

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE EUCALIPTO EM MATRIZ DE PVC
COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E TAMANHOS: CARACTERIZAÇÃO
DO RESÍDUO E DO COMPÓSITO

Luiz Guilherme Barbin Scapolio

São Carlos-SP
2020

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ADIÇÃO DE RESÍDUO DE CASCA DE EUCALIPTO EM MATRIZ DE PVC
COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E TAMANHOS: CARACTERIZAÇÃO
DO RESÍDUO E DO COMPÓSITO

Luiz Guilherme Barbin Scapolio

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Coorientador: Dr. Alcides Lopes Leão

São Carlos-SP
2020

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, principalmente a minha mãe Silvia Helena Barbin e ao meu pai Antônio Luiz Scapolio que me apoiaram incondicionalmente, me ajudando nas horas de dificuldades e celebrando nas horas de felicidades. Gratidão ao apoio emocional e físico deles, que foram imprescindíveis para a conclusão deste trabalho.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2017)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Luiz Guilherme Barbin Scapolio, realizada em 27/05/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Prof. Dr. Márcia Cristina Branciforti (USP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.
O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador Professor Dr. Carlos Henrique Scuracchio, por aceitar a realização deste trabalho, me orientar e apoiar nas dificuldades encontradas na realização deste trabalho, sem seu apoio este trabalho não seria possível.

Agradeço também ao meu co-orientador Professor Dr. Alcides Lopes Leão, pelo acolhimento e idealização deste trabalho, as orientações e os direcionamentos necessários, juntamente com a estrutura do seu laboratório, para que fosse possível a formulação e realização do trabalho.

Agradeço a Braskem e principalmente ao Dr. Antonio Rodolfo Jr. pelas suas orientações, treinamentos técnicos, doações dos materiais necessários e usinagem dos corpos de prova de tração, que foram de imensa ajuda para a formulação e realização deste trabalho.

Agradeço também ao Valdemir Fantacussi e a empresa Baerlocher do Brasil pela preparação, doação e informações do composto de PVC utilizado no trabalho. A empresa Pinustec pela doação do resíduo de casca de eucalipto utilizado neste trabalho. Ao Professor Dr. Sergio Augusto Rodrigues pela ajuda e esclarecimentos das dúvidas, que foram de suma importância, para a realização das análises estatísticas.

Agradeço aos meus amigos dos laboratórios Residual e o de polímeros no Dema, pelas contribuições e ajudas durante a realização deste trabalho, que foram importantes para que o trabalho fosse realizado.

Agradeço a Universidade Federal de São Carlos e a Universidade Estadual Paulista, o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e a todos os profissionais, professores, secretários, técnicos e outros colaboradores.

Agradeço a Ana Liz Uchida Melo, pela sua ajuda na reta final do trabalho, me incentivando e me apoiando com carinho e atenção, me dando conselhos e me abrindo os olhos para as minhas competências.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de celulose de fibra curta, obtida principalmente a partir do eucalipto, que é uma árvore de crescimento rápido. Devido a esta alta produção de celulose, tem-se a geração de grandes quantidades de resíduos de casca de eucalipto (RCE) que, por ser um material de baixo custo, foi escolhido como tema deste trabalho, verificando-se a possibilidade de sua utilização, agregando valor ao mesmo. Desta forma, avaliou-se a influência da adição de RCE moída com granulometrias de diferentes tamanhos - entre 75 μ m e 250 μ m e entre 300 μ m a 850 μ m - como carga em uma matriz de PVC na faixa de 10 a 40 pcr, objetivando obter compósitos conhecidos como madeira plástica. O método de processamento utilizado foi a calandragem, seguida de prensagem a quente. Para compreender o resíduo realizaram-se ensaios de análise química, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e relação comprimento por diâmetro (L/D) das fibras. Com os compósitos foram realizados ensaios de densidade, tração, flexão, impacto, temperatura de deflexão térmica (HDT), absorção de umidade e MEV das fraturas das amostras tracionadas. Observou-se formatos aciculares e irregulares nas cargas, assim como a presença de oxalato de cálcio. Em relação aos compósitos, obteve-se melhorias para o módulo em flexão e tração com o aumento da quantidade de carga adicionada, sendo que as fibras de menor granulometria apresentaram uma pequena diferença positiva em relação as de maiores granulometrias, porém havendo diminuição na deformação na ruptura e na resistência ao impacto. Com o MEV foi possível verificar o descolamento e arrancamento das fibras em tração, mostrando a baixa adesão das mesmas à matriz. Assim, a utilização do RCE se mostrou possível, porém, ainda são necessários ajustes no processamento para que se atinja as propriedades adequadas, averiguando os efeitos dos compatibilizantes e do envelhecimento no compósito.

Palavras-chave: WPC; PVC/Resíduo de Casca de Eucalipto; Compósitos; Fibras Naturais.

ABSTRACT

ADDITION OF EUCALYPTUS BARK RESIDUE IN PVC MATRIX WITH DIFFERENTS CONTENTS AND SIZES: CHARACTERIZATION OF RESIDUE AND COMPOSITE

Brazil is the largest producer of short fiber cellulose worldwide, mainly obtained from eucalyptus, which is a fast-growing tree. Due to this high production of cellulose, large amounts of eucalyptus bark residues (EBR) are generated, which, because it is a low-cost material, was chosen as the theme of this work, verifying the possibility of using, adding value to it. Thus, the influence of the addition of ground EBR with different sizes of granulometry - between 75 μ m and 250 μ m and between 300 μ m to 850 μ m - was evaluated as a load in a PVC matrix in the range of 10 to 40 phr, aiming to obtain composites known as plastic wood. The processing method used was calendering, followed by hot pressing. To understand the residue, chemical analysis, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and length-by-diameter (L/D) tests were performed. With the composite were carried out tests of density, tensile, flexural, impact, heat deflection temperature (HDT), moisture absorption and SEM of the fracture tensioned samples. Acicular and irregular shapes were observed in the fillers, as well as the presence of calcium oxalate. In relation to composites, improvements were obtained for the tensile and flexural modulus with the increase in the amount of filler added, wherein the fibers of smaller particle size showed a small positive difference in relation to those of larger particle sizes, however there was a decrease in elongation at break and impact resistance. With SEM it was possible to verify the detachment and pull-out of the fibers in tensile, showing their low adhesion to the matrix. Thus, the use of EBR proved to be possible, however, adjustments in the processing are still necessary to reach the proper properties, investigating the effects of compatibilizers and aging on the composite.

Keywords: WPC; PVC/Eucalyptus Bark Residue; Composites; Natural Fiber.

SUMÁRIO

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xvii
1 INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 Policloreto de Vinila	3
2.1.1 Gelificação.....	6
2.1.2 Degradação Térmica do PVC	10
2.1.3 Aditivos.....	12
2.2 Estrutura e Composição da Madeira.....	14
2.3 Casca de Eucalipto.....	19
2.4 Compósitos	21
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Materiais	33
4.2 Métodos.....	34
4.2.1 Secagem	35
4.2.2 Moagem e Peneiramento	35
4.2.3 Análise Química da Casca de Eucalipto	35
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	37
4.2.5 Microscopia	38
4.2.6 Tamanho de Partícula	38
4.2.7 Preparação dos compostos de PVC	39
4.2.8 Preparação dos corpos de prova	39
4.2.9 Densidade	40
4.2.10 Ensaio Mecânicos – Tração, Flexão e Impacto.....	40

4.2.11	Temperatura de Deflexão Térmica, HDT	41
4.2.12	Absorção de Umidade	41
4.2.13	Análise Estatística	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Caracterização da Casca Moída.....	43
5.1.1	Caracterização Química	43
5.1.2	Análise Termogravimétrica	44
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras	50
5.1.4	Relação Comprimento por Diâmetro (L/D).....	53
5.2	Caracterização dos Compósitos	55
5.2.1	Densidade	55
5.2.2	Caracterização Mecânica em Flexão.....	57
5.2.3	Caracterização Mecânica em Tração	62
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura das Fraturas em Tração	67
5.2.5	Resistência ao Impacto	71
5.2.6	Temperatura de Deflexão Térmica - HDT.....	72
5.2.7	Absorção de Umidade	74
6	CONCLUSÕES	77
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 4.1 – Materiais, função e composição do composto de PVC.....	34
Tabela 5.1 – Caracterização química da casca de eucalipto.....	43
Tabela 5.2 – Temperatura de início e término dos picos da curva de derivada da TGA.	49
Tabela 5.3 – Perda de massa dos picos nas temperaturas de início e término.	49
Tabela 5.4 – EDS da partícula inorgânica presente no RCE (região 1).....	53
Tabela 5.5 – Densidade (g/cm ³).....	55
Tabela 5.6 – Módulo de flexão (GPa).....	57
Tabela 5.7 – Tensão máxima de flexão (Mpa).	59
Tabela 5.8 – Deformação na ruptura na flexão (%).	60
Tabela 5.9 – Módulo de tração (GPa).	62
Tabela 5.10 – Resistência a tração no escoamento (MPa).	64
Tabela 5.11 – Deformação na ruptura na tração (%).	66
Tabela 5.12 – Resistência ao impacto Izod (kJ/m ²).....	71
Tabela 5.13 – Temperatura de deflexão térmica (°C).....	73
Tabela 5.14 – Absorção de umidade após 47 dias (%).	74

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Estrutura Molecular do PVC [6].	3
Figura 2.2 – Partícula de PVC cortada e visualizada no MEV. Pode-se visualizar as partículas primárias, a porosidade e membrana pericelular externa [15].	4
Figura 2.3 – Mecanismos de gelificação durante os diferentes tipos de processamento. Adaptado de [21].	7
Figura 2.4 – Gráfico de torque por temperatura. Resultado do experimento realizado por Faulkner reproduzido pela Braskem. Adaptado de [6].	9
Figura 2.5 – Mecanismos de desidrocloração do PVC [23].	10
Figura 2.6 – Desidrocloração do PVC catalisado por HCl: A) mecanismo do par iônico e B) mecanismo quase iônico [23].	11
Figura 2.7 – Ilustração da parede celular, mostrando a estrutura da parede celular secundária. Adaptado de [31].	16
Figura 2.8 – Estrutura da biomassa lignocelulósica e seus componentes. Aa) Celulose, Ab) Hemicelulose, Ac) Monolignóis – p-Cumarílico, Coniferílico e Sinapílico, Ad) Lignina, B) Biomassa. Adaptado de [32].	18
Figura 2.9 – Estrutura parcial da lignina [35].	19
Figura 2.10 – Razão da área superficial pelo volume de uma partícula cilíndrica para um dado volume plotado pela razão de aspecto ($a = l/d$) Adaptado de [40].	22
Figura 5.1 – Gráfico de perda de massa em porcentagem por temperatura em graus Celsius das Fibras A e B, coletadas nas regiões 1 (fundo) e 2(superior), da embalagem onde estavam armazenadas.	46
Figura 5.2 – Gráfico da derivada perda de massa em porcentagem pela temperatura em graus Celsius plotado pela temperatura em graus Celsius das Fibras A e B, coletadas nas regiões 1 (fundo) e 2(superior), da embalagem onde estavam armazenadas.	46
Figura 5.3 – Imagens feitas com MEV do RCE nas granulometrias de 75 μm a 250 μm (Fibra A). Figura A: amostra coletada na região 1; Figura B: amostra coletada na região 2; Figura C e D: apresentam a estrutura da fibra; Figura E: observação de partículas inorgânicas.	51

Figura 5.4 – Imagens feitas com MEV do RCE nas granulometrias de 300 μm a 850 μm (Fibra B). Figura A: amostra coletada na região 1; Figura B: amostra coletada na região 2; Figura C e D: apresentam a estrutura da fibra; Figura E: observação de partículas inorgânicas.	52
Figura 5.5 – MEV da partícula inorgânica escolhida para a realização do EDS presente no RCE (região 1).	53
Figura 5.6 – Imagens capturadas no Estereoscópio para obtenção da relação L/D das fibras. Em que a Figura A e a Figura B representam as fibras A e B, respectivamente.	54
Figura 5.7 – Histograma da Distribuição de frequência pela Relação comprimento por diâmetro (L/D) das Fibras A e B.	54
Figura 5.8 – Gráfico de densidade por concentração de Fibra A e B.	56
Figura 5.9 – Módulo de flexão pela concentração de Fibra A e B.	58
Figura 5.10 – Tensão máxima de flexão pela concentração de Fibra A e B.	60
Figura 5.11 – Deformação na ruptura na flexão pela concentração de Fibra A e B.	61
Figura 5.12 – Módulo de tração pela concentração de Fibra A e B.	63
Figura 5.13 – Resistência a tração no escoamento pela concentração de Fibra A e B.	65
Figura 5.14 – Deformação na ruptura na tração pela concentração de Fibra A e B.	67
Figura 5.15 – A-B) MEV da superfície de fratura em tração do PVC.	68
Figura 5.16 – MEV da fratura em tração para a Fibra A com 10 pcr. A) Imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. B) Detector de elétrons secundários.	69
Figura 5.17 – MEV da fratura em tração para a Fibra B com 10 pcr. A) Imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. B) Detector de elétrons secundários.	69
Figura 5.18 – MEV da fratura em tração para a Fibra A com 40 pcr. A) Detector de elétrons retroespalhados. B) Detector de elétrons secundários.	70
Figura 5.19 – MEV da fratura em tração para a Fibra B com 40 pcr. A) Detector de elétrons retroespalhados. B) Detector de elétrons secundários.	70

Figura 5.20 – Resistência ao impacto Izod pela concentração de Fibra A e B.	72
Figura 5.21 – Temperatura de deflexão térmica pela concentração de Fibra A e B.	73
Figura 5.22 – Absorção de umidade pelos dias de imersão para os tipos de Fibra A e B com as diferentes composições.....	75

SÍMBOLOS E ABREVIações

ANOVA	Análise de variância
ASTM	American Society For Testing and Materials
BSE	Elétrons retroespalhados
<i>c</i>	Concentração de PVC no solvente em g/L
CCDM	Centro de caracterização e desenvolvimento de materiais
CDFE	Cominuição, densificação, fusão e alongação dos grãos
CPE	Poli(etileno clorado)
CTMP	Polpação quimiotermodinâmica
<i>d</i>	Densidade do compósito
<i>d_r</i>	Densidade relativa
EBR	Eucalyptus bark residue
FEG	Canhão de emissão por campo
G	Guaiacil
H	Hidroxifenil
HDT	Temperatura de deflexão térmica
L/D	Relação comprimento por diâmetro
LCE	Laboratório de caracterização estrutural
<i>m₀</i>	Peso da amostra seca
<i>m_a</i>	Massa da amostra de ar
<i>m_c</i>	Massa da tara do cadinho
<i>m_d</i>	Massa remanescente
<i>m_e</i>	Massa de extrativo
MBS	Estireno Butadieno Metacrilato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
<i>m_i</i>	Massa antes da extração
<i>m_r</i>	Massa do resíduo
<i>m_s</i>	Massa da amostra submersa
<i>m_t</i>	Massa total
MT	Mercaptídeo
<i>m_u</i>	Peso da amostra úmida

<i>n</i>	Tamanho da amostra
pcr	Parte por cem de resina
pPVC	PVC com plastificante
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RCE	Resíduo de casca de eucalipto
<i>s</i>	Desvio padrão
S	Siringil
S1	Camada 1 da parede secundária
S2	Camada 2 da parede secundária
S3	Camada 3 da parede de secundária
TAPPI	Technical Association of Pulp and Paper Industry
<i>t</i>	Tempo de eluição da solução
<i>t₀</i>	Tempo de eluição do solvente puro
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão cristalina
<i>t_α</i>	Valor da distribuição t de Student padronizada para um nível de significância igual a alfa
uPVC	PVC sem plastificante
WPC	Wood plastic composite (madeira plástica)
\bar{x}	Média da amostra
Δr_u	Aumento de peso devido a absorção de umidade
η_{rel}	Viscosidade relativa
μ	Média da população

1 INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de celulose de fibra curta, possuindo largo investimento em tecnologia de produção de eucalipto que é uma árvore de crescimento rápido [1,2]. Grande parte desta produção vai para indústria de papel, celulose, chapas e madeiras. Estas indústrias geram altas quantidades de resíduos, pois a casca de eucalipto que não é utilizada adequadamente compõe aproximadamente de 10 a 20% do volume da tora, variando entre as diferentes espécies. Esta casca muitas vezes é queimada para gerar energia, sendo esta uma aplicação de baixo valor agregado, além de esbarrar em problemas técnicos como a alta quantidade de cinzas geradas, o teor variável de umidade, que é uma propriedade que varia na casca da madeira, tornando difícil o controle do processo, além de que a presença da umidade significa poder calorífico negativo, pois evaporá-la é um processo endotérmico [3,4].

Por outro lado, há uma crescente demanda pela conservação do meio ambiente, inclusive aquele ligado a uma destinação correta dos resíduos industriais que minimizem os impactos ambientais. Existem ideias para a reutilização do resíduo de casca de eucalipto (RCE) que vai além da queima, como sua adição em polímeros, criando-se materiais ambientalmente corretos. Uma opção que tem se mostrado viável é a utilização de compósitos feitos de fibras naturais, conhecidos como WPC (wood-plastic composite ou madeira plástica), que podem apresentar propriedades que se destacam em relação aos compósitos reforçados com fibras sintéticas, como baixa densidade e menor desgaste dos equipamentos sem causar danos à saúde [5].

Dentre as opções de polímeros que podem ser utilizados como matriz temos o policloreto de vinila (PVC), que é dito ser um material ambientalmente correto, sendo composto de 57% de insumos do sal marinho e 43% de derivados do petróleo. É um polímero reciclável, além de suas principais aplicações serem de longo prazo – 42% das aplicações duram de 20 a 100 anos. Em sua estrutura molecular, há a presença do elemento cloro, tornando-o mais resistente a propagação de chama. Além disso, a presença do cloro torna a cadeia mais polar, aumentando sua afinidade com diversos aditivos, permitindo a formulação

de um grande número de composições com uma ampla gama de propriedades possíveis [6].

Na literatura [7-11] há diversos trabalhos mostrando a utilização de fibras lignocelulósicas em matrizes de PVC, porém é escassa a literatura sobre a adição de casca de eucalipto. Então criou-se a hipótese de que pode ser possível a utilização da casca de eucalipto na matriz de PVC, visto a abundância deste resíduo no país e a versatilidade das composições da matriz.

Dentro deste contexto, o objetivo geral do trabalho é verificar a influência da adição de diferentes quantidades e granulometrias de fibra de casca de eucalipto nas propriedades do composto em relação a matriz de PVC.

Com os objetivos específicos:

- a) Analisar as características químicas e físicas do resíduo advindo principalmente da casca de eucalipto, tais como composição química, relação L/D e a presença de materiais inorgânicos nestas fibras por termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- b) Verificar a influência da introdução em vários teores do pó de casca de eucalipto com granulometrias diferentes, na matriz de PVC, em relação as suas propriedades, como tração, flexão, impacto, deflexão térmica e densidade, verificando também a absorção de umidade e a superfície das fraturas em tração.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Policloreto de Vinila

O Policloreto de Vinila, popularmente conhecido como PVC, é um polímero que em sua unidade repetitiva ou mero é composto por dois carbonos, um cloro e três hidrogênios, na Figura 2.1 tem-se uma representação esquemática da sua estrutura.

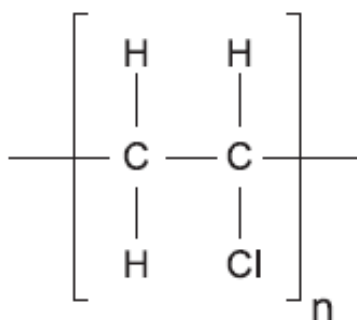


Figura 2.1 – Estrutura Molecular do PVC [6].

O subscrito n é o grau de polimerização da molécula e está relacionado a quantidade de meros presentes na cadeia polimérica, geralmente estando entre 500 e 1500 para o PVC. As ligações entre os meros são feitas principalmente por cabeça-cauda, ou seja, a ligação $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$. Esta estrutura com a presença do cloro garante polaridade ao polímero, levando a diversas vantagens, como maior afinidade a aditivos e conseqüentemente a possibilidade de ajuste das propriedades, corroborando a diversificação de suas aplicações [6,12].

Existem três principais métodos de produção de PVC, chamados de polimerização em suspensão, emulsão e em massa. Quantidades limitadas são produzidas por polimerização em solução para aplicações especiais [13]. O material obtido pelo método de suspensão é o interesse neste trabalho, pois foi o utilizado para produção de WPC em trabalhos anteriores [7,8]. O método de polimerização definirá a morfologia do polímero e conseqüentemente suas propriedades físicas [14].

As partículas obtidas pelo processo de polimerização em suspensão possuem diâmetro aproximado de 50 a 200 μm [6]. Internamente essa partícula é composta de aglomerados de partículas primárias com diâmetros de aproximadamente 1 μm e entre estas partículas há vazios, como pode ser visto na Figura 2.2. São devido a estas porosidades que grandes quantidades de aditivos podem ser incorporadas.

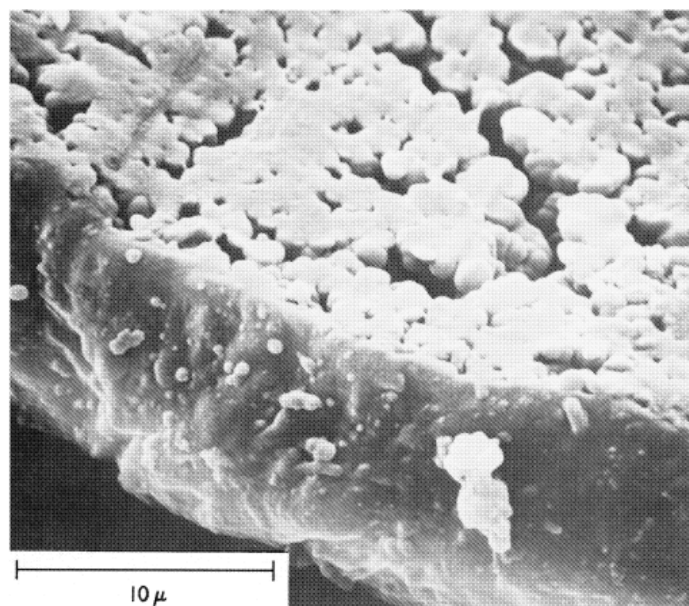


Figura 2.2 – Partícula de PVC cortada e visualizada no MEV. Pode-se visualizar as partículas primárias, a porosidade e membrana pericelular externa [15].

Considerado um polímero predominantemente amorfo ou de baixa cristalinidade, entre 8 e 10%, possui uma pequena quantidade de cristalitos de comprimento 0,7 nm (3 unidades repetitivas) na direção da cadeia com seu comprimento perpendicular de 4,1 nm devido ao empacotamento das cadeias. A cristalinidade está relacionada com a sindiotaticidade do polímero. Quanto menor a temperatura de polimerização, maior o grau de sindiotaticidade e, com isso, maior a cristalinidade, podendo chegar até 50% quando associados a baixa temperatura e agentes de transferência de cadeia. A T_g se encontra entre 80 e 84°C, com a T_m de PVCs comerciais com valores de 210° C na ausência de decomposição [6,16].

O PVC geralmente é classificado de acordo com o “número de viscosidade”, ou pelo “valor K”, porém pode também ser relatada como viscosidade específica ou viscosidade inerente. O valor K e o número de viscosidade são calculados a partir dos resultados da determinação da viscosidade de solução diluídas do polímero. O valor K foi introduzido por Fikentscher, sendo esse dependente da temperatura de determinação, da natureza do solvente e levemente pela concentração em soluções diluídas. O valor K pode estar aproximadamente entre valores de 45 a 90 (ABNT NBR13610), sendo diretamente proporcional a sua massa molar numérica média que para os polímeros comerciais de PVC está na faixa entre 20000 e 90000 g/mol. É possível também, relacionar o valor K com a viscosidade relativa, esta obtida pela razão entre o tempo de escoamento para um dado volume de solução polimérica passar através de um capilar, pelo tempo de escoamento requerido para o solvente puro [6,12,13,17].

O principal solvente utilizado para o cálculo do valor K é a ciclohexanona, porém é possível utilizar outros solventes como nitrobenzeno, além de diferentes concentrações e temperaturas. O valor K entre os valores apresentados de 45 a 90 (ABNT NBR13610), utiliza-se 100 ml de ciclohexanona e 0,5 g de PVC a 25°C. Para calculá-lo, utiliza-se de um viscosímetro padronizado e calcula-se o tempo de eluição do solvente puro (t_0), e da solução (t) e através da equação (2.1), obtém-se a viscosidade relativa (η_{rel}). Após o cálculo da viscosidade relativa e sabendo-se a concentração utilizada (c) em g/L, aplica-se na equação (2.2) e obtém-se o valor K [6].

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (2.1)$$

$$K = 1000 \frac{1,5 \log \eta_{rel} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_{rel}\right) 1,5 \log \eta_{rel}}}{150 + 300c} \quad (2.2)$$

O PVC quando aditivado é chamado de composto ou composição (seu sinônimo formulação também é usado). O composto pode ser formulado de duas formas, uma chamada de *Dry-Blend* (mistura a seco), produzido em misturador

intensivo, ou pode-se utilizar de métodos industriais como extrusora, amplamente utilizada para produzir o composto em grânulos para grandes produtores de peças injetadas, por exemplo. Quando há a presença de plastificante, utiliza-se a nomenclatura do composto de pPVC, sendo ele mais flexível, ou também sem plastificante chamado de uPVC, que é mais rígido, muito utilizado em perfis de WPC [6,7,8,12,16].

2.1.1 Gelificação

A obtenção do produto final de PVC depende de um fenômeno conhecido como gelificação. Este processo é realizado através da aplicação de temperatura e cisalhamento ao composto, assim ocorrendo fluxo de partículas e fluxo viscoso [6]. A gelificação é o processo onde os aglomerados de PVC, partículas primárias, domínios e microdomínios são ligados uns aos outros através da difusão molecular dos finais de cadeias entre as partículas, seguido pela recristalização dentro das outras partículas primárias ou entre as superfícies. Para obtenção de boas propriedades mecânicas os produtos devem ser processados com as estruturas cristalinas parcialmente presentes [15].

Em processos padronizados de processamento de PVC com temperatura entre 185 e 205°C a fusão da parcela cristalina permanece parcial, restando alguns microdomínios cristalinos. Durante o resfriamento, parte das regiões cristalinas que foram fundidas irão recristalizar e formarão um segundo tipo de estrutura cristalina e suas proporções dependerão das condições de aquecimento durante o processamento, o que afetará sua resistência ao impacto e o seu módulo elástico [18,19]. Este resfriamento leva à formação de uma rede tridimensional de cadeias emaranhadas e com regiões ordenadas, fenômeno este chamado de Cristalização Secundária. Porém estes cristais apresentam menor perfeição do que aqueles formados após a polimerização por suspensão [20].

Existem dois mecanismos descritos na literatura sobre como o processo de gelificação ocorre, conforme esquematizado na Figura 2.3 [18]. Um deles é a gelificação do uPVC em misturadores internos como Banbury e reômetros Brabender, que envolve a quebra dos grãos em agregados e partículas primárias

e posteriormente a fusão (mecanismo de cominuição). O outro mecanismo do PVC rígido é em extrusora, em que ocorre primeiro a compactação, seguido da densificação, fusão e alongação dos grãos (mecanismo CDFE), com muito pouca cominuição, ou seja, a gelificação começa a ocorrer sem que os grãos se quebrem. A diferença entre os dois mecanismos se dá pelo tipo de processo utilizado, sendo o método com cominuição presente em misturadores do tipo Banbury e Brabender e o de densificação presente em extrusoras, calandras e moldagem por compressão. A diferença entre esses dois mecanismos está ligada às condições de processamento como temperatura, pressão e as taxas de cisalhamento. Em um Brabender, por exemplo, tem-se que pressão e as taxas de cisalhamento suficientes são aplicados antes da densificação ocorrer por completo, o que leva à cominuição. Por outro lado, em uma extrusora, a densificação completa dos grãos ocorre anteriormente as forças de cisalhamentos suficientes serem aplicadas, levando ao mecanismo CDFE [21].

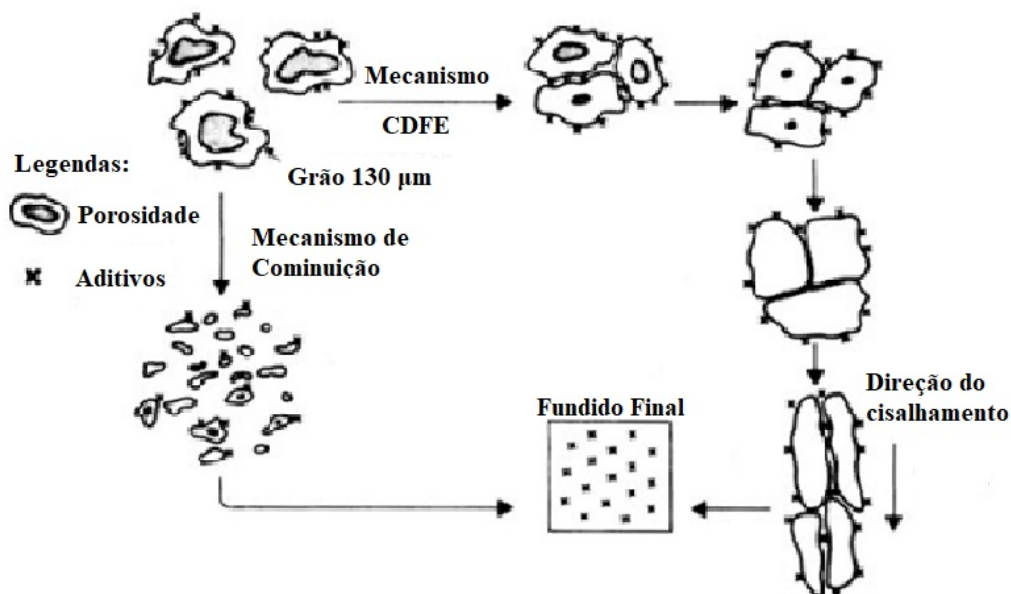


Figura 2.3 – Mecanismos de gelificação durante os diferentes tipos de processamento. Adaptado de [21].

O mecanismo de cominuição foi estudado por Faulkner [22] e repetido pela Braskem [6]. O PVC foi adicionado a um reômetro de torque em que a temperatura da câmara foi progressivamente aumentada, demonstrando o

método de cominuição, apresentado anteriormente. A Figura 2.4 apresenta a curva de torque pela temperatura no reômetro de torque. No primeiro pico de torque começa a densificação do PVC, e na situação 1 em que as amostras foram retiradas para análise em MEV, mostra-se que as partículas ainda estão inteiras, porém começa a adesão entre elas. Na situação 2 as partículas começam a sofrer cominuição e há o aparecimento das partículas primárias, seguindo para o início do processo de gelificação no segundo pico em que ocorre a situação 3, quando há a formação de uma massa fundida, porém pobre, preenchida com partículas primárias que Faulkner diz consistir de partículas de 0,5 a 1 μ m em uma matriz de partículas de 10nm. Na situação 4, próximo a 190°C temos que as partículas primárias não podem mais ser distinguidas em meio a massa fundida, garantindo um bom processo de gelificação do composto [6,22].

Com o aumento do torque a partir da situação 3, há uma diminuição do número de poros de 70 a 1000nm, presentes dentro das partículas primárias, que se forem destruídas por completo, evitarão mudança na porosidade em processamentos futuros [22]. A porosidade é responsável pela dissipação das tensões desenvolvidas no processo de fratura do PVC que ocorre por cavitação. Se houver muita porosidade as tensões podem separar as partículas primárias já que as ligações entre elas são fracas, e se não houver porosidades o polímero funcionará como uma matriz vítrea, fraturando de forma frágil. Assim estabelece-se, como um nível adequado de gelificação, entre 60 e 80% em que há coesão suficiente entre as partículas primárias e pequenos vazios estruturais para aliviar as tensões [6].

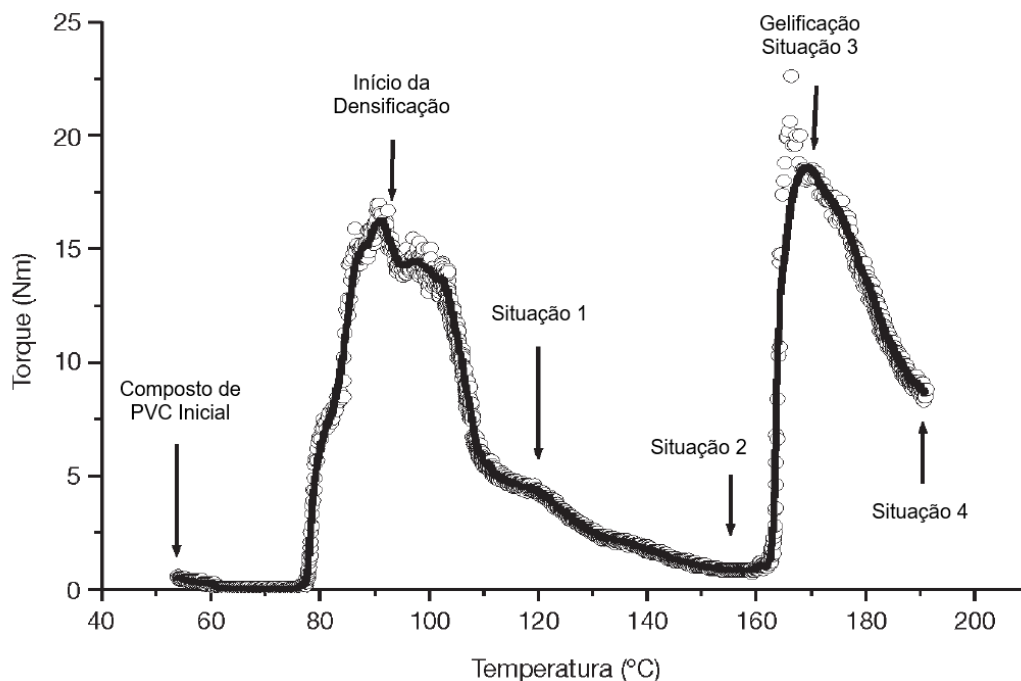


Figura 2.4 – Gráfico de torque por temperatura. Resultado do experimento realizado por Faulkner reproduzido pela Braskem. Adaptado de [6].

Pode-se alterar as condições em que o processo de gelificação ocorre, através da adição de aditivos ou mudando os parâmetros do processo. Com a utilização de lubrificantes externos temos uma diminuição do atrito entre as partículas e o equipamento e isto retarda o processo de gelificação. Lubrificantes internos atenuam as forças de atração entre as cadeias poliméricas e, como consequência, aceleram a gelificação. Auxiliares de processamento diminuem o tempo de gelificação, pois possuem menor T_m que do PVC, plastificando logo no início do processamento e, portanto, atuam aumentando a eficiência de transferência de tensões cisalhantes para as partículas do polímero. Cargas, como pó de madeira ou carbonato de cálcio em quantidades limitadas auxiliam na gelificação, devido ao aumento de cisalhamento entre as partículas e as cargas adicionadas, porém em quantidades elevadas as cargas podem afastar as partículas de PVC entre si, aumentando o tempo de gelificação. O aumento da massa molar ou valor K também aumenta o tempo de fusão da resina. Com o aumento da temperatura, da taxa cisalhamento e do volume ocupado da rosca, menor o tempo de gelificação do composto [6].

2.1.2 Degradação Térmica do PVC

O PVC é um polímero que sofre grande degradação quando não é devidamente estabilizado, podendo ser devido a incidência da temperatura ou de radiação ultravioleta. Estes fatores levam a liberação do ácido clorídrico (HCl), processo esse conhecido por desidrocloração apresentado na Figura 2.5. Este processo leva a formação de sequências poliênicas, o que pode levar a quebra de cadeias ou ramificações [6,23].

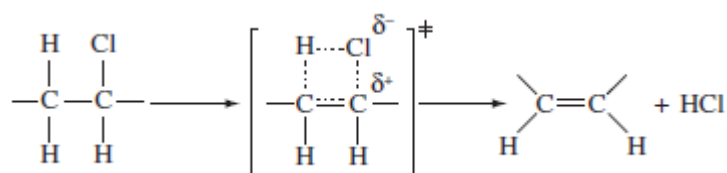


Figura 2.5 – Mecanismos de desidrocloração do PVC [23].

A degradação térmica ocorre quando o PVC é exposto a alta temperatura. Devido a imperfeições presentes em suas cadeias oriundas dos processos de polimerização, a temperatura a partir da qual a degradação térmica pode começar a ocorrer significativamente podem ser tão baixas quanto 100 °C. Estas imperfeições são duplas ligações, grupos terminais de cadeia derivados dos iniciadores de polimerização e ramificações. A degradação é facilmente notada, pois com a formação das sequências poliênicas o PVC começa a desenvolver uma coloração amarelada, além de haver perda das suas propriedades físicas. Esta coloração pode ser também, devido a formação dos complexos de sais de carbônio [6,12,16,23].

Do aspecto químico, o desenvolvimento da coloração devido a desidrocloração ocorre com a remoção do HCl da cadeia de PVC, principalmente nas imperfeições com a presença do cloro lábil, que é de fácil remoção. Como exemplo crescente de facilidade de remoção temos os cloretos secundários, cloreto alílico terminal, cloreto terciário, entre outros. Com a remoção do cloreto de hidrogênio da cadeia de PVC, ele começa a participar da reação como catalisador, facilitando a ocorrência da mesma, podendo ocorrer pelo mecanismo do par iônico Figura 2.6 A ou pelo mecanismo quase iônico Figura

2.6 B. Este processo em que o HCl liberado, age auxiliando a remoção de outros cloretos de hidrogênio e por consequência à formação de sequências poliênicas na sua vizinhança, é conhecido por “*unzipping*”. Além do HCl (ou outros ácidos fortes) agir como catalisador da reação, a formação da dupla ligação leva ao aparecimento de um cloro alílico, que é altamente reativo e facilmente removido da cadeia [12,16,23].

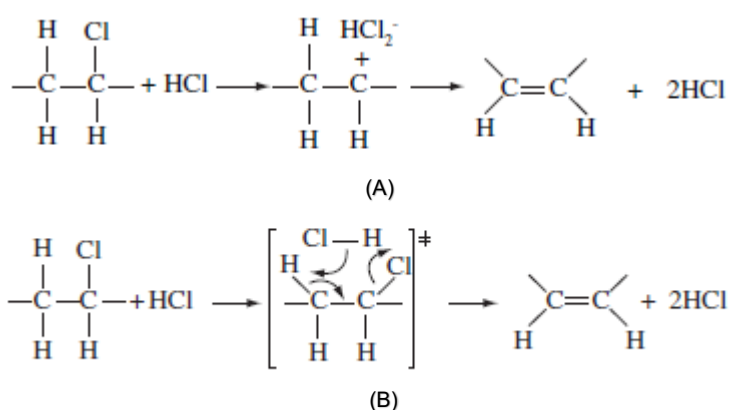
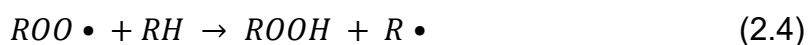
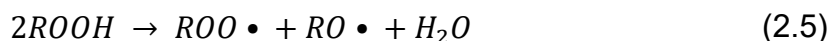


Figura 2.6 – Desidrocloração do PVC catalisado por HCl: A) mecanismo do par iônico e B) mecanismo quase iônico [23].

Durante o processamento, o polímero é exposto a altas temperaturas, sofrendo a desidrocloração. Além disso, há a presença de oxigênio, responsável pela degradação termo-oxidativa, além do cisalhamento imposto, que pode levar a cisão das cadeias. A presença de oxigênio e das duplas ligações leva a formação de grupos peróxidos, hidroperóxidos, carbonilas, carboxilas. O radical peroxila ($ROO\bullet$), alcóxila ($RO\bullet$) e hidroxila ($OH\bullet$) podem abstrair hidrogênios das cadeias de PVC. Todavia, a peroxila quando abstrai o hidrogênio forma hidroperóxidos ($ROOH$), que podem se decompor em diferentes formas que continuarão a abstrair hidrogênio, favorecendo a degradação termo-oxidativa [6,16,24,25]. As equações (2.3), (2.4), (2.5) e (2.6) mostram o principal mecanismo de degradação do PVC por formação de hidroperóxidos.





2.1.3 Aditivos

Na prática, todos os produtos fabricados com PVC possuem aditivos em sua composição, que são utilizados para obter as propriedades desejadas no produto final. Dentre eles, temos os plastificantes, estabilizantes térmicos, auxiliares de processamento, lubrificantes, cargas, modificadores de impacto, antioxidantes entre outros [6].

Dentre os que serão utilizados na formulação, tem-se os auxiliares de processamento ou mais conhecido como modificadores de fluxo, utilizados principalmente para melhorar a capacidade de gelificação e homogeneização do composto de PVC, assim como a coesão e elasticidade do fundido. Normalmente aumenta a viscosidade, que para o uPVC (sem plastificante) já é alta, além de que alguns modificadores de fluxo funcionam também como lubrificante externo. Este aumento de viscosidade aumenta a transferência de energia dos equipamentos durante a mistura ou processamento do polímero, devido ao aumento da adesão com a superfície metálica dos equipamentos. Alguns auxiliares de processamento como os acrílicos, melhoram o acabamento superficial da peça, melhorando o brilho, estabilidade da cor, além de melhorar um pouco a resistência ao impacto em uPVC. Um efeito adicional é a redução da fratura do fundido, já que há o aumento da elasticidade do fundido. Dentro do seu nível usual de incorporação (1 – 6 pcr) não afeta as propriedades finais produto [6,12,16,26,27].

Os lubrificantes são divididos de acordo com seus mecanismos, podendo ser interno ou externo, ou até mesmo uma associação deles. Dependendo da interação com o PVC, os lubrificantes podem ser ou não compatíveis. Como o PVC é considerado um material polar, lubrificantes polares irão interagir com as moléculas do polímero, o que aumentará a mobilidade das moléculas e diminuirá a temperatura de transição vítrea (até 25°C com 5 pcr). A T_g , porém, não será afetada pelos lubrificantes incompatíveis, os quais formarão diferentes fases e

serão exudados para a superfície do polímero. Portanto a função do lubrificante externo, que é exudado para a superfície, é diminuir a fricção e adesão entre as superfícies do polímero e dos equipamentos de processamento (metálicas). Já o lubrificante que tem afinidade com o polímero diminui a fricção entre partículas e entre moléculas, diminuindo a viscosidade do polímero. Os lubrificantes externos, que são de interesse para este trabalho, reduzem o atrito com as superfícies metálicas, o que retardada a gelificação do PVC. São importantes quando se pensa em acabamento superficial dos moldados, como por exemplo em calandrados, onde pode haver adesão do laminado aos rolos, prejudicando o acabamento [6,12,27,28].

Estabilizantes térmicos são incorporados em todas as composições de PVC para protegê-lo contra a degradação térmica que ocorre durante o processamento e também em serviço, sendo esta degradação mais forte para uPVC. Os estabilizantes térmicos agem capturando e estabilizando os íons cloretos liberados durante a reação de degradação térmica. Portanto a função do estabilizante térmico é controlar a formação de ácido clorídrico (HCl), que é responsável pela autocatálise da reação de degradação, evitando assim o comprometimento do produto final. A estabilização térmica dos polímeros de PVC pode acontecer segundo alguns mecanismos – como a substituição do cloreto lábil por um ligante estável, sendo este um efeito primário. Como efeito secundário temos neutralização do HCl, adição as duplas ligações, prevenção da oxidação, complexação dos produtos da degradação, assim como desativação dos radicais livres. Os estabilizantes podem possuir um ou mais desses mecanismos. Dentre eles os mais utilizados são os estabilizantes orgânicos, a base de estanho, cálcio e zinco entre outros [6,12,23].

Os modificadores de impacto são aditivos cruciais para diversas aplicações, como por exemplo perfis de janela. Utilizados em formulações de PVC rígido com o objetivo de melhorar ainda mais sua resistência ao impacto. A quantidade normal adicionada ao uPVC costuma estar na faixa entre 5 e 20 pcr. Os modificadores para uso externo, tais como perfis para esquadrias, a preferência deve ser por poli(etileno clorado) (CPE) ou acrílicos, pois apresentam resistência ao intemperismo, além de que os acrílicos apresentam

algum efeito auxiliar no processamento. Os modificadores acrílicos quando adicionados ao uPVC oferecem efeitos de auxiliar de processamento, diminuindo o inchamento do extrudado, além de uma leve melhoria na resistência as intempéries dos produtos [6,12,26].

Por fim o carbonato de cálcio, que é considerado uma carga funcional, é adicionado ao PVC para melhorar suas propriedades e também diminuir seus custos, desde que seja adicionado na quantidade correta. Pós de carbonato de cálcio podem ser tratados superficialmente para obter uma superfície organofílica (hidrofóbica), assim diminuindo a absorção de água pela partícula e melhorando o fluxo do pó. Os tipos de tratamentos são com organotitanatos, estearatos e diversos (pode não ser divulgado). Dependendo do tratamento, haverá melhora nas propriedades mecânicas como de impacto e a tração, melhora na dispersão, diminuição da quantidade de lubrificante necessário, bem como melhor acabamento superficial do produto. Alguns critérios devem ser avaliados, pois resultarão das propriedades do carbonato de cálcio. O máximo tamanho de partícula afetará as propriedades mecânicas como aparência superficial, portanto quanto menor as partículas, melhor as propriedades e no caso de uPVC deve-se usar partículas menores que 5 μm . Menor tamanho médio de partícula resulta em melhor acabamento superficial e propriedades mecânicas, porém deve-se balanceá-lo pois aumenta a viscosidade do fundido [6,12,16].

2.2 Estrutura e Composição da Madeira

A madeira é um conjunto heterogêneo de diferentes tipos de células com propriedades específicas, com diferentes funções. Fazendo um corte transversal de um tronco típico as partes macroscópicas que se destacam são a casca, câmbio, anéis de crescimento, cerne e alburno, raios e medula. Por se tratar de um organismo heterogêneo constituído por células dispostas e organizadas em diferentes direções, terá comportamento mecânico dependente da direção, fenômeno conhecido como anisotropia [29].

A casca é constituída interiormente pelo floema, que conduz a seiva elaborada, exteriormente pelo córtex, periderme e ritidoma, tecidos que

revestem o tronco. Além do armazenamento e condução de nutrientes pelo floema, a casca tem como função proteger o vegetal contra o ressecamento, ataques fúngicos, danos mecânicos e variações climáticas [29].

As árvores são divididas entre “*softwoods*” (maioria coníferas) derivadas das gimnospermas e “*hardwoods*” (folhosas), que vem das angiospermas. As *softwoods* tem uma estrutura mais simples, pois apresentam apenas dois tipos de células e pequenas variações estruturais dentro desses tipos de células. Já as *hardwoods* apresentam uma estrutura mais complexa, pois apresentam um grande número de tipos de células básicas e uma grande variabilidade dentre esses tipos de células [30].

As células na madeira consistem de dois domínios primários, o protoplasto e a parede celular. As paredes celulares consistem de 3 principais regiões, a lamela média a parede primária e a parede secundária. Cada uma das regiões é constituída por quatro principais componentes, microfibrila de celulose, hemicelulose e a matriz que reveste o material, sendo pectina na parede primária e lignina na secundária [30].

As células não ficam separadas na natureza, elas ficam juntas de outras células e há ligações entre elas, essas ligações ocorrem através da lamela média, estando a mesma lamela presente em duas ou mais células, o que leva à formação dos órgãos. Esta lamela média, quando participa de um órgão não lenhoso, é rica em pectina, quando participa de um órgão lenhoso é rica em lignina [30].

As células das paredes primárias são feitas de várias microfibrilas, as quais são arranjadas aleatoriamente dentro desta parede. Pectinas, ligninas e hemiceluloses podem ser encontradas entre essas microfibrilas. Dentro das células primárias temos as camadas formadoras da parede secundária, que são importantes em termos de resistência mecânica. As camadas da parede secundária (Figura 2.7) são divididas em três camadas diferentes S1, S2 e S3, que também são compostas de microfibrilas de celulose que estão dispostas em um arranjo paralelo, variando entre as camadas S. Possuem também em cada uma das camadas lignina e hemicelulose. A camada S1 possui um ângulo de

60° a 80° em relação ao eixo celular, enquanto a camada S2 possui um ângulo de 5° a 30° em relação ao eixo e a camada S3 entre 60° e 90° [31].

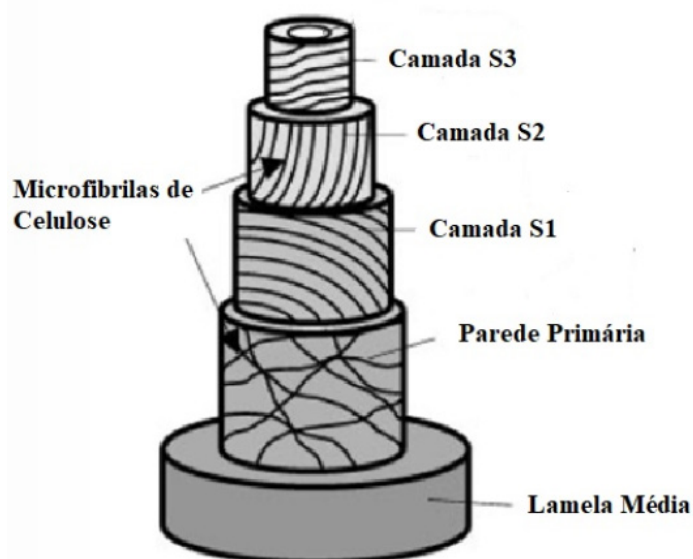


Figura 2.7 – Ilustração da parede celular, mostrando a estrutura da parede celular secundária. Adaptado de [31].

As paredes celulares das plantas são na sua maioria constituídas por biomassa lignocelulósica, a qual consiste de celulose parcialmente amorfa e cristalina, envolta em uma matriz de lignina e hemicelulose (Figura 2.8 B). A celulose (Figura 2.8 Aa) consiste de cadeias de polissacarídeos não ramificadas, com ligações β -(1 \rightarrow 4) entre as unidades D-glicose formando o polímero conhecido como β -1,4-glucano [32]. Estas longas moléculas de celulose unidas através de pontes de hidrogênio formam as chamadas microfibrilas, que apresentam de 18 a 24 cadeias [32,33].

A hemicelulose, diferente da celulose, possui ramificações e existe em mais de um tipo. Como exemplo na (Figura 2.8 Ab) temos o xiloglucano que é a principal hemicelulose das paredes primárias das eudicotiledôneas e de metade das monocotiledôneas. No xiloglucano frequentemente o monômero β -1,4-glucano se liga através de um ligação α -(1 \rightarrow 6) as xiloses. Estas xiloses podem se ligar a galactose também através da ligação β -(1 \rightarrow 2) [32,33].

A lignina é uma macromolécula natural e sua estrutura é composta por três unidades monoméricas: hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S). Estas unidades monoméricas são originadas a partir dos três principais monolignóis (Figura 2.8 Ac), os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, que diferem entre si de acordo com seu grau de metoxilação. A lignina (Figura 2.8 Ad) é um polímero amorfo com ligações cruzadas formado principalmente por esses monolignóis, pode-se observar as moléculas de guaiacil ligadas entre si através das ligações β -O-4' e 5-5'. Ligninas ricas em guaiacil apresentam as ligações descritas anteriormente, possuem interações mais fortes do que quando há mais siringil e hidroxifenil [32]. As “*softwood*” possuem principalmente grupos G, enquanto as “*hardwood*” possuem grupos G e S com traços de unidades H, a Figura 2.9 representa uma estrutura parcial da lignina [34].

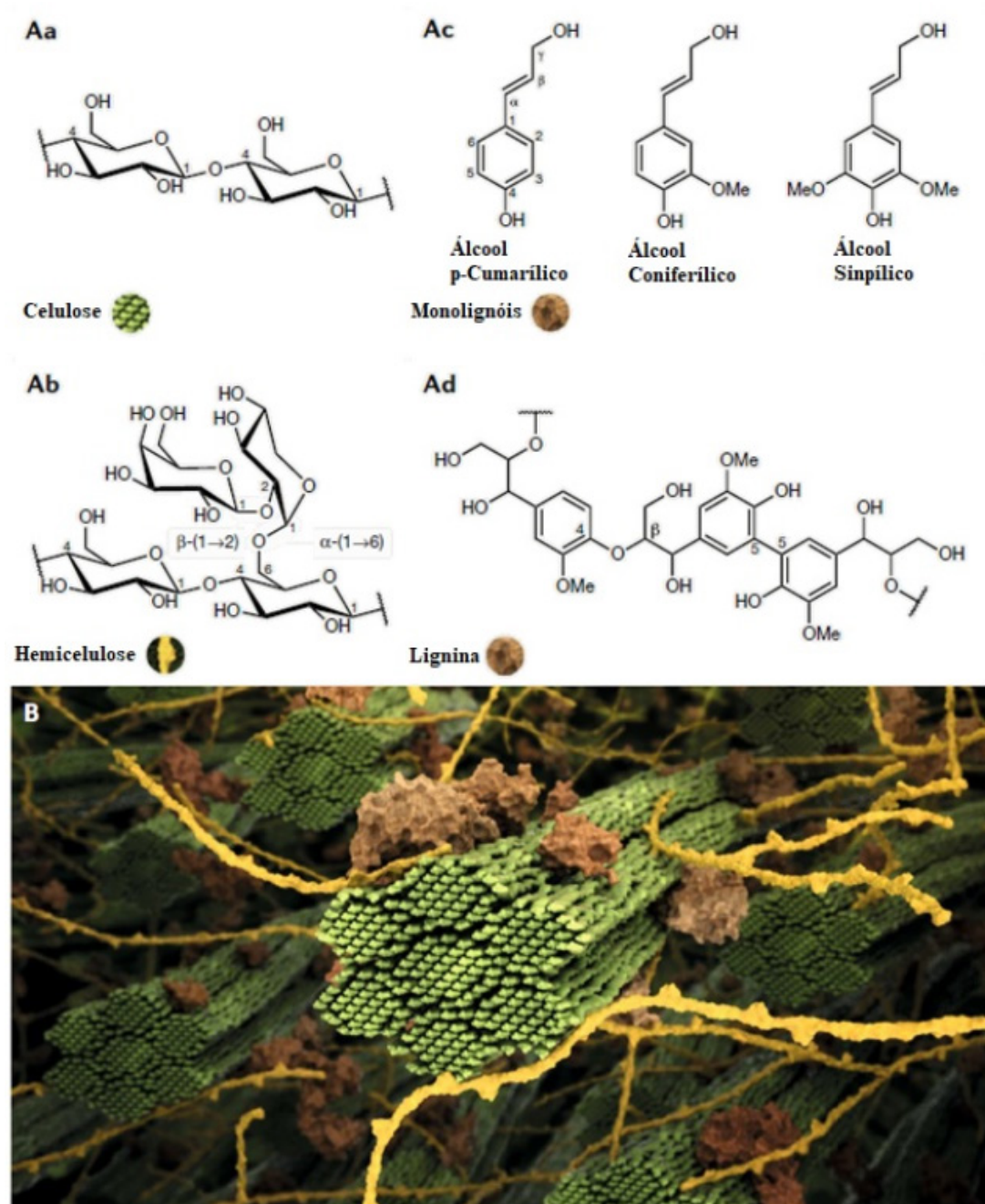


Figura 2.8 – Estrutura da biomassa lignocelulósica e seus componentes. Aa) Celulose, Ab) Hemicelulose, Ac) Monolignóis – p-Cumarílico, Coniferílico e Sinapílico, Ad) Lignina, B) Biomassa. Adaptado de [32].

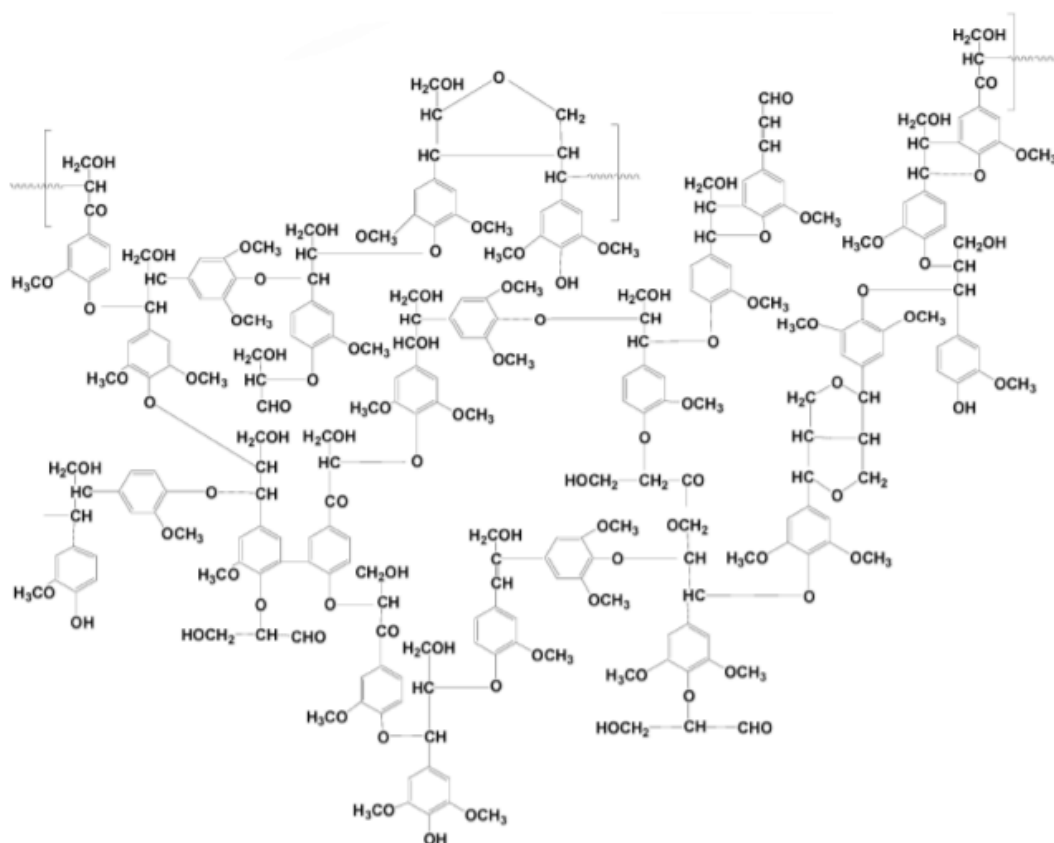


Figura 2.9 – Estrutura parcial da lignina [35].

2.3 Casca de Eucalipto

A casca é a cobertura exterior de toda a árvore e funciona como um manto protetor, por isso possui compostos tóxicos a insetos, fungos e pássaros, apresentando uma degradação mais lenta aos microrganismos. Há diversos tipos de cascas de eucaliptos, como do *E. grandis* que é considerada lisa e brilhosa, já o *E. urograndis* possui cascas vermelhas ou sangrentas. A quantidade de casca nas árvores varia com a espécie, idade cronológica e fisiológica, tamanho e estação do ano. Sua densidade básica varia entre 0,24 e 0,40 g/cm³, sendo que a da madeira está entre 0,4 e 0,6 g/cm³. Quanto mais baixa a densidade básica, mais espaços vazios presentes para serem preenchidos por água. Por isso, a casca de árvores é considerada um combustível de segunda categoria. A espécie *E. grandis* possui baixa densidade básica, com árvores abatidas com 8 anos possuindo 0,28 g/cm³ com umidade no abate de 71,8% [36].

Presente no floema das cascas, a seiva orgânica é rica em açúcares, proteínas, extrativos, ácidos graxos e sais minerais. Dentre estes, encontram-se componentes como sucrose, frutose, glucose, sorbitol, manitol, amino-ácidos, e nutrientes minerais (cálcio, potássio, ferro, manganês, magnésio, fósforo, entre outros). Os excedentes desses compostos são armazenados na forma de amido, óleos, gomas, ceras, graxas e resinas [36].

Utilizadas como biomassa para queima, significa desprezar uma riqueza inusitada que poderia ser desenvolvida para outras finalidades. Por ser detentora de baixo conteúdo fibroso e alta quantidade de células mortas, a casca geralmente é considerada mais um contaminante a ser separado, descartado ou utilizado do que uma matéria prima valiosa [36].

Tipicamente a casca de eucalipto pode conter cerca de 25 a 45% de elementos fibrosos (fibras de floema e tubos crivados), 40 a 60% de parênquima e raios e de 2 a 15% de esclereídeos. Tanto os parênquimas como os esclereídeos possuem paredes espessas e ricas em lignina. Em espécies como *E. grandis*, a presença de extrativos em cavidades da casca são também observados. A presença de minerais na casca pode ser resultado de alta quantidade de células de parênquima contendo cristais de oxalato e carbonatos de cálcio e magnésio [36].

Os extrativos variam entre 2 e 10% quando extraídos em solventes orgânicos como álcool/tolueno ou álcool/benzeno, porém, quando são extraídos com diclorometano, apresentam um valor mais baixo, que está entre 0,8 a 2,0%, ou seja, a quantidade de extrativo será dependente do tipo de solvente utilizado. Em água, por exemplo variam de 5 a 20%, porém a maior parte dos extrativos vem da seiva elaborada, compostos que já estão solubilizados em água, que estão presentes na casca interna. As diferenças de extraíveis encontradas são muito grandes, pois dependerá de como a casca foi amostrada, da situação fisiológica da árvore, além da relação entre casca interna e externa. A casca interna possui ácidos graxos (beta-sitosterol, ácidos palmítico, oleico e linoleico) e a externa ácidos triterpênicos do tipo betulínico, ursólico e oleanólico [36].

Além dos extrativos pode-se obter a quantidade de lignina presente na casca, a qual varia de 12 a 20%, quando obtidas pelo método Klason (lignina

insolúvel em ácido). Neste método não é calculada a parte solúvel em ácido da lignina e em alguns casos pode não ocorrer a correção do teor de cinzas presentes, prejudicando o resultado. Outro fator prejudicial é realizar o teste em material que não foi previamente extraído com isenção dos extrativos. Há confusão científica também em relação a “lignina da casca”, pois existem muitos compostos fenólicos e suberina que são confundidos nos ensaios convencionais. Há consenso que os teores de lignina nas cascas são inferiores aos de lignina nas madeiras da mesma árvore. Além disso, a lignina da casca possui menor teor de grupamentos metoxílicos comparados a madeira [36].

2.4 Compósitos

Compósitos são obtidos quando há a mistura de dois ou mais materiais ou fases, que são utilizados juntos para se obter uma combinação das propriedades de cada material, como por exemplo, a associação de baixo peso e resistência mecânica [37]. No compósito as fases constituintes devem ser diferentes e possuir uma interface distinta. Muitos são constituídos por apenas duas fases, a matriz que é a fase contínua e envolve a outra fase, que é comumente chamada de fase dispersa [38].

Dentro da classificação dos compósitos, temos os reforçados com partículas, com fibras e estrutural. Dentro dos reforçados com partículas tem-se ainda os de partículas grandes e os reforçados por dispersão (10 a 100 nm). Na maioria desses compósitos a fase particulada é mais rígida do que a matriz, o que pode restringir o movimento matriz na vizinhança da partícula [38]. A matriz transfere a tensão para a partícula, e melhor será essa transferência de tensão e, portanto, melhor o comportamento mecânico, quanto melhor for a interface partícula – matriz. Para que ocorra um aumento da transferência de tensão na interface, podem ser feitos tratamentos de superfície das partículas [39].

Como mostrado na Figura 2.10 a razão da área superficial por volume para partículas cilíndricas é maior quando as partículas são na forma de plaquetas ou fibras. As partículas com formatos de plaquetas possuem maior área superficial para menores razões de aspectos, enquanto que para os casos das fibras, quanto maior a razão de aspecto maior a área interfacial disponível,

aumentando assim, a transferência de tensão por unidade de volume. Para razão de aspecto próximo a 1, os reforços se aproximarão de formatos esféricos, possuindo a menor área superficial por volume [40,41].

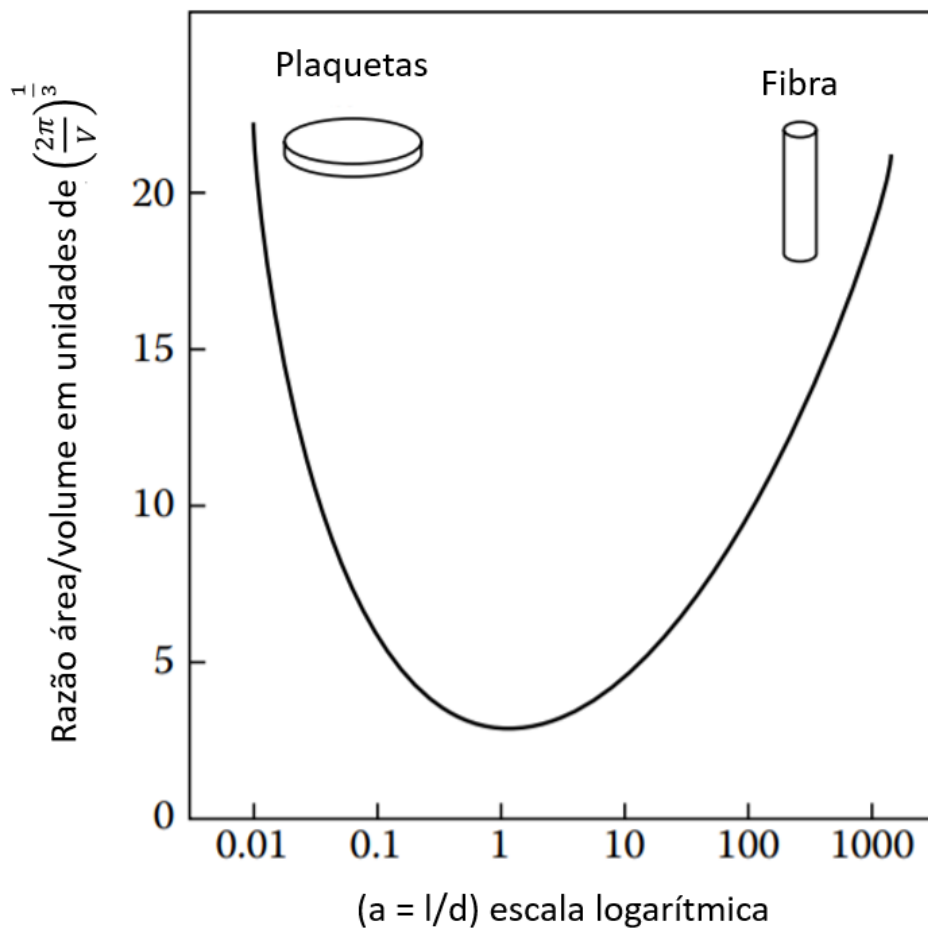


Figura 2.10 – Razão da área superficial pelo volume de uma partícula cilíndrica para um dado volume plotado pela razão de aspecto ($a = l/d$) Adaptado de [40].

Boa dispersão é um pré-requisito para boas propriedades mecânicas, pois aglomerados podem atuar como concentradores de tensão, reduzindo resistência a tração e ao impacto, enquanto que boa dispersão pode melhorar o acabamento superficial e evitar os concentradores de tensão. Geralmente as partículas sofrerão atração entre si devido a força de Van der Waals, o que favorece a aglomeração. Uma vez que elas estejam aglomeradas, a força para separá-las dependerá da força de Van der Waals e alguma outra interação

superficial específica como ligações de hidrogênio ou interações de ácido-base de Lewis. Uma boa dispersão pode ser vista através da utilização do MEV, com a visualização de uma seção transversal [42].

A interface fibra matriz é muito importante para entender melhor o comportamento do compósito, podendo-se classificar os tipos de ligações interfaciais como ligação mecânica, ligação física ou ligação química. A ligação mecânica ocorre devidos ao ancoramento entre as duas superfícies. Em compósitos reforçados com fibra, a contração da matriz pode apertar o reforço, como por exemplo em matrizes que contraem mais do que a fibra durante o resfriamento. A matriz penetra nas cavidades superficiais da fibra, o que causaria alguma ligação mecânica. Essas ligações são eficientes para transferir a carga quando aplicada uma força na direção paralela a da fibra. Para a ligação mecânica ocorrer a matriz deve preencher as rugosidades da superfície do reforço. As rugosidades podem contribuir para aumentar as forças de ligação, pois maiores rugosidades maior a área de interação em comparação com uma superfície mais lisa, porém a matriz deve ser capaz de molhar bem as fibras, senão o efeito da rugosidade será o contrário [43].

As ligações mecânicas são de baixa energia quando comparadas com as ligações químicas. Outra ligação fraca que pode ocorrer são as ligações intermoleculares como as do tipo Van der Waals, interações de dipolo e ligações de hidrogênio, que podem ser classificadas como ligações físicas. As ligações químicas, como as covalentes, iônicas e metálicas são as mais fortes, e dificilmente ocorrem com fibras naturais, podendo ocorrer para a lignina interações entre os grupos hidroxilas e o α -hidrogênio do PVC [43,44]. Além de ocorrer as ligações entre a matriz e a fibra, a fibra pode atuar como nucleante, alterando a cinética de cristalização da matriz polimérica [43].

Existem diversos tipos de compósitos, sendo um deles os compósitos com fibras naturais, ou mais conhecidos como WPC (compósito de madeira plástica). Estes compósitos são produzidos embebendo as fibras naturais lignocelulósicas em matrizes poliméricas. As propriedades finais dos compósitos termoplásticos com fibras naturais irão depender então da matriz, do tipo de fibra, da interface, da quantidade e formato das fibras, do processo de fabricação e claramente da

orientação da fibra. Alguns defeitos estruturais que podem aparecer são regiões de poucas fibras, buracos, micro trincas, que podem ser devido a absorção de umidade, além de variações no alinhamento das fibras, que poderão afetar fortemente o módulo [43,45,46].

Uma questão importante dos WPCs é a capacidade do reforço lignocelulósico em absorver umidade, isto ocorre devido às hidroxilas presentes na celulose e na lignina. Esta absorção de umidade causa aumento de peso e inchamento das fibras, resultando em perda da estabilidade dimensional do compósito. Pode-se diminuir a absorção de umidade através de um encapsulamento correto das fibras pela matriz polimérica, sendo mais efetivo quanto mais aderida estiver a matriz polimérica às superfícies da fibra. Outra forma de diminuir a absorção de umidade, é realizar primeiramente a secagem do reforço e garantir que a umidade permaneça baixa, seguindo pelo tratamento das partículas de reforço com lubrificantes ou cera (por exemplo, Struktol), o que reduz a facilidade de reabsorção da umidade, desde que armazenadas de maneira correta [11].

Os WPCs têm um futuro promissor para diversas aplicações devido a seu inerente apelo ecológico, dentre essas aplicações temos os decks, esquadrias de janela, mobília interna, madeiras de jardim, bancos entre outros. A vantagens deste compósito são a possibilidade de menor densidade e, principalmente, o baixo custo da fibra, não havendo a necessidade de manutenção no produto em comparação com as madeiras convencionais, além de reutilizar e gerar valor agregado a resíduos industriais [45,46].

3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta revisão bibliográfica serão abordados os principais trabalhos de adição de fibras lignocelulósicas em matriz de PVC. Os trabalhos abordam a influência da quantidade e tamanho das fibras em propriedades mecânicas, a influência da umidade nessas propriedades e na estabilidade do extrudado, utilização de aditivos como estabilizantes térmicos, auxiliares de processamento e modificadores de impacto, assim como a influência da adição de fibras lignocelulósicas nas propriedades reológicas. Além de uma breve citação a outros possíveis trabalhos, como agentes compatibilizantes, envelhecimento acelerado, agentes expansores e antifúngicos, que poderão ser utilizados em trabalhos futuros.

Saini (2010) estudou os efeitos que o tamanho e a quantidade de casca de acácia moída adicionadas em PVC tiveram em relação as características mecânicas, térmicas e morfológicas. Utilizou-se fibras com tamanhos menores que 50 μ m e entre 100 e 150 μ m, processando-as em misturador de 2 rolos seguidas de prensagem. As fibras com menores tamanhos apresentaram menor absorção de umidade, maior módulo em tração (variou de 142 a 132,5 MPa para as fibras maiores com o aumento da quantidade de fibra de 10 pcr a 40 pcr e de 293,1 até 205 MPa para as fibras menores nas mesmas quantidades). Os valores de resistência à tração tiveram maior estabilidade, diminuindo apenas 1 MPa com o aumento da quantidade de 10 pcr até 40 pcr para as fibras menores, enquanto a fibra de maior tamanho apresentou uma queda de 13 MPa, porém ambas apresentaram menor resistência do que o PVC puro. As fibras menores que 50 μ m também apresentaram maior resistência ao impacto do que a as fibras maiores, sendo maior essa diferença para quantidades de 10 pcr de fibra. Explicações para a diminuição do módulo para altas quantidades de casca podem ser atribuídas a uma pobre dispersão, além do aumento da quantidade de defeitos interfaciais com a matriz de PVC. A diminuição da resistência a tração com o aumento da quantidade de fibra ocorre provavelmente também devido a uma pobre dispersão das fibras, já que há na literatura a existência de interações entre os grupos hidroxilas ou carbonilas das ligninas e o α -H do PVC. Outra questão é que há um aumento na entalpia de fusão com o aumento da

quantidade de fibra, porém maior ainda para as fibras com menores tamanhos, indicando que há um aumento da cristalinidade. As partículas curtas apresentaram quebra e fibrilação ao invés de arrancamento como nas partículas grandes [47].

Para partículas produzidas a partir da casca de arroz, Petchwattana e Covavisaruch (2013) estudaram o efeito dos tamanhos de 45, 75, 106, 180, 250 μ m e a quantidade em pcr de 20, 40, 60 e 80 com matriz de PVC produzidos por uma extrusora cônica co-rotante, analisando as propriedades mecânicas e a aparência. A resistência ao impacto do compósito aumentou com o tamanho de partícula, ao contrário do trabalho anterior, e diminuiu com o aumento da quantidade de partículas. O tamanho de partícula teve leve efeito nos módulos do compósito, diferindo também do trabalho anterior, mas aumentaram rapidamente com o aumento da concentração da casca de arroz rígida e rica em sílica. Porém, ambos os módulos e a resistência do PVC carregados diminuíram com concentração de casca de arroz moída com 80 pcr, gerando a formação de cavidades nas interfaces devido à aglomeração das partículas. As partículas com menores tamanhos entre 45 e 75 μ m apresentaram a melhor aparência, agindo como pigmentos, garantindo a cor da casca ao compósito [48].

A absorção de umidade pela serragem de madeira (não especificado o tipo de madeira no trabalho) foi analisada por Sombatsompop e Chaochanchaikul (2004), que verificaram sua influência nas propriedades mecânicas e estabilidade do extrudado. Utilizou-se três quantidades diferentes de fibras e variou-se a umidade. Em relação as propriedades mecânicas, o módulo em tração diminuiu até um mínimo com o aumento da umidade e depois aumentou novamente, porém observou-se que com o aumento da quantidade de serragem, o ponto mínimo que, com 16,7% em peso de serragem era em 1% de umidade passou para 1,5% com 37,5% de serragem. A diminuição do módulo é explicada de forma que as moléculas de água interferem no efeito de adsorção, reduzindo as ligações entre fibra e polímero e potencialmente agindo como lubrificante, enquanto que o aumento foi provavelmente devido ao inchamento da fibra e por consequência diminuição dos vazios interfaciais entre o PVC e a fibra durante o resfriamento. A resistência a tração, sendo dependente da

resistência das cadeias moleculares deslizarem umas sobre as outras, diminui com o aumento da umidade até um ponto e depois aumentou levemente (maior que 1-2% de umidade em relação a massa de serragem), porém o efeito foi menos pronunciado para quantidades de 37,5% de serragem. As propriedades em flexão foram semelhantes as em tração, todavia a resistência ao impacto aumentou (até 1% de umidade) e depois diminuiu para a composição com 16,7% de fibra e para as composições maiores, a resistência se mostrou independente. O aumento de umidade e da concentração de serragem aumentaram também a quantidade de sequências poliênicas, vindas da degradação do PVC. Observando o inchamento do extrudado, percebeu que esse aumenta com a taxa de cisalhamento, entretanto sua variação é baixa com a umidade. Porém com o aumento da taxa de cisalhamento e umidade, aumenta-se o aparecimento de bolhas e de “*peeling off*”, que é a delaminação (descascamento) da superfície. As bolhas podem ser diminuídas com o aumento da quantidade de serragem no sistema até taxas de cisalhamentos médias [49].

Para se processar o composto de PVC como já foi visto, é necessária a utilização de estabilizantes térmicos. Dois estudos foram realizados para verificar a influência de diferentes estabilizantes com a variação de suas quantidades. No estudo de Sombatsompop et al. (2008) na presença de matriz de PVC com fibras de madeira moída, foi avaliada a utilização do estearato de zinco, estearato de chumbo e zeólita separadamente. Com análise do índice de polienos verificou-se que o estearato de chumbo apresentava melhores resultados, com 2,4 e 4,8 pcr. Porém este incremento de 2,4 para 4,8 pcr de estearato de chumbo teve pouca diferença no composto de PVC com pó de madeira. A zeólita apresentou o pior resultado enquanto o estearato de zinco apresentou bons resultados, porém não melhores que o de chumbo. Argumenta-se que o cloreto de zinco, produto da reação do HCl e o estearato de zinco, catalisa a reação de desidrocloração e que o estearato de chumbo também, porém o de chumbo é mais lento, por isso ele é melhor estabilizante neste caso. Avaliou-se que com o aumento da quantidade de pó de madeira no compósito, maior a degradação do mesmo, isso é atribuído a parte hidrofílica da madeira que absorve a água e por isso acaba atenuando as ligações e favorecendo a quebra [50].

No outro estudo Chaochanchaikul et al. (2011) avaliaram o estearato de chumbo e outras duas opções que não contem chumbo, já que ele é tóxico ao meio ambiente, para estabilizar o PVC com pó de madeira. Utilizou-se o organo-estanho metil mercaptídeo (MT) e complexos de Ca/Zn, porém é sugerido que os complexos de Ca/Zn devem ser utilizados juntos de outros componentes, como por exemplo o óleo de soja epoxidado, garantindo assim uma melhora na estabilização devido a sinergia entre ambos. De acordo com o índice de polieno, realizado através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada, o MT apresentou os melhores resultados seguido pelo estearato de chumbo e pelo complexo de Ca/Zn. O índice de amarelecimento corrobora com o explicitado anteriormente e com uma análise visual, o MT mostrou maior resistência para tempos maiores em alta temperatura, seguido pelo estearato de chumbo que ficou na frente, porém próximo ao complexo de Ca/Zn [51].

Os auxiliares de processamento foram estudados por Sombatsompop e Phromchirasuk (2004), utilizando duas concentrações distintas (0,6 e 2,4 pcr) de lubrificante interno (estearato de cálcio). Os auxiliares estudados foram os copolímeros Paraloid K120N (metacrilato de metila-co-metacrilato de etila) e o Paraloid K130 (maior massa molar), e o PA20 (metacrilato de metila-co-metacrilato de butila). Foi verificado que a adição do auxiliar em matriz de PVC com serragem de madeira não promoveu melhora nas propriedades mecânicas, porém o torque de mistura, a tensão de cisalhamento e o inchamento do extrudado aumentaram com sua adição. Os auxiliares moderaram o aparecimento de “pele de cação” para altas taxas de cisalhamento, principalmente para quantidades de 6 a 9 pcr. O PA 20 diminui o número de sequências poliênicas em comparação com os Paraloids, além de manter constante o módulo em tração que para os Paraloids houve uma diminuição. As possíveis razões segundo o autor é de que PA 20 foi mais efetivo em acelerar o emaranhamento com as moléculas de PVC, pois possui uma cadeia mais flexível e uma menor T_g do que o K130 e K120, assim amolecendo mais facilmente e reagindo com as moléculas do PVC através de interações polares, aumentando assim a atrito entre partículas e o grau de fusão do PVC. Outra questão levada

em conta é que há interação de dipolo-dipolo entre o auxiliar e as partículas de serragem de madeira, que segundo o autor são maiores para o K130 e K120, pois possuem maior polaridade [52].

Foi avaliada por Sombatsompop et al. (2003) a influência da quantidade de serragem em propriedades reológicas, mecânicas e termomecânicas. O aumento de fibra manteve o torque de mistura estável até 23,1% em peso, porém a partir desse valor houve uma queda, segundo o autor devido a uma provável degradação da fibra. O aumento da concentração de fibra diminuiu o inchamento do extrudado, que a partir de 33,3% em peso se manteve estável até 41,2%, garantindo estabilidade da peça extrudada. A propriedade mecânica de deformação na ruptura diminuiu com um pequeno aumento da quantidade das fibras, porém com maior adição se mantém estável. O módulo de tração apresentou uma queda até 23,1% de fibra em peso e posteriormente aumentou, obtendo um máximo em 33,3% e começou a cair novamente, o autor argumenta que essa queda foi devido à má dispersão das partículas de serragem e a reabsorção de umidade já que a fibra não era tratada. Tanto a resistência a tração como a resistência ao impacto diminuíram com o aumento da fibra, porém acima de 16,7% a mudança teve um pequeno efeito. A resistência a flexão caiu com a adição inicial de fibra, porém se manteve estável posteriormente, enquanto o módulo em flexão caiu e com 28,6% e 33,3% aumentou e depois passou a diminuir novamente. Em relação ao índice de polienos, houve um aumento com a adição da fibra, ou seja, houve maiores degradações das cadeias, corroborando com os dados das propriedades mecânicas. A T_g aumentou com a quantidade de fibra, porém a partir de 16,7% se manteve estável. O autor sugere processar as fibras com umidade menor do que 5% [53].

Matuana e Kim (2007) estudaram as variáveis das fibras, como tamanho, quantidade e tipo *hardwood* (carvalho, bordo e freixo infestado por besouro verde), *softwood* (pinheiro), influenciam na temperatura, no torque, no tempo e na energia de fusão necessária. Quanto maior a massa da carga (uPVC puro) no misturador, menor tempo, temperatura e energia, porém maior torque necessário para fundi-lo. Com a adição da farinha de madeira, há um aumento na temperatura, energia e tempo de fusão. Estas mudanças são consequências

da capacidade térmica superior da madeira em comparação com o PVC puro, o que necessita aumentar a energia fornecida para elevar a temperatura. Tem-se também a influência da menor condutividade térmica da madeira, o que diminui a transferência de calor e cisalhamento através dos grãos de PVC retardando o tempo de fusão. Com o aumento da densidade da massa, maior a compactação, o que eleva o cisalhamento e mais rapidamente a temperatura aumenta. Outra questão verificada pelos autores é que com o aumento da quantidade de fibra de 35% em massa para 50% e 65%, houve a aparição de um segundo pico de fusão nos últimos dois casos. Além das explicações anteriores, pode ser que foram criadas camadas de madeira entre as resinas de PVC, impedindo o atrito e a fusão da mesma, fundindo a resina perto do metal do equipamento primeiro (1° pico) e por último o centro da massa (2° pico). Avaliou-se também que os compostos com as espécies de *hardwood* com anéis porosos (carvalho e freixo) tiveram tempo e energia de fusão menores em comparação com a *softwood* (pinheiro), porém a *hardwood* com poros difusos (bordo) apresentou, tempo e energia, maiores. Por fim, verificou-se que para os compostos com partículas de menores tamanhos (mesh 60), há um menor tempo e energia de fusão comparado com as mais grosseiras (mesh 20) [54].

Outro tipo de aditivo que foi estudado em conjunto com compósitos de fibras naturais, foram os modificadores de impacto. Mengeloglu et al. (2000) utilizaram dois tipos de modificadores de impactos, os com ligações cruzadas como o estireno-butadieno-metacrilato (MBS) com nome comercial de Paraloid BTA 730L e o *all*-acrílico (ACR) de nome comercial Paraloid KM 334. Sem ligações cruzadas foi utilizado o polietileno clorado (CPE) com 36% de cloro de nome comercial Tyrin 3615. Além de variar os modificadores, variou-se as composições de 0, 5, 10, 15 e 20 pcr, analisando as modificações nas propriedades de resistência a tração na fratura, alongação e o módulo em tração, finalizando com o ensaio de impacto Izod a temperatura ambiente e depois com diferentes temperaturas. Verificou-se que a adição da fibra sem o modificador diminui todas as propriedades com exceção do módulo em tração, o qual aumentou. No entanto, ao começar a adição do modificador de impacto, as propriedades em tração, como resistência e módulo diminuíram com apenas 5

pcr independente do modificador utilizado. Já a deformação na ruptura não foi influenciada pelos tipos de modificadores e pela quantidade. Apesar disso, ao analisar ambos os ensaios de impacto Izod, na temperatura ambiente e com variação de temperatura, verificou-se que as utilizações dos modificadores de impacto com ligações cruzadas apresentaram melhores propriedades do que os sem ligações. Essa diferença é explicada baseada na instabilidade do CPE em se degradar quando exposto a longos tempos de processamento e elevadas temperaturas [55].

Na literatura encontram-se diversos métodos químicos de tratamentos [9,56,57] que são utilizados para diminuir o caráter hidrofílico das fibras naturais, dificultando a aglomeração entre elas que poderia ocorrer devido as fortes ligações de hidrogênios que podem se formar entre as hidroxilas da celulose [58]. Dentre eles temos os tratamentos com agentes de acoplagem isocianatos [59], preparação de fibras através da polpação (CTMP) e tratamento com anidrido maleico e estearato (acetilação) [60], zirconato [61], titanato [62], tratamento mecânico seguido por químico com aluminato [63], permanganato de potássio [64], etanolamina [65], amina de cobre (*copper amine*) [66,67], quitina e quitosana [68-70] e com diversos silanos (inclui-se os amino-silanos) [7,58,71-74].

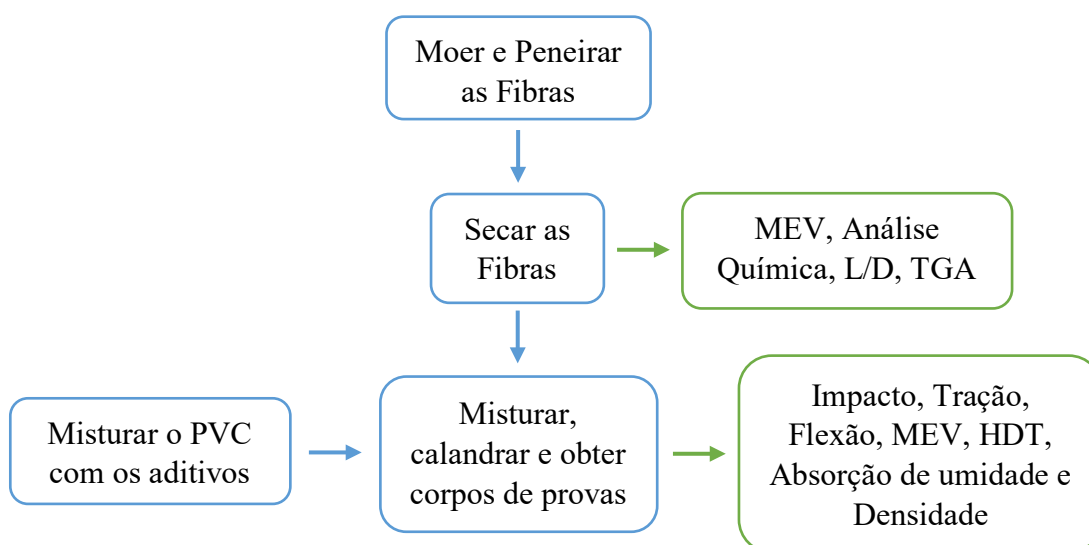
Os WPC, são susceptíveis a degradação quando utilizados em espaços abertos, já que a radiação solar causa a degradação da fibra natural como da matriz de PVC [53]. A lignina é degradada na presença de foto irradiação o que causa o amarelamento da madeira, sendo que um dos caminhos mais conhecidos da degradação da lignina é o ciclo de redução fenóxi quinona [75-77]. Por isso há diversos estudos sobre o envelhecimento dos WPCs [8,75,78-84]. Existe a possibilidade também de diminuir a densidade dos compósitos através da utilização de agentes de expansão [85-93]. Além da utilização de antifúngicos, para evitar as colonizações de fungos e a descoloração dos compósitos [94-99].

Perante o estudado na literatura, este trabalho vem analisar uma fibra lignocelulósica de uma fonte escassa na literatura que é a fibra vinda da moagem da casca de eucalipto. A casca é um resíduo abundante no Brasil, o que a faz

ser uma matéria prima barata, visto que se torna importante o estudo desta para validar uma possível aplicação em compósitos lignocelulósicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho seguirá o fluxograma exposto abaixo, em que primeiramente as fibras foram moídas e peneiradas, seguindo pela secagem para que se possa fazer as análises: i) análise química; ii) TGA; iii) MEV; iv) relação L/D das fibras. Após a secagem das fibras, misturou-as na calandra juntamente com o composto de PVC, seguido pela prensagem dos mesmos no formato de chapas, terminando por usiná-las nos formatos padronizados para os ensaios. Os ensaios realizados foram: i) densidade; ii) flexão; iii) tração; iv) MEV das fraturas; v) impacto; vi) HDT e vii) absorção de umidade.



4.1 Materiais

O resíduo de casca de eucalipto, descascado e separado, foi doado pela Pinustec. A empresa forneceu a informação que a principal espécie utilizada é de *Eucalyptus grandis*. A casca é o principal componente do resíduo, mas notou-se visualmente, em baixíssima quantidade, a presença de folhas e pequenos galhos, além de pequenos cavacos.

O composto de PVC foi doado pela Braskem com nome comercial de PVC Norvic SP 700RA, obtido pelo processo de polimerização em suspensão, possui um valor K de 57 e é utilizado para produção de perfis rígidos.

O composto de PVC foi formulado com os seguintes aditivos: estabilizante térmico a base de Ca/Zn específico para esquadrias, lubrificante externo com

base de hidrocarbonetos de cadeia longa (ponto de fusão 110°C), auxiliar de processamento (modificador de fluxo) de alto peso molecular de base acrílica, modificador de impacto de base acrílica, carbonato de cálcio e utilizou resíduo de casca de eucalipto moída como carga de acordo com a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Materiais, função e composição do composto de PVC.

Material	Função	Composição (pcr)
PVC Norvic SP 700RA	Matriz	100
BAEROPAN R 90372 FP/T	Estabilizante térmico	4
BAERODUR 555	Modificador de impacto	5
BAERORAPID 225	Modificador de fluxo	1
BAEROLUB LKOT	Lubrificante externo	0,1
CaCO ₃ Micron 1/9 CD	Carga	10
Casca de Eucalipto	Carga	10, 20, 30 e 40

4.2 Métodos

As amostras de resíduos de eucalipto, compostos principalmente pela casca, foram coletadas na empresa Pinustec, e posteriormente secas em estufa de ar circulante em 80 °C por 3 dias, diminuindo a umidade das amostras, seguido pela moagem em um moinho de facas. Mediu-se a umidade para verificar a possibilidade de serem embaladas, afim de armazená-las sem que houvesse o aparecimento de fungos. Posteriormente as amostras foram separadas em peneiras vibratórias nos tamanhos entre 75 µm (mesh 200) a 250 µm (mesh 60), que foi chamada de Fibra A e de 300 µm (mesh 50) a 850 µm (mesh 20) de Fibra B. A faixa da Fibra A foi escolhida, pois apresentaram bons resultados na literatura com valores próximos a este. Enquanto que a faixa da Fibra B foi escolhida pensando na possibilidade de fazer compósitos com fibras maiores, visto que há produtos como estes no mercado. Podendo assim comparar as vantagens e desvantagens das duas composições.

Após a separação nas granulometrias escolhidas, as mesmas foram analisadas em MEV para análise de sua estrutura e em estereoscópio para obter a relação L/D, além de fazer um TGA e a análise química. O *dry blend* da composição de PVC foi feito com a ajuda das empresas Braskem e Baerlocher.

Com as fibras previamente secas a 105 °C por 24 horas, a mistura foi feita com a utilização de uma calandra na temperatura de aproximadamente 190 °C. Adicionou-se as fibras em composições com 10, 20, 30 e 40 pcr para cada tamanho, gerando 8 composições com fibras e 1 de PVC puro, totalizando 9 composições, seguindo com a prensagem das chapas. Estas foram usinadas com a utilização de uma fresadora obtendo corpos de provas para os ensaios de tração, flexão, impacto, HDT, absorção de umidade, densidade e MEV das fraturas tracionadas.

4.2.1 Secagem

Coletou-se os resíduos de Eucalipto obtido na Pinustec e colocou-os em estufa com circulação de ar a 80 °C por 3 dias, seguido da moagem para depois medir a umidade em balança, posteriormente armazenando-as em saco plástico para conservação da umidade e evitar o aparecimento de fungos. As amostras foram secadas novamente, anteriormente a mistura na calandra, em estufas de ar circulante a 105 °C por 24 horas.

4.2.2 Moagem e Peneiramento

A casca de eucalipto foi moída em um moinho de facas e adicionada em um agitador de peneira que separou as fibras nos tamanhos escolhidos. Para esta etapa do trabalho foram utilizados dois tamanhos distintos de partículas, de 75 µm a 250 µm que foi chamada de Fibra A e de 300 µm a 850 µm Fibra B. O moinho utilizado foi o de facas da marca Seibt modelo MGH 6/230. Além das granulometrias apresentadas, obteve-se também amostras de 250 µm a 300 µm para realizar o ensaio de análise química do resíduo de casca de eucalipto.

4.2.3 Análise Química da Casca de Eucalipto

A análise química foi utilizada para medir os teores de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas da casca de eucalipto moída, feita de acordo com o método descrito por Bronzato [100], uma adaptação baseada nas normas TAPPI (*Technical, Association of Pulp and Paper Industry*).

Para a determinação dos teores citados anteriormente, foi feita a moagem, separação da fração entre as peneiras de mesh 50 e 60 e a secagem. Após as fibras secas e calculado seu teor de umidade residual, foram adicionados 2 g (peso seco) de casca moída em papel filtro, sendo três amostras para holocelulose e três para extrativos, a lignina segue o mesmo raciocínio, porém com adição de 1 g.

A extração das amostras foi feita em Soxhlet com etanol-tolueno (1:2) durante 6 horas mudando a mistura para etanol 96 ° e extraída novamente por 6 horas para determinar o teor de extrativos. Posteriormente, retirados os saquinhos do Soxhlet, ocorreu extração em água quente durante 3 horas. Os saquinhos com as amostras, previamente secos em ar durante uma semana, terminaram com a retirada das amostras e pesagem em béquer previamente tarado, realizando os cálculos de acordo com as equações (4.1) e (4.2), onde m_e é a massa de extrativo, m_i é a massa antes da extração e m_d é a massa remanescente.

$$\text{Extrativos (\%)} = \left(\frac{m_e}{2}\right) \times 100 \quad (4.1)$$

$$m_e = m_i - m_d \quad (4.2)$$

A determinação do teor de lignina foi feita com o material após a metodologia descrita para o teor de extrativos. Posterior a isso, as amostras foram transferidas para um béquer e adicionado 15 mL de H₂SO₄ 72%, à temperatura de 18-20 °C por 2 horas e homogeneizado periodicamente. Transferiu-se a amostra para um *erlenmeyer* de 1 L usando 560 mL de água deionizada, aumentando sua temperatura até ebulição mantida por 4 horas com o volume constante. Com a sedimentação total da lignina filtrou-se através de um cadinho de vidro sinterizado (n°2) com o auxílio de uma bomba de vácuo. Seco, o cadinho e o material restante, em estufa, foram pesados e realizados os cálculos de acordo com as Equações (4.3) e (4.4), em que m_r é a massa do resíduo, m_t a massa total e m_c a massa da tara do cadinho.

$$\text{Resíduo (\%)} = \left(\frac{m_r}{1}\right) \times 100 \quad (4.3)$$

$$m_r = m_t - m_c \quad (4.4)$$

O resíduo foi transferido para um cadinho de porcelana, previamente tarado e colocado na mufla a 575 °C por 1 hora, obtendo-se a massa de cinzas. A massa seca foi obtida com a Equação (4.4) (m_r) e o teor de lignina através dos cálculos com as Equações (4.5) e (4.6).

$$\text{Cinzas (\%)} = \left(\frac{\text{massa cinzas}}{m_r} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

$$\text{Lignina (\%)} = \text{Resíduo (\%)} - \text{Cinzas da Lignina (\%)} \quad (4.6)$$

Para a determinação do teor de holocelulose, seguiu-se o método de teor de extrativos e posteriormente transferiu-se a amostra para *erlenmeyer* e adicionou-se 55 mL de água deionizada, 3 mL de solução de clorito de sódio 20% e 2 mL de ácido acético (1:5). Então a amostra foi colocada em banho termostáticos a 70 °C adicionando, a cada 45 minutos, mais 3 mL de NaClO₂ e 2 mL de ácido acético, num total de cinco adições. Segue-se filtrando a amostra em cadinho de vidro sinterizado (n°2) tarado e lavada com 250 mL de água deionizada. Secou-se as amostras e utilizou-se as equações (4.3), (4.4), porém na equação (4.3) o divisor é 2, pois a massa da holocelulose utilizada são 2 g e da lignina é 1 g, obtendo-se assim o teor de holocelulose.

Para determinação do teor de celulose, em um almofariz, foi transferida a massa de holocelulose seca, adicionando 15 mL de uma solução de NaOH 17,5%, aguardado 2 minutos começou-se a trituração do material por 8 minutos, adicionando 40 mL de água deionizada e transferindo quantitativamente o conteúdo para o funil, onde foi filtrado com ajuda de uma bomba a vácuo. O precipitado do funil foi seco em estufa e pesado. Calculou-se o teor de resíduo segundo a Equação (4.3), porém, dividindo-se pela massa de holocelulose. Com isso, obteve-se o teor de celulose e com a massa de celulose, subtrai-se da massa de holocelulose, obtendo a massa de hemicelulose.

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA foi utilizada principalmente para verificar as partículas inorgânicas presentes na casca de eucalipto, dentre elas a presença de oxalato e carbonato de cálcio. Esta determinação é possível, porque durante o aquecimento é possível a obtenção de três picos característicos que ocorrem para a reação de

decomposição do oxalato e carbonato de cálcio. As amostras foram aquecidas a 20 °C/min com um máximo de 800 °C em uma atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 10 mL/min. O ensaio foi realizado em um equipamento da marca *TA Instruments*.

4.2.5 Microscopia

A casca moída e seca foi colocada numa fita de carbono e recoberta com ouro para análise no MEV. As imagens foram realizadas no Philips XL-30 FEG, presente no Laboratório de Caracterização Estrutural, LCE, da UFSCar, utilizando-se elétrons retroespalhados (BSE). A espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foi realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), antes da separação do RCE nas granulometrias escolhidas e o equipamento utilizado foi o MEV Quanta 400 – FEI.

Foram realizadas também imagens das fibras em Estereoscópio no CCDM, com a finalidade de se obter a relação comprimento por diâmetro (L/D). Como o Estereoscópio focava principalmente na região central da foto, retirou-se aproximadamente 50 fotos para cada tamanho de fibra, coletadas em diferentes regiões de onde estavam armazenadas.

Foram feitas imagens das amostras depois dos testes de tração dos compósitos, para observar a superfície da fratura e analisar a adesão das fibras a matriz. As superfícies analisadas foram das amostras de PVC, das Fibras A e B com 10 e 40 pcr. Para fazer as imagens foi necessário recobrir as amostras com ouro e o MEV utilizado foi o FEI Inspect S 50, presente no LCE, da UFSCar.

4.2.6 Tamanho de Partícula

Com as imagens obtidas pelo Estereoscópio e com o auxílio do *software* de análise de imagens ImageJ, os comprimentos e diâmetros das partículas foram medidos e assim, obteve-se a relação L/D (comprimento sobre diâmetro) das mesmas. Analisou-se 100 fibras para cada tamanho de fibra, fazendo três medidas para o diâmetro e obtendo-se a média. Realizou-se três medidas para o diâmetro devido a sua variação na direção do comprimento da fibra. As medidas dos diâmetros foram realizadas próximas ao começo meio e fim da

fibra. Como explicado anteriormente o Estereoscópio só focava na região central e para isso mediu-se aproximadamente 3 fibras por foto.

4.2.7 Preparação dos compostos de PVC

O composto foi doado pela Braskem e pela Baerlocher que também fez o *dry-blend*, de acordo com a metodologia clássica para a produção de PVC. A mistura dos aditivos com o PVC na forma de um pó seco foi realizada de acordo com a Tabela 4.1. A metodologia usada foi uma mistura rápida a cerca de 1600 rpm em um misturador industrial com o PVC e os aditivos, adicionados a temperatura ambiente, quando se inicia a mistura. A temperatura do composto se eleva pelo atrito, até temperatura de 120 °C, quando o misturador é desligado e descarregado em um resfriador encamisado com água fria e é misturado neste resfriador até a temperatura de 40 °C.

4.2.8 Preparação dos corpos de prova

A preparação dos corpos de prova seguiu o método utilizado por Rodolfo (2005) [62]. As formulações foram plastificadas em uma calandra de dois rolos Mecanoplast C400 com temperatura de 190 °C e com rotação dos rolos igual a 24 rpm. Após a plastificação do composto, ou seja, aderência do mesmo à calandra, as formulações ficaram mais 3 minutos sobre cisalhamento. A prensagem foi feita em uma prensa Marconi modelo MA-098/AR15, do material obtido da calandra em um gabarito de aço inoxidável, na temperatura de 180 °C por 3 minutos com 4 toneladas, seguido pelo alívio da prensa para a retirada da umidade presente, deixando as chapas mais 2 minutos com 5 toneladas, terminando por resfriar na prensa até 35 °C com circulação de água.

Os corpos de provas para determinação da resistência a flexão, impacto e HDT foram obtidos por corte das placas, utilizando uma serra de fita primeiramente para obter corpos retangulares, posteriormente utilizou-se de uma fresadora industrial. Os corpos de provas seguiram as dimensões apresentadas nas normas ASTM D790 [101] (Flexão), ASTM D256 [102] (Impacto), ASTM D648 [103] (HDT). Os corpos de prova para tração foram usinados pela Braskem e seguiu-se a norma ASTM D638 [104], utilizando dos corpos de prova do tipo

V. As amostras foram condicionadas antes de serem ensaiadas por no mínimo 40 horas na temperatura de $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, seguindo a norma ASTM D618 [105].

4.2.9 Densidade

O ensaio de densidade foi realizado utilizando água destilada, termômetro e uma balança com precisão de 1 mg de acordo com ASTM D 792 [106]. O ensaio foi realizado no Laboratório de Cerâmicas do DEMa-UFSCar, com temperatura ambiente de $23 ^\circ\text{C}$. As amostras foram condicionadas anteriormente ao ensaio de acordo com a norma ASTM D 618 [105]. As amostras eram então pesadas em ar e posteriormente tarava-se o suporte e pesava a amostra imersa em água. Utilizou-se a equação (4.7) para calcular a densidade relativa em que d_r é a densidade relativa com a temperatura da água a $23 ^\circ\text{C}$, m_a é a massa da amostra em ar e m_s a massa da amostra submersa. A equação (4.8) para calcular a densidade do compósito corrigido com a temperatura da água estabilizada em $24 ^\circ\text{C}$, em que d é a densidade do compósito.

$$d_r = \frac{m_a}{m_a - m_s} \quad (4.7)$$

$$d = d_r \times 0,9972994 \quad (4.8)$$

4.2.10 Ensaio Mecânicos – Tração, Flexão e Impacto

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina Instron 5569 de acordo com a norma ASTM D638 [104] com velocidade de teste de 1 mm/min. Não foi possível a utilização do extensômetro devido ao tamanho do corpo de prova ASTM tipo V, portanto utilizou-se a distância entre garras para o cálculo do módulo e da deformação na ruptura.

O teste de flexão foi realizado também no equipamento Instron 5569 e seguiu a norma ASTM D790 [101] para ensaio de flexão em 3 pontos, com velocidade de teste de 1,5 mm/min. A espessura teve variações, por isso escolheu-se a maior média das espessuras, obtendo a distância entre suportes de 56 mm e fixando-o para o ensaio de todas as formulações.

A análise de impacto foi realizada em uma máquina Ceast 6545, pelo método Izod com utilização de entalhe, na temperatura ambiente e com um martelo de 1 J, seguindo a norma ASTM D256 [102].

4.2.11 Temperatura de Deflexão Térmica, HDT

A temperatura de deflexão térmica sob carga foi realizada em um equipamento Ceast 6921 e seguiu a norma ASTM D648 [103], utilizando aquecimento com taxa constante de $120\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, até que a deflexão fosse de 0,25 mm. A aplicação da carga no centro utilizada foi de 1820 kPa de tensão de flexão na fibra externa inferior, esta era a condição mais severa.

4.2.12 Absorção de Umidade

A absorção de umidade foi feita de acordo com a norma ASTM D570 [107]. Os corpos de provas foram secos por 24 horas a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtendo-se os pesos secos (m_0), seguidos pela imersão em água destilada a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras foram retiradas da água após 24 horas, secas e pesadas em uma balança de precisão. Novamente, após a pesagem elas foram imersas na água, repetindo-se por 5 dias consecutivos e posteriormente a cada 2 semanas, até a diferença entre 3 medidas consecutivas de 2 semanas foram menores que 1%. O conteúdo de umidade foi determinado de acordo com a equação (4.9), em que Δr_u é o aumento de peso devido a umidade, m_u o peso da amostra úmida e m_0 o peso da amostra seca.

$$\Delta r_u = \frac{m_u - m_0}{m_0} \quad (4.9)$$

4.2.13 Análise Estatística

Para a realização da análise estatística, utilizou-se do software Minitab18. Os dados coletados, foram plotados no Minitab e aplicou-se a ANOVA, gerando-se os resíduos padronizados. Com os resíduos aplicou-se os testes de normalidade e o teste de igualdade de variâncias de Bartlett, e se passasse nos testes aplicava-se a ANOVA com nível de significância de 5%, seguida pelo teste

de Tukey. No teste de Tukey olha-se primeiro para interação dos fatores, se o p-valor fosse menor que o nível de significância, negava-se a hipótese nula de que não haveria interação dos fatores e analisava os resultados somente para as interações. Caso não houvesse evidências estatísticas para negar a igualdade, observava-se os fatores individualmente. Para a obtenção da normalidade em alguns casos foi necessária a retirada da amostra de controle que é o PVC puro. Além de retirar o PVC, em algumas situações, foram necessárias as transformações de Box-Cox para haver normalidade e/ou homocedasticidade. Para poder comparar o melhor ou pior resultado com a amostra de controle, utilizou o teste t de Student, verificando a normalidade e a homocedasticidade com o teste F. Graficamente utilizou-se dos intervalos de confiança de t Student com nível de significância de 5%, calculado de acordo com a equação (4.10) [108] ao invés de utilizar o desvio padrão, garantindo que a média estaria neste intervalo.

$$\bar{x} - t_{\alpha, n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{\alpha, n-1} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4.10)$$

No teste de comparações múltiplas de Tukey realizado no Minitab 18, as respostas são dadas em letras. Se há interação dos fatores ou seja $p(qxt) < 0,05$, utiliza-se somente letras maiúsculas, sendo o A para o maior valor, o B para o valor seguinte, diferente do anterior, e assim sucessivamente. Letras iguais nos valores, são utilizadas quando não há evidência estatística suficiente para demonstrar que houve diferença. Quando não há interação dos fatores, deve-se olhar para os fatores quantidades e tipo de fibra individualmente, assim as letras maiúsculas são utilizadas quando há diferença estatística em relação a quantidade ($p(q) < 0,05$) e as minúsculas quando há diferença em relação ao tipo de fibra utilizado ($p(t) < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão foram separados em dois subitens, que foram a caracterização da casca moída e a caracterização dos compósitos.

5.1 Caracterização da Casca Moída

A caracterização da casca moída inclui a caracterização química, o TGA, a MEV das diferentes granulometrias e a relação L/D das Fibras A e B.

5.1.1 Caracterização Química

A casca de eucalipto foi submetida a análise química e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Caracterização química da casca de eucalipto.

Casca de Eucalipto	
Celulose	45,54 ± 0,25 %
Hemicelulose	24,76 ± 0,25 %
Lignina	19,11 ± 0,06 %
Extrativo	3,01 ± 0,15 %
Cinzas	5,63 ± 0,23 %

De acordo com Foelkel [36], a quantidade de extrativos em solventes orgânicos (neste caso toluol /álcool e álcool), está entre 2 a 10% para as cascas de eucaliptos. Portanto observa-se que o valor encontrado de 3,01%, está dentro do apresentado na literatura para solventes orgânicos, nos quais ocorreram o maior tempo de extração. Houve uma extração em água quente (5 a 20% de extrativos em água quente) para a retirada dos solventes, acabando por retirar parte dos extrativos também, porém esta etapa durou apenas 3 horas. Provavelmente, a baixa quantidade de extrativos obtida foi devido a curta duração da extração em água, indicando que a maior parte do resíduo pode ser composto da casca externa, já que a maior parte dos extrativos estão na casca interna.

Segundo a literatura, a lignina obtida para a casca de eucalipto, de acordo com o método Klason, tem concentração entre 12 a 20% [36], portanto o resultado obtido de 19,11% está dentro deste resultado. No caso da lignina obtida a partir da casca, este valor tende a ser menor do que da madeira da mesma árvore, devido à alta quantidade de compostos fenólicos e suberina que podem ser confundidos com a lignina, além dela possuir menores grupos metoxílicos, sendo uma mistura de diversas substâncias aromáticas. A quantidade de lignina insolúvel não foi medida neste trabalho.

No caso da determinação de cinzas, onde se encontram os sais minerais, cujo valor de referência está entre 3 a 10% do seu peso [36], o valor averiguado de 5,63% está dentro. No caso, grande parte deste teor é composto por cálcio, seguido em menor quantidade pelo potássio, magnésio, manganês e nitrogênio, entre outros em menores concentrações.

De acordo com Andrade (2010) [109], o teor de holocelulose na madeira tem um mínimo e máximo de aproximadamente 67% e 75% respectivamente, analisando diferentes espécies de eucalipto. Já na casca o mínimo e máximo observado é de aproximadamente 56% e 73%, respectivamente, portanto na casca de eucalipto o teor de holocelulose geralmente é menor. Com os dados obtidos neste trabalho obtivemos um valor de 70,30% se mostrando dentro dos valores observados na literatura, porém deve-se pontuar que o resíduo utilizado neste trabalho, é constituído principalmente por casca, mas há também um resto de cavacos (partes da casca interna) e folhas, o que pode mudar um pouco a composição em relação a casca. Foelkel [36] contribui dizendo que a celulose (Cross & Bevan) varia entre 40 e 45%, o que se mostra muito perto dos resultados obtidos também, que foram de 45,54%. Porém o método utilizado, é desenvolvido pela Embrapa, o que é um pouco diferente do método de Cross & Bevan o que pode justificar esta pequena diferença. A hemicelulose foi obtida pela subtração da celulose da holocelulose, totalizando 24,76%.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

A Figura 5.1 apresenta a perda de massa em porcentagem pela temperatura das Fibras A e B coletadas em duas regiões diferentes de onde

estavam armazenadas, a região 1 é a região do fundo e a região 2 é a superior. Deve-se ter em mente que a quantidade de amostra utilizada para análise foi de aproximadamente 15mg o que é uma pequena quantidade, quando se pensa na amostragem geral da fibra. Esta baixa quantidade e sua representatividade é mostrada claramente quando se olha para o resíduo das amostras e sua grande variabilidade, sendo o menor para a fibra B na região 1 (6,47%) e o maior da fibra A na região 1 (26,86%). Para fazer a amostragem, buscou-se homogeneizar os saquinhos onde estavam armazenadas as fibras e notou-se que as fibras com menores partículas se depositavam no fundo, por isso realizou-se ensaios retirando amostras do fundo dos saquinhos que apresentavam partículas de menores tamanhos e da parte superior com partículas de maiores tamanhos, com a suposição de que poderia haver diferença em suas composições.

A Figura 5.2 apresenta a derivada da perda de massa em porcentagem em relação a temperatura, ambas as curvas foram feitas no *software* OriginPro 9, inclusive o cálculo da derivada. Para obter os dados que foram plotados nas Tabela 5.2 e Tabela 5.3, foi utilizado o *software* TA Universal Analysis 2000, em que foram plotados manualmente os pontos de começo da inclinação da curva de derivada e o final, e o programa calculava a perda de massa de acordo com a curva da Figura 5.1. Exemplificando, selecionou-se o começo e o fim do pico 2 da Fibra A – Região 1 na Figura 5.2 nas temperaturas de 169°C a 410 °C. O programa através de duas retas paralelas ao eixo de perda de massa, selecionou a faixa de temperatura apresentada na Figura 5.1, encontrando dois valores de massa em porcentagem, subtraindo-se esses dois valores, obteve-se o valor de perda de massa nesse intervalo, que foi de 52,28%. Os dados da Tabela 5.2 apresentam as temperaturas de início e final dos picos de 1 a 4 apresentados na Figura 5.2, enquanto que os dados da Tabela 5.3 apresentam a perda de massa para cada pico entre as temperaturas apresentadas, além do resíduo que sobra após a finalização do ensaio.

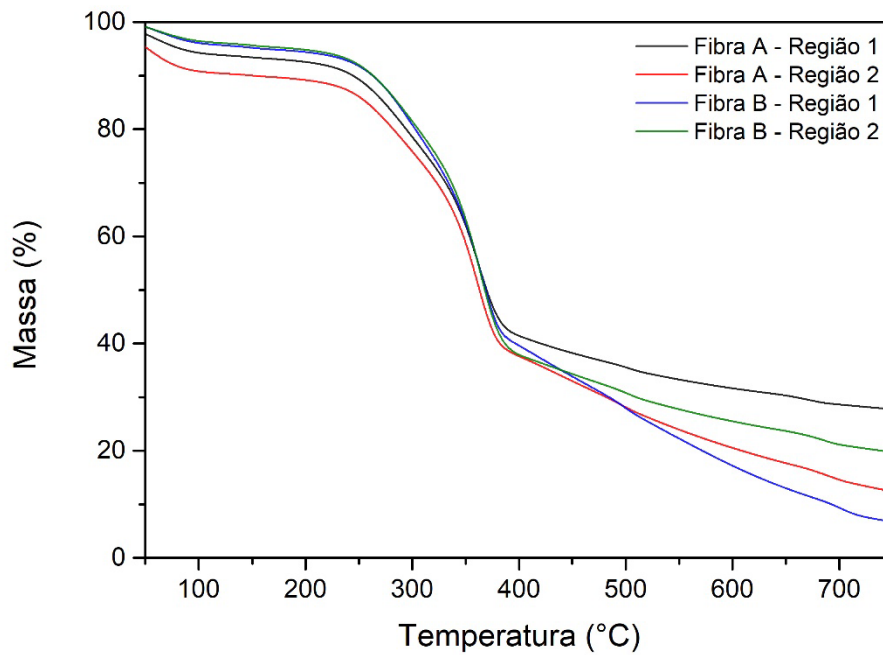


Figura 5.1 – Gráfico de perda de massa em porcentagem por temperatura em graus Celsius das Fibras A e B, coletadas nas regiões 1 (fundo) e 2 (superior), da embalagem onde estavam armazenadas.

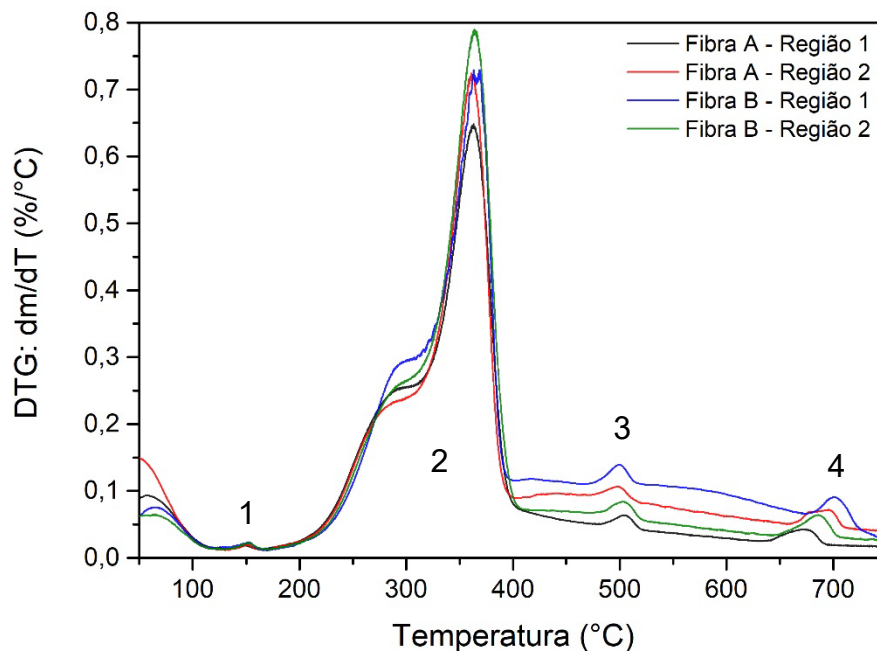
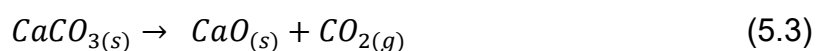
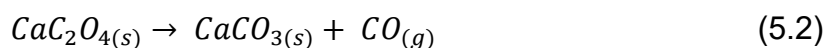
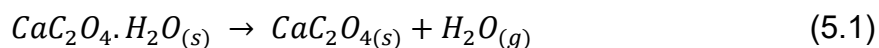


Figura 5.2 – Gráfico da derivada perda de massa em porcentagem pela temperatura em graus Celsius plotado pela temperatura em graus Celsius das Fibras A e B, coletadas nas regiões 1 (fundo) e 2 (superior), da embalagem onde estavam armazenadas.

De acordo com Foelkel [36], nas cascas de eucalipto que é a principal parte da composição do resíduo analisado, há presença de oxalato e carbonato de cálcio. Os picos 1, 3 e 4 apresentados na Figura 5.2, correspondem respectivamente às transformações apresentadas nas equações 5.1, 5.2, 5.3, corroborando com a afirmação a anterior. O esperado para reação de oxalato de cálcio mono hidratado puro, sem as fibras, seria de 12,3% no pico 1, 19,2% no pico 3 e 30,1% no pico 4, esta proporção ocorreria, devido a massa de $H_2O < CO < CO_2$, porém o esperado aumento de perda de massa, não ocorre. Essa diferença no resultado acontece, principalmente, porque a reação de degradação da lignina está ocorrendo simultaneamente, estando sobrepostas as curvas, por isso há uma perda maior no pico 3 do que no 4, porém é possível observar visualmente que o pico 4 é mais largo que o 3 [110-113].



Foi citado anteriormente que, observou-se a curva da lignina sobreposta aos picos de decomposição do oxalato de cálcio. Há pequenas divergências na literatura das temperaturas de decomposição dos componentes das fibras lignocelulósicas, mas de maneira geral a decomposição da lignina começa a partir de 160 °C e vai até 900 °C, ocorrendo de maneira gradual, enquanto que a hemicelulose vai de 220 °C a 315 °C e a celulose de 315 °C a 400 °C. É apresentado na literatura também que o comportamento de decomposição térmica de biomassas em TGA ocorre em três estágios principais, sendo eles a secagem até 150 °C, decomposição de 200 °C a 500 °C e formação de carvão acima de 500 °C. No segundo estágio ocorre a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina, formando uma alta quantidade de voláteis. Portanto, na Figura 5.2 o segundo pico de decomposição está dentro do segundo estágio, estando sobrepostos a lignina, hemicelulose e celulose [112-116].

Tem-se na Tabela 5.2, que entre 165 °C a 176 °C para as diferentes análises começa a degradação do RCE, portanto para a temperatura de

processamento utilizada de 190 °C provavelmente ocorreu o começo da degradação dos componentes do resíduo. Observou-se que a perda de massa do pico 2 é menor que 70,30%, que é a quantidade de holocelulose presente na análise química, essa diferença se deve a diminuição da porcentagem em massa estar relacionada com a saída dos componentes voláteis. Na literatura é utilizado diferentes métodos e equações para que seja possível estimar as quantidades de lignina, celulose e hemicelulose presentes na amostra, em alguns casos são utilizados também, espectrômetros de massa para análise dos voláteis. Nota-se também na Tabela 5.3 uma quantidade de resíduo maior do que o da análise química, isto se deve porque durante a decomposição há a formação de carvão tanto da celulose, hemicelulose e principalmente da lignina, que devido a sua estrutura química apresentar cadeias altamente ramificadas, ligações cruzadas e ligações de hidrogênio, demoram mais para serem decompostas [112-116].

A diferença significativa no resíduo final pode estar relacionada com a existência de muitos compostos fenólicos e até mesmo a suberina que existem na casca e que se confundem com a lignina nos ensaios convencionais, além de haver diversas substâncias aromáticas que são próximas a lignina [36]. Esta diferença no resíduo, portanto, pode estar relacionado com essa questão, em que essas substâncias se degradariam mais facilmente que a lignina, apresentando menor teor de resíduos no final da análise. Além disso, como se trata de um resíduo de casca de eucalipto, pode haver presença de cavacos da madeira, que apresentam maiores quantidade de siringil, que é consumido primeiro que o guaiacil e hidroxifenil [112]. Portanto maiores quantidades de siringil ou substâncias semelhantes a lignina, menores quantidades de resíduo no final desta análise, tendo em vista que a lignina degrada até 900 °C.

Outra questão que se pode observar em relação a diferença na quantidade de resíduo, é que as que apresentaram menores quantidade de resíduo obtiveram maior perda de massa no pico 4, o que demonstram maior presença de carbonato de cálcio na amostra, além de apresentarem uma temperatura maior para a decomposição do carbonato. Provavelmente a presença dessas partículas inorgânicas podem ter catalisado a degradação diminuindo a quantidade de resíduo no final do ensaio.

Tabela 5.2 – Temperatura de início e término dos picos da curva de derivada da TGA.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Fibra A - Região 1	134 °C – 163 °C	169 °C – 410 °C	479 °C – 524 °C	635 °C – 696 °C
Fibra A - Região 2	135 °C – 165 °C	165 °C – 407 °C	474 °C – 519 °C	660 °C – 715 °C
Fibra B - Região 1	139 °C – 167 °C	176 °C – 400 °C	471 °C – 518 °C	674 °C – 722 °C
Fibra B - Região 2	134 °C – 168 °C	168 °C – 411 °C	482 °C – 524 °C	646 °C – 705 °C

Tabela 5.3 – Perda de massa dos picos nas temperaturas de início e término.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Resíduo
Fibra A - Região 1	0,5%	52,3%	2,4%	2,0%	26,9%
Fibra A - Região 2	0,5%	52,4%	4,4%	3,4%	10,5%
Fibra B - Região 1	0,5%	55,1%	5,8%	3,6%	6,5%
Fibra B - Região 2	0,6%	57,9%	3,1%	2,8%	18,4%

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura das Fibras

As Figura 5.3 A-E, apresentam o MEV do RCE moído e separado nas peneiras de 75 μ m a 250 μ m, enquanto que as Figura 5.4 A-E mostram o RCE nas peneiras de 300 μ m a 850 μ m. Nas Figura 5.3 A e Figura 5.4 A, coletadas na região 1 de onde estavam armazenadas (depositadas no fundo), observa-se tanto partículas de formato acicular ou fibroso, como de menores relação L/D em formatos irregulares. Nas Figura 5.3 B e Figura 5.4 B, coletadas na região 2 de onde estavam armazenadas (região superior), observa-se maiores partículas aciculares, é possível notar suas irregularidades, como os desfibramentos das pontas do resíduo. Nas Figura 5.3 C-D e Figura 5.4 C-D nota-se as estruturas superficiais, como suas irregularidades e poros. Já as Figura 5.3 E e Figura 5.4 E apresentam aparentemente partículas inorgânicas, que corrobora com o ensaio de TGA anteriormente, validando a presença de oxalato e carbonato de cálcio nos resíduos. O tamanho e o formato da carga, influenciam as propriedades mecânicas e de maneira geral, as fibras apresentaram grande variabilidade entre formatos e tamanhos. As irregularidades nas pontas das fibras, serão relevantes na hora de analisar as fraturas em tração.

A Figura 5.5 apresenta uma das partículas inorgânicas presente no RCE, a qual foi escolhida para a realização do EDS. Na Tabela 5.4 visualiza-se os resultados obtidos com o EDS da partícula inorgânica. Estes resultados corroboram duas questões, a primeira demonstrando a presença do elemento cálcio em grande quantidade e reafirmando a presença de oxalato e carbonato de cálcio na casca como visto na análise termogravimétrica Figura 5.2. A segunda questão é a presença de outros elementos como potássio, iodo e cobalto, reforçando que as partículas inorgânicas não são constituídas somente por oxalato e carbonato de cálcio. Foelkel [36] apresenta que a ordem da maior quantidade para a menor, começa com o cálcio, seguido do potássio, magnésio, manganês, nitrogênio e outros elementos em menores quantidades. Como a análise foi de apenas uma partícula pode-se não ter encontrado esses elementos, que no caso de Foelkel foi em relação a amostra de cinzas da casca, nas quais várias partículas inorgânicas estavam presentes.

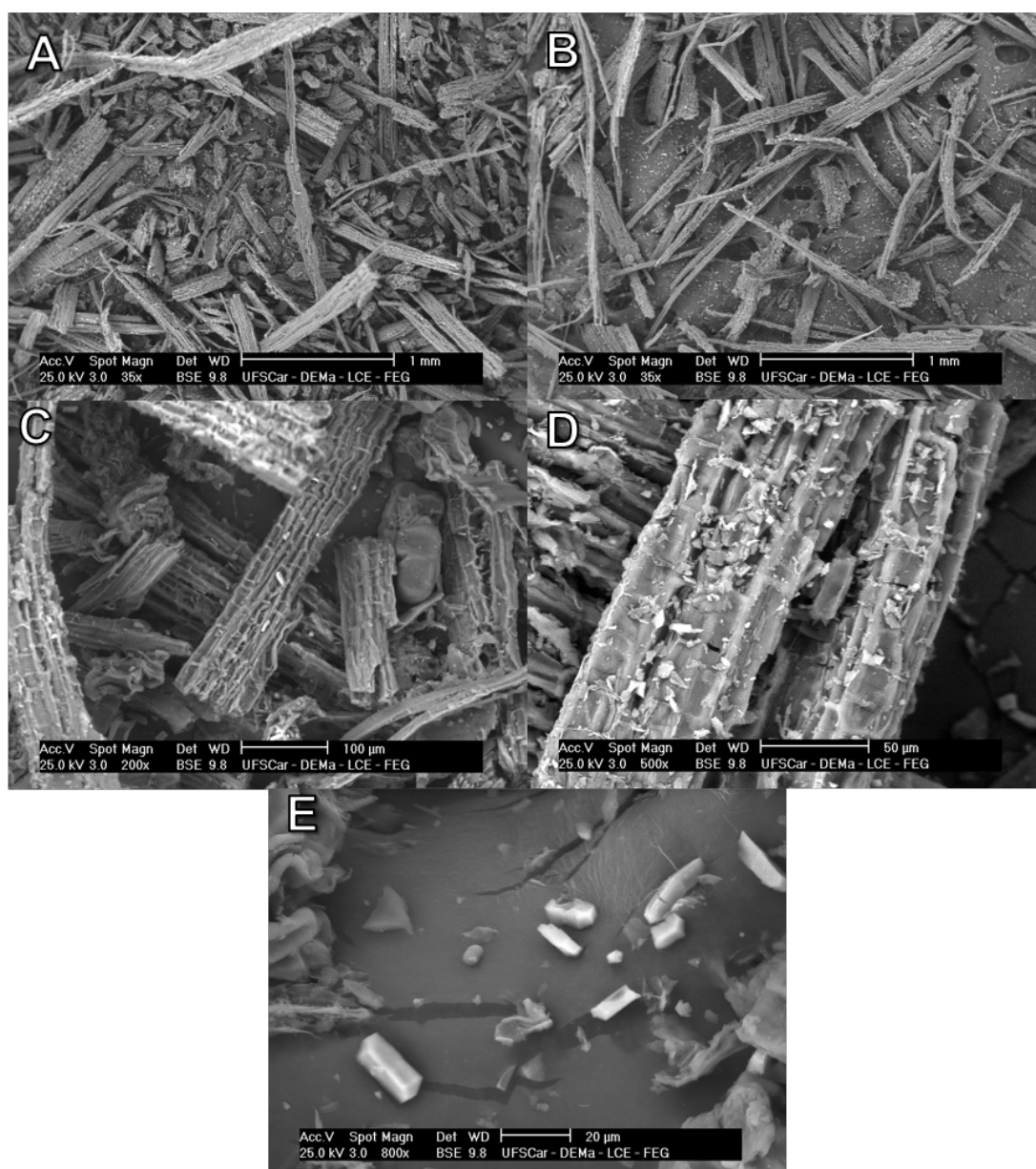


Figura 5.3 – Imagens feitas com MEV do RCE nas granulometrias de 75 μm a 250 μm (Fibra A). Figura A: amostra coletada na região 1; Figura B: amostra coletada na região 2; Figura C e D: apresentam a estrutura da fibra; Figura E: observação de partículas inorgânicas.

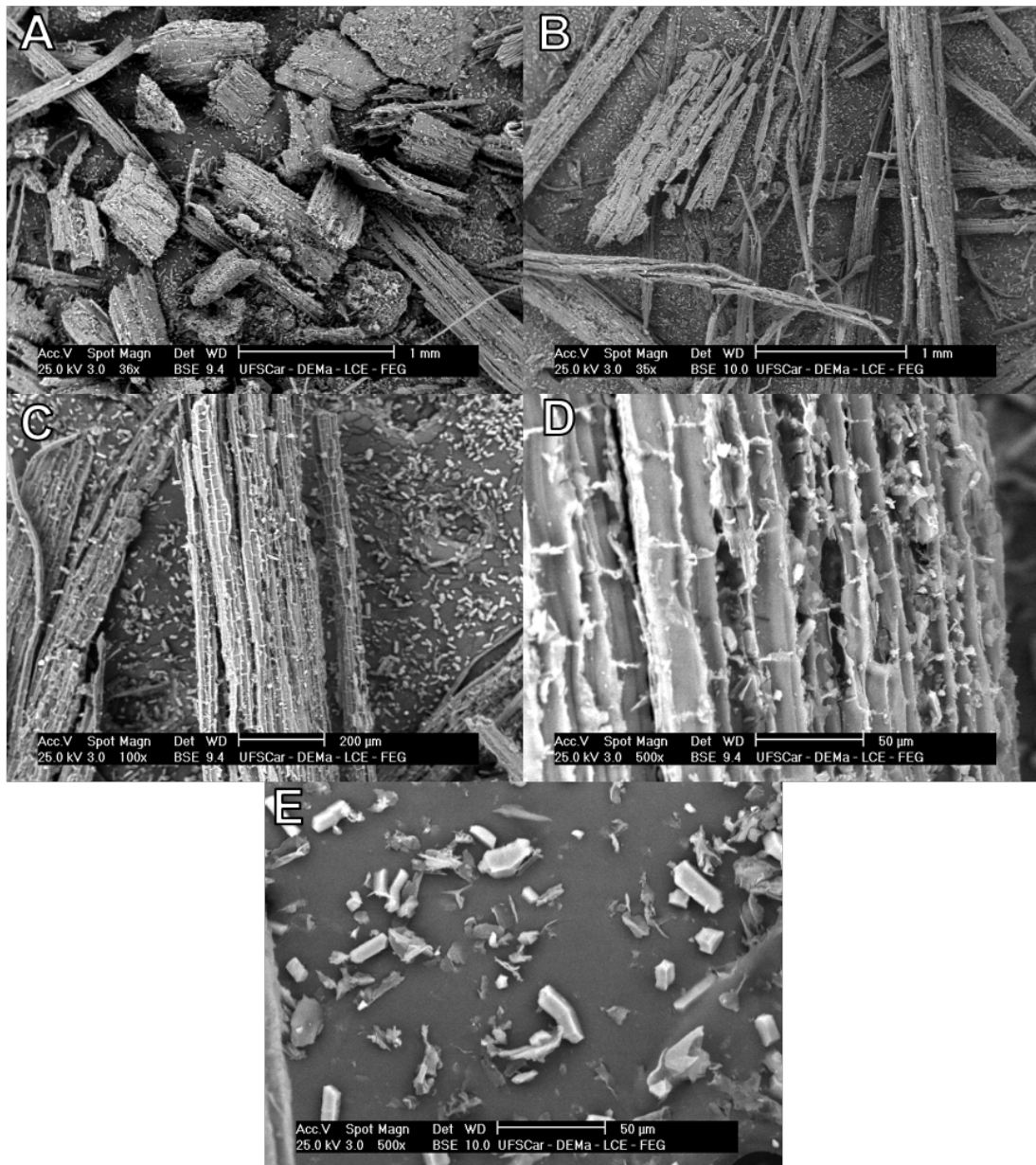


Figura 5.4 – Imagens feitas com MEV do RCE nas granulometrias de 300 μm a 850 μm (Fibra B). Figura A: amostra coletada na região 1; Figura B: amostra coletada na região 2; Figura C e D: apresentam a estrutura da fibra; Figura E: observação de partículas inorgânicas.

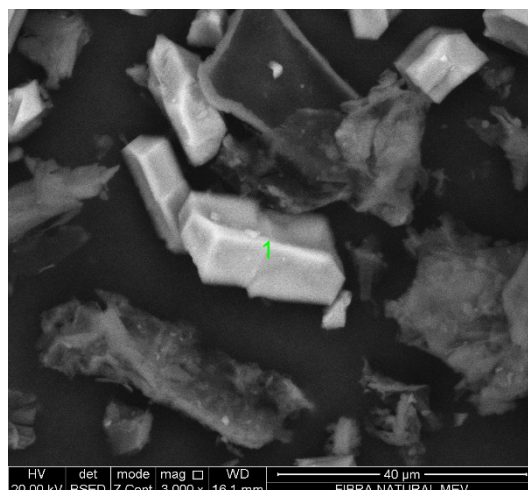


Figura 5.5 – MEV da partícula inorgânica escolhida para a realização do EDS e presente no RCE (1).

Tabela 5.4 – EDS da partícula inorgânica presente no RCE (1).

C	O	K	Ca	Co	I	Total
31,21	47,59	0,19	20,55	0,01	0,45	100.00

5.1.4 Relação Comprimento por Diâmetro (L/D)

A relação L/D foi realizada utilizando as imagens obtidas em estereoscópio, já que as fibras do tipo B possuem uma dimensão muito grande para ser medida pelas imagens do MEV. As Figura 5.6 A e B, apresentam exemplo das imagens utilizadas para a obtenção da relação L/D. Nota-se que na Figura 5.7 as distribuições de tamanho são bem parecidas, porém acima de uma relação L/D de 16 temos 27% de Fibra A e 14% para a Fibra B. Tem-se então uma quantidade de L/D para maiores razões superior para a Fibra A, porém ainda não são relações grandes o suficiente para apresentar grandes diferenças entre elas. Sabe-se que quanto maior a relação L/D maior a área superficial por volume, portanto maior a transferência de tensão para as fibras, o que indica que a Fibra A, poderá apresentar uma pequena melhora nas suas propriedades em relação a Fibra B. Agora quando se calcula a média para as relações L/D, tem-se que a média da Fibra A é de $11,0 \pm 7,8$ e da Fibra B é de $10,3 \pm 8,1$, mostrando

que a diferença é muito pequena, portanto em média apresentam praticamente a mesma relação L/D.

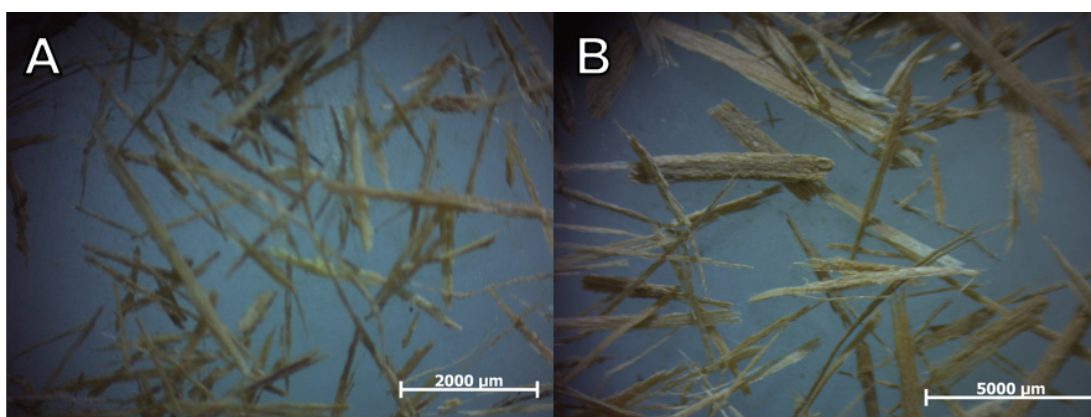


Figura 5.6 – Imagens capturadas no Estereoscópio para obtenção da relação L/D das fibras. Em que a Figura A e a Figura B representam as fibras A e B, respectivamente.

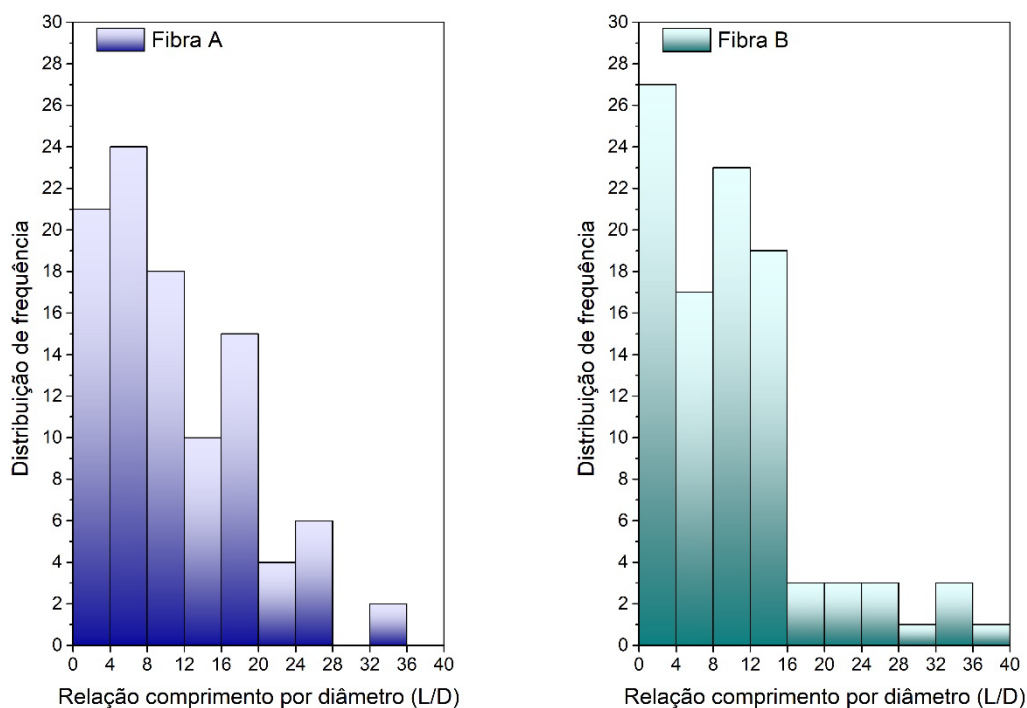


Figura 5.7 – Histograma da Distribuição de frequência pela Relação comprimento por diâmetro (L/D) das Fibras A e B.

Apesar de as amostras não apresentarem normalidade nos testes, elas matem um comportamento normal para maior parte dos seus dados, além de apresentarem variâncias iguais, assumindo-se normalidade, de acordo com o teste F. O teste t é robusto quanto a não normalidade, porém seu erro aumenta muito quando as variâncias não são iguais, o que não é o caso [117]. Então aplicou-se o teste t para as amostras e obteve-se um valor-p de 0,514, ou seja, não há evidências estatísticas suficientes para afirmar que as amostras apresentadas são diferentes em relação às suas razões de aspecto.

5.2 Caracterização dos Compósitos

Na caracterização dos compósitos serão apresentados os resultados dos ensaios de densidade, caracterização mecânica em flexão, caracterização mecânica em tração, MEV da fratura em tração, resistência ao impacto, HDT e absorção de umidade.

5.2.1 Densidade

A Figura 5.8 apresenta a análise gráfica da densidade dos compósitos e do composto de PVC, de acordo com a norma ASTM D 792 [106] com seus respectivos intervalos de confiança do método t de *student* e a Tabela 5.5 as médias e desvios padrões com a aplicação da ANOVA. De acordo com a Tabela 5.5, temos que para a Fibra A não houve evidências estatísticas suficientes para afirmar que elas diferem com o aumento da quantidade de fibra entre 10 e 40 pcr e o grupo controle que é o PVC puro. Em relação a Fibra B, a quantidade de 10 pcr não houve evidências de diferença em relação ao PVC e em relação a Fibra A com quantidades de 10, 20 e 30 pcr, porém é menor que da Fibra A com 40 pcr. E as quantidades de Fibra B de 20, 30 e 40 apresentaram os menores valores de densidade, não havendo evidências estatísticas significativas entre elas.

Tabela 5.5 – Densidade (g/cm³).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40

A	1,432 ± 0,003 (AB)	1,433 ± 0,002 (AB)	1,431 ± 0,003 (AB)	1,427 ± 0,007 (AB)	1,434 ± 0,005 (A)
B		1,426 ± 0,002 (B)	1,416 ± 0,003 (C)	1,415 ± 0,002 (C)	1,417 ± 0,003 (C)

ANOVA: $p(q) < 0,001$ - $p(t) < 0,001$ - $p(qxt) < 0,001$, completando com teste comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais.

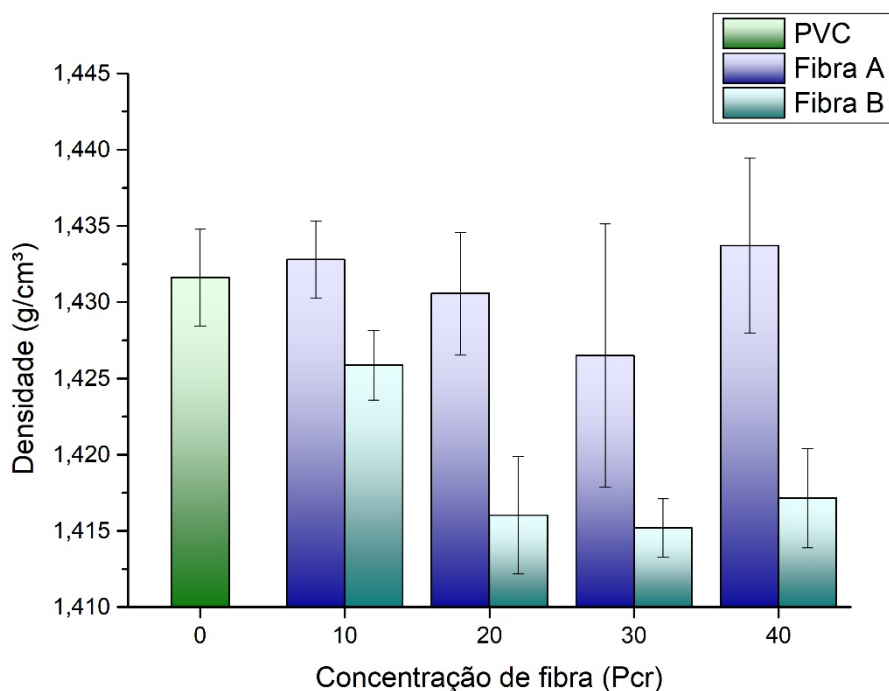


Figura 5.8 – Gráfico de densidade por concentração de Fibra A e B.

A diminuição de densidade dos compostos com fibras de maiores granulometrias pode ser devido a dois motivos: i) maiores quantidades de vazios na interface entre as fibras e a matriz; ii) o RCE apresentar densidade menor que o do PVC. Porém, para o composto com fibras de menor granulometria, a densidade continua constante, podendo indicar que essa densidade menor pode estar relacionada com a quantidade de vazios estruturais do RCE. Por apresentar uma menor granulometria pode ter ocorrido a destruição destes vazios estruturais, já que não houve evidências de diferenças das médias com aumento das quantidades da Fibra A. Vale lembrar que nas Figura 5.3 C-D e Figura 5.4 C-D obtidas pela MEV é possível observar a estrutura das fibras e nota-se cavidade nas fibras, estas cavidades podem ser as responsáveis pelo que se chamou de vazios estruturais.

5.2.2 Caracterização Mecânica em Flexão

A Figura 5.9 apresenta graficamente os módulos de flexão obtidos de acordo com a norma ASTM D 790 [101] com seus respectivos intervalos de confiança do método t de *student* e a Tabela 5.6, apresenta as médias e o desvio padrão do módulo de flexão, juntamente com os resultados obtidos pela aplicação da ANOVA. De acordo com a Tabela 5.6, não houve evidências estatísticas de que houve interação entre os parâmetros, entretanto houve diferenças em relação a c e ao tipo de fibra. Tem-se que com o aumento da quantidade de 10 pcr para 20 pcr, houve um aumento do módulo, com a quantidade de 30 pcr não houve evidências estatísticas suficientes para afirmar que seu módulo é diferente do com 20 pcr e de 40 pcr, porém com 40 pcr o módulo é maior do que com 20 pcr. Em relação ao tipo, também ocorreu diferença, com a Fibra A apresentando melhores resultados em relação a Fibra B. Fez-se o teste t para comparar formulação de menor módulo que foi a Fibra B com 10 pcr e o PVC, foi obtido um p-valor < 0,001, apresentando que o módulo da composição foi maior.

Tabela 5.6 – Módulo de flexão (GPa).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40
A	3,014 ± 0,047	3,567 ± 0,210 (Ca)	3,952 ± 0,060 (Ba)	4,363 ± 0,253 (ABa)	4,770 ± 0,417 (Aa)
B		3,442 ± 0,053 (Cb)	4,019 ± 0,197 (Bb)	4,121 ± 0,134 (ABb)	4,381 ± 0,196 (Ab)

ANOVA: $p(q) < 0,001$ - $p(t) = 0,038$ - $p(qxt) = 0,363$, completando com teste comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais, com o teste realizado com transformação de Box-Cox com $\lambda = -2$.

Graficamente é possível ver este aumento do módulo com a quantidade e também a diferença entre os tipos de fibras, sendo o melhor resultado obtido para a Fibra A com 40 pcr. O aumento do módulo com o acréscimo da quantidade está relacionado com as cargas de RCE adicionadas apresentarem maior rigidez que as cadeias poliméricas, isto faz com que as cargas aumentem a rigidez do compósito [118,119]. Houve o aumento do módulo em relação a granulometria da fibra de acordo com a ANOVA, apesar de ser pequena essa diferença. Duas hipóteses são levantadas para tentar explicar, i) tem-se que a Fibra A apesar de

apresentar a mesma média de tamanhos, apresenta 27% das fibras com relação L/D acima de 16, enquanto a Fibra B apresenta apenas 14%; ii) as fibras podem atuar como nucleantes, e quanto menor o seu tamanho, maior o efeito, elevando a cristalinidade da matriz de PVC [47].

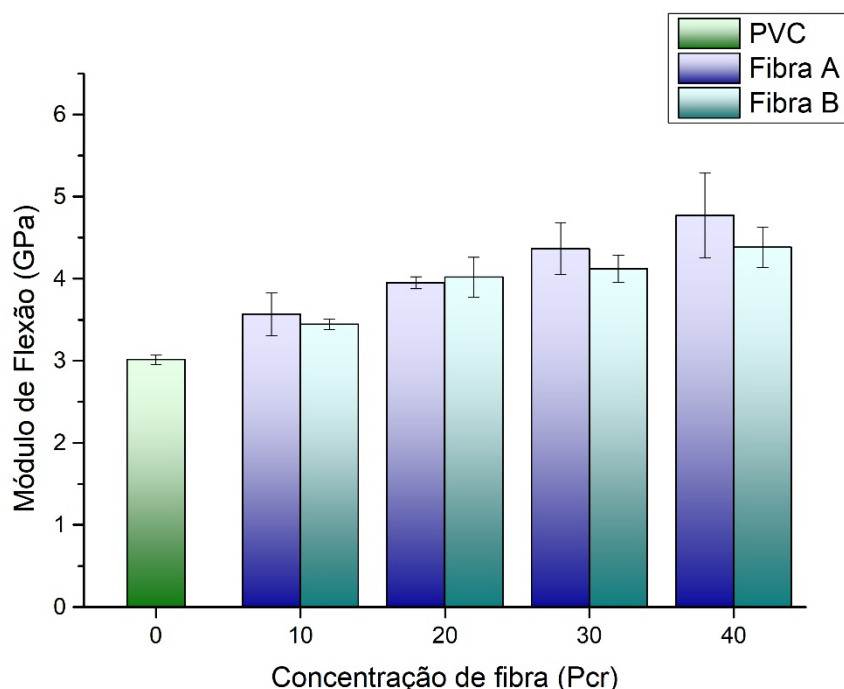


Figura 5.9 – Módulo de flexão pela concentração de Fibra A e B.

A Figura 5.10 apresenta graficamente a tensão máxima de flexão obtida com seus respectivos intervalos de confiança do método t de *student*, enquanto que a Tabela 5.7 apresenta as médias com seus desvios padrões e os resultados da aplicação da ANOVA. De acordo com a Tabela 5.7, houve interação entre os fatores, Fibra e Concentração de fibra, portanto deve-se analisar individualmente os resultados das combinações dos níveis dos fatores. Observa-se que os valores da Fibra A independentemente da quantidade são iguais entre si e iguais as quantidades de 10 e 20 pcr da Fibra B. Já a composição Fibra B com 40 pcr, apresenta o menor valor de todos, se igualando somente composição com 30 pcr da mesma fibra. As fibras com 20 a 40 pcr do tipo A apresentam os mesmos valores quando comparadas com as fibras de 10 a 30 pcr do tipo B. Realizou-se o teste t para a composição de 40 pcr da Fibra B e o PVC com p-valor < 0,001, demonstrando que a composição possui menor resistência a flexão que o PVC.

A composição 40 pcr da Fibra A, apresentou um p-valor = 0,234, não havendo evidências estatísticas suficientes para afirmar que ela difere do PVC.

Tabela 5.7 – Tensão máxima de flexão (Mpa).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40
A		78,955 ± 1,491 (A)	75,514 ± 1,963 (AB)	73,287 ± 3,209 (AB)	73,905 ± 4,758 (AB)
B	76,802 ± 1,641	74,785 ± 2,580 (AB)	75,492 ± 3,648 (AB)	69,642 ± 4,501 (BC)	64,623 ± 3,243 (C)

ANOVA: p(q) < 0,001 - p(t) < 0,001 - p(qxt) = 0,035, completando com teste comparações múltiplas de Tukey (p < 0,05). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais.

Em resumo, na resistência a tração não houve alterações nos valores para a maioria das composições, apresentando uma diminuição em relação a composição Fibra B com 40 pcr. A adição de cargas sem tratamentos provavelmente levou a uma baixa adesão entre a fibra e matriz, o que pode levar a aparição de regiões concentradoras de tensões nas interfaces entre a fibra e a matriz, podendo levar a iniciação e propagação de trincas nestas regiões em que a tensão será maior [120]. Esta diferença entre a Fibra A com a B para 40 pcr, pode ter relação com o aumento da cristalinidade da matriz polimérica, sendo maior para as fibras com menores diâmetros [47]. Outra questão a se observar é que a Fibra A apresenta 27% das fibras com relação L/D acima de 16, enquanto a Fibra B apresenta apenas 14%, esta diferença pode ter se tornado significativa com 40 pcr, aumentando a adesão mecânica devido a maior área superficial de fibras com maiores L/D, o efeito da adesão mecânica é pequeno, porém pode justificar esta diferença.

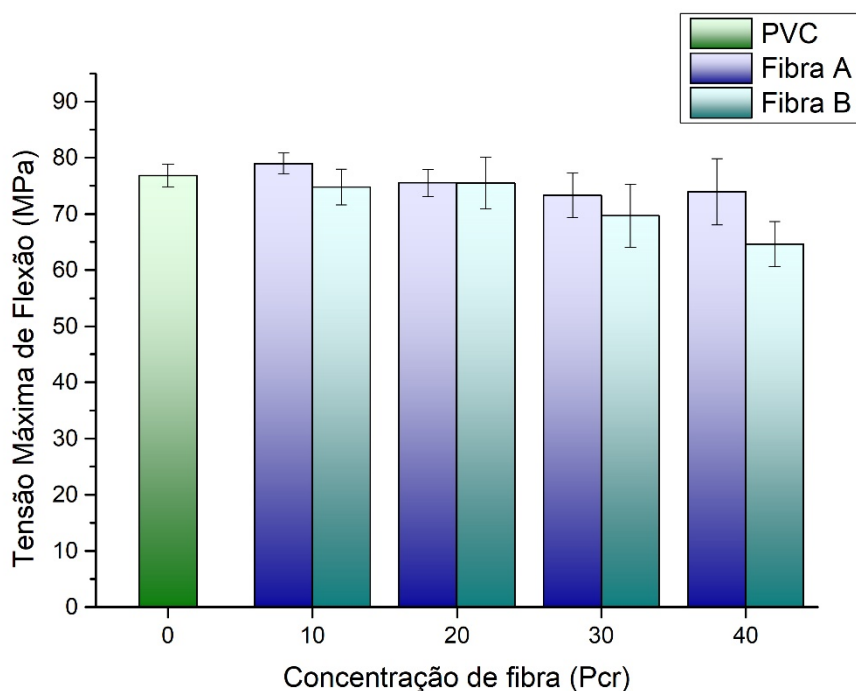


Figura 5.10 – Tensão máxima de flexão pela concentração de Fibra A e B.

A Figura 5.11 apresenta graficamente a deformação na ruptura na flexão obtida com seus respectivos intervalos de confiança do método t de *student*, enquanto que a Tabela 5.8 apresenta as médias com seus desvios padrões e os resultados da aplicação da ANOVA. Para a realização da ANOVA retirou-se o PVC e as fibras com 10 pcr pois a maioria não fraturou, somente uma amostra com 10 pcr do tipo B fraturou e muito próxima a 5% de deformação. De acordo com a aplicação da ANOVA não houve evidências estatísticas suficientes para dizer que houve interação dos fatores e influência do tipo de Fibra. Analisando a quantidade, quanto maior a quantidade, menor a deformação na ruptura, sendo a menor para 40 pcr.

Tabela 5.8 – Deformação na ruptura na flexão (%).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40
A		5 ± 0	3,522 ± 0,209 (A)	2,701 ± 0,100 (B)	2,243 ± 0,047 (C)
B	5 ± 0	4,992 ± 0,018	3,606 ± 0,356 (A)	2,702 ± 0,288 (B)	2,093 ± 0,091 (C)

ANOVA: $p(q) < 0,001$ - $p(t) = 0,263$ - $p(qxt) = 0,200$, completando com teste comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais, com o teste realizado com transformação de Box-Cox com $\lambda = -1$.

A diminuição na deformação na ruptura pode ocorrer pelas fibras atuarem como concentradores de tensões na interface, aumentando as tensões nessas regiões. Além de poder ter ocorrido uma adesão fraca entre a fibra e matriz levando esses compósitos a fraturarem em menores deformações. É conhecido que o PVC durante a aplicação de tensão sofre cavitações [6], que leva a formação dos microfissuramentos, nos quais há um alinhamento das cadeias e formação de vazios entre as cadeias, isto leva a uma diminuição na densidade planar perpendicular a direção de estiramento das cadeias [121,122]. Com a presença das fibras na matriz, há uma diminuição maior ainda da densidade planar da matriz sustentando esta tensão, já que provavelmente houve uma baixa adesão. Esta diminuição de densidade planar perpendicular a direção de estiramento das cadeias, leva a esta fratura em menores deformações com o aumento da quantidade de fibra.

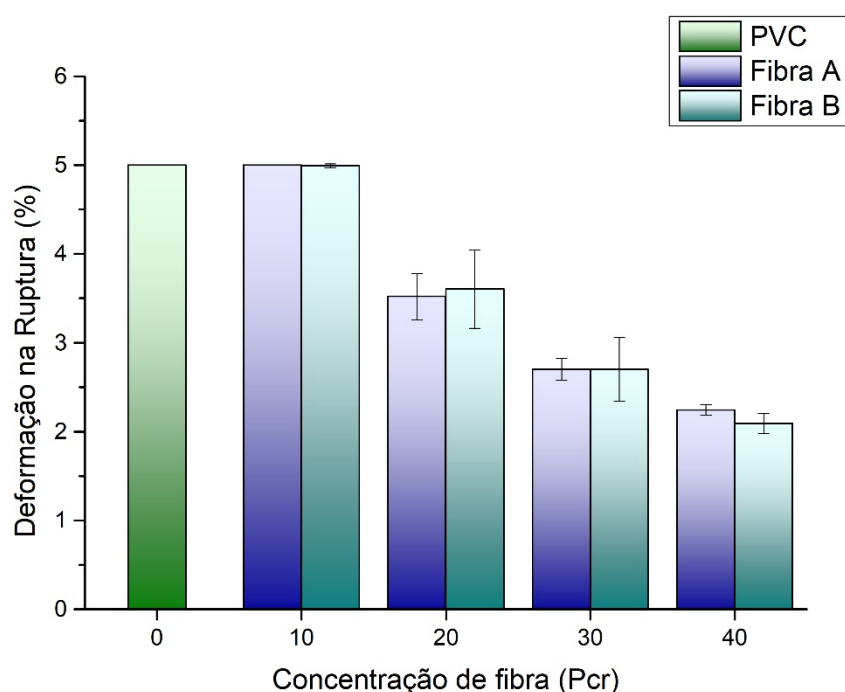


Figura 5.11 – Deformação na ruptura na flexão pela concentração de Fibra A e B.

5.2.3 Caracterização Mecânica em Tração

A Figura 5.12 apresenta graficamente o módulo em tração obtido de acordo com a norma ASTM D 638 com seus respectivos intervalos de confiança do método t de *student*, enquanto que a Tabela 5.9 apresenta as médias com seus desvios padrões e os resultados da aplicação da ANOVA. Analisando os dados da Tabela 5.9 obtidos na ANOVA, se observou que há interação entre os fatores, portanto pode-se fazer a análise entre suas médias. Temos que o maior valor de módulo foi obtido para a composição de 30 pcr da Fibra A, que foi semelhante a 40 pcr da mesma fibra. Porém a composição com 40 pcr da mesma fibra não houve evidências estatísticas suficientes para diferencia-las das Fibras B com 30 e 40 pcr. A composição com pior resultado foi aquela usando Fibra A com 10 pcr, seguida da Fibra B com 10 pcr, as fibras A e B com 20 pcr apresentaram resultados iguais, porém maiores que com 10 pcr e menores que 30 pcr independentemente do tipo da fibra. O teste t deu um p-valor = 0,009 para comparação da amostra 10 pcr Fibra A, com o PVC, ou seja, para o menor módulo da composição já há um aumento do módulo.

Tabela 5.9 – Módulo de tração (GPa).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40
A	2,510 ± 0,131	2,742 ± 0,077 (E)	3,215 ± 0,038 (C)	3,669 ± 0,176 (A)	3,600 ± 0,042 (AB)
B		2,882 ± 0,037 (D)	3,216 ± 0,113 (C)	3,405 ± 0,101 (B)	3,416 ± 0,057 (B)

ANOVA: $p(q) < 0,001$, $p(t) = 0,096$, $p(qxt) < 0,001$, completando com teste comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais, com o teste realizado com transformação de Box-Cox com $\lambda = -1$.

Como argumentado para a flexão, a fibra tem maior rigidez do que a matriz polimérica que é mais flexível, portanto ela adiciona rigidez a matriz polimérica o que faz com que o módulo do compósito aumente. Outra questão que se faz presente de acordo com a ANOVA é a diferença de módulo da fibra com 30 pcr em relação a Fibra A e B, esta diferença pode estar relacionada com dois motivos: i) a maior cristalinidade desenvolvida devido a adição das fibras com menores diâmetros [47], ii) a Fibra A apresentar uma quantidade maior de fibras com L/D maiores que 16, o que pode ter aumentado a adesão mecânica e

ocorrido um maior ancoramento entre as cadeias e as fibras, levando a esta pequena diferença no módulo. Quando se pensa em aplicações de WPCs como em decks, o módulo de tração e o módulo de flexão são propriedades mais interessantes, pois elas que garantem uma elevada rigidez para essas aplicações.

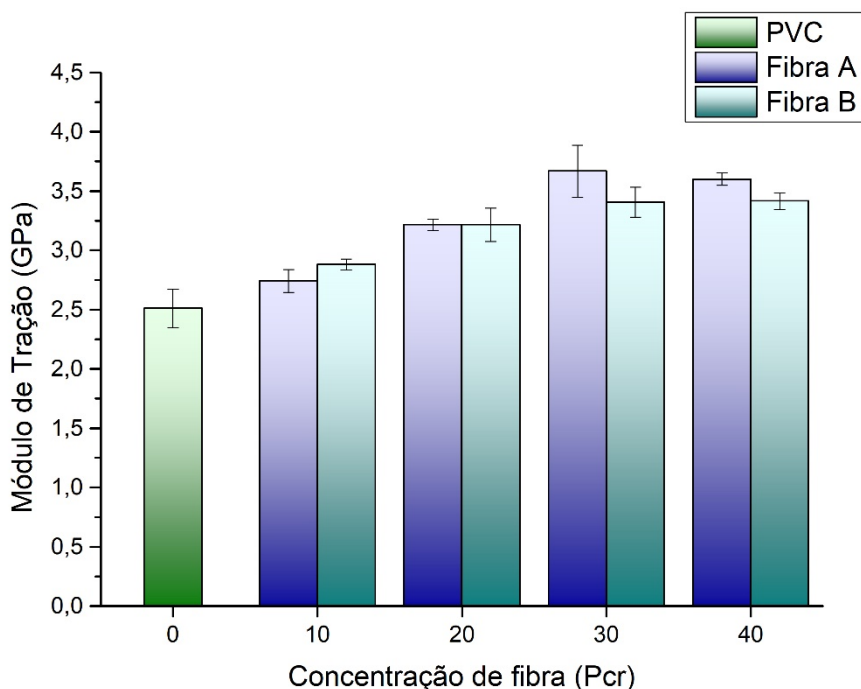


Figura 5.12 – Módulo de tração pela concentração de Fibra A e B.

A Figura 5.13 apresenta graficamente a resistência a tração no escoamento obtida com seus respectivos intervalos de confiança do método *t de student*, enquanto que a Tabela 5.10 apresenta as médias com seus desvios padrões e os resultados da aplicação da ANOVA. De acordo com Tabela 5.10, nota-se que houve interação dos fatores, portanto deve-se analisar separadamente cada composição. A maior resistência a tração foi obtida para a quantidade de 30 pcr da Fibra A, sendo que não há evidências estatísticas suficientes para diferir este valor aos das fibras A e B com 20 pcr. A menor resistência a tração obtida foi para a fibra B com 40 pcr, seguido pela de 30 pcr da mesma fibra. Realizou-se o teste *t* para a Fibra A com 30 pcr e o PVC, obtendo-se um *p*-valor = 0,003, demonstrando que mesmo para o maior valor obtido houve uma diminuição na resistência a tração no escoamento.

Tabela 5.10 – Resistência a tração no escoamento (MPa).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40
A		38,426 ± 1,359 (BC)	41,076 ± 1,561 (AB)	41,926 ± 1,123 (A)	39,044 ± 1,080 (BC)
B	44,380 ± 0,693	39,170 ± 1,216 (BC)	40,426 ± 1,410 (ABC)	38,228 ± 1,456 (C)	35,472 ± 1,424 (D)

ANOVA: $p(q) < 0,001$ - $p(t) < 0,001$ - $p(qxt) = 0,001$, completando com teste comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais.

Devido à baixa adesão entre a fibra e a matriz (Figura 5.16 a Figura 5.19), já que não há a utilização de nenhum agente ou tratamento interfacial, as partículas acabam agindo como concentradores de tensões, o que faz com que as tensões localizadas nas pontas das fibras sejam maiores que as tensões aplicadas, levando o compósito a fraturar em tensões menores quando comparado ao PVC puro. Os resultados obtidos são semelhantes aos obtidos por Saini et al. (2010) [47] utilizando casca de acácia e diferentes, dos obtidos por Petchwattana e Covavisaruch (2013) [48] com casca de arroz, pois neste trabalho houve aumento da resistência a tração.

Outra questão que pode ser levada em conta é a diferença em 30 e 40 pcr entre as Fibras A e B, pois há uma maior resistência para as fibras de menores granulometrias, que apesar de pequena, foi significativa. Esta questão pode estar ligada a três motivos: i) a maior cristalização que a fibra menor pode ter causado [47]; ii) a diminuição da densidade, que pode ser resultado da exposição dos vazios internos da casca, o que pode ter causado um aumento da rugosidade, além de que as partículas de menor diâmetro parecem causar a fusão do composto mais rapidamente [54], o que possibilitaria maior tempo para haver o molhamento e penetração das cadeias nas rugosidades da Fibra A, aumentando, assim, o ancoramento mecânico fibra/polímero; iii) maior quantidade da Fibra a com L/D maiores que 16. Portanto, ocorre o aumento da ligação mecânica que é uma ligação fraca e por consequência havendo apenas uma pequena diferença na resistência a tração entre a Fibra A e B, corroborando com os resultados encontrados por Maiti e Singh (1985) com a matriz de HDPE [123].

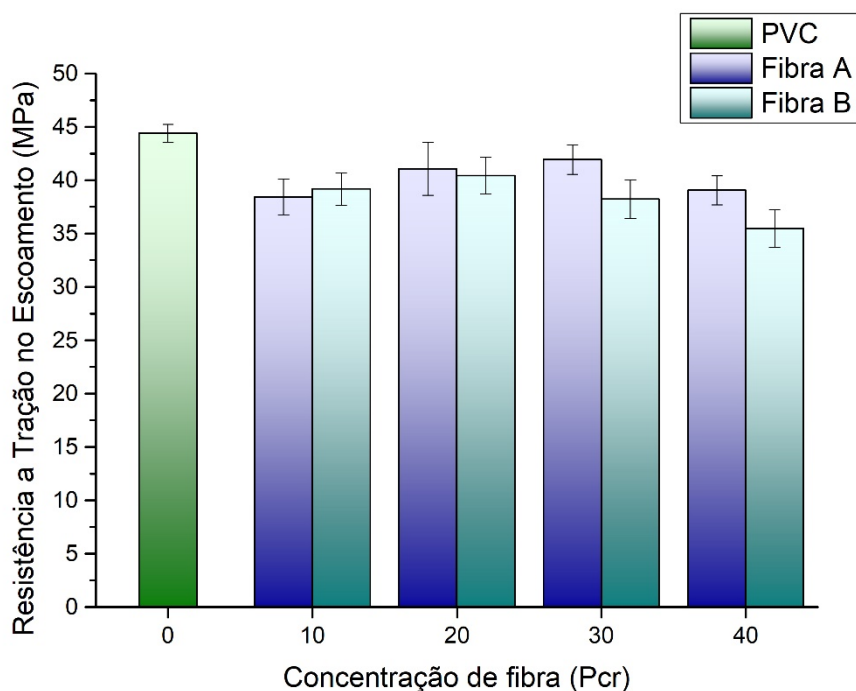


Figura 5.13 – Resistência a tração no escoamento pela concentração de Fibra A e B.

A Figura 5.14 apresenta graficamente a deformação na ruptura em tração obtida com seus respectivos intervalos de confiança do método *t* de *student*, enquanto que a Tabela 5.11 apresenta as médias com seus desvios padrões e os resultados da aplicação da ANOVA. Não houve evidências estatísticas suficientes de que há interação entre os fatores, portanto devem ser analisados individualmente cada fator. Tem-se que com o aumento da quantidade, temos uma diminuição na deformação na ruptura e com o aumento do tamanho da fibra, ou seja, com a Fibra B em relação a Fibra A também há essa diminuição. A fibra que apresentou a menor deformação na ruptura foi a Fibra B com 40 pcr. O composto de PVC apresentou um valor muito maior de deformação na ruptura não sendo apresentado graficamente para haver melhor visualização do efeito da adição do RCE, além de não necessitar de análise estatística.

Tabela 5.11 – Deformação na ruptura na tração (%).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40
A	56,376 ± 20,932	2,934 ± 0,256 (Aa)	2,296 ± 0,108 (Ba)	1,882 ± 0,064 (Ca)	1,599 ± 0,041 (Da)
B		2,651 ± 0,339 (Ab)	2,157 ± 0,218 (Bb)	1,651 ± 0,066 (Cb)	1,419 ± 0,076 (Db)

ANOVA: $p(q) < 0,001$ - $p(t) < 0,001$ - $p(qxt) = 0,238$, completando com teste comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais, com o teste realizado com transformação de Box-Cox com $\lambda = -1$.

Nos trabalhos de Saini et al. (2010) [47] com casca de acácia como no trabalho de Petchwattana e Covavisaruch (2013) [48] com casca de arroz, também houveram a diminuição da deformação na ruptura. Isto pode ser um indicativo de que há uma pobre interação interfacial entre a fibra e a matriz, verificada nas Figura 5.16 a Figura 5.19, e por consequência maior a concentração de tensões locais. Outra questão que pode ser levantada é sobre o PVC fraturar por cavitação [6], o que leva a formação de microfissuramentos na matriz. No estiramento as cadeias começam a se alinhar e formar vazios, diminuindo a densidade local [121,122]. Esta diminuição de densidade planar na direção perpendicular ao estiramento das cadeias, é aumentada com o aumento da quantidade de incorporação das fibras que possuem maiores diâmetros em relação aos vazios formados, portanto a quantidade de cadeias sustentando estas tensões nessas regiões são menores, o que leva a uma fratura em baixas deformações.

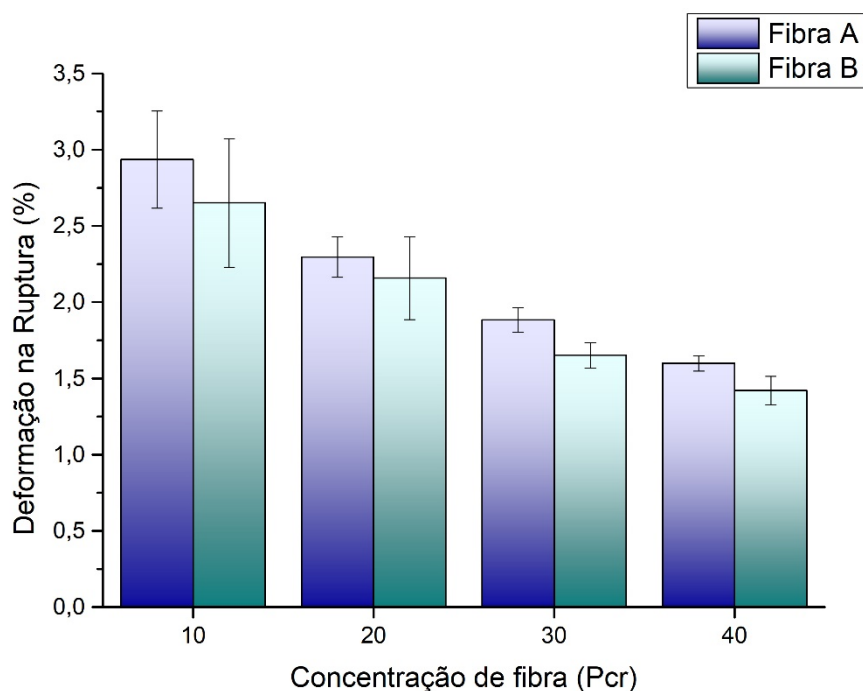


Figura 5.14 – Deformação na ruptura na tração pela concentração de Fibra A e B.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura das Fraturas em Tração

As Figura 5.15 A-B, mostram a superfície de fratura do PVC após a ruptura no ensaio de tração, mostrando a formação de cavitações que ocorrem no PVC [6]. A cavitação é um processo que inclui o microfibrilamento múltiplo, formações de vazios e fratura, caracterizada pela perda de coesão intermolecular e consequentemente diminuição da densidade local [121]. Os microfissuramentos (“*crazes*”) são iniciados quando um estiramento externo causa a criação de buracos microscópicos em regiões com concentradores de tensões, como uma heterogeneidade na rede molecular ou por uma partícula estranha [122].

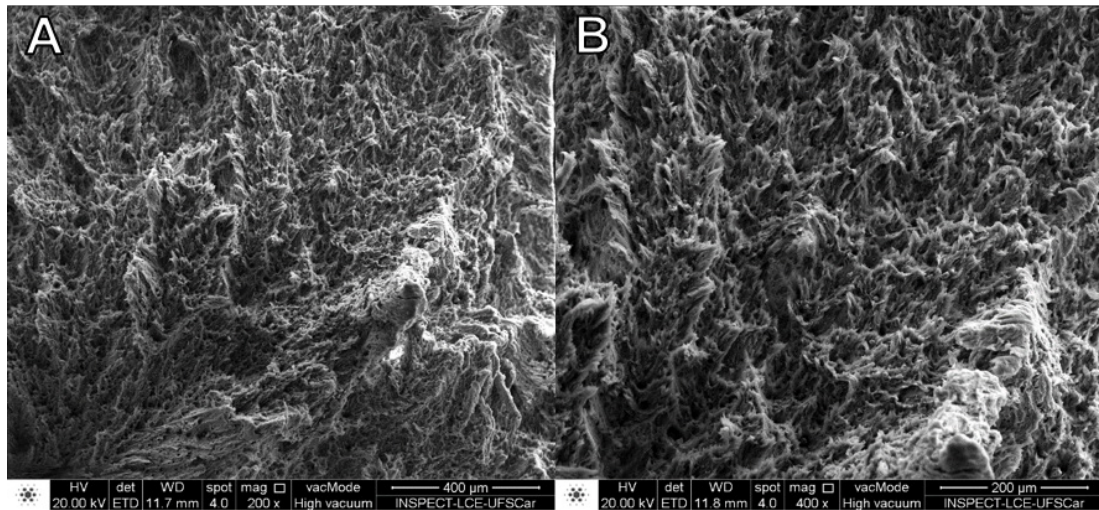


Figura 5.15 – A-B) MEV da superfície de fratura em tração do PVC.

As Figura 5.16 A-B apresentam o MEV dos compostos com Fibra A e as Figura 5.17 A-B com Fibra B, ambos com 10 pcr de fibras. As imagens obtidas por elétrons retroespalhados são melhores para observar a falta de adesão entre as fibras, enquanto as obtidas por elétrons secundários permitem uma noção topográfica, garantindo uma boa observação dos arrancamentos e descolamentos das fibras. Em ambas as figuras se notam regiões onde há descolamento e arrancamento das fibras em relação a matriz, isso demonstra claramente a baixa adesão que houve entre a matriz e as fibras, o que corrobora com os resultados obtidos de resistência a tração, em que não houve aumento destas propriedades e nem diferença entre os tipos das fibras utilizadas. Olhando para as microscopias, nota-se as fibras que podem ser consideradas partículas estranhas à matriz de PVC, atuando como concentradores de tensões, além do exposto anteriormente de que as fibras possuem maior diâmetro do que os vazios formados pelos microfissuramentos, o que diminui a densidade planar na direção perpendicular ao estiramento das cadeias e por consequência leva a uma fratura em baixas deformações.

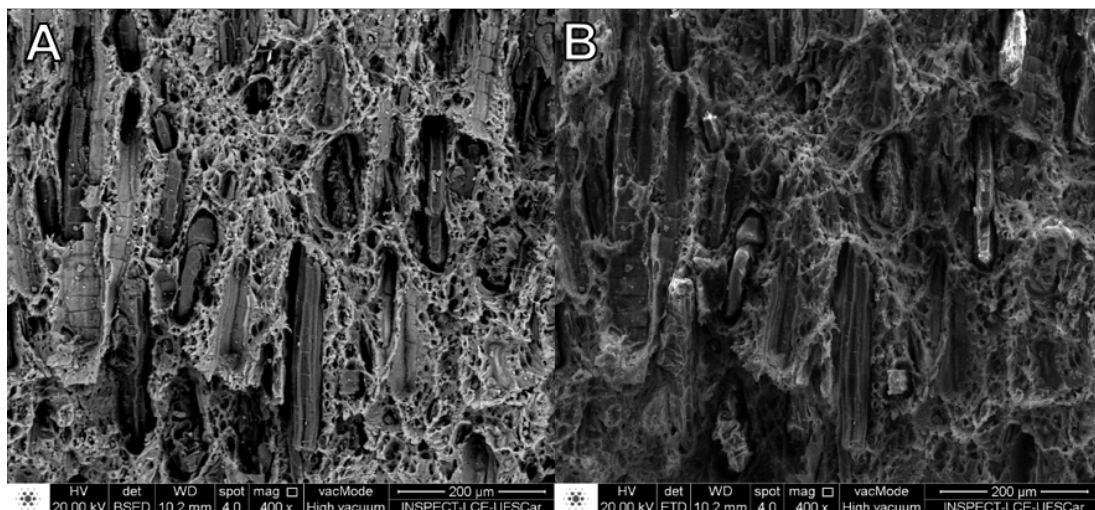


Figura 5.16 – MEV da fratura em tração para a Fibra A com 10 pcr. A) Imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. B) Detector de elétrons secundários.

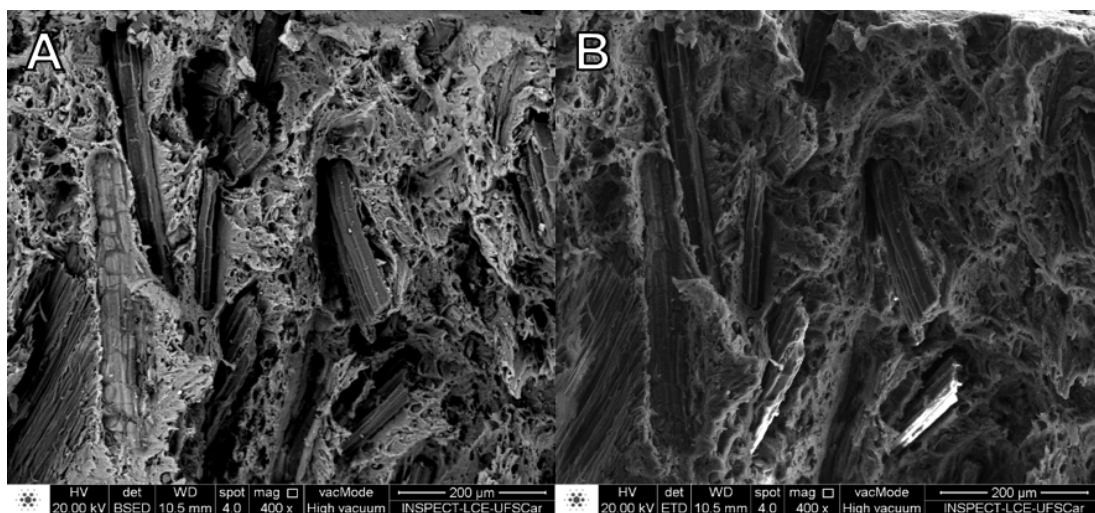


Figura 5.17 – MEV da fratura em tração para a Fibra B com 10 pcr. A) Imagem obtida com detector de elétrons retroespalhados. B) Detector de elétrons secundários.

As Figura 5.18 A-B apresentam o MEV dos compostos com Fibra A e as Figura 5.19 A-B, compostos com Fibra B, ambos com 40 pcr de fibras. Além de poder se notar os arrancamentos e os deslocamentos das fibras, responsáveis pela baixa adesão, é possível observar que a Fibra A apresentou menores quantidades de vazios próximos as fibras do que a Fibra B, podendo indicar que

houve maior adesão nas fibras com menores granulometrias, indicando que pode ter havido uma maior penetração das cadeias poliméricas nas rugosidades das fibras curtas, o que manteve a resistência a tração maior para a Fibra A comparada com a B na quantidade de 40 pcr, de acordo com os resultados da Tabela 5.10. Porém menor que o PVC, já que as fibras atuam como concentradores de tensão também nas suas interfaces.

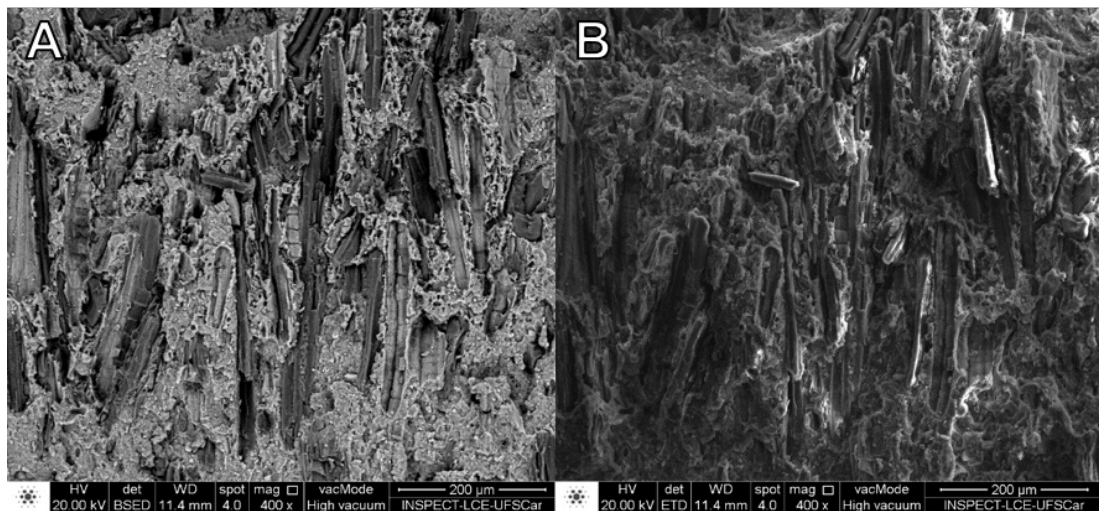


Figura 5.18 – MEV da fratura em tração para a Fibra A com 40 pcr. A) Detector de elétrons retroespalhados. B) Detector de elétrons secundários.

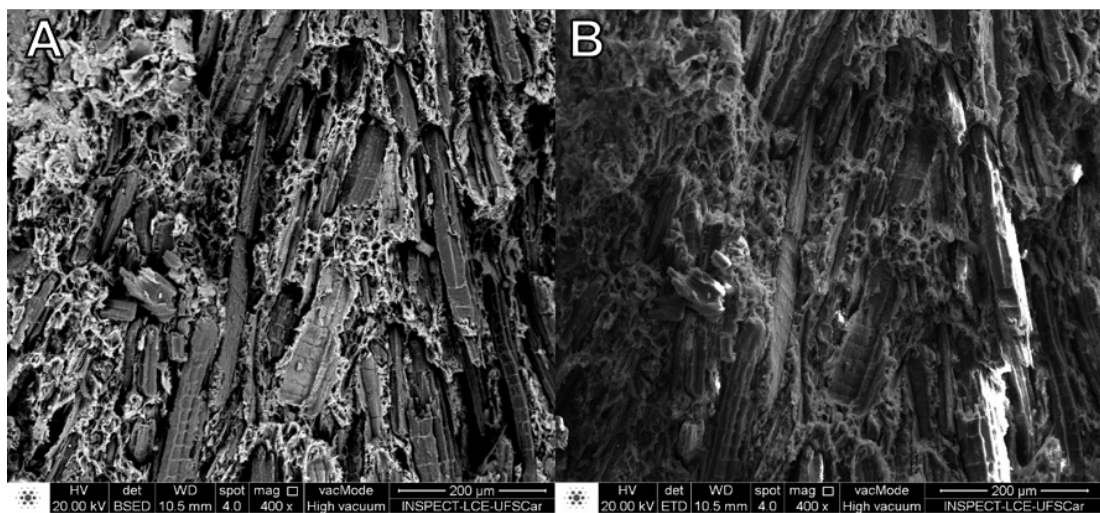


Figura 5.19 – MEV da fratura em tração para a Fibra B com 40 pcr. A) Detector de elétrons retroespalhados. B) Detector de elétrons secundários.

5.2.5 Resistência ao Impacto

A Figura 5.20 apresenta graficamente a resistência ao impacto obtida de acordo com a norma ASTM D 256, com seus respectivos intervalos de confiança do método t de *student*, enquanto que a Tabela 5.12 apresenta as médias com seus desvios padrões e os resultados da aplicação da ANOVA. Em relação ao ensaio de impacto, os resultados da ANOVA não mostraram evidências estatísticas significativas de interação dos fatores, ou influência do fator tipo da fibra, portanto será analisado somente a influência da quantidade. Para as composições que contém a adição do RCE, as amostras com 10 e 20 pcr independentemente do tipo da fibra, foram as que apresentaram melhores resultados, não havendo evidência de serem diferentes. As quantidades de 30 pcr, diminuiu a sua resistência ao impacto em comparação com as amostras 10 e 20 pcr, já com 40 pcr, foi menor ainda que a com 30 pcr.

Tabela 5.12 – Resistência ao impacto Izod (kJ/m²).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40
A	6,894 ± 0,496	3,325 ± 0,212 (A)	3,177 ± 0,233 (A)	2,868 ± 0,187 (B)	2,278 ± 0,420 (C)
B		3,317 ± 0,201 (A)	3,172 ± 0,305 (A)	2,649 ± 0,311 (B)	2,202 ± 0,381 (C)

ANOVA: $p(q) < 0,001$ - $p(t) = 0,244$ - $p(qxt) = 0,627$, completando com teste comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais.

Não foi necessário o cálculo do teste t, pois de acordo com a Figura 5.20 nota-se claramente que a adição da fibra diminui a resistência ao impacto quando comparado ao PVC, e com o aumento da quantidade maior será essa diferença. Novamente devido à baixa adesão interfacial as fibras do RCE aumentam a quantidade de vazios e por isso não há uma boa transferência de tensão da matriz para a fibra, além de atuarem como concentradores de tensões [55] na matriz de PVC, aumentando as tensões nas regiões interfaciais e com isso fraturando com menores energia. Os resultados obtidos estão semelhantes com os apresentados na literatura para adição de casca de acácia e de arroz [47,48].

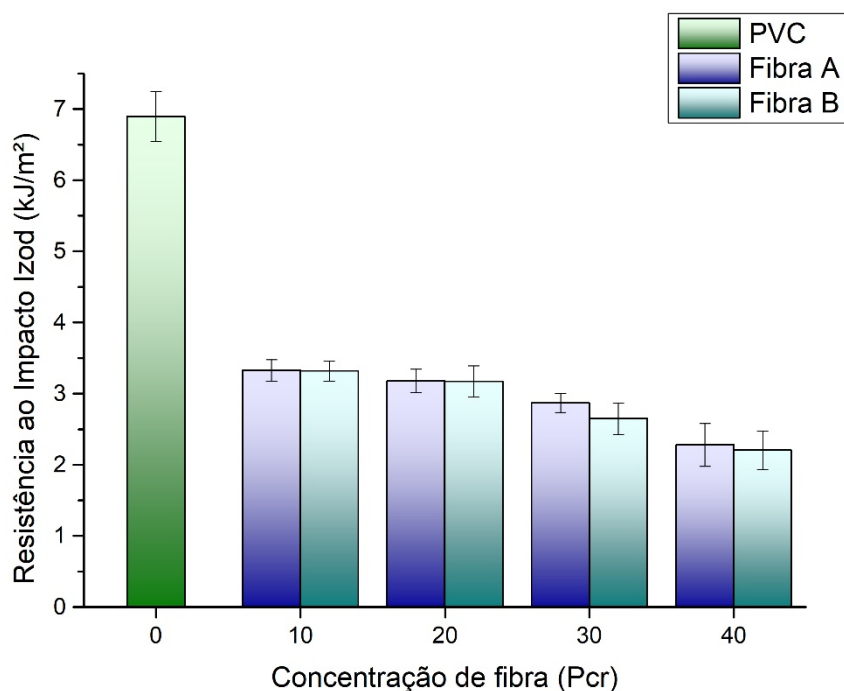


Figura 5.20 – Resistência ao impacto Izod pela concentração de Fibra A e B.

5.2.6 Temperatura de Deflexão Térmica - HDT

A Figura 5.21 apresenta graficamente a temperatura de deflexão térmica obtida com seus respectivos intervalos de confiança do método t de *student*, enquanto que a Tabela 5.13 apresenta as médias com seus desvios padrões e os resultados da aplicação da ANOVA. De acordo com a Tabela 5.13 e os resultados obtidos pela aplicação estatísticas, tem-se que não houve evidências estatísticas suficientes para dizer que há efeito da interação dos fatores, ou efeito do fator tipo de fibra, portanto será analisado somente o efeito da quantidade. A adição de fibra influenciou levemente a mudança da temperatura de deflexão térmica, visto que não houve evidências de diferenças entre as amostras de PVC com as de 10, 20 e 30 pcr, independentemente da fibra. Também não houve diferença entre as quantidades de 10, 20, 30 e 40, porém com 40 pcr ela diferiu da amostra de PVC puro, apresentando uma temperatura de deflexão maior.

Tabela 5.13 – Temperatura de deflexão térmica (°C).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40
A	68,20 ± 2,34 (B)	74,47 ± 2,59 (AB)	71,53 ± 3,33 (AB)	69,80 ± 2,95 (AB)	76,83 ± 1,86 (A)
B		71,37 ± 3,14 (AB)	69,87 ± 4,03 (AB)	74,13 ± 2,50 (AB)	72,83 ± 2,11 (A)

ANOVA: $p(q) = 0,007$ - $p(t) = 0,394$ - $p(qxt) = 0,120$, completando com teste comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais.

No trabalho de Bakar et al. (2005) não houve aumentos da temperatura de deflexão térmica em relação ao PVC puro [124]. Porém, no resultado apresentado nesse trabalho, houve um aumento da temperatura para a quantidade de 40 pcr, o que pode estar relacionado com as propriedades isolantes das fibras moídas do resíduo de casca de eucalipto que apresenta uma condutividade térmica de aproximadamente $0,05 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ [125], enquanto do PVC rígido moldado é de $0,14$ a $0,28 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ [126]. Esta menor condutividade térmica da fibra, aumenta a diferença entre a temperatura na superfície próximo ao termopar e a temperatura no interior do corpo de prova, aumentando a sua temperatura de deflexão térmica.

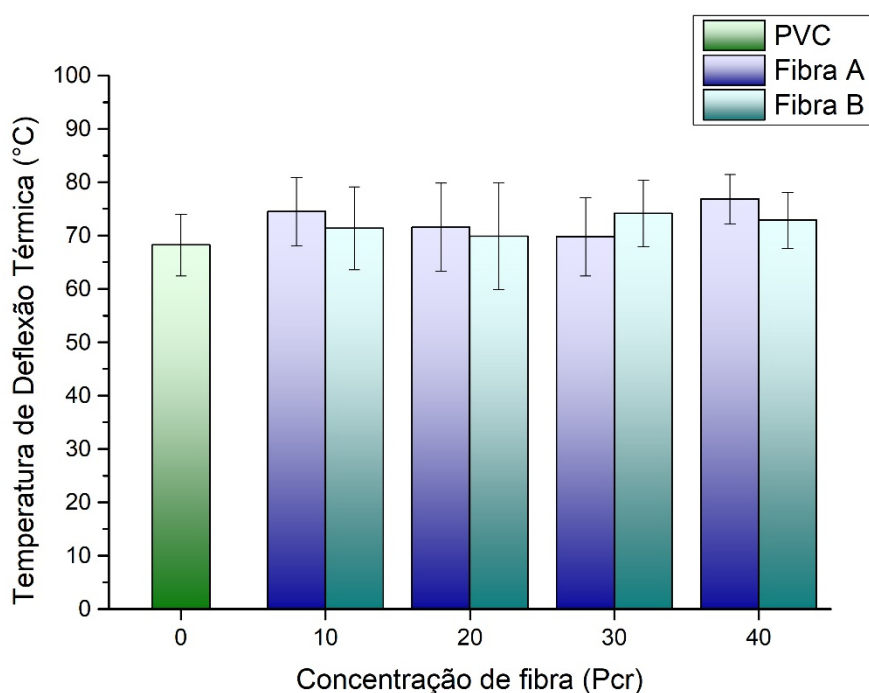


Figura 5.21 – Temperatura de deflexão térmica pela concentração de Fibra A e B.

5.2.7 Absorção de Umidade

A Figura 5.22 apresenta graficamente a absorção de umidade obtida com seus respectivos intervalos de confiança do método t de *student*, enquanto que a Tabela 5.14 apresenta as médias com seus desvios padrões e os resultados da aplicação da ANOVA. Os dados da Tabela 5.14 apresentados foram obtidos após 47 dias de absorção de umidade, quando ocorre a saturação de acordo com a norma ASTM D 570 [107]. De acordo com a aplicação da ANOVA houve interação dos fatores, por isso deve-se analisa-los individualmente. Ao se analisar, nota-se que os valores são iguais independentemente do tipo da fibra, porém com a adição da quantidade de fibra, nota-se que há um aumento da absorção de umidade, sendo a maior absorção para a quantidade de 40 pcr. Não foi necessário a realização do teste t para o PVC, pois graficamente e com seus intervalos de confiança, nota-se que há uma diferença clara de absorção, sendo o PVC o que menos absorve umidade.

Tabela 5.14 – Absorção de umidade após 47 dias (%).

Fibra	Concentração de fibra (pcr)				
	0	10	20	30	40
A	0,208 ± 0,001	0,599 ± 0,022 (D)	1,066 ± 0,042 (C)	1,539 ± 0,007 (B)	2,080 ± 0,035 (A)
B		0,656 ± 0,043 (D)	1,046 ± 0,030 (C)	1,580 ± 0,051 (B)	1,995 ± 0,032 (A)

ANOVA: $p(q) < 0,001$ - $p(t) = 0,905$ - $p(qxt) < 0,012$, completando com teste comparações múltiplas de Tukey ($p < 0,05$). Resultados apresentados foram obtidos a partir dos dados originais.

Sabe-se que as fibras lignocelulósicas são polares e isso se deve a presença de grupos hidroxilas que as tornam hidrofílicas, enquanto o PVC apresenta um caráter mais hidrofóbico [47]. Por isso que com o aumento da quantidade do RCE e por consequência das hidroxilas presentes, há um aumento na quantidade de umidade absorvida. Apesar de após 47 dias absorvendo a umidade, nota-se que o valor máximo de aproximadamente 2% em peso, foi alcançando para a amostra de 40 pcr, o que é um valor baixo para fibras lignocelulósicos, isso se deve principalmente à proteção que o PVC faz sobre as fibras, dificultando a absorção de umidade pela mesma.

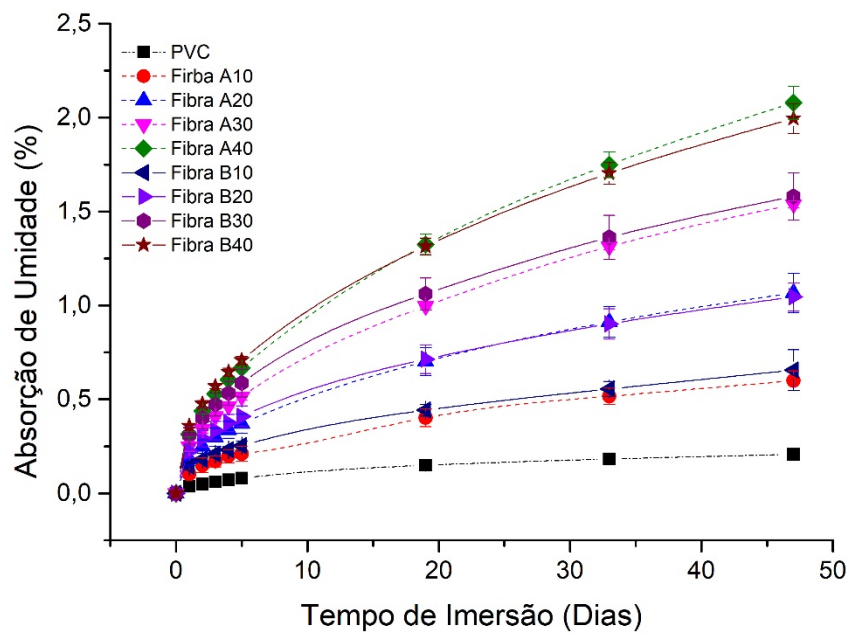


Figura 5.22 – Absorção de umidade pelos dias de imersão para os tipos de Fibra A e B com as diferentes composições.

6 CONCLUSÕES

Conclui-se de acordo com a análise química que a composição do RCE está dentro dos intervalos de quantidade de lignina (19,11%), celulose (45,54%) e hemicelulose (24,76%) da casca de eucalipto, enquanto que os extrativos estão dentro para extração orgânica, mas como houve uma pequena extração em água quente, esperava-se maiores concentrações, isto indicou a possibilidade do RCE ser composto principalmente pela casca externa. Com o TGA pode-se observar picos característicos do oxalato de cálcio mono hidratado, além dos picos característicos da hemicelulose e celulose, sobrepostos entre si e sobre o da lignina, indicando que na temperatura de processamento de 190°C na calandra, já começou a degradação da lignina.

Com as imagens de microscopia eletrônica pode-se observar partículas tanto de formato acicular ou fibroso, como com formato de partículas irregulares, além de partículas inorgânicas, validando a presença de oxalato e carbonato de cálcio. Notou-se também nas fibras lignocelulósicas a presença de estruturas superficiais irregulares e com presença de poros. Com a relação L/D não tivemos diferenças estatísticas em relação à média, sendo de 11,0 para a Fibra A e 10,3 para a B, porém para uma relação L/D maiores que 16 teve-se para a fibra A 27% de observações e para B 14%.

Para a densidade, não houve diferença estatística com relação ao PVC ao aumentar a quantidade de Fibra A, enquanto para a Fibra B, houve uma diminuição, a razão deste acontecimento provavelmente está relacionada com a maior exposição dos poros internos do RCE para a Fibra A. Com a diminuição dos poros internos, houve um aumento da densidade da fibra, por isso a Fibra A apresentou maior densidade que a B.

O módulo de flexão teve uma melhoria em relação ao PVC com o aumento da quantidade de fibra, obtendo-se o melhor resultado para a Fibra A com 40 pcr. Tais resultados corroboram com o fato de que as fibras são mais rígidas que a matriz polimérica, sendo que a Fibra A mostrou melhores resultados em relação a Fibra B. Para a tensão de flexão a adição de Fibra A, não mostrou diferenças estatísticas em relação ao PVC, já a Fibra B mostrou diferenças em relação ao PVC, principalmente para 40 pcr, que apresentou menor resistência

de flexão. Na análise da deformação na ruptura em flexão as amostras começaram a fraturar a partir da quantidade de 20 pcr, diminuindo sua deformação com o aumento da quantidade, sendo a menor deformação com 40 pcr independentemente do tipo de fibra.

O módulo de tração aumentou com o incremento da quantidade de fibra, sendo os maiores resultados para 30 e 40 pcr da Fibra A, que apresentou diferença em relação a fibra B, principalmente para 30 pcr, a explicação segue o raciocínio do módulo de flexão. A resistência a tração obteve os maiores resultados para a Fibra A com 30 pcr, sendo menor do que a do PVC, enquanto o menor resultado foi obtido para a Fibra B com 40 pcr. Na deformação na ruptura houve uma diminuição com o aumento da quantidade, além de que a Fibra B apresentou menores deformações comparado com a Fibra A, sendo o menor resultado de deformação na ruptura para a Fibra B com 40 pcr.

Com a observação das fraturas de tração com a MEV, pode-se notar a formação dos microfissuramentos na matriz de PVC. Já com a adição de fibras observou-se regiões de descolamento e arrancamento destas em relação a matriz, mostrando baixa adesão das mesmas e corroborando com os resultados de tração obtidos.

No ensaio de impacto, houve uma diminuição da resistência com o aumento da quantidade de fibra, independentemente do tipo de fibra, sendo o menor valor para as composições com 40 pcr. As explicações são que as fibras acabam atuando como concentradores de tensões, aumento as tensões na interface fibra matriz. Em relação a temperatura de deflexão térmica, houve diferença estatística em relação ao PVC somente para a quantidade de 40 pcr, que pode estar relacionada a menor condutividade térmica da fibra.

A absorção de umidade cresceu, com o aumento da quantidade de fibra adicionada, não havendo diferença para o tipo de fibra. Este aumento de absorção de umidade já era previsto, visto que as fibras lignocelulósicas apresentam grupos hidroxilas em sua estrutura, o que fazem delas hidrofílicas. Porém este aumento não foi substancial e isso se deve ao fato de que o PVC apresenta um caráter mais hidrofóbico, mostrando que o PVC protege as fibras de maiores absorções.

Pode-se afirmar que foi possível a utilização do resíduo de casca de eucalipto como carga em matriz de PVC, mas para que seja aplicada como WPC precisa-se realizar estudos de tratamento superficial e envelhecimento, pode-se ir além e estudar a possibilidade para agentes de expansão para diminuir sua densidade. Quanto maior a quantidade de fibra utilizada, maior a economia, visto que o resíduo é mais barato que o PVC, além de destiná-lo para uma utilização ambientalmente correta, já que as madeiras plásticas são de utilizações de longo prazo, sendo possível sua reciclagem.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a revisão e elaboração deste trabalho foi possível verificar que para a possível aplicação de um WPC são necessários estudar possíveis agentes compatibilizantes para melhorar a adesão interfacial entre a matriz e a fibra, na revisão bibliográfica há citação de diversos trabalhos com diferentes agentes compatibilizantes que podem ser utilizados.

Pode-se estudar também o envelhecimento desses compósitos, pois podem vir a ser expostos em ambientes externos, juntamente com os agentes compatibilizantes e sem eles para comparação. Estudar a influência também de agentes expansores na produção destes compósitos e sua variação nas propriedades, relacionando também com agentes compatibilizantes e envelhecimento. Há também a possibilidade de se estudar antifúngicos e sua capacidade de evitar o aparecimento de colônias de fungos nos compósitos, além de poder-se relacioná-los com os agentes compatibilizantes, em envelhecimento acelerado e com os agentes expansores.

É possível se estudar outras propriedades, como a flamabilidade do WPC, resistência ao escorregamento seco e úmido, expansão e contração térmica, encolhimento dos produtos finais expostos em diferentes condições ambientais. Pode-se estudar também as mudanças nas propriedades mecânicas em diferentes temperaturas e com ciclos de congelamentos e descongelamentos dos corpos de prova.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FIBRIA. **O Setor de Celulose**: Perspectiva da Indústria. 2018. Disponível em: <https://ri.fibria.com.br/fibria/o-setor-de-celulose>. Acesso em: 08 jan. 2019.
- [2] FERREIRA, D.H.A.A.; et al. Crescimento e Produção de Eucalipto na Região do Médio Paraíba do Sul , RJ. **Floresta e Ambiente**, v. 8087, p. 1–9, 2017.
- [3] STAPPE, J.L.; BALLONI, E.A. O uso de resíduos da indústria de celulose como insumo na produção florestal. **IPEF**, n. 1986, p. 33–37, 1988.
- [4] JOHNSON, R.C. Some aspects of wood waste preparation for use as a fuel. **TAPPI**, v. 58, n. 7, p. 102-106, 1975.
- [5] MAY-PAT, A.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A.; HERRERA-FRANCO, P. J. Effect of fiber surface treatments on the essential work of fracture of HDPE-continuous henequen fiber-reinforced composites. **Polymer Testing**, v. 32, n. 6, p. 1114–1122, 2013.
- [6] RODOLFO JR., A.; NUNES, L. R. **Tecnologia do PVC**. 2. ed. São Paulo: ProEditores Associados, 2006. 448 p.
- [7] MATUANA, L.M. et al. Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/cellulosic fiber composites. **Polymer Composites**, v. 19, n. 4, p. 0–9, 1998.
- [8] MATUANA, L.M.; KAMDEM, D.P. Accelerated Ultraviolet Weathering of PVC/Wood-Flour Composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 8, p. 1657–1666, 2002.
- [9] JIANG, H.; KAMDEM, D.P. Development of Poly(vinyl chloride)/Wood Composites. A Literature Review. **Journal of Vinyl & Additive Technology**, v. 10, n. 2, p. 59–69, 2004.
- [10] PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites: Part A**, v. 83, p. 98–112, 2016.

[11] RODOLFO JR, A.; JOHN, V.M. Desenvolvimento de PVC Reforçado com Resíduos de Pinus para Substituir Madeira Convencional em Diversas Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 1–11, 2006.

[12] TITOW, W. V. **PVC Technology**. 4. ed. New York: Elsevier Applied Science, 1986. 1233 p.

[13] BURGESS, R. H. Suspension polymerisation of vinyl chloride. *In*: BURGESS, R. H. **Manufacture and Processing of PVC**. 1. ed. London: Elsevier Applied Science, 2005. Cap. 1, p. 1-27.

[14] SUMMERS, J. W. A review of vinyl technology. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 3, n. 2, p. 130–139, 1997.

[15] WITENHAFER, D. E. Resin Structure and Properties. *In*: NASS, L.I.; HEIBERGER, C.A. **Encyclopedia of PVC: Resin Manufacture and Properties**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1985. v. 1, cap. 6, p. 309-346.

[16] TITOW, W. V. **PVC Plastics: Properties, Processing and Applications**. 1. ed. New York: Elsevier Applied Science, 1990. 902 p.

[17] CANEVAROLO JR., S.V. **Ciência dos Polímeros**. 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010. 280 p.

[18] FILLOT, L.-A. et al. U-PVC gelation level assessment, part 1: Comparison of different techniques. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 12, n. 3, p. 98–107, 2006.

[19] TOMASZEWSKA, J. et al. Rigid poly(vinyl chloride) (PVC) gelation in the brabender measuring mixer. I. Equilibrium state between sliding, breaking, and gelation of PVC. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 2, p. 966–971, 2004.

[20] ALVES, J.P.D.; RODOLFO JR, A. Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão Juliana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 2, p. 165–173, 2006.

- [21] ALLSOPP, M. W. Mechanism of gelation of rigid PVC. *In*: BURGESS, R. H. **Manufacture and Processing of PVC**. 1. ed. London: Elsevier Applied Science, 2005. Cap. 8, p. 135-160.
- [22] FAULKNER, P.G. The use of a temperature programmable brabender mixing head for the evaluation of the processing characteristics of poly(vinyl chloride). **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 11, n. 2, p. 251–279, 1975.
- [23] RODOLFO JR, A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de Degradação e Estabilização Térmica do PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 263–275, 2007.
- [24] RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2000. 242 p.
- [25] HJERTBERG, T.; SORVIK, E. M. Thermal Degradation of PVC. *In*: OWEN, E. D. **Degradation and Stabilisation of PVC**. 1. ed. New York: Elsevier Applied Science, 1984. cap. 2, p. 21-80.
- [26] SCHILLER, M. **PVC Additives**. 1. ed. Munich: Hanser, 2015. 414 p.
- [27] WYPYCH, G. **PVC Formulary**. 1. ed. Toronto: ChemTec, 2009. 332 p.
- [28] KING, L.F.; NOËI, F. Characterization of lubricants for polyvinyl chloride. **Polymer Engineering & Science**, v. 12, n. 2, p. 112–119, 1972.
- [29] BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. 1. ed. São Paulo: Nobel, 1991. 154 p.
- [30] WIEDENHOEFT, A. Structure and Functional of Wood. *In*: Ross, Robert J. **Wood handbook: Wood as an engineering material**. Centennial ed. General technical report FPL ; GTR-190. Madison, WI : U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. cap. 3, p. 3-1 – 3-18.
- [31] PLOMION, C.; LEPROVOST, G.; STOKES, A. Wood Formation in Trees. **Plant Physiology**, v. 127, p. 1513–1523, 2001.

[32] PETRIDIS, L.; SMITH, J.C. Molecular-level driving forces in lignocellulosic biomass deconstruction for bioenergy. **Nature Reviews Chemistry**, v. 2, n. 11, p. 382–389, 2018.

[33] EVERT, R. F. **Esau's Plant Anatomy: Meristems, Cells, and Tissues of the Plant Body – Their Structure, Function and Development**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 601 p.

[34] CARRILO I. et al. Wood anatomical and chemical properties related to the pulpability of *Eucalyptus globulus*: a review. **Southern Forests: a Journal of Forest Science**, v. 80, n. 1, p. 1–8, 2018.

[35] BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin - A review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.

[36] FOELKEL, C. **Casca da árvore do eucalipto: Aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando a produção de celulose e papel**. Disponível em: www.eucalyptus.com.br. Acesso em: 21 fev. 2019

[37] ASKELAND, D. R.; FULAY P. P.; WRIGHT W. J. **The Science and Engineering of Materials**. 6. ed. Stamford: Cengage Learning, 2011. 921 p.

[38] CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 705 p.

[39] SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008. 546 p.

[40] GIBSON, R. F. **Principles of Composite Material Mechanics**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. 656 p.

[41] CLYNE, T. W.; HULL, D. **An Introduction to Composite Materials**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2019. 336 p.

- [42] DEARMITT, C.; HANCOCK, M. Filled Thermoplastics. *In*: ROTHON, R. N. **Particulate-Filled Polymer Composites**. Shawburry: Rapra Technology Limited, 2003, cap. 8, p. 357-424.
- [43] CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 3. ed. Nova York: Springer, 2012. 542 p.
- [44] FELDMAN, D.; BANU, D. Contribution to the study of rigid PVC polyblends with different lignins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, n. 9, p. 1731–1744, 1998.
- [45] KIM, J.K.; PAL, K. **Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites**. Berlin: Springer, 2010. 176 p.
- [46] THAKUR, M.K.; RANA, A.K.; THAKUR, V.K. Lignocellulosic Polymer Composites: A Brief Overview. *In*: THAKUR, V.K. **Lignocellulosic Polymer Composites: Processing, Characterization and Properties**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015, cap. 1, p. 3-15.
- [47] SAINI, G. et al. Poly(vinyl chloride)-Acacia bark flour composite: Effect of particle size and filler content on mechanical, thermal, and morphological characteristics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 3, p. 1309–1318, 2010.
- [48] PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S. Effects of Rice Hull Particle Size and Content on the Mechanical Properties and Visual Appearance of Wood Plastic Composites Prepared from Poly(vinyl chloride). **Journal of Bionic Engineering**, v. 10, n. 1, p. 110–117, 2013.
- [49] SOMBATSOMPOP, N.; CHAOCHANCHAIKUL, K. Effect of moisture content on mechanical properties, thermal and structural stability and extrudate texture of poly(vinyl chloride)/wood sawdust composites. **Polymer International**, v. 53, n. 9, p. 1210–1218, 2004.
- [50] SOMBATSOMPOP, N. et al. Improvement of structural and thermal stabilities of PVC and wood/PVC composite by Zn and Pb stearates, and zeolite. **Journal**

of **Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry**, v. 45, n. 7, p. 534–541, 2008.

[51] CHAOCHANCHAIKUL, K.; ROSARPITAK, V.; SOMBATSOMPOP, N. Structural and thermal stabilizations of PVC and wood/PVC composites by metal stearates and organotin. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 3115–3131, 2011.

[52] SOMBATSOMPOP, N.; PHROMCHIRASUK, C. Effects of Acrylic-Based Processing Aids on Processibility, Rheology, Thermal and Structural Stability, and Mechanical Properties of PVC/Wood-Sawdust Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 2, p. 782–790, 2004.

[53] SOMBATSOMPOP, N. et al. Effect of wood sawdust content on rheological and structural changes, and thermo-mechanical properties of PVC/sawdust composites. **Polymer International**, v. 52, n. 12, p. 1847–1855, 2003.

[54] MATUANA, L.M.; KIM, J.-W. Fusion characteristics of rigid PVC/wood-flour composites by torque rheometry. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 13, n. 1, p. 7–13, 2007.

[55] MENGELOGLU, F.; MATUANA, L.M.; et al. Effects of impact modifiers on the properties of rigid PVC/wood-fiber composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 6, n. 3, p. 153–157, 2000.

[56] Khalil, H.A. et al. Natural fiber reinforced poly(vinyl chloride) composites: A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 32, n. 5, p. 330–356, 2013.

[57] ALI, A. et al. Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review. **Journal of Industrial Textiles**, v. 47, n. 8, p. 2153–2183, 2018.

[58] KOKTA, B.V. et al. Composites of polyvinyl chloride–wood fibers. III: Effect of silane as coupling agent. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 12, n. 3, p. 146–153, 1990.

- [59] KOKTA, B. V et al. Composites of Polyvinyl Chloride-Wood Fibers. I. Effect of Isocyanate as a Bonding Agent. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 29, n. 1–2, p. 87–118, 1990.
- [60] KOKTA, B. V.; Maldas, D.; et al. Composites of poly(vinyl chloride) and wood fibers. Part II: Effect of chemical treatment. **Polymer Composites**, v. 11, n. 2, p. 84–89, 1990
- [61] BAKAR, A.A.; HASSAN, A.; YUSOF, A.F.M. Mechanical properties of silane and zirconate coupling agent-treated oil palm empty fruit bunch fiber-filled acrylic-impact modified poly (vinyl chloride) composites. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 15, p. 1563–1570, 2010.
- [62] RODOLFO JR, A. **Estudo da Processabilidade e das Propriedades de PVC Reforçado com Resíduos de Pinus**. 2005. 222 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [63] HUANG, Z. et al. Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane bagasse/poly(vinyl chloride) composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 1, p. 114–120, 2012.
- [64] SHENG, K.; QIAN, S.; WANG, H. Influence of potassium permanganate pretreatment on mechanical properties and thermal behavior of moso bamboo particles reinforced PVC composites. **Polymer Composites**, v. 35, n. 8, p. 1460–1465, 2014.
- [65] MÜLLER, M.; MILITZ, H.; KRAUSE, A. Thermal degradation of ethanolamine treated poly(vinyl chloride)/wood flour composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 2, p. 166–169, 2012.
- [66] JIANG, H.; KAMDEM, D.P. Characterization of the surface and the interphase of PVC-copper amine-treated wood composites. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 14, p. 4559–4563, 2010.

[67] JIANG, H.; KAMDEN, D.P. Effects of copper amine treatment on mechanical properties of PVC/wood-flour composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 10, n. 2, p. 70–78, 2004.

[68] SHAH, B.L.; MATUANA, L.M.; HEIDEN, P. A. Novel coupling agents for PVC/wood-flour composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 11, n. 4, p. 160–165, 2005.

[69] XU, K. et al. Effects of chitosan as biopolymer coupling agent on the thermal and rheological properties of polyvinyl chloride/wood flour composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, p. 392–399, 2014.

[70] XU, K. et al. Interface self-reinforcing ability and antibacterial effect of natural chitosan modified polyvinyl chloride-based wood flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 3, 2014.

[71] MÜLLER, M. et al. Influence of various wood modifications on the properties of polyvinyl chloride/wood flour composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 1, p. 308–312, 2012.

[72] PETCHWATTANA, N.; SANETUNTIKUL, J. Static and Dynamic Mechanical Properties of Poly (vinyl chloride) and Waste Rice Husk Ash Composites Compatibilized with γ -aminopropyltrimethoxysilane. **Silicon**, v. 10, n. 2, p. 287–282, 2018.

[73] XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 7, p. 806–819, 2010.

[74] SOMBATSOMPOP, N.; CHAOCHANCAIKUL, K. Average mixing torque, tensile and impact properties, and thermal stability of poly(vinyl chloride)/sawdust composites with different silane coupling agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 1, p. 213–221, 2005.

[75] MATUANA, L. M.; KAMDEM, D. P.; ZHANG, J. Photoaging and stabilization of rigid PVC/wood-fiber composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 80, n. 11, p. 1943–1950, 2001.

[76] PLACKETT, D. V.; DUNNINGHAM, E. A.; SINGH, A. P. **Chemical Modification of Lignocellulosic Materials**. New York: Marcel Dekker, 1995.

[77] MUASHER, M.; SAIN, M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 5, p. 1156–1165, 2006.

[78] CHAOCHANCAIKUL, K.; SOMBATSOMPOP, N. Stabilizations of molecular structures and mechanical properties of PVC and wood/PVC composites by Tinuvin and TiO₂ stabilizers. **Polymer Engineering & Science**, v. 51, n. 7, p. 1354–1365, 2011.

[79] PATTAMASATTAYASONTI, N. et al. Effects of UV weathering and a CeO₂-based coating layer on the mechanical and structural changes of wood/PVC composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 17, n. 1, p. 9–16, mar. 2011.

[80] BAKAR, A.A. et al. Effect of Accelerated Weathering on the Mechanical Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch Filled UPVC Composites. **Iranian Polymer Journal (English)**, v. 14, n. 7, p. 627–635, 2005.

[81] FABIYI, J.S.; MCDONALD, A.G. Physical Morphology and Quantitative Characterization of Chemical Changes of Weathered PVC/Pine Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 18, n. 1, p. 57–64, 2010.

[82] SREENUAL, B.; ATONG, D.; PECHYEN, C. Surface Degradation and Mechanical Properties of PVC/Wood-Pallet Composite under UV-Weathering Environment. **Advanced Materials Research**, v. 506, p. 548–551, 2012.

[83] FILSON, P.; DAWSON-ANDOH, B.E.; MATUANA, L. Colorimetric and vibrational spectroscopic characterization of weathered surfaces of wood and

rigid polyvinyl chloride–wood flour composite lumber. **Wood Science and Technology**, v. 43, n. 7–8, p. 669–678, 2009.

[84] CHAOCHANCAIKUL, K.; ROSARPITAK, V.; SOMBATSOMPOP, N. Photodegradation profiles of PVC compound and wood/PVC composites under UV weathering. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 2, p. 146–160, 2013.

[85] MATUANA-MALANDA, L.; PARK, C.B.; BALATINECZ, J. J. Characterization of microcellular foamed PVC/cellulosic-fibre composites. **Journal of Cellular Plastics**, v. 32, n. 5, p. 449–469, 1996.

[86] PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S.; PITIDHAMMABHORN, D. Influences of water absorption on the properties of foamed poly(vinyl chloride)/rice hull composites. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 6, p. 172, 2013.

[87] MATUANA, L.M.; PARK, C.B.; BALATINECZ, J. J. Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n. 7, p. 1137–1147, 1997.

[88] MENGELOGLU, F.; MATUANA, L.M. Mechanical properties of extrusion-foamed rigid PVC/wood-flour composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 9, n. 1, p. 26–31, 2003.

[89] MENGELOGLU, F.; MATUANA, L.M. Foaming of rigid PVC/wood-flour composites through a continuous extrusion process. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 7, n. 3, p. 142–148, 2001.

[90] PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S. Influences of Modified Chemical Blowing Agents on Foaming of Wood Plastic Composites Prepared from Poly(Vinyl Chloride) and Rice Hull. **Advanced Materials Research**, v. 306–307, p. 869–873, 2011.

[91] MISHRA, S.; VERMA, J. Effect of treatment of TiO₂ on thermal decomposition kinetics of wood: PVC microcellular composites. **International Journal of Plastics Technology**, v. 21, n. 1, p. 25–38, 2017.

- [92] PETCHWATTANA, N.; COVAVISARUCH, S. Influences of particle sizes and contents of chemical blowing agents on foaming wood plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and rice hull. **Materials and Design**, v. 32, n. 5, p. 2844–2850, 2011.
- [93] MATUANA, L.M.; PARK, C.B.; BALATINECZ, J. J. Cell morphology and property relationships of microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 11, p. 1862–1872, 1998.
- [94] SRIMALANON, P. et al. Effects of UV-accelerated weathering and natural weathering conditions on anti-fungal efficacy of wood/PVC composites doped with propylene glycol-based HPQM. **Express Polymer Letters**, v. 10, n. 4, p. 289–301, 2016.
- [95] KOSITCHAIYONG, A.; SOMBATSOMPOP, N. Inhibition of fungal growth and material characteristics of PVC and wood/PVC composites doped with fungicides. **Advanced Materials Research**, v. 747, p. 343–346, 2013.
- [96] CHAN-HOM, T. et al. Flame retardancy, antifungal efficacies, and physical-mechanical properties for wood/polymer composites containing zinc borate. **Fire and Materials**, v. 41, n. 6, p. 675–687, 2017.
- [97] DAWSON-ANDOH, B.; MATUANA, L.M.; HARRISON, J. Mold susceptibility of rigid PVC/wood-flour composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 10, n. 4, p. 179–186, 2004.
- [98] KOSITCHAIYONG, A. et al. Anti-fungal performance and mechanical-morphological properties of PVC and wood/PVC composites under UV-weathering aging and soil-burial exposure. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 91, p. 128–137, 2014.
- [99] KOSITCHAIYONG, A.; ROSARPITAK, V.; SOMBATSOMPOP, N. Antifungal properties and material characteristics of PVC and wood/PVC composites doped with carbamate-based fungicides. **Polymer Engineering & Science**, v. 54, n. 6, p. 1248–1259, 2014.

[100] BRONZATO, G.R.F. **Investigação da Biomassa de *Eichhornia crassipes* (Aguapé) para Obtenção de Etanol de Segunda Geração como um Processo Mitigatório da Poluição Aquática.** 2016. 78 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

[101] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790 – 17: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials,** p. 12, 2017.

[102] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 256 – 10: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.** p. 20, 2018.

[103] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 648 – 18: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position.** p. 14, 2018.

[104] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638 – 14: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.** p. 17, 2014.

[105] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 618 – 13: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing.** p. 4, 2013.

[106] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 792 – 13: Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement.** p. 6, 2013.

[107] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 570 – 98 (Reapproved 2018): Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.** p. 4, 2018.

[108] MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers.** 6. ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2014. 811 p.

[109] ANDRADE, M. C. N. et al. Análise química da madeira e casca de

diferentes tipos de eucalipto antes e durante o cultivo de shiitake em toras. **Revista Arvore**, v. 34, n. 1, p. 165–175, 2010.

[110] VLAEV, L. et al. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 2, p. 253–262, 2008.

[111] LAWSON-WOOD, K.; ROBERTSON, I. Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate using a Hyphenated TG-IR system. **PerkinElmer, Inc.**, p. 1–3, 2016.

[112] ARTEAGA-PÉREZ, L. E. et al. Torrefaction of wood and bark from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*: Focus on volatile evolution vs feasible temperatures. **Energy**, v. 93, p. 1731–1741, 2015.

[113] CHEN, W. H.; PENG, J.; XIAOTAO, T. B. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 847–866, 2015.

[114] MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 63–74, 2018.

[115] SANCHEZ-SILVA, L. et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 163–172, 2012.

[116] WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 91, n. 1, p. 1–33, 2011.

[117] MINITAB. **Teste t para 2 amostras**. 2017. Disponível em: [https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/Assistente Teste t para 2 amostras.pdf](https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/Assistente%20Teste%20t%20para%202%20amostras.pdf). Acesso em: 11 abr. 2020.

[118] BETTINI, S. H. P. et al. Investigation on the use of coir fiber as alternative reinforcement in polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 5, p. 2841–2848, 2010.

[119] SAINI, G. et al. Study on PVC composites containing *Eugenia jambolana* wood flour. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 4, p. 2171–2179, 2008.

[120] IKEJIMA, I.; NOMOTO, R.; MCCABE J. F. Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation. **Dental Materials**, v. 19, n. 3, p. 206–211, 2003.

[121] BUCKNALL, C. B. **Toughened Plastics**. Bedford: Springer Science & Business Media, B. V., 1977. 357 p.

[122] DEBLIECK, R. A. C. et al. Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network. **Polymer**, v. 52, n. 14, p. 2979–2990, 2011.

[123] MAITI, S. N.; SINGH, K. Influence of wood flour on the mechanical properties of polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 32, n. 3, p. 4285–4289, 1986.

[124] BAKAR, A. A.; HASSAN, A.; YUSOF, A. F. M. Mechanical and thermal properties of oil palm empty fruit bunch-filled unplasticized poly (vinyl chloride) composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 13, n. 6, p. 607–617, 2005.

[125] SPALT, K. W.; REIFSNYDER, W. E. Bark characteristics and fire resistance: A literature survey. **USDA Forest Service, Southern Forest and Range Experimental Station**, v. 193, p. 1–19, 1962.

[126] Braskem. **Boletim Técnico: Propriedades de Referência dos Compostos de PVC**. 2002. Disponível em: https://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Tabela_de_Propriedades_de_Referencia_dos_Compostos_de_PVC.pdf. Acesso em 12 abr. 2020.