artigos de utilidade sendo fortemente aplicados em utensílios domésticos. Apresentam a sua superfície apolar, não é porosa, e possui uma baixa energia superfícial, necessitando de tratamentos prévios para a posterior adesão de pinturas (tratamento Corona). Sua nomenclatura significa "semelhante ao óleo".

3.6 MADEIRAS PLÁSTICAS

A Madeira Plástica (WPC) é conhecida há bastante tempo pela indústria, tendo sido explorada nos anos 70 pela indústria automobilística na produção chapas, painéis e revestimentos a exemplo da tecnologia *woodstock*, que usa resinas termofixas para elaboração dos compósitos poliméricos (CORREA, 2003). Nos anos noventa, trabalhos de incorporação de madeira em resinas termoplásticas ficaram mais evidentes, surgindo diversos artigos de utilidade economicamente viáveis. No Brasil, a tecnologia não é muito difundida, e pouquíssimas indústrias produzem produtos em madeira plástica. No Ceará, apenas duas empresas produzem materiais em madeira plástica, a Ecoletas Ambiental, que possui um vasto conhecimento na elaboração de diversas formulações em madeira plástica e a Ecomax, que produz madeira plástica com cascas de arroz, com perfil já caracterizado na literatura pelo trabalho de Tong, 2014.

Quando se compara o desempenho da madeira com compósitos de WPC, verificase que os produtos elaborados em WPC possuem uma maior resistência frente aos principais problemas que acometem a madeira, e pode-se elencar:

- Maior resistência à umidade;
- Maior resistência contra inchamento da estrutura;
- Maior resistência contra insetos;
- Maior resistência microbiológica;
- Maior resistência contra trincas e empenamentos;
- Maior durabilidade em ambientes salinos e clorados;
- Recicláveis;
- Colaboram para a fixação de carbono na forma sólida;
- Estabilidade dimensional.

Devido as características de desempenho mencionadas, o WPC vem sedo explorado economicamente principalmente pela construção civil, na produção de casas montáveis, ornamentos, bancos, *cladding*, decks, mourões, colunas e muitos outros (CARNIETTO, 2020).

3.7 PROCESSO INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO DE MADEIRA PLÁSTICA

Madeiras plásticas normalmente são produzidas industrialmente por processos de extrusão e injeção, sendo o volume produzido por extrusão muito maior que o de injeção, para este tipo de material (CARVALHO, 2003).

A matriz termoplástica que recebe o material lignocelulósico precisa ser resistente quimicamente contra os vários grupos químicos que ocorrem na madeira, não devendo ocorrer reações entre matriz e biomassa, além de necessariamente dever possuir temperatura de fusão inferior a 190°C, sendo a temperatura o fator mais importante que inviabiliza a produção de madeira plástica para a maior parte dos termoplásticos, mas, permite aplicação dos plásticos mais utilizados no mundo. A Tabela 3 mostra uma série de polímeros e suas faixas de temperatura de processo.

Material	Sigla	Temperatura de trabalho	Temperatura da cavidade	Contração (%)	Densidade sólida	Densidade fundida
		(°C)	(°C)		(g/cm ³)	(g/cm ³)
Polietileno de	PEBD	140 - 260	10 - 70	1,5-3,0	0,954	0,74
baixa densidade						
Polietileno de	PEAD	160 - 280	20 - 95	15 - 50	0.965	0.74
alta densidade	1 L/ ID		JU 200 20 75	1,5 – 5,0	0,905	0,74
Polipropileno	PP	160 280	160 - 280 20 - 80	1,0-2,5	0,91	0,73
Homopolímero	homo	100 200				
Polipropileno	РР	140 250	140 - 250 20 - 80	2,0-2,5	0.905	
Copolímero	Соро	140 250				
Copolímero de			20 - 80	0,4-0,7	1,08	0,95
Acrilonitrila,	ABS	170 - 280				
Butadieno e	7 DS					
Estireno						
Copolímero de						
Estireno e	SAN	190 - 280	40 - 80	$0,\!5-0,\!7$	1,08	0,99
Acrilonitrila						
Poli (cloreto de						
vinila)	PVCr	160 - 220	20 - 70	0,5	1,38	1,12
Rígido						
Poli (Tereftalato	PET	180 - 240	140	1,2-2,0	1,37	_
de etileno)	111					

Tabela 3: Temperaturas de processo para diferentes materiais.

Fonte: SOCIESC.

Polímeros de engenharia normalmente não são utilizados para produção de madeira plástica, e o insumo termoplástico que recebe a biomassa normalmente é constituído de poliolefinas, sendo especificamente o polipropileno, o polietileno e o policloreto de vinila. Isto se dá devido a existência de maiores requisitos para se processar plásticos de engenharia, além destes serem mais susceptíveis a ocorrências de degradação em elevada temperatura e a reações com químicos da madeira, e frequentemente possuírem temperatura de processo superiores a 200°C, sem considerar o preço de mercado mais elevado (WOLCOTT, 1997).

Madeiras plásticas são, portanto, formuladas em PP, PE e PVC, e possuem diferentes capacidades de incorporação de biomassa. Desta forma, a maior capacidade é a do Polietileno com até 70% de biomassa já incorporados. Em seguida, vem o polipropileno, com

trabalhos demonstrando compósitos formulados com 50% de biomassa, seguido da resina de PVC que consegue receber até 30% (CORREA, 2003).

Estes limites apontam que é vantajosa a produção de madeira plástica para estes tipos de matrizes sendo o fator limitador, do ponto de vista econômico, apenas a capacidade de obtenção e tratamento da madeira para a posterior produção. Compósitos de madeira plástica ainda recebem em sua composição certos agentes químicos que possuem a função de preservar os compósitos finais, sendo estes: antioxidante, agente anti-UV, agente antifúngico, auxiliares de fluxo, compatibilizantes e opcionalmente antimicrobianos, para o caso de produtos que devem ser resistentes a bactérias (WOLCOTT, 1997; CORREA, 2003).

No caso da madeira plástica de carnaúba, a cera de carnaúba remanescente que fica na palha após o processo de batimento, pode auferir algum nível de proteção antioxidante, e microbiológica (SILVA ANDRADE, 2018; BLUM, 2008; MOREIRA-ARAUJO, 2019) e em virtude disto, estes agentes químicos não foram utilizados neste trabalho.

3.7.1 Moagem da madeira plástica.

O pré-tratamento da madeira para produção de WPC deve passar por etapas de moagem, e como resultado deste processo existem dois grandes grupos, o particulado e o fibroso. O primeiro grupo é incorporado na matriz majoritariamente como carga de enchimento, contudo, se a interface de adesão for elevada. O grupo das fibras são considerados reforçantes por suportarem a maior parte das solicitações mecânicas, e possuem seu comprimento muitas vezes maior que o seu diâmetro.

Para a aplicação em WPC, a madeira normalmente é aplicada na forma de fibra curta ou na forma de pó, e a seleção da biomassa é basicamente pela disponibilidade, e não por questões de problemas associados pela técnica, ocorrendo problemas de incompatibilidade entre biomassa e matriz de forma muito rara. Para esta tarefa, grandes moinhos micronizadores devem ser utilizados, tarefa que exige a aplicação de muita energia. Acoplado ao moinho, dutos de ar puxam este material para um jogo de peneiras granulométricas, onde, por vibração, a classificação ocorre. Este material então é acondicionado em contêineres livres exposição demasiada à umidade, até a hora do processamento. A Figura 8 mostra um exemplo de micronizador utilizado no processo.



Figura 8: Moagem industrial da madeira para produção de WPC.

Fonte: www.xtingmachine.com.

Em 1986, estudos realizados com polietileno de alta densidade examinando a alteração de propriedades mecânicas de compósitos com a variação do tamanho das partículas de biomassa incorporadas, verificou-se que quanto maior o tamanho das partículas, menor o desempenho mecânico dos compósitos formados. A explicação para o evento foi atribuída a baixa adesão entre a carga e a matriz, devido ao tamanho da partícula (Maiti e Singh, 1986), logo, a madeira micronizada classificada pela malha de 80 mesh é o recomendado.

3.7.2 Mistura.

Após a micronização do material lignocelulósico segue para a etapa de mistura, onde todos os itens da formulação da madeira plástica são inseridos em um misturador de grande porte. Este misturador atua com elevada rotação, promovendo um intenso cisalhamento dos elementos componentes da mistura, que acabam aquecendo em virtude do atrito gerado.

A temperatura aumenta progressivamente até chegar em um patamar onde a umidade e outros produtos voláteis, nesta condição, abandonam o sistema. Este fenômeno se dá em uma faixa de temperatura, que varia de 75°C a 110°C. Quando a temperatura do sistema chega ao limite superior desta faixa, o processo deve ser finalizado, para que se evite aglomeração do material na forma de borra.

O material lignocelulósico entra no processo com umidade em torno de 12 a 14%, e após o procedimento, este conteúdo de umidade é diminuído para 4%, que ainda não é um conteúdo apropriado para a entrada no processo. A Figura 9 mostra o misturador industrial que deve ser utilizado para se fazer uma madeira plástica de maior qualidade.



Figura 9: Misturador industrial tipo aglutinador.

Fonte: http://www.topdagroup.com/high-speed-plastic-mixer-pvc-powder-mixing-machine-without-cooling-industrial-blender_p49.html

Ainda assim, este passo deve ser realizado, caso contrário, um volume de água muito grande deverá entrar na etapa de peletização, provocando a ocorrência de embuchamentos, baixa adesão interfacial entre polímero e fibra, liberação demasiada de vapores e elevada porosidade de pellets.

Outro fator relevante no que refere à madeira, é a ocorrência de apodrecimento do material, que são comuns no trabalho com biomassa lignocelulósica, e devem ser evitados ao máximo por acarretar a necessidade de realização do descarte do material. A putrefação se dá quando o material úmido é posto em pilhas, favorecendo a proliferação de bactérias. Estima-se que uma umidade potencialmente perigosa em torno de 14 a 20% já seja suficiente para
desencadear processos de degradação bacteriana da biomassa, gerando calor, que retroalimenta o processo de fermentação (PORTELA, 2001; TANJORE, 2012).

Na perspectiva do processo fabril, este problema é identificado apenas no ato da alimentação das máquinas, quando o processo produtivo de peças plástica está em curso. Isso compromete o processo produtivo, sendo necessário parar imediatamente as máquinas caso não se tenha outra fonte de material pronta. Os custos associados a este problema são listados a seguir:

- Custo de descarte e substituição do material.
- Custo operacional referente a diária dos operadores de máquinas,
- Custo de energia das máquinas ligadas associado ao custo de religação das máquinas após parada.
- Custo de secagem despendido para o material fora do padrão e custo nova secagem do material padrão.
- Custo de manutenção das máquinas extrusoras, caso o material tenha entrado na etapa de extrusão.

3.7.3 Extrusão de madeira plástica - Peletização.

A mistura de material lignocelulósico, polímero e aditivos egressa da etapa de mistura segue para a primeira etapa de extrusão, com o intuito de promover uma melhor homogeneização do material e maior compactação. Para isso, o material é inserido em uma extrusora de granulação, que pode ser mono-rosca ou dupla-rosca. Para este tipo de produção, não é interessante o uso de extrusoras granuladoras convencionais, que utilizam um esquema de arrefecimento por submersão de cordões em banheiras com água, pois, os grãos remanescentes deverão absorver grande quantidade de água no processo antes picotador. É caracterizado que elevados teores de umidade nos pellets de material compósito, podem causar defeito nas peças produzidas. Os defeitos que podem ocorrer neste caso são caracterizados como mancha prateada, espirro, crescimento de células de gás no interior de peças, bolhas internas, inchamento e vazios internos (DE BLASIO, 2007; REINERT, 2004), e quanto maior a umidade, maior a probabilidade de falhas por estes defeitos.

Para o trabalho com madeira plástica, esta extrusora deve possuir ou o sistema de granulação com boca aberta, associado ao transporte por ciclones, que dará a forma escama ao material final, ou um sistema tipo corte na cabeça, onde o material assume a forma de grãos. A

Figura 10 mostra a matriz corte na cabeça e a extrusora com boca aberta, utilizadas para o trabalho com madeira plástica.

Figura 10: Cabeçotes de extrusão para extrusoras de granulação para madeira plástica. A) Matriz de corte na cabeça; b) Sistema de granulação com boca aberta.



Fonte: Bonzer extrusion.

A solução com o uso de matriz com corte na cabeça é mais prática, dando como resultado final grãos uniformes, distribuição dimensional homogênea. Já a segunda conformação tipo boca aberta, precisa necessariamente de silos de promovam simultaneamente a colisão dos pellets contra superfícies rígidas, de forma a diminuir o tamanho das partículas, sendo uma solução mais onerosa. Outro aspecto do uso de sistema com boca aberta, é que o material resultante, por possuir a forma de escamas, necessita que as máquinas de processo possuam sistema de alimentação forçada para evitar o embuchamento. A Figura 11 mostra as formas finais dos pellets produzidos pelos sistemas tipo corte na cabeça e boca aberta.

Figura 11: Tipos de pellets de madeira plástica, a) Matriz de granulação tipo corte na cabeça (grãos); Sistema tipo boca aberta, associado ao sistema de transporte por ciclone (escamas).



Fonte: Plastics Technology.

3.7.4 Sistema de produção de perfis de madeira plástica.

Perfis de madeira plástica são produzidos com uso de extrusoras especiais, que possuem normalmente dois estágios: o primeiro é o estágio de transformação e moldagem, e o segundo, o estágio de calibração dimensional dos perfis.

No primeiro estágio, os pellets são inseridos no funil de alimentação e são dosados a uma velocidade constante, com o auxílio de uma rosca transportadora (*feeder*). Os pellets estão caem por gravidade no canhão da máquina extrusora, onde são aquecidos, fundidos, misturados e moldados na matriz, esta última responsável pela forma final dos perfis.

No segundo estágio, a tarefa é ajustar os fatores que poderão interferir na variação dimensional dos perfis, e para isso, um rigoroso ajuste de fluxo e temperatura de água de arrefecimento deve ser realizado, de maneira a obter o resfriamento de peças de forma mais simétrica possível. A falha nesta etapa, implicará em empenamentos e oscilações na pressão de extrusão. A temperatura de água recomendada para o arrefecimento de perfis de madeira plástica, varia entre 30 – 40°C, não sendo recomendado o resfriamento à frio. O resfriamento em baixa temperatura, poderá acarretar em entupimento da matriz de extrusão do molde (solidificação do material no curso da matriz), o que eleva a pressão ao ponto de provocar danos ao molde.

Após a etapa de calibragem, os perfis são cortados via serra circular, que é acionada de forma automática via sensor de fim de curso. O pó e resíduos poliméricos gerados nesta etapa, são recolhidos via sistema de aspiração e são reaproveitados posteriormente no processo. Os perfis cortados seguem então para o estoque e expedição.

3.7.4.1 Amperagem e pressão.

A corrente no processo de extrusão é um dos fatores mais importantes no processo de extrusão de perfis de madeira plástica, sendo o fator que evita a maior parte dos problemas de processo. A corrente elétrica no processo é função da resistência da massa ao movimento de rotação do fuso. Quanto maior a resistência ao torque da rosca, maior a corrente elétrica necessária para manter as condições de processo programadas, e a corrente elétrica, que usualmente é chamada de amperagem, deve ser estabelecida entre 45 a 50 A.

Esta condição, permite uma elevada compactação e uniformidade da massa de material compósito fluida, que avança em velocidade constante conforme a velocidade programada do fuso.

Um cuidado deve ser tomado quanto a fluidez do material de trabalho, devendo esta ser trabalhada em torno de 0,5 a 3g/10min. A fluidez do material é dada em g/10min e o ensaio é utilizado corriqueiramente para controle de qualidade de processos de transformação na indústria de transformados plásticos. Quando o material apresenta fluidez a elevada, o material é indicado para injeção, pois possui maior facilidade de fluir no interior das cavidades de molde, promovendo o preenchimento de peças plásticas. Já quando a fluidez é baixa, o material é mais indicado para extrusão, tendo em vista que um material mais fluido para este processo, derramaria o plástico na saída da matriz de extrusão, antes de sua solidificação. É de conhecimento técnico que um plástico com fluidez até 6g/10min, pode ser aplicado para processos de extrusão. Acima deste número, a extrusão torna-se complicada, já indicando uma maior adequabilidade para o processo de injeção (SHENOY, 1986; SHENOY, 1996).

Acima da condição 0,5 a 3g/10min, o material pode não possuir a capacidade de oferecer resistência ao torque da rosca adequada ao ponto de elevar a corrente para o intervalo indicado. Quando a amperagem do processo fica abaixo do intervalo ideal, existe a ocorrência de danos superficiais, em forma de "V". Esta falha deixa a superfície dos perfis desuniforme, e dificulta o deslizamento da peça no interior da matriz, o que eleva a pressão do processo, mesmo em baixas amperagens.

Além do ajuste correto da amperagem, a pressão deve ser ajustada de madeira que não fique oscilante. Uma boa faixa de trabalho, deve ficar na faixa de 5 a 12 Mpa. Pressões elevadas, causam defeitos superficiais caracterizados como efeito "pele de tubarão", que são manchas superficiais ao longo de todo perfil. A Figura 12 mostra defeitos decorrentes de problemas de amperagem e pressão.

Figura 12:Defeitos decorrentes de falhas de processo. A) Processamento correto; b) Trabalho em pressão elevada; c) Processamento em amperagem baixa.



Fonte: Feng Chuanxin, 2017.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A palha da Carnaúba utilizada e todos os insumos para a produção deste trabalho foram gentilmente cedidos pela Empresa Ecoletas Ambiental. Foram utilizados a resina de polipropileno virgem e resina de polietileno também virgem, com as especificações listadas na Tabela 4. Ambos materiais foram adquiridos da empresa Braskem.

A fibra da palha da Carnaúba utilizada foi oriunda do município de Pacajús, cidade localizada a 51,1 km da capital Fortaleza, no estado do Ceará, localizado na região Nordeste do Brasil.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA PALHA DE CARNAÚBA

4.1.1. Secagem e micronização da palha

As amostras de fibras foram retiradas de cultivares adultos, após o processo de secagem e batimento das palhas para a obtenção da cera de carnaúba. A Figura 13 mostra a palha da carnaúba seca, após o processo de secagem e batimento.

Figura 13: Palha de carnaúba seca e batida para a remoção da cera de carnaúba.



Próprio autor.

As palhas de carnaúba possuem umidade relativamente baixa em relação a outros cultivares, mas ainda assim, o suficiente para prejudicar o processo produtivo de madeira plástica. Em virtude disto, as palhas foram dispostas a céu aberto para a sua secagem prévia, de maneira a evitar que a umidade excessiva provocasse a formação de uma massa úmida de biomassa no interior do moinho. A Figura 14 mostra as palhas expostas ao clima habitual do estado do Ceará, com média de temperatura diária de 30 °C.

Figura 14: Secagem prévia das palhas de carnaúba.



Próprio autor.

Após a secagem ao céu aberto, as palhas de carnaúba foram cortadas manualmente para eliminação dos talos. Os talos foram separados com tesoura de chapa de maneira que apenas as folhas fossem utilizadas. Em seguida, as folhas foram passadas em máquina forrageira para a diminuição dos comprimentos das palhas, e em seguida passadas por um moinho de facas tipo Willye (TECNAL-TE 625), para micronização do material. A Figura 15 mostra a palha de carnaúba seca pré-moída em máquina forrageira e armazenada em tonéis de papelão reforçado, para posterior moagem em moinho de facas tipo Willye. O material foi armazenado em ambiente seco e arejado, de maneira a evitar a proliferação de fungos e bactéria que possibilitassem o apodrecimento do material.

Figura 15: a) Pré-moagem da palha de carnaúba em máquina forrageira..b) Refino da palha de carnaúba em moinho de facas tipo Willye equipado com peneira de malha 10 Mesh.



Próprio autor.

As folhas micronizadas foram então passadas por uma sequência de peneiras granulométricas Bronzinox na sequência 30, 45, 60 e 80 Mesh, em um agitador de peneiras analógico de construção própria, e a alíquota selecionada da palha moída foi a de 80 Mesh. A Figura 14 mostra a palha de carnaúba moída.

Figura 16: Palha de carnaúba moída na granulometria de 80 Mesh.



Próprio autor.

4.1.2. Determinação de umidade, cinzas e extrativos.

Os cadinhos contendo as amostras foram então pesados e sua umidade calculada conforme a norma TAPPI 264. Os mesmos cadinhos com as amostras para determinação de umidade foram colocados em uma mufla a uma temperatura de 600 °C por 5 h conforme a norma TAPPI 211.

A determinação de extrativos foi realizada através da destilação em refluxo. Foram colocados 4g de fibra da palha de carnaúba em papeis filtros previamente secos em uma estufa por 24h devidamente pesados. As amostras foram colocadas em aparatos de soxhlet dentro de papeis filtro. O solvente utilizado para extração foi uma mistura etanol e ciclohexano (1:1) e o tempo de extração foi de 10h.

Os papéis contendo amostras foram então levados para uma estufa e secados a uma temperatura de 120 °C por 24 h. As amostras foram então colocadas num dessecador por 30 min e então pesadas. A massa de extrativos foi calculada baseando-se pela norma TAPPI 204. A Figura 15 mostra a determinação de extrativos.



Figura 17: Determinação do teor de extrativos.

Fonte: Autor.

4.1.3. Determinação de lignina insolúvel (Klason).

Na determinação de lignina de Klason, segundo a norma TAPPI, 2002c, foi utilizado cerca de 1 g de amostra moída, sem umidade nem extrativos. Esse material foi colocado em um almofariz onde foram adicionados 17 mL de ácido sulfúrico 72% m/v resfriado em geladeira entre 10 °C e 15 °C antes do uso. Após 15 min de agitação vigorosa com o pistilo, até não haver mais partículas visíveis não solubilizadas, foram marcados 24 h de espera para o início da próxima etapa.

Entre as duas etapas foi feita a pesagem do funil de vidro sinterizado, ASTM tipo C, de abertura de poro entre 10 e 16 micrômetros. Decorrido o tempo de digestão, a polpa foi diluída com ácido sulfúrico a 4%, e o conteúdo foi transferido para um balão de destilação mantendo o material sob aquecimento e refluxo por 4 h, contadas a partir do início da fervura. Finalizado o tempo de refluxo, o conteúdo do balão foi transferido para o funil.

O material líquido recolhido foi mantido em um frasco protegido da luz e resfriado em geladeira até o momento da determinação. A seguir, o funil foi levado para uma estufa a 105 ± 2 °C ficando por 3 h de secagem. Após este procedimento, a massa de lignina foi calculada por diferença de massa do conjunto funil-lignina, antes e depois da secagem.

4.1.4. Determinação de Holocelulose.

Foram colocados 3 g de fibra em 120mL de água destilada em banho Maria, sob agitação magnética e a uma temperatura de 65 °C. Foram adicionados 2,5g de NaClO₂ e 1 mL de ácido acético glacial deixando por 1 h em um recipiente fechado. Ao término da primeira hora, foram colocados mais 2,5 g de NaClO₂ e mais 1mL de ácido acético glacial, deixando por mais 1 h. Após o término da segunda hora, foram colocados 2,5 g de clorito de sódio e novamente mais 1mL de ácido acético glacial, deixando 5 h de tratamento oxidativo.

Após o término do tratamento oxidativo, a fibra foi lavada com 2 L de água destilada e filtrada com o auxílio de um funil de vidro sinterizado com abertura de poro de 40 μ m. Após a filtragem o material contido no funil foi levado para uma estufa a uma temperatura de 115 °C.

O resultado do tratamento oxidativo foi uma mistura de celulose e hemiceluloses, sendo a massa de holocelulose determinada simplesmente conhecendo-se a massa do funil seco e a massa do funil seco com holocelulose.

4.1.5. Determinação de alfa-celulose.

Com o auxílio de um almofariz, macerou-se 1 g de holocelulose com 15 mL de solução de NaOH 17,5% massa/volume por 10 min. Após a maceração, transferiu-se o conteúdo para um funil de vidro sinterizado, com abertura de poro de 40 μ m de diâmetro e lavou-se com 2 L de água destilada. A α -celulose juntamente com o funil foram então levados para uma estufa a 115 °C por 24 h. Após a secagem, o funil foi pesado e a sua massa foi subtraída pela do funil seco.

4.1.6. Determinação de Hemicelulose.

Conhecendo-se a massa de holocelulose e de α -celulose é possível conseguir a massa de hemicelulose pela simples subtração da massa de holocelulose pela massa de α -celulose, uma vez que holocelulose corresponde à fração de carboidratos.

4.1.7 Absorção de água

O teste de absorção de água tem o objetivo de estudar a propriedade higroscópica do pó da palha de carnaúba, de maneira a se ter um importante dado sobre quanto tempo o pó pode ficar exposto à atmosfera e ainda conservar a capacidade de utilização em processo.

O método realizado e proposto por este trabalho, consiste em realizar a secagem do pó da biomassa a uma temperatura de 65 °C por 24 h, e realizar pesagens deste material em cadinhos de massa conhecida, realizando o procedimento de pesagem a cada 5 min por 1 h, seguido de pesagens a cada hora, até a estabilização da umidade.

4.2. PRODUÇÃO DOS PELLETS DE MADEIRA PLÁSTICA DE CARNAÚBA

Os pellets de madeira plástica foram produzidos com o auxílio de uma máquina extrusora dupla rosca co-rotante, de razão L/D = 1:40, com alimentador lateral (*side feeder*) dotado de controle de razão de alimentação. O material termoplástico fora carregado no

alimentador principal da máquina, e a palha de carnaúba micronizada foi carregada no *side feeder* e as velocidades de alimentação foram ajustadas para se ter a dosagem de palha micronizada necessária para se fazer 50% de biomassa no WPC de polipropileno, e 70% no WPC de polietileno. Os grãos obtidos no processo podem ser verificados na Figura 18.



Figura 18: Pellets de madeira plástica de palha de carnaúba. PE-WPC (Esquerda) e PP-WPC (Direita).

Próprio autor.

A velocidade de rotação do fuso foi ajustada em 350 rpm e a temperaturas das zonas de aquecimento foram respectivamente, considerando o início da série no alimentador e o fim no cabeçote extrusor: 90 °C, 160 °C, 175 °C, 175 °C, 175 °C, 180 °C, 18



Figura 19: Extrusão de pellets de madeira plástica.

Próprio autor.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA PLÁSTICA DE PALHA DE CARNAÚBA – PELLETS.

A caracterização do WPC carnaúba se dá em dois estágios, sendo a primeira série de testes sobre os pellets de madeira plástica, e a segunda sobre os compósitos de madeira plástica produzidos. Os testes sobre os pellets de madeira plástica que foram conduzidos podem ser verificados a seguir.

4.3.1 Índice de fluidez e densidade.

O ensaio é feito com um equipamento chamado de plastômetro de extrusão, e consiste em realizar a extrusão de um material polimérico fundido submetido a uma temperatura e a uma carga conhecidas. A Figura 20 mostra o equipamento utilizado para a realização do procedimento.



Figura 20: Plastômetro de extrusão CEAST – POLIMATE.

Disponível em: https://www.instron.com.br/

O material aquecido e fundido, é pressionado por intermédio de um pistão, que recebe pesos calibrados na sua parte superior forçando o polímero a passar por uma matriz cilíndrica de aço de altura de $8,000 \pm 0,025$ mm que contém um orifício de diâmetro de $2,095 \pm 0,005$ mm (ASTM D1238-10).

O primeiro material expelido pela matriz recebe um primeiro corte, com o auxílio de um dispositivo cortante, sendo este material descartado. Logo após o primeiro corte, dá-se início a contagem de tempo e a coleta do material de análise (ASTM D1238-10).

O ensaio de densidade foi realizado com o auxílio da técnica da picnometria, em temperatura controlada, correspondente a 25±5 °C. As amostras repousaram por 48 h em atmosfera laboratorial, conforme a norma ASTM D618, e posteriormente o teste foi realizado. O teste consiste em submergir uma peça do material de peso conhecido (balança analítica Shimadzu, modelo AUY 200) na água que está contida no picnômetro, e posteriormente selá-lo com a tampa, deixando a água extravasar pelo orifício superior. A peça é então removida, com o extremo cuidado para não perder nenhuma quantidade de água, e o picnômetro é então pesado com a água remanescente. Pela consulta do valor da densidade da água na temperatura de 25 °C, determina-se o volume da água extravasada, e, portanto, o volume da peça. A densidade é então medida relacionando a massa da peça pelo volume de água extravasada encontrado.

4.3.2 Teor de umidade

Este ensaio é feito em estufas comuns, com temperatura que cheguem 65 °C em atmosfera circulante, permanecendo neste patamar de temperatura por um intervalo que varia de 4 a 6 h (ASTM D6980-17) para pellets de madeira plástica.

As matrizes olefínicas não são higroscópicas, e por isso, todo conteúdo de água encontrado no compósito de madeira plástica é oriundo do material lignocelulósico incorporado.

A água em pellets de compósito de madeira plástica, podem ser decorrentes de um processo de peletização que leve água como processo de arrefecimento, e que acaba permeando os grãos pelletizados, ou simplesmente pelo mal acondicionamento do material, pois estes pellets de madeira plástica passam a ser higroscópicos após serem formados. Devido a isso, existe uma necessidade de uma armazenagem específica, com embalagens metalizadas ou à vácuo.

4.3.3 Cinzas

As cinzas foram determinadas para verificar a quantidade de resíduos que fica após a queima do material. Esse é um ensaio muito importante, principalmente por se tratar de um material susceptível a incêndios e que pode deixar uma quantidade expressiva de resíduos no solo pós queima. Para a determinação de cinzas, foi utilizada a norma ASTM D5630, que prevê a submissão de amostras em triplicata a uma temperatura de 900 °C, de maneira a degradar completamente a carga orgânica do material polimérico e a biomassa lignocelulósica, além de degradar também os carbonatos residuais que podem estar contidos na biomassa (ASTM D5630). O ensaio foi realizado com o auxílio de um forno mufla Químis, modelo Q318M.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA PLÁSTICA DE PALHA DE CARNAÚBA – COMPÓSITOS

Após a produção dos pellets de madeira plástica, a madeira plástica seguiu para a produção de corpos de prova, que neste trabalho, foram feitos por injeção, conforme a norma ASTM D638-10, corpo de prova tipo I, para os corpos de prova de tração. No mesmo molde, são produzidos também corpos de prova no padrão da norma ASTM D6110, para corpos de prova de impacto Charpy. Os corpos de prova Charpy foram então divididos ao meio do seu comprimento com o auxílio de uma mini fresa laboratorial de fabricação própria, e entalhados em entalhador manual, dando origem aos corpos de prova Izod, padrão ASTM D256.

4.4.1 Ensaio de tração

Para o ensaio de tração foi utilizada uma máquina universal de ensaios de marca EMIC e modelo DL2000, com garras GR 006 de mordentes recartilhados com célula de carga de 500 kgf pertencente ao instituto SENAI de Tecnologia em Eletrometalmecânica. A área de trabalho dos corpos de prova (distância entre as garras) foi correspondente a 50 mm, e a velocidade de ensaio de 5 mm/min foi utilizada, conforme a norma ASTM D638. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada composição testada. A Figura 21 mostra a máquina utilizada.

Figura 21: Máquina de ensaio universal Emic DL2000.



Próprio autor.

O software utilizado para análise foi o TESC o qual possui a capacidade de relacionar dados de força com dados de deformação em um gráfico. Tanto a máquina quanto o software estão devidamente conforme a norma ASTM D638-10.

Os dados buscados no ensaio de tração para os materiais deste trabalho foram a tensão na força máxima (σ) (Equação 1), módulo de elasticidade (E), deformação na força máxima (% ϵ), calculados de acordo com a sequência de equações a seguir:

$$\sigma = F/Ai \qquad (1)$$

onde a força (F) é dada em Newtons e a área (Ai) é a área inicial de seção transversal do corpo de prova, dada em m². Ao relacionar a tensão com a deformação, obtém-se o módulo de elasticidade, conforme a Equação (2).

$$E = \sigma/\varepsilon$$
 (2)

onde a tensão é dada em megapascal (MPa) e a deformação é um número adimensional, obtido pela relação entre a variação de comprimento da peça em milímetros dividido pelo comprimento da peça inicial. A Equação (3) demonstra o cálculo da deformação.

$$\mathcal{E} = \Delta L/Li$$
; $\mathcal{E} = Lf-Li/Li$ (3)

em que ΔL é a variação de comprimento da área de trabalho do corpo de prova, Lf o comprimento final e Li o comprimento inicial em milímetros.

4.4.2 Ensaio de impacto Izod

O ensaio de impacto Izod foi realizado conforme a norma ASTM D256, utilizando 5 corpos de prova, com o auxílio de um pêndulo de Impacto Izod TIME GROUP XJ25Z e um entalhador manual SKZ (modelo: SKZ146-7), ambos pertencentes ao instituto SENAI de Tecnologia em Eletrometalmecânica. Foi utilizado o pêndulo de impacto de energia correspondente a 2,75 J. A Figura 22 mostra o corpo de prova entalhado e os equipamentos utilizados nos procedimentos de entalhe e impacto Izod.



Figura 22: Entalhador manual.

Próprio autor.

4.4.3. Ensaio de Flexão em 3 pontos

O ensaio de resistência a flexão consiste na aplicação de uma força sob um corpo de prova que se encontra apoiado em dois pontos. A tensão máxima na superfície externa do corpo de prova ocorre no ponto médio, sendo facilmente encontrada pelo gráfico Carga x Deflexão.

Estes ensaios podem ser aplicados em materiais rígidos e semirrígidos, sendo este último mais indicado para o ensaio de flexão em 4 pontos. O corpo de prova é defletido com o auxílio de uma punção central que avança com uma determinada velocidade, até que a ruptura do corpo de prova ocorra na sua superfície oposta. Para materiais que não se rompem a deflexão na qual a máxima deformação é obtida pode ser calculada através da Equação 4, adotando r = 0,05mm/mm.

$$D = rL^2/6d \qquad (4)$$

Onde D é a deflexão, medida em milímetros, no ponto médio entre os apoios, r é a deformação, L é a distância entre os apoios em milímetros e d é a espessura do corpo de prova também em milímetros.

A velocidade de decida do cutelo deve ser ajustada de maneira a promover uma taxa de deformação constante equivalente a 0,01 mm/mm/min. A taxa de deformação a ser utilizada deve ser determinada pela Equação 5.

$$R = ZL^2/6d \tag{5}$$

Onde R é a velocidade de avanço do cutelo, L é a distância entre os apoios, d é a espessura do corpo de prova e Z é a taxa de deformação na superfície oposta ao carregamento.

A tensão na Flexão pode ser calculada através da Equação (6) que pode ser vista a seguir:

$$\sigma_f = 3PL/2bd^2 \qquad (6)$$

Onde σ_f corresponde à tensão na superfície oposta ao carregamento (MPa) no ponto médio entre os apoios, P é a carga (N), L é a distância entre os apoios b é a largura e d a espessura em milímetros.

Para o ensaio de resistência a flexão a norma utilizada foi a ASTM D790 que especifica os parâmetros a serem seguidos para a realização do ensaio. O dispositivo de ensaio de flexão utilizado foi o modelo DP5.03.

A célula de carga utilizada foi a de 50 kgf, no padrão Z, e a máquina utilizada foi a EMIC DL 2000.

4.4.4 Ensaio de umidade e absorção de água nos compósitos de madeira plástica.

Os ensaios de determinação de umidade foram realizados em triplicata, retirando fragmentos dos compósitos de madeira plástica e deixando-os em atmosfera laboratorial a 25°C e umidade de 50±10 % por 48h. Após o período, os corpos de prova foram submergidos em água destilada por 24h. Os compósitos foram então secados com material absorvente, e posteriormente pesados, dando a quantidade de água absorvida

4.4.5 Ensaio de Intemperismo Artificial Acelerado

Corpos de prova foram envelhecidos em câmara de intemperismo artificial acelerado realizado conforme a norma ASTM G154 sendo utilizado o ciclo 1, devido a ser o procedimento de teste utilizado de forma genérica para plásticos e compósitos. As características gerais do teste estão descritas abaixo:

- 1. Lâmpada: UVA 340 nm,
- 2. Irradiação: 0,89 W/m²/nm,
- 3. Tempo do procedimento: 200 h,
- Ciclo: Temperatura de 60 °C, com irradiação por 8 h, com posterior condensação por 4 h a 50 °C.
- 5. Troca de face realizada com a cada 50 h de ensaio.

Foi utilizada para este procedimento uma câmara de intemperismo artificial acelerado EQUILAM, modelo QUV. A Figura 23 mostra o equipamento em operação.



Figura 23: Intemperismo artificial acelerado sobre a madeira plástica.

Próprio autor.

As amostras foram fixadas na bandeja com o auxílio de grampos circulares do próprio equipamento.

A água utilizada no procedimento foi devidamente tratada para a remoção de íons, por intermédio da passagem for filtros de carvão ativado seguidos pela passagem por um sistema de deionização por colunas de troca iônica da marca PERMUTION. A intensidade luminosa foi medida com o auxílio de um espectroradiômetro, de marca Equilam, capaz de identificar e calibrar a irradiação sobre os corpos de prova. O espectroradiômetro utilizado nos trabalhos pode ser verificado na Figura 24.





Fonte: https://equilam.com.br/camara-envelhecimento-ensaio-de-uv-serie-equv/

4.4.6 Avaliação de cor

A caracterização óptica, foi realizada com o objetivo principal de avaliar a alteração das propriedades de cor da madeira plástica.

A medição da alteração de cor foi realizada nos corpos de prova do ensaio de tração, pelo método CIELAB com o auxílio de um espectrofotômetro da empresa BYK Gardner (modelo: spectro-guide). A Figura 25 mostra o espectrofotômetro utilizado.

Para o método, uma área para a medição da cor foi tomada, para que indicar a região de coleta de dados. Desta forma, sempre as medições foram realizadas nas mesmas regiões, não existindo risco de coletas de dados em outros locais.



Figura 25: Espectrofotômetro de bancada.

Próprio autor.

Para a avaliação da alteração da coloração foi utilizado o sistema CIELAB, onde de acordo com a Comissão Internacional de Iluminantes, faz uso de coordenadas cromáticas em três elementos: a luminosidade ou claridade, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade. A luminosidade (variável L*) é definida pela escala cinza, entre o branco e o preto, assume valor 0 para (preto total), e 100 (branco absoluto).

A tonalidade é expressa pelas cores primárias nas coordenadas do eixo horizontal vermelho-verde (+a*, -a*) e coordenada do eixo vertical amarelo-azul (+b*, -b*) que variam de 0 a 60 (unidimensional). A variável (C) indica a saturação ou cromaticidade, que é o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo L* (luminosidade). Quanto maior o valor de

C e mais distante do eixo, a cor é mais saturada. Já a variável (h*), corresponde ao ângulo do círculo derivado dos valores de a* e b*, correspondente ao ângulo e indica sua tonalidade (Gunjal, 2020; Mesquita, 2020). Para fins de avaliação da alteração de cor, utiliza-se o Delta E, que é calculado utilizando a Equação 7.

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$
(7)

 $O \Delta E^*$ mede a diferença de magnitude total da cor entre um estado inicial e um estado final, e indica o desvio de coloração da superfície analisada. Objetivamente, as coordenadas devem ser avaliadas individualmente, possuindo mais significado individualmente que pela do desvio total. Assim, se houver um crescimento positivo do valor de a* pode-se inferir que ocorreu uma alteração de cor para o vermelho, do contrário, na ocorrência de um crescimento negativo da projeção, ocorre um deslocamento da cor para o verde. A Tabela 4 mostra um resumo da alteração de cor de acordo com os Deltas L*,a*,b*.

Tabela 4: Correlação entre os deltas de variação das coordenadas L*,a* e b* do sistema Cielab com as alterações de cores.

Deltas	Eixo de variação de cor	Efeito
ΔL^*	diferença em mais claro e escuro	+ = mais claro, $- =$ mais escuro
Δa^*	diferença em vermelho e verde	+ = mais vermelho, - = mais verde
Δb^*	diferença em amarelo e azul	+ = mais amarelo, - = mais azul
ΔE^*	diferença total de cor	Variável

Próprio autor.

4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica das fibras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em equipamento Quanta 540 FEG - FEI, da Central Analítica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, com tensão de aceleração de 20kV e diferentes magnificações. As amostras foram fixadas em porta amostra (stub) com fita adesiva de carbono e metalizadas com ouro na metalizadora QT150 ES – Quorum. A Figura 26 mostra o equipamento utilizado.

Figura 26: Microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Site http://www.centralanalitica.ufc.br/index.php/infraestrutura/equipamentos.

4.6. PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os pellets de madeira plástica foram carregados em funil alimentador secador de marca SHININ de uma máquina injetora convencional, munida de molde de injeção com cavidades e machos adaptados aos corpos de prova de interesse.

Para produzir os corpos de provas, foram utilizadas as normas ASTM D638-10, ASTM D790, ASTM D6110 e ASTM D256 que abordam as dimensões dos corpos de prova de materiais poliméricos para os ensaios de tração, flexão, impacto Charpy e impacto Izod respectivamente.

Após o a injeção dos corpos de prova, as aparas foram removidas e os CPs seguiram para o acondicionamento laboratorial conforme a norma ASTM D618. A Figura 27 e 28 mostram a forma dos corpos de prova de tração e impacto.



Figura 27:Forma do corpo de prova da ASTM D638-10.



Dimensões	Medida (mm)	
W	$13 \pm 0,5$	
L	$57 \pm 0,5$	
WO	19 + 6,4	
LO	165 (não pode ser mais do que isso)	
G	$50 \pm 0,25$	
D	115 ± 5	
R	76 ± 1	
Т	$3,2 \pm 0,4mm$	

Fonte: Norma ASTM D638-10.

Figura 28: Forma do corpo de prova para ensaio Izod conforme norma ASTM D256-10.



Fonte: ASTM D256, adaptado.

O molde para produção dos corpos de prova foi elaborado em aço 1020, e a injeção foi realizada seguindo os protocolos de injeção descritos na Tabela 5, e foram criados por adaptação às características de injeção do PP e PE utilizados, prezando pela menor temperatura capaz de promover a fluidez necessária para preencher as cavidades do molde de injeção.

Programação	PP-WPC	PE-WPC
Temperatura 1 (°C)	170	175
Temperatura 2 (°C)	175	180
Temperatura 3 (°C)	175	180
Temperatura bico (°C)	175	180
Pressão de injeção (ton)	2	2
Recalque (ton)	1,5	1,5
Contrapressão (%)	0	0
Descompressão (mm)	2	2
Tempo de refrigeração (s)	12	12
Velocidade de injeção (%)	60	60
Tempo de injeção (s)	2	2
Força de fechamento (ton)	5	5
Pressão de Extração (ton)	1	1
Velocidade de extração (mm/s)	40	40

Tabela 5: Programação utilizada para injeção de PP-WPC.

Próprio autor.

A máquina utilizada foi uma Romi 80 toneladas (modelo: EM 80), sem as adaptações no funil de alimentação necessárias para injeção de WPC. O material foi, portanto, inserido manualmente no canhão da máquina injetora. Para executar o trabalho sem problemas, o material foi secado em estufa laboratorial QUIMIS, com circulação de ar forçado, por 6 h a uma temperatura de 65 °C, apesar de o protocolo normal de secagem para WPC ser de apenas 4h.

O Acréscimo no tempo utilizado fora utilizado devido a observação visual de que o tempo de 4h de secagem não apresentou a eficiência na remoção da umidade, provavelmente devido ao fluxo de ar forçado não permear pelos grãos de palha micronizada, o que diminui a eficiência do tratamento. A Figura 29 mostra os corpos de prova injetados.

Figura 29: Corpos de prova injetados.



Próprio autor.

Cada corpo de prova utilizado neste trabalho foi fruto de uma injeção, não sendo mais de um corpo de prova, para o mesmo tipo de análise, produzido na mesma injeção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.

Os resultados das análises dos teores de umidade, extrativos, cinzas, alfa-celulose, holocelulose, hemicelulose e lignina Klasson estão expressos na Tabela 6.

Análise	Média	Desvio Padrão
Umidade (%)	9,01	0,32
Extrativos (%)	12,37	0,59
Cinzas (%)	7,20	0,36
α-Celulose (%)	40,22	0,40
Holocelulose (%)	58,06	0,84
Hemicelulose (%)	17,84	0,43
Lignina Klasson (%)	11,88	0,67

Tabela 6: Caracterização do pó da palha de carnaúba.

Próprio autor.

Os resultados dos ensaios estão em consonância com a literatura, nos trabalhos de Gomes, 2019.

O teste de reabsorção mostrou que a umidade absorvida pelo pó da palha de carnaúba seca, foi de 5,4%. Este fato pode indicar que o pó da palha moído perdeu em capacidade de absorção de água, possivelmente pelo colapso de algumas estruturas porosas características da biomassa (FENGEL, 2003, LOPEZ, 2018; LUCIAN, 2009). Este colapso da estrutura associado ao possível teor de cera ainda presente, podem ser os responsáveis pelo selamento dos grãos de pó, diminuindo a reabsorção de água, o que é positivo para o processo de transformação na indústria de plásticos.

Nos testes de extrusão e injeção de materiais, não foram observados defeitos provocados devido à alta presença de extrativos naturais. Isto pode ser decorrente da liberação destes extrativos na forma de gases, no processo de granulação, na produção de *pellets*. Quando os pellets são conduzidos ao processo de injeção ou extrusão, os voláteis na temperatura de processo já escaparam do material, não provocando os defeitos relacionados ao acúmulo de gases.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MADEIRA PLÁSTICA – PELLETS.

5.2.1 Ensaio de índice de fluidez e densidade.

O índice de fluidez encontrado para os materiais compósitos PP-WPC e PE-WPC foram respectivamente $2,32 \pm 0,23$ g/10 min a 190°C com peso de 2,16 kg e 0,0 g/10 min também a 190°C com peso de 2,16 kg. Com relação ao PP-WPC, foi observado que a fluidez saiu de 7,12 g/10 min para 2,32 g/10 min, o que indica uma redução de 67,41% na fluidez do material.

Analisando este fato pela perspectiva de um processo de injeção, esta redução na fluidez costuma ser ruim, pois dificulta o material a fluir pelos caminhos e cavidades de um molde, no entanto, para um processo de extrusão, essa ocorrência é benéfica.

Em testes realizados em máquinas industriais, verificou-se que a formulação PP-WPC obteve excelente desempenho tanto em processo de injeção quanto em processo de extrusão, se mostrando como um material bem versátil para as duas finalidades. Já o material PE-WPC, atingiu níveis de excelência na produção de perfis de madeira plástica, não sendo adequado de nenhuma forma ao processo de injeção. A Figura 30 mostra o material PP-WPC injetado na forma de conexão tubular, e o material PE-WPC extrusado na forma de perfil de madeira plástica.

Figura 30: a) Conexão em "T" elaborada por processo de injeção da madeira plástica de carnaúba, com o material PP-WPC. b) Perfil de madeira plástica de carnaúba, extrusado com o material PE-WPC.



Próprio autor.

5.2.1 Ensaio de densidade.

A densidade do compósito de polietileno foi maior que a do compósito de polipropileno, mesmo possuindo 20% de biomassa de carnaúba a mais, sendo 1,18 g/cm³ e 1,21 g/cm³ respectivamente. Esta relação depende da densidade da matriz aplicada (PP = 0,905 g/cm³ e PE = 0,952 g/cm³), do teor de biomassa incorporado e do processo de produção da peça, considerando que processos diferentes conduzem a compactações diferentes. Para tal, teve-se o cuidado de manter a programação da pressão de injeção, do recalque, da contrapressão, da rotação da rosca e da descompressão para as duas amostras iguais, para atenuar possíveis variações decorrentes do processo produtivo das amostras.

5.2.5 Umidade dos compósitos de madeira plástica na forma de Pellets

A umidade dos materiais compósitos PP-WPC e PE-WPC foram determinadas sobre os pellets produzidos. Foi verificado que os pellets de material compósito possuíam respectivamente $3,31 \pm 0,05\%$ e $3,61 \pm 0,02\%$.

Verifica-se que o teor de umidade no compósito PE-WPC é levemente superior ao teor de umidade presente na resina PP-WPC. Esta característica pode ser decorrente de uma melhor molhabilidade da matriz de polipropileno do compósito PP-WPC sobre o material lignocelulósico no interior do compósito, devido ao seu elevado índice de fluidez em comparação com a fluidez do PEAD utilizado (IF PEAD = $0,0/190^{\circ}C/2,16$ kg) (SHENOY, 1986; KHONSARI, 2015).

Sabe-se que quanto maior a molhabilidade da matriz nas cargas que compõe o compósito, melhor o efeito sinérgico dos materiais no compósito final, e esta molhabilidade é influenciada pela compatibilidade química entre matriz e cargas, temperatura do processo e cisalhamento no canhão da extrusora (OURIQUE, 2015).

Neste nível de umidade, os pellets de madeira plástica devem obrigatoriamente passar por um processo de secagem, antes do processo produtivo de peças acabadas. A falta de secagem de material para este tipo de material pode acarretar a ocorrência de manchas prateadas na superfície das peças, espirros de material na ponta da matriz ou até bolhas internas.

5.2.6 Teor de cinzas

O teor de cinzas se mostrou conforme o esperado, com o teor de cinzas para o PE-WPC superior que o observado para o PP-WPC. Tendo em vista que a matriz pura não deixa resíduo após a queima, todas as cinzas dos materiais compósitos foram decorrentes da biomassa da palha da carnaúba. Os valores encontrados foram $4,18 \pm 0,06\%$ e $4,81 \pm 0,26\%$ para o PP-WPC e PE-WPC respectivamente, como era de se esperar, uma vez que a aditivação da palha de carnaúba na matriz de PE é superior.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE MADEIRA PLÁSTICA – CORPOS DE PROVA.

5.3.1 Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios de tração conforme a norma ASTM D638-10 nos compósitos de madeira plástica de polipropileno e polietileno mostraram que o segundo apresentou um melhor desempenho mecânico. Foi verificado que a tensão na força máxima, a força máxima e a deformação na força máxima para o PE-WPC foi 36,10%, 36,65% e 168,36% maiores respectivamente. Já o módulo de elasticidade do PP-WPC foi maior, sendo 40,52% superior.

Os Gráficos 1 e 2 mostram a curva tensão deformação do PP-WPC e do PE-WPC respectivamente, seguido da Tabela 7 que apresenta os dados dos ensaios realizados.



Gráfico 1: Ensaio de tração no compósito PP-WPC, aditivado com 50% de palha de carnaúba e 50% de resina de polipropileno virgem.

Próprio autor.





Próprio autor.

Característica	PP	PEAD	PP-WC	PE-WPC
Força máxima (kgf)	$120,94 \pm 3,27$	$134,\!36\pm1,\!04$	$56,\!04\pm0,\!85$	$76,\!58\pm7,\!91$
Tensão na força máxima (MPa)	$30{,}50\pm0{,}86$	$\textbf{34,}\textbf{28} \pm \textbf{0,}\textbf{26}$	$14,\!24\pm0,\!16$	$19,\!38\pm2,\!02$
Módulo de elasticidade (MPa)	$678,\!08 \pm 36,\!17$	$1732,\!86 \pm 234,\!07$	$1154,83 \pm 83,31$	$821,\!82\pm75,\!93$
Def. específica na força máxima (%)	$9,\!42 \pm 0,\!28$	$8,99 \pm 0,18$	$4,22 \pm 0,08$	11,33 ± 1,21
Próprio autor.				

Tabela 7: Resultados do ensaio de tração sobre os compósitos PP-WPC e PE-WPC.

Foi verificado que todas as propriedades mecânicas dos compósitos de madeira plástica foram inferiores que às propriedades de suas matrizes virgens, com exceção do módulo de elasticidade para o PP-WPC e deformação específica para o PE-WPC. Isso demonstra que a biomassa inserida nestas concentrações não serviu como reforço mecânico.

Verifica-se que o compósito PE-WPC apresenta maior tensão na força máxima, maior deformação específica e maior força máxima que o PP-WPC, mostrando que a madeira plástica de polietileno, obteve um maior desempenho em todas as características, com exceção do módulo de elasticidade. Isto mostra que mesmo com 70% de adição de palha de carnaúba, o compósito PE-WPC se comportou melhor. Isto pode ser decorrência direta da influência da matriz, tendo em vista que o PEAD é mais tolerante à incorporação de biomassa, por não haver grupos pendentes que possam contribuir com impedimentos estéricos, o que acaba permitindo mais interação entre as partes matriz e reforço (LOPEZ, 2018; LOPEZ, 2018; GALLAGHER, 2013).

5.2.2 Impacto Izod

O ensaio de impacto Izod realizado conforme a norma ASTM D256 gerou como resultado o padrão *Non Break*. Segundo a norma, quando a parte superior fica dependurada, e não é arrancada com o impacto, ainda que esteja ligada à parte inferior apenas por uma fina película da matriz, o resultado do teste deve ser caracterizado como *Non Break*. Contudo, os valores encontrados para o ensaio de tenacidade ao entalhe pelo método Izod, pode ser verificado na Tabela 8.

Amostra	Energia (J/m)	Desvio Padrão	
PP	47,21	2,38	
PEAD	547,41	48,73	
PP-WPC	52,43	1,82	
PE-WPC	121,35	9,50	
	Próprio autor.		

Tabela 8: Resultado dos ensaios de Impacto Izod.

Os resultados mostram que o PE-WPC obteve energia de impacto Izod bem inferior ao da matriz de PEAD utilizada, correspondendo a 22,17% da energia de impacto necessária para romper as amostras de PEAD virgens. Isso mostra que a incorporação de biomassa da palha de carnaúba a 70% deu origem a um material mecanicamente mais frágil. Para o compósito PP-WPC isso não foi observado, apresentando um ganho na energia de impacto Izod.

Os resultados mostram ainda que o compósito PE-WPC obteve mais que o dobro de desempenho observado em comparação com o compósito PP-WPC, mesmo possuindo uma adição de material lignocelulósico 20% maior. É possível inferir que a matriz de polietileno parece ser mais interessante para a produção de madeira plástica, associando desempenho mecânico à economia, uma vez que a palha e carnaúba pode ser adquirida muitas vezes sem custo, enquanto a resina de polietileno, possui um preço que varia de R\$6,00 a R\$10,60 por quilograma.

Este evento pode se dá em virtude de o polipropileno com o seu grupamento metil pendente possuir uma maior dificuldade em acomodar a carga em seu interior, sendo o fator mais preponderante para o enrijecimento do material do que o teor de carga lignocelulósica (AYRILMIS, 2015).

5.2.3 Ensaio de flexão

O ensaio de flexão realizado mostra que o compósito de PP-WPC obteve melhores resultados de desempenho quando submetido ao esforço de flexão. As Tabelas 9 e 10 mostra o desempenho dos corpos de prova conforme a norma ASTM D790.

Corpo de prova	Força Máxima	Tensão Máxima na Flexão	Módulo Fletor	
-			(MD_{-})	
	(\mathbf{N})	(MPa)	(MPa)	
1	61,59	15,70	55,44	
2	70,17	17,81	63,14	
3	66,91	16,38	60,22	
4	4 63,65 16,22		57,29	
5	5 67,09 16,74		60,38	
Média	65,88	16,57	59,29	
Desvio				
Padrão	3,33	0,79	2,99	
Próprio autor.				

Tabela 9: Resultados do ensaio de flexão no compósito PE-WPC.

Tabela 10: Resultados do ensaio de flexão no compósito PP-WPC.

Corpo de prova	Força Máxima	Tensão Máxima na Flexão	Módulo Fletor
	(N)	(MPa)	(MPa)
1	90,76	23,13	81,69
2	88,70	22,70	79,83
3	88,53	22,36	79,66
4	80,47	20,76	72,42
5	87,67	22,24	78,89
Média	87,23	22,24	78,50
Desvio			
Padrão	3,95	0,90	3,55
Próprio autor.			

Foi verificado que o compósito PP-WPC obteve melhor desempenho em todos os quesitos avaliados. É interessante notar que o desempenho do PE-WPC no ensaio de tração foi relevantemente superior ao do PP-WPC, mas no que se refere ao esforço de flexão isso não foi verificado.

Estes resultados corroboram com os resultados encontrados para o ensaio de impacto Izod, mostrando novamente que a rigidez do PP-WPC com 50% de carga de biomassa

é muito superior ao encontrado para o PE-WPC e resultados similares com esta ocorrência podem ser encontrados nos trabalhos de Khonsari, 2015 e Gallagher, 2013.

5.2.8 Alteração da massa dos compósitos de madeira plástica pós intemperismo

Os corpos de prova foram pesados antes e pós intemperismo sempre observando o tempo de tratamento na atmosfera laboratorial (48h, umidade $50\pm10\%$) antes e pós experimento. A perda de massa das amostras de PP-WPC e PE-WPC pode ser avaliada nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11: Perda de massa dos corpos de prova após intemperismo artificial acelerado, PP-WPC.

Corpo de prova	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Variação (Mf-Mi)
corpo de prova	Widssa miletai (g)	Massa I mai (g)	v anaçao (ivin-ivin)
C1	7,8525	7,8520	-0,0005
C2	7,8501	7,8503	0,0002
C3	7,9243	7,9239	-0,0004
C4	7,7987	7,7984	-0,0003
C5	7,7994	7,7996	0,0002
			

Próprio autor.

Corpo de prova Massa Inicial (g) Massa Final (g) Variação (Mf-Mi) C1 7,9237 7,923 -0,0007 C2 7,8855 7,8858 0,0003 C3 7,878 7,8778 -0,0002 C4 7,9112 -0,0004 7,9108 C5 7,9087 7,9089 0,0002

Tabela 12: Perda de massa dos corpos de prova após intemperismo artificial acelerado, PE-WPC.

Próprio autor.

Observa-se uma variação mínima de massa dos corpos de prova, o que mostra uma excelente estabilidade dos compósitos produzidos. Para compósitos de madeira plástica, de forma geral, existe a possibilidade de aumento de massa pós intemperismo, tendo em vista a possibilidade de absorção de água dos corpos de prova, no entanto as variações de massa pós intemperismo não indicaram nenhuma tendência.

5.2.9 Ensaio de tração em amostras pós intemperismo

Os resultados dos ensaios de tração conforme a norma ASTM D638-10 após o processo de intemperismo artificial acelerado nos compósitos de madeira plástica de polipropileno e polietileno mostraram que o compósito PE-WPC ainda obteve melhor desempenho no que se refere ao esforço de tração. Os Gráficos 3, 4, 5 e 6, mostram as curvas tensão x deformação para o PP, o PEAD, o PP-WPC e o PE-WPC pós intemperismo respectivamente, seguido da Tabela 13 que apresentam os dados dos ensaios realizados.





Próprio autor.


Gráfico 4: Ensaio de tração no compósito PE após 200h de intemperismo artificial acelerado.

Próprio autor.

Gráfico 5: Ensaio de tração no compósito PP-WPC após 200h de intemperismo artificial acelerado.



Próprio autor.



Gráfico 6: Ensaio de tração no compósito PE-WPC após 200h de intemperismo artificial acelerado.

Próprio autor.

Característica	PP	PE	PP-WC	PE-WPC		
Força máxima (kgf)	$123,40 \pm 6,89$	$129,10 \pm 1,13$	61,24 ± 2,61	85,48 ± 4,12		
Tensão na força máxima (MPa)	30,40 ± 1,69	$32,69 \pm 0,28$	$16,55 \pm 0,69$	23,10 ± 1,06		
Módulo de elasticidade (MPa)	711,50 ± 32,14	$4036\pm541{,}5$	$1026,\!65 \pm 200,\!03$	$702,\!49\pm79,\!89$		
Def. específica na força máxima (%)	$8,94 \pm 0,12$	3,64 ± 0,07	$3,50 \pm 0,55$	11,67 ± 1,97		
Próprio autor.						

Tabela 13: Resultados do ensaio de tração no material PE-WPC pós Intemperismo.

Para o PP-WPC, houve melhoria nas propriedades mecânicas nos campos: tensão na força máxima (antes: 14,24 MPa; pós: 16,55 MPa) e módulo de elasticidade (antes: 1154,83MPa; pós: 1026,65MPa) e deformação específica (antes: 4,22% \pm 0,08%; pós: 3,50% \pm 0,55%).

Para o PE-WPC, foi observado melhorias na propriedade de tensão na força máxima (antes: 19,38 MPa; pós: 23,10 MPa), deformação específica na força máxima (antes: 11,33%; pós: 11,67%, dentro da faixa do desvio padrão). O compósito apresentou maior deformação pós intemperismo que a sua matriz, mostrando que o material final ganhou em ductilidade. Para o

módulo de elasticidade, houve queda (antes: 821,82 MPa; pós: 702,49 MPa), fato observado também para PP-WPC. Era de se esperar que os parâmetros sofressem as interferências em suas propriedades mecânicas conforme a Tabela 14.

Propriedades mecânicas	Esperado	Observado para PP-WPC	Observado para PE-WPC		
Tensão na força máxima	Diminuir	$\Theta i < \Theta f$	$\Theta i < \Theta f$		
Módulo de elasticidade	Aumentar	Ei > Ef	Ei>Ef		
Deformação específica	Diminuir	Ei > Ef	$\epsilon_i < \epsilon_f$		
Próprio autor.					

Tabela 14: Interferências esperadas em materiais compósitos pós intemperismo artificial.

Dois fatores podem ter contribuído simultaneamente para este comportamento anômalo. O primeiro fator, é o prejudicial, associado à fotodegradação, na formação de radicais livres que acabam por atacar a estrutura do material compósito, principalmente sobre a matriz. Esse ataque faz com que o material fique fragilizado, diminuindo a ductilidade, aumentando o módulo de elasticidade e normalmente diminuindo a tensão na força máxima. É possível notar pelos resultados que esta tendência ocorreu parcialmente, fato observado na deformação no PP-WPC.

O segundo fator que pode agir como ponto de melhoria nas propriedades mecânicas de materiais compósitos, é que o aquecimento prolongado em estufa pode promover alívio de tensões internas no interior dos compósitos testados, fazendo com que seja esperado o aumento da tensão na força máxima, diminuição do módulo de elasticidade, aumento da deformação específica e aumento da força máxima, exatamente o que ocorreu para o compósito PE-WPC.

Sabe-se que o prolongamento do tempo de intemperismo artificial sobre as peças ensaiadas, deverá fazer com que o primeiro fator sobrepuja ao segundo fator em algum momento, pois a matriz que agrupa o compósito deverá sofrer pela propagação de radicais livres o que levará ao comportamento esperado (DE PAOLI, 2018).

5.2.10 Impacto Izod pós Intemperismo.

O Impacto Izod pós intemperismo artificial acelerado revelou que as amostras atacadas não tiveram comportamentos tão discrepantes. Foi verificada uma pequena perda na energia de impacto no PP-WPC, saindo de $52,43 \pm 1,82$ J/m para $48,66 \pm 5,66$ J/m, e um leve ganho na energia de impacto média para o PE-WPC, praticamente inalterado, resultado que

ficou na margem do desvio padrão, saindo de $121,35 \pm 9,50$ J/m para $123,22 \pm 12,99$ J/m. Os resultados podem ser vistos na Tabela 15.

Tabela 15: Resultados dos ensaios de impacto Izod em PP-WPC e PE-WPC após 200h de intemperismo artificial acelerado.

Amostra	Energia de Impacto Média (J/m)	Desvio padrão (J/m)	Área média no entalhe (mm²)	Tipo de ruptura
PP-WPC	48,66	5,66	28,50	Non Break
PE-WPC	123,22	12,99	29,09	Non Break
		Próprio autor.		

5.2.11 Ensaio de Flexão pós intemperismo

As amostras pós intemperismo artificial acelerado revelou uma leve diminuição de desempenho para os dois materiais compósitos. As amostras seguiram o mesmo padrão das versões não submetidas ao intemperismo artificial acelerado, com o desempenho do PP-WPC superior ao desempenho do PE-WPC. As Tabelas 16 e 17 apresentam os resultados de desempenho para o ensaio de flexão.

Tabela 16: Resultados dos ensaios de flexão em PP-WPC após 200h de intemperismo artificial acelerado.

Corpo de prova	Tensão Máxima na Flexão	Deformação Máxima na Flexão	Força Máxima	Módulo Fletor
	Mpa	-	Ν	MPa
1	21,42	0,05	84,07	75,66
2	21,24	0,05	86,13	77,52
3	21,39	0,05	85,10	76,59
4	21,46	0,05	85,10	76,58
5	21,73	0,05	84,24	75,82
Média	21,45	0,05	84,93	76,43
Desvio Padrão	0,18	0,00	0,82	0,74

Próprio autor.

Corpo de prova	Tensão Máxima na Flexão	Deformação Máxima na Flexão	Força Máxima	Módulo Fletor
	Mpa	-	Ν	MPa
1	15,70	0,05	69,11	56,13
2	17,30	0,05	69,12	62,48
3	16,82	0,05	67,93	59,12
4	16,05	0,05	63,65	60,97
5	17,31	0,05	62,03	53,38
Média	16,63	0,05	66,37	58,41
Desvio Padrão	0,73	0,00	3,31	3,68

Tabela 17: Resultados dos ensaios de flexão em PE-WPC após 200h de intemperismo artificial acelerado.

Próprio autor.

Os resultados também revelam que a amostra PE-WPC praticamente não obteve alteração em suas propriedades de flexão, mostrando resultados similares ao encontrado sem a realização do intemperismo. O intemperismo artificial sobre os corpos de prova de flexão nos PP e PEAD virgens, não revelou diferença significativa entre o antes e pós intemperismo.

5.2.12 Avaliação da alteração de cor

Após o tempo de exposição, as amostras foram retiradas do equipamento e novamente mediram-se as coordenadas L*, a* e b*, a fim de comparar os valores com as medições realizadas antes do procedimento de intemperismo. A Tabela 18 mostra a alteração antes e pós intemperismo.

PP		0 Horas						
Escala	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	Média	σ
L^*	57,02	56,85	56,52	56,59	56,75	56,81	56,76	0,18
<i>a*</i>	0,68	0,53	0,72	0,63	0,59	0,68	0,64	0,07
b *	4,49	4,26	4,26	4,71	4,63	4,59	4,49	0,19
РР				200 I	Ioras	-		
Escala	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	Média	σ
L^*	53,44	53,42	53,35	53,38	52,98	52,93	53,25	0,23
<i>a</i> *	1,02	1,19	1,22	1,21	1,25	1,06	1,16	0,09
b *	5,33	5,52	5,43	5,38	5,59	5,36	5,44	0,10
PEAD				0 H	oras			
Escala	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	Média	σ
L^*	67,38	67,60	67,33	67,35	67,59	67,41	67,44	0,12
<i>a*</i>	-0,62	-0,92	-0,92	-0,89	-0,90	-0,84	-0,85	0,12
<i>b*</i>	-1,67	-2,07	-1,94	-1,87	-1,87	-2,00	-1,90	0,14
PEAD				200 I	Ioras			
Escala	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	Média	σ
L^*	59,89	60,32	60,31	59,73	60,29	60,41	60,16	0,28
<i>a*</i>	-1,02	-1,37	-1,23	-1,39	-1,35	-1,32	-1,28	0,14
<i>b*</i>	0,88	0,57	0,73	0,98	0,83	0,98	0,83	0,16
PP-WPC				0 H	oras			
Escala	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	Média	σ
L^*	29,19	29,99	31,5	28,88	29	28,6	29,53	1,07
<i>a</i> *	2,28	2,45	2,38	2,59	2,48	2,52	2,45	0,11
<i>b*</i>	2,35	2,59	2,8	2,8	2,63	2,62	2,63	0,17
PP-WPC		200 Horas						
Escala	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	Média	σ
L^*	30,38	30,51	31,47	31,47	29,02	29,61	30,41	0,98
<i>a*</i>	2,47	2,4	2,31	2,42	2,35	2,37	2,39	0,06
<i>b</i> *	2,78	2,64	2,64	2,63	2,57	2,43	2,61	0,11
PE-WPC	070.4	~	~	<u>0 H</u>	oras	~ ~ ~ ~		
Escala	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	Média	σ
<i>L</i> *	35,87	35,76	33,98	34,46	38,02	33,04	35,19	1,76
<i>a*</i>	3,46	2,06	1,94	1,77	2,28	1,9	2,23	0,62
<i>b*</i>	6,02	3,27	2,9	2,72	3,93	2,61	3,57	1,29
PE-WPC	CD1	C D A	GDA	200 I	loras	C D (2.57.14	
Escala	CPI	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	Média	σ
<i>L</i> *	30,20	29,98	31,39	30,41	29,53	28,92	30,07	0,84
a* 1 *	2,39	2,39	2,37	2,48	2,30	2,60	2,42	0,10
b*	2,68	2,64	2,62	2,69	2,63	2,45	2,62	0,09
				Proprio a	autor.			

Tabela 18: Resultados dos de alteração de cor para os compósitos PP-WPC e PE-WPC após 200h de intemperismo artificial acelerado

A avaliação das variações médias de cor conforme a análise dos deltas de variação nas projeções L*, a* e b* para os compósitos podem ser vistos em detalhe na Tabela 19.

Material	Projeção	Variação Média	Efeito de cor	Variação Vetor cor ΔE*
	ΔL^*	-3,51	Mais escuro	
РР	Δa^*	0,52	Mais amarelo	3,67
	Δb^*	0,95	Mais vermelho	
	ΔL^*	-7,28	Mais escuro	
PEAD	Δa^*	-0,43	Mais verde	7,79
	Δb^*	2,73	Mais amarelo	
	ΔL^*	0,88	mais claro	
PP-WPC	Δa^*	-0,06	mais verde	0,39
	Δb^*	-0,02	mais azul	
	ΔL^*	-5,12	mais escuro	_
PE-WPC	∆a*	0,19	mais vermelho	13,58
	Δb^*	-0,95	mais azul	

Tabela 19: Avaliação dos deltas de variação das projeções L*, a*e b*

Próprio autor.

Os resultados encontrados apontam que não houve alteração significativa de cor nos corpos de prova de PP-WPC submetidos ao intemperismo artificial acelerado por um período de 200 h, indicando que a degradação por esse período, não ocasionou mudança significativa de coloração na superfície, o que demonstra estabilidade ao ultravioleta nestas condições. Para o PP virgem ensaiado, o vetor variação de cor (ΔE^*) foi de 3,67, e não foi verificada essa alteração na coloração dos compósitos finais.

Segundo Mesquita R. (2020), a variação do ΔE^* na faixa de 0,0 a 0,5 é considerada desprezível, o que qualifica o comportamento do material PP-WPC como estável neste tempo de exposição.

Para o PE-WPC, foi observado um elevado desvio nas projeções L* e b*, ambas para a direção negativa de seus eixos, indicando um escurecimento do material. Um elevado ΔE^* correspondente a 13,58 também foi observado, evidenciando uma significativa alteração perceptível ao olho nu. Para o PEAD virgem utilizado, verificou-se um ΔE^* de 7,79, e pode ter contribuído para a alteração de coloração no compósito PE-WPC. Contudo, sendo a variação elevada, uma contribuição do teor de biomassa presente no compósito pode ter ocorrido, promovendo reações de degradação, contribuindo ainda mais para o aumento do ΔE^* .

A literatura diz que quando ocorrem desvios de cor cuja resultante indique uma coloração amarela, ou revele um padrão mais escuro que o inicial, existe um forte indício de

degradação polimérica (GUNJAL, 2020; FABIYI 2014). Portanto, o procedimento de intemperismo artificial acelerado utilizado foi suficiente para ocasionar degradação superficial no compósito PE-WPC, e levou ao escurecimento do material.

Segundo o trabalho de Diène Ndiaye et al; que trata de fenômenos de foto-oxidação em filmes de WPC, quanto maior o teor de biomassa no interior dos compósitos, maior a contribuição para a ocorrência de fenômenos de degradação pela luz UV (DIÈNE, 2011). O mecanismo de degradação proposto parte da degradação de monômeros constituintes da lignina, sendo estes os álcoois coumarílico, coniferílico e sinapílico.

De acordo com K. Mitsui; S. Tsuchikawa (2005), citado por Diène Ndiaye et al (2008) o principal processo de degradação da lignina identificado pelos autores é o desmetoxilação do anel guaiacil ou siringil. Radicais fenoxi, que são os principais intermediários, são formados por diferentes caminhos. Os fenóis presentes podem ser foto-oxidados em quininas e ácidos mucônicos. A explicação dada é a abstração de hidrogênio fenólico por um grupamento α -carbonil ou singleto excitado. A oxidação direta de fenóis absorvendo perto da luz UV ou homólise da ligação β -O-4 em éteres arilglicerol- β -arílicos pode então ocorrer gerando radicais. Este processo é indicado como responsável pelo amarelecimento da madeira, segundo K. Mitsui; S. Tsuchikawa (2005). A geração de radicais livres acaba por atacar as ligações simples da matriz de polietileno ou polipropileno.

A explicação para a alteração de coloração de forma mais acentuada no PE-WPC pode ser explicada, portanto, pelo elevado teor de biomassa incorporado, que catalisou reações de fotodegradação prejudicando a coloração dos corpos de prova. Em 200h de intemperismo, o efeito não foi causado de forma substancial no PP-WPC, mesmo possuindo estruturas poliméricas semelhantes, o que indica que o fator mais preponderante para a causa alteração de cor está atrelada à concentração de biomassa.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens da microscopia eletrônica de varredura mostram um ataque biológico ocorrido nos dois compósitos de madeira plástica. É possível verificar que a região de ataque predominante se dá no material lignocelulósico incorporado no interior do compósito, preferencialmente em regiões não uniformes e que permitem maior ancoragem de agentes biológicos. As Figuras 31 mostram o ataque biológico de um fungo em uma fenda no material compósito PP-WPC.

Figura 31: a) Ataque biológico fúngico nos compósitos de madeira plástica PP-WPC.Magnificação de 13.000x.
b) Magnificação de 4.000x. c) magnificação de 1.000x. Vista interna da fenda. d) Magnificação de 500x.



Próprio autor.

As setas em amarelo nas imagens revelam a presença de corpos de frutificação, estrutura característica de um ataque fúngico (BARI, 2015). Ao reduzir-se a ampliação, verifica-se a área de incidência do ataque. No interior da fenda, nota-se uma grande predominância de fungos, já na superfície, a incidência não ocorre.

A análise do compósito PE-WPC também revela a ocorrência de um ataque biológico, mostrando uma estrutura fúngica similar ao encontrado para o material PP-WPC.

Foi verificado que não existe nenhuma proteção contra a proliferação de fungos na estrutura da madeira plástica de carnaúba, o que indica a forte necessidade do uso de agentes antifúngicos para a proteção biológica deste material. Foi verificada a presença de hifas se distribuindo em diversas ramificações ao longo da superfície como mostram as imagens da Figuras 32.

Figura 32: a) Ataque biológico fúngico nos compósitos de madeira plástica PE-WPC, magnificação de 28.000x. b) Magnificação de 4.000x. c) Magnificação de 1.000x.



Próprio Autor.

O corpo de frutificação mostrado na Figura 32 a) se encontra no centro das imagens da Figura 32 b) e 32 c) supracitadas, mostrando uma extensa rede de ataque fúngico no compósito de polietileno.

No que se refere à adesão da fibra lignocelulósica a matriz polimérica, verifica-se pelas imagens a ocorrência de uma forte interação. Na superfície de fratura de corpos de prova de tração foi verificada a formação de estruturas foliares na superfície das fibras lignocelulósicas, indicando a ocorrência de um esforço cisalhante, fruto da interação química entre a matriz e a fibra lignocelulósica (KHALIL, 2001). A Figura 33 mostra a estrutura foliar na superfície das fibras da palha de carnaúba. Este efeito é largamente caracterizado pela literatura, nos trabalhos de Gacitua, 2009; Gomes et al, 2019 e Kang, J., 2011.

Figura 33: Fibra a palha de carnaúba apresentando formações foliares em sua superficie após o ensaio de para ambas as amostras de madeira plástica. a) PEWPC, região de fratura. b) PPWPC região de fratura.



Próprio Autor.

As imagens mostram que ambos os compósitos apresentaram indícios da presença de uma boa adesão interfacial, o que é um dado muito relevante quando se trata de compósitos poliméricos. Como perspectiva, o estudo deste comportamento com o uso de agentes de acoplamento (compatibilizantes) deve ser realizado, de maneira a se checar os impactos sobre as propriedades mecânicas e sua possível melhora na adesão interfacial.

6. CONCLUSÕES

O trabalho realizado mostrou que é possível produzir madeira plástica com palha de carnaúba oriunda do rejeito pós extração da cera de carnaúba por processo de batimento da palha. Foi possível verificar a adequação às matrizes poliméricas de polipropileno e polietileno de alta densidade, não havendo delaminações oriundas de incompatibilidade da biomassa com a matriz polimérica

Foi verificado que a palha de carnaúba seca após a moagem, absorve menos umidade que o conteúdo original de umidade da fibra da palha de carnaúba, o que na perspectiva de um processo de transformação de plásticos é um ponto positivo. Verificou-se também que o teor de extrativos naturais da palha de carnaúba não interferiram na estética superficial das peças, não apresentando ocorrências de degradação, manchas, bolhas e outros problemas associados ao teor elevado de extrativos.

Os ensaios mecânicos realizados nos compósitos de madeira plástica de carnaúba revelaram compatibilidade com a resistência mecânica de materiais da mesma natureza pesquisados na literatura. Verificou-se uma elevada queda nas propriedades mecânicas dos compósitos com relação a sua matriz constituinte.

A umidade dos materiais compósitos PP-WPC e PE-WPC determinada sobre os pellets produzidos, mostrou que ambos devem obrigatoriamente passar por processos de secagem de material antes do processo produtivo de peças plásticas, de maneira a evitar defeitos ocasionados por voláteis.

O intemperismo artificial acelerado realizado sobre os compósitos revelou que não houve alteração de massa significativa dos corpos de prova, mostrando estabilidade dos compósitos frente ao intemperismo realizado. Os resultados de desempenho mecânico quanto aos esforços de tração, flexão e impacto Izod mostram que apesar das alterações nas propriedades não serem pronunciadas para nenhum dos ensaios mecânicos realizados, novos experimentos com maiores tempos de exposição ao intemperismo acelerado deverão ser feitos para uma melhor avaliação da influência da fotodegradação nas propriedades mecânicas dos compósitos de madeira plástica investigados.

Após o intemperismo artificial acelerado não houve alteração significativa de cor nos corpos de prova de PP-WPC ($\Delta E^*= 0,39$). Para o PE-WPC, foi observado um elevado desvio nas projeções L* e b*, ambas para a direção negativa de seus eixos, indicando um escurecimento do material, associado a um elevado ΔE^* de 13,58 mostrando que o intemperismo realmente causou uma mudança de cor muito significativa facilmente percebida ao olho nu, com contribuições de sua matriz e teor de biomassa como causadores desta variação na cor.

As imagens da microscopia eletrônica de varredura mostram o ataque biológico severo por fungos para ambos os compósitos de madeira plástica. Foi possível verificar que a zona preferencial de ataque ocorre em crateras, fissuras ou regiões de depressão que permitem a ancoragem destes fungos. Não foi verificada a proliferação de fungos na superfície lisa de nenhuma peça produzida para estes experimentos, o que leva a crer que a rugosidade do compósito influencia na propagação de fungos. Análises das superfícies de fratura nos corpos de prova de tração, mostraram também que existe uma boa adesão entre a fibra natural e a matriz polimérica, que mostra formação de estruturas foliares na superfície das fibras lignocelulósicas, indicando a ocorrência de um esforço cisalhante fruto da interação química entre a matriz e a fibra natural.

7. PERSPECTIVAS

- a. Produção e caracterização da madeira plástica de carnaúba com a utilização de agentes compatibilizantes, lubrificantes internos e externos, anti-fúngico, agente anti-uv e agentes antioxidantes. Avaliar a influência nas propriedades mecânicas e com a adição de cada um destes elementos, com as respectivas variações de concentração.
- b. Verificar a alteração de coloração das madeiras plásticas de carnaúba produzidas em maiores tempos de exposição, e de acordo com os diferentes métodos dispostos na norma ASTM G154. Realizar ainda testes com a utilização de intemperismo em arco Xênon (*Xenon Test*) e verificar as alterações em propriedades físicas e colorimétricas.
- c. Investigações no que se refere ao teor de extrativos nos pellets de madeira plástica de carnaúba, avaliar a influência que a cera de carnaúba residual provoca no processo de granulação, injeção ou extrusão.
- d. Conduzir estudos para avaliação ataque biológico em meio de cultura controlado em placa de petri.
- e. Avaliar torque e corrente gerados no processamento em máquina extrusora, e as respectivas influencias na processabilidade com a adição dos aditivos listados na alínea a).
- f. Conduzir estudos de degradação biológica em solo simulado.

REFERÊNCIAS

ARRUDA, Giovana Maria Tadaieski; Calbo, Maria Elisa Ribeiro. Efeitos da inundação no crescimento, trocas gasosas e porosidade radicular da carnaúba (Copernicia prunifera (Mill.) H.E. Moore). Acta Bot. Bras., São Paulo, v. 18, n. 2, p. 219-224, June 2004.

ASHORI, A., Matini Behzad, H., & Tarmian, A. (2013). Effects of chemical preservative treatments on durability of wood flour/HDPE composites. Composites Part B: Engineering, 47, 308–313. doi:10.1016/j.compositesb.2012.11.022

AYRILMIS, Nadir et al . Effect of Wood-derived Charcoal Content on Properties of Wood Plastic Composites. Mat. Res., São Carlos, v. 18, n. 3, p. 654-659, June 2015.

ASTM C1557-14, Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM D1238-10, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM D1695-12, Standard Terminology of Celulose and Cellulose Derivatives, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASTM D256-10e1, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

ASTM D3039 / D3039M-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

ASTM D5630-13; Standard Test Method for Ash Content in Plastics; ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM D618-13, Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM D6110-18, Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018

ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014,

ASTM D6980-17, Standard Test Method for Determination of Moisture in Plastics by Loss in Weight, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org

ASTM D790-17; Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials; ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM D792-13, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM G154-16; Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials; ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

BARI, E et al . Effects of nano-clay on biological resistance of wood-plastic composite against five wood-deteriorating fungi. Maderas, Cienc. tecnol., Concepción, v. 17, n. 1, p. 205-212, enero 2015.

BLUM, Julius et al . Uso de cera na conservação pós-colheita do caqui cv. Giombo. Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal, v. 30, n. 3, p. 830-833, Sept. 2008.

BROGNOLI, Ronei Principais cargas utilizadas em plásticos Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI-RS Escola de Educação Profissional SENAI Nilo Bettanin abril 2013.

BUSON, R.F., MELO, L.F.L. Oliveira, M.N.; Rangel, G.A.V.P., Deus E.P., Physical and mechanical characterization of surface treated bamboo fibers, Science and Technology of Materials V. 30, Issue 2, May–August 2018, P. 67-73

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 9. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2016.

CANEVAROLO, S. J.; Técnicas de caracterização de polímeros. 1. ed. São Paulo: Artliber 2007.

CANEVAROLO, S. J.; Ciência dos Polímeros, um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2º Ed. Artliber, 2002.

Câmara Setorial da Carnaúba. A carnaúba: preservação e sustentabilidade. / Câmara Setorial da Carnaúba. - Fortaleza: Câmara Setorial da Carnaúba, 2009.40 p.: il..

CAMPOS, A. O.; Avaliação do pré-tratamento alcalino na hidrólise enzimática dos resíduos da palha de carnaúba. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte; Natal 2017.

CARNIETTO, M. B.; Análise de Mercado de Wood-Plastic Composite (WPC) no Brasil., Faculdade de Ciências Agronômicas– Botucatu, Dissertação de Mestrado, UNESP-SP 2020

CARVALHO, Francisco Prancacio Araújo de; GOMES, Jaíra Maria Alcobaça. Eco-eficiência na produção de cera de Carnaúba no município de Campo Maior, Piauí, 2004. Rev. Econ. Sociol. Rural, Brasília, v. 46, n. 2, p. 421-453, June 2008.

CARVALHO, Laura Hecker de. Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras Vegetais. UFCG. 2003. Disponível no site: www.abpol.com.br/apostilacompositos.doc. Acessado em abril de 2017.

CATTO, André Luis et al . Influence of coupling agent in compatibility of post-consumer HDPE in thermoplastic composites reinforced with eucalyptus fiber. Mat. Res., São Carlos , v. 17, supl. 1, p. 203-209, Aug. 2014 .

CAO, Y.; WU, Y. Evaluation of statistical strength of bamboo fiber and mechanical properties of fiber reinforced green composites. Journal Of Central South University Of Technology, [s.l.], v. 15, n. 1, p.564-567, set. 2008. Springer Nature.

CORDELLA, Cristina Dias, Plastificantes, Sistema Brasileiro de Resposta Técnica - SBRT, SENAI-RS / Departamento Regional 25 out. 2007

CORREA, Carlos A. et al . Compósitos termoplásticos com madeira. Polímeros, São Carlos , v. 13, n. 3, p. 154-165, July 2003 .

COSTA, Vera Lúcia dos Santos; GOMES, Jaíra Maria Alcobaça. Crédito e conservação ambiental no extrativismo da carnaúba (Copernicia prunifera (Mill.) H. E. Moore) no nordeste brasileiro no período de 2007 a 2012. Interações (Campo Grande), Campo Grande , v. 17, n. 1, p. 4-14, Mar. 2016.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. Acetilação da fibra de bucha (Luffa cylindrica). Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.15, n.001, p.59-62, 2005.

DE BLASIO, Carlos Anibal; Solução de defeitos na moldagem por injeção de termoplásticos. / Carlos Anibal De Blasio. --Campinas, SP: [s.n.], 2007.

DE PAOLI, M. A., Degradação e Estabilização de Polímeros, Chemkeys, 2º versão online (revisada), 2008.

FABIYI, James S; MCDONALD, Armando G. Degradation of polypropylene in naturally and artificially weathered plastic matrix composites. Maderas, Cienc. tecnol., Concepción, v. 16, n. 3, p. 275-290, oct. 2014.

FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4 ed., Ed.; Atheneu, São Paulo, 1988.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO CEARÁ –FIEC; Setorial em Comex Cera de Carnaúba período de referência janeiro a abril de 2019. Centro internacional de negócios – CIN 2019.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin e Nova York: Verlag Kessel, 2003. 613 p. ISBN 9783110084818.

GALLAGHER, Lance W; MCDONALD, Armando G. The effect of micron sized wood fibers in wood plastic composites. Maderas, Cienc. tecnol., Concepción, v. 15, n. 3, p. 357-374, oct. 2013.

GACITUA, William; WOLCOTT, Michael. Morphology of wood species affecting woodthermoplastic interaction: microstructure and mechanical adhesion. Maderas, Cienc. tecnol., Concepción, v. 11, n. 3, p. 217-231, 2009. GEORGE, M.; Mussone, P. G.; Bressler, D. C. Modification of the cellulosic component of hemp fibers using sulfonic acid derivatives: Surface and thermal characterization. Carbohydrate Polymers, p. 230 – 239, 2015.

GOMES, Áleft Verlanger Rocha et al . Influence of Composition on Mechanical Properties of Cassava Starch, Sisal Fiber and Carnauba Wax Biocomposites. Mat. Res., São Carlos, v. 22, supl. 1, e20180887, 2019.

GOMES, José Almir Ferreira et al . Resíduo agroindustrial da carnaúba como fonte de volumoso para a terminação de ovinos. Pesq. agropec. bras., Brasília , v. 44, n. 1, p. 58-67, Jan. 2009 .

GUNJAL, Jayashri; AGGARWAL, Pankaj; CHAUHAN, Shakti. Changes in colour and mechanical properties of wood polypropylene composites on natural weathering. Maderas, Cienc. tecnol., Concepción, v. 22, n. 3, p. 325-334, 2020.

HOAREAU, W.; TRINDADE, W. G.; SIEGMUND, B.; CASTELLAN, A.;FROLLINI, E. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: Characterization and stability. Polymer Degradation and Stability, v.86, p.567-576, 2005.

HOLANDA, Samia J. R. et al . Impacto da salinidade no desenvolvimento e crescimento de mudas de carnaúba (Copernicia prunifera (Miller) H.E.Moore). Rev. bras. eng. agríc. ambient., Campina Grande , v. 15, n. 1, p. 47-52, Jan. 2011 .

MITSUI K.; S. Tsuchikawa (2005). Low atmospheric temperature dependence on photodegradation of wood. , 81(2), 84–88. doi:10.1016/j.jphotobiol.2005.05.011

KANG , J.; KIM , S. Improvement in the mechanical properties of polylactide and bamboo fiber biocomposites by fiber surface modification . Macromolecular Research, v. 19 , 789 – 796, 2011.

KHALIL, H. P. S. A.; ISMAIL, H.; ROZMAN, H. D.; AHMAD, M. N. The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices. European Polymer Journal, v.37, p.1037-1045, 2001.

KHONSARI, Azar et al . Study on the effects of wood flour geometry on physical and mechanical properties of wood-plastic composites. Maderas, Cienc. tecnol., Concepción, v. 17, n. 3, p. 545-558, jul. 2015.

LIMA, Rafael Nogueira et al . Investigação do potencial do talo e da palha da carnaúba para utilização como biocombustível. Matéria (Rio J.), Rio de Janeiro , v. 24, n. 2, e12375, 2019 .

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; LUNA, S.; NASCIMENTO, J. W. B.; SILVA, V. R. Modificação das propriedades das fibras de curauá por acetilação. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.15, n.3,p. 316-321, 2011.

LOPES, F. F. M.; ARAÚJO, G. T.; NASCIMENTO, J. W. B.; GADELHA, T. S.; SILVA, V. R. Estudo dos efeitos da acetilação em fibras de sisal. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.7,p. 783-788, 2010.

LOPEZ, D. F.; ROJAS, A. F.. Factores que influencian las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de materiales compuestos madero plásticos. Entre Ciencia e Ingenieria, Pereira, v. 12, n. 23, p. 93-102, June 2018.

LOPEZ, Yonny Martínez et al . Wood Particleboards Reinforced With Thermoplastics To Improve Thickness Swelling And Mechanical Properties. CERNE, Lavras, v. 24, n. 4, p. 369-378, Dec. 2018.

LUCIAN, A. L.; ORLANDO, J. R. **The nanoscience and technology of renewable biomaterialsed.** Carolina do Norte: John Wiley and Sons, 2009. ISBN ISBN: 978-1-4051-6786-4.

MACEDO, I. M. E. et al, Reciclagem do Polietileno Tereftalato (PET) no Fomento da Economia Circular, Braz. J. of Develop., Curitiba, v. 6, n. 8, p.57704-57723 aug. 2020. ISSN 2525-8761.

MACIEL JÚNIOR, R. P. Influência de cargas de reforço nas propriedades mecânicas de compósitos de matriz polimérica, Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2017.

MARINUCCI, GERSON. **Materiais compósitos poliméricos**. São Paulo, Artliber Editora, 2011. ISBN: 978-85- 88098-63-3.

MELO, S. L. S. Investigação das propriedades mecânicas e adesão interfacial dos compósitos de polipropileno virgem e reciclado reforçados com fibras e microfibras de bambu. 2016. 81 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

MESQUITA, Robert Rossi Silva de, Paula, Marcella Hermida de, & Gonçalez, Joaquim Carlos. (2020). *Colorimetria e espectroscopia no infravermelho médio em madeira de curupixá frente ao intemperismo artificial com produtos de acabamento*. Ciência Florestal, 30(3), 688-699. Epub October 26, 2020.https://dx.doi.org/10.5902/1980509831248

MOREIRA-ARAUJO, Regilda Saraiva dos Reis et al . Bioactive compounds and antioxidant activity three fruit species from the Brazilian Cerrado. Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal, v. 41, n. 3, e-011, 2019.

Ndiaye D. et al; Durability of wood polymer composites: 1. Influence of wood on the photochemical properties, Composites Science and Technology, Hal archives-ouvertes aug, 2011.

NUNES, Stephanie Gonçalves et al . Study of Composites Produced with Recovered Polypropylene and Piassava Fiber. Mat. Res., São Carlos, v. 20, n. 1, p. 144-150, Feb. 2017.

OLIVEIRA, M. P. **Propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos poliméricos reforçados por fibras de bucha.** 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciência de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2013.

OURIQUE, P. A.; CRUZ, R. C. D.; ZORZI, J. E.. Influência da cera de carnaúba no comportamento reológico de misturas usadas na moldagem por injeção em baixa pressão. Cerâmica, São Paulo, v. 61, n. 357, p. 71-76, Mar. 2015.

OZDEMIR, E.; Ayrilmis, Nadir; Mengeloglu, Fatih. Effect Of Dolomite Powder on Combustion And Technological Properties Of Wpc And Neat Polypropylene. J. Chil. Chem. Soc., Concepción, v. 62, n. 4, p. 3716-3720, dic. 2017. PARDINI. L C; NETO. F. L.; Compósitos Estruturais, Ciência e Tecnologia. ed 1; Edgard Blucher; 2006. ISBN: 8521203977

POLETTO, Matheus. Effect of styrene maleic anhydride on physical and mechanical properties of recycled polystyrene wood flour composites. Maderas, Cienc. tecnol., Concepción, v. 18, n. 4, p. 533-542, 2016.

PORTELLA, J. A.; Eichelberger, L.; Secagem de grãos, Embrapa Trigo, Passo Fundo, Rio Grande do Sul, 2001.

POPESCU, M. C..; LISA, G.; SAKATA, Y. Evaluation of morphological and chemical aspects of different Wood species by spesctroscopy and thermal methods. Journal of Molecular Structure, v. 988, p. 65-72, 2011.

RABEK, Jan. F.; Polymer Photodegradation, Mechanisms and experimental methods, Polymer Research Group, Department of Dental Biomaterials, Karolinska Institute, Royal Institute of Medicine, Stockholm, Sweden, 1995.

RABELLO, M; De Paoli, M. A.; ADITIVAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS; Ed. Artliber, Disponível no sítio: https://www.artliber.com.br/amostra/aditivacao_de_termoplasticos.pdf

REINERT, Adriano Francisco; SANTANA, Herto de Alencar; MOLDES DE INJEÇÃO, Centro de Educação Tecnológica do Paraná – CETT PR, Sociedade Educacional de Santa Catarina, Abril/2004.

REZENDE Mirabel Cerqueira, BOTELHO E. C. O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial, Centro Técnico Aeroespacial, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Divisão de Materiais e Centro Técnico Aeroespacial, Instituto Tecnológico de Aeronáutica; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 10, nº 2, 2000

REZENDE, Mirabel Cerqueira et al, COMPÓSITOS ESTRUTURAIS: TECNOLOGIA E PRÁTICA, São Paulo, ed Artliber, 2011.

RISSON, Patrícia et al . Reaproveitamento de resíduos de laminados de fibra de vidro na confecção de placas reforçadas de resina poliéster. Polímeros, São Carlos, v. 8, n. 3, p. 89-92, 1998.

ROCHA, Talita Geovanna Fernandes et al . FENOLOGIA DA Copernicia prunifera (ARECACEAE) EM UMA ÁREA DE CAATINGA DO RIO GRANDE DO NORTE. CERNE, Lavras, v. 21, n. 4, p. 673-681, Dec. 2015.

SHENOY A. V., Saini D. R.: Melt Flow Index: More Than Just a Quality Control Parameter.Part I., Advances in Polymer Technology, Vol. 6, No. 1, pages 1–58 (1986); Part II.,Advances in Polymer Technology, Vol. 6, No. 2, pages 125–145 (1986).

SHENOY A. V. and Saini D. R.: Thermoplastic Melt Rheology and Processing, Marcel Dekker Inc., New York (1996).

SHUANG YANG et al. Acetylation improves thermal stability and transmittance in FOLED substrates based on nanocellulose films. Received 10th October 2017, Accepted 26th December 2017 First published on 17th January 2018; DOI: 10.1039/C7RA11134G (Paper) RSC Adv., 2018, 8, 3619-3625.

SILVA, Eduardo M. et al . Influência da concentração e purificação da argila na estrutura e permeação ao vapor de água de nanocompósitos PEBDL/bentonita. Polímeros, São Carlos, v. 23, n. 1, p. 108-114, 2013.

SILVA ANDRADE, L. B., da Silva Julião, M. S., Carneiro Vera Cruz, R., Soares Rodrigues, T. H., dos Santos Fontenelle, R. O., & da Silva, A. L. C. (2018). Antioxidant and antifungal activity of carnauba wax powder extracts. Industrial Crops and Products, 125, 220–227. doi:10.1016/j.indcrop.2018.09.004

SOUSA, Rodrigo Ferreira de et al . ETNOECOLOGIA E ETNOBOTÂNICA DA PALMEIRA CARNAÚBA NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO. CERNE, Lavras, v. 21, n. 4, p. 587-594, Dec. 2015.

TANJORE, Deepti; Richard, Tom L.; Marshall, Megan N. (2012). *Experimental methods for laboratory-scale ensilage of lignocellulosic biomass. Biomass and Bioenergy*, 47(), 125–133. doi:10.1016/j.biombioe.2012.09.050

TAPPI T 264 cm-97. Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: Tappi Press, 1997.

TONG, Jia Ying; Royan, Nishata Royan Rajendran; Ng, Yong Chuen; Ab Ghani, Mohd Hafizuddin; Ahmad, Sahrim (2014). Study of The Mechanical and Morphology Properties of Recycled HDPE Composite Using Rice Husk Filler. Advances in Materials Science and Engineering, 2014, 1–6. doi:10.1155/2014/938961.

VALDEBENITO-SANHUEZA, Rosa Maria et al . Protetor solar diminui a incidência das podridões 'olho-d-boi' e 'branca' em maçãs 'fuji standard' e 'pink lady'. Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal, v. 38, n. 1, p. 92-98, Feb. 2016.

VIEIRA, Irlaine Rodrigues; OLIVEIRA, Jefferson Soares de; LOIOLA, Maria Iracema Bezerra. EFFECTS OF HARVESTING ON LEAF PRODUCTION AND REPRODUCTIVE PERFORMANCE OF Copernicia prunifera (Mill.) H.E. Moore1. Rev. Árvore, Viçosa, v. 40, n. 1, p. 117-123, Feb. 2016.

VIEIRA, Irlaine Rodrigues; LOIOLA, Maria Iracema Bezerra. Percepção ambiental das artesãs que usam as folhas de carnaúba (Copernicia prunifera H.E.Moore, Arecaceae) na Área de Proteção Ambiental Delta do Parnaíba, Piauí, Brasil. Soc. nat., Uberlândia, v. 26, n. 1, p. 63-76, Apr. 2014.

WOLCOTT, M. P., Englung, K., A Technology Review of Wood-Plastic Composites, Washington University, Composite Materials Symposium, 33rd, 1997.

XIMENES NETO, Francisco Rosemiro Guimarães; CRISPIM, Francisca Sandra da Ponte; BRAGA, Petrônio Emanuel Timbó. Processos produtivos de trabalhadores rurais no extrativismo da palha de carnaúba. Interações (Campo Grande), Campo Grande, v. 20, n. 4, p. 1263-1273, Dec. 2019.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; ZHENG, C.; LEE, D. H.; LIANG, D. T. In-depth investigation of biomass pyrolusis based on three major components: hemicelluloses, celluloses and lignin. Energy&Fuels, v. 20, p. 388-393, 2006.