

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

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS DA CASTANHA  
DO BRASIL (*Bertholletia excelsa*), PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
SEUS COMPÓSITOS COM POLIPROPILENO

Gustavo Pinto Petrechen

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**

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS DA CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa*), PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SEUS COMPÓSITOS COM POLIPROPILENO

Gustavo Pinto Petrechen

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. José Donato Ambrósio

Agência Financiadora: CNPq (Processo 1427570)

São Carlos  
2017



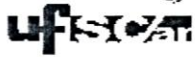
## **DEDICATÓRIA**

À Amazônia.

## **VITAE DO ALUNO**

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos  
(2008).





**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**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gustavo Pinto Petrechen, realizada em 31/05/2017:

---

Prof. Dr. José Donato Ambrósio  
UFSCar

---

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini  
UFSCar

---

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto  
USP





## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a todos os parentes e amigos, que são muitos, por todo incentivo, críticas e apoio.

Ao professor e orientador Dr. José Donato Ambrósio pelo apoio, incentivo e orientação.

Ao professor Dr. Marcos Arduim, do departamento de Biologia da UFSCar, por toda ajuda na interpretação das estruturas e dos tecidos vegetais.

À professora Dra. Alessandra de Almeida Lucas, na qualificação do projeto, ao professor Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto, na defesa da dissertação, e à professora Dra. Silvia Helena Prado Bettini, em ambas as etapas, pelo apoio técnico e pelas críticas construtivas.

À pesquisadora Ma. Marília Sônego, pela ajuda e compartilhamento de informações de seus estudos, também sobre a castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*).

A todo o corpo técnico do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), pelo auxílio e suporte na execução do trabalho e na interpretação dos resultados.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), por todo apoio necessário à realização deste projeto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) pelo apoio e pela oportunidade de crescimento.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

À empresa Mais Castanhas, que forneceu a maior parte dos materiais da castanha do Brasil (*Bertholletia Excelsa*).

À empresa Adivant, pelo fornecimento do aditivo compatibilizante Polybond 3200 utilizado para compatibilização das cargas lignocelulósicas.

Às empresas Braskem (fabricante) e Piramidal (revendedora), pelo fornecimento dos polipropilenos utilizados neste trabalho.



## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo caracterizar os materiais lignocelulósicos provenientes do processo extração das amêndoas da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) e desenvolver biocompósitos incorporando estes materiais em matrizes de polipropileno homopolímero e copolímero. O estudo e a caracterização dos materiais lignocelulósicos envolveu o levantamento do contexto socioeconômico e das características morfológicas, físicas, químicas, de comportamento térmico e de comportamento mecânico. As etapas de desenvolvimento e caracterização dos biocompósitos envolveram o beneficiamento e compatibilização das cargas lignocelulósicas com polipropileno graftizado com anidrido maleico, a extrusão dos biocompósitos em diferentes formulações, a injeção de corpos de prova e a caracterização dos biocompósitos resultantes em relação às propriedades físicas gerais, de absorção de umidade, de comportamento térmico, de comportamento mecânico sob tração e flexão, e de resistência ao impacto. Os resultados mostraram que os materiais lignocelulósicos são constituídos do pericarpo do fruto e das cascas das sementes, respectivamente com três e cinco camadas distintas, cada qual com suas características. Os biocompósitos apresentaram maior dureza, maior módulo elástico, maior resistência sob tração e flexão, maior absorção de umidade, menor resistência ao impacto e menor deformação na ruptura quando comparados com os polipropilenos puros das matrizes. A utilização da matriz de polipropileno copolímero proporcionou melhor desempenho em relação à absorção de impacto. O desempenho dos biocompósitos com cargas provenientes dos mesocarpos dos pericarpos foi superior aos daqueles com cargas provenientes das cascas das sementes. Em comparação com outros biocompósitos, madeiras e plásticos comuns, de modo geral, os biocompósitos desenvolvidos apresentaram bom desempenho.

**Palavras Chave:** Biocompósitos; castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*); polipropileno; Amazônia.



**CHARACTERIZATION OF BRAZIL NUT (*Bertholletia excelsa*)  
LIGNOCELLULOSIC MATERIALS, PREPARATION AND  
CHARACTERIZATION OF ITS COMPOSITES WITH POLYPROPYLENE**

**ABSTRACT**

This research aimed to characterize the lignocellulosic materials of the Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) extraction process and to develop biocomposites incorporating these materials with homopolymer and copolymer polypropylene matrices. The study and characterization of lignocellulosic materials involved the research of the socioeconomic context and the morphological, physical, chemical, thermal and mechanical behavior characteristics. The development and characterization of biocomposites involves the beneficiation and compatibilization of the lignocellulosic fillers with polypropylene-graft-maleic anhydride, the extrusion of the biocomposites in different formulations, the injection molding of test specimens and the characterization of the resulting biocomposites in relation to general physical properties, moisture absorption, thermal behavior, mechanical behavior under tensile and flexural stress, and impact resistance behavior. The results showed that the lignocellulosic materials are composed of the pericarp of the fruit and of the seed shells, respectively with three and five distinct layers, each one with its characteristics. The biocomposites presented higher hardness, higher elastic modulus, higher tensile and flexural strength, higher moisture absorption, lower impact strength and lower rupture elongation when compared to the pure polypropylenes of the matrices. The utilization of the polypropylene copolymer matrix provided better performance in relation to the impact absorption behavior. The performance of the filler from mesocarp of the pericarp biocomposities was superior to those filled with seed shells. Compared to other biocomposites, common woods and plastics, in general, the developed biocomposites showed good performance.

**Keywords:** Biocomposites; Brazil nut (*Bertholletia excelsa*); polipropylene; Amazon.



## PUBLICAÇÕES

PETRECHEN, Gustavo Pinto; AMBRÓSIO, José Donato. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa*). In: CBECIMat. 2016; 204-027.

PETRECHEN, Gustavo Pinto; AMBRÓSIO, José Donato. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS DA CASTANHA DO BRASIL (*Bertholletia excelsa*). In: CBECIMat. 2016; 203-006.





## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xlix
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 A castanha do Brasil ( <i>Bertholletia excelsa</i> ) .....	7
2.1.1 A árvore da castanha do Brasil (CDB) .....	7
2.1.2 Colheita e produção .....	9
2.1.3 Aspectos econômico-sociais. ....	13
2.2 Materiais naturais vegetais lignocelulósicos.....	18
2.2.1 Estrutura dos frutos e sementes.....	18
2.2.2 Estrutura celular vegetal.....	19
2.2.3 Materiais da estrutura vegetal .....	22
2.2.3.1 Celulose .....	23
2.2.3.2 Hemiceluloses .....	31
2.2.3.3 Ligninas .....	34
2.2.3.4 Extraíveis.....	36
2.2.4 Tecidos Vegetais.....	37
2.2.4.1 Classificação .....	37
2.2.4.2 Células parenquimáticas .....	40

2.2.4.3	Células esclerenquimáticas .....	41
2.2.4.4	Células vasculares.....	43
2.2.5	Lignificação dos tecidos.....	45
2.2.6	Comportamento térmico .....	47
2.3	Aplicações para resíduos naturais lignocelulósicos.....	51
2.3.1	Biomassa para gaseificação e geração de energia .....	51
2.3.1.1	A utilização da biomassa .....	51
2.3.1.2	Conversão gasosa e energética .....	52
2.3.1.3	A análise de perda ao fogo (análise imediata).....	54
2.3.2	Cargas em biocompósitos de matriz polimérica .....	55
2.3.2.1	Materiais compósitos .....	55
2.3.2.2	Biocompósitos poliméricos com cargas lignocelulósicas.....	60
2.3.2.3	Cargas naturais vegetais lignocelulósicas .....	62
2.3.2.4	Matrizes de polipropileno homopolímero e copolímero .....	65
2.3.2.5	Compatibilizante de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) .....	69
2.3.2.6	Processamento de biocompósitos com cargas lignocelulósicas e matrizes poliméricas .....	72
2.3.2.7	Variáveis envolvidas no desenvolvimento de biocompósitos de matrizes poliméricas com cargas lignocelulósicas.....	74
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	81
3.1	Materiais utilizados .....	81
3.1.1	Materiais naturais vegetais lignocelulósicos .....	81
3.1.2	Matrizes poliméricas e compatibilizante .....	82
3.1.3	Composições processadas.....	83
3.2	Metodologia .....	85
3.2.1	Preparação e moagem dos materiais .....	85

3.2.2	Processamento dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB....	90
3.2.2.1	Preparação das composições .....	90
3.2.2.2	Extrusão das composições.....	91
3.2.2.3	Granulação e secagem dos grânulos.....	93
3.2.2.4	Moldagem por injeção dos corpos de prova.....	94
3.2.3	Caracterizações morfológicas dos materiais lignocelulósicos.....	95
3.2.3.1	Caracterizações dimensionais gerais.....	101
3.2.4	Caracterizações químicas dos materiais lignocelulósicos.....	109
3.2.4.1	Perda ao fogo (Análise imediata) .....	109
3.2.4.2	Análise elementar das cinzas por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).....	114
3.2.4.3	Análise dos polímeros estruturais e extraíveis .....	115
3.2.4.4	Análise dos componentes estruturais por FT-IR .....	125
3.2.5	Caracterizações dos comportamentos térmicos gerais.....	128
3.2.6	Caracterizações físicas e mecânicas das composições.....	130
3.2.6.1	Ensaio de dureza.....	130
3.2.6.2	Ensaio de resistência à tração.....	131
3.2.6.3	Ensaio de resistência à flexão .....	132
3.2.6.4	Ensaio de resistência ao impacto.....	133
3.2.6.5	Ensaio de absorção de umidade.....	134
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	137
4.1	Caracterização dos materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB) .....	137
4.1.1	Caracterização morfológica do fruto e da semente da CDB .....	137
4.1.1.1	Morfologia do fruto .....	137
4.1.1.2	Morfologia da semente .....	141

4.1.2	Caracterização morfológica das camadas dos materiais lignocelulósicos da CDB .....	145
4.1.2.1	Morfologia do exocarpo (EX) do pericarpo do fruto .....	145
4.1.2.2	Morfologia do mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto .....	149
4.1.2.3	Morfologia do endocarpo (EC) do pericarpo do fruto.....	157
4.1.2.4	Morfologia da exotesta (ET) da casca da semente (CS) .....	158
4.1.2.5	Morfologia da mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS)	162
4.1.2.6	Morfologia da mesotesta estrutural (ME) da casca da semente.....	165
4.1.2.7	Morfologia da mesotesta vascular (MV) da casca da semente (CS)	169
4.1.2.8	Morfologia do tégmen (TM) da casca da semente (CS) .....	174
4.1.3	Caracterização morfológica das partículas moídas dos materiais lignocelulósicos da CDB .....	178
4.1.3.1	Morfologia das partículas provenientes dos exocarpos (EX) e dos endocarpos (EC).....	179
4.1.3.2	Morfologia das partículas proveniente dos mesocarpos (MC) .....	180
4.1.3.3	Morfologia das partículas proveniente das cascas das sementes (CS) .....	182
4.1.4	Caracterizações dimensionais dos materiais lignocelulósicos da CDB .....	183
4.1.4.1	Análise dimensional dos frutos .....	184
4.1.4.2	Análise dimensional das sementes.....	189
4.1.4.3	Análise das densidades dos materiais lignocelulósicos moídos.....	191
4.1.5	Caracterização química dos materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB).....	194
4.1.5.1	Análise de perda ao fogo em mufla (análise imediata) .....	194
4.1.5.2	Análise química elementar por EDS das cinzas provenientes da perda ao fogo.....	197

4.1.5.3	Análise dos teores de extraíveis e dos polímeros estruturais .....	200
4.1.5.4	Análise dos polímeros estruturais por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). .....	202
4.1.6	Caracterização do comportamento térmico dos materiais lignocelulósicos da CDB.....	210
4.1.6.1	Análise Termogravimétrica (TGA) das camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente (CS) da CDB .....	210
4.1.6.2	Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais lignocelulósicos particulados da CDB .....	223
4.1.6.3	Caracterização da temperatura “onset” de início de oxidação (OOT) das camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente (CS) da CDB .....	228
4.1.6.4	Caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC) das camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente (CS) da CDB .....	236
4.1.6.5	Caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais lignocelulósicos particulados da CDB.....	249
4.1.7	Caracterização da dureza dos materiais lignocelulósicos da CDB..	251
4.2	Caracterização dos biocompósitos de polipropileno (PP) com cargas de materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB) (biocompósitos PP/CDB).....	254
4.2.1	Características físicas dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB .....	255
4.2.1.1	Interface carga/matriz dos biocompósitos PP/CDB.....	255
4.2.1.2	Densidade dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB.....	258
4.2.1.3	Absorção de umidade dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB .....	261
4.2.2	Comportamento térmico dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB.....	263

4.2.2.1	Análise Termogravimétrica (TGA) dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB .....	263
4.2.2.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos polipropilenos das matrizes puros e dos biocompósitos PP/CDB. ....	270
4.2.3	Propriedades mecânicas dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB .....	274
4.2.3.1	Dureza (Shore D) dos polipropilenos (PP) e dos biocompósitos PP/CDB .....	274
4.2.3.2	Resistência à tração dos polipropilenos (PP) e dos biocompósitos PP/CDB .....	276
4.2.3.3	Resistência à flexão dos polipropilenos (PP) e dos biocompósitos PP/CDB .....	281
4.2.3.4	Resistência ao impacto (Izod) dos polipropilenos (PP) e dos biocompósitos PP/CDB .....	286
4.3	Comparações das propriedades mecânicas dos biocompósitos PP/CDB com outros materiais .....	289
4.3.1	Comparações com outras categorias e materiais .....	289
4.3.1.1	Comparação de resultados de dureza .....	289
4.3.1.2	Comparações de módulo elástico versus densidade .....	290
4.3.1.3	Comparações de resistência à tração versus densidade .....	292
4.3.1.4	Comparações de resistência à tração versus deformação na ruptura .....	293
4.3.1.5	Comparações de resistência à tração versus resistência à impacto .....	295
4.3.2	Comparações com outros compósitos e biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP) .....	296
5	CONCLUSÕES .....	301
6	TRABALHOS FUTUROS .....	305
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	307

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Valores da produção da CDB em milhares de toneladas de 1961 a 2014. Elaborado pelo autor com base em dados da ONU[58]..	14
Tabela 1.2 Principais países exportadores e importadores da CDB. Elaborado pelo autor[9] com base de dados da EMPRAPA[61] e IndexBox Marketing & Consulting[59].....	15
Tabela 1.3 Espessura e orientação das microfibrilas de celulose, em relação ao eixo central, e composição química da lamela média (LM) e das paredes primária (P) e secundária (S1, S2 e S3)[71, 74].	22
Tabela 1.4: Parâmetros de rede das células unitárias dos polimorfos da celulose nativa. Elaborado pelo autor a partir dos dados de Gardner, K.H. e Blackwell, J.[78].	28
Tabela 1.5 Compilação dos valores de decomposição térmica dos materiais lignocelulósicos. Elaborado pelo autor[9].....	51
Tabela 1.6: Temperatura de início de decomposição termica em Análise Termogravimétrica e composição lignocelulósica de alguns materiais lignocelulósicos. Elaborado pelo autor[9] com base nos estudos de Yao F. e colaboradores[229].	64
Tabela 1.7: Propriedades tração de módulo elástico ( $E_{max}$ ), tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ) e alongação ( $\epsilon_{max}$ ), e resistência ao impacto de alguns biocompósitos com matrizes de polipropileno homopolímero (PPh) compatibilizados com diferentes tipos de polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MAH). Elaborado pelo autor[9].....	79
Tabela 3.1: Propriedade dos polímeros utilizados[27, 221, 271-273]	82
Tabela 3.2: Nome e abreviatura das composições (PP e PP/CDB).....	84
Tabela 3.3: Materiais processados com os respectivos tipos de matrizes e percentagem de cargas lignocelulósicas e PP-g-MAH.	84
Tabela 3.4: Perfil térmico da extrusora, parâmetros de processo e geometria da rosca dupla. Elaborado pelo autor[9]	92
Tabela 3.5: Parâmetros do processo de injeção.	94

Tabela 3.6: Marca, modelo, resolução e precisão das balanças utilizadas para medições de massa. ....	103
Tabela 3.7: Descrição do método de obtenção das medidas das dimensões dos frutos inteiros.....	105
Tabela 3.8: Descrição do método de obtenção das medidas das dimensões dos MC cortados. ....	105
Tabela 3.9: Descrição do método de obtenção das medidas das dimensões estimadas dos MC se inteiros. ....	106
Tabela 3.10: Métodos para coleta de medidas das sementes.....	107
Tabela 3.11: Bandas de absorção por FT-IR para materiais lignocelulósicos. Adaptado pelo autor, de Xu, F. e colaboradores[281]. ....	127
Tabela 3.12 Resultados obtidos das dimensões dos frutos inteiros e suas partes. ....	184
Tabela 3.13 Resultados obtidos das massas e suas proporções relativas das camadas dos frutos inteiros.....	184
Tabela 3.14 Percentual de massa das camadas do pericarpo e das sementes, baseado na média das medidas da Tabela 3.13.....	185
Tabela 3.15 Valores médios e desvio padrão das medidas dos MC cortados utilizados no trabalho. ....	186
Tabela 3.16 Valores médios e desvio padrão das projeções das medidas estimadas dos MC se inteiros. ....	188
Tabela 3.17 Médias das dimensões e média das massa médias das amostras de sementes analisadas.....	189
Tabela 3.18 Resultados das densidades aparentes dos materiais particulados dos materiais lignocelulósicos da CDB por preenchimento de uma proveta graduada. ....	192
Tabela 3.19 Resultados das densidades reais dos materiais particulados resultantes da moagem das CS e dos MC, obtidas por picnometria por gás hélio.....	192
Tabela 3.20 Resultados das densidades dos resíduos inteiros, moídos e a densidade real, obtida por picnometria por gás hélio. ....	193



Tabela 3.21 Resultados da média das duas análises (réplica) de perda ao fogo, ou análise imediata, das partículas das CS, dos MC, e dos EX e dos juntos. ....	194
Tabela 3.22 Resultados das proporções relativas do Tv, Tcf e Tc para cada resíduo ensaiado. ....	195
Tabela 3.23 Comparação dos resultados de Tv, Tcf e Tc encontrados nas amostras da CDB comparado com média dos valores das espécies amazônicas obtidas no trabalho de Feitoza Neto, G. B. e colaboradores[287] .....	196
Tabela 3.24 Valores médios dos resultados da análise das cinzas dos materiais lignocelulósicos da CDB por EDS.....	198
Tabela 3.25 Resultados dos teores de extraíveis e dos teores de polímeros estruturais baseados nas médias das duplicatas.....	200
Tabela 3.26 Resultados dos teores de extraíveis e de polímeros estruturais, baseados na percentagem de cada teor encontrado, em relação a soma das médias dos teores das duplicatas. ....	201
Tabela 3.27 Bandas de absorção encontradas nos espectros de FT-IR da Figura 3.122 e da Figura 3.123 do material extraído como lignina das amostras das CS e do MC.....	204
Tabela 3.28 Bandas de absorção encontradas nos espectros de FT-IR da Figura 3.124 e da Figura 3.125 do material extraído como celulose das amostras das CS e do MC.....	205
Tabela 3.29 Bandas de absorção encontradas nos espectros de FT-IR da Figura 3.126 e da Figura 3.127 do material extraído como holocelulose da CS e do MC. ....	207
Tabela 3.30: Correlação das bandas de absorção encontradas nas amostras com as bandas de absorção, em $\text{cm}^{-1}$ , encontradas na literatura: .....	208
Tabela 3.31 Compilação dos resultados de TGA para as camadas ensaiadas e lignificação estimada baseada nos resultados das imagens obtidas por MOL das amostras com ataque de acetato de tionina. ....	221

Tabela 3.32: Comparação da temperatura de início de decomposição (e limites processamento) dos materiais lignocelulósicos da CDB com o de outros materiais lignocelulósicos.....	227
Tabela 3.33 Temperaturas obtidas no ensaio de OOT das camadas da CDB. ....	228
Tabela 3.34: Correlação das reações esperadas na análise de DSC com os resultados encontrados. Elaborado pelo autor[9]. ....	237
Tabela 3.35 Compilação dos resultados e correlações do ensaio de DSC com morfologia e substâncias constituintes das camadas do pericarpo do fruto. ....	246
Tabela 3.36 Compilação dos resultados e correlações do ensaio de DSC com morfologia e substâncias constituintes das camadas da casca da semente (CS). ....	246
Tabela 3.37 Correlação entre os resultados de TGA, DSC e MOL. ....	247
Tabela 3.38 Resultados das médias das medidas de dureza das superfícies interna e externa da CS e superfície externa do EX e do MC. ....	251
Tabela 3.39: Conversão aritmética, para fins de comparação, dos valores em Shore D para escala Janka dos materiais lignocelulósicos da CDB.....	253
Tabela 3.40 Comparação de dureza Janka materiais lignocelulósicos da CDB com outras espécies vegetais. ....	254
Tabela 3.41 Resultados de densidade dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB obtidos através de análise dos corpos de prova de flexão injetados. ....	258
Tabela 3.42: Densidades aparentes e reais dos materiais lignocelulósicos, dos PP das matrizes e dos biocompósitos PP/CDB. ....	260
Tabela 3.43 Comparação dos resultados de densidade real, aparente e teórica prevista por cálculo estequiométrico (70% PP e 30% cargas lignocelulósicas) das densidades reais. ....	260
Tabela 3.44 Resultados de absorção de água dos PP das matrizes e dos biocompósitos BB/CDB. ....	261

Tabela 3.45	Temperaturas de início de decomposição dos compósitos obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) dos PP e dos biocompósitos PP/CDB. ....	268
Tabela 3.46	Entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras de PP e dos biocompósitos PP/CDB.....	272
Tabela 3.47	Temperaturas de fusão no primeiro aquecimento, de cristalização no resfriamento e fusão no segundo aquecimento obtidas na análise de DSC.....	273
Tabela 3.48	Resultados da média das medidas de dureza Shore D dos PP puros utilizados como matriz e dos biocompósitos PP/CDB.....	275
Tabela 3.49	Resultados do ensaio de tração dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB. ....	276
Tabela 3.50	Resultados do ensaio de flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB. ....	282
Tabela 3.51	Resultados de resistência ao impacto (Izod) com entalhe dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB. ....	286
Tabela 3.52	Resultados do ensaio de impacto Izod com entalhe dos biocompósitos PP/CDB com matriz de PPc em relação ao PPh puro.....	288
Tabela 3.53	Comparação dos resultados dos biocompósitos PP/PCB com os de outros biocompósitos com matriz de polipropileno (PP), compatibilizados com polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH).....	297



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolução do desmatamento da floresta amazônica de 1993 a 2013. Adaptado pelo autor de National Wildlife Federation[2].	1
Figura 1.2 Previsão de cenário da região amazônica para o ano de 2050 em função das taxas de desmatamento atuais. Adaptado pelo autor de Soares-Filho B.S. e colaboradores[3].	2
Figura 1.3 Amêndoas comestíveis da CDB e os resíduos do processo de sua produção. A) Amêndoas comestíveis. B) Pericarpos dos frutos. C) Cascas das sementes. Fotografado pelo autor[8].	3
Figura 1.4 Camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente da CDB. A) Pericarpo do fruto contendo as camadas exocarpo (EX), mesocarpo (MC) e endocarpo (EC). B) Casca da semente contendo as camadas exotesta (ET), mesotesta taninosa (MT), mesotesta estrutural (ME), mesotesta vascular (MV) e tégmen (TM). Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].	4
Figura 1.5 Árvores da castanha do Brasil (CDB). Fotografado por Mais Castanhas[38] e pelo autor[8].	7
Figura 1.6 Ocorrência da castanha do Brasil ( <i>Bertholletia excelsa</i> )[41].	8
Figura 1.7 Fruto da árvore da CDB na copa[44].	8
Figura 1.8 Frutos, sementes e amêndoas da castanha do Brasil ( <i>Bertholletia excelsa</i> ). A) Fruto inteiro (Ouriço). B) Sementes inteiras, com casca. C) Amêndoas, que são as sementes sem as cascas. Fotografado pelo autor[8].	9
Figura 1.9 Acampamento extrativista e limpeza em um castanhais[55].	10
Figura 1.10 Frutos da CDB sendo empilhados e cortados para a retirada das sementes nos castanhais na mata[56, 57].	10
Figura 1.11 Sacas com sementes da castanha do Brasil ( <i>Bertholletia excelsa</i> ) e transporte fluvial das sementes ensacadas[38].	11
Figura 1.12 Sementes da CDB no início do processo de beneficiamento. A) Autoclavagem[44]. B) Secagem ao sol[38]. C) Secagem em tambores de secagem rotativos[44].	11

- Figura 1.13 Processo de beneficiamento da CDB nas etapas de quebra das cascas e seleção. A) Quebra manual das sementes[44]. B) Processo industrializado com quebradora automática[38]. C) Esteira de seleção manual das amêndoas[44]..... 12
- Figura 1.14 Etapa final do processo de beneficiamento com as amêndoas e os resíduos. A) Sementes beneficiadas embaladas a vácuo[38]. B) Resíduos de CS acumulados em centro de beneficiamento[38]. C) Pericarpos dos frutos cortados[38] ..... 12
- Figura 1.15 Percentagem da produção mundial da CDB por país. Elaborado pelo autor[9] com base em dados da ONU[58]. ..... 13
- Figura 1.16 Produção mundial de CDB em milhares de toneladas de 1961 a 2014. Elaborado pelo autor[9] com base em dados da ONU[58]. ..... 14
- Figura 1.17 Principais países exportadores e importadores da CDB. Elaborado pelo autor[9] com base nos dados de IndexBox Marketing & Consulting[59] ..... 15
- Figura 1.18 Produção em milhares de toneladas de CDB por estado Elaborado pelo autor[9] com base de dados do IBGE[67]..... 17
- Figura 1.19 Municípios produtores de CDB. Adaptado pelo autor, de relatório elaborado pela CONAB[64]. ..... 17
- Figura 1.20 Sementes sem fruto das gimnospermas e com fruto das angiospermas. A) Gimnospermas: Ex. Araucária (*Araucaria angustifolia*), que produz sementes sem frutos (pinhão). B) Angiospermas: Ex. Melão (*Cucumis melo* cv.) produz frutos contendo as sementes. Fotografado pelo autor[8]. ..... 18
- Figura 1.21 A) Estrutura dos frutos e sementes. A) Partes do pericarpo e das sementes do fruto. Adaptado de Freeclipartnow[69]. B) Semente da CDB mostrando a casca, o endosperma e o embrião em uma semente cortada longitudinalmente. Adaptado de Wanes World[65]. ..... 19
- Figura 1.22 Células vegetais e a parede celular em plantas. Elaborado pelo autor[70]. ..... 20

Figura 1.23 Arranjo espacial dos componentes estruturais nas células com paredes secundárias. Adaptado pelo autor, de Dominique, L. e colaboradores[72].	20
Figura 1.24 Camadas das células vegetais mostrando o lúmen celular, um canal de pontuação, a lamela média, a parede primária e as subcamadas S1, S2 e S3 da parede secundária. Adaptado pelo autor, de Raven P. H. e colaboradores[46].	21
Figura 1.25 Esquema da composição química das plantas. Elaborado pelo autor[9].	23
Figura 1.26 Molécula de $\beta$ -D-glucose. Elaborado pelo autor[9].	24
Figura 1.27 Reações glicosídicas das $\beta$ -D-glucose na polimerização da celulose. Elaborado pelo autor[9].	24
Figura 1.28 Representação de um polímero de celulose mostrando a celobiose, sua unidade de repetição. Elaborado pelo autor[9].	25
Figura 1.29 Representação esquemática das ligações nas cadeias de celulose. Em azul as ligações glicosídicas (C1', O1' e C4), em vermelho as ligações de hidrogênio intramoleculares (O3 e O5', O2' e O6) e em amarelo as ligações de hidrogênio intermoleculares (O6 e O3'). Adaptado pelo autor, de Barnett, J. e Jeronimidis, G.[77].	26
Figura 1.30 Organização esquemática de cadeias de celulose em planos paralelos mostrando as forças de ligação de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, agindo num mesmo plano, e forças de Van der Waals, agindo entre os planos[77].	26
Figura 1.31 Orientação paralela e antiparalela das cadeias de celulose. Adaptado pelo autor, de Kontturi, E. e colaboradores[83].	27
Figura 1.32 Estruturas cristalinas da celulose nativa: a) Celulose I $\alpha$ , triclinica (arestas $a \neq b \neq c$ e ângulos $\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$ ) b) Celulose I $\beta$ , monoclinica (arestas $a \neq b \neq c$ e ângulos $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ )[84].	28
Figura 1.33 Representação de uma microfibrila com regiões cristalinas, altamente ordenadas, em meio a regiões amorfas. Elaborado pelo autor[9].	29

Figura 1.34 Regiões cristalinas ordenadas (Micelas), microfibrilas, macrofibrilas e as moléculas interfibrilares. Adaptado pelo autor, de Lin, N. e colaboradores[89].....	30
Figura 1.35 Representação das estruturas de celulose em escala decrescente a partir de uma célula. Adaptado pelo autor, de Raven, P. H. e colaboradores[46].....	30
Figura 1.36 Diferentes sacarídeos que formam os componentes monoméricos das hemiceluloses [71].....	31
Figura 1.37 Representação das principais ligações das hemiceluloses com a celulose e ligninas nas paredes secundárias. Adaptado pelo autor, de Santiago, R. e colaboradores[95]. ....	32
Figura 1.38 Microfibrilas de celulose ligadas por Xiloglucano. Adaptado pelo autor, de Dey, P. M. e Harborne, J. B.[97]. ....	33
Figura 1.39 Fenilpropano, a base estrutural das ligninas. Elaborado pelo autor[9]. ....	34
Figura 1.40 Estrutura química dos quatro monolignóis e dos resíduos de lignina resultantes nas cadeias poliméricas. Elaborado pelo autor[9]. .	35
Figura 1.41 Estrutura hipotética da lignina, em uma configuração possível, com vinte formas diferentes de arranjos com ligações na base fenilpropano[74]. ....	36
Figura 1.42 Diferenciação de alguns tipos de células dos tecidos permanentes a partir de células meristemáticas[46]. ....	38
Figura 1.43 Classificação dos principais tecidos nas plantas. Elaborado pelo autor[9]. ....	40
Figura 1.44 Seção transversal mostrando células parenquimáticas isodiamétricas, com espaços intercelulares e a presença apenas da parede primária. Adaptado pelo autor, de Peterson, R. L. e colaboradores[118].....	41
Figura 1.45 Seção transversal mostrando células de esclereides com paredes secundárias grossas e várias pontoações. Adaptado pelo autor, de Peterson, R. L. e colaboradores[118]. ....	42



- Figura 1.46 Feixe de células de fibras, caracterizadas por serem finas, alongadas, com lúmen muito pequeno e paredes secundárias espessas. Adaptado pelo autor, de Botany-Online[120]. ..... 42
- Figura 1.47 Quatro diferentes tipos de células vasculares, sendo dois elementos crivados e dois elementos traqueais. Adaptado pelo autor, de Kristóf, Z. e colaboradores[123]. ..... 44
- Figura 1.48 Diferentes tipos de espaçamento possíveis das estruturas lignificadas dos elementos traqueais. Adaptado pelo autor, de Raven P. H. e colaboradores[124]. ..... 45
- Figura 1.49 Teor de lignina nas células esclerenquimáticas, à esquerda, e nos elementos traqueais, à direita, variando do exterior ao centro da célula e mostrando o canto da célula (CC), a laméla média (LM), a parede primária (PM), a parede secundária (OS) e o lúmen. Elaborado pelo autor[9]. ..... 46
- Figura 1.50 Imagem obtida por microscopia confocal Raman mostrando as concentrações de lignina em elementos de vaso nos cantos da células (CC), na lamela média (LM), parede primária (P), parede secundária (S) e parede secundária do elemento de vaso (SV). Adaptado pelo autor, de Serk, H. e colaboradores[129]. ..... 47
- Figura 1.51 Etapas do processo térmico de decomposição e combustão dos polímeros estruturais e extraíveis de uma biomassa[166, 169]. 54
- Figura 1.52 Diferentes tipos de cargas em compósitos[177]. a) Particulados. b) Fibras curtas. c) Fibras contínuas. d) Laminados. .... 55
- Figura 1.53 Representação das diferentes interfaces dos mecanismos de adesão em compósitos. A) Adesão mecânica, B) Adesão eletroestática, C) Adesão química de fases compatíveis. D) Adesão com o uso de compatibilizante químico reativo. E) Adesão com o uso de compatibilizante químico não reativo por interdifusão. Elaborado pelo autor[9]. ..... 60
- Figura 1.54 Exemplos de aplicações de biocompósitos de polipropileno com cargas lignocelulósicas em revestimentos internos automotivos[222], telhas[223], pisos[223], bancos[224], diversos

utensílios[225] como baldes, cabides, brinquedos[226] e muitos outros. ....	62
Figura 1.55 Classificação das cargas lignocelulósicas em função das demais cargas. Elaborado pelo autor[70]. ....	63
Figura 1.56 Perfil de aplicação por tipo de plástico no Brasil. Elaborado pelo autor[9] com base em dados da ABIPLAST[230]. ....	66
Figura 1.57 Estruturas químicas respectivamente do etileno, do propileno, do polímero de polipropileno e do copolímero de polipropileno e polietileno. Elaborado pelo autor[9]. ....	67
Figura 1.58 Configurações das cadeias poliméricas do PP homopolímero, do PP copolímero aleatório, PP copolímero em blocos e da blenda PP/EPM, muitas vezes chamada de polipropileno copolímero. Elaborado pelo autor, com base em imagens de Sangir Plastics[239]. ....	68
Figura 1.59 Prováveis reações de esterificação e interações por pontes de hidrogênio do PP-g-MAH[242-246]. ....	70
Figura 1.60 Constituintes básicos envolvidos no processamento de um biocompósito. Elaborado pelo autor[70]. ....	73
Figura 1.61 Diagrama de causa e efeito (Ishikawa) dos principais grupos de variáveis e variáveis que regem as características de um biocompósito. Elaborado pelo autor[9]. ....	75
Figura 1.62 Diagrama de Ashby de resistência a tração versus módulo elástico para diferentes biocompósitos e compósitos com matriz de polipropileno (PP). Adaptado pelo autor, de Sobczak L. e colaboradores[258]. ....	78
Figura 3.1 A) Frutos inteiros (Ouriços). B) Mesocarpos (MC) cortados (Resíduos do processo de extração das amêndoas). C) Cascas das sementes (CS) (Resíduos do processo de extração das amêndoas). Fotografado pelo autor[8]. ....	81
Figura 3.2 Processo de limpeza dos MC com escova rotativa cônica de fios aço. A) Processo de escovação; B) Mesocarpos sujos; C) Mesocarpos escovados e limpos. Fotografado pelo autor[8]. ....	85

- Figura 3.3 A) Separação das cascas, dos pedaços de amêndoas e partes podres.  
 B) Lavagem das CS em água corrente. Fotografado pelo autor[8].  
 ..... 86
- Figura 3.4 A) Moinho de facas Wittimann MAS1 (3CV). B) Rotor do moinho de facas Wittimann. C) Moinho de martelos Servitech CT-03 (2CV).  
 D) Rotor do moinho de martelo Servitech. Fotografado pelo autor[8]..... 87
- Figura 3.5 Etapas de moagem dos MC . A) Quebra do MC na morsa. B) Pedacos quebrados do MC para moagem no moinho de facas. C) Partículas menores que 4 mesh após moagem no moinho de facas. D) Partículas menores que 18 mesh após moagem no moinho de martelos. Fotografado pelo autor[8]. ..... 87
- Figura 3.6 Etapas de moagem das CS. A) Abastecimento do moinho de martelo com CS. B) Partículas menores que 18 mesh no compartimento do moinho de martelo. C) Pó resultante com partículas menores que 18 mesh. Fotografado pelo autor[8]. ..... 88
- Figura 3.7 Processos de peneiração do materiais lignocelulósicos moídos. A) Peneiração do pó para obtenção de partículas entre 18 e 50 mesh e maiores que 50 mesh no agitador magnético. B) Peneiração do pó para obtenção de partículas entre 60 e 80 mesh no agitador magnético. C) Peneiras com o pó. D) Um dos pós resultantes. Fotografado pelo autor[8]..... 89
- Figura 3.8 A) Moinho de facas de bancada da AX Plasticos utilizado na moagem dos PP e do PP-g-MAH. B) Rotor do moinho da AX Plasticos. C) Processo de moagem de um dos polímeros. Fotografado pelo autor[8]..... 90
- Figura 3.9 A) Balança comum Metter Viper BC. B) Balança de precisão Quimis BG 400. C) Montagem de uma composição. D) Sacos plásticos com as composições para agitação mecânica e homogeneização. Fotografado pelo autor[8]..... 91
- Figura 3.10 Processo de extrusão dos grânulos. A) Conjunto do processo. B) Extrusora B&P MP19. C) Misturador e funil de alimentação. D)

- Região do barril de extrusão. E) Matriz de extrusão. F) Calha de resfriamento. Fotografado pelo autor[8]. ..... 92
- Figura 3.11 A) Sistema de rolos guia de alimentação da cortadora. B) Cortadora de fios sendo alimentada. C) Fio de uma das composições já cortado em grânulos. Fotografado pelo autor[8]..... 93
- Figura 3.12 A) Grânulos dos biocompósitos nas bandejas. B) Bandejas com os grânulos na estufa durante a secagem. Fotografado pelo autor[8]. ..... 93
- Figura 3.13 Processo de injeção dos corpos de prova. A) injetora Bettenfeld Plus 35. B) Moldes de injeção utilizados. C) Corpos de prova ainda com os galhos de injeção. D) Corpos de prova já processados. Fotografado pelo autor[8]. ..... 95
- Figura 3.14 Processo de embutimento do ouriço com resina. A) Fruto inteiro preenchido com resina poliéster. B) Fruto inteiro preenchido com resina poliéster e fatiado. C) Aplicação superficial da resina poliéster no fruto fatiado. Fotografado pelo autor[8]..... 96
- Figura 3.15 Lupa estereoscópica acoplada à câmera CMOS. Fotografado pelo autor[8]..... 96
- Figura 3.16 Processo para obtenção de imagens por MOE. A) Amostras em molde de silicone para embutimento em resina poliéster. B) Lixadeira metalográfica. C) Politriz com panos para polimento em alumina. C) Amostra sendo polida. D) Amostras embutidas. E) Microscópio óptico com sistema de captura de imagens. F) Amostra embutida em observação no MO. Fotografado pelo autor[8]..... 97
- Figura 3.17 Processo para obtenção de imagens por MOL. A) Amostras amolecidas e embutidas em parafina ainda no molde. B) Amostra embutida pronta para ser fatiada. C) Micrótomo utilizado no fatiamento das amostras. D) Amostra sendo fatiada no micrótomo. E) Amostra já fatiada em uma lâmina. F) Amostra sendo quimicamente atacada. G) Microscópio biológico trinocular

- Olympus BX-51 e sistema de captura. Fotografado pelo autor[8]  
 ..... 99
- Figura 3.18 Processo para obtenção de imagens por MEV. A) Metalizadoras de amostras. B) Amostras em processo de metalização. C) Amostras metalizadas coladas em fita adesiva condutora. D) MEV Inspect S50 utilizado na captura de imagens com aumentos até 100.000X. Fotografado pelo autor[8]..... 100
- Figura 3.19 A) MEV-FEG Magellan 400L utilizado na captação das imagens com aumento até 1.000.000X. Fotografado pelo autor[8]..... 100
- Figura 3.20 A) Fruto inteiro, contendo exocarpo (EX), mesocarpo (MC), endocarpo (EC) e sementes. B) EX e EC. C) MC cortado para retirada das sementes. D) Sementes inteiras, contendo cascas e amêndoas. E) Cascas das sementes (CS). Fotografado pelo autor[8]..... 102
- Figura 3.21 Réguas calibradas e paquímetro utilizados nas medições. Fotografado pelo autor[8]..... 102
- Figura 3.22 Balanças utilizadas nas medições de massa. A) Balança Metter Viper BC. B) Balança Quimis BG 400. B) Balança Mettler Toledo AG204. C) Balança Mettler Toledo XS205. Fotografado pelo autor[8]..... 103
- Figura 3.23 Equipamento e acessórios utilizados nas análises das densidades. A) Compartimento plástico de 30 litros graduado (foi graduado para o ensaio). B) Proveta graduada de 100ml. C) Picnômetro Ultrapycnometer 1000, marca Quantachrome. Fotografado pelo autor[8]..... 104
- Figura 3.24 Medições de volume e densidade aparente. A) Caixa plástica graduada contendo MC. B) Caixa plástica graduada contendo CS. C) Proveta graduada com resíduos em pó compactados sendo pesados. D) Cubos de MC usinados para avaliação da densidade aparente. Fotografado pelo autor[8]..... 108

- Figura 3.25 Equipamentos utilizados na análise imediata. A) Mufla com capacidade maior que 850°C. B) Dessecador com os cadinhos cerâmicos. Fotografado pelo autor[8]..... 110
- Figura 3.26 Ensaio de perda ao fogo (análise imediata). A) Material em ensaio durante a determinação do teor de voláteis (Tv). B) Material incandescente sendo tirado da mufla. C) Cinzas restantes do processo nos cadinhos. Fotografado pelo autor[8]..... 114
- Figura 3.27 Equipamento utilizado na análise elementar das cinzas. A) MEV marca FEI, modelo Quanta, com um EDS marca Oxford, modelo Inca Energy 250, acoplado. B) Detalhe do equipamento de EDS acoplado ao MEV. Fotografado pelo autor[8]..... 115
- Figura 3.28 Equipamentos e processo de separação dos extraíveis dos polímeros estruturais. A) Conjunto montado para extração via Soxhlet. B) Extração via Soxhlet. C) Remoção dos solventes com funil de Büchner acoplado a um Kitassato e sucção. Fotografado pelo autor[8] ..... 116
- Figura 3.29 Processo de extração da lignina. A) Amostra no Becker com solução de ácido sulfúrico, aquecida e mantida sob volume constante. B) Sistema de filtragem com filtro sinterizado acoplado a um Kitassato e sucção. C) Filtro sinterizado com os resíduos de lignina em processo de filtragem. Fotografado pelo autor[8]... 119
- Figura 3.30 Processo de isolamento da holocelulose, na etapa em que permanecem em banho maria nos Erlenmeyers. A) CS no início do processo. B) CS no final do processo. C) MC no início do processo. D) MC no final do processo. Fotografado pelo autor[8] ..... 121
- Figura 3.31 Processo de isolamento da celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose). A) Holocelulose no início do processo. B) Celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose) úmida. C) Celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose) seca, obtida no final do processo. Fotografado pelo autor[8] ..... 123
- Figura 3.32 Espectroscópio no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), marca Nicolet, modelo 4700. Fotografado pelo autor[8]... 126

- Figura 3.33 Espectros característicos de absorção por FT-IR dos três polímeros estruturais dos materiais lignocelulósicos. Adaptado de Liang, C.Y. e Marchessault, R.H.[282]..... 127
- Figura 3.34 Equipamentos utilizados na análise térmica: A) Equipamento para ensaio de TGA, marca TA Instruments, modelo Q500. B) Equipamento para ensaio de OOT, marca Netzsch, modelo DSC 200 PC Phox. C) Equipamento para ensaio de DSC marca Netzsch, modelo DSC 214 Polyma. Fotografado pelo autor[8]. ..... 129
- Figura 3.35 Equipamentos e amostras para medição de dureza. A) Durômetro marca Bareinss, modelo Digitest. B) Identador para obtenção das medidas de dureza Shore D. C) Algumas amostras de materiais lignocelulósicos que foram ensaiadas. Fotografado pelo autor[8]. ..... 131
- Figura 3.36 Ensaio de tração: A) Máquina de ensaio de tração universal INSTRON 5569. B) Corpo de prova de tração conforme ASTM D638-2010. C) Corpo de prova em ensaio. Fotografado pelo autor[8]..... 132
- Figura 3.37 Ensaio de flexão: A) Máquina de ensaio de tração universal INSTRON 5569 com acessório para ensaio de flexão. B) Corpo de prova de flexão sendo ensaiado. Fotografado pelo autor[8]. ..... 133
- Figura 3.38 Ensaio de Impacto. A) Máquina de ensaio de resistência ao impacto Ceast Resil 25. B) Corpo de prova sendo ensaiado. C) Corpo de prova fraturado após o ensaio. Fotografado pelo autor[8]. ..... 134
- Figura 3.39 Ensaio de absorção de umidade: A) Corpo de prova de ensaio de absorção de água dentro de um copo descartável vazio. B) Amostras sendo ensaiadas, imersas em água destilada, dentro de uma estufa, sob temperatura controlada. Fotografado pelo autor[8]..... 135

- Figura 3.40 Esquema ilustrado do arranjo espacial das camadas que compõe os pericarpos dos frutos da castanha do Brasil (CDB). Elaborado pelo autor[9]. ..... 138
- Figura 3.41 Vista superior de seis dos nove frutos inteiros estudados. Fotografado pelo autor[8]. ..... 138
- Figura 3.42 Fruto da CDB em diferentes perspectivas: A) Vista superior do fruto com o orifício do pedúnculo no centro. B) Vista lateral mostrando fissuras no EX. C) Vista inferior mostrando no centro a região de convergência das fibras. Fotografado pelo autor[8]. ..... 139
- Figura 3.43 Remoção das camadas do pericarpo do fruto da CDB. A) Fruto com o EX destacado, mostrando o MC. B) MC serrado ao meio mostrando, além do MC, a região interna com o EC envolvendo as sementes. Fotografado pelo autor[8]. ..... 139
- Figura 3.44 Fruto preenchido com resina e fatiado, mostrando como é estruturado espacialmente. A) Fruto preenchido com resina poliéster em corte meridional. B) Fruto preenchido com resina poliéster com corte meridional e equatorial, dividido em quatro partes. Fotografado pelo autor[8]. ..... 140
- Figura 3.45 Fruto cortado mostrando o exocarpo (EX), mesocarpo (MC), endocarpo (EC) e a Semente. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9]. ..... 140
- Figura 3.46 Esquema ilustrado do arranjo espacial das camadas que compõe as sementes da castanha do Brasil (CDB). Elaborado pelo autor[9]. ..... 141
- Figura 3.47 Semente vista em diferentes ângulos. A) Vista lateral. B) Vista frontal mostrando o hilo (orifício em cima). C) Vista lateral oposta. Fotografado pelo autor[8]. ..... 142
- Figura 3.48 Sementes da castanha do Brasil (CDB) e suas amêndoas. A) Sementes inteiras. B) Amêndoas. Fotografado pelo autor[8]. . 142
- Figura 3.49 Semente da CDB fraturada, mostrando a casca, com diferentes camadas, e parte da amêndoa, de cor branca. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9]. ..... 143



- Figura 3.50 Casca da semente (CS) fraturada, indicando as cinco diferentes camadas. A) Casca fraturada inteira. B) Um dos três cantos da semente cortado transversalmente. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9]..... 143
- Figura 3.51 Corte longitudinal na região central da CS indicando as camadas ET, MT, MV e TM. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9]. ..... 144
- Figura 3.52 Corte longitudinal em um dos cantos da CS indicando as camadas ET, MT, ME, MV e TM. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9]. ..... 144
- Figura 3.53 EX fraturado mostrando sua superfície interna à esquerda e sua superfície externa à direita. Fotografado pelo autor[8]..... 145
- Figura 3.54 Detalhes da estrutura do exocarpo (EX). A) Superfície externa contendo células parenquimáticas em marrom escuro, hifas em branco, além de fibras e vasculares em branco amarelado. B) Superfície interna contendo estrutura semelhante à externa. C) Fibras e vasculares, de coloração branca amarelada, em meio a hifas de fungos, de coloração branca. Fotografado pelo autor[8]. ..... 146
- Figura 3.55 Detalhes do EX. A) Região central, contendo fibras e vasculares, junto de regiões parenquimáticas no centro e, nas bordas, regiões em decomposição, com hifas de fungos. B) Região parenquimática, junto de fibras e vasculares. C) Regiões de fibras, vasculares e esclereides, no centro. Fotografado pelo autor[8]. ..... 147
- Figura 3.56 Exocarpo (EX) atacado com solução de acetato de tionina mostrando, no centro, uma região de fibras e vasculares, bastante lignificada e, nos cantos, regiões não lignificadas, em rosa, de células parenquimáticas. Fotografado pelo autor[8]. ..... 147
- Figura 3.57 Detalhes do tecido parenquimático do EX. A) Células parenquimáticas do exocarpo. B) Detalhe de uma célula parenquimática, isodiamétrica e de formato arredondado. Fotografado pelo autor[8]..... 148

- Figura 3.58 Detalhes de feixes contendo fibras, vasculares e algumas esclereides, no EX, obtidos por MEV. A) Feixe contendo fibras, vasculares e algumas esclereides. B) Detalhe de um elemento traqueal, no feixe, mostrando estrutura espiral típica no interior. Fotografado pelo autor[8]. ..... 149
- Figura 3.59 Partes do MC. A) Superfície interna, com partes do EC aderidos (coloração escura). B) Superfície externa, com partes do EX aderidos (coloração escura). Fotografado pelo autor[8]. ..... 150
- Figura 3.60 Detalhes do MC obtidos através de LE, com superfície ainda com partes do EX e EC, sem realização da limpeza. A) Superfície externa do MC, com uma fibra orientada verticalmente, no centro; e partes do EX, de cor escura, aderidos à superfície. B) Superfície interna do MC, com partes do EC, de cor escura, aderidos à superfície. C) Detalhe de um feixe de fibras, no centro da imagem. Fotografado pelo autor[8]. ..... 150
- Figura 3.61 Detalhes do MC, com superfície cortada e polida, obtidos através de LE. A) Região central do MC mostrando áreas de fibras, em escuro, e de esclereides, em coloração branca amarelada. B) Região de fibras, de coloração mais escura, no centro. C) Região de esclereides, de coloração branca amarelada, no centro. Fotografado pelo autor[8]. ..... 151
- Figura 3.62 Detalhes do MC obtidos por MOE. A) Regiões de fibras e regiões de esclereides e vasculares, identificadas. B) Região de esclereides e vasculares, de cor branca amarelada, no centro. C) Região de fibras, de cor escura, no centro. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9]. ..... 152
- Figura 3.63 Mesocarpo (MC), atacado com solução de acetato de tionina, mostrando fibras, menos atacadas, em coloração mais clara; e esclereides, mais atacadas, em coloração mais escura. Fotografado pelo autor[8]. ..... 153
- Figura 3.64 Fratura do mesocarpo (MC) observada por MEV. A) Superfície fraturada do MC com regiões de fibras e esclereides. B) Região

- ampliada da região central da imagem A, com esclereides, com células de formato poliédrico, à direita da imagem, em meio a regiões de fibras, finas e alongadas, à esquerda da imagem. Fotografado pelo autor[8]..... 153
- Figura 3.65 Detalhe da região de esclereides do MC, obtidos por MEV. A) Região contendo várias células tipo esclereides. B) Uma célula do tipo esclereide, com formato poliédrico. Os orifícios são pontoações, por onde líquidos e nutrientes são trocados entre as células. Fotografado pelo autor[8]..... 154
- Figura 3.66 Detalhe da região de fibras do MC, obtidas por MEV. A) Regiões de células de fibras. B) Células de fibras fraturadas mostrando as paredes celulares espessas, com poucas pontoações e com pequeno espaço do lúmen. Fotografado pelo autor[8]..... 155
- Figura 3.67 Detalhe da parede celular de uma célula tipo esclereide, obtidas por MEV-FEG. A) Esclereide fraturada, mostrando a parede celular. B) Detalhe da parede celular de uma esclereide, mostrando as camadas da parede secundária. Fotografado pelo autor[8].... 155
- Figura 3.68 Organização das microfibrilas de celulose na parede celular de uma esclereide, observada por MEV-FEG. A) Microfibrilas de celulose orientadas na parede celular da esclereide. B) Detalhe das microfibrilas de celulose rompidas na parede celular. Fotografado pelo autor[8]..... 156
- Figura 3.69 Parte fraturada do endocarpo (EC) mostrando, em escuro, regiões de células parenquimáticas e, em bege, regiões de vasculares e fibras. Fotografado pelo autor[8]..... 157
- Figura 3.70 Imagens do EC obtidas por LE. A) Região interna fraturada do EC, com regiões parenquimáticas, de cor escura, em meio a fibras, de cor branca amarelada. B) Superfície do EC. mostrando as regiões parenquimáticas, em meio as regiões de vasculares e fibras. Fotografado pelo autor[8]..... 158

- Figura 3.71 Detalhes da ET nas CS. A) ET de coloração superficial mais clara. B) ET de coloração superficial mais escura. Fotografado pelo autor[8]. ..... 159
- Figura 3.72 Detalhes da ET obtidos por MOE. A) Corte transversal da ET. B) Detalhe das esclereides, de formato alongado e alinhadas perpendicularmente a superfície. Fotografado pelo autor[8]. .. 159
- Figura 3.73 Imagem, obtida por MOL, da região da exotesta (ET), atacada com solução de acetato de tionina, mostrando ser composta de esclereides bastante lignificadas. Fotografado pelo autor[8]... 160
- Figura 3.74 Imagem da região da ET, obtida por MEV, onde é possível observar na parte superior da imagem, a superfície da ET; no centro da imagem, a lateral fraturada da ET; e na parte inferior da imagem, a mesotesta taninosa (MT). Fotografado pelo autor[8]..... 161
- Figura 3.75 Detalhes da lateral fraturada da ET através de imagens obtidas por MEV. A) Parede lateral da ET fraturada mostrando as células tipo esclereides, alongadas perpendicularmente à superfície. B) Detalhe de uma esclereide da superfície, que teve seu topo arrancado. Fotografado pelo autor[8]. ..... 161
- Figura 3.76 Imagens da MT em uma semente fraturada. A) Região da MT delimitada por uma linha vermelha. B) Detalhe da textura superficial da MT. Fotografado pelo autor[8]. ..... 162
- Figura 3.77 Detalhes da MT, com imagens obtidas através de MOE. A) Localização da MT imediatamente abaixo da ET, mostrada na parte superior da imagem. B) Detalhe do tecido da MT. Fotografado pelo autor[8]. ..... 163
- Figura 3.78 Imagem obtida por MOL da MT, atacada com solução de acetato de tionina, mostrando grande quantidade das células contendo taninos. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9]. ..... 164
- Figura 3.79 Detalhes da mesotesta taninosa (MT), obtidas por MEV. A) MT localizada logo abaixo da ET. B) Interface da MT, na parte inferior, com a ET, na parte superior. Fotografado pelo autor[8]. ..... 164

- Figura 3.80 Imagens de MEV mostrando detalhes do tecido de células parenquimáticas taninosas da MT. A) Células parenquimáticas taninosas, com amplo espaçamento intercelular. B) Detalhe de uma célula parenquimática taninosa da MT. Fotografado pelo autor[8]..... 165
- Figura 3.81: Detalhes da ME em uma amostra da CS. A) ME em uma semente aberta, delimitada por uma linha vermelha, apenas a região em que a camada está exposta. B) ME no centro, entre outras camadas. C) ME isolado em uma parte fraturada de uma casca, junto à uma parte da MV. Fotografado pelo autor[8]..... 166
- Figura 3.82 Imagens, obtidas através da LE, dos três cantos de uma semente mostrando, no centro das imagens, de formato triangular e coloração mais clara, a ME. Fotografado pelo autor[8]..... 166
- Figura 3.83 Corte transversal da ME vista através de MOE. A) Tecido da ME majoritariamente composta por esclereides. B) Detalhes das esclereides, de parede grossa e com pouco espaçamento intercelular. Fotografado pelo autor[8]. ..... 167
- Figura 3.84 Superfície da mesotesta estrutural (ME), em corte transversal, atacada com solução de acetato de tionina, mostrando as esclereides, com paredes celulares lignificadas. Fotografado pelo autor[8]..... 168
- Figura 3.85 Imagens obtidas por MEV de um segmento da ME. A) Segmento da ME colado em fita condutora. B) Tecido composto por células tipo esclereides, que compõe a ME. Fotografado pelo autor[8]..... 168
- Figura 3.86 Detalhes de uma esclereide fraturada na região da ME. A) Célula tipo esclereide da ME parcialmente fraturada. B) Parede celular observada na fratura da esclereide, mostrando suas camadas e algumas fibrilas celulósicas. Fotografado pelo autor[8]. ..... 169
- Figura 3.87 Detalhes da MV. A) MV limitada por uma linha vermelha em uma CS. B) MV em detalhe, com maior aproximação. C) MV separada, em uma CS fraturada. Fotografado pelo autor[8]..... 170

- Figura 3.88 Detalhes da MV, em imagens obtidas por MOE. A) Corte longitudinal da CS mostrando a MV, em branco, indicada pelos retângulos vermelhos, entre a MT, de cor escura. B) Detalhes das células vasculares na MV. Fotografado pelo autor[8]..... 170
- Figura 3.89 Mesotesta vascular (MV), atacada com solução de acetato de tionina, mostrando as paredes dos elementos traqueais, bastante lignificadas. Fotografado pelo autor[8]. ..... 171
- Figura 3.90 Feixes vasculares com elementos traqueais na MV, com imagens obtidas por MEV. A) Feixe vascular mostrando os elementos traqueais em uma ramificação da MV. B) Detalhe do feixe vascular, com vários elementos traqueais. Fotografado pelo autor[8]. ..... 171
- Figura 3.91 Detalhes dos elementos traqueais, na forma de espirais, na MV. A) Vários elementos traqueais, na forma de espiral, em um feixe vascular. B) Detalhes dos elementos traqueais, na forma de espiral. Fotografado pelo autor[8]..... 172
- Figura 3.92 Detalhes dos elementos traqueais nas formas ponteadas e escalariformes na MV. A) Elementos traqueais na forma ponteadas. B) Elementos traqueais na forma escalariforme. Fotografado pelo autor[8]. ..... 173
- Figura 3.93 Detalhes da terminação de um elemento traqueal em espiral e detalhe de uma espiral, mostrando a espessura aproximada da espiral, de 1,3  $\mu\text{m}$ . A) Terminação de um elemento traqueal na MV. B) Espessura de uma espiral de um elemento traqueal na MV. Fotografado pelo autor[8]. ..... 173
- Figura 3.94 Imagens do TM. A) TM aderido a MT na CS. B) TM aderido à amêndoa. C) TM isolado mostrando sua superfície. Fotografado pelo autor[8]. ..... 174
- Figura 3.95 Imagens do TM obtidas por LE. A) TM mostrando a superfície interna, sem a cutícula, à esquerda, e a superfície externa, à direita, com a cutícula. B). Detalhe da superfície interna do TM. C)

- Detalhe da superfície externa do TM. Fotografado pelo autor[8].  
..... 175
- Figura 3.96 TM rasgado ao meio e aderido tanto na amêndoa, quanto na MT. A) TM aderido tanto na CS quanto na amêndoa. B) TM partido ao meio. Fotografado pelo autor[8]. ..... 175
- Figura 3.97 Imagens do TM obtidas por MOE. A) TM no centro da imagem. A região cinza, abaixo e à esquerda, corresponde à amêndoa. B) Espessura do TM, em torno de 20  $\mu\text{m}$ . Fotografado pelo autor[8].  
..... 176
- Figura 3.98 TM visto por MOL, atacado com solução de acetato de tionina, mostrando na parte superior, células parenquimáticas; e no centro, em coloração escura, a cutícula. Fotografado pelo autor[8]. ..... 176
- Figura 3.99 Tégmen (TM) descolado da superfície da amêndoa, mostrando sua superfície e seu o interior. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9]. ..... 177
- Figura 3.100 Imagens da região interna do tégmen (TM), obtidas através do MEV. A) Estrutura interna do TM. B) Células parenquimáticas que formam o TM, murchas, provavelmente devido ao vácuo necessário a obtenção das imagens pelo equipamento. Fotografado pelo autor[8]. ..... 178
- Figura 3.101 Imagens das partículas dos EX e EC moídos, obtidas por LE. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes, em maior aumento, destas partículas. Fotografado pelo autor[8].  
..... 179
- Figura 3.102 Imagens obtidas por MEV das partículas dos EX e EC moídos. A) Detalhes das partículas resultante das moagens. B) Detalhes, em maior aumento, mostrando partículas menores. Fotografado pelo autor[8]. ..... 180
- Figura 3.103 Imagens das partículas dos MC moídos, obtidas por LE. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes,

	em maior aumento, destas partículas. Fotografado pelo autor[8]. .....	181
Figura 3.104	Imagens obtidas por MEV dos MC moídos. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes com maior aumento, mostrando partículas menores. Fotografado pelo autor[8]. .....	181
Figura 3.105	Imagens das partículas do pó dos MC moídos obtidas por LE. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes, em maior aumento, destas partículas. Fotografado pelo autor[8]. .....	182
Figura 3.106	Imagens obtidas por MEV das CS moídas. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes com maior aumento, mostrando partículas menores. Fotografado pelo autor[8]. .....	183
Figura 3.107	Porcentagem em massa das médias obtidas de cada parte constituinte dos frutos inteiros da CDB analisados. ....	185
Figura 3.108	Imagens dos quarenta exemplares de MC cortados analisados. Fotografado pelo autor[8]. .....	186
Figura 3.109	Dimensões e massa dos MC cortados após processo de limpeza. .....	187
Figura 3.110	Variações mássicas ocorridas em decorrência do processo de limpeza por amostra. .....	187
Figura 3.111	Representação gráfica do tamanho (volume das esferas), da altura e do diâmetro médio (posições cartesianas) dos MC analisados. .....	188
Figura 3.112	Espessura das paredes medidas e densidade estimada dos MC. .....	189
Figura 3.113	Dimensões e massas das CS e amêndoas analisadas. .....	190
Figura 3.114	Porcentagem em massa de cada parte constituinte dos frutos inteiros da CDB analisados, incluindo as porcentagens relativas às massas das CS e das amêndoas. .....	191
Figura 3.115	Variação das densidades em função da moagem. .....	193



Figura 3.116 Gráfico de barras com os resultados do teor de umidade (Tu), teor de voláteis (Tv), teor de carbono fixo (Tcf) e teor de cinzas (Tc) dos resultados das médias das duas amostras dos materiais particulados resultantes das moagens.....	195
Figura 3.117 Gráfico das proporções relativas do teor de voláteis (Tv), do teor de carbono fixo (Tcf) e do teor de cinzas (Tc) das médias das amostras dos materiais lignocelulósicos da CDB ensaiados. .	196
Figura 3.118 Médias dos resultados da análise das cinzas via EDS das CS.	198
Figura 3.119 Médias dos resultados da análise das cinzas via EDS dos MC.	199
Figura 3.120 Médias dos resultados da análise das cinzas via EDS dos EX e EC. .....	199
Figura 3.121 Percentagens em relação ao total dos teores encontrados, por tipo de amostra, com base nos dados da Tabela 3.26. ....	201
Figura 3.122 Resultados de absorção da análise de FT-IR do material extraído como lignina da amostra de CS.....	203
Figura 3.123 Resultados de absorção da análise de FT-IR dos materiais extraídos como lignina da amostra do MC.....	203
Figura 3.124 Resultados de absorção da análise de FT-IR do material extraído como celulose das CS. ....	204
Figura 3.125 Resultados de absorção da análise de FT-IR do material extraído como celulose do MC. ....	205
Figura 3.126 Resultados de absorção da análise de FT-IR para os materiais extraídos como holocelulose das amostras das CS. ....	206
Figura 3.127 Resultados de absorção para análise de FT-IR dos materiais extraídos como holocelulose das amostras do MC.....	206
Figura 3.128 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do EX do pericarpo do fruto.....	211
Figura 3.129 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do MC do pericarpo do fruto.....	212
Figura 3.130 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do EC do pericarpo do fruto.....	213

Figura 3.131 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da ET da CS. ....	215
Figura 3.132 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da MT da CS. ....	216
Figura 3.133 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da ME+MV da CS. ....	218
Figura 3.134 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da TM da CS. ....	219
Figura 3.135 Perda mássica na TGA das camadas do pericarpo e da CS da CDB, e suas respectivas lignificações estimadas (Alta, Baixa) obtidas na através da observação por MOL com as amostras atadas com acetato de tionina. ....	221
Figura 3.136 Proporções entre o total das perdas mássicas nas faixas C e D, entre 250 °C a 500 °C, e na faixa E, acima de 500 °C. ....	222
Figura 3.137 Resultado da TGA das partículas obtidas por moagem do EX/EC. ....	224
Figura 3.138 Resultado da TGA das partículas do MC. ....	225
Figura 3.139 Resultado da TGA das partículas de CS moídas. ....	226
Figura 3.140 Gráfico das temperaturas obtidas no ensaio de OOT em ordem decrescente das camadas do pericarpo e da CS. ....	228
Figura 3.141 Curva resultante da análise de OOT para a o exocarpo (EX) do pericarpo do fruto. ....	229
Figura 3.142 Curva resultante da análise de OOT do para o mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto. ....	230
Figura 3.143 Curva resultante da análise de OOT para o endocarpo (EC) do pericarpo do fruto. ....	231
Figura 3.144 Curva resultante da análise de OOT da exotesta (ET) da casca da semente (CS). ....	232
Figura 3.145 Curva resultante da análise de OOT da mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS). ....	233

Figura 3.146 Curva resultante da análise de OOT da amostra da mesotesta estrutural (ME) e da mesotesta vascular (MV) juntas, da casca da semente (CS).....	234
Figura 3.147 Curva resultante da análise de OOT do tégmen (TM) da casca da semente (CS).....	235
Figura 3.148 Curvas das análises de OOT das camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB). ....	236
Figura 3.149 Curva resultante da análise de DSC do exocarpo (EX) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB). ....	238
Figura 3.150 Curva resultante da análise de DSC do mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB).....	239
Figura 3.151 Curva resultante da análise de DSC do enocarpo (EC) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil(CDB). ....	240
Figura 3.152 Curva resultante da análise de DSC da exotesta (ET) da casca da semente da castanha do Brasil(CDB).....	241
Figura 3.153 Curva resultante da análise de DSC da mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB). ....	242
Figura 3.154 Curva resultante da análise de DSC da mesotesta estrutural (ME) e da mesotesta vascular (MV) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB). ....	243
Figura 3.155 Curva resultante da análise de DSC do tégmen (TM) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB). ....	244
Figura 3.156 Correlação entre os resultados de TGA (variação de massa (%), DSC (Reação endotérmica (-1x J/g) e temperatura do maior pico (°C) e MOL (lignificação alta ou baixa) das amostras dos resíduos da CDB. ....	248
Figura 3.157 Curvas da análise de DSC do material particulado das cascas da semente (CS), com partículas menores que 50 mesh. ....	249
Figura 3.158 Curvas da análise de DSC do material particulado (pó) do mesocarpo (MC) do pericarpo, com partículas menores que 50 mesh. ....	250
Figura 3.159 Medidas de dureza Shore D dos materiais lignocelulósicos. ....	252

Figura 3.160: Imagens obtida através do MEV de uma região fraturada do biocompósito denominado CLCh. A) Partícula de carga de CS envolta pela matriz de PPh. B) Interface carga/matriz mostrando bom molhamento da carga pela matriz. ....	256
Figura 3.161: Imagens obtida através do MEV de uma região fraturada do biocompósito denominado CLMh. A) Partícula de carga de MC envolta pela matriz de PPh. B) Interface carga/matriz mostrando bom molhamento da carga pela matriz. ....	256
Figura 3.162: Imagens obtida através do MEV de uma região fraturada do biocompósito denominado CLCc. A) Partícula de carga de casca CS envolta pela matriz de PPc. B) Interface carga/matriz mostrando bom molhamento da carga pela matriz. ....	257
Figura 3.163: Imagens obtida através do MEV de uma região fraturada do biocompósito denominado CLMc. A) Partícula de carga de MC envolta pela matriz de PPc. B) Interface carga/matriz mostrando bom molhamento da carga pela matriz. ....	257
Figura 3.164 Resultados das densidades reais e aparentes dos polímeros puros e dos biocompósitos PP/CDB. ....	259
Figura 3.165 Resultados de absorção de umidade em ordem crescente dos PP das matrizes e dos biocompósitos PP/CDB. ....	262
Figura 3.166 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do polipropileno homopolímero (PPh) puro. ....	263
Figura 3.167 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do biocompósito CLCh (PPh/CS). ....	264
Figura 3.168 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do biocompósito CLCc (PPh/MC). ....	265
Figura 3.169 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do polipropileno copolímero (PPc) puro. ....	266
Figura 3.170 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do biocompósito CLCc (PPc/CS). ....	267
Figura 3.171 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do biocompósito CLMc (PPc/MC). ....	268

Figura 3.172	Temperaturas de início de decomposição térmica dos PP e dos biocompósitos PP/CDB após processamento em extrusora de dupla rosca. ....	269
Figura 3.173:	Gráficos do ensaio de DSC para os polipropilenos (PPh e PPc) e para os biocompósitos PP/CDB (CLCh, CLMh, CLCc e CLMc). ....	271
Figura 3.174	Temperaturas de fusão no 1º aquecimento, cristalização no resfriamento e fusão no 2º aquecimento dos PP das matrizes puros e dos biocompósitos PP/CDB.....	272
Figura 3.175	Medidas de dureza Shore D dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.....	275
Figura 3.176	Módulo elástico do ensaio de tração dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados. ....	277
Figura 3.177	Resistência a tração e tensão de escoamento sob tração dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados. ....	278
Figura 3.178	Tensão na ruptura dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.....	279
Figura 3.179:	Deformação na ruptura dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.....	280
Figura 3.180:	Deformação na ruptura sob tração, apenas dos biocompósitos PP/CDB, em ordem decrescente de resultados.....	281
Figura 3.181	Módulo elástico do ensaio de flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados. ....	283
Figura 3.182	Resistência à flexão e tensão de escoamento sob flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados. ....	284
Figura 3.183	Tensão a 5% de deformação de flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados. ....	285

Figura 3.184 Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.....	286
Figura 3.185 Resultados de impacto dos biocompósitos PP/CDB utilizando matriz de PPc em comparação com o PPh. ....	288
Figura 3.186 Comparação de resultados de dureza dos PP utilizados nas matrizes e dos biocompósitos PP/CDB, em termos de aplicação, com outros polímeros em geral. Adaptado de Albright Technologies[291] .....	290
Figura 3.187 Diagrama de Ashby de módulo elástico versus densidade mostrando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB em relação a outros materiais. Adaptado pelo autor, de Cambridge University[330].....	291
Figura 3.188 Diagrama de Ashby de resistência à tração versus densidade mostrando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB em relação a outros materiais. Adaptado pelo autor, de Cambridge University[330].....	292
Figura 3.189 Diagrama de Ashby de resistência à tração versus deformação na ruptura mostrando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB em relação a outros materiais. Adaptado pelo autor, de Cambridge University[330]. ....	294
Figura 3.190 Diagrama de Ashby de resistência à tração versus resistência ao impacto Izod com entalhe mostrando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB em relação a outros materiais. Adaptado pelo autor, de Cambridge University[330]. ....	295
Figura 3.191 Diagrama de Ashby de resistência à tração ( $\sigma_{max}$ ) versus módulo elástico ( $E_{max}$ ) comparando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB com o de outros compósitos e biocompósitos com matriz de polipropileno (PP). Adaptado pelo autor, de Sobczak L. e colaboradores[258]. ....	298

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

### Gerais

CDB: castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*).

Var: variação de propriedades em relação às matrizes puras.

$\sigma$ : desvio padrão.

### Camadas do pericarpo do fruto da CDB:

EX: exocarpo.

MC: mesocarpo.

EC: endocarpo.

### Camadas da casca da semente da CDB:

ET: exotesta.

MT: mesotesta taninosa.

ME: mesotesta estrutural.

MV: mesotesta vascular.

TM: tégmen.

### Particulados de materiais lignocelulósicos da CDB:

CS: cascas das sementes.

MC: mesocarpos.

EX e EC: exocarpos e endocarpos.

### Polipropilenos e biocompósitos PP/CDB

PP: polipropileno.

PP-g-MAH: polipropileno graftizado com anidrido maleico.

PPh: polipropileno homopolímero.

PPc: polipropileno copolímero heterofásico.

CLCh: biocompósito de PPh e 30% carga de cascas das sementes.

CLMh: biocompósito de PPh e 30% carga de mesocarpos.

CLCc: biocompósito de PPc e 30% carga de cascas das sementes.

CLMc: biocompósito de PPc e 30% carga de mesocarpos.

#### Ensaio e análises:

TGA: Análise Termogravimétrica.

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial.

FT-IR: Espectroscopia no Infravermelho por Transform. de Fourier.

OOT: Temperatura "Onset" de Início de Oxidação.

EDS: Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X

#### Equipamentos e métodos de obtenção de imagens:

LE: lupa estereoscópica.

MOE: microscópio ótico com amostra embutida.

MOL: microscópio ótico com amostra em lâmina.

MEV: microscópio eletrônico de varredura.

MEV-FEG: MEV com fonte de emissão de campo.

#### Propriedades dimensionais dos frutos e das sementes:

Cam: comprimento da amêndoa.

Cex: cobertura superfície exocarpo.

Cse: comprimento da semente.

Dmfi: diâmetro médio do fruto inteiro.

Dmm: diâmetro médio do mesocarpo cortado.

Dmm: diâmetro médio do mesocarpo cortado.

Eex: espessura do exocarpo.

Em: espessura do mesocarpo.

Em: espessura do mesocarpo.

Hfi: altura do fruto inteiro.

Hmfi: altura do fruto sem o exocarpo.

Hmm: altura média mesocarpo cortado.

Hmm: altura média mesocarpo cortado.

Hmsi: altura do mesocarpo se inteiro.

Lam: largura da amêndoa.

Lse: largura da semente.

Mam: massa da amêndoa.



Mca: massa da amêndoa.  
Mlp: massa do mesocarpo limpo.  
Mmsi: peso do mesocarpo se inteiro .  
Mse: massa da semente.  
Msj: massa do mesocarpo sujo.  
Nsfi: número de sementes.  
Plz%: perda no processo de limpeza.  
Vmsi: volume do mesocarpo se inteiro.  
Vsi: volume da esfera do mesocarpo se inteiro.  
pem: densidade estimada.

#### Variáveis de cálculo de densidades reais por picnometria

Vs: volume do sólido da amostra.  
Va: volume da câmara metálica do picnômetro.  
Pr1: pressão inicial.  
Pr2: pressão final.

#### Váriáveis de cálculo de teores da perda ao fogo (análise imediata)

Tu: teor de umidade.  
Tv: teor de voláteis.  
Tc: teor de cinzas.  
Tcf: teor de carbono fixo.  
Mcs: massa do cadinho seco.  
Mil: massa inicial da amostra úmida.  
M0: massa do conjunto cadinho e amostra úmida.  
M1: massa do conjunto cadinho e amostra seca.  
M2: massa do conjunto cadinho e amostra livre de extraíveis.  
M3: massa do conjunto cadinho com a amostra contendo cinzas.

#### Váriáveis de cálculo de teores da análise química:

Text: teor de extraíveis.  
Tlig: teor de lignina.

Tcel: teor de celulose.

Thol: teor de holocelulose.

Them: teor de hemicelulose.

P1: massa inicial da amostra seca, para obtenção de Text.

P2: massa do funil de Büchner com filtro, secos, em Text.

P3: massa do funil de Büchner com filtro e amostra após processo.

P4: massa inicial da amostra seca para obtenção de Tlig.

P5: massa do filtro sinterizado seco para obtenção de Tlig.

P6: massa do filtro sinterizado e amostra após processo, em Tlig.

P7: massa inicial da amostra seca para obtenção de Thol.

P8: massa do filtro sinterizado seco para obtenção de Thol.

P9: massa do filtro sinterizado com a amostra, secos, em Thol.

P10: massa inicial da amostra de holocelulose seca

P11: massa do filtro sinterizado seco para obtenção de Tcel

P12: massa do filtro sinterizado e amostra após processo, em Tcel.

Váriáveis de cálculo da caracterização grau de cristalinidade:

Xc: grau de cristalinidade.

$\Delta H_f$ : calor de fusão da amostra.

$\Delta H_f^0$ : calor de fusão do polímero 100% cristalino.

Váriáveis de cálculo de polipriedades mecânicas

$E_{max}$ : módulo elástico.

$\sigma_{max}$ : resistência à tração.

$\epsilon_{max}$ : deformação máxima.

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de meios para geração de bens de consumo através de fontes naturais, tanto renováveis quanto que não degradem o meio ambiente, tem se tornado um objetivo importante dentre os esforços da pesquisa e desenvolvimento e o reaproveitamento de materiais naturais vegetais lignocelulósicos, a maior parte da biomassa terrestre, é uma frente bastante profusa dentro deste campo.

Nos últimos anos, o avanço agropecuário na Amazônia do Brasil tem substituído o bioma da Floresta Amazônica. Grandes empresas e latifúndios vêm ocupando, com monoculturas e pasto, espaços antes ocupados por culturas diversificadas e familiares, reduzindo o emprego e a produção de alimentos tradicionais. Isso tem preocupado entidades públicas e privadas em face ao desmatamento, perda da biodiversidade, comprometimento da segurança alimentar da população e êxodo rural desordenado[1]. A Figura 3.1 mostra a expansão do desmatamento de 1993 até 2013[2].

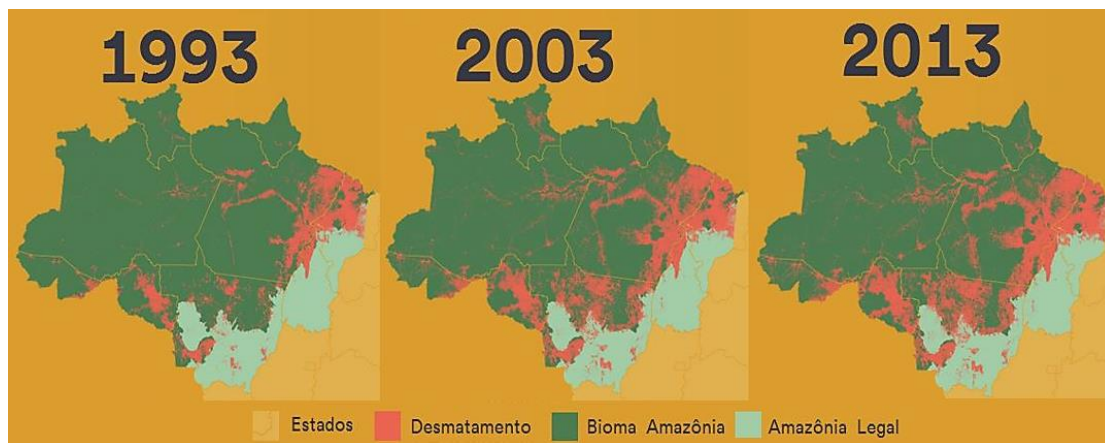


Figura 3.1 Evolução do desmatamento da floresta amazônica de 1993 a 2013. Adaptado pelo autor de National Wildlife Federation[2].

Se mantidas as taxas de desmatamento atuais da expansão agrícola e desmatamento na região, estima-se que uma área de cerca de 2,7 milhões de km<sup>2</sup>, mais de quarenta por cento da floresta amazônica existente atualmente, serão eliminadas dentro de pouco mais de três décadas[3]. A Figura 3.2 mostra

uma simulação computacional do desmatamento da região amazônica em 2050[3].



Figura 3.2 Previsão de cenário da região amazônica para o ano de 2050 em função das taxas de desmatamento atuais. Adaptado pelo autor de Soares-Filho B.S. e colaboradores[3].

O desmatamento da Floresta Amazônica está relacionado diretamente ao valor gerado no uso de seu solo e a venda irregular da madeira. Há uma competição econômica entre as diferentes formas possíveis do uso do solo na geração de renda na região. A utilização para pecuária e agricultura extensiva, por exemplo, tornam a derrubada da floresta inevitável[1, 4]. Já em formas extrativistas de uso do solo, além do grande benefício social proporcionado com o aumento da renda dos extrativistas, o desmatamento não ocorre[5].

Na Floresta Amazônica, milhares de famílias vivem diretamente do extrativismo de diversas espécies vegetais como o açaí, o babaçu, o buriti, a castanha do Brasil (CDB), a copaíba, o taperebá, o tucumã e muitos outros. Políticas públicas de apoio envolvendo assistência técnica, financiamento e planejamento estratégico de mercado, além de ampliação de infraestrutura e organização de produtores, associadas à pesquisa ao desenvolvimento de novos produtos e tecnologias de produção e industrialização, são uma maneira de melhorar os sistemas agroextrativistas[6]. Todo esse conjunto de ações proporciona maior valor ao uso do solo de uma forma que se preserva a mata nativa e o bioma amazônico. Além disso, tem-se uma significativa melhoria nas condições socioeconômicas das famílias que vivem do extrativismo no local.

A árvore da CDB é uma planta nativa da região amazônica que possui grande valor ecológico, social, econômico e alimentar. Seu fruto, vulgarmente chamado de ouriço, consiste de um pixídio lenhoso, de formato globular, com cerca de 11 cm de diâmetro e que abriga em seu interior cerca de 18 sementes, de onde são extraídas suas amêndoas, um alimento de alto valor nutritivo e econômico, que é utilizado na produção de farinhas, óleos, medicamentos e, principalmente, consumido “*in natura*” [7].

Atualmente, no processo de exploração comercial da CDB, apenas 12% do peso total do fruto, referente ao peso unicamente das amêndoas, é aproveitado. As demais partes, formadas pelo pericarpo do fruto (ouriço) e pelas cascas das sementes, formam uma grande quantidade de resíduos de baixa toxicidade e baixo valor. A Figura 3.3 mostra as amêndoas, amplamente comercializadas, e os dois tipos de resíduos resultantes de sua extração.

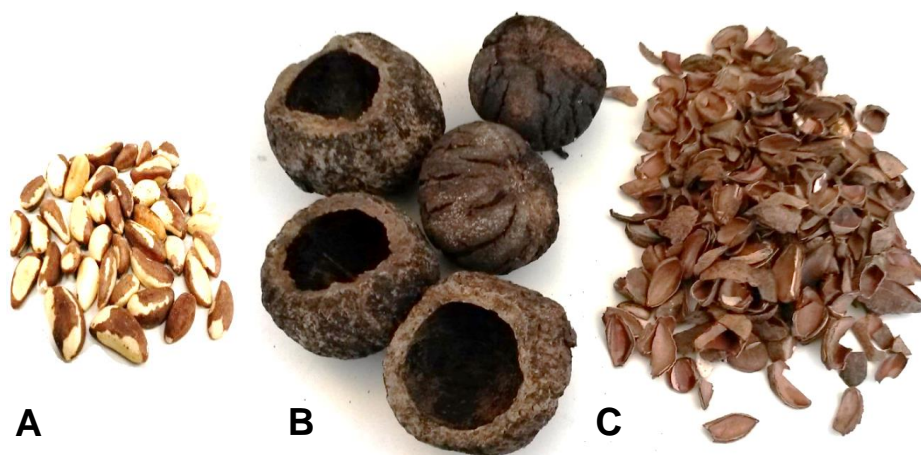


Figura 3.3 Amêndoas comestíveis da CDB e os resíduos do processo de sua produção. A) Amêndoas comestíveis. B) Pericarpos dos frutos. C) Cascas das sementes. Fotografado pelo autor[8].

Os resíduos do processo de extração das amêndoas da CDB são constituídos por diferentes camadas, cada uma delas com propriedades distintas. O pericarpo do fruto apresenta três camadas, denominadas por exocarpo (EX), mesocarpo (MC) e endocarpo (EC) neste trabalho. Já as cascas da semente apresentam cinco, denominadas por exotesta (ET), mesotesta taninosa (MT), mesotesta estrutural (ME), mesotesta vascular (MV) e tégmen (TM) neste trabalho. Em virtude do contexto apresentado, torna-se primordial

para as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de meios de reaproveitamento destes resíduos, uma caracterização detalhada deste material e das camadas que os compõe. A Figura 3.4 mostra estas camadas.

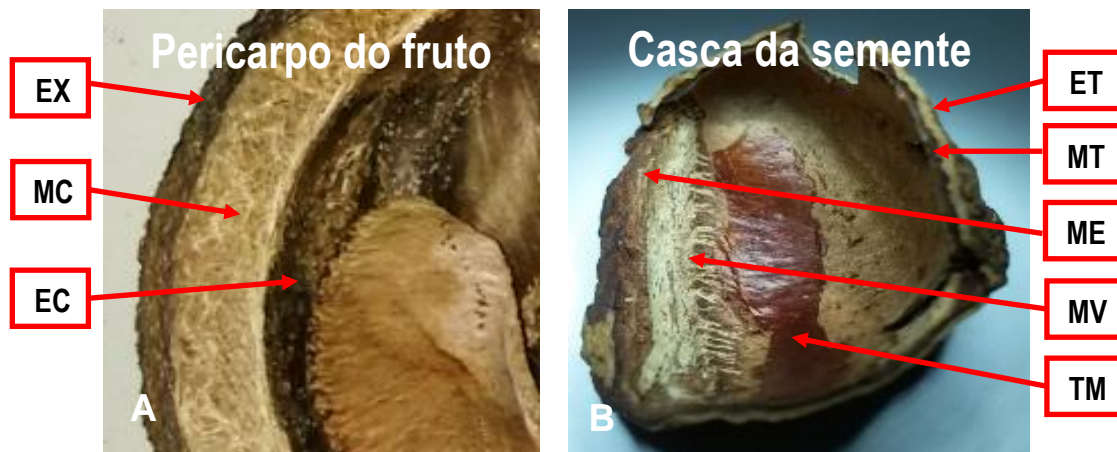


Figura 3.4 Camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente da CDB. A) Pericarpo do fruto contendo as camadas exocarpo (EX), mesocarpo (MC) e endocarpo (EC). B) Casca da semente contendo as camadas exotesta (ET), mesotesta taninosa (MT), mesotesta estrutural (ME), mesotesta vascular (MV) e tégmen (TM). Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].

Materiais compósitos são definidos como sólidos constituídos por pelo menos duas fases diferentes, onde se inclui primeiramente um material contínuo, denominado matriz; e outro material particulado, fibroso ou laminado, denominado de carga, disperso na matriz[10-13]. Biocompósitos são uma classe de compósitos que necessariamente alguma das fases tem origem biológica[14-18] e biocompósitos poliméricos lignocelulósicos são aqueles cuja matriz é constituída de um polímero e a carga é necessariamente formada por lignina e celulose, as principais substâncias das plantas e que formam as cargas lignocelulósicas[17-22].

O uso de cargas lignocelulósicas em biocompósitos poliméricos é proeminente por diversos fatores como natureza renovável das cargas, ótima relação peso/propriedades e ótimo custo/benefício. Além disso, o desenvolvimento deste segmento pode gerar novas fontes de renda em regiões menos desenvolvidas[23].

O aproveitamento dos resíduos do processo de extração das amêndoas da CDB constitui uma oportunidade para acrescentar valor ao uso do solo da Floresta Amazônica e também pode constituir uma nova fonte de geração de renda para as famílias que vivem desta atividade. Para isso, o desenvolvimento de biocompósitos poliméricos utilizando estes resíduos passa a ser uma alternativa interessante.

O polipropileno (PP) é um polímero de fácil processamento, baixo custo e que apresenta um bom equilíbrio de propriedades. É um polímero termoplástico semicristalino, pertencente à família das poliolefinas, que é sintetizado a partir da polimerização do propileno, um hidrocarboneto insaturado, de fórmula  $C_3H_6$ , produzido principalmente através do craqueamento do petróleo[24] e também da gaseificação da biomassa[25]. Durante a síntese, pode ser copolimerizado com etileno, outro hidrocarboneto insaturado, de fórmula  $C_2H_4$ , formando o PP copolimerizado com etileno, cuja configuração em blocos, forma um material denominado borracha de etileno propileno (EPM). A adição de pequenas porções de EPM dispersas em uma matriz de polipropileno homopolímero (PPh) forma o que se denomina comercialmente de polipropileno copolímero (PPc) heterofásico de PPh e EPM. Este material tem maior resistência ao impacto que seu contratipo PPh devido à presença EPM, que atua aumentando a energia necessária à ruptura do material devido à esta fase, dispersa na matriz, se encontrar no estado borrachoso[26].

Em geral, o PP apresenta resultados de comportamento mecânico mediano em relação a outros polímeros, porém, é comum ter estas propriedades melhoradas com a adição de reforços, como as cargas lignocelulósicas, por exemplo, o que o permite muitas vezes concorrer em aplicações de plásticos de engenharia, de maior custo[12, 13, 17, 27].

Biocompósitos poliméricos com cargas lignocelulósicas de matriz de PP constituem um amplo campo de estudo, com diversos trabalhos e produtos desenvolvidos[18, 19, 21-23]. Um resultado bastante comum do uso de cargas lignocelulósicas em matrizes poliméricas de PP é o aumento de algumas propriedades mecânicas como módulo elástico em detrimento da capacidade de absorção de impacto[18-22]. Deste modo, é esperado que a utilização de PPc

como matriz polimérica em biocompósitos poliméricos com cargas lignocelulósicas, possa aumentar a capacidade de absorção de impacto, principalmente em baixas temperaturas, porém, mantendo-se, ou pouco alterando, as propriedades mecânicas já esperadas quando usadas matrizes de PPh.

Neste contexto, o presente trabalho objetivou a caracterização dos materiais lignocelulósicos da CDB, o desenvolvimento de um método de beneficiamento dos resíduos do processo de extração das amêndoas da CDB para serem utilizados como cargas em biocompósitos poliméricos e, por fim, o desenvolvimento e a caracterização de biocompósitos utilizando estes materiais com matrizes de PPh e PPc.

Desta forma, com a caracterização detalhada dos resíduos do processo de extração das amêndoas da CDB, e com o desenvolvimento de biocompósitos de PP que incorporem este material, contribui-se respectivamente, de forma indireta e direta, para redução do desmatamento da Floresta Amazônica. Além disso, este trabalho torna possível, através do reaproveitamento destes resíduos como cargas, uma nova fonte de renda para as famílias que dependem do extrativismo da mata na região.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*)

#### 2.1.1 A árvore da castanha do Brasil (CDB)

A árvore da castanha do Brasil (CDB), de nome científico *Bertholletia excelsa* Humb. & Bonpl., pertence à família *Lecythydaceae*. É uma planta com grande valor ecológico, social, econômico e alimentar na região amazônica, de onde é nativa. Seu nome mais utilizado internacionalmente é castanha do Brasil (Brazil Nut), porém é regionalmente conhecida como castanha da Amazônia ou castanha do Pará, embora possua inúmeras outras denominações específicas como Yuvia, Tocariá e Tucá, por exemplo[28-34]. Possui folhas verdes escuro, flores brancas e caule desprovido de galhos até sua copa. Seu porte chega a alcançar 60 metros de altura, com diâmetro do tronco de 100 a 180 cm[28, 35-37]. A Figura 3.5 mostra alguns exemplares de árvores da castanha do Brasil.



Figura 3.5 Árvores da castanha do Brasil (CDB). Fotografado por Mais Castanhas[38] e pelo autor[8].

As árvores da CDB vegetam principalmente em florestas de terra firme e clima quente e úmido, com precipitação entre 1500 a 2800 mm/ano[28, 39], na Bolívia, Colômbia, Guianas, Peru, Venezuela e no Brasil, incluindo principalmente os estados do Acre, Amazonas, Maranhão, Pará, Rondônia, e

norte dos estados de Goiás e Mato Grosso[40]. A Figura 3.6 mostra a ocorrência da espécie.



Figura 3.6 Ocorrência da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*)[41]

Formam aglomerados em torno de vinte indivíduos por hectare, onde cada árvore produz cerca de 250 frutos por ano, podendo chegar a mais de 2000 em árvores com mais duzentos anos[42]. É considerada produtiva a partir dos três anos de idade se enxertadas, e dos oito anos se nativas[43]. A Figura 3.7 mostra uma árvore da CDB e seus frutos na sua copa.



Figura 3.7 Fruto da árvore da CDB na copa[44].

As árvores da CDB são classificadas como angiospermas, ou seja, são plantas cujas sementes são protegidas por um fruto, o qual basicamente tem sua estrutura dividida em duas partes: as sementes, que contém toda a estrutura de suporte à vida do embrião (parte que gera uma nova planta), e o pericarpo, que geralmente envolve e protege as sementes[45-47].

O fruto da árvore da CDB é classificado com um pixídio lenhoso, ou seja, um fruto seco e deiscente (abre-se quando maduro), de composição lenhosa, imperfeito (não libera espontaneamente as sementes), de formato esferoide oblato (globular) e com diâmetro em torno de 11 cm. Seu pericarpo, chamado popularmente de ouriço, é seco, lenhoso, de cor castanha, e bastante duro e rígido. Seu peso pode chegar a 1 kg e medir até 18 cm. Em seu interior se encontram entre 12 e 25 sementes mais ou menos triangulares, transversalmente rugosas, estritamente comprimidas, de tegumento (casca da semente) rígido, seco e lenhoso, e com endosperma (amêndoa) branco-amarelada, oleosa, comestível, com sabor agradável e nutritiva. O fruto madura em cerca de quinze meses, quando cai de uma altura de até 50 metros[40, 48-54] . A Figura 3.8 mostra o fruto, as sementes e as amêndoas, que basicamente são as sementes sem as cascas.



Figura 3.8 Frutos, sementes e amêndoas da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*). A) Fruto inteiro (Ouriço). B) Sementes inteiras, com casca. C) Amêndoas, que são as sementes sem as cascas. Fotografado pelo autor[8].

### 2.1.2 Colheita e produção

A safra da castanha do Brasil (CDB) ocorre entre os meses de dezembro e março, quando os frutos maduros caem da copa das árvores, sendo colhidos no chão. Os extrativistas durante esta época adentram à mata para alcançar os castanhais, que são aglomerados de árvores frutíferas, na maior parte das vezes localizados dentro das reservas. Na mata, em localizações estratégicas, é montado um acampamento para colheita. Em seguida, os extrativistas localizam os castanhais próximos e realizam a limpeza ao redor das árvores para dar início

a coleta. A Figura 3.9 mostra um acampamento e extrativistas fazendo a limpeza em um castanhal próximo.



Figura 3.9 Acampamento extrativista e limpeza em um castanhal[55].

Em seguida, os frutos são colhidos e empilhados em um único local, onde são cortados para retirada das sementes, que são transportadas em cestas até um acampamento de coleta, geralmente próximos a um rio ou estrada, onde as sementes são lavadas, secas e ensacadas para serem transportadas. Durante a colheita, a fim de que novas árvores nasçam, parte das sementes é dissipada nas proximidades dos castanhais. A Figura 3.10 mostra os frutos sendo empilhados e cortados para a retirada das sementes.



Figura 3.10 Frutos da CDB sendo empilhados e cortados para a retirada das sementes nos castanhais na mata[56, 57].

Nos locais de coleta, as sementes são ensacadas e seguem, geralmente por barcos, até os centros de beneficiamento. Esta atividade de colheita não degrada a mata visto que o impacto é mínimo e as árvores não são derrubadas. Além disso, a visita aos castanhais para a colheita torna possível a fiscalização das reservas pelos extrativistas, os quais podem alertar autoridades sobre

possíveis atividades ilegais. A Figura 3.11 mostra as sementes ensacadas e sendo transportadas por barcos até os centros de beneficiamento.



Figura 3.11 Sacas com sementes da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) e transporte fluvial das sementes ensacadas[38].

Parte das sementes é vendida inteira, com as cascas, porém, grande parte é beneficiada. No beneficiamento as sementes limpas são submetidas a um processo de autoclavagem. Este processo consiste em um choque térmico para desprendimento das cascas das amêndoas, facilitando sua posterior retirada[28]. Em seguida, as sementes são secas em tambores rotativos ou ao sol, chegando a perder 25% da massa em umidade. A Figura 3.12 mostra as sementes no processo de autoclavagem e secagem.



Figura 3.12 Sementes da CDB no início do processo de beneficiamento. A) Autoclavagem[44]. B) Secagem ao sol[38]. C) Secagem em tambores de secagem rotativos[44].

Em uma etapa posterior, as cascas são retiradas das sementes e as amêndoas seguem para esteiras de seleção, onde são separadas de acordo com tamanho e integridade. Todo esse processo de beneficiamento varia em grau de industrialização, podendo ser rudimentar, com autoclavagem realizada em

panelas de pressão domésticas e quebra das cascas com facas e martelos, até industrializadas, com modernas linhas de produção, altamente automatizadas. A Figura 3.13 mostra estas etapas do processo de beneficiamento.



Figura 3.13 Processo de beneficiamento da CDB nas etapas de quebra das cascas e seleção. A) Quebra manual das sementes[44]. B) Processo industrializado com quebradora automática[38]. C) Esteira de seleção manual das amêndoas[44].

Por fim, as amêndoas são secas por doze horas, para cumprir exigências sanitárias, e embaladas para venda. Ao final do processo sobram, em grande quantidade e como resíduos do processo, as cascas das sementes (CS), nos centros de beneficiamento, e os pericarpos dos frutos, no interior das matas. A Figura 3.14 mostra as amêndoas e os resíduos resultantes de todo o processo.



Figura 3.14 Etapa final do processo de beneficiamento com as amêndoas e os resíduos. A) Sementes beneficiadas embaladas a vácuo[38]. B) Resíduos de CS acumulados em centro de beneficiamento[38]. C) Pericarpos dos frutos cortados[38].

### 2.1.3 Aspectos econômico-sociais.

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU) para a Agricultura e a Alimentação (FAO), baseado em dados coletados referentes a 2014, os dois principais produtores mundiais da CDB são a Bolívia e o Brasil [58]. Apesar de ser nativa da região amazônica a CDB foi plantada com sucesso na África. A Figura 3.15 mostra o percentual de cada país na produção total.

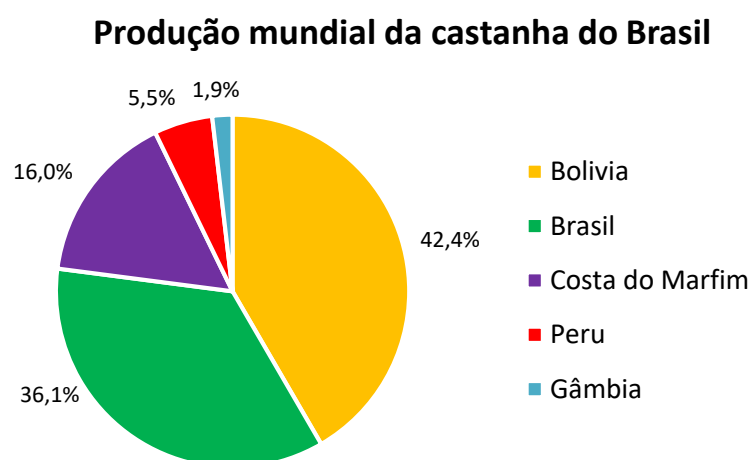


Figura 3.15 Percentagem da produção mundial da CDB por país. Elaborado pelo autor[9] com base em dados da ONU[58].

A produção mundial em 2014 foi de 106,1 mil toneladas de sementes (amêndoas com casca)[58]. Este valor vem aumentando gradativamente, tendo a produção quase dobrado nos últimos vinte anos. Apesar da maior parte de toda a produção mundial estar concentrada em países da América do Sul, países produtores da África vêm ganhando espaço. A Tabela 3.1 mostra o histórico de produção de sementes inteiras da CDB por país de 1961 até 2014.

Tabela 3.1 Valores da produção da CDB em milhares de toneladas de 1961 a 2014. Elaborado pelo autor com base em dados da ONU[58].

Ano	Bolívia	Brasil	C.Marfim	Peru	Total	Ano	Bolívia	Brasil	C.Marfim	Peru	Total	Ano	Bolívia	Brasil	C.Marfim	Peru	Gâmbia	Total
1961	2,8	51,7	3,0	1,8	59,3	1979	8,7	43,2	3,0	1,2	56,1	1997	23,0	22,8	5,2	1,5	-	52,5
1962	3,1	45,4	3,0	1,8	53,4	1980	9,4	40,5	3,0	1,1	53,9	1998	15,4	23,1	5,7	2,2	-	46,4
1963	4,3	40,4	3,0	1,2	48,9	1981	10,4	36,7	3,0	1,3	51,4	1999	30,0	26,9	7,0	4,9	-	68,7
1964	5,0	44,2	3,0	1,8	54,0	1982	11,0	36,8	3,0	1,5	52,3	2000	36,0	33,4	6,5	4,0	-	79,9
1965	6,0	40,8	3,0	1,7	51,5	1983	13,0	50,9	3,0	1,5	68,4	2001	38,0	28,5	7,6	4,0	-	78,0
1966	6,0	55,5	3,0	1,6	66,1	1984	11,5	40,7	3,0	1,7	56,9	2002	36,6	27,4	8,3	4,0	-	76,2
1967	7,0	34,2	3,0	1,4	45,6	1985	12,0	45,0	5,0	1,4	63,5	2003	38,5	28,0	6,6	4,8	-	77,9
1968	7,0	51,0	3,0	1,3	62,3	1986	21,4	36,1	5,0	1,4	63,9	2004	40,0	28,5	7,6	4,5	-	80,6
1969	6,2	40,0	3,0	1,4	50,6	1987	17,8	36,2	5,0	1,5	60,5	2005	43,3	30,0	8,5	6,8	-	88,6
1970	8,5	104,5	3,0	1,7	117,7	1988	16,1	29,4	5,0	1,6	52,1	2006	41,0	28,8	9,3	6,0	-	85,1
1971	10,5	67,0	3,0	1,6	82,1	1989	17,5	25,7	5,0	1,6	49,7	2007	42,0	30,4	10,8	6,0	-	89,2
1972	11,4	70,0	3,0	1,2	85,6	1990	17,0	51,2	5,9	1,6	75,8	2008	42,6	30,8	11,9	6,1	-	91,4
1973	7,5	52,1	3,0	1,3	63,9	1991	18,0	35,8	5,6	1,6	61,0	2009	45,0	37,5	13,0	6,0	-	101,4
1974	10,7	35,8	3,0	1,4	50,8	1992	18,5	25,3	5,7	1,6	51,1	2010	45,0	40,4	13,9	5,8	-	105,1
1975	11,8	51,7	3,0	1,4	67,9	1993	17,5	26,5	5,2	1,6	50,8	2011	45,0	42,2	16,6	5,8	0,8	109,5
1976	14,8	61,0	3,0	1,3	80,1	1994	16,5	38,9	5,8	1,5	62,7	2012	45,0	38,8	17,0	5,6	0,8	106,4
1977	11,9	54,0	3,0	1,3	70,2	1995	15,4	40,2	7,1	1,7	64,4	2013	45,0	39,0	17,2	5,6	0,8	106,8
1978	11,4	40,4	3,0	1,2	56,0	1996	18,0	21,5	7,0	1,3	47,8	2014	45	38,3	17	5,8	2,0	106,1

A Figura 3.16 mostra a evolução da produção de sementes inteiras. Através deste gráfico é possível observar como a produção total vem aumentando desde 1998, como a Bolívia e o Peru aumentaram sua participação, e a África vem ganhando gradativamente espaço no mercado mundial.

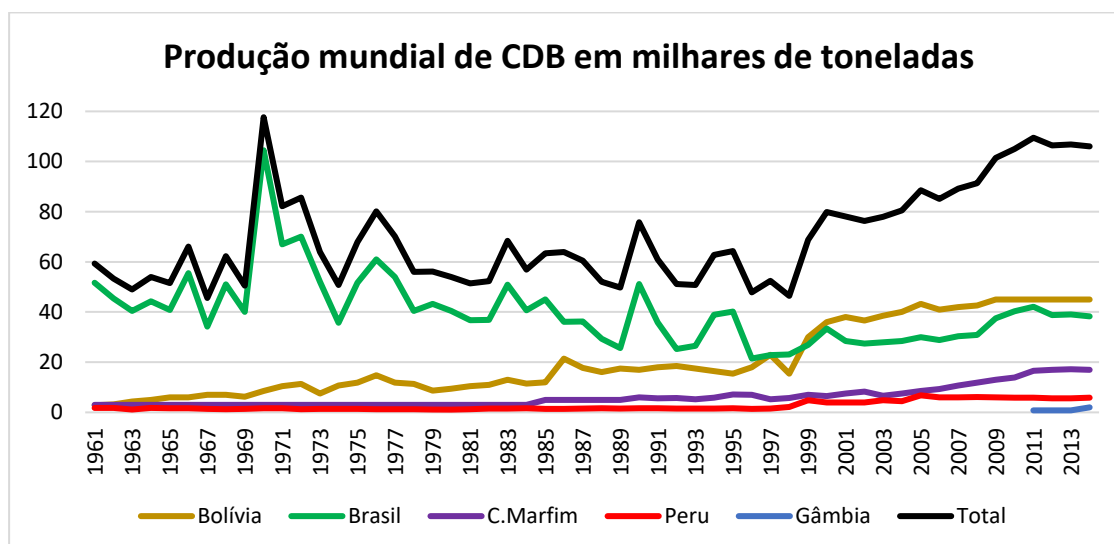


Figura 3.16 Produção mundial de CDB em milhares de toneladas de 1961 a 2014. Elaborado pelo autor[9] com base em dados da ONU[58].

A CDB, por ser um produto exótico e com diversas qualidades nutricionais, é exportada para diversos países. De acordo com uma pesquisa

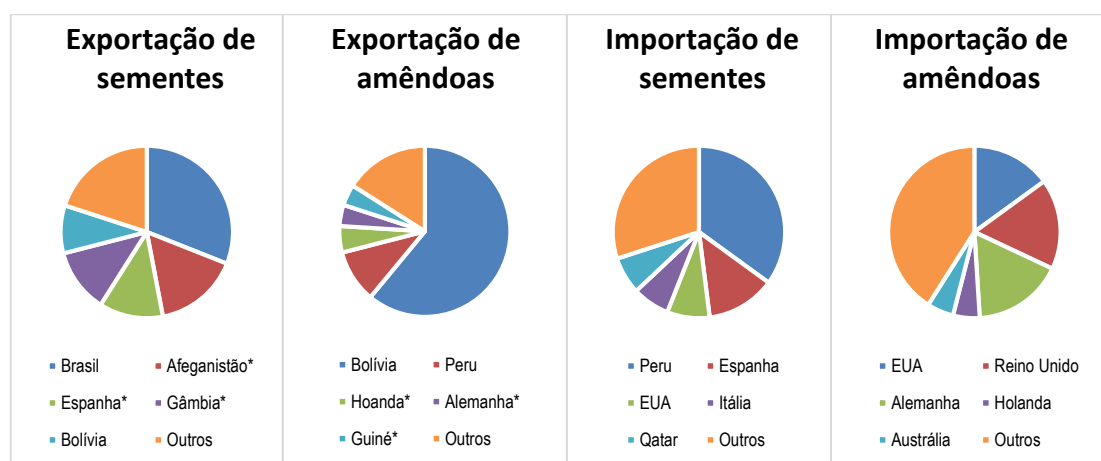


realizada pela IndexBox consultoria de mercado (Reino Unido), em 2014, 22,7 mil toneladas de sementes (amêndoas com casca) e 23,6 mil toneladas de amêndoas (sementes beneficiadas) foram exportadas[59, 60]. Considerando que o peso das sementes (com casca) é cerca do dobro do peso das amêndoas (sem casca), tem-se um total de 69,9 mil toneladas da produção mundial, cerca de 66%, exportadas. A soma desses valores é de 93,5 mil toneladas, representando 88% da produção mundial. Os principais países exportadores e importadores da CDB, com maior atuação no mercado mundial, são mostrados na Tabela 3.2 e na Figura 3.17.

Tabela 3.2 Principais países exportadores e importadores da CDB. Elaborado pelo autor[9] com base de dados da EMPRAPA[61] e IndexBox Marketing & Consulting[59]

Exportadores				Importadores			
Sementes	%	Amêndoas	%	Sementes	%	Amêndoas	%
Brasil	31%	Bolívia	61%	Peru	35%	EUA	15%
Afganistão*	16%	Peru	10%	Espanha	13%	Reino Unido	17%
Espanha*	12%	Holanda*	5%	EUA	8%	Alemanha*	17%
Gâmbia	12%	Alemanha*	4%	Itália	7%	Holanda*	5%
Bolívia	9%	Guiné*	4%	Qatar	7%	Austrália	5%
Outros	20%	Outros	16%	Outros	30%	Outros	41%

\* Países de trânsito.



\*países de trânsito

Figura 3.17 Principais países exportadores e importadores da CDB. Elaborado pelo autor[9] com base nos dados de IndexBox Marketing & Consulting[59]

É importante notar no gráfico a presença de países de trânsito, que apenas negociam a CDB, não sendo necessariamente responsáveis pela produção, beneficiamento e/ou consumo[62].

A produção brasileira da CDB tem variado na proporção de 35% para a exportação e 65% para o consumo interno. A exportação é maior de sementes inteiras e uma parte significativa da produção é exportada para Bolívia, onde indústrias de beneficiamento, muitas com financiamento internacional, se instalaram devido à menores exigências tributárias e trabalhistas[63]. Estas indústrias beneficiam e exportam uma considerável parte da produção brasileira. Esse fluxo ocorre de maneira pouco controlada em relação a tributos e condições fitossanitárias e envolve quantidades de mais de 10.000 toneladas, principalmente no estado do Acre[64, 65]. Devido à isso, as indústrias de beneficiamento bolivianas controlam 71% do mercado de exportação e se destacam não só em quantidade exportada, mas também em tecnologia, níveis sanitários e, principalmente, valor agregado.

O valor FOB (Free on Board) pago internacionalmente no Reino Unido em 2014 foi em média US\$1,57/kg[66] para sementes e US\$ 8,89/kg[65] para amêndoas. Tendo em vista que diversos produtos derivados com valor agregado muito maior (cosméticos, medicamentos, óleo, etc.) contemplam a cadeia, isso significa que a CDB movimentou no Brasil valores em 2014 bem maiores que US\$ 60 milhões.

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), baseado em dados consolidados até 2014, os principais produtores nacionais foram os estados do Acre, com 13,7 mil toneladas; Amazonas, com 12,9 mil toneladas; Pará, com 6,9 mil toneladas; Rondônia, com 1,9 mil toneladas; Mato Grosso, com 1,5 mil toneladas; e demais estados, com 1,4 mil toneladas[67]. A Figura 3.18 mostra as proporções dos estados.

### Produção em mil. ton. da CDB por estado

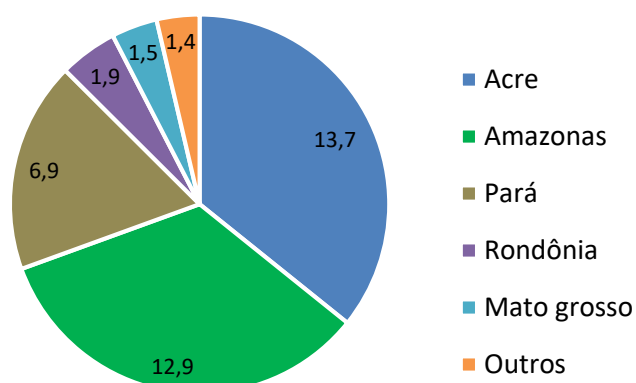


Figura 3.18 Produção em milhares de toneladas de CDB por estado Elaborado pelo autor[9] com base de dados do IBGE[67]

Atualmente, mais de 55 mil pessoas têm seu sustento baseado no extrativismo da CDB[61]. Apenas 20 municípios foram responsáveis por 67,1% da produção nacional, sendo que o maior produtor foi o município de Brasiléia, no Acre, que produziu 3.492 toneladas[64]. A Figura 3.19 apresenta os municípios produtores.

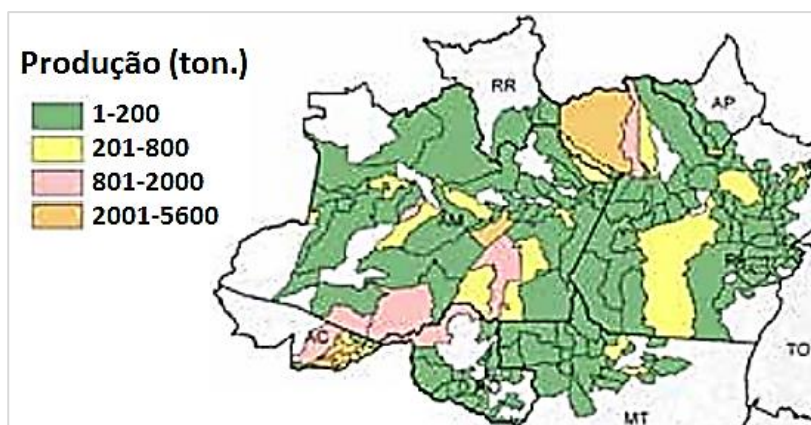


Figura 3.19 Municípios produtores de CDB. Adaptado pelo autor, de relatório elaborado pela CONAB[64].

Segundo o Atlas de Desenvolvimento Humano no Brasil, de 2013, a renda per capita/mês no ano de 2010 em Brasiléia-AC foi de R\$ 376,07 e a proporção de pessoas pobres, ou seja, com renda domiciliar per capita inferior a R\$ 140,00 (valores de 2010), passou de 63,85%, em 1991, para 48,49%, em

2000, e para 35,22%, em 2010, alcançando um Índice de Desenvolvimento Humano (IDHM) de 0,614, um valor considerado médio (IDHM entre 0,600 e 0,699). Esses valores são consideravelmente maiores que o de outros municípios de mesmo porte na floresta amazônica, que apresentam renda per capita/mês média em torno de R\$ 200 e IDHM menores que 0,550 (entre baixo e muito baixo)[68].

## 2.2 Materiais naturais vegetais lignocelulósicos

### 2.2.1 Estrutura dos frutos e sementes

Vegetais superiores são plantas que apresentam em sua estrutura básica raiz, caule, folhas, flores e sementes. Além disso, os vegetais superiores são vasculares e transportam água e seiva através de vasos (xilema e floema). Eles são representados por dois grandes grupos, que são as gimnospermas (*Gymnospermae*), que produzem sementes, mas sem frutos, e as angiospermas (*Magnoliophyta*, ou *Angiospermae*) que produzem sementes com fruto[45-47], conforme mostrado na Figura 3.30.



Figura 3.20 Sementes sem fruto das gimnospermas e com fruto das angiospermas. A) Gimnospermas: Ex. Araucária (*Araucaria angustifolia*), que produz sementes sem frutos (pinhão). B) Angiospermas: Ex. Melão (*Cucumis melo* cv.) produz frutos contendo as sementes. Fotografado pelo autor[8].

Basicamente o fruto é constituído por duas partes: o pericarpo, que se desenvolve a partir das paredes do ovário após a polinização das flores, e as

sementes, que resultam dos óvulos fecundados. O pericarpo pode ser subdividido em três partes: o exocarpo, que é a parte mais externa; o mesocarpo, que é a parte intermediária; e o endocarpo, que é a parte mais interna e envolve as sementes. Cada uma destas partes pode ser úmida e succulenta ou seca e rígida, como é o caso da CDB. As sementes contêm basicamente duas partes, as cascas ou tegumentos, e as amêndoas ou endospermas. As cascas da semente (CS) são geralmente rígidas e protegem as amêndoas, que envolvem e nutrem o embrião, que irá gerar uma nova planta[46, 47]. A Figura 3.21 mostra as partes de um fruto típico e as partes das sementes identificadas para a CDB.

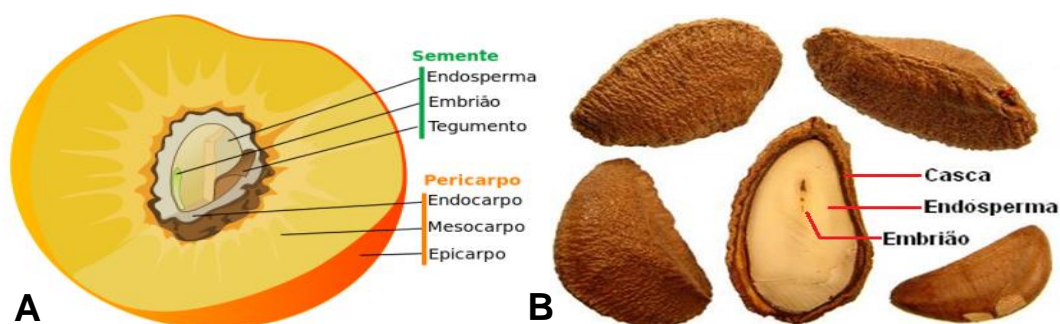


Figura 3.21 A) Estrutura dos frutos e sementes. A) Partes do pericarpo e das sementes do fruto. Adaptado de Freeclipartnow[69]. B) Semente da CDB mostrando a casca, o endosperma e o embrião em uma semente cortada longitudinalmente. Adaptado de Wanes World[65].

### 2.2.2 Estrutura celular vegetal

Todo vegetal é constituído por células, e a estrutura dos vegetais está diretamente ligada à forma como estas células são formadas. Uma característica importante das células vegetais é a presença da parede celular, um envoltório relativamente espesso que existe nas bordas das células. Sua presença, acima de todas as outras características, distingue as células vegetais das animais [46, 47]. A Figura 3.22 ilustra as células vegetais e a parede celular em plantas[70].

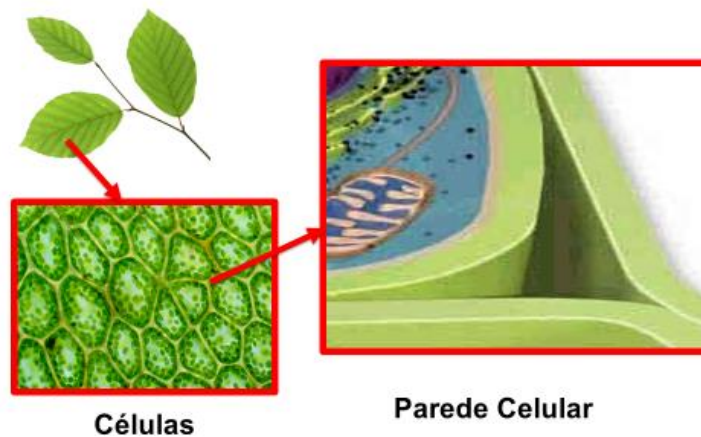


Figura 3.22 Células vegetais e a parede celular em plantas. Elaborado pelo autor[70].

A principal substância que compõe a estrutura da parede celular é a celulose, um polímero natural capaz de se ordenar em estruturas fibrilares, que são a base da sustentação mecânica das plantas. Outras duas substâncias que fazem parte da estruturação são as hemiceluloses e ligninas, as quais atuam envolvendo a celulose em uma espécie de matriz, enrijecendo toda a estrutura. As ligninas ainda possuem um caráter fenólico, permitindo que atuem como fungicida, protegendo as celuloses e as hemiceluloses[46, 71]. A Figura 3.23 ilustra uma forma como estão arranjados espacialmente estes três componentes estruturais.

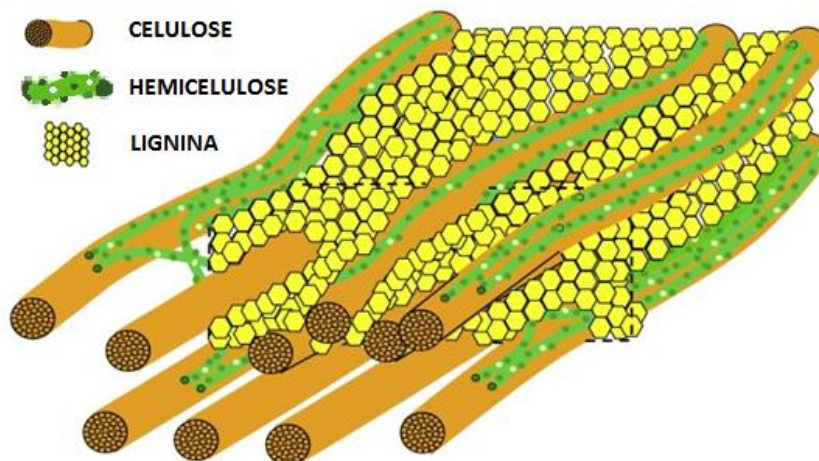


Figura 3.23 Arranjo espacial dos componentes estruturais nas células com paredes secundárias. Adaptado pelo autor, de Dominique, L. e colaboradores[72].

Outras duas substâncias importantes são as pectinas e as glicoproteínas. As pectinas desempenham, dentre outras funções, a de cimentação intercelular[73] e as glicoproteínas atuam principalmente nos mecanismos de transporte de substâncias nas células[46].

As paredes celulares nas células vegetais podem ser divididas em camadas, as quais são denominadas parede primária, lamela média e parede secundária. Esta última ainda é subdividida nas subcamadas S1, S2 e S3. As espessuras, a composição química, as ordenações das estruturas fibrilares da celulose e as propriedades das camadas variam dependendo da função e da idade da célula. Entre as paredes celulares é encontrado um espaço denominado lúmen o qual, nas células vivas, contém um conjunto de estruturas (membrana plasmática, citoplasma, núcleo, etc.) denominadas protoplasto. Entre as células e através das paredes celulares ainda são encontrados dutos para transporte de água e nutrientes, chamados de canais pontoações [46, 47]. A estrutura das células vegetais e da parede celular é representada na Figura 3.24.

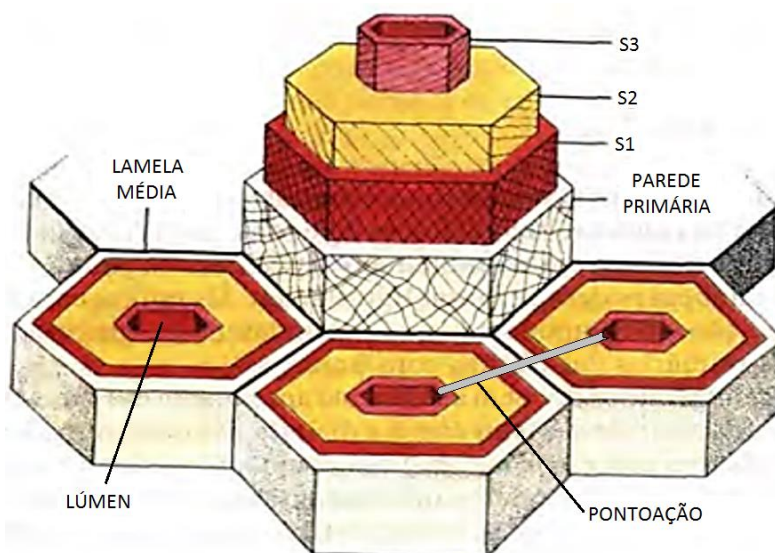


Figura 3.24 Camadas das células vegetais mostrando o lúmen celular, um canal de pontoação, a lamela média, a parede primária e as subcamadas S1, S2 e S3 da parede secundária. Adaptado pelo autor, de Raven P. H. e colaboradores[46].

A parede primária é formada antes e durante o crescimento da célula. A região que une as paredes primárias com as células adjacentes é denominada lamela média ou substância intercelular. A parede secundária pode se formar em algumas células quando material adicional é depositado internamente. São particularmente importantes em células especializadas com função de sustentação ou de transporte de água. Esta camada surge, na maioria das vezes, após parada do crescimento celular, quando a parede primária não pode mais aumentar sua área superficial. Pode ainda apresentar as subcamadas S1, S2 e S3, cada uma com uma espessura e orientação das fibras de celulose[71, 74]. As composições e espessuras de cada camada são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Espessura e orientação das microfibrilas de celulose, em relação ao eixo central, e composição química da lamela média (LM) e das paredes primária (P) e secundária (S1, S2 e S3)[71, 74].

Camada	Espessura (µm)	Orientação microfibrilas	Composição química
LM	0,2 a 1,0	-	Lignina, Pectinas
P	0,1 a 0,2	Irregular	Celulose, hemiceluloses, Pectinas, Glicoproteínas
S1	0,2 a 0,3	50° a 70°	Celulose, hemiceluloses, Lignina
S2	1,0 a 5,0	10 e 30°	Celulose, hemiceluloses, Lignina
S3	0,1	Reticulada	Celulose, hemiceluloses, Lignina

### 2.2.3 Materiais da estrutura vegetal

As plantas são compostas por diversas substâncias, que podem ser divididas em substâncias estruturais, que dão sustentação mecânica, e substâncias acidentais, que, apesar de pouco influenciarem no comportamento mecânico, são responsáveis por diversas outras propriedades como odor, sabor e cor. As substâncias estruturais são polímeros de alta massa molar e são constituídas basicamente pelos polissacarídeos celulose e hemiceluloses e os fenilpropanóides ligninas. As substâncias acidentais são as inorgânicas minerais (ou cinzas) e água, e as orgânicas de baixa massa molar, denominadas extraíveis, que são constituídos principalmente de amidos e substâncias pécticas, dentre outras. A proporção com que esses componentes aparecem nas paredes celulares depende de diversos fatores como espécie, tipo de tecido,



idade da planta, condições de crescimento (luz solar, clima, etc.) e, até mesmo, há diferenças entre as camadas da parede de uma mesma célula[46]. A Figura 3.25 apresenta esquematicamente a composição química das plantas.

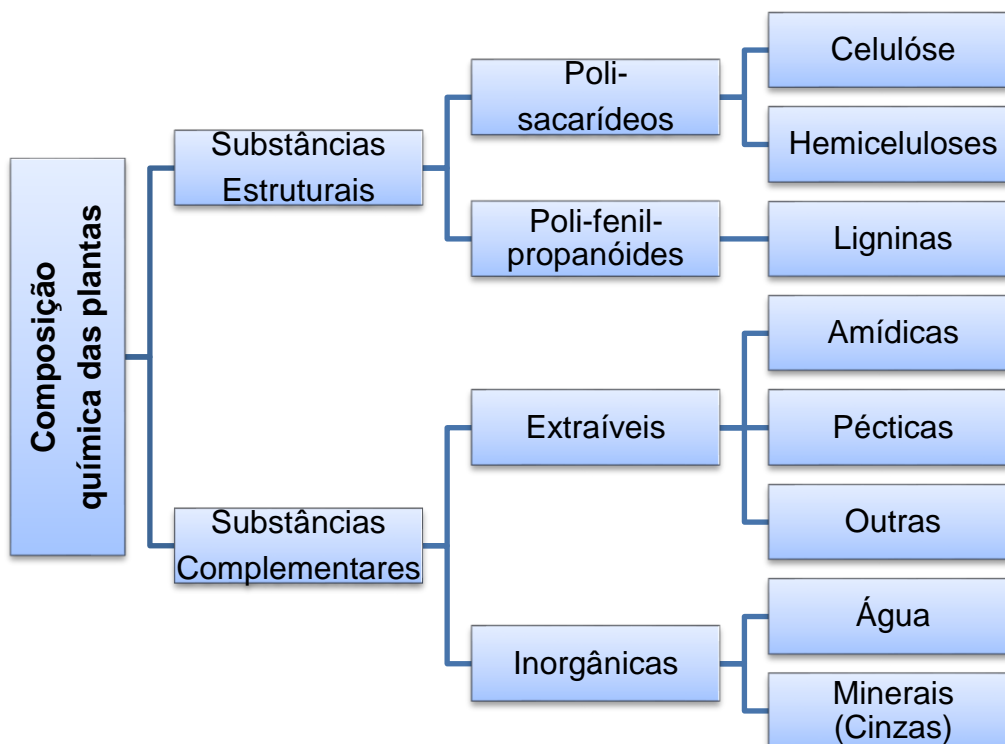


Figura 3.25 Esquema da composição química das plantas. Elaborado pelo autor[9].

### 2.2.3.1 Celulose

A celulose é o principal componente estrutural das plantas e é o polímero natural mais abundante na crosta terrestre[75]. Esta substância basicamente forma o esqueleto da parede celular e determina sua arquitetura. Sua fórmula empírica é  $(C_6H_{10}O_5)_n$  e pode ser classificada como sendo um homopolissacarídeo, ou seja, um polímero que contém exclusivamente um único tipo de sacarídeo, o  $\beta$ -D-glucose [46, 71, 76, 77], representado, com seus carbonos numerados, na Figura 3.26.

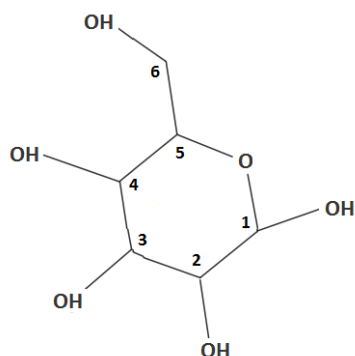


Figura 3.26 Molécula de  $\beta$ -D-glucose. Elaborado pelo autor[9].

A unidade de repetição do polímero de celulose é a celobiose, um dissacarídeo constituído de duas moléculas de  $\beta$ -D-glucose ligadas nos carbonos 1 e 4 por ligações glicosídicas (condensação entre um carboidrato e um álcool), que se formam com a perda de uma molécula de água. Devido à conformação  $\beta$  da molécula de glucose precursora (grupo hidroxila -OH no carbono 2 oposto ao grupo álcool -CH<sub>2</sub>OH do carbono 5), ocorre uma rotação de 180° entre as moléculas durante a ligação[71, 76, 77]. A Figura 3.27 ilustra as reações glicosídicas das  $\beta$ -D-glucose na polimerização da celulose.

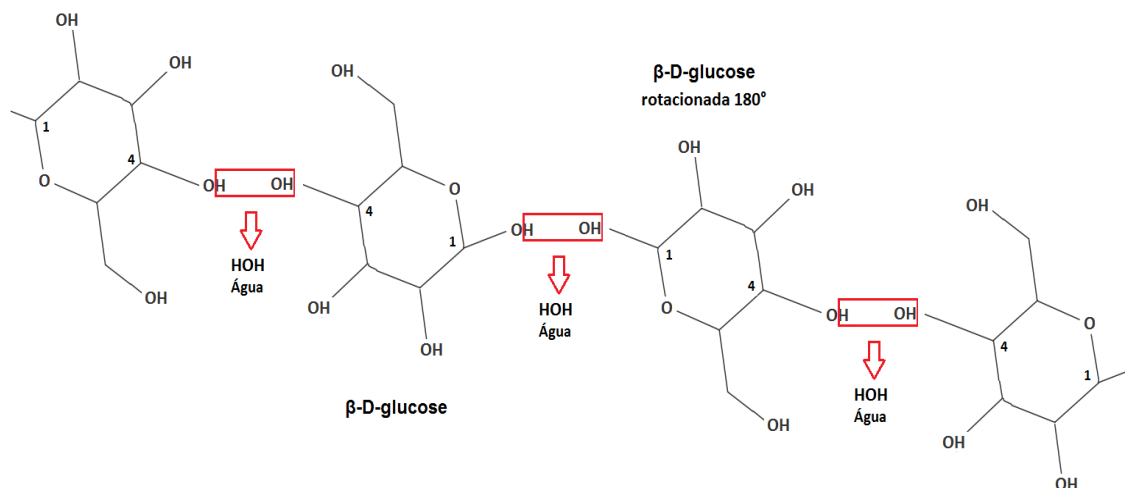


Figura 3.27 Reações glicosídicas das  $\beta$ -D-glucose na polimerização da celulose. Elaborado pelo autor[9].

Deste modo se formam e polimerizam as celobioses que, conforme já mencionado, são as unidades de repetição do polímero de celulose. Esta

unidade tem 10,38 Å de comprimento[78]. A Figura 3.28 mostra a celobiose numa cadeia polimérica de celulose.

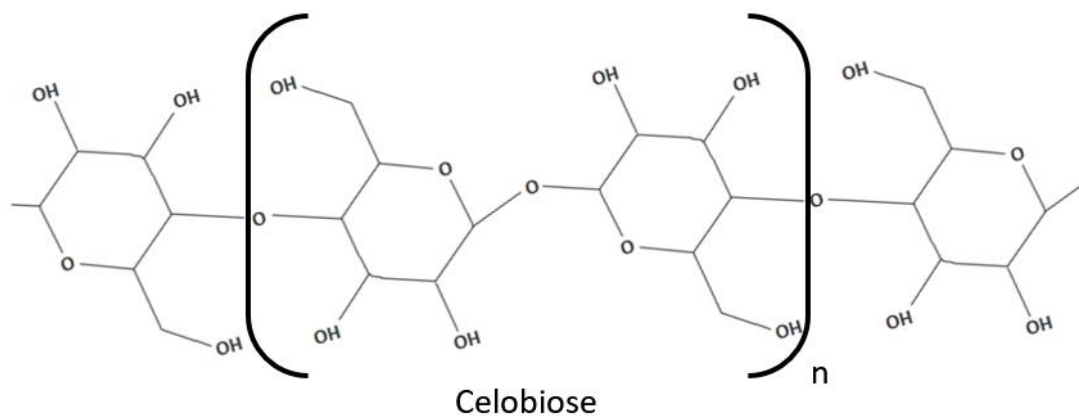


Figura 3.28 Representação de um polímero de celulose mostrando a celobiose, sua unidade de repetição. Elaborado pelo autor[9].

O grau de polimerização da celulose pode variar bastante dependendo da origem, do tratamento e do método de análise. Podem ser observados valores baixos, da ordem de uma centena, até valores tão altos quanto 14.000 em celulose nativa de plantas como algodão[79-82], por exemplo.

Nas moléculas de celulose, as hidroxilas ( $-OH$ ) livres, presentes no carbono 2, 3 e 6, formam pontes de hidrogênio tanto intermoleculares quanto intramoleculares. Considerando duas cadeias de celulose paralelas e nomeando como  $C(n)$  e  $O(n)$  os carbonos e oxigênios de uma unidade de glucose,  $C(n)'$  e  $O(n)'$  os carbonos e oxigênios numa unidade adjacente em uma mesma cadeia e  $C(n)''$  e  $O(n)''$  os carbonos e oxigênios de uma unidade de glucose de uma outra cadeia adjacente e paralela, com  $(n)$  variando numericamente conforme a ordem do carbono ou oxigênio na unidade de glucose, é possível expressar as principais ligações intramoleculares e intermoleculares[78]. A Figura 3.29 mostra as ligações glicosídicas em azul, entre  $C1'$ ,  $O1$  e  $C4$ ; as ligações intramoleculares, em vermelho, através das hidroxilas em  $O3$  e  $O5'$  e em  $O2'$  e  $O6$ ; e as ligações intermoleculares, em amarelo, que ocorrem nas hidroxilas entre  $O6'$  e  $O3''$ .

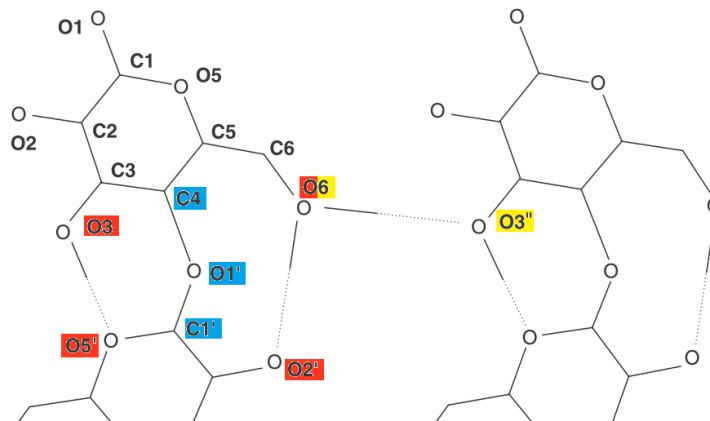


Figura 3.29 Representação esquemática das ligações nas cadeias de celulose. Em azul as ligações glicosídicas (C1', O1' e C4), em vermelho as ligações de hidrogênio intramoleculares (O3 e O5', O2' e O6) e em amarelo as ligações de hidrogênio intermoleculares (O6 e O3''). Adaptado pelo autor, de Barnett, J. e Jeronimidis, G.[77].

Além das ligações glicosídicas e das ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, ainda atuam na estrutura forças de Van der Walls, que ocorrem principalmente entre os planos das cadeias de celulose[77, 78]. Estas forças são representadas na Figura 3.30.

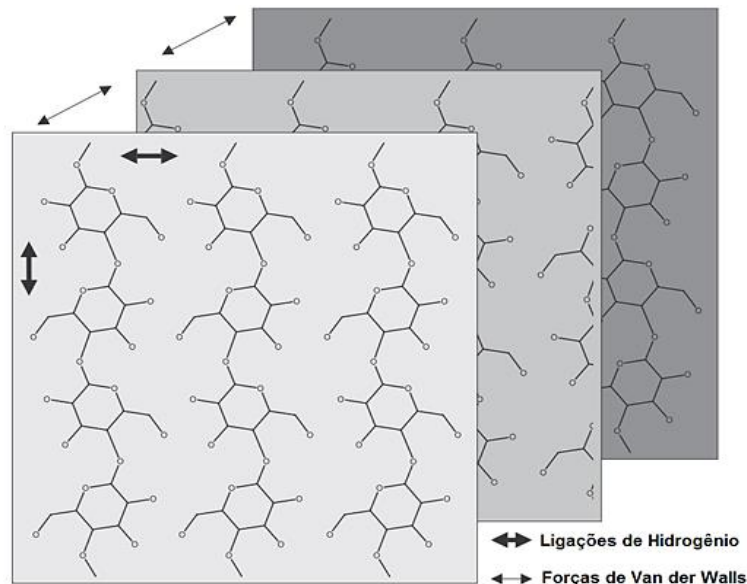


Figura 3.30 Organização esquemática de cadeias de celulose em planos paralelos mostrando as forças de ligação de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, agindo num mesmo plano, e forças de Van der Walls, agindo entre os planos[77].

Esta forte tendência à ordenação, combinados com processos enzimáticos e de biopolimerização, faz com que as cadeias de celulose formem regiões cristalinas e apresentem polimorfismo em sua estrutura. Os parâmetros das células unitárias e a ordenação das cadeias dependem da origem da celulose e do tratamento térmico e/ou químico recebido[77, 78].

Conforme visto na estrutura da celobiose mostrada na Figura 3.28, devido à rotação em 180° das duas moléculas de glucose constituintes, é possível ser atribuído ao polímero de celulose um sentido de orientação. As cadeias podem ser paralelas, quando a orientação das celobioses é a mesma em todas as cadeias, ou antiparalelas, quando há alternância de orientação. Esta característica varia entre os diferentes polimorfos da celulose[78, 83]. A Figura 3.31 mostra esta orientação.

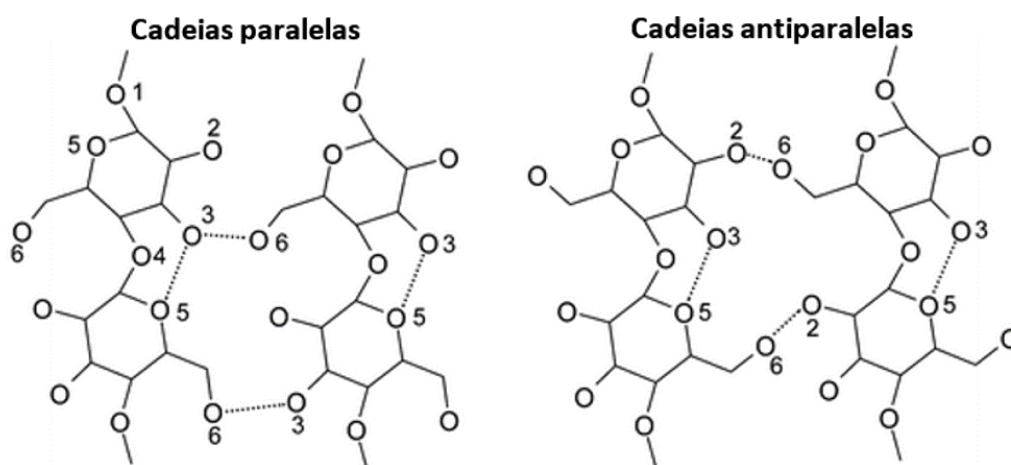


Figura 3.31 Orientação paralela e antiparalela das cadeias de celulose. Adaptado pelo autor, de Kontturi, E. e colaboradores[83].

A celulose nativa (sem tratamento) pode apresentar duas estruturas cristalinas diferentes: uma triclínica, com uma cadeia de celulose por célula unitária, denominada celulose I $\alpha$ ; e outra monoclínica, com duas cadeias de celulose por célula unitária, denominada celulose I $\beta$ . Para estes dois polimorfos a orientação das celobioses nas cadeias é paralela[78, 83-85]. A Figura 3.32 mostra as estruturas cristalinas das células unitárias da celulose.

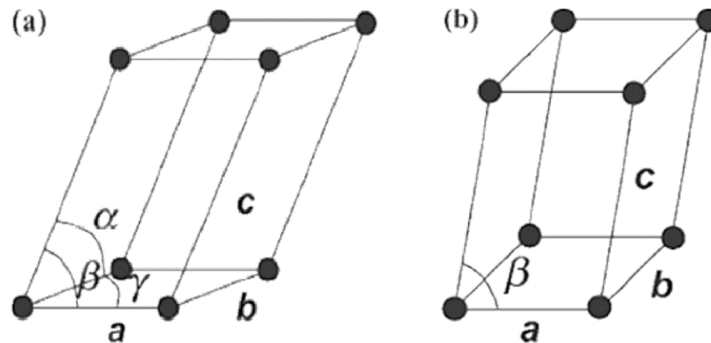


Figura 3.32 Estruturas cristalinas da celulose nativa: a) Celulose I $\alpha$ , triclínica (arestas  $a \neq b \neq c$  e ângulos  $\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$ ) b) Celulose I $\beta$ , monoclínica (arestas  $a \neq b \neq c$  e ângulos  $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ )[84]

Baseado nos ângulos e arestas mostrados na Figura 3.32, os parâmetros de rede das células unitárias de cada polimorfo da celulose cristalina nativa são mostrados na Tabela 3.4[78].

Tabela 3.4 Parâmetros de rede das células unitárias dos polimorfos da celulose nativa. Elaborado pelo autor a partir dos dados de Gardner, K.H. e Blackwell, J.[78].

Polimorfo	Estrutura	Ordenação	Nº de cadeias	Parâmetros de rede					
				a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ ,(°)	$\gamma$ ,(°)	$\beta$ ,(°)
I $\alpha$	Triclínica	Paralela	Uma	6,717	5,962	10,400	118,08	114,8	96,4
I $\beta$	Monoclínica	Paralela	Duas	7,784	8,201	10,38	90	90	96,5

A proporção em que as celulosas I $\alpha$  e I $\beta$  aparecem depende da origem do vegetal. Em bactérias e algas há predominância do tipo I $\alpha$ , triclínica, enquanto em vegetais superiores, há predominância é do tipo I $\beta$ , monoclínica[78, 84, 86, 87].

As regiões cristalinas da celulose estão ordenadas em feixes com cerca de quarenta moléculas. Estas regiões são denominadas micelas, ou fibras elementares. Cerca de dois terços da celulose são encontradas desta forma e

aproximadamente um terço na forma amorfa[46, 47]. As regiões cristalinas são o resultado de uma ação combinada da biopolimerização comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são o resultado da má formação da estrutura, devido à alteração no processo de cristalização[88].

As dimensões das micelas variam entre 20 a 300 nm de comprimento[89, 90] e 4 a 28 nm[91, 92] de largura, dependendo da espécie e principalmente do tecido[93]. As regiões cristalinas e amorfas, estão ilustradas na Figura 3.33.

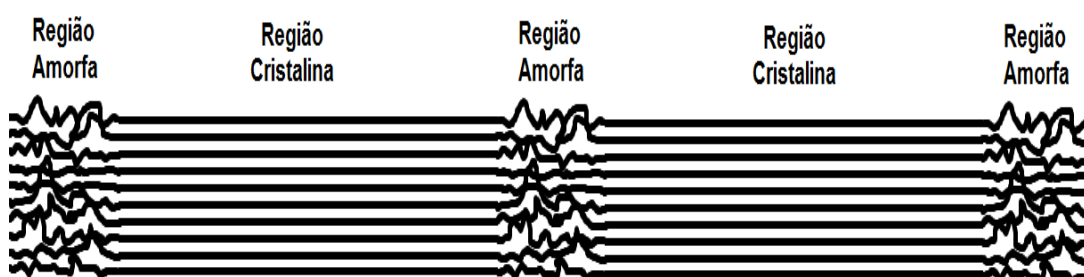


Figura 3.33 Representação de uma microfibrila com regiões cristalinas, altamente ordenadas, em meio a regiões amorfas. Elaborado pelo autor[9].

As sequências alternadas de regiões cristalinas e amorfas dos feixes formam estruturas fibrilares denominadas microfibrilas que, por sua vez, se ordenam em feixes de dez a vinte unidades para formar uma estrutura fibrilar maior, com dimensões em torno de 0,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro e até 4  $\mu\text{m}$  de comprimento, denominadas macrofibrilas[46, 47, 89]. Por entre as microfibrilas ocorrem moléculas interfibrilares de outras substâncias, principalmente as ligninas e as hemiceluloses. A Figura 3.34 mostra as regiões cristalinas ordenadas (micelas), as microfibrilas, as macrofibrilas e as moléculas interfibrilares.

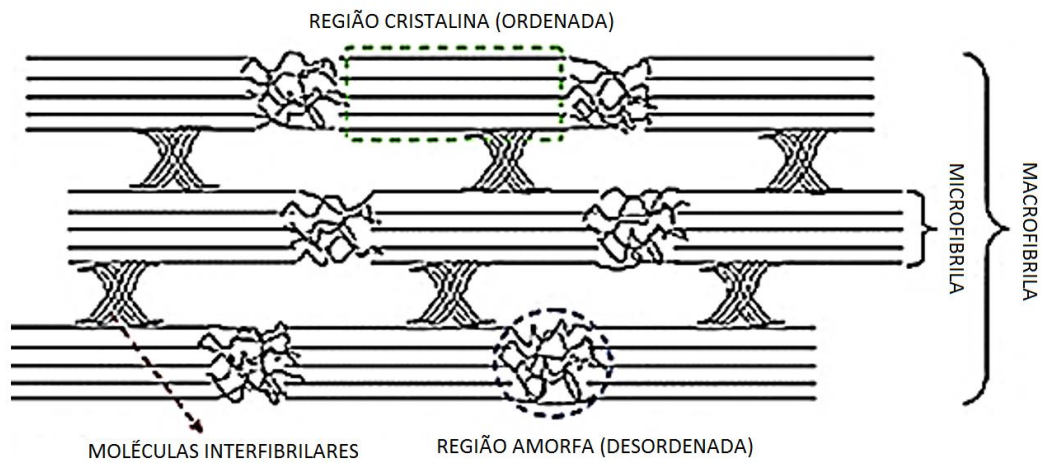


Figura 3.34 Regiões cristalinas ordenadas (Micelas), microfibrilas, macrofibrilas e as moléculas interfibrilares. Adaptado pelo autor, de Lin, N. e colaboradores[89].

Baseadas nestas estruturas, as paredes celulares são construídas a partir da celulose. A Figura 3.35 mostra, em escala decrescente, estas estruturas a partir de uma célula.

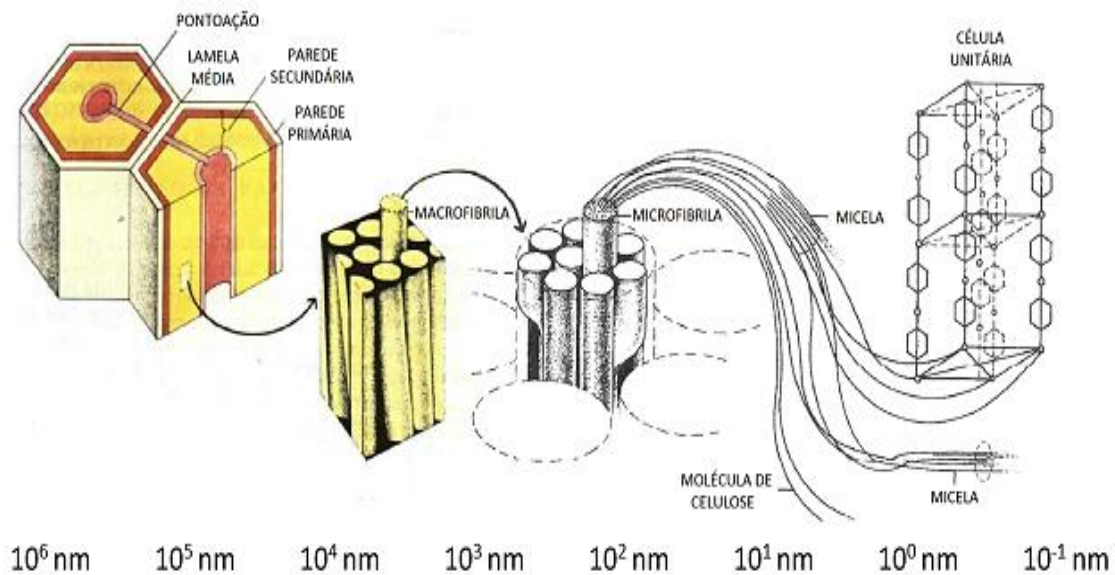


Figura 3.35 Representação das estruturas de celulose em escala decrescente a partir de uma célula. Adaptado pelo autor, de Raven, P. H. e colaboradores[46].



### 2.2.3.2 Hemiceluloses

Hemiceluloses são polímeros polissacarídeos complexos, com baixo grau de polimerização, constituídos por diferentes sacarídeos e ácidos. O termo hemiceluloses designa uma classe de vários polímeros presentes principalmente em vegetais fibrosos. Em geral são estruturas ramificadas e amorfas, que se encontram associadas à lignina e à celulose, agindo como função estrutural, formando uma matriz principalmente com as microfibrilas de celulose[71, 77, 94].

Enquanto a celulose é formada pela repetição de um único sacarídeo, a  $\beta$ -D-Glicose, nas hemiceluloses ocorrem várias unidades de sacarídeos diferentes[71, 77, 94]. A Figura 3.36 mostra diferentes sacarídeos que formam os componentes monoméricos das hemiceluloses.

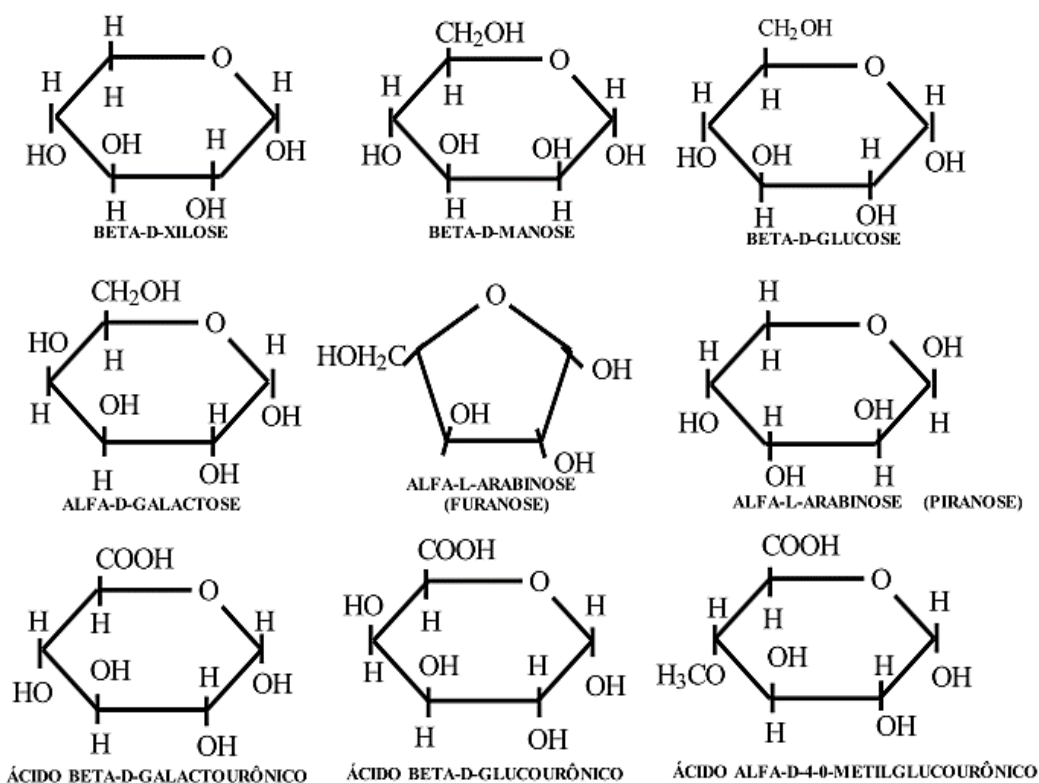


Figura 3.36 Diferentes sacarídeos que formam os componentes monoméricos das hemiceluloses [71].

A composição das hemiceluloses varia entre espécies e tecidos. São encontradas em diferentes tipos tanto na lamela média e cantos celulares, como na parede celular, com maior teor nas camadas S1 e S3. Funcionalmente

também facilitam a incrustação da lignina nas microfibrilas. São intrinsecamente solúveis em água e, portanto, tem caráter hidrofílico[71].

As hemiceluloses aderem às microfibrilas de celulose e às ligninas principalmente por meio de ligações éter, éster e de hidrogênio[95]. A Figura 3.37 ilustra as principais ligações das hemiceluloses com a celulose e ligninas nas paredes secundárias.

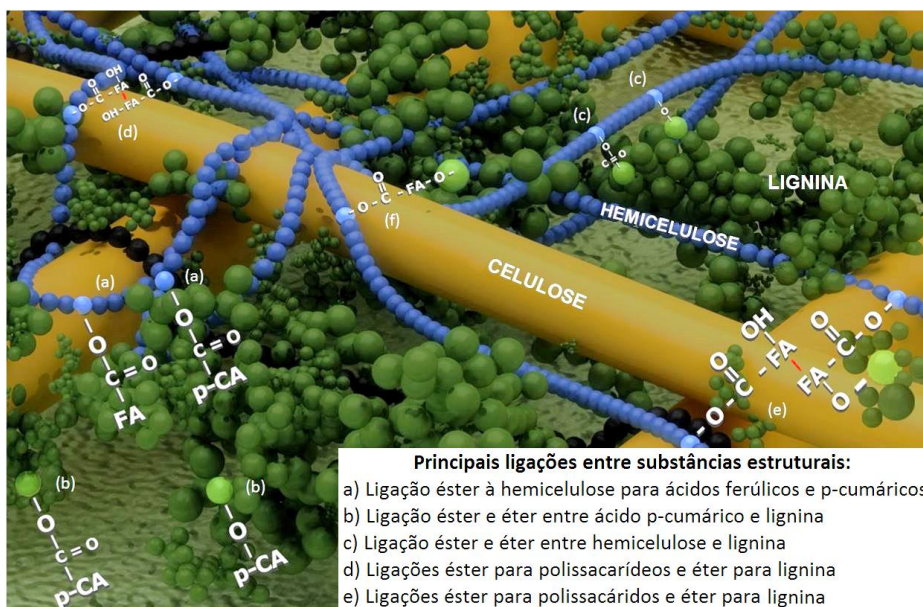


Figura 3.37 Representação das principais ligações das hemiceluloses com a celulose e ligninas nas paredes secundárias. Adaptado pelo autor, de Santiago, R. e colaboradores[95].

As hemiceluloses podem ser separadas em dois grupos, as xilanas que são compostas por xiloses, arabinoses, grupos acetila e grupos de ácido urónico; e as mananas, que são compostas por glucoses, manoses e grupos acetila[71]. As hemiceluloses são responsáveis pelo crescimento, ordenamento e aumento da flexibilidade das fibras de celulose. Também contribuem para a absorção de água no tecido devido à ausência de cristalinidade, baixa massa molar e configuração irregular e ramificada[71, 77, 94]. Sendo amorfas e adesivas por natureza, tendem, durante a secagem, a perder sua elasticidade e endurecerem. Em materiais lignocelulósicos, quantidades altas de hemiceluloses resultam em um decréscimo da resistência mecânica em decorrência do decréscimo do grau médio de polimerização do sistema[71, 94].

Angiospermas e gimnospermas diferem na quantidade e no tipo de hemiceluloses presentes. Nas angiospermas, os xilanos são mais encontrados, acompanhados em quantidades pequenas de glucomananas. Nas gimnospermas, as galatoglucomananas são encontradas em maior quantidade juntamente com xilanos[71, 94].

Os xilanos são polímeros lineares de xilose associados com ácido poliglucurônico. São basicamente de dois tipos: as glucouranoxilanas (O-Acetyl-4-O-methylglucuronoxylana) e arabinoglucouranoxilanas (Arabino-4-O-methylglucuronoxylanas), os quais diferem minimamente em composição e estrutura celular. As glucouranoxilanas tem grau de polimerização entre 100 e 200 e são encontradas em teores de 20% a 30%, principalmente nas angiospermas. As arabinoglucouranoxilanas tem grau de polimerização entre 50 e 180 e são encontradas em teores entre 5% a 10% nas gimnospermas. Em ambos os casos, pequenas ramificações e pequenas quantidades de ramnose e ácido galacturônico na cadeia principal podem estar presentes[71, 94]. Os xilanos agem se ligando à celulose, coordenando a disposição das microfibrilas, e amarrando-as em conjunto[96, 97]. A Figura 3.38 ilustra a ação do xilanoglucano[97].

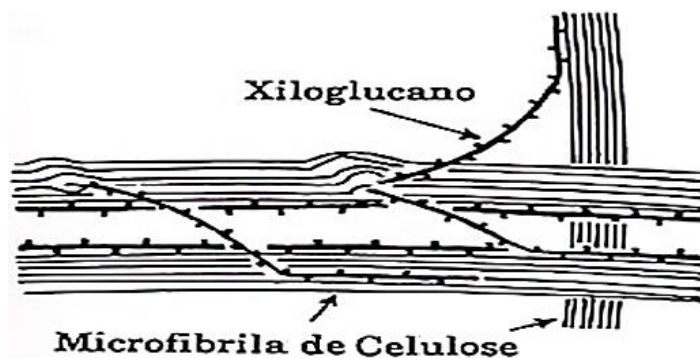


Figura 3.38 Microfibrilas de celulose ligadas por Xiloglucano. Adaptado pelo autor, de Dey, P. M. e Harborne, J. B.[97].

As glucomananas são polímeros constituídos por unidades de manose e glicose, que se distribuem linearmente ao longo da cadeia. Contém ainda, unidades de galactose dispostas lateralmente na cadeia. Quando este teor é alto, são chamadas de galactoglucomananas. As glucomananas estão mais presentes em angiospermas, na proporção de 3% a 5%, e tem grau de

polimerização entre 40 e 70. As galactoglucomanas estão presentes em maior quantidade nas gimnospermas na proporção de 20% a 25% e tem grau de polimerização entre 40 e 100[71, 94]. As arabinogalactanas localizam-se fora da parede celular e, na maioria das espécies, estão presentes em pequenas porcentagens. O grau de polimerização varia de 100 a 600[71, 94]. Além dos polissacarídeos apresentados existem outros, os quais ocorrem em pequena quantidade e podem ser importantes para a árvore viva, porém com menor importância nos tecidos mortos e aplicações estruturais[71, 94].

### 2.2.3.3 Ligninas

As ligninas são uma classe de heteropolímeros amorfos, de configuração aleatória, irregulares, tridimensionais, de natureza aromática, complexos, de alta massa molar e com alto grau de polimerização (maior que 10.000). Tem sua constituição variada entre espécies, tecidos e até mesmo entre indivíduos de uma mesma espécie[71, 74, 94]. Formam ligações químicas somente com as hemiceluloses e não se ligam as celulosas[95, 98], conforme mostrado na Figura 3.37.

A base estrutural das ligninas é o fenilpropano com três diferentes configurações de grupos hidroxílicos (-OH) e metoxílicos (OCH<sub>3</sub>) ligados à sua estrutura. A unidade básica do fenilpropano consiste de um anel aromático e de uma parte alifática (cadeia lateral) de 3 átomos de carbono, denominados  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . Isso possibilita que esta substância forme radicais químicos bem definidos[71, 74, 99]. A Figura 3.39 mostra a unidade básica do fenilpropano.

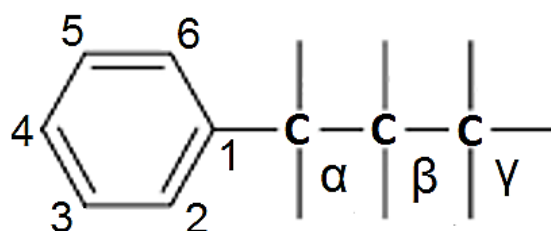


Figura 3.39 Fenilpropano, a base estrutural das ligninas. Elaborado pelo autor[9].

A lignina é polimerizada por um processo enzimático complexo, onde certos monômeros específicos, derivados do fenilpropano, denominados monolignóis, formam diferentes tipos de lignina, dependendo de uma série de fatores[100, 101].

A predominância de cada monolignol precursor, formadores das cadeias poliméricas, classificam as ligninas como tipo H, G ou S, que referem respectivamente a hidroxifenila (H), quando o precursor é o álcool para-trans-cumarílico; a guaiacila (G), quando o precursor é o álcool trans-coniferílico; e a siringila (S), quando o precursor é o álcool trans-sinapílico[100-102]. Estudos recentes mostram que um quarto tipo de lignina, denominada tipo C, de catecol (C), cujo precursor é o álcool cafeílico, é encontrado em grande concentração em cascas de diversas sementes[103-105]. As estruturas dos quatro monolignóis, dos álcoois precursores e suas estruturas quando polimerizados na cadeia das ligninas estão ilustradas na Figura 3.40.

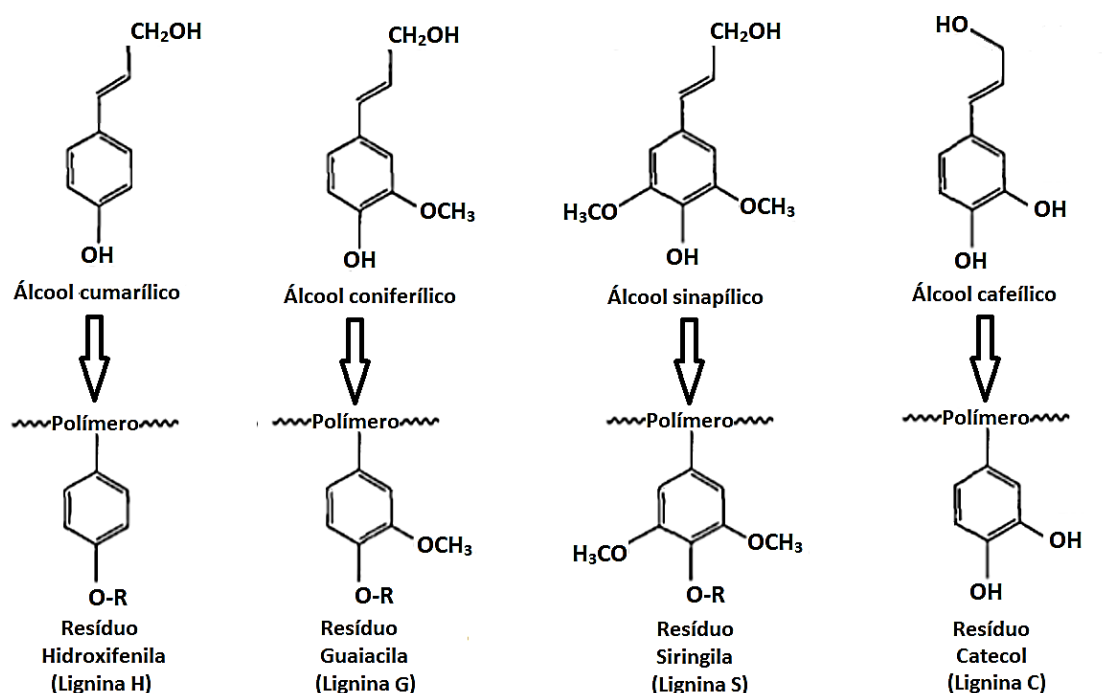


Figura 3.40 Estrutura química dos quatro monolignóis e dos resíduos de lignina resultantes nas cadeias poliméricas. Elaborado pelo autor[9].

Desta forma as ligninas são construídas e se arranjam em configurações variadas e complexas. A Figura 3.41 mostra uma estrutura hipotética da lignina em uma configuração possível, com vinte formas diferentes de arranjos com ligações na base fenil-propano[74].

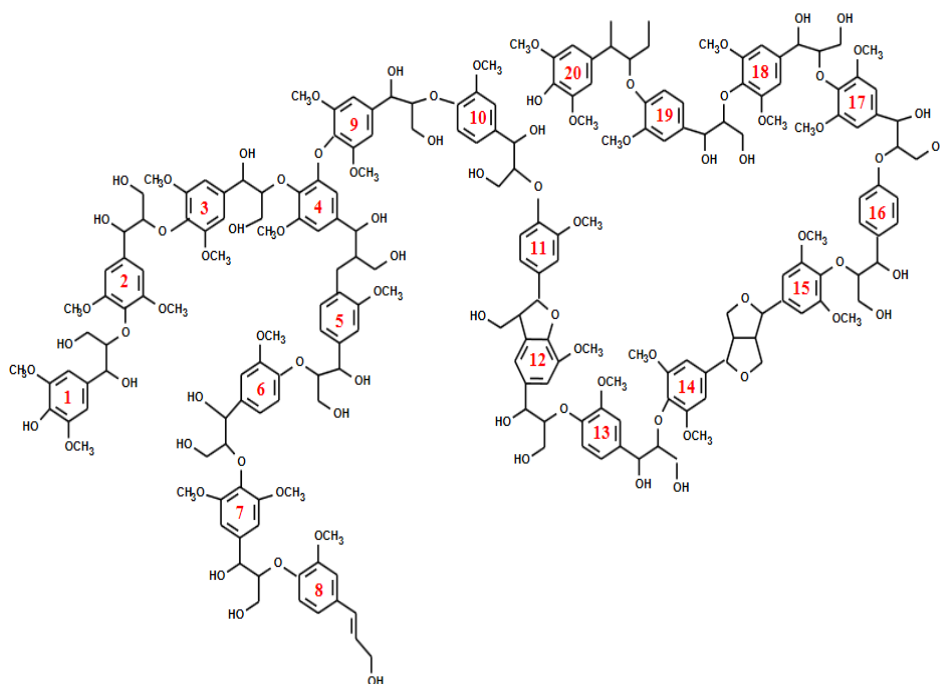


Figura 3.41 Estrutura hipotética da lignina, em uma configuração possível, com vinte formas diferentes de arranjos com ligações na base fenil-propano[74].

#### 2.2.3.4 Extraíveis

Os extraíveis são substâncias orgânicas de baixa massa molar que não fazem essencialmente parte da parede celular ou da lamela média. Também são chamados de componentes estranhos ou acidentais[71, 106]. São classificados em terpenos e terpenóides, compostos fenólicos, compostos alifáticos e graxas e ceras. Estão localizados principalmente nas folhas, no cerne e nas cascas[106].

Os compostos fenólicos são uma classe de substâncias que consistem em um grupo hidroxila ligado diretamente a um grupo hidrocarboneto aromático.

Nos extraíveis das plantas são formados pelos taninos, flavonoides, lignanas, quinonas e estilbenos[71, 106].

Os taninos, em especial, são encontrados em maior quantidade em cascas, como nas da semente das CDB[48]. São substâncias ácidas e bastante reativas[107], que se oxidam em contato com o ar, são inodoras e tem sabor amargo e adstringente. Conferem, dentre outras, função de proteção contra predadores pois as células taninosas (que contêm taninos), quando rompidas, liberam esta substância, causando repugnância do predador, evitando que o fruto ou semente sejam consumidos imaturos[48, 108-110]. Além disso, os taninos protegem as sementes contra micro-organismos patogênicos, tem atividade bactericida, fungicida e antiviral[111, 112].

Os taninos são muito utilizados na indústria de couros, com a função de torná-los mais maleáveis e duráveis. Também são utilizados como redutores de viscosidade de massas cerâmicas, aglutinantes para negro de fumo, defloculantes em concreto, agentes de suspensão em formulações de agroquímicos e como coagulantes/floculantes para tratamento de águas residuais. Muitas pesquisas têm sido feitas para utilização de taninos como adesivos poliméricos[113-117]. A principal fonte de taninos atualmente no Brasil é a Acácia Negra (*Acacia decurrens*)[106].

## **2.2.4 Tecidos Vegetais**

### **2.2.4.1 Classificação**

Na anatomia vegetal, os tecidos são os conjuntos de células de um mesmo tipo ou com funcionalidades semelhantes. São basicamente divididos em dois grupos: os tecidos meristemáticos, ou embrionários, que originam novas células; e os tecidos permanentes ou adultos, constituídos de células maduras e diferenciadas. Os tecidos formados por apenas um tipo celular são denominados tecidos simples enquanto os tecidos compostos por dois ou mais tipos de células são denominados tecidos complexos[46, 47]. A Figura 3.42 esquematiza a diferenciação de alguns tipos de células dos tecidos permanentes a partir de células meristemáticas.

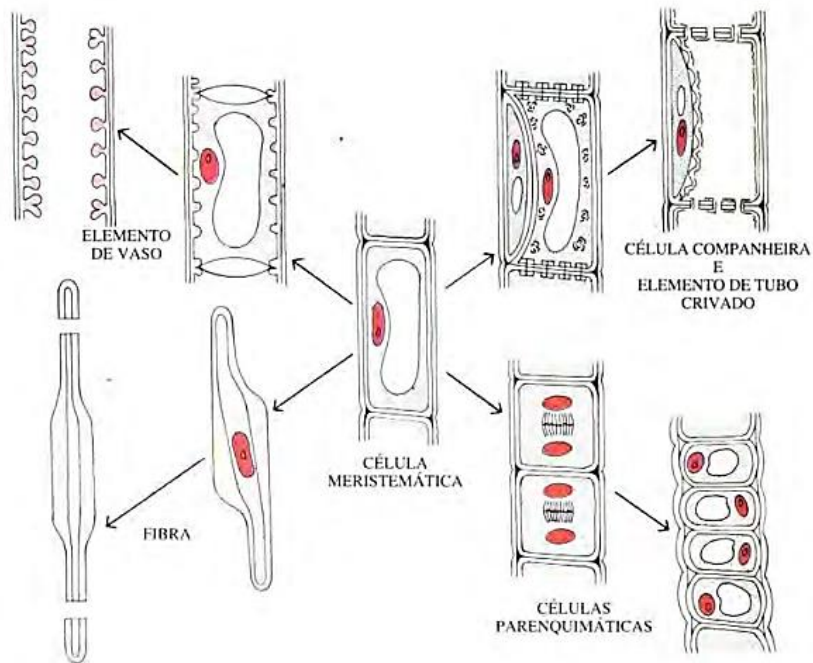


Figura 3.42 Diferenciação de alguns tipos de células dos tecidos permanentes a partir de células meristemáticas[46].

Os tecidos meristemáticos são responsáveis pela formação dos demais tecidos e pelo crescimento das plantas. São caracterizados por células pequenas e indiferenciadas, com grande capacidade de divisão (mitose) e de parede bastante fina. São ainda subdivididos em dois grupos, os tecidos meristemáticos primários e os tecidos meristemáticos secundários[46, 47].

Os tecidos meristemáticos primários são provenientes do sistema embrionários e se localizam nos ápices dos caules, ramos e raízes e são responsáveis pelo crescimento longitudinal da planta. Já os tecidos meristemáticos secundários estão localizados no câmbio, ou seja, na região central dos caules, ramos e raízes, e são responsáveis pelo crescimento diametral da planta[46, 47].

Os tecidos permanentes são originados a partir da diferenciação e especialização das células dos meristemas e são classificados em três grupos principais: os tecidos de revestimento, com células responsáveis principalmente



pela proteção externa da planta, dentre várias outras funções; os tecidos fundamentais, com células com função de preenchimento, sustentação ou armazenamento de substâncias (amidos, óleos, etc.); e os tecidos vasculares, com função de transporte de líquidos e nutrientes através das seivas bruta (água e sais minerais até as folhas) e elaborada (aminoácidos e sacarídeos das folhas até demais células)[46, 47].

Os tecidos permanentes de revestimento estão localizados nas camadas externas das plantas e são subdivididos em dois: A epiderme, com funções variadas como proteção, absorção de água e sais minerais, secreção, excreção e trocas gasosas; e a periderme, que substitui a epiderme em plantas com crescimento acentuado ou em regiões danificadas[46, 47].

Os tecidos permanentes fundamentais são ainda subdivididos em três: o parênquima, com células vivas responsáveis por diversas funções especializadas como preenchimento, fotossíntese, armazenamento de substâncias, secreção, etc.; o colênquima, com células vivas responsáveis por sustentação mecânica flexível, cicatrização e regeneração; e o esclerênquima, com células mortas e lignificadas, responsáveis pela sustentação mecânica rígida[46, 47].

Os tecidos permanentes vasculares, diferentemente dos demais, são tecidos complexos (mais de um tipo de célula). São subdivididos em dois tipos: o xilema, responsável pelo transporte da seiva bruta, formada por uma solução aquosa de sais minerais; e o floema, responsável pelo transporte da seiva elaborada, a qual é formada por uma solução aquosa de aminoácidos e sacarídeos resultantes principalmente da fotossíntese[46, 47].

A Figura 3.43 mostra esquematicamente a classificação dos tecidos nas plantas vasculares.

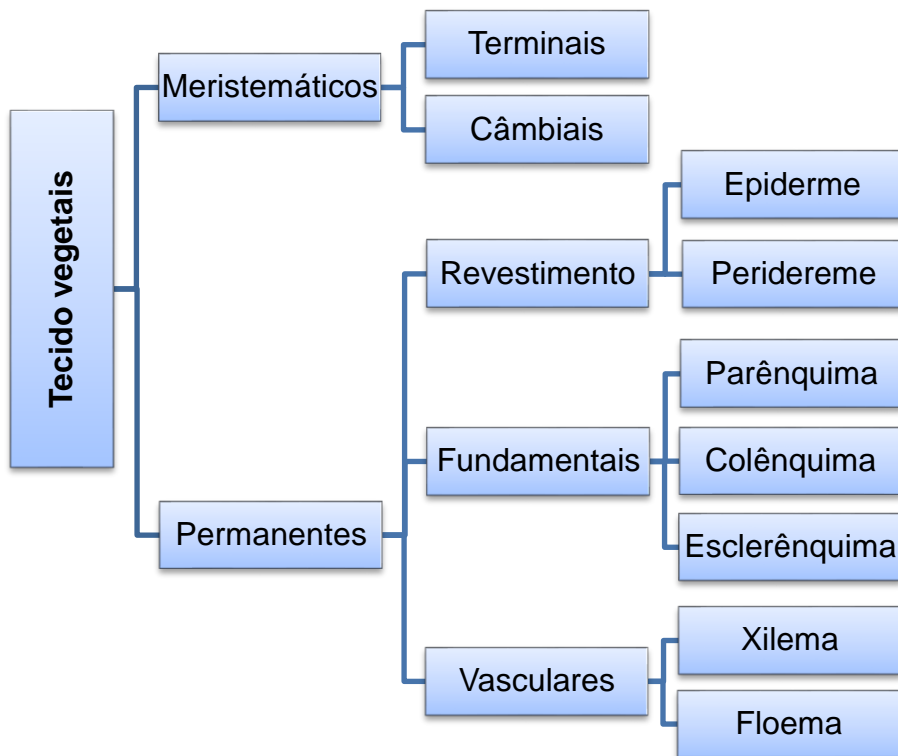


Figura 3.43 Classificação dos principais tecidos nas plantas. Elaborado pelo autor[9].

#### 2.2.4.2 Células parenquimáticas

As células parenquimáticas são encontradas praticamente em todos os órgãos das plantas. São células vivas e com capacidade de divisão celular. Estão relacionadas principalmente às funções de preenchimento, fotossíntese e armazenamento de substâncias como, por exemplo, os taninos[46, 118, 119].

As células parenquimáticas têm formato geralmente isodiamétricas e arredondadas, com parede primária delgadas, podendo apresentar lignificação. Apresentam amplos espaços esquizógenos, ou seja, espaços intercelulares decorrentes da dissolução ou separação da lamela média ocasionados pelo crescimento dos tecidos[46, 118, 119]. A Figura 3.44 mostra uma secção transversal de um conjunto de células parenquimáticas.

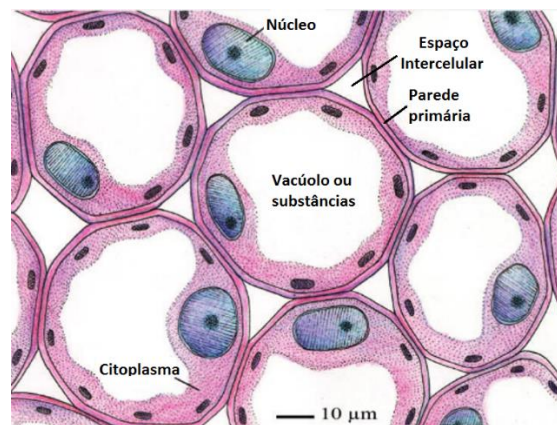


Figura 3.44 Seção transversal mostrando células parenquimáticas isodiamétricas, com espaços intercelulares e a presença apenas da parede primária. Adaptado pelo autor, de Peterson, R. L. e colaboradores[118].

### 2.2.4.3 Células esclerenquimáticas

As esclereides e as fibras são células que compõe o esclerênquima das plantas, um tecido rígido e resistente, que tem função estrutural. São células mortas na maturidade da planta, que possuem paredes secundárias espessas e lignificadas, e que estão localizadas em partes da planta que não estão mais em crescimento[46, 118, 119].

As esclereides se caracterizam por ter paredes muito espessas e várias pontuações. São encontradas em diversas formas e tamanhos, podendo ser isodiamétricas, alongadas ou ramificadas[46, 118, 119]. A Figura 3.45 mostra uma seção transversal de um conjunto de células do tipo esclereides.

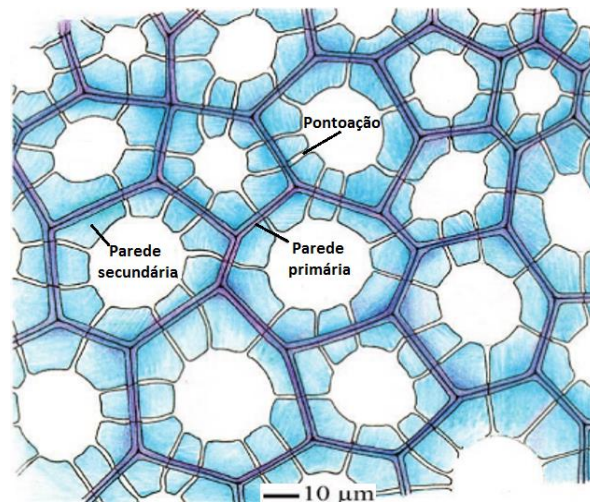


Figura 3.45 Seção transversal mostrando células de esclereides com paredes secundárias grossas e várias pontoações. Adaptado pelo autor, de Peterson, R. L. e colaboradores[118].

As fibras são células com comprimento muito maior que a largura, e com extremidades afiladas. Podem alcançar comprimentos da ordem de 70 milímetros, dependendo da espécie. Possuem lúmen bastante reduzido, parede secundária espessa, poucas pontoações e apresentam grau de lignificação variável. Geralmente ocorrem em feixes, mas também podem ocorrer isoladas[46, 118, 119]. A Figura 3.46 mostra esquematicamente uma célula tipo fibra e, em uma fotografia obtida por MEV, um feixe destas células.

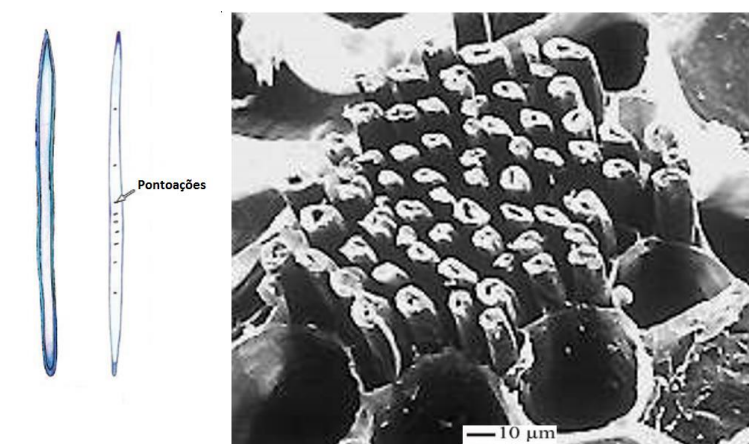


Figura 3.46 Feixe de células de fibras, caracterizadas por serem finas, alongadas, com lúmen muito pequeno e paredes secundárias espessas. Adaptado pelo autor, de Botany-Online[120].

#### **2.2.4.4 Células vasculares**

As células vasculares são aquelas especializadas no transporte de água, sais minerais, aminoácidos e sacarídeos através de canais condutores formados no espaço do lúmen. Nas angiospermas, em específico, as principais células vasculares são os elementos crivados, que realizam o transporte da seiva elaborada (aminoácidos e sacarídeos), e os elementos traqueais, que realizam o transporte da seiva bruta (água e sais minerais). Estas células se caracterizam por formar grandes canais que transportam substâncias das fontes (tecidos produtores) até os tecidos de consumo ou armazenamento[46, 47, 119, 121, 122].

Os elementos crivados são constituídos de dois tipos: células crivadas e os elementos de tubo crivado. São células alongadas, interligadas e caracterizadas por apresentarem, nas extremidades e nas paredes laterais, áreas crivadas (com vários furos pequenos) para troca de substâncias com as células adjacentes. Em geral aparecem acompanhadas de células vivas denominadas companheiras. Esses dois tipos de células vasculares diferem pelo grau de especialização, pelo formato e pela distribuição dos orifícios de troca de substâncias. Enquanto as células crivadas são longas e apresentam, nas paredes laterais e terminais, áreas crivadas, com pequenos orifícios; os elementos de tubo crivado são células mais curtas e mais especializadas, com orifícios maiores, e que formam, em sequência, longos dutos de condução de substâncias[47, 119, 121-123].

Os elementos traqueais também são constituídos de dois tipos de células: os traqueídes e os elementos de vaso. São células mortas, interligadas, alongadas e com paredes secundárias espessas, bastante lignificadas e com grandes perfurações (não pequenos poros), por onde a água com os sais minerais fluem livremente. Os dois tipos diferem pelo grau de especialização, pelo formato e pelos tipos de perfurações. Enquanto os elementos traqueais são longos e apresentam pontuações e perfurações menores, os elementos de vasos são células mais curtas e mais especializadas, com paredes celulares mais grossas e apresentando, além das pontuações, perfurações bem maiores,

de regiões completamente abertas e desprovidas de parede celular[47, 119, 121, 123]. A Figura 3.47 mostra os diferentes tipos de células vasculares.

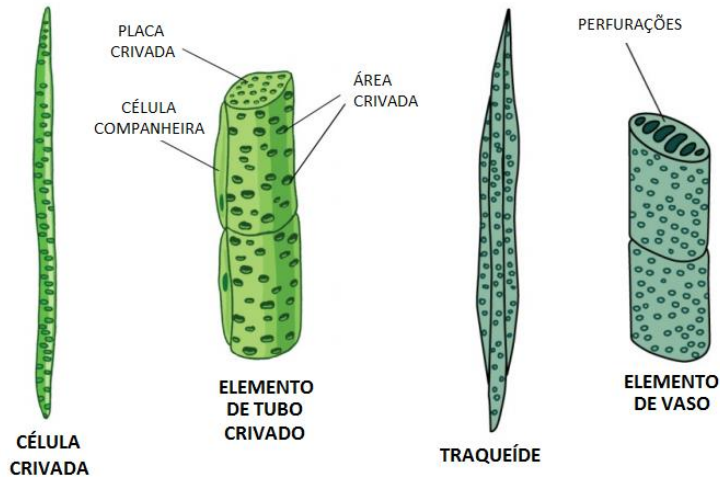


Figura 3.47 Quatro diferentes tipos de células vasculares, sendo dois elementos crivados e dois elementos traqueais. Adaptado pelo autor, de Kristóf, Z. e colaboradores[123].

Os elementos traqueais podem apresentar diferentes morfologias, dependendo dos estágios de desenvolvimento da estrutura vegetal em que se formam. O crescimento dos tecidos e das células proporciona um alongamento e, em paralelo a isso, com o envelhecimento e morte dos elementos traqueais, as paredes secundárias crescem e recobrem, com exceção das pontoações e perfurações, as paredes primárias. Se o elemento traqueal morre no início da formação do tecido, o alongamento é grande e resulta em maiores espaçamentos nas paredes celulares, formando estruturas lignificadas anelares (formato de anéis) ou helicoidais (formato de hélice). Se a célula do elemento traqueal morre no final da formação do tecido, o alongamento é pequeno, resultando em um espaçamento menor formando, Com isso, estruturas escalariformes (formato de escada) e ponteados (com pontoações)[46, 122, 123]. A Figura 3.48 mostra os diferentes tipos de espaçamento possíveis das estruturas lignificadas dos elementos traqueais.

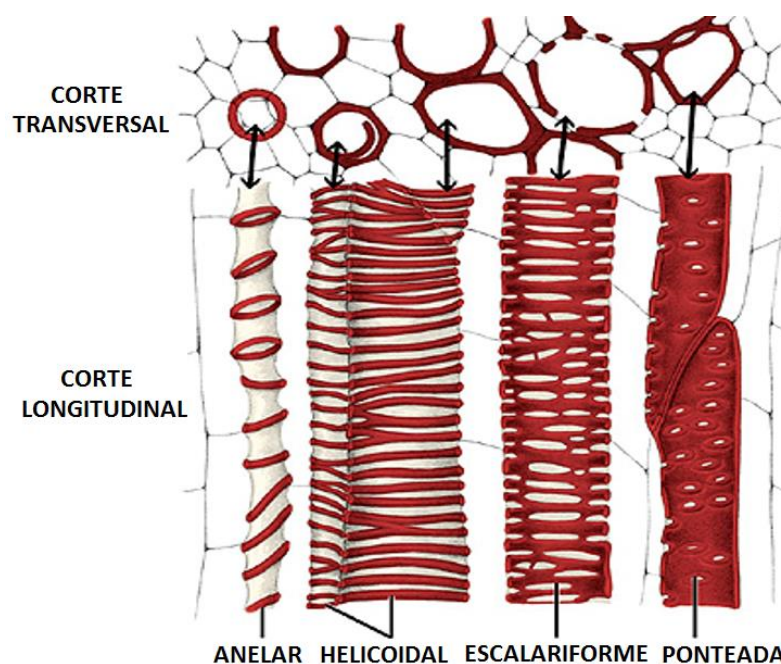


Figura 3.48 Diferentes tipos de espaçamento possíveis das estruturas lignificadas dos elementos traqueais. Adaptado pelo autor, de Raven P. H. e colaboradores[124].

### 2.2.5 Lignificação dos tecidos

As ligninas são depositadas gradativamente ao longo do tempo nas células em um processo denominado lignificação. Este processo, quando terminado, geralmente coincide com o final do metabolismo celular e morte da célula, formando na planta o que se denomina tecido de resistência[71, 77, 94].

As ligninas se localizam em maior quantidade na lamela média e cantos das células, e em menor proporção na parede secundária. Quando a lignina está localizada na lamela média e nos cantos das células é denominada por lignina livre e quando impregnada nas paredes celulares recebe o nome de protolignina, ou lignina "*in situ*"[71, 94].

As principais funções das ligninas são aumentar a rigidez da parede celular, unir (cimentar) as células, reduzir a permeabilidade à água e, visto que as ligninas são essencialmente fenólicas, proteger contra microrganismos (age como um fungicida)[46, 71, 94].

A lignificação segue uma ordem sequencial: inicia nos cantos das células e na lamela média, e posteriormente se estende para as camadas da parede

secundária. Nas angiospermas, as ligninas tipo H e G são depositadas durante as etapas iniciais de lignificação na lamela média e cantos de células[125-127]. A lignina tipo C é depositada em altas concentrações, no estágio inicial de desenvolvimento, nas cascas das sementes[103, 104]. Posteriormente, a lignina tipo G é depositada principalmente nos elementos traqueais. Por fim, a lignina S é depositada, principalmente nas fibras[125, 126].

Nas células esclerenquimáticas, as ligninas “*in situ*” fortalecem e enrijecem a parede celular, envolvendo as microfibrilas de celulose. Já nos elementos traqueais, as ligninas “*in situ*” tem, além da função de fortalecimento mecânico, necessária para suportar a pressão de água internamente, uma função impermeabilizante.

O teor de ligninas “*in situ*” varia de forma diferente nas paredes celulares, dependendo do tecido. Enquanto nas células esclerenquimáticas esse teor diminui à medida que se avança ao interior da célula, nas células de elementos traqueais esse teor aumenta[128-131]. A Figura 3.49 mostra dois gráficos esquematizando a variação do teor de lignina nas paredes celulares de células esclerenquimáticas e elementos traqueais.

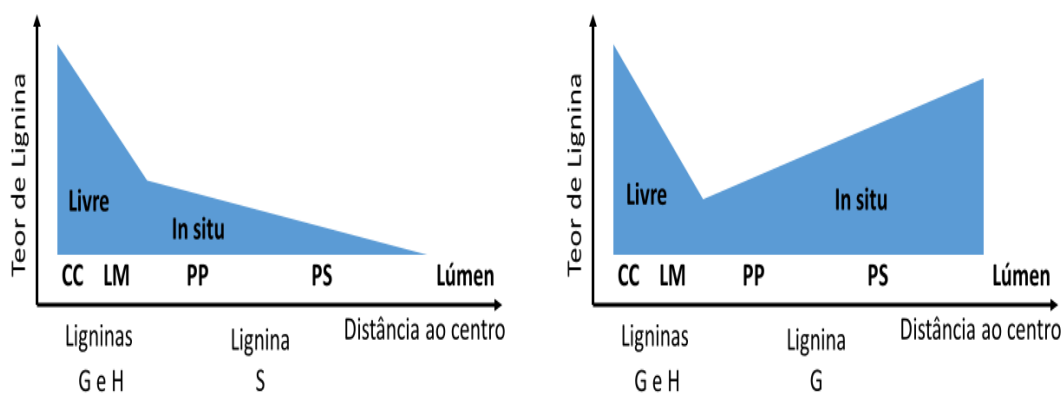


Figura 3.49 Teor de lignina nas células esclerenquimáticas, à esquerda, e nos elementos traqueais, à direita, variando do exterior ao centro da célula e mostrando o canto da célula (CC), a lamela média (LM), a parede primária (PM), a parede secundária (OS) e o lúmen. Elaborado pelo autor[9].



Nos elementos traqueais, a morte das células ocorre quando estas deixam de receber nutrientes devido à impregnação de lignina. Então, o conteúdo interno da célula é desfeito, a deixando oca e com um grande lúmen, servindo como duto condutor à água. Devido à sua capacidade de impermeabilizar e enrijecer a estrutura da parede celular, a lignina do tipo G é depositada em grande quantidade no interior da célula morta, de forma que sua estrutura consiga conter e suportar água com pressão[129-131].

A deposição da lignina nos elementos traqueais ocorre através de um processo complexo que ocorre tanto durante o envelhecimento quanto após a morte da célula[130]. A Figura 3.50 mostra a concentração da lignina obtida por microscopia confocal Raman de elementos de vasos. O teor de lignina é maior nas paredes internas dos elementos de vaso.

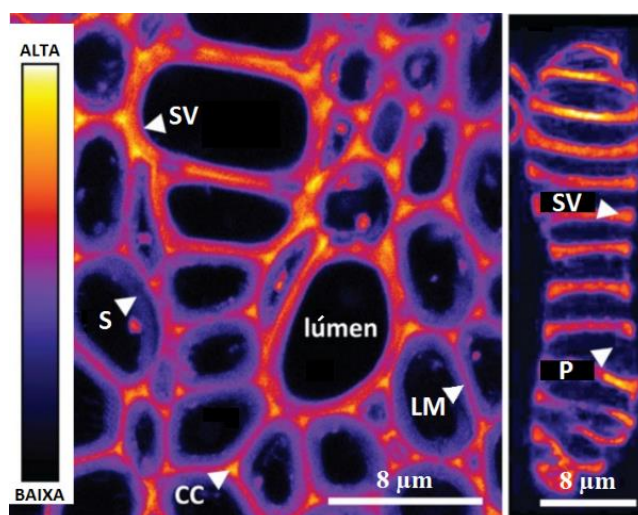


Figura 3.50 Imagem obtida por microscopia confocal Raman mostrando as concentrações de lignina em elementos de vaso nos cantos da células (CC), na lamela média (LM), parede primária (P), parede secundária (S) e parede secundária do elemento de vaso (SV). Adaptado pelo autor, de Serk, H. e colaboradores[129].

### 2.2.6 Comportamento térmico

O comportamento térmico dos materiais lignocelulósicos está relacionado principalmente a sua composição química, a qual está fortemente

relacionada ao tipo de tecido. Em materiais lenhosos, os componentes estruturais (celulose, hemiceluloses e ligninas), por apresentarem proporções geralmente maiores que 90% em peso, são os que mais influenciam no comportamento térmico. Os inorgânicos e os extraíveis geralmente envolvem teores menores que 10% juntos e tem menor importância[132, 133].

Na análise de polímeros naturais vegetais, são quatro as principais variáveis de temperatura envolvidas: a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperaturas de fusão ( $T_m$ ), a temperatura de degradação e a temperatura de decomposição ou devolatização.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é considerado um valor médio entre uma faixa de temperatura em que a energia presente no sistema permite que as cadeias poliméricas da porção amorfa do polímero adquiram mobilidade. Abaixo desta temperatura, um dado polímero se encontra duro e frágil, com a porção amorfa em um estado desordenado e rígido (vítreo). Já acima desta temperatura, a porção amorfa do polímero se encontra num estado desordenado e com alta mobilidade das cadeias poliméricas, com comportamento viscoso (fundido), caso o polímero seja amorfo, ou com comportamento borrachoso (fração amorfa fundida e fração cristalina sólida), caso o polímero seja semicristalino[11, 12, 134, 135].

A temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) é aquela em que, durante o aquecimento, há energia suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias da fase cristalina, destruindo a estrutura de empacotamento, resultando em mudança de comportamento de borrachoso para viscoso (fundido).

Os polímeros amorfos possuem apenas  $T_g$  e a viscosidade diminui gradativamente com o aumento da temperatura até que se alcance a degradação e, por fim, a decomposição. Já os polímeros semicristalinos possuem, além da  $T_g$ , a  $T_m$ , em que sua transposição resulta em mudança acentuada na viscosidade[11, 12, 134, 135].

As hemiceluloses são polímeros amorfos e essencialmente termoplásticos, portanto, apresentam somente  $T_g$ . Já as ligninas, também apresentam este comportamento, porém, podem apresentar  $T_g$  mais altas,

dependendo do grau de reticulação (ligações cruzadas) em que são encontradas. Por fim, a celulose, conforme visto, é um polímero semicristalino, também termoplástico, que apresenta, além da Tg, a Tm[133]. Os principais fatores que influenciam a Tg dos polímeros estruturais são a composição polimérica (diferentes sacarídeos/monolignóis), o grau de polimerização (aumenta Tg se maior), a associação (ligações com outros polímeros estruturais), a ordenação/empacotamento (celulose)[132, 136, 137] e a umidade (diminui Tg se maior o teor, até um limite entre 60 °C e 90 °C)[138]. As hemiceluloses apresentam Tg na faixa de 150°C a 220°C e a amplitude de valores está relacionada principalmente ao grau de polimerização, a composição dos sacarídeos e a umidade[132]. Já as ligninas apresentam Tg na faixa entre 135°C a 190°C, quando livres, e acima de 205°C, quando “*in situ*”. A amplitude de valores está relacionada principalmente à composição dos monolignóis, ao grau de polimerização e ao teor de umidade[136]. Por fim, a celulose apresenta Tg na faixa entre 200°C a 250°C e a amplitude de valores está relacionada principalmente ao empacotamento das estruturas fibrilares e ao teor de umidade[132]. A celulose apresenta Tm na faixa entre 260°C e 270 °C[139, 140].

A temperatura de degradação é aquela em que ocorrem reações químicas destrutivas dos polímeros, por agentes físicos e/ou químicos, causando uma modificação irreversível nas propriedades. Uma degradação pode resultar em uma perda de massa do sistema ou não, quando, por exemplo, se tem a cisão da cadeia polimérica com formação de cadeias poliméricas menores, ocorrendo redução da massa molar média do polímero, que acarreta em modificação das propriedades, porém, sem perda de massa do sistema[141-145].

A temperatura de decomposição é aquela em que um polímero se decompõe em moléculas menores, em outras substâncias ou em seus átomos constituintes[146, 147]. Já o termo devolatização refere-se a decomposição das cadeias poliméricas em substâncias voláteis, de baixa massa molar, como gás de hidrogênio (H<sub>2</sub>) monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) ou água, dentre outros[148]. A decomposição dos materiais lignocelulósicos se dá pela devolatização[148].

Em ensaios de caracterização de comportamento térmico, após decorridas todas as reações, podem resultar do processo o carvão (Char) e/ou o alcatrão (Tar), que são formados a partir da combustão incompleta do material orgânico; e as cinzas, que resultam dos materiais inorgânicos. O carvão é um sólido negro e quebradiço, formado por estruturas complexas hexagonais de carbono. Já o alcatrão, é um líquido negro, espesso e denso, formado por uma mistura complexa e numerosa de substâncias, principalmente aromáticas[149-154].

A decomposição térmica dos materiais lignocelulósicos geralmente segue uma ordem[146, 147]. Em geral, os primeiros a se decompor são os extraíveis, seguidos das hemiceluloses, da celulose e da lignina[155], sendo que, esta última decompõe gradativamente do início ao final do processo[148, 155]. O material resultante é formado por carvão, alcatrão e cinzas, dependendo do teor oxidante da atmosfera do processo[148, 156].

Considerando a ação da temperatura, com uma taxa de aquecimento lenta e atmosfera inerte, os extraíveis em geral iniciam o processo de decomposição, e conseqüente degradação com perda de massa, à temperaturas entre 100°C e 220°C[155]. Os taninos, os óleos e as graxas, apesar de serem extraíveis, apresentam temperaturas de decomposição mais altas e em faixas mais amplas, entre 200°C a 500°C[157, 158]. As hemiceluloses podem estar presentes em diferentes tipos, dependendo da espécie e dos sacarídeos constituintes, porém, todas elas apresentam faixa de temperatura de decomposição relativamente baixa, ocorrendo na faixa de temperatura entre 220 °C a 350 °C[139, 140, 148, 159]. A celulose, por ser constituída de um só tipo de sacarídeo, apresenta decomposição em uma faixa mais estreita, ocorrendo entre 315 °C a 400 °C[148]. As ligninas são as que apresentam a mais ampla faixa de temperatura de decomposição, ocorrendo entre 150 °C e 900 °C[148, 160], com maior decomposição ocorrendo entre 250°C e 450°C[159]. A grande amplitude de temperatura de decomposição das ligninas ocorre devido à complexidade de sua composição, com diferentes monolignóis precursores, diferentes graus de polimerização, e diferentes tipos de grupos funcionais, principalmente de oxigênio. As ligninas têm diferentes vias de decomposição, que incluem

diferentes reações competitivas e/ou consecutivas[148, 160, 161]. Até 600°C a perda de massa dos polímeros estruturais se situa em torno de 95% para hemiceluloses, 80% para celulose e 60% para ligninas[132]. Para todos os polímeros estruturais os resultados dos valores de temperatura obtidos relativos ao comportamento térmico são influenciados pelos métodos de isolamento e de análise[160]. A Tabela 3.5 resume os valores apresentados.

Tabela 3.5 Compilação dos valores de decomposição térmica dos materiais lignocelulósicos. Elaborado pelo autor[9].

	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>	T <sub>decomp.</sub>	Maior decomp.	Decomp. até 600°C	Principais fatores de influência
<b>Extr.</b>	-	-	100°C a 500°C [132, 155, 157, 158]	100°C a 220°C [155]	-	Tipos e proporções.
<b>Hem.</b>	150°C a 220°C [132]		220 °C a 350 °C [139, 140, 148]	250°C a 350°C [139, 140]	95% [139, 140]	Grau de polimerização, composição dos sacarídeos e umidade[132].
<b>Cel.</b>	200°C a 250°C [132]	260 a 270 °C [139, 140].	300 °C a 400 °C [139, 140, 148]	300°C a 400°C [139, 140, 148]	80% [139, 140]	Empacotamento das estruturas fibrilares e teor de umidade[132].
<b>Ligninas</b>	Livres 135°C a 190°C e "In situ" >205°C [136].	-	150 °C a 900 °C [148, 160]	250°C a 450°C [139, 140]	60% [139, 140]	Composição dos monolignóis, grau de polimerização e teor de umidade[136].

Cel. = celulose; Hem. = hemicelulose; Extr.= extraíveis; Decomp. = decomposição.

## 2.3 Aplicações para resíduos naturais lignocelulósicos

### 2.3.1 Biomassa para gaseificação e geração de energia

#### 2.3.1.1 A utilização da biomassa

O termo biomassa refere-se a matéria orgânica natural, de origem animal ou vegetal, e renovável. O uso da biomassa de origem vegetal ocorre principalmente na produção de carvão vegetal e de uma série de gases voláteis orgânicos, denominados biogases. O principal concorrente da biomassa são os combustíveis fósseis[162-164].

O carvão vegetal e os biogases são utilizados principalmente na geração de energia, através da queima direta ou, no caso dos gases, como matéria prima para síntese de combustíveis líquidos e polímeros, como as poliolefinas, por exemplo. O uso da biomassa para fins energéticos ocorre a partir da combustão do material orgânico acumulado em um ecossistema. A energia gerada neste processo é de baixo custo e menos poluente, visto que, o dióxido de carbono liberado havia sido previamente absorvido pela biomassa, mantendo um balanço nulo na atmosfera[162, 164].

Na Amazônia, em especial, devido às suas dimensões continentais e a baixa densidade demográfica, grande parte da energia elétrica provém das usinas termoelétricas, as quais, com poucas exceções, trabalham consumindo gás natural e óleo diesel, que são combustíveis fósseis. O uso de biomassa energética a partir dos resíduos da extração das amêndoas da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) (CDB) pode ser uma forma alternativa de produção de energia na região[162, 165].

### **2.3.1.2 Conversão gasosa e energética**

A conversão da biomassa em carvão e biogases se dá basicamente por dois processos: a gaseificação e a combustão[162]. A gaseificação é o processo de transformação da biomassa em gases de utilização industrial e a combustão é a queima controlada, para obtenção do carvão; ou direta, para obtenção unicamente de energia[165].

A composição elementar da biomassa consiste de uma grande quantidade de carbono, hidrogênio e oxigênio principalmente provenientes dos polímeros estruturais e, em uma menor quantidade, nitrogênio e enxofre, provenientes dos extraíveis. Esses cinco elementos são os principais constituintes na geração dos gases voláteis e das reações de combustão[162, 165].

O processo térmico de decomposição e combustão dos polímeros e extraíveis da biomassa ocorre através de cinco etapas[132, 166-169]:

- Aquecimento: Uma fonte externa fornece calor ao material aumentando sua temperatura progressivamente por contato direto com uma

chama, gases quentes ou por condução de um corpo sólido. Nesta etapa estão envolvidas propriedades como calor específico, calor latente e condutividade térmica do material lignocelulósico[132, 166-169].

- Pirólise: Nesta etapa o material lignocelulósico atinge uma temperatura em que os polímeros estruturais e extraíveis começam a decompor em substâncias voláteis e combustíveis, como alcanos, alcenos, formaldeídos e monóxido de carbono; ou inertes como água ou dióxido de carbono. As diferentes combinações físicas destas substâncias é que darão origem à fumaça[132, 166-169].

- Ignição: Os gases resultantes da etapa da pirólise se concentram a ponto de reagirem com o oxigênio do sistema resultando na produção de calor. Essa reação pode ocorrer por adição de fonte de calor externa ou por reação espontânea (autoignição). Os principais fatores que afetam esta etapa são as concentrações e temperaturas de reação de cada gás volatilizado[132, 166-169].

- Combustão e propagação: Os gases resultantes da pirólise ao reagirem com o oxigênio desencadeiam reações exotérmicas irreversíveis, que retroalimentam os processos de pirólise e ignição, até que todo o material seja consumido. O principal fator que afeta esta etapa é o calor de combustão dos componentes do material polimérico[132, 166-169].

- Extinção: Na medida em que o material é consumido pela combustão, a quantidade de combustível disponíveis para manter a retroalimentação térmica também diminui. Este processo resulta em extinção do estágio da geração de energia pela queima. O principal fator que afeta esta etapa são a quantidade de oxigênio e material disponível para queima[132, 166-169].

A Figura 3.51 ilustra estas cinco etapas em função da temperatura e do curso do fogo[166, 169]:

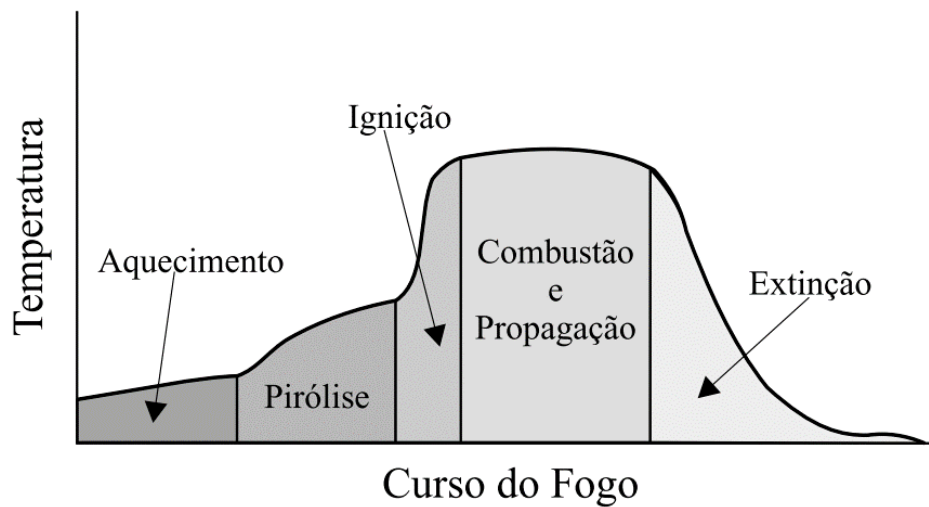


Figura 3.51 Etapas do processo térmico de decomposição e combustão dos polímeros estruturais e extraíveis de uma biomassa[166, 169].

### 2.3.1.3 A análise de perda ao fogo (análise imediata)

Baseado nas etapas do processo de decomposição térmica e combustão, uma forma de avaliar as características de uma biomassa para fins de geração de gases voláteis, de carvão e de energia é através da análise de perda ao fogo (análise imediata), a qual envolve os seguintes teores[169, 170]:

- Teor de umidade ( $T_u$ ): Avalia o quanto de água tem na amostra de biomassa ensaiada. Esse valor pode variar bastante dependendo de uma série de fatores como armazenamento ou espécie e tecido do material lignocelulósico, por exemplo. A umidade presente na biomassa apenas consome energia, que é consumida na evaporação, devendo o  $T_u$  ser minimizado[169, 171-174].

- Teor de voláteis ( $T_v$ ): Corresponde a quantidade de material que se volatiliza na pirólise e deve ser maximizado para produção de biogases[169, 174].

- Teor de carbono fixo ( $T_{cf}$ ): Corresponde ao material que não se volatiliza na pirólise e deve ser maximizado para produção de carvão vegetal [169, 174].

- Teor de cinzas ( $T_{cz}$ ): Corresponde ao material inorgânico resultante de todo o processo de pirólise e queima. Assim como o  $T_u$ , este valor deve ser minimizado[169, 170, 175].



Para utilização de biomassa para gaseificação ou geração de carvão, sob atmosfera pobre em oxigênio e calor, um material lignocelulósico deve respectivamente gerar grande quantidade de gases reaproveitáveis em processos posteriores, ou gerar a grande quantidade de carvão para queima posterior. Para geração de energia, tanto os gases quanto o carvão resultantes do processo devem gerar o máximo de energia possível, com baixa quantidade de cinzas, em atmosfera oxidante. Estes dados podem ser obtidos analisando os valores de  $T_u$ ,  $T_{cf}$  e  $T_c$ [174].

## 2.3.2 Cargas em biocompósitos de matriz polimérica

### 2.3.2.1 Materiais compósitos

Materiais compósitos são definidos como sólidos constituídos por pelo menos duas fases diferentes, onde se inclui primeiramente um material contínuo, denominado matriz; e outro material particulado, fibroso ou laminado, denominado de carga, disperso na matriz[10-13].

Os compósitos podem ser classificados de acordo com a morfologia das cargas como sendo na forma de partículas; de fibras curtas, longas ou contínuas; e de laminados[176]. A Figura 3.52 ilustra as diferentes classificações em relação aos tipos de cargas em compósitos[177].

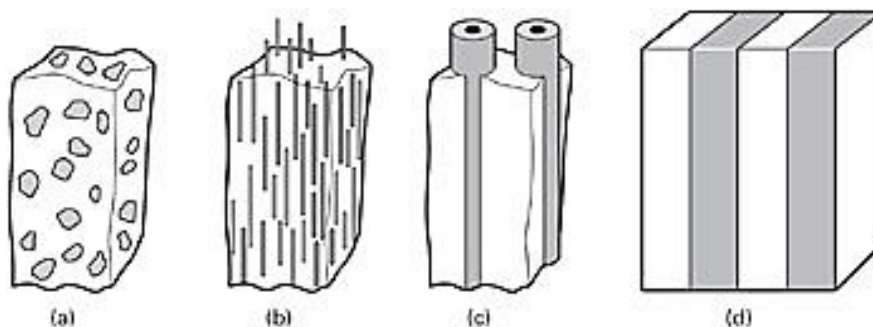


Figura 3.52 Diferentes tipos de cargas em compósitos[177]. a) Particulados. b) Fibras curtas. c) Fibras contínuas. d) Laminados.

Os compósitos com cargas na forma de partículas são aqueles que os constituintes da fase dispersa têm razão de aspecto L/D (comprimento/diâmetro) menor que três. Em geral, estas cargas não têm orientação e podem se apresentar na forma de partículas e flocos (aglomerados de partículas)[178, 179].

Os compósitos com cargas na forma de fibras são aqueles que os constituintes da fase dispersa têm razão de aspecto L/D (comprimento/diâmetro) maior que três, podendo ser ainda subclassificados como de fibras curtas (< 3cm), de fibras longas (> 3 cm), ou ainda de fibras contínuas, quando se estendem ao longo de toda a dimensão do produto. Estas cargas podem apresentar ou não orientação e serem regulares ou irregulares em relação à morfologia[178-180].

Os compósitos com cargas na forma de laminados são aqueles em que as fases se apresentam de forma alternada e contínua, em camadas distintas, tipo "sanduíche". Geralmente uma matriz mais espessa e macia é coberta por finas lâminas ou chapas de maior resistência mecânica. As lâminas também podem ser de outros compósitos[11, 180].

Os materiais compósitos em geral envolvem principalmente as propriedades da matriz, das cargas e da interface entre elas (interface carga/matriz). Tanto as matrizes como as cargas podem envolver diferentes classes de materiais como metais, polímeros, cerâmicas ou até mesmo outros compósitos, em diferentes composições e morfologias[11, 181-184].

As principais variáveis que regem a qualidade e desempenho de um material compósito são as propriedades intrínsecas de seus constituintes, suas proporções relativas, a geometria das cargas, a molhabilidade proporcionada pela matriz, o grau de mistura das fases, e a eficiência da interação na interface carga/matriz[11, 181-184].

A matriz tem diversas funções como, por exemplo, manter espacialmente ordenadas as cargas, proteger contra o meio externo, transmitir tensões entre as cargas e barrar a propagação de trincas, atuando como fase dúctil. Além disso, é a principal responsável pela aparência superficial[181, 182].

As cargas podem ter função de reduzir custos e/ou melhorar propriedades, principalmente as mecânicas e tribológicas. São denominadas como cargas de enchimento, quando a redução de custo é a principal função, ou cargas de reforço, quando a adição destas cargas resultam em melhorias nas propriedades mecânicas e/ou tribológicas, por exemplo[181-185].

Além da matriz e da carga, existe também as propriedades da interface carga/matriz, que exerce um papel fundamental no desempenho de um compósito. É uma região em que há uma descontinuidade química, morfológica e de propriedades. Visto que qualquer esforço mecânico aplicado num compósito deve ser transferido da matriz para a carga através da interface, esta região influencia diretamente nas propriedades do material compósito, principalmente no que se refere ao desempenho mecânico e comportamento sob fratura[181-186].

Em materiais compósitos, o principal conceito que expressa a relação entre suas propriedades é a Regra das Misturas. Esse conceito estabelece que as propriedades de um compósito são intermediárias entre as propriedades dos componentes constituintes (cargas e matriz) e fornecendo diferentes equações para estabelecimento de limites teóricos superiores e inferiores para valores de propriedades como densidade, módulo de elasticidade, tensões (escoamento, máxima, ruptura) de tração e flexão, e muitas outras[11, 187, 188]. De forma geral, existem dois modelos principais: o modelo de Voigt[189], para carregamento axial, e o modelo de Reuss[190], para carregamento transversal. Ambos os modelos tratam de fibras contínuas, visto que, a previsão de propriedades mecânicas para fibras curtas e partículas é complexa, devido à diferentes comprimentos e orientações que as cargas de compósitos desta categoria geralmente apresentam[191, 192]. Casaril A. e colaboradores[193] propôs que, para fibras curtas e partículas, a regra das misturas poderia ser expressa conforme a Equação 2.1[193]:

$$P_c = \beta P_f v_f + \lambda P_m v_m + \gamma P_p v_p \quad (2.1)$$

Equação 2.1 onde  $P_c$  = Propriedades mecânicas do compósito,  $P_f$  = Propriedades mecânicas da fibra,  $P_m$  = Propriedades mecânicas da matriz;  $P_p$  = Propriedades mecânicas das partículas,  $V_f$  = Frações volumétricas das fibras,  $V_m$  = Frações volumétricas da matriz,  $V_p$  = Frações volumétricas das partículas;  $\beta$  = Fator de orientação das fibras,  $\lambda$  = Fator de eficiência do recobrimento,  $\gamma$  = Fator de eficiência da transferência de tensão da interface.

Nesta equação o fator  $\beta$  refere-se à orientação das fibras, que pode variar de 0, para fibras orientadas perpendicularmente à direção da aplicação da carga, até 1 para fibras totalmente orientadas[193]. O fator  $\lambda$  representa a eficiência do recobrimento das cargas pela matriz e pode variar de 0, quando não há nenhum contato da matriz com a carga, até 1, quando as cargas estão em contato total com a matriz. Esse fator corresponde a extensão que um líquido se espalha sobre uma superfície e significa que a matriz, em estado viscoso no processamento, deve preencher qualquer vazio ou imperfeição da superfície formada pela carga sólida[193]. Por fim, o fator  $\gamma$  representa a eficiência da transferência de tensão da interface e é dado pela razão entre a tensão de cisalhamento na interface carga/matriz e a tensão de cisalhamento na matriz. O valor de  $\gamma$  varia de zero, quando nenhuma tensão é transferida para a carga, até 1, quando toda a tensão aplicada na matriz é distribuída para a carga, como se fosse um material homogêneo.  $\gamma$  é dado pela Equação 2.2[193]:

$$\gamma = \frac{\tau_{mp}}{\tau_m} \quad (2.2)$$

Equação 2.2 onde  $\gamma$  = Transferência de tensão na interface;  $T_{mp}$  = Tensão de cisalhamento na interface matriz/partícula;  $T_m$  = Tensão de cisalhamento da matriz.

Portanto, para melhorar o desempenho, ou até mesmo viabilizar tecnicamente um compósito, muitas vezes é necessária uma interferência planejada que proporcione uma adequada adesão interfacial, visto que, muitas vezes as cargas e as matrizes simplesmente não são compatíveis, necessitando de mecanismos adicionais de tratamento da interface. Diversos métodos têm sido usados e podem ser classificados como de modificação física ou de modificação química das interfaces[13, 181, 182, 194].

Os tratamentos físicos atuam diretamente na superfície das cargas, resultando em mudanças estruturais que interferem na interação física e mecânica com a matriz[13]. Os principais métodos de modificação física são irradiação elétrica (electrobean), aplicação de plasma (plasma treatment) e asperização superficial (surface roughening), dentre outros[194].

Os tratamentos químicos atuam modificando quimicamente a superfície e podem alcançar camadas mais profundas das cargas. Os principais métodos de modificação química são os banhos químicos das cargas em substâncias específicas e a utilização de compatibilizantes reativos e não reativos de acoplagem[195]. Os banhos químicos envolvem a imersão das cargas em determinadas substâncias que modificam suas superfícies como, por exemplo, a mercerização, onde as cargas são banhadas em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH)[196, 197]. Os compatibilizantes não reativos são macromoléculas, polímeros ou copolímeros que, quando adicionados a uma mistura previamente imiscível, modificam seu caráter interfacial causando a interdifusão das fases[195]. Já os compatibilizantes reativos, são substâncias caracterizadas por possuir dois ou mais grupos funcionais, que se ligam quimicamente às fases incompatíveis[195]. Assim, a diferença destes aditivos consiste na forma que promovem a compatibilização. Enquanto os compatibilizantes químicos não reativos formam somente ligações físicas entre as fases por interdifusão, os compatibilizantes químicos reativos agem formando ligações primárias e/ou secundárias fortes entre as fases[195]. A Figura 3.53 ilustra as interfaces dos diferentes mecanismos de adesão interfacial de materiais compósitos[9].

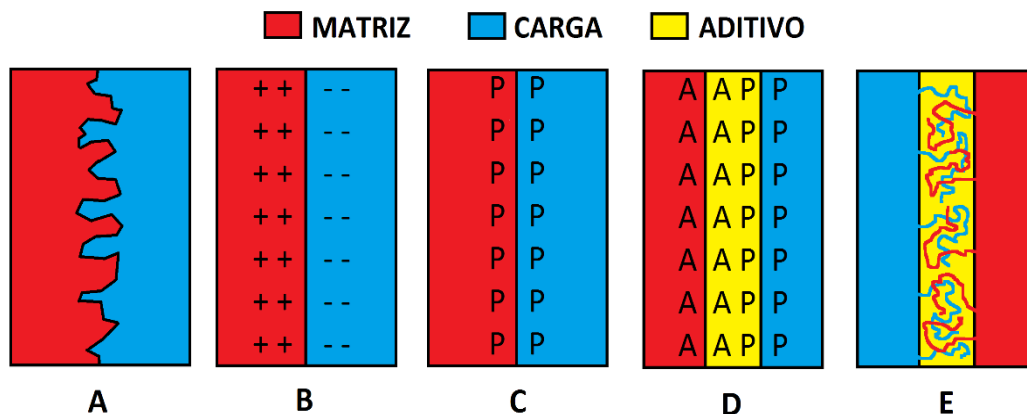


Figura 3.53 Representação das diferentes interfaces dos mecanismos de adesão em compósitos. A) Adesão mecânica, B) Adesão eletroestática, C) Adesão química de fases compatíveis. D) Adesão com o uso de compatibilizante químico reativo. E) Adesão com o uso de compatibilizante químico não reativo por interdifusão. Elaborado pelo autor[9].

Deste modo, para obtenção de compósitos com melhores propriedades, é de fundamental importância o planejamento da mistura das fases de forma a se maximizar, além das propriedades intrínsecas dos materiais das fases constituintes, a orientação das cargas, o molhamento da matriz e a adesão na interface carga/matriz.

### 2.3.2.2 Biocompósitos poliméricos com cargas lignocelulósicas

Materiais lignocelulósicos são aqueles constituídos por celulose, hemicelulose e lignina, substâncias que podem ter origem natural, quando extraídos diretamente da natureza; ou sintética, quando sintetizados pelo homem. Embora a celulose e a hemicelulose possam ser encontradas em diversas espécies de algas[198, 199], bactérias[200, 201], alguns fungos[202, 203] e até em animais, como no caso dos tunicatos (*Urochordata*)[204, 205], as ligninas são exclusivas dos vegetais (reino *Plantae*, i.e., plantas) e de algumas espécies de algas[206]. Assim, materiais naturais vegetais lignocelulósicos são aqueles formados nas plantas, de forma natural, e que têm em sua composição estrutural celulose, hemiceluloses e ligninas.

Biocompósitos são uma classe de materiais compósitos que necessariamente alguma das fases tem origem biológica[14-16, 207-212]. Biocompósitos poliméricos lignocelulósicos são aqueles cuja matriz é constituída de um polímero e a carga é necessariamente formada por celulose, hemiceluloses e lignina provenientes de materiais naturais lignocelulósicos[17-22], ou seja, de plantas.

O termo biocompósito é muitas vezes confundido com materiais biológicos, bioplásticos, materiais biodegradáveis e compósitos verdes (green composites), dentre outros; e existem diferentes interpretações encontradas na literatura, porém, é importante ressaltar que são materiais distintos. Considerou-se neste trabalho que os materiais biológicos são aqueles cuja síntese e formação se dá por processos biológicos; os bioplásticos são materiais poliméricos produzidos a partir de materiais biológicos, de fontes renováveis, como milho e cana-de-açúcar, por exemplo[213, 214]; os materiais biodegradáveis são aqueles que apresentam alta capacidade de decomposição por microrganismos, fungos bactérias e algas[10, 213, 215] e os compósitos verdes são uma classe específica de biocompósitos em que todas as fases, matriz e cargas, tem origem natural[216, 217]. Já os biocompósitos são materiais compósitos que tem pelo menos uma de suas fases composta por um material de origem biológica, portanto, os compósitos que incorporam cargas lignocelulósicas, que são materiais que tem origem vegetal (biológica), em matrizes poliméricas não necessariamente biodegradáveis e nem de fontes renováveis, como os bioplásticos, podem ser classificados como biocompósitos. Esses materiais são muitas vezes chamados de compósitos madeira-plástico (wood-plastic composites-WPC)[218, 219].

Biocompósitos de matriz polimérica com cargas lignocelulósicas constituem um amplo campo de estudo, com diversos trabalhos publicados[14-23, 207-212, 218-221]. Além disso, existem diversos produtos já em uso e também em desenvolvimento no mercado como, por exemplo, peças de acabamento interno de veículos, pisos, telhas, portas, batentes, móveis, embalagens, brinquedos e diversos outros[222-226]. O potencial de aplicação

destes produtos é muito amplo. A Figura 3.54 mostra exemplos de aplicações com estes materiais.



Figura 3.54 Exemplos de aplicações de biocompósitos de polipropileno com cargas lignocelulósicas em revestimentos internos automotivos[222], telhas[223], pisos[223], bancos[224], diversos utensílios[225] como baldes, cabides, brinquedos[226] e muitos outros.

### 2.3.2.3 Cargas naturais vegetais lignocelulósicas

As cargas (partículas ou fibras) naturais vegetais lignocelulósicas são aquelas originadas de materiais naturais vegetais lignocelulósicos. Para que os materiais lignocelulósicos possam ser incorporados a matrizes poliméricas na confecção de biocompósitos, além da produção, colheita/coleta e transporte; geralmente é necessário um processo de beneficiamento que envolve limpeza,



secagem, moagem, e muitas vezes algum pré-tratamento, como mercerização (tratamento com hidróxido de sódio), por exemplo. Assim, considera-se o material lignocelulósico como sendo uma carga quando este se encontra beneficiado e capaz de ser incorporado juntamente com a matriz em um compósito.

As cargas naturais vegetais lignocelulósicas podem ser classificadas, dentre outras formas, conforme região de extração na planta como, por exemplo, oriundas do caule (cânhamo, juta e kenaf), da folha (curauá, sisal, bananeira), ou do fruto/semente (açai, coco, algodão). A Figura 3.55 mostra uma possível classificação para as cargas lignocelulósicas em função das demais cargas[70].

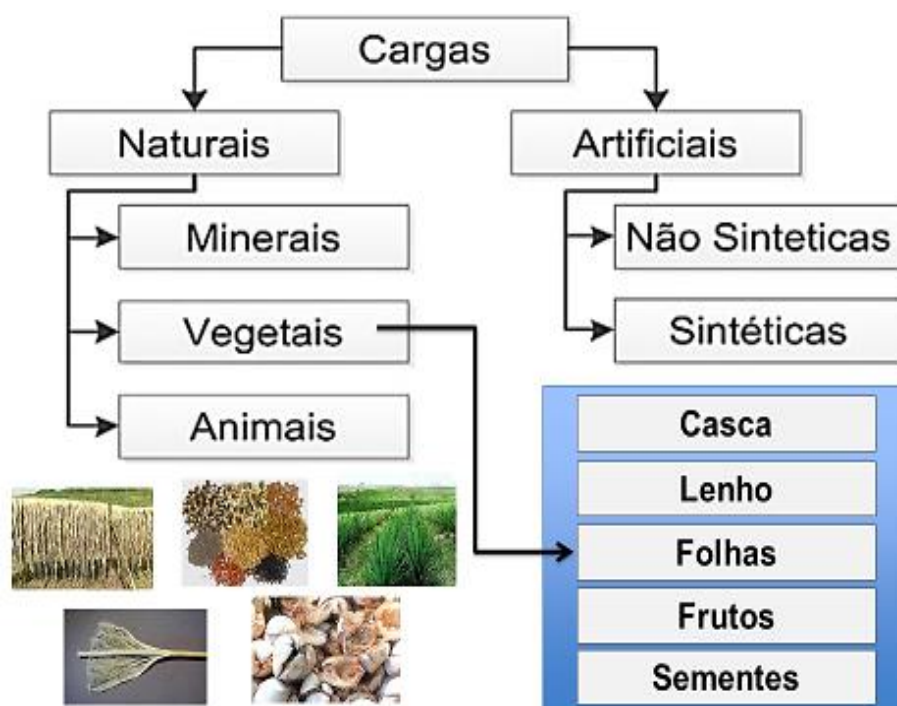


Figura 3.55 Classificação das cargas lignocelulósicas em função das demais cargas. Elaborado pelo autor[70].

O uso das cargas lignocelulósicas em biocompósitos poliméricos é promissor por diversos fatores, como a ótima relação custo-benefício, natureza renovável, baixa densidade, e por apresentarem boas propriedades mecânicas[23, 227, 228]. Além disso, os equipamentos utilizados no processamento dos biocompósitos com cargas lignocelulósicas são

basicamente os mesmos utilizados nos compósitos poliméricos tradicionais, tendo a vantagem da maior durabilidade de diversas peças, como roscas e matrizes de extrusão, pela característica de menor abrasão das cargas lignocelulósicas em relação às cargas convencionais[23]. Como desvantagens, essas cargas são higroscópicas (que absorvem umidade), hidrofílicas (que se dissolvem com água), liberam substâncias voláteis (vapor e outros) durante o processamento, degradam termicamente com relativa facilidade e apresentam baixa temperatura de processamento (menor que 200°C)[23, 227, 228].

As temperaturas de início de decomposição térmica são as temperaturas máximas em que as cargas lignocelulósicas podem ser processados ao serem incorporadas em biocompósitos poliméricos. A Tabela 3.6 mostra os valores de temperatura máxima de processamento (início de composição térmica por Análise Termogravimétrica) e a composição lignocelulósica de alguns materiais naturais vegetais lignocelulósicos utilizados como cargas.

Tabela 3.6 Temperatura de início de decomposição termica em Análise Termogravimétrica e composição lignocelulósica de alguns materiais lignocelulósicos. Elaborado pelo autor[9] com base nos estudos de Yao F. e colaboradores[229].

Material lignocelulósico	Temperatura max process.	Celulose (%)	Hemicel. (%)	Ligninas (%)
Cânhamo	205°C	70,4 - 74,4	17,9 - 22,4	3,7 - 5,7
Juta	205°C	61 - 71,5	12 - 20,4	11,8 - 12
Bambu	214°C	42,3 - 49,1	24,1 - 27,7	23,8-26,1
Kenaf	219°C	31 - 39	21,5	15 - 19
Madeira de Acer	220°C	45 - 50	21 - 36	22-30
Galhos de algodão	221°C	43,1	33	8 - 19
Bagaço de cana	222°C	40 - 46	24,5 - 29	12,5 - 20
Casca de arroz	223°C	35 - 45	33	8 - 19
Galhos de arroz	228°C	41 - 57	19 - 25	20
Madeira de Pinus	234°C	40 - 45	25 - 30	26-34

A aplicação de materiais naturais vegetais lignocelulósicos como cargas em biocompósitos poliméricos é um campo bastante estudado, difundido e que compreende, por exemplo, a utilização de partículas e fibras de bambu,

cânhamo, bagaço de cana, casca de coco, casca de arroz, galhos de algodão e diversos pós de madeiras[15, 17-23, 220, 221], em diferentes tipos de matrizes poliméricas como, por exemplo, polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), policloreto de vinila (PVC) e diversas outras[228].

#### **2.3.2.4 Matrizes de polipropileno homopolímero e copolímero**

Dentre as matrizes poliméricas possíveis nos biocompósitos está o polipropileno (PP). Este material é um polímero de fácil processamento, baixo custo, que apresenta um bom equilíbrio de propriedades e que se destaca pela elevada resistência química, baixa absorção de umidade e alta resistência à flexão sendo, por isso, usado inclusive em peças dobráveis. Seu ponto de fusão varia entre 165 °C a 175 °C e sua temperatura de transição vítrea ocorre em torno de -10°C. Apresenta resultados de comportamento mecânico mediano em relação a outros polímeros, porém, é comum ter estas propriedades melhoradas com a adição de reforços, como as cargas lignocelulósicas, por exemplo, o que o permite muitas vezes concorrer em aplicações de plásticos de engenharia, de maior custo[12, 13, 17, 27]. Possui aplicações em diversos segmentos da indústria como na confecção de embalagens (baixo custo), tanques (baixa absorção de água), tubos, produtos hospitalares (inerte), tampas dobráveis (alta resistência à flexão), peças automotivas e muitas outras aplicações[27].

De acordo com o perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico de 2014, da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), a utilização do polipropileno (PP) no mercado brasileiro de resinas foi de 23,3%, sendo considerado o polímero de maior aplicação. Dados de outros países mostram porcentagens de aplicação bastante semelhantes. A Figura 3.56 mostra o percentual de aplicação por tipo de plástico[230].

### Perfil de aplicação por tipo de plástico

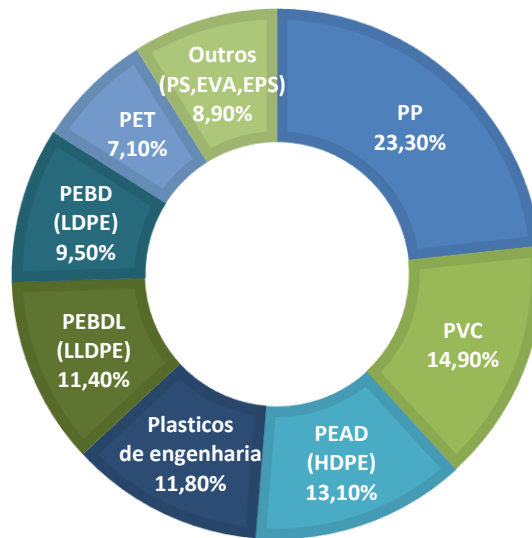


Figura 3.56 Perfil de aplicação por tipo de plástico no Brasil. Elaborado pelo autor[9] com base em dados da ABIPLAST[230].

Em 2014, a produção mundial de plásticos foi de 311 milhões de toneladas, sendo 260 milhões só de termoplásticos, com o PP ocupando a maior demanda[231].

O PP é um polímero termoplástico semicristalino pertencente à família das poliolefinas. É sintetizado a partir da polimerização do propileno, um hidrocarboneto insaturado de fórmula  $C_3H_6$ , que é produzido principalmente através do craqueamento do petróleo[24] e também da gaseificação de biomassa[25]. Durante sua síntese, pode ser copolimerizado com etileno, outro hidrocarboneto insaturado, de fórmula  $C_2H_4$ , formando o PP copolímero de etileno. A Figura 3.57 mostra as estruturas químicas respectivamente do etileno, do polipropileno, do polímero de polipropileno e do copolímero de polipropileno e polietileno.

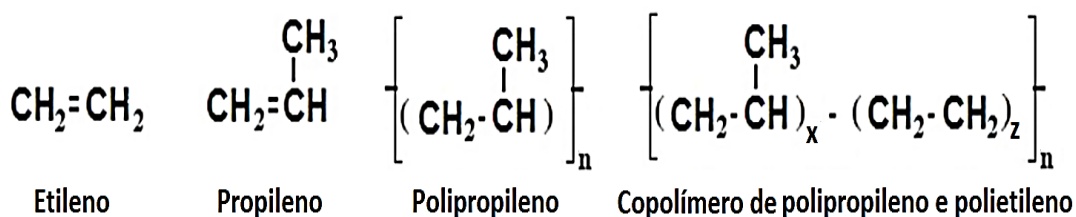


Figura 3.57 Estruturas químicas respectivamente do etileno, do propileno, do polímero de polipropileno e do copolímero de polipropileno e polietileno. Elaborado pelo autor[9].

Considerando os polipropilenos (PP) com e sem copolimerização de etileno, existem atualmente no mercado três tipos de materiais: o PP homopolímero, o PP copolímero aleatório de etileno e o PP copolímero em blocos de etileno. Os polipropilenos copolímeros são obtidos através da adição de segmentos de etileno ao propileno, durante as etapas de polimerização. O PP copolímero em blocos se diferencia do PP copolímero aleatório pela configuração das cadeias (em blocos ou aleatória) e pela quantidade de etileno presente, que é bem maior no primeiro caso.

Os polipropilenos copolimerizados com etileno em blocos na cadeia principal, em geral, são denominados de borrachas EPM (E de Etileno, P de Propileno e M é a designação de borrachas de cadeia saturada pela norma ASTM D-1418[232]), ou EPR (R de Ruber (borracha)). Neste material, a copolimerização de etileno à cadeia principal interfere dificultando a cristalização do polipropileno, que passa a apresentar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $-60^\circ\text{C}$ . Isso permite que este material permaneça em um estado elastomérico, ou seja, amorfo e flexível, mesmo à temperatura ambiente[233-238].

De modo geral, os polipropilenos muitas vezes referidos comercialmente como copolímeros são na verdade blends (ou misturas), principalmente do tipo PP/EPM. Esses materiais são heterofásicos e constituídos por uma fase elastomérica do copolímero EPM em uma matriz de polipropileno homopolímero. A Figura 3.58 ilustra a configuração das cadeias poliméricas dos três tipos de PP e da blenda PP/EPM, a qual é chamada comercialmente muitas vezes de PP copolímero.

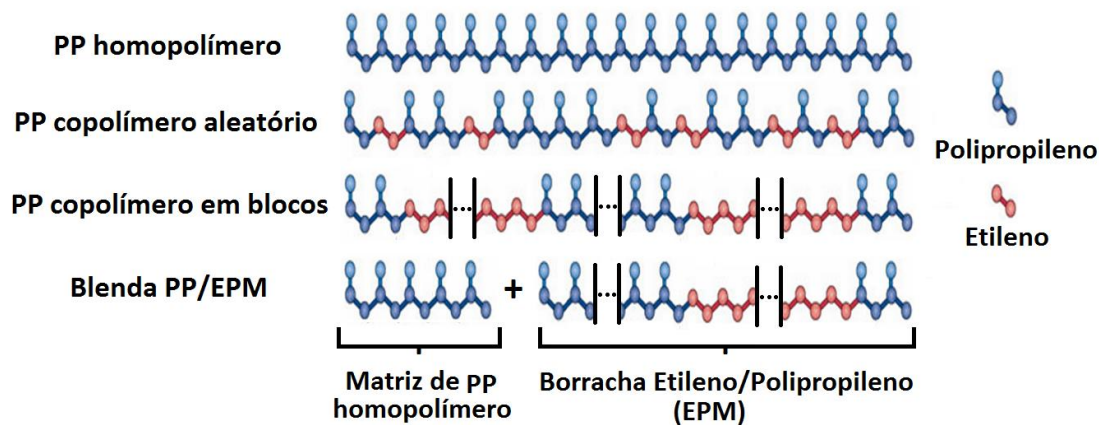


Figura 3.58 Configurações das cadeias poliméricas do PP homopolímero, do PP copolímero aleatório, PP copolímero em blocos e da blenda PP/EPM, muitas vezes chamada de polipropileno copolímero. Elaborado pelo autor, com base em imagens de Sangir Plastics[239].

No caso do polipropileno denominado comercialmente como copolímero, que na verdade é uma blenda PP/EPM, a introdução da segunda fase copolimerizada, a qual se encontra no estado elastomérico mesmo a temperaturas negativas (até em torno de  $-60^{\circ}\text{C}$ ), proporciona maior absorção de energia até o rompimento do material, e conseqüentemente melhores resultados de resistência ao impacto, que o polipropileno homopolímero[26].

Um resultado bastante comum do uso de cargas lignocelulósicas em matrizes poliméricas de PP é o aumento de algumas propriedades mecânicas verificadas em ensaio de tração em detrimento da resistência ao impacto[17-22]. Portanto, é esperado que o uso da blenda PP/EPM (polipropileno copolímero – PPc) como matriz, comparado com o uso de PPh, em biocompósitos poliméricos com cargas lignocelulósicas, possa aumentar a capacidade de absorção de impacto em baixas temperaturas, porém mantendo, ou pouco alterando, as propriedades demais propriedades mecânicas esperadas.

### **2.3.2.5 Compatibilizante de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH)**

Na incorporação de cargas lignocelulósicas em matrizes de PP de qualquer tipo, é importante considerar que as cargas lignocelulósicas têm natureza polar e hidrofílica (absorvem água) enquanto que o PP (e poliolefinas) tem natureza apolar e hidrofóbica (não absorvem água). Os biocompósitos resultantes, se não compatibilizados, apresentam uma menor adesão na interface carga/matriz, resultando em um material com maior absorção de água e, principalmente, com piores propriedades mecânicas (módulo, tração, flexão, etc.). Desse modo, a compatibilização da interface é de fundamental importância no desenvolvimento de biocompósitos desta natureza[13, 221, 240, 241].

Existem diversos agentes químicos para compatibilização da interface e a escolha para cada aplicação deve seguir alguns critérios. O compatibilizante deve interagir com a carga de modo que se formem ligações covalentes (primárias), ou ligações secundárias fortes, tipo ácido-base, ou pontes de hidrogênio. Além disso, deve haver uma grande quantidade de grupos funcionais disponíveis para ligação com a matriz[13].

Nas cargas lignocelulósicas, os principais grupos funcionais que os compatibilizantes podem reagir são: as hidroxilas (OH), os grupos metoxílicos (OCH<sub>3</sub>), os grupos carboxílicos (COOH) e os grupos carbonila (CO)[71, 77]. As hidroxilas são as mais disponíveis e estão presentes nos três polímeros vegetais estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) em abundância. Os grupos metoxílico, carboxílico e carbonila, presentes nas ligninas e nas hemiceluloses, também podem ser quimicamente ativados dependendo do compatibilizante a ser utilizado.

Dentre os agentes compatibilizantes reativos, um dos mais utilizados é o anidrido maleico, o qual apresenta natureza polar e pode ser graftizado ao PP. O PP graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) é um produto bastante conhecido e comercialmente consolidado, que apresenta a cadeia principal de PP com ramificações de anidrido maleico[242].

Na compatibilização de cargas lignocelulósicas com esta substância, acredita-se que o PP-g-MAH reaja com as hidroxilas das cargas lignocelulósicas, atuando pelo mecanismo de formação de ligações primárias fortes covalentes, através de reações de esterificação (formação de ligações tipo éter (C-O-C)); e pela formação de interações secundárias, através de pontes de hidrogênio (OH-O), entre as hidroxilas da celulose. A Figura 3.59 mostra este mecanismo[242-246].

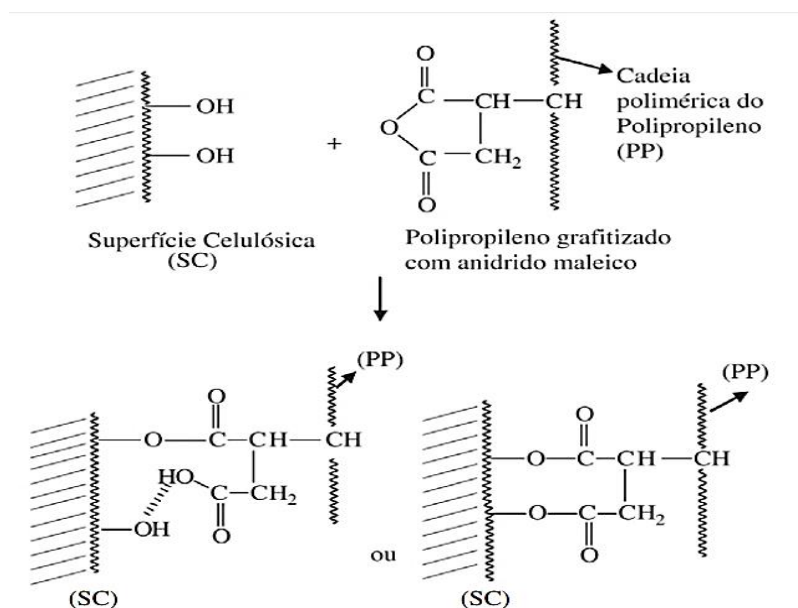


Figura 3.59 Prováveis reações de esterificação e interações por pontes de hidrogênio do PP-g-MAH[242-246].

Na formulação de biocompósitos, é importante ressaltar que existem três diferentes formas de referenciar a quantidade percentual da massa de PP-g-MAH na fórmula: em função da massa da matriz, em função da massa da carga ou em função da massa total. Apesar das diferentes formas de se referenciar a quantidade de compatibilizante encontradas na literatura, é importante considerar que é a superfície da carga que deve ser compatibilizada com o PP-g-MAH e, portanto, esta é a quantidade que deve ser considerada, independentemente da forma utilizada na indicação de quantidade.

Bettini, S. H. P. e colaboradores[220] realizaram um estudo envolvendo biocompósitos de PP com cargas de fibras de coco, variando diferentes concentrações de carga (20, 30 e 40 %(m/m)) e PP-g-MAH (4, 6 e 8 %(m/m)).



Os resultados mostraram que incorporar cargas ao PP sem o uso do agente de acoplamento resultaram em uma queda nas propriedades mecânicas em relação ao PP puro. Isso ocorreu devido à falta de aderência da carga (fibras de coco) na matriz, pois, quando adicionado o PP-g-MAH ao compósito, as propriedades de tração (módulo elástico, tensão de escoamento, tensão máxima e tensão de ruptura), melhoraram em relação ao PP puro. No entanto, o aumento da concentração de PP-g-MAH não causou mais variação significativa nas propriedades, indicando que a menor concentração utilizada (4% (m/m)) foi suficiente para compatibilizar os biocompósitos.

Em geral, os compatibilizantes PP-g-MAH variam em suas propriedades, principalmente em relação ao índice de fluidez (MFI), à massa molar ponderal média ( $M_w$ ), ao índice de polidispersividade (IP) e à quantidade de anidrido maleico graftizado ao PP (%MAH). Em relação ao MFI, este diminui quanto maior for a  $M_w$ [12], e aumenta quanto maiores forem a IP[247, 248] e a %MAH[249, 250]. Em relação a  $M_w$ , valores muito altos, maiores que 70.000 g/mol, resultam em maior dificuldade para a migração desta substância até a interface matriz/carga, prejudicando a compatibilização. Em relação à %MAH, valores baixos, menores que 0,5%, oferecem pouca interação química com as cargas lignocelulósicas, e uma alta graftização (%MAH), maior que 1,5%, pode manter o agente compatibilizante muito próximo da superfície hidrofílica da carga lignocelulósica, ocasionando também uma má interação. Assim, nos compatibilizantes de PP-g-MAH, a  $M_w$  e a %MAH, além das demais variáveis, devem ter seus valores otimizados, de forma que, respectivamente, o compatibilizante consiga difundir na matriz polimérica para encontrar a superfície da carga, e para que a compatibilização ocorra de forma adequada[251-255].

Kim, H.S. e colaboradores[221] analisaram a eficiência de cinco diferentes tipos de PP-g-MAH (Addivant Co. Polybond 3150 e Polybond 3200, Eastman Chemical Co. G-3003 e E-43, e Polyram Co. Bondyram 1004), encontrados no mercado, através da avaliação dos resultados de adesão interfacial, estabilidade térmica e propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto. Neste trabalho foram utilizados biocompósitos de matriz de polipropileno com 30% de cargas particuladas de madeira e cascas de arroz,

compatibilizadas com 10% em massa da carga (3% (m/m)), com os diferentes tipos de PP-g-MAH. Os resultados mostraram que os biocompósitos tratados com PP-g-MAH com  $M_w$  e %MAH com valores médios, dentre os PP-g-MAH analisados, apresentaram os melhores resultados. Os ganhos relacionados aos diferentes tipos de PP-g-MAH foram dependentes da %MAH no compatibilizante, que variaram de 0,5% (Polybond 3150) a 1,2% (G-3003 e E-43), e da  $M_w$ , que variou de 9100 g/mol (E-43) a 66,000 g/mol (G-3003).

Desta forma, verifica-se a importância do compatibilizante e do planejamento de suas propriedades, de forma que sejam obtidos melhores resultados nos biocompósitos com cargas lignocelulósicas. O uso do PP-g-MAH tem se mostrado bastante adequado e previsível para que novos biocompósitos como cargas lignocelulósicas sejam desenvolvidos. A utilização de um PP-g-MAH com características adequadas e suficientes, principalmente a %MAH e  $M_w$ , como é o caso do comercialmente conhecido Addivant Co. Polybond 3200, que apresenta %MAH e  $M_w$  respectivamente de 1% e 42000 g/mol. Esta escolha permite que, dentro de um campo conhecido de variáveis relacionadas ao compatibilizante, se possa dar mais ênfase ao estudo dos efeitos e características das cargas estudadas, minimizando variáveis desconhecidas.

### **2.3.2.6 Processamento de biocompósitos com cargas lignocelulósicas e matrizes poliméricas**

O desenvolvimento de biocompósitos poliméricos com cargas lignocelulósicas consiste basicamente na combinação da carga lignocelulósica, do polímero da matriz e, quando necessário, do compatibilizante. Seu processamento basicamente consiste na incorporação da melhor forma possível das cargas (lignocelulósicas) às matrizes (poliméricas), com uma boa energia de ligação na interface. A Figura 3.60 ilustra os constituintes básicos envolvidos no processamento de um biocompósito.

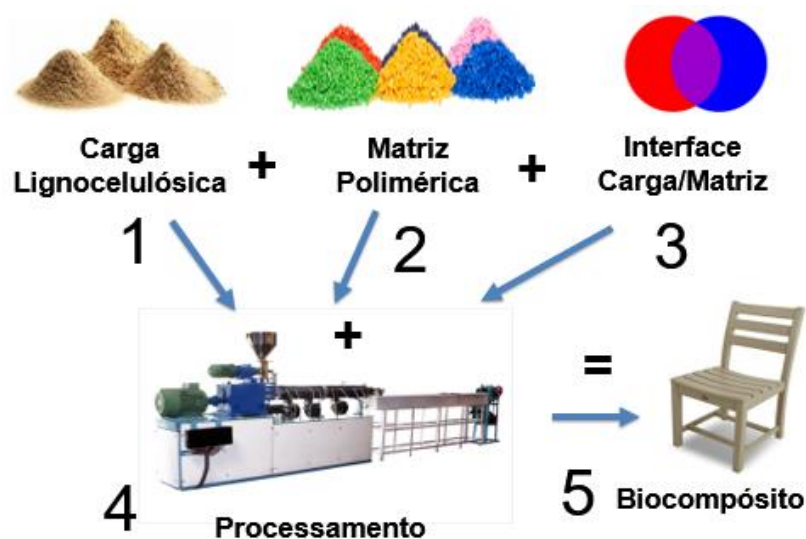


Figura 3.60 Constituintes básicos envolvidos no processamento de um biocompósito. Elaborado pelo autor[70].

No processo de preparação do compósito, as melhores condições das cargas, da matriz e do compatibilizante devem ser encontradas. Para as cargas em geral, deve-se considerar que tamanhos menores de fibras e partículas proporcionam maiores áreas de contato superficial entre a carga e a matriz, portanto, deve-se otimizar o processo de moagem através da seleção adequada dos equipamentos (moinho de bolas, moinho de facas ou moinho de martelos, etc.). Em relação especialmente às fibras, ainda se incluem como pontos a serem otimizados a razão de aspecto  $L/D$  (comprimento/largura), que está fortemente ligada também ao processo de moagem. Para a matriz e o compatibilizante, atenção deve ser dada para secagem e validade, dentre outras características.

Com as cargas, a matriz e o compatibilizante prontos para serem utilizados, é realizado o processo de incorporação das cargas com a matriz polimérica, juntamente com o compatibilizante. Diversos equipamentos podem ser utilizados neste processo como misturadores tipo Haake ou extrusoras, por exemplo.

Em processos industriais, para biocompósitos poliméricos com cargas lignocelulósicas, as extrusoras de rosca dupla são os equipamentos mais utilizados. A principal função das extrusora de dupla rosca é incorporar cargas,

reforços e aditivos em polímeros e estão disponíveis em diversos tipos de configuração. Podem ser cônicas ou cilíndricas, contra ou co-rotacionais e ainda interpenetrantes ou não. Além disso, estão disponíveis também em configurações modulares, o que as torna muito atrativas para trabalhar com diferentes tipos de compósitos ou variáveis[256].

Nas extrusoras de rosca dupla, os compósitos processados são sujeitos aos mais diferentes tipos de fluxos ao longo das roscas e na matriz de extrusão. Esses fluxos são responsáveis pela maneira como os componentes são incorporados num compósito[256]. Além disso, de modo geral, para a reação do compatibilizante com os componentes (matriz e carga), a funcionalização das reações deve ocorrer no estado fundido, portanto, dentro da extrusora, com o material sendo processado[257]. Desta forma, os diversos fluxos gerados no estado fundido neste equipamento durante o processamento tornam o uso deste equipamento o mais adequado para compósitos.

### **2.3.2.7 Variáveis envolvidas no desenvolvimento de biocompósitos de matrizes poliméricas com cargas lignocelulósicas**

A confecção de biocompósitos poliméricos com cargas lignocelulósicas e envolve uma série de variáveis relacionadas principalmente a materiais e processos. Estas variáveis definem as características finais de um dado biocompósito e podem ser divididas em três grupos envolvendo materiais e três grupos envolvendo processos. No primeiro grupo estão relacionadas as características intrínsecas de cada componente e, no segundo, as variáveis envolvidas nas etapas de pré-beneficiamento, que engloba a produção, coleta/colheita e transporte; as etapas de beneficiamento, que é a transformação do material lignocelulósico em carga e envolve limpeza, granulação e secagem; e as etapas finais, relacionadas a incorporação, a granulação e a moldagem do biocompósito. A Figura 3.61 apresenta um diagrama de causa e efeito (Ishikawa) com esses seis grupos e as principais variáveis.

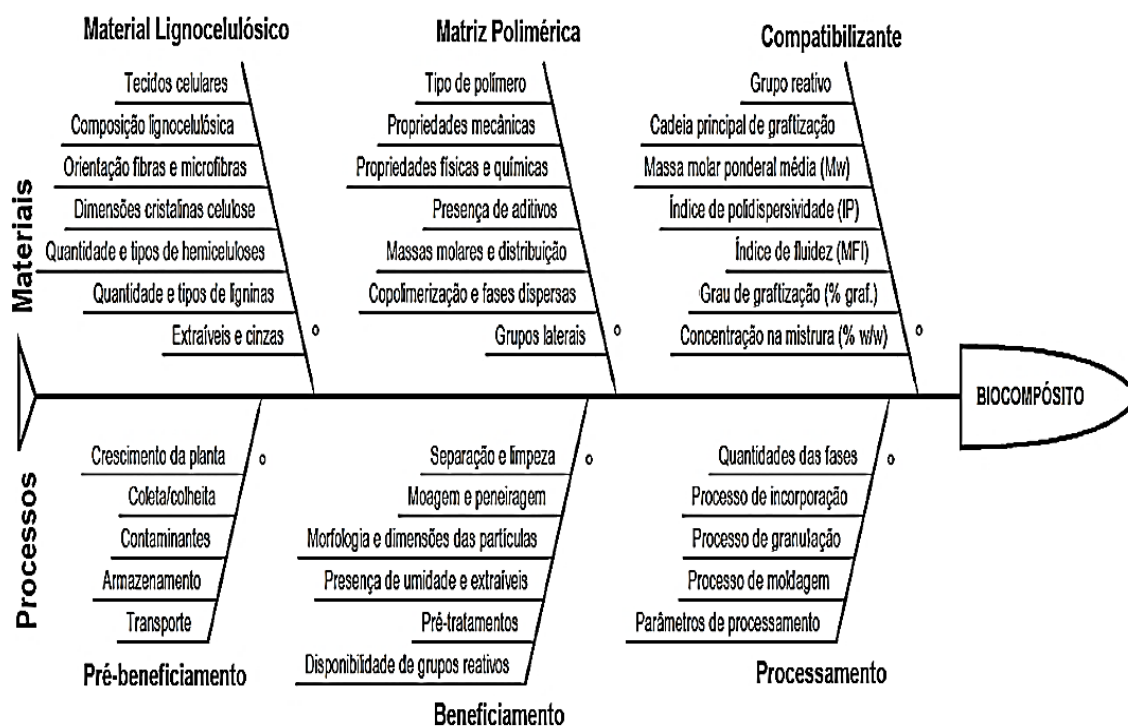


Figura 3.61 Diagrama de causa e efeito (Ishikawa) dos principais grupos de variáveis e variáveis que regem as características de um biocompósito. Elaborado pelo autor[9].

Baseado na Figura 3.61, o desenvolvimento de biocompósitos poliméricos com cargas lignocelulósicas apresentam os seguintes grupos de variáveis e principais variáveis, em detalhe:

Variáveis relacionadas aos materiais lignocelulósicos:

- Composição lignocelulósica (Celulose, Hemiceluloses e Ligninas).
- Dimensões das fases cristalinas e amorfas da celulose.
- Orientação das fibras e microfibrilas celulósicas na parede celular.
- Tipo, quantidade, morfologia e orientação dos tecidos e das células (fibras, esclereides, vasculares, etc.).
- Quantidade e tipos de hemiceluloses (xiloglucanas, arabinianas, galactomananas, etc.).
- Quantidade e tipos de ligninas (Tipos G, H, S e C).
- Quantidades e tipos de extraíveis (Óleos, taninos, substâncias pécicas, etc.) e minerais (K,P,Si, Al, etc.).

Variáveis relacionadas à matriz polimérica:

- Tipo de polímero (PP, PE, LDPE, HDPE, PS, PET, PVC, etc.)
- Propriedades mecânicas (Módulo elástico, tensão máxima, resistência a impacto, etc.)
- Propriedades físicas e químicas (Polaridade, higroscopia, resistência à degradação, etc.)
- Presença de aditivos (nucleantes, modificadores de impacto, etc.)
- Massas molares das cadeias ( $M_n$ ,  $M_w$  e  $M_z$ ), sua distribuição (gaussiana, bimodal, etc.), polidispersividade (IP) e índice de fluidez (MFI)
- Copolimerização e fases dispersas (EPM, EDPM, SBS, etc.)
- Presença e configuração dos grupos laterais ( $\text{CH}_3$ , Cl, etc.)

Variáveis relacionadas ao compatibilizante:

- Tipo de grupo reativo (anidrido maleico, silanos, isocianatos, etc.)
- Cadeia principal de graftização (PP, SBS, etc.)
- Massa molar ponderal média ( $M_w$ )
- Índice de polidispersividade (IP)
- Índice de Fluidez (MFI)
- Grau de graftização (%MAH.)
- Concentração na mistura (% w/w)

Variáveis relacionadas a etapas pré-beneficiamento:

- Condições de crescimento da planta (luminosidade, tipo de solo, ciclo hídrico, temperaturas, irrigação, adubação, etc.)
- Método e condições de coleta/colheita (corte, separação, transporte, etc.)
- Presença de contaminantes (areia, pedras, folhas, galhos, partes de embalagens, etc.)
- Condições de armazenamento (temperatura e umidade, presença de fungos, etc.) e transporte.
- Condições de preparo para uso como carga (secagem, pré-tratamento, tipo de moagem)

Variáveis relacionadas ao beneficiamento:

- Métodos de limpeza (pré-lavagem, escovamento, separação de impurezas, etc.)
- Método de moagem (moinho de facas, moinho de bolas, etc), corte e peneiragem.
- Morfologia e dimensões das partículas e fibras (Comprimento (L), largura (D) e razão de aspecto (L/D).
- Presença de umidade e extraíveis (voláteis, óleos, etc.)
- Pré-tratamentos (mercerização, enzimas, etc), aspereza superficial e disponibilidade de grupos reativos (OH, COOH, etc.)

Variáveis relacionadas ao processamento dos biocompósitos:

- Quantidades relativas de carga, matriz e compatibilizante
- Tipo de processo de incorporação (extrusão por rosca dupla, misturador Haake, etc.)
- Condições de granulação (tamanho e formato dos grânulos, secagem, etc.).
- Tipo de processo de moldagem (injeção, prensagem a quente, etc.)
- Parâmetros de processamento (perfil térmico, taxas de cisalhamento, velocidade da rosca, etc.).
- Condições de resfriamento e cristalização dos biocompósitos resultantes.

Sobczak L. e colaboradores[258] compararam as propriedades de diversos biocompósitos e compósitos com matriz de polipropileno incorporados à diferentes tipos de cargas. Os resultados mostraram uma comparação entre as propriedades dos materiais, através de um gráfico de Ashby de resistência à tração versus módulo elástico sob tração. A Figura 3.62 mostra esta comparação.

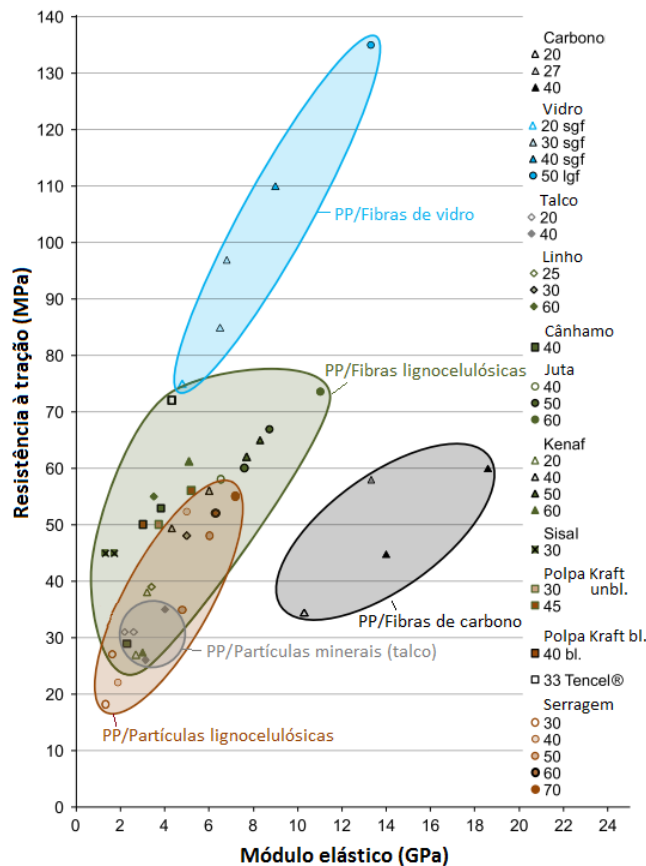


Figura 3.62 Diagrama de Ashby de resistência a tração versus módulo elástico para diferentes biocompósitos e compósitos com matriz de polipropileno (PP). Adaptado pelo autor, de Sobczak L. e colaboradores[258].

A partir do gráfico da Figura 3.62 é possível comparar o comportamento de biocompósitos de PP com partículas e fibras e também com o de diferentes compósitos. Através deste gráfico, nota-se que o desempenho dos biocompósitos com cargas fibrosas apresentam melhores resultados que com cargas particuladas. Também é possível notar pelos biocompósitos de PP com serragem que estas propriedades progridem com o aumento da percentagem de carga.

A Tabela 3.7 apresenta uma comparação de diversos biocompósitos de PP com cargas lignocelulósicas compatibilizadas com PP-g-MA, mostrando resultados de algumas propriedades obtidas em ensaio de tração. A fim de simplificar possíveis comparações, apenas as propriedades mecânicas de



módulo elástico ( $E_{max}$ ), resistência à tração ( $\sigma_{max}$ ), deformação máxima ( $\epsilon_{max}$ ) sob tração e resistência ao impacto, são apresentadas. É importante ressaltar que os resultados obtidos em outros trabalhos envolvem diversas variáveis que não condizem necessariamente às propriedades intrínsecas das cargas lignocelulósicas propriamente ditas, porém, que influenciam bastante nos resultados. São exemplos destas variáveis as propriedades dos PP das matrizes, os diversos parâmetros e condições de processamento (maquinário, ciclos térmicos, etc.), os tamanhos e formatos das partículas e fibras, as condições de fornecimento das cargas e diversas outras. É importante ressaltar que para elaboração da Tabela 3.7, muitos valores foram convertidos ou aproximados, tendo em vista a variabilidade de métodos e unidades utilizados nos trabalhos.

Tabela 3.7 Propriedades tração de módulo elástico ( $E_{max}$ ), tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ) e alongação ( $\epsilon_{max}$ ), e resistência ao impacto de alguns biocompósitos com matrizes de polipropileno homopolímero (PPh) compatibilizados com diferentes tipos de polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MAH). Elaborado pelo autor[9].

Carga Lignocelulósica			PP-g-MAH		$E_{max}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_{max}$ (%)	Impacto (J/m)
Tipo	%	Morf.	Tipo	%				
Bagaço de cana[259]	30%	Part.	DW-1100PP	5,0%	3000	24		
Casca de acácia[260]	30%	Part.	Polybond 3200	2,0%	800	28,5	11,0%	22,0
Casca de arroz[261]	30%	Part.	Epolene E-43	3,0%		29		38,0
Casca de arroz[221]	30%	Part.	Polybond 3200	3,0%		40		30,7
Casca de cevada[262]	40%	Part.	PPMA 6452	5,0%		35	2,5%	14,9
Casca de mandioca[263]	50%	Part.	Polybond 3200	3,0%		27,7		16,4
Casca de soja[264]	30%	Part.	Polybond 3200	5,0%	750	22	6,0%	
Fibra de Bambu[265]	30%	Fibra	Polybond 3200	2,5%		40,6	6,6%	16,0
Fibra de Bambu[259]	30%	Fibra	DW-1100PP	5,0%	3000	21		
Fibra de cânhamo[266]	30%	Fibra	Polybond 3200	5,0%	2700	32		
Fibra de cânhamo[267]	30%	Fibra	Sigma Aldrich	3,0%	5232	41,1	4,7%	20,2
Fibra de coco[268]	30%	Fibra	Polybond 3200	4,0%	1270	22,7	1,3%	-
Fibra de coco[257]	30%	Fibra	Orevac CA100	1,5%	900	37		20,0
Fibra de juta[269]	30%	Fibra	Exxelor PO 1020	2,0%	4500	39		40,9
Fibra de linho[267]	30%	Fibra	Sigma Aldrich	3,0%	5178	40,1	3,6%	20,7
Fibra de sisal[267]	30%	Fibra	Sigma Aldrich	3,0%	4928	38	4,3%	16,4
Folha de mamão[270]	20%	Fibra	G.S. Chemical	5,0%	722	33,5		27,0
Serragem[221]	30%	Part.	Polybond 3200	3,0%		38		32,1
Serragem[21]	40%	Part.	Polybond 3200	5,0%	3010	43	2,1%	11,0
Serragem[259]	30%	Part.	DW-1100PP	5,0%	3100	23		
<b>Médias</b>	<b>31%</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>3,6%</b>	<b>1954</b>	<b>32,7</b>	<b>2,11</b>	<b>16,3</b>

Conforme já mencionado, os resultados das propriedades finais dos biocompósitos dependem de um número grande de fatores e variáveis. Por isso, a comparação de resultados de biocompósitos é um trabalho complexo e impreciso. Apesar disso, uma tendência verificada é que, do ponto de vista das propriedades mecânicas, mesmo com exceções, a incorporação de cargas lignocelulósicas em matrizes de polipropileno tende a produzir materiais mais rígidos e resistentes a tração, porém, menos resistentes ao impacto e à elongação, que as matrizes. Nos trabalhos analisados citados na Tabela 3.7, conforme esperado, para diversas propriedades analisadas, o uso do compatibilizante PP-g-MAH se mostrou eficiente em melhorar os resultados de forma geral.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais utilizados

##### 3.1.1 Materiais naturais vegetais lignocelulósicos

Os frutos inteiros, as sementes inteiras e os resíduos lignocelulósicos (exocarpos (EX) e endocarpos (EC), mesocarpos (MC) cortados e cascas das sementes (CS)) foram obtidos da empresa Mais Castanhas, localizada em Juína-MT. No total, nove frutos inteiros, dois quilos de sementes inteiras, doze quilos de MC cortados e doze quilos de CS foram adquiridos. Todo o material utilizado foi obtido de castanhas nativas, ou seja, produzidos dentro da floresta.

Os frutos inteiros chegaram completos, contendo toda estrutura do pericarpo (exocarpo, mesocarpo, endocarpo) e sementes. Foram lavados em água corrente, com o auxílio de uma esponja, para remoção de terra na superfície. Posteriormente, foram secos em estufa a 60°C por 24 horas, a fim de serem utilizados na caracterização. Aos MC cortados foi aplicado superficialmente, ainda no produtor (Mais castanhas), uma solução de hipoclorito de sódio e água, para evitar proliferação de fungos durante o armazenamento e transporte. As CS passaram por cozimento prévio, para retirada das amêndoas, durante o processamento pelo produtor. A Figura 3.1 mostra parte do material adquirido.



Figura 3.1 A) Frutos inteiros (Ouriços). B) Mesocarpos (MC) cortados (Resíduos do processo de extração das amêndoas). C) Cascas das sementes (CS) (Resíduos do processo de extração das amêndoas). Fotografado pelo autor[8].

### 3.1.2 Matrizes poliméricas e compatibilizante

Para elaboração dos biocompósitos, foram utilizadas duas matrizes poliméricas diferentes: uma de polipropileno homopolímero (PPh) e outra denominada polipropileno copolímero (PPc) heterofásico que, na verdade, é uma blenda de uma fase de EPM (borracha etileno propileno) dispersa em uma matriz de PPh. Devido à diferença de polaridade carga/matriz (carga lignocelulósicas são polares e matrizes de poliolefinas são apolares), foi utilizado como compatibilizante o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MAH).

Os polipropilenos (PP) foram fornecidos pela empresa Piramidal, de Santana do Parnaíba-SP, revendedora autorizada dos produtos Braskem. O PPh utilizado foi o Braskem HP550R e o PPc utilizado foi o Braskem CP202XP (blenda PP/EMP). Já o compatibilizante utilizado foi o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), fornecido pela empresa Addivant (Estados Unidos), de nome comercial Polybond 3200. As propriedades dos polímeros utilizados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Propriedade dos polímeros utilizados[27, 221, 271-273]

Propriedades	Braskem HP550R	Braskem CP202XP	Addivant Polybond 3200
Índice de fluidez ASTM D1238 - [g/10min]	24	26	121
Densidade ASTM D792A - [g/cm <sup>3</sup> ]	0,905	0,9	-
Módulo em Flexão ASTM D790A - [MPa]	1300	1500	-
Resist. a Tração no Escoam. ASTM D638 - [MPa]	35	32	-
Alongamento no Escoam. ASTM D638 - [%]	10	6	-
Dureza ASTM D785 - [Rockwell R]	99	98	-
Resistência ao Impacto Izod ASTM D256A - [J/m]	20	55	-
Graftização de anidrido maleico (%MAH)	-	-	1%
Massa molar ponderal média (Mw) – [g/mol]	-	-	42000

PPh = Braskem 550R e PPc = Braskem CP202XP

Na escolha dos dois tipos de PP das matrizes (PPh e PPc), buscou-se, além de um produto consolidado no mercado, dois contratipos, ou seja, PPh e PPc que tivessem propriedades mais próximas possíveis, com apenas maior capacidade de absorção de impacto do PPc. O objetivo desta escolha foi minimizar variáveis das matrizes que não fossem relacionadas à capacidade de

absorção de impacto, o diferencial a ser avaliado na utilização da matriz de PPc. Além disso, buscou-se polipropilenos de alta fluidez, para que fossem minimizadas variáveis relacionadas à molhagem das cargas. Desta forma, de acordo com dados do fornecedor, os polipropilenos escolhidos, o HP 550R (PPh) e o CP202XP (PPc), são polímeros contratipos (propriedades próximas), de alta fluidez, com distribuição média de massa molar[271], e que diferem principalmente pela capacidade de absorção de impacto, que é superior no PPc[272].

Na escolha do compatibilizante, buscou-se um produto conhecido, disponível, com utilização ampla em pesquisas de biocompósitos e que apresentasse valores médios, próximo de 0,9, de grau de graftização do anidrido maleico (%MAH); e também valores médios, próximo de 40.000 g/mol, de massa molar ponderal média (Mw). Objetivou-se, com isso, minimizar variáveis referentes ao fornecimento e às características do compatibilizante. Desta forma, o PP-g-MAH escolhido foi o Polybond 3200, fornecido pela empresa Advant, o qual é bastante conhecido no meio acadêmico e que, de acordo com dados do fornecedor, apresenta %MAH de 1% e MW de 42.000, valores bastante próximos do planejado[221, 273].

### **3.1.3 Composições processadas**

Foram processadas seis diferentes composições: duas somente com os polímeros (PP) utilizados nas matrizes, puros, percorrendo os mesmos ciclos térmicos e mecânicos que os demais materiais; e quatro biocompósitos de polipropileno com cargas de materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB) (biocompósitos PP/CDB), com diferentes composições de carga e diferentes PP da matriz. Para cada uma destas composições, foi dado uma abreviatura, mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Nome e abreviatura das composições (PP e PP/CDB)

Nome completo do material	Abreviatura
Polipropileno homopolímero Braskem HP550R	PPh
Biocompósito com cargas lignocelulósicas oriundas da cascas de semente com matriz de polipropileno homopolímero Braskem HP550R	CLCh
Biocompósito com cargas lignocelulósicas oriundas do mesocarpo e matriz de polipropileno homopolímero Braskem HP550R	CLMh
Polipropileno copolímero heterofásico (blenda PP/EMP) Braskem CP202XP	PPc
Biocompósito com cargas lignocelulósicas oriundas de mesocarpo com matriz de polipropileno copolímero heterofásico (blenda PP/EMP) Braskem CP202XP	CLCc
Biocompósito com carga lignocelulósicas oriundas do mesocarpo com matriz de polipropileno copolímero heterofásico (blenda PP/EMP) Braskem CP202XP	CLMc

Os biocompósitos PP/CDB foram formulados pelas matrizes de PP e 30 %(m/m) de cargas lignocelulósicas de materiais lignocelulósicos da CDB, com partículas menores que 50 mesh, e compatibilizadas com 10 %(m/m) de PP-g-MAH da massa da carga. As percentagens de cada constituinte das composições são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Materiais processados com os respectivos tipos de matrizes e percentagem de cargas lignocelulósicas e PP-g-MAH.

Nome	Tipo de Matriz	Tipo de Carga	Matriz (%(m/m))	Carga (%(m/m))	PP-g-MAH (%(m/m))
PPh	Polipropileno Homopolímero	Sem	100%	0%	0%
CLCh	Polipropileno Homopolímero	CS	67%	30%	3%
CLMc	Polipropileno Homopolímero	MC	67%	30%	3%
PPc	Polipropileno Homopolímero	Sem	100%	0%	0%
CLCc	Polipropileno Copolímero	CS	67%	30%	3%
CLMc	Polipropileno Copolímero	MC	67%	30%	3%

CS = casca da semente, MC = mesocarpo.

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Preparação e moagem dos materiais

Os materiais lignocelulósicos da CDB, ou seja, os exocarpos e endocarpos (EX/EC); os mesocarpos (MC) e as cascas das sementes (CS), que são os resíduos do processo de extração das amêndoas, passaram por uma sequência de etapas de beneficiamento cujo objetivo foi: adequá-los às condições de análise e servirem de carga no desenvolvimento dos biocompósitos.

Primeiramente, os materiais lignocelulósicos da CDB passaram por um processo de limpeza prévia. O objetivo desta etapa foi homogeneizar o material do trabalho, a fim de se gerar resultados mais claros, sem a influência de contaminantes. Os EX, retirados dos frutos inteiros, tiveram as superfícies limpas com o uso de um pincel. Posteriormente foram secos em estufa a 60°C por 24 horas. Os MC (camada intermediária) continham restos de EC (camada interna) e de EX (camada externa) na sua superfície. Para remoção desta contaminação, cada MC passou por um processo de escovação com uma escova rotativa cônica de fios de aço, acoplado a uma furadeira elétrica. Em seguida, os MC, já limpos, foram secos em estufa a 60°C, por 24 horas. A Figura 3.2 mostra o processo de escovação dos MC em A, dois MC sujos, em B e estes mesmos MC limpos e escovados, em C.

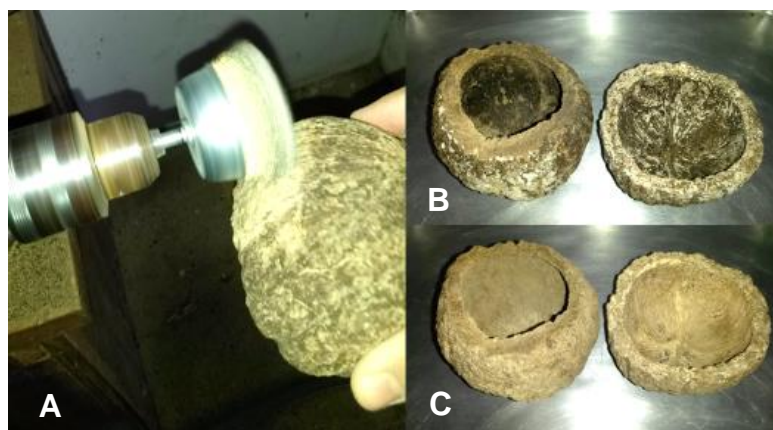


Figura 3.2 Processo de limpeza dos MC com escova rotativa cônica de fios aço. A) Processo de escovação; B) Mesocarpos sujos; C) Mesocarpos escovados e limpos. Fotografado pelo autor[8].

As CS chegaram do produtor contaminadas, principalmente com pedaços de amêndoas. O material foi selecionado manualmente de forma que somente as cascas fizessem parte das análises e do beneficiamento. Em seguida, com o auxílio de uma peneira, esse material foi lavado em água corrente e, posteriormente, secos em estufa a 60°C por 24 horas.

Após a separação, foi constatado que cerca de 15% em peso seco das CS constituíam de pedaços de amêndoa e outras impurezas. A Figura 3.3 mostra o processo de separação e lavagem das CS.



Figura 3.3 A) Separação das cascas, dos pedaços de amêndoas e partes podres.  
B) Lavagem das CS em água corrente. Fotografado pelo autor[8].

A fim de serem utilizados como cargas em biocompósitos e como material para análise, os materiais lignocelulósicos, limpos e secos, tiveram de passar por um processo de moagem. Para este fim, dois equipamentos foram utilizados: um moinho de facas da marca Wittmann, modelo MAS1 (3CV) e um moinho de martelos da marca Servitech, modelo CT-03 (2CV). A Figura 3.4 mostra os dois moinhos e seus respectivos rotores.





Figura 3.4 A) Moinho de facas Wittmann MAS1 (3CV). B) Rotor do moinho de facas Wittmann. C) Moinho de martelos Servitech CT-03 (2CV). D) Rotor do moinho de martelo Servitech. Fotografado pelo autor[8].

Os MC, limpos e secos, foram quebrados em pedaços menores com auxílio de uma morsa. Em seguida foram moídos no moinho de facas para obter um pó de partículas grossas, de tamanho menor que 4 mesh. Por fim, esse pó foi moído no moinho de martelos para obtenção de partículas menores que 18 mesh. A Figura 3.5 mostra estas etapas, até a obtenção do pó com partículas menores que 18 mesh.



Figura 3.5 Etapas de moagem dos MC . A) Quebra do MC na morsa. B) Pedacos quebrados do MC para moagem no moinho de facas. C) Partículas menores que 4 mesh após moagem no moinho de facas. D) Partículas menores que 18 mesh após moagem no moinho de martelos. Fotografado pelo autor[8].

As CS, limpas e secas, foram moídas diretamente no moinho de martelo obtendo, desta forma, partículas menores que 18 mesh. A Figura 3.6 mostra na moagem das CS, estas etapas, até a obtenção do pó com partículas menores que 18mesh.

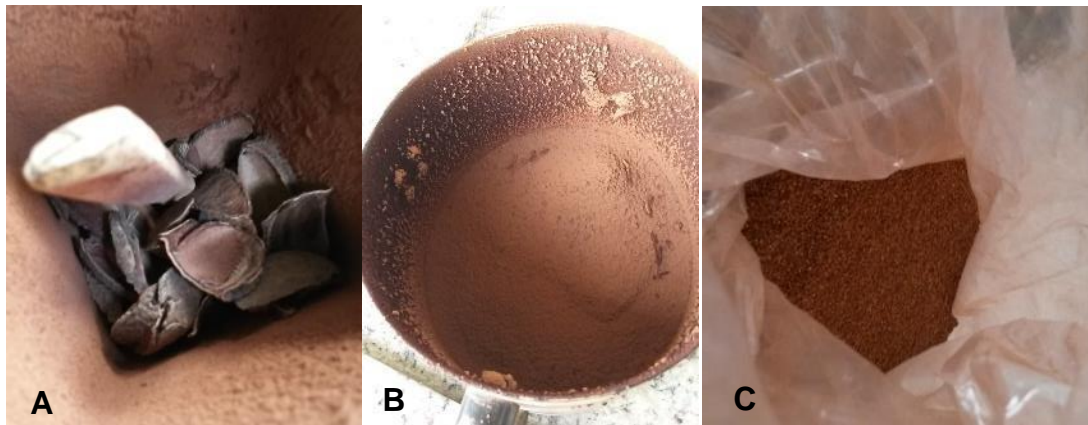


Figura 3.6 Etapas de moagem das CS. A) Abastecimento do moinho de martelo com CS. B) Partículas menores que 18 mesh no compartimento do moinho de martelo. C) Pó resultante com partículas menores que 18 mesh. Fotografado pelo autor[8].

Após as etapas de moagem, todos os três resíduos passaram por dois processos de peneiração diferentes: um destinado à transformação do material bruto em cargas para biocompósitos e outro destinado apenas à transformação para utilização nas análises das composições químicas.

No processo de transformação do material em cargas, a maior parte dos pós resultantes foi peneirado com o auxílio de um agitador de peneiras magnético marca Bertel, com peneiras de malha de 18 e de 50 mesh. Este processo resultou em dois pós com duas granulometrias diferentes: Uma com partículas entre 18 e 50 mesh e outra com partículas menores que 50 mesh. No processo de moagem do material para uso nas análises das composições químicas, cerca de meio quilo de cada resíduo foi peneirado em malhas de 60 e 80 mesh. Esse processo resultou em um pó com somente um tipo de partícula, com granulometria entre 60 e 80 mesh. A agitação dos materiais moídos ocorreu até ser verificado que somente partículas da granulometria desejada estavam

presentes nas peneiras, geralmente sendo necessários cerca de trinta minutos de agitação. A Figura 3.7 mostra o processo de peneiração dos materiais moídos.



Figura 3.7 Processos de peneiração do materiais lignocelulósicos moídos. A) Peneiração do pó para obtenção de partículas entre 18 e 50 mesh e maiores que 50 mesh no agitador magnético. B) Peneiração do pó para obtenção de partículas entre 60 e 80 mesh no agitador magnético. C) Peneiras com o pó. D) Um dos pós resultantes. Fotografado pelo autor[8].

Os dois polipropilenos (PPh e PPc) e o PP-g-MAH foram moídos em um moinho de facas de bancada, refrigerado a água, da marca AX-Plásticos. Objetivou-se com esta etapa obter um pó fino, que proporcionasse melhor mistura e também que permitisse o processamento em uma extrusora de dupla rosca co-rotacional e interpenetrante, de 19 mm de diâmetro, utilizada na elaboração dos biocompósitos. Os pós resultantes foram secos em estufa a 60°C por 24 horas antes de serem pesados e misturados com as cargas. A Figura 3.8 mostra o moinho de facas utilizado na moagem, seu rotor e o processo de moagem.

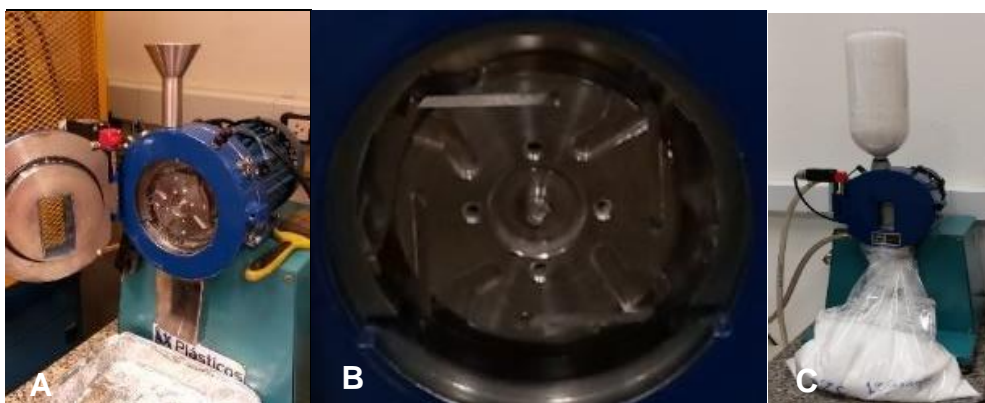


Figura 3.8 A) Moinho de facas de bancada da AX Plásticos utilizado na moagem dos PP e do PP-g-MAH. B) Rotor do moinho da AX Plásticos. C) Processo de moagem de um dos polímeros. Fotografado pelo autor[8].

### 3.2.2 Processamento dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB

#### 3.2.2.1 Preparação das composições

Após moagem dos PP, do PP-g-MAH e das cargas lignocelulósicas da CDB, foram preparadas amostras de acordo com as composições planejadas. Para isso foram usadas duas balanças: uma comum, modelo Viper BC, da marca Metter, com resolução e precisão de 0,5 g; e outra de maior precisão, modelo BG 400, da marca Quimis, com resolução de 0,001g e precisão de 0,01g. Além disso, foram usados sacos de polietileno de vinte litros para a mistura, armazenamento e transporte das composições.

As quantidades de cada composição de PP e carga foram determinadas na balança comum e as quantidades de PP-g-MAH na balança de maior precisão. Após isso, as composições foram misturadas dentro dos sacos de polietileno através de agitação, até homogeneização visível dos componentes. Cada mistura foi identificada pelo nome conforme a composição. A Figura 3.9 mostra as balanças e os sacos plásticos, já com as composições prontas, para a agitação e homogeneização.



Figura 3.9 A) Balança comum Metter Viper BC. B) Balança de precisão Quimis BG 400. C) Montagem de uma composição. D) Sacos plásticos com as composições para agitação mecânica e homogeneização. Fotografado pelo autor[8].

### 3.2.2.2 Extrusão das composições

As misturas com as composições previstas foram processadas em uma extrusora de dupla rosca, co-rotacional e interpenetrante, da marca B&P - Process Equipment and System, modelo MP19, com 3/4 de polegada (aproximadamente 19 mm) de diâmetro e  $L/D = 25$ , sem degasagem. A extrusora foi alimentada com as misturas prontas, onde foram extrudados fios cilíndricos de cerca de 4mm de diâmetro, os quais foram resfriados imediatamente após a extrusão em uma calha com água, para serem granulados em seguida. A Figura 3.10 mostra todo o processo de extrusão; a extrusora B&P MP19; a região do barril de extrusão, do misturador e do funil de alimentação; a matriz de extrusão; e a calha de resfriamento.



Figura 3.10 Processo de extrusão dos grânulos. A) Conjunto do processo. B) Extrusora B&P MP19. C) Misturador e funil de alimentação. D) Região do barril de extrusão. E) Matriz de extrusão. F) Calha de resfriamento. Fotografado pelo autor[8].

Os parâmetros de processamento foram determinados de forma a se conseguir um processo contínuo de extrusão, dentro dos limites de capacidade do equipamento. O perfil térmico de temperatura foi determinado de forma que a temperatura real do polímero fundido na matriz de extrusão não ultrapassasse 190°C. Obteve-se o cuidado de serem mantidas iguais para todas as composições o perfil térmico e a vazão. Os parâmetros de processo, o perfil térmico e a geometria da rosca dupla da extrusora são mostrados na Tabela 3.4:

Tabela 3.4 Perfil térmico da extrusora, parâmetros de processo e geometria da rosca dupla. Elaborado pelo autor[9]

Perfil Térmico					Parâmetros de Processo		
Zona1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Rpm	Torque	Vazão
180°C	180°C	180°C	180°C	180°C	100	50%	1,5 Kg/h
<b>Geometria das roscas</b>							

### 3.2.2.3 Granulação e secagem dos grânulos

Após resfriamento dos fios extrudados, estes foram granulados por um sistema de corte automático, para obter grânulos de cerca de 7 mm de comprimento, afim de serem utilizados na moldagem por injeção de corpos de prova. A Figura 3.11 mostra o sistema para corte dos grânulos e os grânulos formados para uma das composições.



Figura 3.11 A) Sistema de rolos guia de alimentação da cortadora. B) Cortadora de fios sendo alimentada. C) Fio de uma das composições já cortado em grânulos. Fotografado pelo autor[8].

Por fim, cada composição teve os grânulos espalhados em bandejas de alumínio de forma espalhada e foram secos em estufa com circulação de ar contínua à 50°C por 48 horas. A Figura 3.12 mostra as bandejas com algumas composições e a secagem das bandejas com os grânulos em estufa.



Figura 3.12 A) Grânulos dos biocompósitos nas bandejas. B) Bandejas com os grânulos na estufa durante a secagem. Fotografado pelo autor[8].

### 3.2.2.4 Moldagem por injeção dos corpos de prova

Após secagem dos grânulos das composições, corpos de prova para os ensaios foram moldados por injeção. Neste processo, foi utilizada uma injetora da marca Battenfeld, modelo Plus 35, com diâmetro de rosca de 25 mm. Os parâmetros do processo de injeção são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 Parâmetros do processo de injeção.

Parâmetros do processo de Injeção			
<b>Perfil de temperatura:</b>	T0=190°C	T1=170°C	T2=180°C
<b>Pressão de Injeção:</b>	P1=40 Pa	Molde=60 Pa	
<b>Pressão de empacotamento:</b>	P1=38 Pa	P2=30 Pa	P3=28 Pa
<b>Tempo de empacotamento:</b>	T1=10s	T2=11s	T3=12s
<b>Velocidade de injeção:</b>	V4=40 m/s	V3=40 m/s	V2=10 m/s
<b>Tempo de Injeção:</b>	<b>Tempo de resfriamento:</b>		
3.2s	13s		

Três diferentes moldes foram utilizados, para moldagem dos corpos de prova, de acordo com as normas ASTM D638-2010 (Tração), ASTM D256-2010 (Impacto) e ASTM D 790-2010 (Flexão).

Após a injeção, os corpos de prova foram condicionados em temperatura ambiente por 36 horas para estabilização das propriedades. A Figura 3.13 apresenta a injetora Battenfeld Plus 35 utilizada no processo, os moldes de injeção, as peças injetadas e os corpos de prova já sem os galhos de injeção.



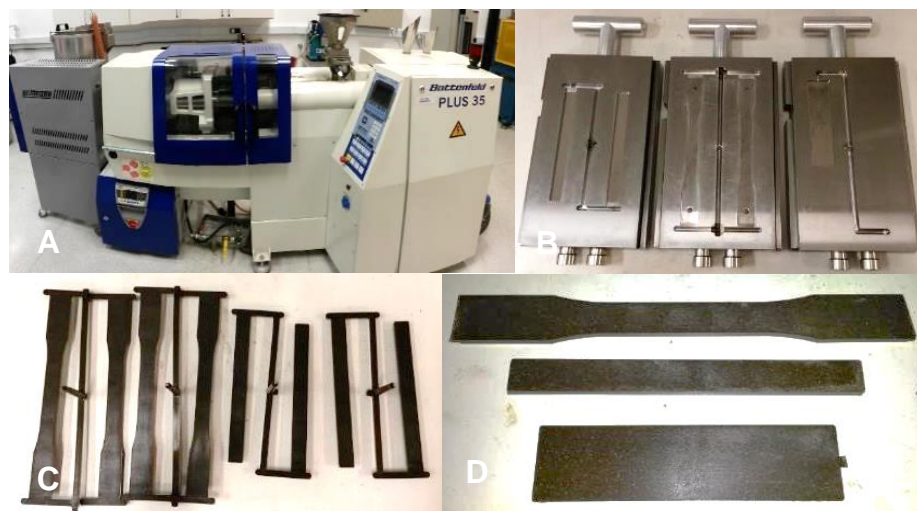


Figura 3.13 Processo de injeção dos corpos de prova. A) injetora Bettenfeld Plus 35. B) Moldes de injeção utilizados. C) Corpos de prova ainda com os galhos de injeção. D) Corpos de prova já processados. Fotografado pelo autor[8].

### 3.2.3 Caracterizações morfológicas dos materiais lignocelulósicos

A morfologia dos materiais lignocelulósicos e das partículas resultantes das moagens foram identificadas através de imagens obtidas por seis diferentes métodos:

a) Fotografias convencionais:

Para imagens tridimensionais com aumentos até 10X foram utilizadas duas câmeras fotográficas convencionais. Para melhor visualização da estrutura interna, um fruto inteiro foi completamente preenchido e revestido com resina poliéster transparente. Esse fruto foi fatiado com uma serra de fita em quatro pedaços, que também tiveram em suas superfícies resina aplicada. Por fim, o fruto, com a resina curada, foi fotografado. A Figura 3.14 mostra o processo de preenchimento, corte e aplicação superficial da resina poliéster.

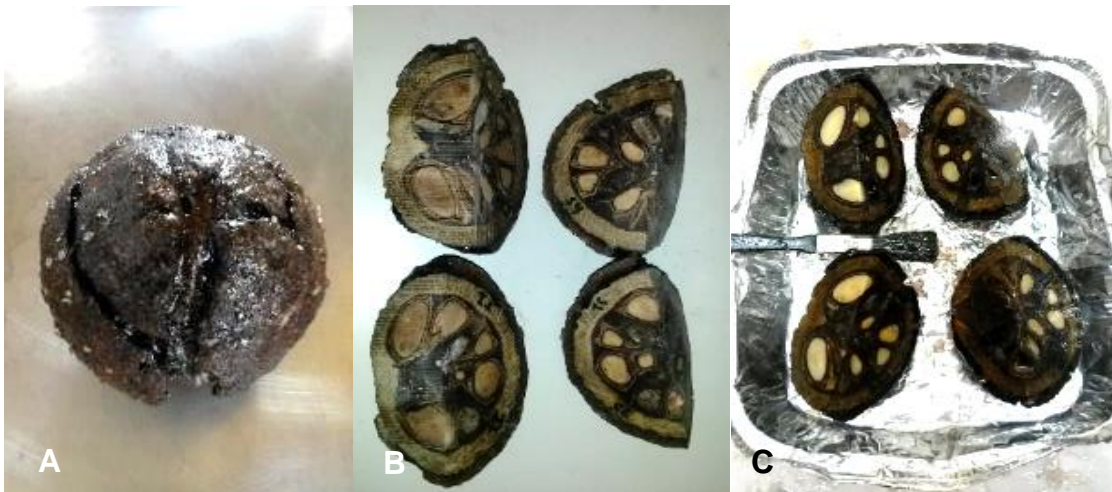


Figura 3.14 Processo de embutimento do ouriço com resina. A) Fruto inteiro preenchido com resina poliéster. B) Fruto inteiro preenchido com resina poliéster e fatiado. C) Aplicação superficial da resina poliéster no fruto fatiado. Fotografado pelo autor[8].

b) Lupa Estereoscópica (LE):

Para imagens com profundidade e sob luz visível, com aumentos até 180X, foi utilizada uma Lupa estereoscópica (LE) marca SRATE, modelo TXB2-D10, com aumentos de 7x a 180x, acoplado a uma câmera CMOS de 5mp. A Figura 3.15 mostra o equipamento utilizado.



Figura 3.15 Lupa estereoscópica acoplada à câmera CMOS. Fotografado pelo autor[8].

c) Microscópio óptico com amostra embutida (MOE):

Para imagens bidimensionais obtidas através de microscópio de luz visível refletida em amostras embutidas (MOE), com aumentos até 1000x, as amostras foram embutidas em resina de cura a frio tipo poliéster, desbastadas superficialmente em lixas progressivas até 1200 mesh e polidas em politriz rotativa com pano de polimento e solução de alumina até granulação de 1  $\mu\text{m}$ . Nesta etapa foram utilizadas duas politrizes metalográficas de disco duplo, da marca Arotec. Por fim, as amostras preparadas foram fotografadas em um microscópio óptico marca Olympus, modelo BX41M-LED, com conjunto óptico configurado para aumentos de 40x a 1000x, e uma câmera de 5mp acoplada para captura das imagens. A Figura 3.16 mostra o processo e os equipamentos utilizados na preparação das amostras e na captura das imagens.

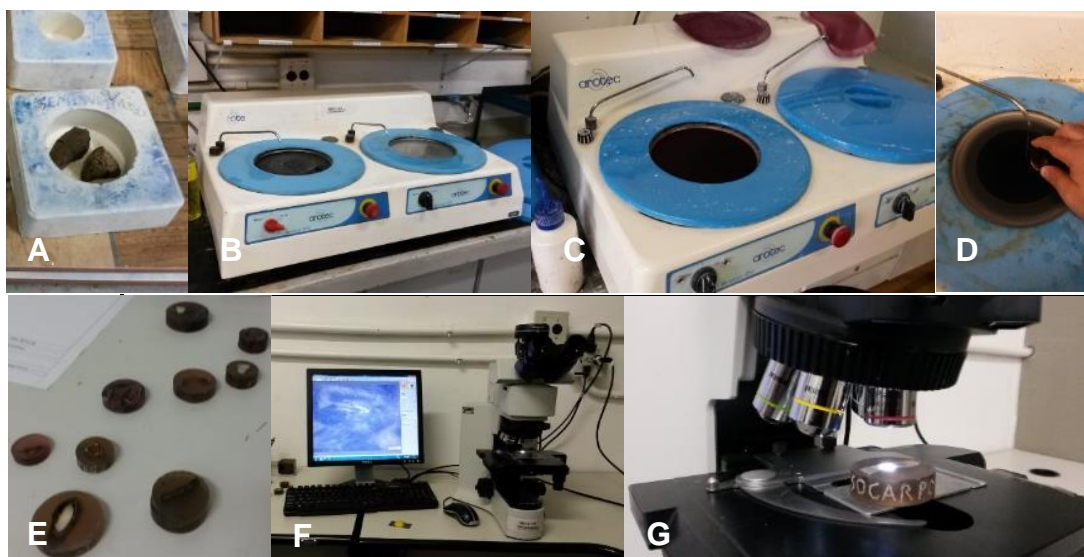


Figura 3.16 Processo para obtenção de imagens por MOE. A) Amostras em molde de silicone para embutimento em resina poliéster. B) Lixadeira metalográfica. C) Politriz com panos para polimento em alumina. C) Amostra sendo polida. D) Amostras embutidas. E) Microscópio óptico com sistema de captura de imagens. F) Amostra embutida em observação no MO. G) Amostra embutida em observação no MO. Fotografado pelo autor[8].

d) Microscópio óptico com amostra em lâmina (MOL):

Para imagens bidimensionais obtidas através de microscópio de luz visível de transmissão, com amostra em lâmina (MOL), em aumentos até 1000x; as amostras em uma primeira etapa foram amolecidas em solução de 10% de Etilenodiamina em água destilada por 120 horas e, após isso, foram embutidas em parafina. Em uma segunda etapa, as amostras amolecidas e embutidas em parafina foram seccionadas, utilizando um micrótomo de marca American Optical, modelo Spencer 820, em pequenas fatias de 1  $\mu\text{m}$ . Em uma terceira etapa, as fatias foram colocadas em lâminas de vidro e atacadas quimicamente com uma solução em água destilada com 1% do corante metacromático acetato de tionina, uma substância com forte poder colorante, que reage com os tecidos do material lignocelulósico, dependendo do caráter ácido ou base dos radicais das substâncias presentes na amostra.

O acetato de tionina colore nas cores azul ou verde as substâncias com radicais ácidos, e nas cores rosa ou roxo as substâncias com radicais básicos. Tecidos lignificados possuem radicais ácidos em sua composição, portanto, adquirem cor azul ou verde, enquanto que, tecidos não lignificados, adquirem as cores rosa ou roxo, devido à predominância das celulosas e hemicelulosas, que contêm radicais básicos. Os taninos são substâncias bastante ácidas, portanto, é esperado que células que contenham taninos exibam coloração escura após o ataque.

Por fim, as amostras fatiadas e quimicamente atacadas foram protegidas com uma fina lamínula de vidro e foram fotografadas através de luz visível em um microscópio óptico biológico da marca Olympus, modelo BX-51, com conjunto óptico configurado para aumentos de 40x a 1000x, e uma câmera de 5 mp acoplada para captura das imagens. A Figura 3.17 mostra o processo e os equipamentos utilizados na preparação das amostras e na captura das imagens por este método.



Figura 3.17 Processo para obtenção de imagens por MOL. A) Amostras amolecidas e embutidas em parafina ainda no molde. B) Amostra embutida pronta para ser fatiada. C) Micrótomo utilizado no fatiamento das amostras. D) Amostra sendo fatiada no micrótomo. E) Amostra já fatiada em uma lâmina. F) Amostra sendo quimicamente atacada. G) Microscópio biológico trinocular Olympus BX-51 e sistema de captura. Fotografado pelo autor[8].

e) Microscópio eletrônico de varredura (MEV):

Para imagens em que houve necessidade de maior ampliação, as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca FEI, modelo Inspect S-50, com ampliações de até 100.000X. Para captação das imagens, as amostras foram submetidas à metalização por ouro e coladas em fita condutora. A Figura 3.18 mostra a preparação das amostras e o MEV utilizado na obtenção das imagens.

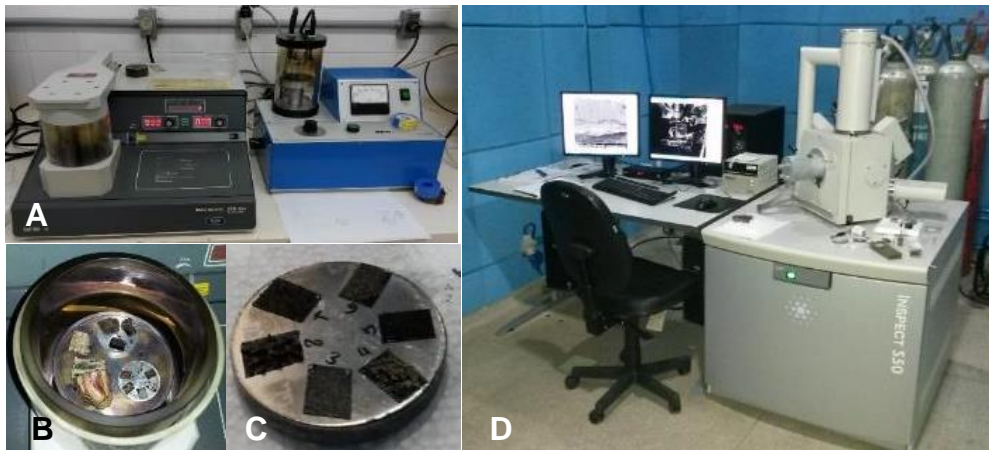


Figura 3.18 Processo para obtenção de imagens por MEV. A) Metalizadoras de amostras. B) Amostras em processo de metalização. C) Amostras metalizadas coladas em fita adesiva condutora. D) MEV Inspect S50 utilizado na captura de imagens com aumentos até 100.000X. Fotografado pelo autor[8].

f) MEV com fonte de emissão de campo (MEV-FEG):

Para situações em que houve necessidade de aumento e resolução não alcançadas com o MEV Inspect S50, as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG), marca FEI, modelo Magellan 400L, com ampliações de até 1.000.000X. A Figura 3.19 mostra o MEV-FEG utilizado na obtenção das imagens.



Figura 3.19 A) MEV-FEG Magellan 400L utilizado na captação das imagens com aumento até 1.000.000X. Fotografado pelo autor[8].

### 3.2.3.1 Caracterizações dimensionais gerais

Os materiais lignocelulósicos foram analisados em relação aos volumes e massas de três formas: inteiros, que correspondem as condições do material nativo; em partes, que correspondem principalmente aos resíduos após o processo de extração das amêndoas; e moídos, condição ideal para transporte e uso como carga na indústria de plásticos. Já os biocompósitos foram analisados utilizando partes dos corpos de prova do ensaio de flexão.

Para análise do material lignocelulósico foram utilizados cinco tipos de amostras:

- Frutos inteiros: Ouriços fechados, brutos, tais quais encontrados na floresta nativa, contendo todas as camadas do pericarpo (EX, MC e EC) e sementes inteiras.
- Exocarpos (EX) e endocarpos (EC) (resíduos): Constituem EX e EC que foram retirados dos frutos inteiros. São resíduos do processo de produção das amêndoas, mas geralmente permanecem na mata e se decompõe em poucas semanas.
- Mesocarpos (MC) cortados (resíduos): São os MC dos frutos, sem o EX e o EC, que tiveram suas partes superiores cortadas para a retirada das sementes. São resíduos do processo de produção das amêndoas. Geralmente permanecem na mata e demoram vários meses para se decompor.
- Sementes Inteiras: Sementes inteiras, tais quais retiradas dos frutos inteiros, sem processamento, foram analisadas em relação à massa e dimensões.
- Cascas das sementes (CS) (resíduos): São as cascas (tegumentos) que resultam do processo de retirada da amêndoa da semente. São resíduos do processo de produção das amêndoas que geralmente acumulam nos centros produtores em grande quantidade.

A Figura 3.20 mostra os cinco tipos de amostras analisadas:



Figura 3.20 A) Fruto inteiro, contendo exocarpo (EX), mesocarpo (MC), endocarpo (EC) e sementes. B) EX e EC. C) MC cortado para retirada das sementes. D) Sementes inteiras, contendo cascas e amêndoas. E) Cascas das sementes (CS). Fotografado pelo autor[8].

Para análise das dimensões volumétricas, foram utilizadas duas régulas com resolução de 1 mm, das marcas Kingtools e Vonder, calibradas, e um paquímetro marca Mitutoyo, modelo Absolut CD 6''-CX-B, com resolução de 0,01 mm, calibrado. A Figura 3.21 mostra estes equipamentos.



Figura 3.21 Régulas calibradas e paquímetro utilizados nas medições. Fotografado pelo autor[8].

Para medição de massas foram utilizadas quatro balanças calibradas, conforme tamanho e peso da amostra, e necessidade. A marca, modelo, resolução e precisão de cada balança são mostradas na Tabela 3.6 e a Figura 3.22 mostra estes equipamentos.



Tabela 3.6 Marca, modelo, resolução e precisão das balanças utilizadas para medições de massa.

Figura 3.22	Marca	Modelo	Resolução	Precisão
A	Mettler	Viper BC	0,5g	0,5g
B	Quimis	BG400	0,001g	0,01g
C	Mettler Toledo	AG204	0,0001g	0,001g
D	Mettler Toledo	XS205	0,00001g	0,0001g

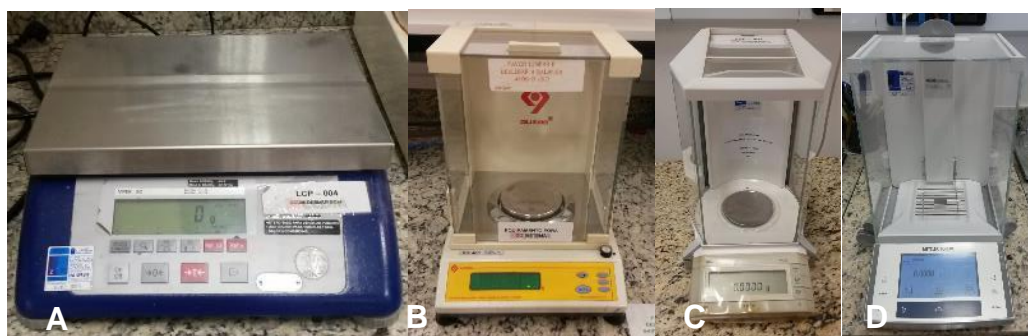


Figura 3.22 Balanças utilizadas nas medições de massa. A) Balança Mettler Viper BC. B) Balança Quimis BG 400. B) Balança Mettler Toledo AG204. C) Balança Mettler Toledo XS205. Fotografado pelo autor[8].

Para análise de densidade dos resíduos brutos foi utilizada uma caixa plástica de 30 litros, previamente graduada através de comparação com volumes ocupados por água, e a balança Mettler Viper BC (Figura 3.22-A). Para análise de densidade dos pós foi utilizada uma proveta graduada de 100ml e a balança de precisão Quimis BG 400 (Figura 3.22-B).

Para análise da densidade real dos materiais foi utilizada picnometria de gás hélio, utilizando o princípio de Arquimedes de deslocamento de fluídos (gás hélio), através de um picnômetro, modelo Ultracycrometer 1000, marca Quantachrome. O equipamento e os aparatos utilizados nas análises das densidades são mostrados na Figura 3.23.

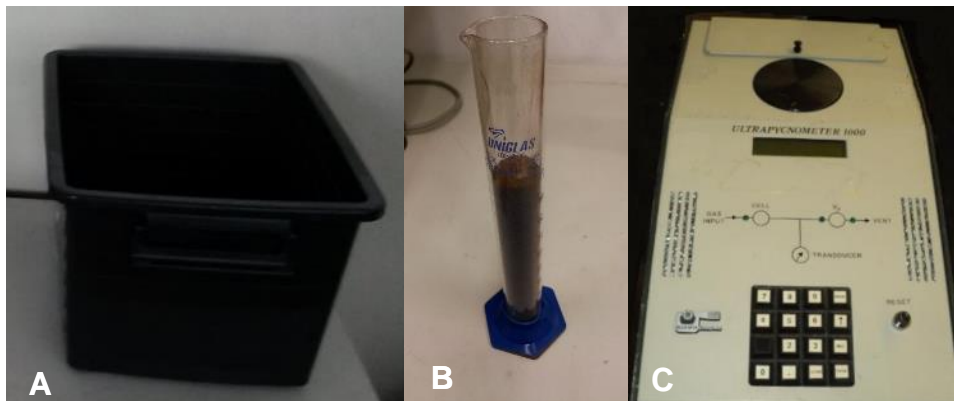


Figura 3.23 Equipamento e acessórios utilizados nas análises das densidades.

A) Compartimento plástico de 30 litros graduado (foi graduado para o ensaio). B) Proveta graduada de 100ml. C) Picnômetro Ultracycrometer 1000, marca Quantachrome. Fotografado pelo autor[8].

As análises dimensionais e mássicas foram realizadas em três diferentes tipos de amostra: Frutos inteiros, MC cortados e sementes inteiras, incluindo cascas e amêndoas.

Para análise dos frutos inteiros foram utilizadas seis amostras fechadas, contendo as três camadas do pericarpo (EX, MC e EC) e também as sementes no interior. A análise foi realizada em três etapas. Na primeira etapa, os frutos foram analisados inteiros, com todas as camadas do pericarpo e com as sementes. Na segunda etapa, o EX foi retirado, deixando a superfície do MC exposta. Por fim, na terceira etapa, o MC foi cortado ao meio e aberto, expondo o EC e as sementes, os quais foram ambos retirados e pesados. A obtenção das medidas dos frutos inteiros foi realizada conforme a Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Descrição do método de obtenção das medidas das dimensões dos frutos inteiros.

Medida	Denominação	Descrição
Diâmetro médio (mm)	<i>Dmfi</i>	Média entre a maior e a menor medida do diâmetro equatorial da esfera do fruto inteiro.
Altura do fruto inteiro (mm)	<i>Hfi</i>	Medida da maior distância meridional da esfera do fruto inteiro.
Cobertura superfície exocarpo (%)	<i>Cex</i>	Porcentagem da área superficial do fruto inteiro coberta pelo exocarpo.
Espessura do exocarpo (mm)	<i>Eex</i>	Média da espessura do exocarpo em três medições em pontos diferentes.
Altura sem o exocarpo (mm)	<i>Hmfi</i>	Medida da maior distância meridional da esfera do fruto após retirado o exocarpo.
Número de sementes (unidades)	<i>Nsfi</i>	Contagem do número de sementes

Para análise dos MC cortados foram utilizadas quarenta amostras abertas, ou seja, sem aproximadamente trinta por cento da sua parte superior, que foram retiradas para retirada das sementes no processo de extração das amêndoas.

Os MC cortados foram primeiramente medidos em relação ao peso, à altura média, ao diâmetro médio e à espessura. Também foi medida a perda de massa ocorrida com a limpeza, com a escova rotativa de fios de aço. A obtenção das dimensões dos MC cortados e as perdas de massa com a limpeza foi realizada conforme a Tabela 3.8.

Tabela 3.8 Descrição do método de obtenção das medidas das dimensões dos MC cortados.

Medida	Denominação	Descrição
Diâmetro médio do mesocarpo cortado (mm)	<i>Dmm</i>	Média entre a maior e a menor medida do diâmetro equatorial da esfera do mesocarpo cortado.
Altura média mesocarpo cortado (mm)	<i>Hmm</i>	Média entre a maior e a menor medida da altura do mesocarpo cortado.
Espessura do mesocarpo (mm)	<i>Em</i>	Espessura média do mesocarpo entre três medições em pontos diferentes.
Massa sujo (g)	<i>Msj</i>	Massa do mesocarpo cortado antes da limpeza com escova rotativa de fios de aço.
Massa limpo (g)	<i>Mlp</i>	Massa do mesocarpo cortado após a limpeza com escova rotativa de fios de aço.
Perda limpeza (g)	<i>Plz</i>	Varição em gramas da massa com a limpeza do mesocarpo cortado.
Perda limpeza (%)	<i>Plz%</i>	Varição em porcentagem da massa com a limpeza do mesocarpo cortado.

Em seguida, com base nos resultados obtidos, foram feitas projeções de como seriam as medidas dos MC cortados, se inteiros, ou seja, de suas dimensões antes de serem abertos para retirada das sementes. Para isso, assumiu-se como premissa que uma perda na esfera do MC original correspondente a uma calota esférica com cerca de trinta por cento do volume e da massa total ocorreu. A obtenção das dimensões dos MC se inteiros foi realizada conforme a Tabela 3.9 e conforme a Equação 3.1 e a Equação 3.2.

Tabela 3.9 Descrição do método de obtenção das medidas das dimensões estimadas dos MC se inteiros.

Medida	Denominação	Descrição
Altura do mesocarpo se inteiro (mm)	$Hmsi$	Altura estimada do mesocarpo antes de ser cortado para retirada das sementes. É a altura do mesocarpo cortado acrescida de 30%. ( $Hmsi=1,3 \times Hmm$ )
Peso do mesocarpo se inteiro (g)	$Mmsi$	Massa estimado do mesocarpo antes de ser cortado para retirada das sementes. É a massa do mesocarpo cortado acrescida de 30%. ( $Mmsi=1,3 \times Mmlp$ )
Volume da esfera do mesocarpo se inteiro ( $cm^3$ )	$Vsi$	Volume estimado da esfera do mesocarpo antes de ser cortado para retirada das sementes e é calculado pela Equação 3.1
Volume do mesocarpo se inteiro ( $Cm^3$ )	$Vmsi$	Volume estimado do mesocarpo antes de ser cortado para retirada das sementes e é calculado pela Equação 3.2.
Densidade estimada ( $g/cm^3$ )	$\rho em$	Densidade estimada do mesocarpo baseado na razão a massa e o volume estimados do mesocarpo se inteiro.

$$Vsi = \left( \frac{4\pi \times \left(\frac{Dmm}{2}\right)^2 \times \left(\frac{Hmsi}{2}\right)}{3 \times 10^3} \right)$$

(3.1)

Equação 3.1 onde  $Vsi$  é o volume estimado da esfera do mesocarpo se inteiro,  $Dmm$  é o diâmetro médio real do MC cortado e  $Hmsi$  é a altura estimada do MC se inteiro e  $10^3$  é o fator de conversão para  $cm^3$ .

$$V_{msi} = V_{si} - \left( \frac{4\pi \times \left( \frac{D_{mm} - 2Em}{2} \right)^2 \times \left( \frac{H_{msi} - 2Em}{2} \right)}{3 \times 10^3} \right) \quad (3.2)$$

Equação 3.2 onde  $V_{msi}$  é o volume estimado do MC se inteiro,  $V_{si}$  é o volume estimado da esfera do MC se inteiro,  $D_{mm}$  é o diâmetro médio real do MC cortado,  $Em$  é a espessura real do MC cortado,  $H_{msi}$  é a altura estimada do MC se inteiro e  $10^3$  é o fator de conversão para  $\text{cm}^3$ .

Para análise das sementes, várias amostras foram primeiramente medidas em relação ao comprimento e largura e, em seguida, quebradas em uma morsa para separação das CS. Deste conjunto apenas vinte amostras que mantiveram as amêndoas inteiras, após a quebra, foram consideradas na análise. A obtenção das dimensões das sementes e das amêndoas foi realizada conforme a Tabela 3.10.

Tabela 3.10 Métodos para coleta de medidas das sementes

Medida	Denominação	Descrição
Largura da semente, ou da amêndoa (mm)	<i>Lse, Lam</i>	Largura do lado oposto ao hilo na semente e oposto ao embrião na amêndoa.
Comprimento da semente, ou da amêndoa. (mm)	<i>Cse, Cam</i>	Comprimento total longitudinal da semente, ou da amêndoa.
Massa da semente, da casca ou da amêndoa (g)	<i>Mse, Mca, Mam</i>	Massa da semente (Mse), da casca (Mca) ou da amêndoa (Mam)

Para obtenção da densidade volumétrica aparente dos resíduos brutos, ou seja, assim como se encontram no produtor, a caixa plástica de 30 l com as graduações de volume (Figura 3.23-A) foi preenchida com o material analisado e pesada na balança Mettler Viper BC (Figura 3.22-A). A partir da relação massa e volume ocupado foi encontrada a densidade volumétrica aparente dos resíduos brutos.

Para obtenção da densidade volumétrica aparente dos resíduos já beneficiados, ou seja, limpos, moídos e peneirados, foi usada a proveta graduada de 100ml (Figura 3.23-B) e a balança Quimis BG 400 (Figura 3.22-B). Nesta análise, cada pó foi colocado na proveta, pesado (peso total menos o peso da proveta) e compactados com o auxílio do agitador magnético (Figura 3.7-A-B) por cinco minutos. Após obter a massa e o volume ocupado na proveta pelo material compactado, a densidade foi encontrada pela razão entre as medidas.

Para obtenção da densidade volumétrica aparente do MC, quatro pequenos cubos do material foram usinados de forma a terem superfícies planas e perfeitamente ortogonais umas às outras. A partir da medida da massa obtida pela balança de precisão Mettler Toledo AG 204 (Figura 3.22-C) e do volume verificado pelo produto das dimensões medidas com o paquímetro, obteve-se a densidade aparente do MC pela razão entre estas medidas. A Figura 3.24 mostra os materiais ensaiados.

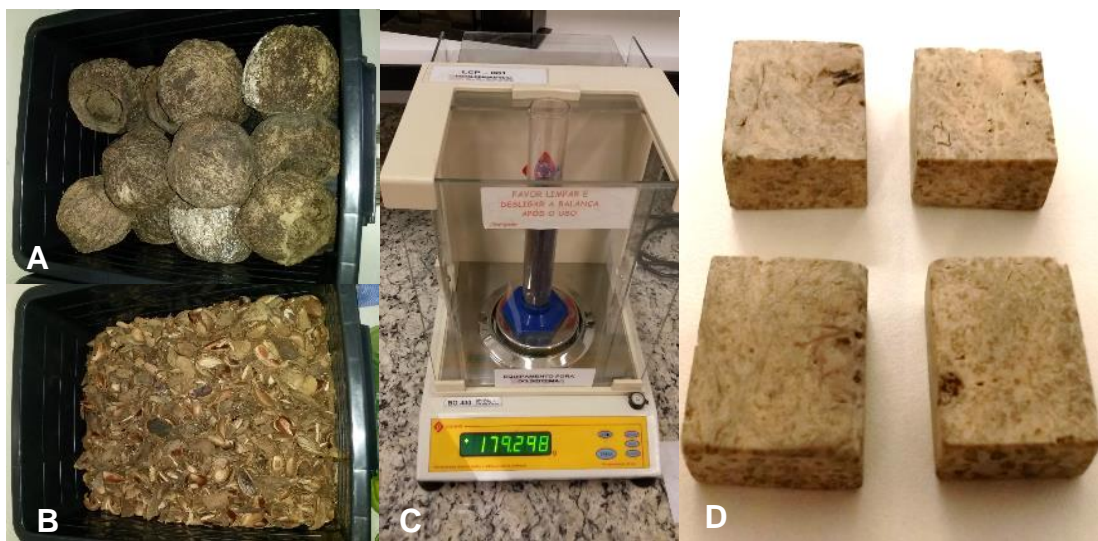


Figura 3.24 Medições de volume e densidade aparente. A) Caixa plástica graduada contendo MC. B) Caixa plástica graduada contendo CS. C) Proveta graduada com resíduos em pó compactados sendo pesados. D) Cubos de MC usinados para avaliação da densidade aparente. Fotografado pelo autor[8].

Para obtenção da densidade volumétrica aparente dos biocompósitos e dos polímeros puros, foram utilizadas as razões de peso e volume das medidas dos corpos de prova do ensaio de flexão, os quais foram medidos com o paquímetro (Figura 4-9) e pesados com a balança de precisão Mettler Toledo AG 204 (Figura 3.22-C).

Para obtenção da densidade real dos materiais particulados dos resíduos, dos biocompósitos e dos polímeros puros, foi utilizada picnometria, que usa o princípio de Arquimedes para detectar o volume real do sólido. O método, realizado através do picnômetro (Figura 3.24-C) consiste em medir a variação de pressão de hélio, um gás inerte, com átomos muito pequenos e com alto poder penetrante, em uma câmara metálica[274]. O volume é então calculado pela Equação 3.3 e a densidade por relação desse volume com a massa medida.

$$V_s = V_a - \left( \frac{V_e}{\left( \frac{Pr_1}{Pr_2} \right) - 1} \right) \quad (3.3)$$

Equação 3.3 onde  $V_s$  é o volume do sólido,  $V_a$  é o volume da câmara metálica do picnômetro,  $V_e$  é o volume da câmara de expansão,  $Pr_1$  é a pressão inicial e  $Pr_2$  é a pressão final (após a queda de pressão).

Para as medidas foram utilizadas a balança de precisão Mettler Toledo XS205 (Figura 3.22-D) e o picnômetro (Figura 3.23-C). Os resultados finais da análise volumétrica e mássica permitiram entender as relações de massa, volume e densidade de cada resíduo, tanto bruto como beneficiado, além das densidades dos materiais processados (PPh, PPc e biocompósitos PP/CDB).

### **3.2.4 Caracterizações químicas dos materiais lignocelulósicos**

#### **3.2.4.1 Perda ao fogo (Análise imediata)**

O ensaio de perda ao fogo, também chamado de análise imediata, constitui em aquecer em etapas uma certa quantidade de amostras lignocelulósicas em cadinhos cerâmicos, utilizando uma mufla, medindo as

variações mássicas a cada etapa. Ao final, sobram apenas as cinzas, as quais são posteriormente analisadas por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). As informações resultantes são os teores de umidade ( $Tu$ ), de voláteis ( $Tv$ ) (diferente de teor de extraíveis), de carbono fixo ( $Tcf$ ), teor de cinzas ( $Tc$ ) e, por fim, após análise por EDS em uma etapa posterior, a composição química elementar das cinzas.

Um desentendimento comum na interpretação desta análise é confundir teor de voláteis ( $Tv$ ) com teor de extraíveis ( $Text$ ), porém, é importante ressaltar que se tratam de teores obtidos em diferentes análises. O  $Tv$  é obtido através da volatização de substâncias por aquecimento em mufla, na análise de perda ao fogo. Já o  $Text$  é obtido através de dissoluções utilizando Soxhlet, na análise química dos teores de extraíveis e polímeros estruturais (celulose, hemiceluloses e ligninas).

Neste ensaio foram analisadas três diferentes amostras: as cascas das sementes (CS), os mesocarpos (MC) e os exocarpos/endocarpos (EX/EC). Todas na forma de partículas, menores que 50 mesh, resultantes do processo de moagem.

As pesagens foram realizadas na balança de precisão Mettler Toledo XS205 (Figura 3.22-D). Os equipamentos utilizados nas queimas foram seis cadinhos cerâmicos, uma mufla com controle digital de temperatura e um dessecador de vidro de tamanho grande. A Figura 3.25 apresenta estes equipamentos.

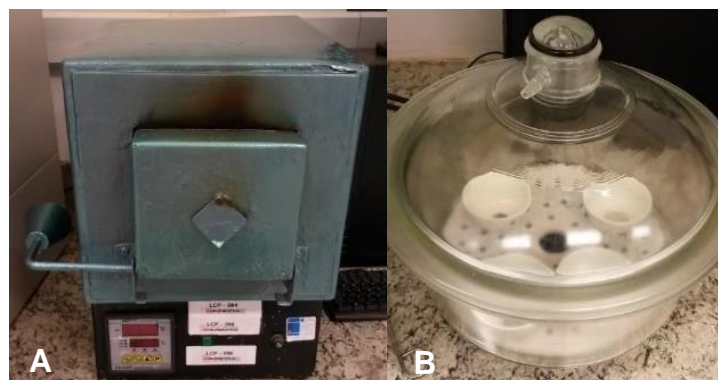


Figura 3.25 Equipamentos utilizados na análise imediata. A) Mufla com capacidade maior que 850°C. B) Dessecador com os cadinhos cerâmicos. Fotografado pelo autor[8].



O ensaio foi realizado em duplicata e constituiu de 5 etapas, as quais secaram e prepararam os cadinhos, na primeira etapa, e avaliaram o  $Tu$ , na segunda, o  $Tv$ , na terceira, o  $Tcf$ , na quarta e o  $Tc$ , na quinta e última etapa. As descrições detalhadas de cada etapa são apresentadas a seguir:

a) Secagem e pesagem dos cadinhos:

Cada amostra foi ensaiada em duplicata, portanto, foram utilizados seis cadinhos cerâmicos no total. Antes de cada ensaio, por duas vezes seguidas, cada cadinho foi seco a  $750^{\circ}\text{C}$ , por uma hora, na mufla, e resfriado dentro de um dessecador por mais uma hora. Após isso, cada cadinho foi pesado na balança, obtendo-se o peso do cadinho seco ( $Mcs$ ). Em seguida, os cadinhos foram postos em um dessecador e utilizados logo em seguida, para evitar ao máximo nova absorção de umidade com o tempo.

b) Determinação da massa inicial úmida ( $Miu$ )

Cerca de 5 g de cada amostra úmida foi colocada nos cadinhos secos e pesados, obtendo  $M0$ . Desta forma, a  $Miu$  de cada amostra foi determinada segundo a Equação 3.4:

$$Miu = M0 - Mcs \quad (3.4)$$

Equação 3.4 onde  $Miu$  é a massa inicial úmida,  $M0$  é a massa do conjunto do cadinho com a amostra úmida e  $M1$  é a massa do conjunto do cadinho com a amostra seca.

c) Determinação do teor de umidade ( $Tu$ )

Cada um dos conjuntos dos cadinhos secos, com as amostras, foi colocado na estufa a  $100^{\circ}\text{C}$ , por 60 minutos e, logo em seguida pesados, obtendo  $M1$ . Desta forma, os  $Tu$  de cada amostra foram obtidos pela relação da

percentagem de perda de massa de água em relação a  $Miu$ , conforme a Equação 3.5:

$$Tu = \frac{M1 - M0}{Miu} \quad (3.5)$$

Equação 3.5 onde  $Miu$  é a massa inicial úmida,  $M0$  é a massa do conjunto do cadinho com a amostra úmida e  $M1$  é a massa do conjunto do cadinho com a amostra seca.

d) Determinação do teor de voláteis ( $Tv$ )

Cada um dos conjuntos dos cadinhos com as amostras secas foi colocado na mufla, estabilizada a 850 °C, por 7 minutos. Em seguida cada um dos cadinhos com as amostras foi resfriado no dessecador por uma hora e pesados, obtendo  $M2$ . Desta forma, os  $Tv$  de cada amostra foram obtidos pela relação da percentagem de perda de massa de voláteis em relação a  $Miu$ , conforme a Equação 3.6:

$$Tv = \frac{M2 - M1}{Miu} \quad (3.6)$$

Equação 3.6 onde  $Miu$  é a massa inicial úmida,  $M1$  é a massa do conjunto do cadinho com a amostra seca e  $M2$  é a massa do conjunto do cadinho com a amostra livre de extraíveis.

e) Determinação do teor de carbono fixo ( $Tcf$ )

Cada um dos conjuntos dos cadinhos com as amostras secas foi colocado na mufla, estabilizada a 710 °C, por 60 minutos. Em seguida cada um dos cadinhos com as amostras foi resfriado no dessecador por uma hora e pesados, obtendo  $M3$ . Desta forma, os  $Tcf$  de cada amostra foram obtidos pela

relação da percentagem de perda de massa de carbono fixo em relação à  $Miu$ , conforme a Equação 3.7:

$$T_{cf} = \frac{M3 - M2}{Miu} \quad (3.7)$$

Equação 3.7 onde  $Miu$  é a massa inicial úmida,  $M2$  é a massa do conjunto do cadinho com a amostra livre de extraíveis e  $M3$  é a massa do conjunto do cadinho com a amostra contendo somente as cinzas.

f) Determinação do teor de cinzas ( $T_c$ )

Após todas as etapas de secagem na estufa e queima em mufla, nos cadinhos, sobraram apenas as cinzas, rica em inorgânicos. O  $T_c$  então pode ser calculado em relação ao  $Miu$  de acordo com a Equação 3.8:

$$T_c = \frac{M3 - M_{cs}}{Miu} \quad (3.8)$$

Equação 3.8 onde  $Miu$  é a massa inicial úmida,  $M3$  é a massa do conjunto do cadinho com a amostra contendo somente as cinzas e  $M_{cs}$  é a massa do cadinho seco.

A Figura 3.26 mostra uma etapa de queima na mufla sendo executada. A primeira imagem mostra a queima dos voláteis, com fumaça. A segunda imagem mostra o cadinho sendo retirado quente da mufla. A terceira imagem mostra o cadinho com as amostras queimadas para serem pesados.

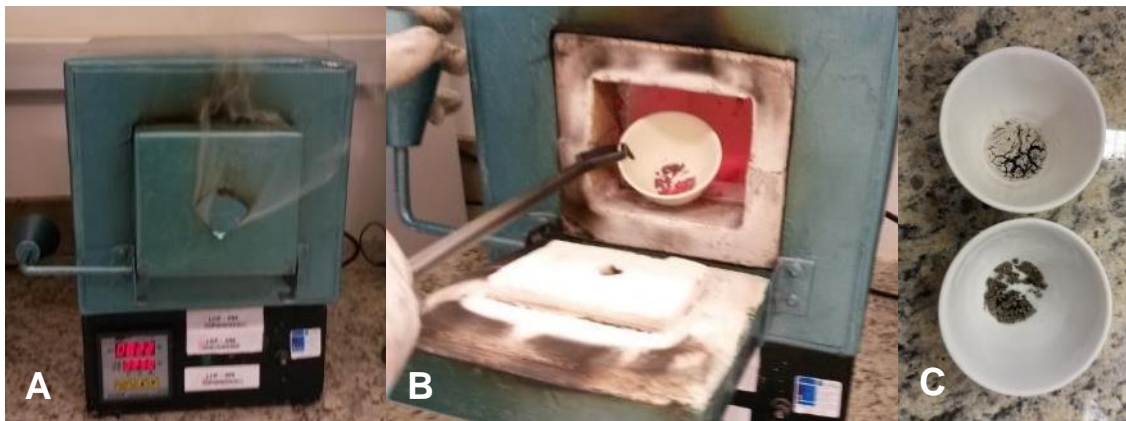


Figura 3.26 Ensaio de perda ao fogo (análise imediata). A) Material em ensaio durante a determinação do teor de voláteis ( $T_v$ ). B) Material incandescente sendo tirado da mufla. C) Cinzas restantes do processo nos cadinhos. Fotografado pelo autor[8].

#### 3.2.4.2 Análise elementar das cinzas por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)

As cinzas resultantes dos processos de perda ao fogo (análise imediata) dos materiais lignocelulósicos da CDB apresenta os resíduos inorgânicos e carvão (queima incompleta). A análise elementar dos inorgânicos presentes na composição destas cinzas, e conseqüentemente no material lignocelulósico, foi realizada por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). O equipamento utilizado foi um EDS marca Oxford, modelo Inca Energy 250, acoplado a um MEV, marca FEI, modelo Quanta 400. A Figura 3.27 mostra o equipamento utilizado na análise das cinzas.



Figura 3.27 Equipamento utilizado na análise elementar das cinzas. A) MEV marca FEI, modelo Quanta, com um EDS marca Oxford, modelo Inca Energy 250, acoplado. B) Detalhe do equipamento de EDS acoplado ao MEV. Fotografado pelo autor[8].

### 3.2.4.3 Análise dos polímeros estruturais e extraíveis

Para análise dos teores de extraíveis e dos polímeros estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) foi desenvolvido um método baseado na compilação das etapas descritas nas normas ASTM D1105, ASTM D1106, TAPPI T13M-54, TAPPI T 222OM-06, TAPPI T 204 om-07, TAPPI T19M-54, ABNT NBR 14853:2010, ABNT NBR 7989:2010 e em diversos trabalhos e procedimentos[175, 275-280], porém, objetivando ser o mais robusto possível. Este método foi desenvolvido em virtude de algumas tentativas fracassadas, utilizando apenas as etapas dos métodos pesquisados, para obtenção dos teores, terem ocorrido. Os materiais ensaiados, principalmente as CS moídas, apresentaram certa dificuldade na separação total da lignina, prejudicando a avaliação dos teores de holocelulose (celulose e hemicelulose juntas) e celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose).

O método desenvolvido consiste de quatro partes, que são a separação dos extraíveis dos polímeros estruturais, o isolamento da lignina insolúvel, a o isolamento da holocelulose e, ao final, o isolamento da celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose) da holocelulose. O método consiste nas seguintes etapas:

a) Determinação do teor de extraíveis (Text):

A primeira etapa da análise consiste na extração e determinação dos teores de extraíveis. Os materiais resultantes ao final desta parte do método são compostos apenas de polímeros estruturais (celulose, hemiceluloses e ligninas). As partes seguintes da análise, que são os isolamentos da lignina, da hemicelulose e da celulose, exigem que as amostras estejam livres de extraíveis.

Os reagentes necessários para esta análise são acetona PA, álcool etílico (95%) e água destilada. Os equipamentos e dispositivos necessários por amostra consistem de um extrator Soxhlet, uma chapa aquecedora, um balão de fundo chato de 250 ml, um Becker de 1 litro, um funil de Büchner, um papel filtro, um Kitassato e uma bomba de sucção. A Figura 3.28 mostra os equipamentos e partes do processo para a obtenção do teor de extraíveis e para o isolamento dos polímeros estruturais.



Figura 3.28 Equipamentos e processo de separação dos extraíveis dos polímeros estruturais. A) Conjunto montado para extração via Soxhlet. B) Extração via Soxhlet. C) Remoção dos solventes com funil de Büchner acoplado a um Kitassato e sucção. Fotografado pelo autor[8].

As etapas necessárias para extração dos extraíveis das amostras devem ser seguidas sequencialmente e são as seguintes:

- i. Separar uma quantidade maior que 6 g de cada amostra bruta.
- ii. Separar um funil de Büchner com papel filtro que comporte a amostra.
- iii. Secar a amostra e o funil de Büchner com o papel filtro em estufa por 1 hora a 100 °C ou até peso constante.
- iv. Pesar a amostra seca e obter *P1*.
- v. Pesar o funil de Büchner com o papel filtro, secos, e obter *P2*.
- vi. Transferir a amostra para um balão de fundo chato de 250 ml.
- vii. Adicionar ao balão 200 ml de acetona PA
- viii. Realizar extração Soxhlet com a acetona por 4 h a 70 °C.
- ix. Remover a acetona com sucção no funil de Büchner.
- x. Lavar o aparato e o papel filtro com álcool etílico para remover a acetona.
- xi. Após sucção e lavagem, transferir a amostra (o filtrado) para o balão de fundo chato e adicionar 200 ml de álcool etílico.
- xii. Fazer nova extração Soxhlet com álcool etílico por 4 h a 70 °C.
- xiii. Remover o álcool etílico com sucção no funil de Büchner.
- xiv. Secar o material até estar completamente livre do álcool etílico.
- xv. Transferir amostra (conteúdo filtrado) para um Becker de 1 litro e adicionar 800 ml de água destilada.
- xvi. Aquecer o conjunto até a ebulição (aproximadamente 100 °C) e manter à volume constante (encapar a boca do Becker com papel alumínio) por 1h.
- xvii. Remover a água com sucção no funil de Büchner.
- xviii. Transferir novamente a amostra (conteúdo filtrado) ao Becker e adicionar 800 ml de água destilada.

- xix. Repetir as etapas *xv* a *xvii*.
- xx. Repetir as etapas *xv* a *xvi*.
- xxi. Secar funil de Büchner com o filtro e a amostra (conteúdo filtrado) a 100°C por uma hora ou até peso constante.
- xxii. Pesar funil de Büchner com o filtro e a amostra (conteúdo filtrado), secos, e obter *P3*.
- xxiii. Obter teor de extraíveis *Tex* pela Equação 3.9:

$$Tex = \left( 1 - \left( \frac{P3 - P2}{P1} \right) \right) \times 100\% \quad (3.9)$$

Equação 3.9 onde *Tex* é o teor de extraíveis, *P1* é a massa inicial da amostra seca, *P2* é a massa do funil de Büchner com filtro, secos, e *P3* é a massa do funil de Büchner com filtro e com a amostra, após processo, secos.

b) Determinação do teor de lignina (*Tlig*):

A segunda etapa da análise consiste na separação da lignina e na determinação de seu teor, para cada amostra ensaiada. Os resíduos resultantes, ao final desta parte do método, são compostos apenas de lignina insolúvel.

Os reagentes necessários para esta análise são ácido sulfúrico 72% e água destilada. A aparelhagem necessária consiste de um Becker de 1 l, um bastão de vidro, um misturador magnético, uma chapa aquecedora, um filtro de placa sinterizada com porosidade de 16 a 40 micras (n° 3) e uma bomba de sucção. A Figura 3.29 mostra o processo de extração da lignina de uma amostra.



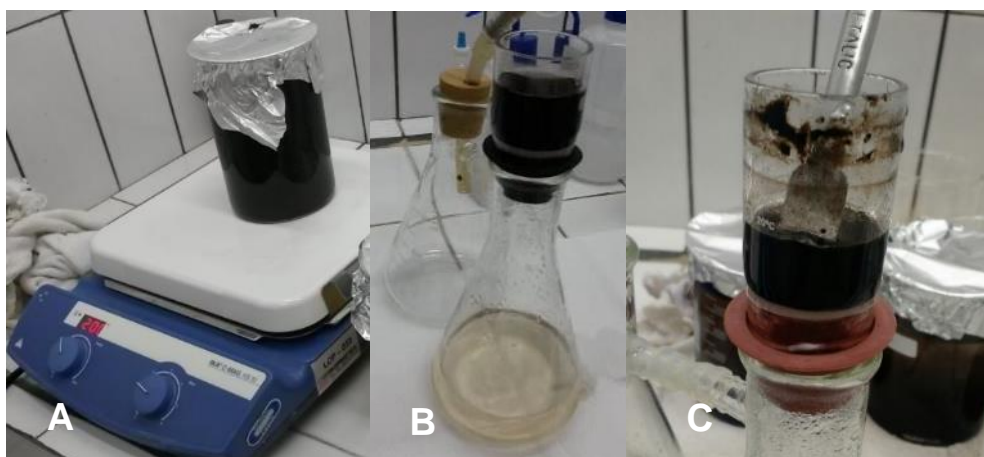


Figura 3.29 Processo de extração da lignina. A) Amostra no Becker com solução de ácido sulfúrico, aquecida e mantida sob volume constante. B) Sistema de filtragem com filtro sinterizado acoplado a um Kitassato e sucção. C) Filtro sinterizado com os resíduos de lignina em processo de filtragem. Fotografado pelo autor[8].

A análise para obtenção do *Tlig* foi realizada em duplicata. As etapas necessárias para extração da lignina insolúvel das amostras devem ser seguidas sequencialmente e são as seguintes:

- i. Pesar 2x1 g (duplicata, total 2 g) de amostras secas e livres de extraíveis e obter *P4*.
- ii. Separar um filtro de placa sinterizada com porosidade de 16 a 40 micras (n° 3) e deixar secar em estufa a 100 °C por 1 hora.
- iii. Pesar o filtro de placa sinterizada seco e obter *P5*.
- iv. Transferir cada uma das amostras para um Becker de 1 litro.
- v. Adicionar ao Becker com as amostras 15 ml de ácido sulfúrico 72 % frio (12 °C a 15 °C) e misturar por 1 minuto com um bastão de vidro.
- vi. Deixar 2 horas sob agitação em agitador magnético em temperatura entre 18 °C e 20 °C.

- vii. Diluir 3% de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) em 560 ml de água destilada e adicionar ao Becker com a amostra.
- viii. Aquecer o Becker com a amostra até fervura e manter em volume constante (encapar a boca do Becker com papel alumínio) por 4 horas.
- ix. Remover a solução de ácido sulfúrico filtrando a amostra através de sucção no filtro de placa sinterizada.
- x. Lavar a amostra com água destilada no filtro de placa sinterizada acoplada ao Kitassato até obter ph constante (utilizar medidor digital).
- xi. Secar o filtro de placa sinterizada com a amostra a 100 °C por uma hora ou até peso constante.
- xii. Pesar o filtro de placa sinterizada com a amostra (lignina insolúvel), secos, e obter  $P_6$ .
- xiii. Obter teor de lignina  $T_{lig}$  pela Equação 3.10:

$$T_{lig} = (100\% - T_{ext}) \times \left( \frac{P_6 - P_5}{P_4} \right) \quad (3.10)$$

Equação 3.10 onde  $T_{lig}$  é o teor de lignina,  $T_{ext}$  é o teor de extraíveis,  $P_4$  é a massa inicial da amostra seca,  $P_5$  é a massa do filtro sinterizado seco e  $P_6$  é a massa do filtro sinterizado com a amostra, secos, após processo.

c) Determinação do teor de holocelulose ( $T_{hol}$ )

A terceira etapa da análise consiste na extração da holocelulose, que é constituída da celulose e das hemiceluloses. Os resíduos resultantes ao final desta parte do método são compostos apenas de celulose e hemiceluloses.

Os reagentes necessários para esta análise são ácido acético 99,5% e clorito de sódio 80% (pó). A aparelhagem necessária consiste, por amostra, de

um filtro de placa sinterizada de porosidade de 16 a 40 micras (n° 3), um balão de Erlenmeyer 250 ml, um banho maria e um Kitassato acoplado a uma bomba de sucção. A Figura 3.30 mostra as amostras em banho maria, nos Erlenmeyers, em reação, no processo para o isolamento da holocelulose.

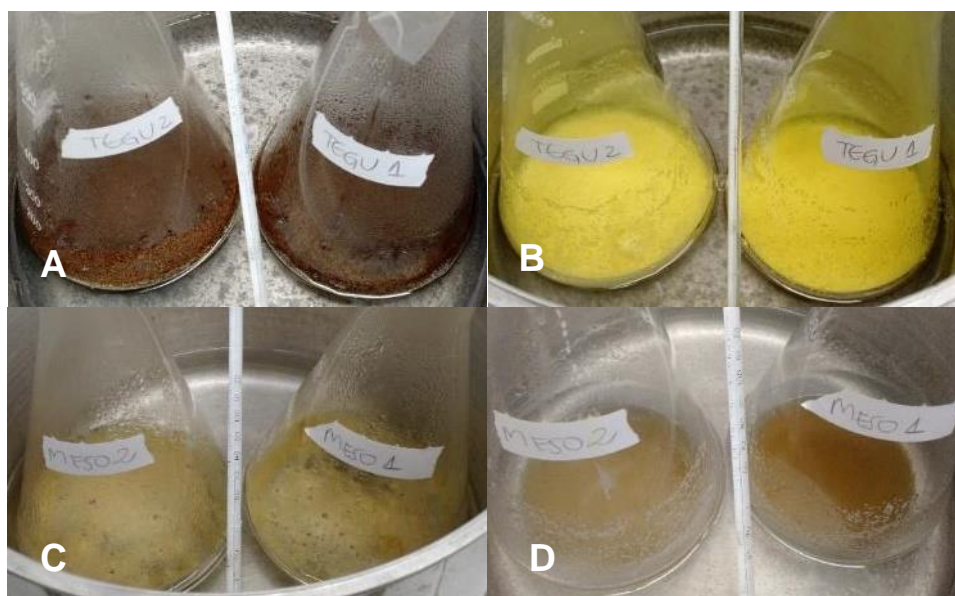


Figura 3.30 Processo de isolamento da holocelulose, na etapa em que permanecem em banho maria nos Erlenmeyers. A) CS no início do processo. B) CS no final do processo. C) MC no início do processo. D) MC no final do processo. Fotografado pelo autor[8].

A análise para obtenção do *Thol* foi realizada em duplicata. As etapas necessárias para extração da holocelulose das amostras devem ser seguidas sequencialmente e são as seguintes:

- i. Pesar 2x2,5 g (duplicata, total 5 g) de amostras secas e livres de extraíveis e obter *P7*.
- ii. Separar um filtro de placa sinterizada com porosidade de 16 a 40 micras (n° 3) e deixar secar em estufa a 100 °C por 1 hora.
- iii. Pesar o filtro de placa sinterizada seco e obter *P8*.
- iv. Transferir cada uma das amostras para um Erlenmeyer de 250 ml.

- v. Adicionar 8 ml de água destilada quente no Erlenmeyer.
- vi. Adicionar 0,5 ml de ácido acético no Erlenmeyer.
- vii. Adicionar 1 g de clorito de sódio no Erlenmeyer.
- viii. Aquecer todo o conjunto em banho maria a 70 °C por 60min.
- ix. Adicionar mais 0,5ml de ácido acético e 1 g de clorito de sódio e repetir este processo a cada uma hora por 6 h ou até que solução esteja completamente livre de lignina, com cor branca amarelada.
- x. Manter a solução no Erlenmeyer em repouso por 24 horas a 70 °C.
- xi. Esfriar o material e filtrar no filtro de placa sinterizada com sucção no Kitassato, adicionando água destilada, até a amostra apresentar cor branca amarelada, ph neutro (utilizar medidor digital) e não apresentar odor de cloro.
- xii. Utilizando do conjunto do filtro de placa sinterizada no Kitassato com sucção, lavar a amostra com 300 ml de acetona (ou solvente apolar) e em seguida com 300 ml de etanol (ou solvente apolar).
- xiii. Secar o filtro de placa sinterizada com a amostra (conteúdo filtrado) na estufa a 105 °C por 24 horas.
- xiv. Esfriar em dessecador por 1 hora.
- xv. Pesar filtro de placa sinterizada com a amostra (conteúdo filtrado) e obter *P6*.
- xvi. Obter teor de holocelulose pela Equação 3.11:

$$Thol = (100\% - Text) \times \left( \frac{P9 - P8}{P7} \right)$$

(3.11)

Equação 3.11 onde *Thol* é o teor de holocelulose, *Text* é o teor de extraíveis *P7* é a massa inicial da amostra seca, *P8* é a massa do filtro sinterizado seco e *P9* é a massa do filtro sinterizado com a amostra, secos, após processo.

d) Determinação do teor de celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose) (*Tcel*) e do teor de hemicelulose (*Them*)

A quarta e última etapa consiste na extração da celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose) do conteúdo filtrado da holocelulose, para obtenção dos teores de celulose (*Tcel*) e hemiceluloses (*Them*). Os resíduos resultantes ao final desta parte do método são compostos apenas de celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose).

Os reagentes necessários para esta análise são hidróxido de sódio (NaOH) 17,5% e 8,3% e ácido acético 10%. A aparelhagem necessária consiste, por amostra, de um filtro de placa sinterizada com porosidade de 16 a 40 micras (n° 3), um Becker de 250 ml, um banho maria, um agitador magnético e um Kitassato acoplado a uma bomba de sucção. A Figura 3.31 mostra a celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose) sendo obtida a partir da holocelulose.

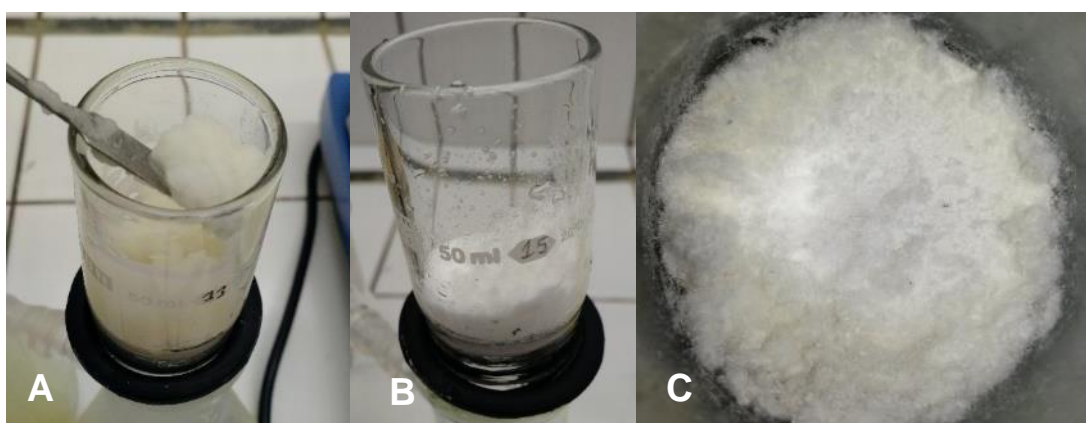


Figura 3.31 Processo de isolamento da celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose). A) Holocelulose no início do processo. B) Celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose) úmida. C) Celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose) seca, obtida no final do processo. Fotografado pelo autor[8].

A análise para obtenção do *Tcel* e do *Them* foi realizada em duplicata. As etapas necessárias para extração da celulose das amostras contendo somente holocelulose devem ser seguidas sequencialmente e são as seguintes:

- i. Usar amostras de holocelulose secas por 24 h a 105 °C e pesar, obtendo *P10*.
- ii. Secar o filtro de placa sinterizada por 1 hora a 100 °C e pesar, obtendo *P11*.
- iii. Colocar a amostra (*P10*) em um Becker de 250 ml e cobrir com papel alumínio.
- iv. Adicionar 10 ml de NaOH 17,5% ao Becker e manter a 20 °C em banho maria.
- v. Mexer por 2 min até que as partículas estejam separadas.
- vi. Deixar em repouso por 5 min.
- vii. Adicionar ao Becker 5 ml de NaOH 17,5% e mexer com bastão de vidro até dissolver todo o material.
- viii. Manter a mistura a 20 °C em banho maria por 30 min.
- ix. Adicionar 33 ml de água destilada a 20 °C.
- x. Levar o Becker com o material ao agitador magnético e deixar por 1 hora.
- xi. Filtrar no filtro de placa sinterizada acoplado ao Kitassato com sucção.
- xii. Lavar o material com 100 ml de NaOH 8,3% a 20 °C.
- xiii. Lavar com 600 ml de água destilada no filtro de placa sinterizada acoplado ao Kitassato com sucção.
- xiv. Adicionar ao material no filtro 15 ml de ácido acético 10%, misturar no local e aguardar por 3 min.

- xv. Lavar novamente com água destilada no filtro de placa sinterizada acoplado ao Kitassato com sucção até obter pH neutro (utilizar medidor digital).
- xvi. Secar material em estufa a 105 °C por 24 horas.
- xvii. Esfriar o material em dessecador por 1 hora.
- xviii. Pesar funil com o filtro e a celulose secos e obter  $P12$ .
- xix. Obter o teor de  $\alpha$ -celulose pela Equação 3.12:

$$T_{cel} = T_{hol} \times \left( \left( \frac{P11 - P12}{P10} \right) \times 100\% \right) \quad (3.12)$$

Equação 3.12 onde  $T_{cel}$  é o teor de celulose,  $P10$  é a massa inicial da amostra de holocelulose seca,  $P11$  é a massa do filtro sinterizado seco e  $P12$  é a massa do filtro sinterizado com a amostra, secos, após processo.

A partir dos teores de holocelulose e celulose obtidos, o teor de hemicelulose ( $T_{hem}$ ) pode ser obtido por subtração através da Equação 3.13.

$$T_{hem} = T_{hol} \times (100\% - T_{cel}) \quad (3.13)$$

Equação 3.13 onde  $T_{hem}$  é o teor de hemicelulose,  $T_{hol}$  é o teor de holocelulose e  $T_{cel}$  é o teor de celulose.

#### 3.2.4.4 Análise dos componentes estruturais por FT-IR

Os materiais sólidos resultantes da análise da composição de polímeros estruturais e extraíveis são constituídos basicamente da lignina, da holocelulose

e da celulose, isoladas, das amostras ensaiadas. Estes materiais foram analisados pela técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), na região de absorção de ondas entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Para isso, foi utilizado um equipamento da marca Nicolet, modelo 4700. Para a preparação das amostras de lignina, holocelulose e celulose, 1,8 mg de cada amostra, já isoladas e secas, conforme etapas descritas anteriormente, foram maceradas e misturadas juntamente com 180 mg de brometo de potássio (KBr). Em seguida, as misturas foram inseridas em um pastilhador para o equipamento e prensadas. A partir das amostras prontas na forma de pastilhas de formato adequado ao equipamento, realizou-se as análises. A Figura 3.32 mostra o equipamento utilizado na análise.



Figura 3.32 Espectroscópio no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), marca Nicolet, modelo 4700. Fotografado pelo autor[8].

O objetivo desta análise foi confirmar a eficácia do método de isolamento dos polímeros estruturais e também levantar as bandas de absorção para os polímeros estruturais da CDB.

As bandas de absorção dos polímeros estruturais isolados da CDB foram comparadas com as bandas de absorção conhecidas na literatura. A Tabela 3.11 apresenta as principais bandas de absorção relativas aos polímeros estruturais na análise dos materiais lignocelulósicos[281] e a Figura 3.33 mostra o formato das curvas desses materiais quando isolados.



Tabela 3.11 Bandas de absorção por FT-IR para materiais lignocelulósicos. Adaptado pelo autor, de Xu, F. e colaboradores[281].

Pico (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de ligação/Grupo funcional	Polímero estrutural
875	Ligações Glicosídicas	Hemicelulose
930	Ligações Glicosídicas	Celulose, hemicelulose
990	Vibração de valência C-O	Celulose
1035	Estiramento C-O,C=C e C-C-O	Celulose, hemicelulose, lignina
1160	Estiramento assimétrico C-O-C	Celulose, hemicelulose
1200	Dobramento O-H	Celulose, hemicelulose
1215	C-C + estiramento C-O	Lignina (lenhosas)
1270	Vibração de Anel aromático	Lignina tipo G
1280	Dobramento C-H	Celulose cristalina
1310	Agitação C-H <sub>2</sub>	Celulose, hemicelulose
1327	C-O do anel de Siringila	Lignina tipo S
1335	Vibração C-H, e dobramento plano do O-H	Celulose, hemicelulose, lignina
1380	Dobramento C-H	Celulose, hemicelulose, lignina
1425	Deformação plana C-H	Lignina (lenhosas)
1440	Dobramento plano O-H	Celulose, hemicelulose, lignina
1465	Deformação C-H	Lignina
1500	Vibração de Anel aromático	Lignina
1595	Vibração de Anel aromático + estiramento C=O	Lignina
1682	Estiramento C=O (desconjugado)	Lignina (lenhosas)
1730	Estiramento de C=O em Cetona/aldeído	Hemicelulose
1750	Éster livre	Hemicelulose
2840	Estiramento C-H	Lignina (lenhosas)
2937	Estiramento C-H	Lignina (lenhosas)
3421	Estiramento O-H	Lignina (lenhosas)

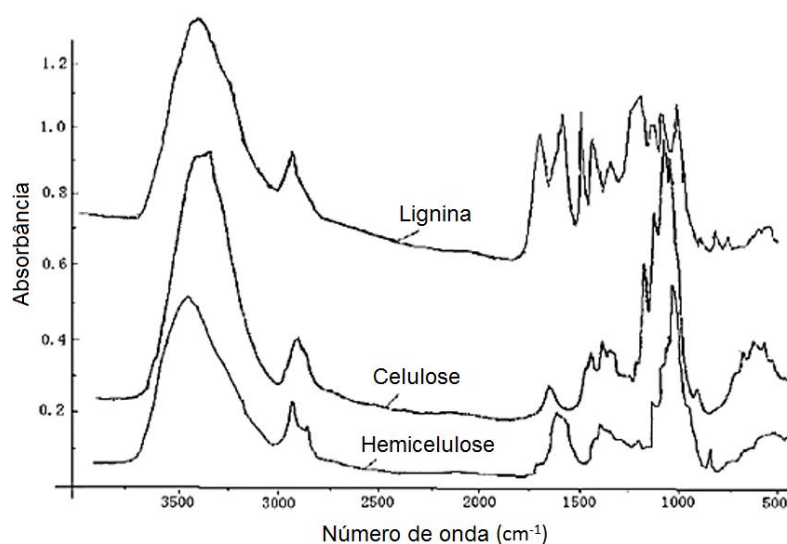


Figura 3.33 Espectros característicos de absorção por FT-IR dos três polímeros estruturais dos materiais lignocelulósicos. Adaptado de Liang, C.Y. e Marchessault, R.H.[282].

### 3.2.5 Caracterizações dos comportamentos térmicos gerais

A análise do comportamento térmico dos materiais lignocelulósicos da CDB, dos polímeros das matrizes e dos biocompósitos PP/CDB, foi realizada por três técnicas diferentes: Análise Termogravimétrica (TGA), Temperatura “Onset” de Início de Oxidação (OOT) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Cada uma destas técnicas resultou em informações diferentes.

A TGA avaliou a perda de massa em função da temperatura em um ambiente de atmosfera controlada. O objetivo, para o material lignocelulósico, foi avaliar sua decomposição térmica com a variação da temperatura, a fim de prever seus limites de processamento na aplicação como cargas. Já para os biocompósitos e PP das matrizes, o objetivo foi prever sua estabilidade térmica. O ensaio de TGA foi baseado na norma ISO 1158-1 e realizado em um equipamento marca TA Instruments, modelo Q500, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) até 500 °C e oxigênio (O<sub>2</sub>) até 850 °C, em vazões de 50 ml/min.

A OOT avaliou a temperatura em que os materiais se oxidaram em atmosfera oxidante. O objetivo foi identificar a temperatura em que os materiais entraram em processo de combustão espontânea, para identificação dos limites de processamento e aplicação dos biocompósitos. O ensaio de OOT foi baseada na norma ASTM E 2009 e foi realizado no equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 200 PC Phox. As curvas de OOT foram obtidas utilizando suporte de alumínio fechado e atmosfera de O<sub>2</sub>, com pureza de 99,999%, a uma vazão constante de 50 ml/min, em taxa fixa de aquecimento de 20 °C/min.

A DSC comparou o fluxo de calor fornecido ao material ensaiado, em função da variação de temperatura, em relação a um material de referência padrão. O objetivo do ensaio de DSC foi verificar as mudanças nas transições térmicas e nas entalpias de fusão das amostras. Além disso, através desta técnica também pode-se verificar o grau de cristalinidade dos biocompósitos e dos PP das matrizes, após processamento. O ensaio de DSC foi baseado na norma ASTM E794 e foi realizado no equipamento da marca Netzsch, modelo DSC 214 Polyma, utilizando suporte de alumínio fechado e atmosfera dinâmica de nitrogênio (N<sub>2</sub>), a uma vazão de 50 ml/min.

A Figura 3.34 mostra os equipamentos utilizados nas análises de caracterização do comportamento térmico.



Figura 3.34 Equipamentos utilizados na análise térmica: A) Equipamento para ensaio de TGA, marca TA Instruments, modelo Q500. B) Equipamento para ensaio de OOT, marca Netzsch, modelo DSC 200 PC Phox. C) Equipamento para ensaio de DSC marca Netzsch, modelo DSC 214 Polyma. Fotografado pelo autor[8].

Para análise térmica dos materiais lignocelulósicos, uma pequena parte de cada camada foi precisamente separada das demais utilizando uma lâmina de corte fino. Do pericarpo foram retiradas três amostras, referentes ao exocarpo (EX), ao mesocarpo (MC) e ao endocarpo (EC); e das cascas das sementes (CS) foram retiradas quatro, referentes à exotesta (ET), à mesotesta taninosa (MT), ao tégmen (TM) e à mesotesta vascular (MV) junto da mesotesta estrutural (ME), que tiveram que ser analisadas como uma mesma amostra devido à dificuldade em separá-las com precisão.

Para caracterização do comportamento térmico dos biocompósitos e dos PP puros processados, grânulos resultantes da extrusão na máquina de dupla rosca, devidamente secos em estufa a 60°C por 24 horas, foram utilizados. Nestas amostras, para a determinação do grau de cristalinidade ( $X_c$ ), foi utilizada a equação 3.14:

$$X_c = \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right) \times 100\% \quad (3.14)$$

Equação 3.14 onde  $X_c$  é o grau de cristalinidade,  $\Delta H_f$  é o calor de fusão da amostra e  $\Delta H_f^0$  é o calor de fusão do polímero 100% cristalino.

Neste cálculo, foram considerados os valores de calor de fusão das amostras ( $\Delta H_f$ ) obtidas no equipamento de DSC e foi considerado como sendo de -209 J/g[283-285] o calor de fusão do PP 100% cristalino ( $\Delta H_f^0$ ).

### **3.2.6 Caracterizações físicas e mecânicas das composições**

#### **3.2.6.1 Ensaios de dureza**

Os materiais lignocelulósicos exocarpo (EX), mesocarpo (MC) e as cascas das sementes (CS), além de todas as composições processadas, que foram as matrizes puras (PPh e PPc) e os biocompósitos PP/CDB (CLCh, CLMh, CLCc, CLMc), tiveram suas características de dureza medidas. A determinação desta característica teve por finalidade verificar a influência, nesta propriedade, da utilização da carga nos biocompósitos. Para este ensaio mediu-se a dureza Shore D, com base na norma ASTM D2240-10, aplicando-se a carga por um segundo, em um equipamento da marca Bareinss, modelo Digitest.

Para a realização das medidas nas CS, partes planas de algumas partes deste material foram cortadas e lixadas e as medidas foram obtidas empilhando três amostras, com superfícies paralelas. Dois diferentes conjuntos de medições foram realizadas: a da superfície interna da casca, onde o indentador penetrou os o TM e a MT; e a da superfície externa, onde o indentador penetrou a ET. Para realização das medidas de dureza do EX e do MC, foram usinados pequenos cubos, de faces planas e paralelas, onde foram realizadas as medições. Por fim, para a realização das medições dos PP e dos biocompósitos PP/CDB, foram utilizadas as cabeças de alguns corpos de prova de tração, com as superfícies lixadas para que não houvesse influência da camada congelada (injeção). A

Figura 3.40 mostra o equipamento utilizado na medição da dureza Shore D, o indentador e algumas das amostras lignocelulósicas utilizadas.

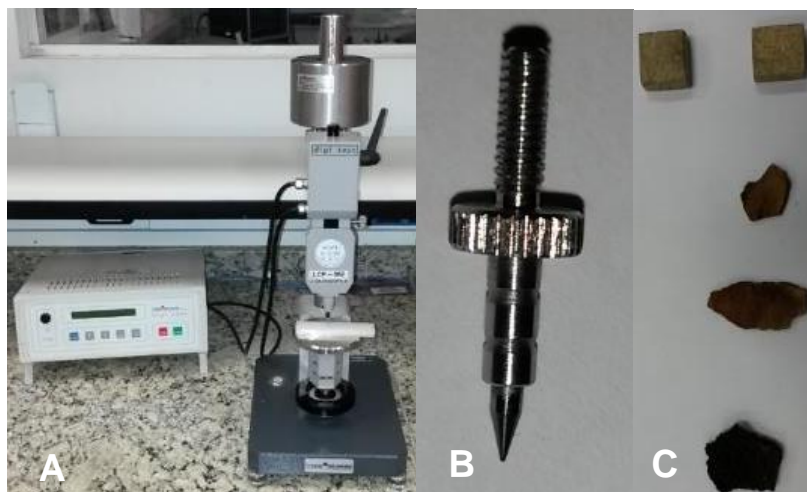


Figura 3.35 Equipamentos e amostras para medição de dureza. A) Durômetro marca Bareinss, modelo Digitest. B) Identador para obtenção das medidas de dureza Shore D. C) Algumas amostras de materiais lignocelulósicos que foram ensaiadas. Fotografado pelo autor[8].

### 3.2.6.2 Ensaio de resistência à tração

Os ensaios mecânicos resistência à tração dos corpos de prova dos PP das matrizes e dos biocompósitos PP/CDB foram executados conforme a norma ASTM D638:2010, utilizando um equipamento da marca INSTRON, modelo 5569, com velocidade da travessa de 10 mm/minuto. Foram utilizados 5 corpos de prova por amostra, obtendo as propriedades, sob tração, de módulo elástico, de resistência à tração e ao escoamento, e deformação no escoamento e na ruptura. A Figura 3.36 mostra o equipamento utilizado no ensaio de tração em A, um corpo de prova pronto em B, e um corpo de prova sob ensaio de tração em C.

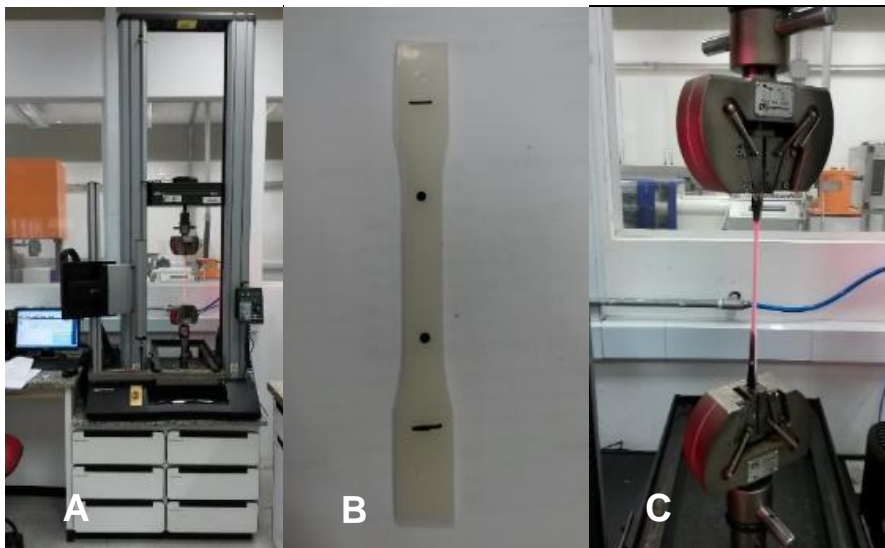


Figura 3.36 Ensaio de tração: A) Máquina de ensaio de tração universal INSTRON 5569. B) Corpo de prova de tração conforme ASTM D638-2010. C) Corpo de prova em ensaio. Fotografado pelo autor[8].

### 3.2.6.3 Ensaios de resistência à flexão

Os ensaios mecânicos de resistência à flexão dos corpos de prova foram executados conforme a norma ASTM D790:2010, utilizando um equipamento da marca INSTRON, modelo 5569, com taxa de 0,01 mm/min. Foram utilizados 5 corpos de prova por amostra, obtendo as propriedades, sob flexão, de módulo elástico, da resistência à flexão, de tensão na ruptura e de tensão a 5% de deformação. A Figura 3.37 mostra um corpo de prova sob ensaio de tração em A e um corpo de prova sendo ensaiado em B.

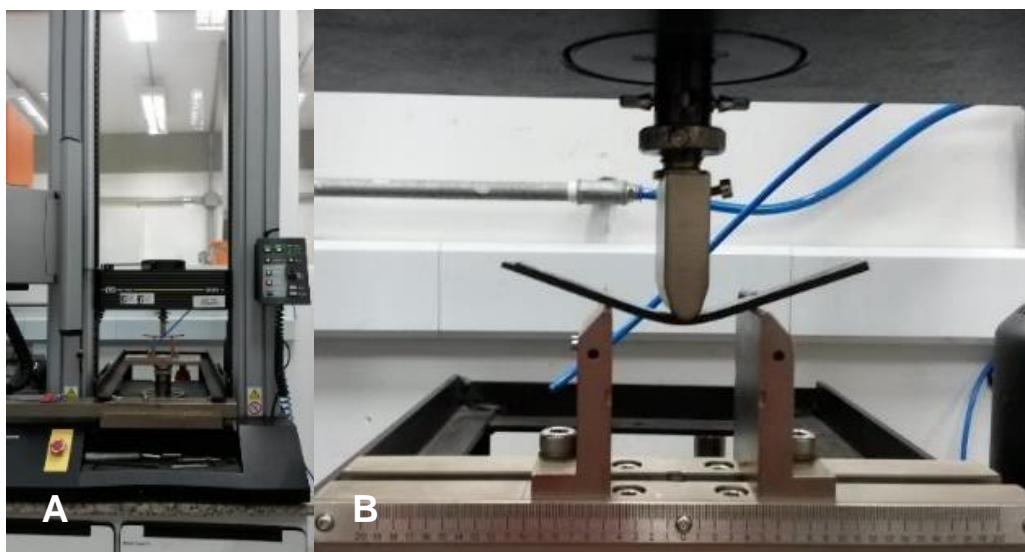


Figura 3.37 Ensaio de flexão: A) Máquina de ensaio de tração universal INSTRON 5569 com acessório para ensaio de flexão. B) Corpo de prova de flexão sendo ensaiado. Fotografado pelo autor[8].

#### 3.2.6.4 Ensaio de resistência ao impacto

Os ensaios mecânicos de resistência ao impacto, tipo Izod com entalhe, foram realizados de acordo com a norma ASTM D256-2010, em equipamento da marca Ceast, modelo Resil 25. Foram utilizados 10 corpos de prova, devidamente entalhados, por amostra. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, objetivando avaliar a resistência ao impacto dos materiais. A Figura 3.38 mostra os equipamentos de ensaio de resistência ao impacto em A, um corpo de prova sendo ensaiado em B e uma amostra fraturada em C.

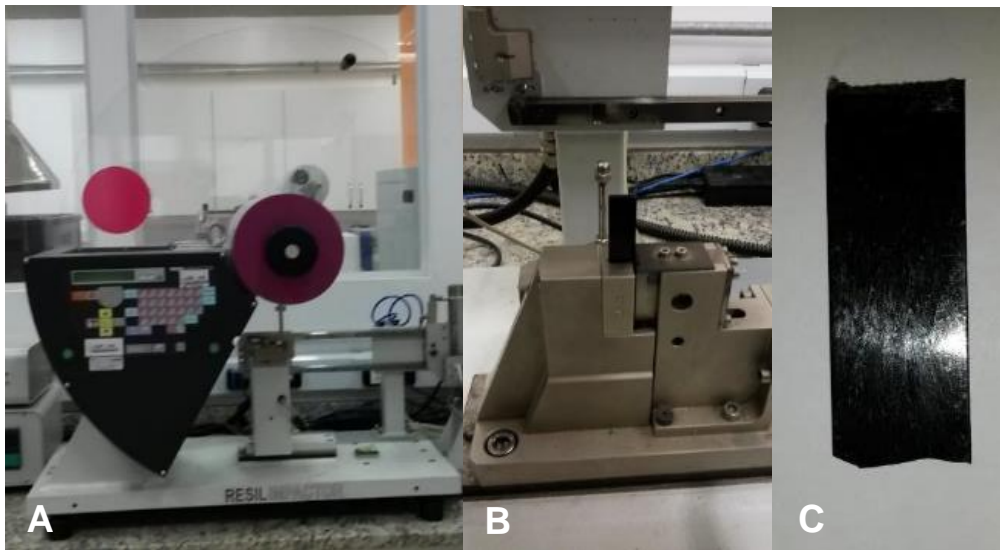


Figura 3.38 Ensaio de Impacto. A) Máquina de ensaio de resistência ao impacto Ceast Resil 25. B) Corpo de prova sendo ensaiado. C) Corpo de prova fraturado após o ensaio. Fotografado pelo autor[8].

### 3.2.6.5 Ensaio de absorção de umidade.

Os ensaios de absorção de água foram realizados baseados na norma ASTM D 570-98, porém, com corpos de prova retangulares, com medidas de 61mm x 13mm x 4mm, moldados por injeção.

As superfícies dos corpos de prova foram desbastadas em aproximadamente 1 mm, para remoção da camada congelada (injeção). Em seguida, foram polidas até lixa 400 mesh, para obter uma superfície lisa. Antes do ensaio, as amostras foram secas a 50°C por 24 horas em estufa.

No ensaio, três corpos de prova de cada composição foram imersos em copos descartáveis de 100ml, marcados com o nome das composições e preenchidos com água destilada, por 24 horas, dentro de uma estufa com temperatura controlada a  $23\pm 1^\circ\text{C}$ . Para que as amostra não flutuassem, seja pela densidade ou pelo aparecimento de bolhas, copos descartáveis de 100 ml cheios foram colocados em cima das amostras, de forma que uma imersão completa na água fosse mantida durante todo o ensaio.

Para obtenção dos resultados de absorção de umidade, as amostras tiveram suas dimensões volumétricas medidas e depois foram pesadas, tanto



antes quanto depois do ensaio, através da balança Mettler Toledo XS-205 (Figura 3.22-D), com precisão de quatro casas, conforme descrito na norma ASTM D 570-98. Assim, foi possível obter dados de absorção de umidade por massa e por área das amostras.

A Figura 3.39 mostra o ensaio de absorção de umidade com uma amostra dentro de um copo vazio e as amostras sendo ensaiadas dentro da estufa, imersas em água destilada, com temperatura controlada.



Figura 3.39 Ensaio de absorção de umidade: A) Corpo de prova de ensaio de absorção de água dentro de um copo descartável vazio. B) Amostras sendo ensaiadas, imersas em água destilada, dentro de uma estufa, sob temperatura controlada. Fotografado pelo autor[8].



## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 Caracterização dos materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB)**

O fruto da árvore da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) (CDB), basicamente pode ser dividido em duas partes: as sementes, que contém as amêndoas comestíveis, envolvidas em cascas rígidas; e o pericarpo, que envolve e protege as sementes. Conforme já mencionado na introdução deste trabalho, os resíduos formados a partir da extração das amêndoas são constituídos pelo pericarpo do fruto e pelas cascas das sementes (CS) que, com base nos resultados deste estudo, puderam ser subdivididos respectivamente em exocarpo (EX), mesocarpo (MC) e endocarpo (EC); e em exotesta (ET), mesotesta taninosa (MT), mesotesta estrutural (ME), mesotesta vascular (MV) e tégmen (TM). Desta forma, a fim de se gerar dados que possibilitem o desenvolvimento de meios de reaproveitamento destes materiais como, por exemplo, através da utilização como cargas lignocelulósicas em biocompósitos; as três camadas do pericarpo do fruto e as cinco camadas das CS, da CDB, foram caracterizadas em relação à morfologia, às dimensões gerais, à composição química lignocelulósica e aos comportamentos térmico e mecânico.

#### **4.1.1 Caracterização morfológica do fruto e da semente da CDB**

##### **4.1.1.1 Morfologia do fruto**

Através da análise macroscópica foi possível determinar a morfologia dos frutos da CDB. O pericarpo do fruto apresentou três camadas distintas: o Exocarpo (EX), o Mesocarpo (MC) e o Endocarpo (EC). Além do EC, as demais estruturas que suportam as sementes não foram estudadas. A Figura 3.40 ilustra esquematicamente como são arranjadas espacialmente essas camadas.

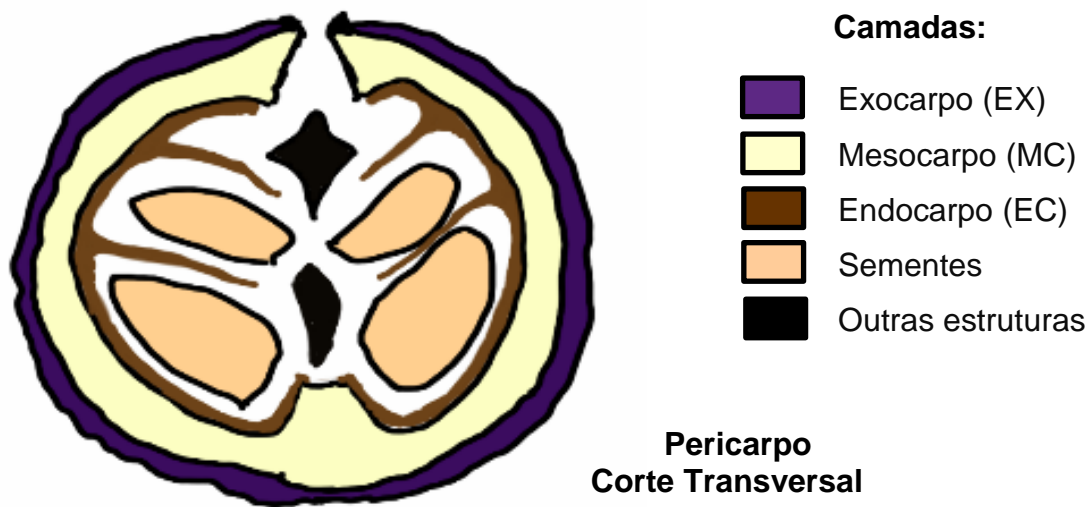


Figura 3.40 Esquema ilustrado do arranjo espacial das camadas que compõe os pericarpos dos frutos da castanha do Brasil (CDB). Elaborado pelo autor[9].

O fruto da CDB apresenta formato esferoide oblato (achatado), consistência seca e lenhosa, com diâmetro em torno de 11 cm. Externamente, apenas o EX e uma parte exposta do MC são visíveis. A Figura 3.41 mostra seis dos nove frutos inteiros que foram estudados.



Figura 3.41 Vista superior de seis dos nove frutos inteiros estudados. Fotografado pelo autor[8].

Os frutos contêm no topo um orifício, correspondente a região do pedúnculo e, na base, uma região onde as fibras aparentemente convergem. A Figura 3.69 mostra um fruto inteiro com vistas superior, lateral e inferior.

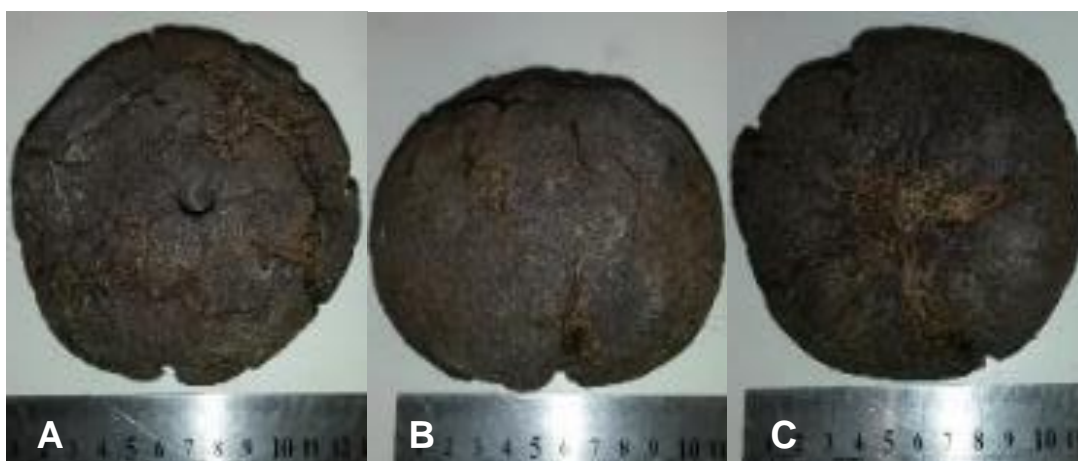


Figura 3.42 Fruto da CDB em diferentes perspectivas: A) Vista superior do fruto com o orifício do pedúnculo no centro. B) Vista lateral mostrando fissuras no EX. C) Vista inferior mostrando no centro a região de convergência das fibras. Fotografado pelo autor[8].

O EX pode ser retirado com facilidade do fruto, expondo o MC inteiro. Ao se cortar o MC ao meio, é possível ver o EC e as sementes em seu interior. A Figura 3.43 mostra um fruto sem o EX em A e serrado ao meio em B, onde é possível ver o EC e as sementes.



Figura 3.43 Remoção das camadas do pericarpo do fruto da CDB. A) Fruto com o EX destacado, mostrando o MC. B) MC serrado ao meio mostrando, além do MC, a região interna com o EC envolvendo as sementes. Fotografado pelo autor[8].

Na análise do fruto, que foi preenchido com resina poliéster e fatiado, é possível ver a morfologia interna das camadas e também como estão dispostas espacialmente as sementes. A Figura 3.89 apresenta os resultados das imagens obtidas por este método.

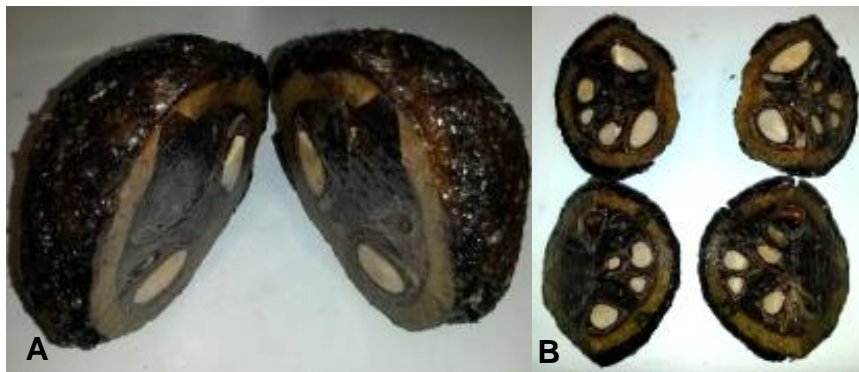


Figura 3.44 Fruto preenchido com resina e fatiado, mostrando como é estruturado espacialmente. A) Fruto preenchido com resina poliéster em corte meridional. B) Fruto preenchido com resina poliéster com corte meridional e equatorial, dividido em quatro partes. Fotografado pelo autor[8].

Na análise das partes seccionadas, constatou-se que a espessura do MC não variou nas laterais, mas é mais espesso nas regiões próximas ao orifício do pedúnculo e na base, onde as fibras convergem. O EX apresentou espessura praticamente constante ao longo de sua extensão. O EC encontra-se na parte interna do MC, envolvendo as sementes, as quais estão dispostas de forma aleatória, com o hilo apontado ao centro, em um encaixe perfeito. A Figura 3.99 mostra no fruto as regiões do EX, do MC, do EC e da semente.

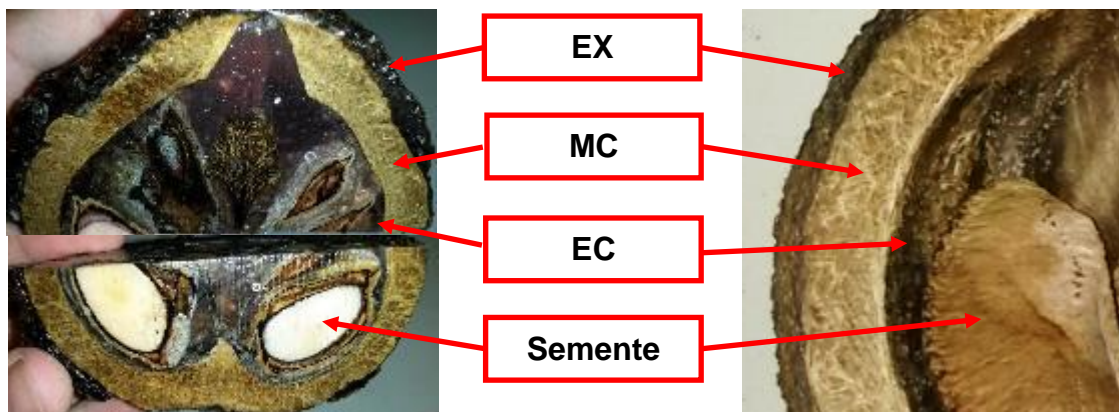


Figura 3.45 Fruto cortado mostrando o exocarpo (EX), mesocarpo (MC), endocarpo (EC) e a Semente. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].

Desta forma, foi possível concluir que macroscopicamente os pericarpos dos frutos da árvore da castanha do Brasil (CDB) apresentaram três camadas,

as quais foram denominadas EX, MC e EC, e que se arranjam de acordo com o esquema ilustrado na Figura 3.40.

#### 4.1.1.2 Morfologia da semente

Através da análise macroscópica foi possível determinar a morfologia da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB). A CS apresentou cinco camadas diferentes, que foram denominadas exotesta (ET), mesotesta taninosa (MT), mesotesta estrutural (ME), mesotesta vascular (MV) e tégmen (TM). A Figura 3.109 ilustra esquematicamente como são arranjadas espacialmente essas camadas.

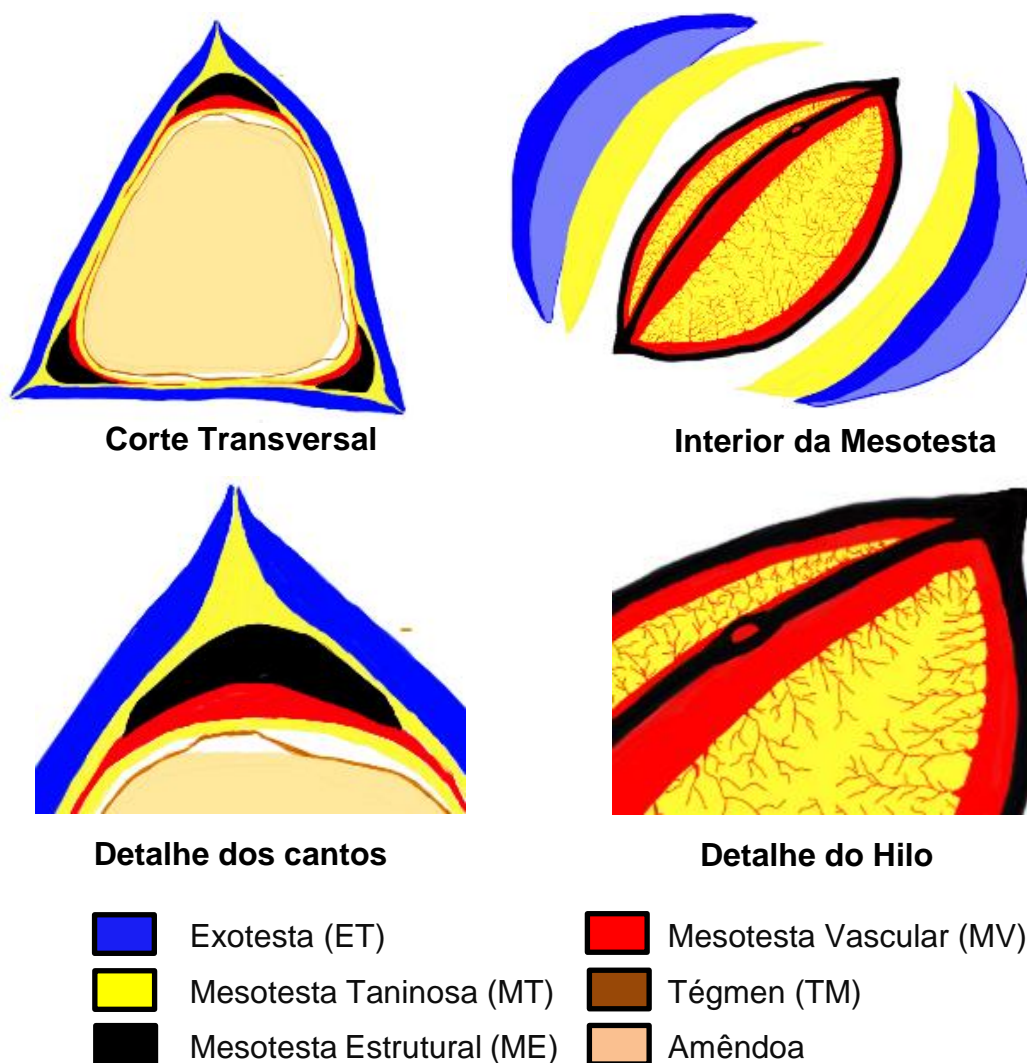


Figura 3.46 Esquema ilustrado do arranjo espacial das camadas que compõe as sementes da castanha do Brasil (CDB). Elaborado pelo autor[9].

As sementes têm coloração marrom, são externamente secas, impérvias e rígidas e apresentam superfície rugosa. São tri-seriadas, ou seja, tem três faces distintas. Possui ainda um pequeno orifício no topo, que corresponde ao hilo. A Figura 3.119 mostra uma semente através de diferentes perspectivas.

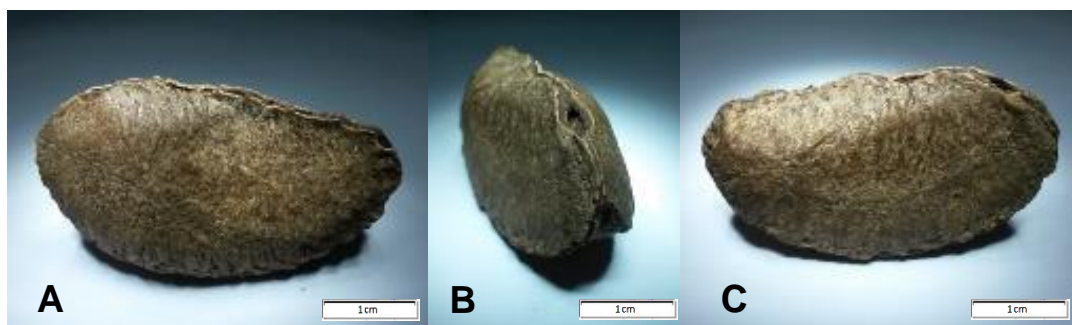


Figura 3.47 Semente vista em diferentes ângulos. A) Vista lateral. B) Vista frontal mostrando o hilo (orifício em cima). C) Vista lateral oposta. Fotografado pelo autor[8].

No interior das sementes se encontram as amêndoas. A Figura 3.129 mostra sementes inteiras com as cascas em A e somente as amêndoas em B.



Figura 3.48 Sementes da castanha do Brasil (CDB) e suas amêndoas. A) Sementes inteiras. B) Amêndoas. Fotografado pelo autor[8].



Ao fraturar uma semente, a amêndoa e diferentes camadas que compõem sua casca, podem ser observadas. A Figura 3.49 mostra uma semente fraturada, onde é possível ver a amêndoa e várias camadas da CS.

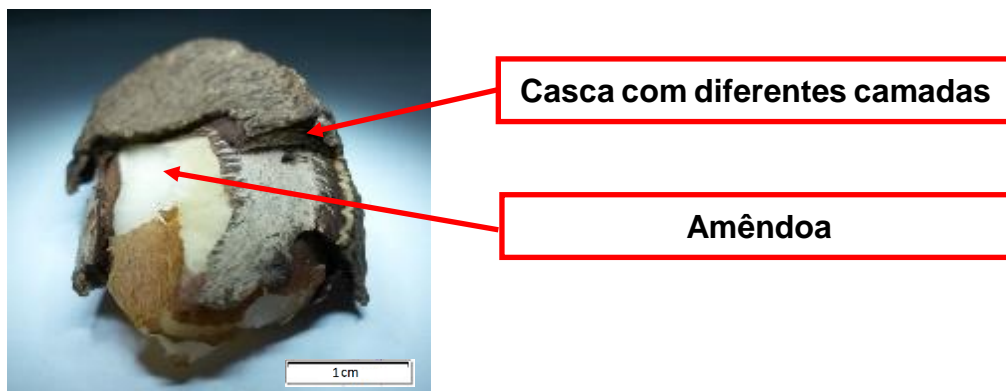


Figura 3.49 Semente da CDB fraturada, mostrando a casca, com diferentes camadas, e parte da amêndoa, de cor branca. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].

Em maior detalhe, é possível observar a presença das cinco camadas, com diferentes tecidos e prováveis diferentes funções. A Figura 3.50 mostra duas CS, sendo uma inteira e outra seccionada em um dos três cantos, indicando, em ambas, as cinco camadas constituintes.

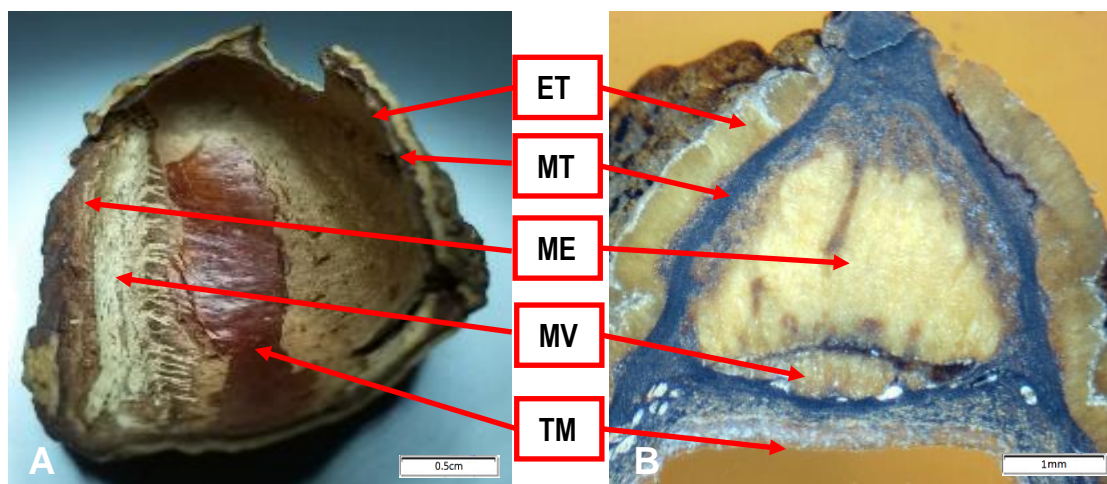


Figura 3.50 Casca da semente (CS) fraturada, indicando as cinco diferentes camadas. A) Casca fraturada inteira. B) Um dos três cantos da semente cortado transversalmente. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].

A Figura 3.51 e a Figura 3.52, obtidas através de microscopia óptica com amostra embutida (MOE), mostram cortes longitudinais na casca de uma amostra de semente, respectivamente na região central e na região dos cantos, com indicação de cada camada. É importante ressaltar que a ME se encontra presente apenas nos cantos das sementes.

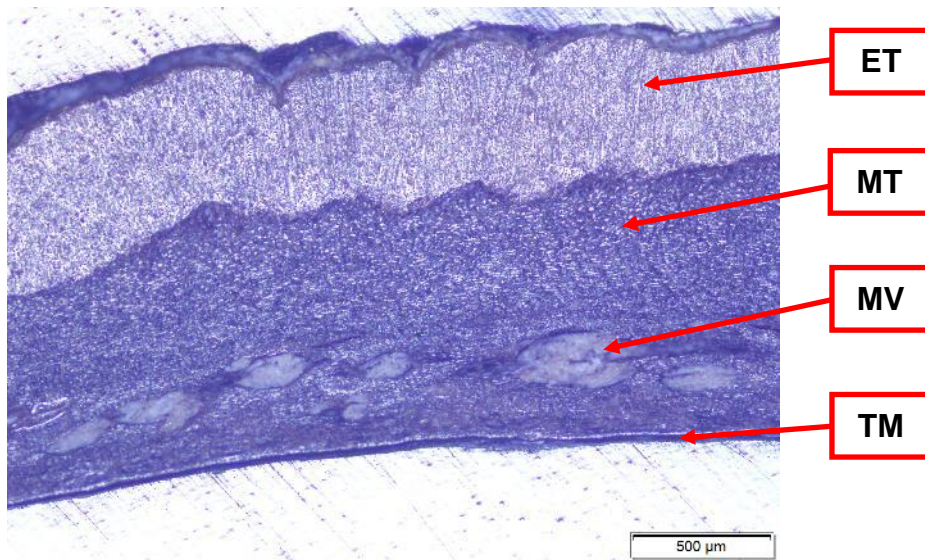


Figura 3.51 Corte longitudinal na região central da CS indicando as camadas ET, MT, MV e TM. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].

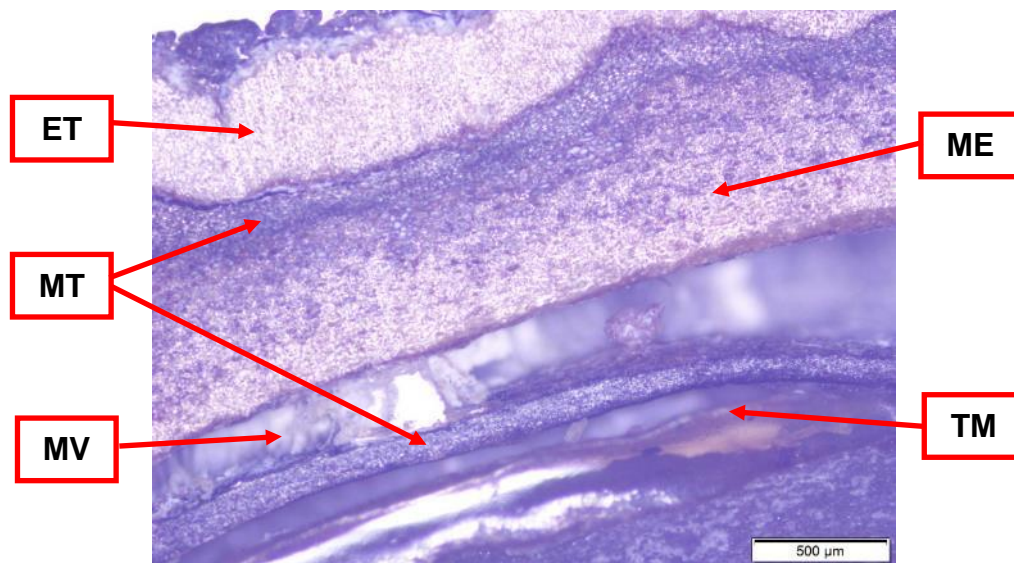


Figura 3.52 Corte longitudinal em um dos cantos da CS indicando as camadas ET, MT, ME, MV e TM. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].

Desta forma, foi possível concluir que as CS da CDB apresentaram cinco camadas, denominadas de ET, ME, MT, MV e TM, as quais se arranjam de acordo com o esquema ilustrado na Figura 3.109.

#### **4.1.2 Caracterização morfológica das camadas dos materiais lignocelulósicos da CDB**

As três camadas que compõe o pericarpo do fruto, que são o exocarpo (EX), o mesocarpo (MC) e o endocarpo (EC); e as cinco camadas que compõem as cascas das sementes, que são a exotesta (ET), a mesotesta taninosa (MT), a mesotesta estrutural (ME), a mesotesta vascular (MV) e o tégmen (TM); foram analisadas microscopicamente através imagens obtidas por lupa estereoscópica (LE), microscopia óptica com amostra embutida (MOE), microscopia óptica com amostra em lâmina (MOL), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG). As imagens obtidas e suas respectivas análises apresentaram, por camada, os seguintes resultados:

##### **4.1.2.1 Morfologia do exocarpo (EX) do pericarpo do fruto**

O exocarpo (EX) é a camada mais externa do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB). Apresenta coloração marrom escura e estrutura seca, porosa, quebradiça e fissurada por toda a superfície, tornando visível partes do MC. A Figura 3.53 mostra uma parte do EX destacada do fruto.



Figura 3.53 EX fraturado mostrando sua superfície interna à esquerda e sua superfície externa à direita. Fotografado pelo autor[8].

Sua microestrutura é composta de regiões de células parenquimáticas, de cor escura; e regiões de cor bege, compostas por feixes de células de fibras, de vasculares e de esclereides. Superficialmente, é possível identificar as regiões parenquimáticas, juntamente com fungos e hifas (filamentos de células que formam o micélio dos fungos), indicando início de decomposição, junto com os feixes de fibras e vasculares.

A Figura 3.54 mostra imagens com detalhes das superfícies externa e interna ampliadas e as regiões de células que compõe esta camada.

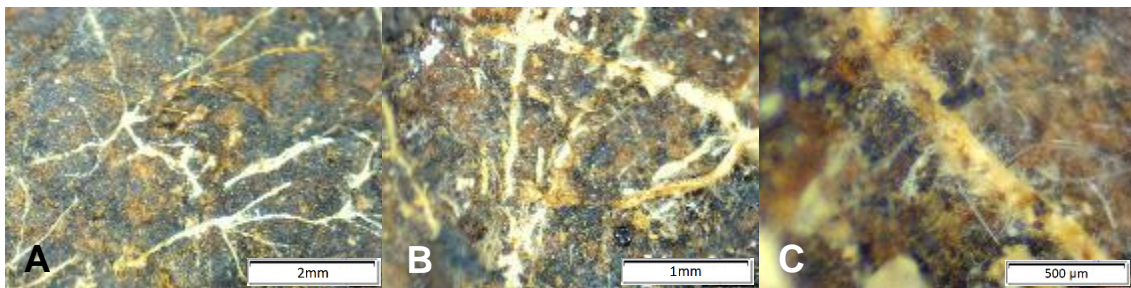


Figura 3.54 Detalhes da estrutura do exocarpo (EX). A) Superfície externa contendo células parenquimáticas em marrom escuro, hifas em branco, além de fibras e vasculares em branco amarelado. B) Superfície interna contendo estrutura semelhante à externa. C) Fibras e vasculares, de coloração branca amarelada, em meio a hifas de fungos, de coloração branca. Fotografado pelo autor[8].

Internamente, as regiões parenquimáticas e em decomposição, são encontradas mais nas bordas, enquanto que as regiões de fibras, vasculares e esclereides, são encontradas em maior parte no centro. A Figura 3.55 mostra um corte transversal do EX.

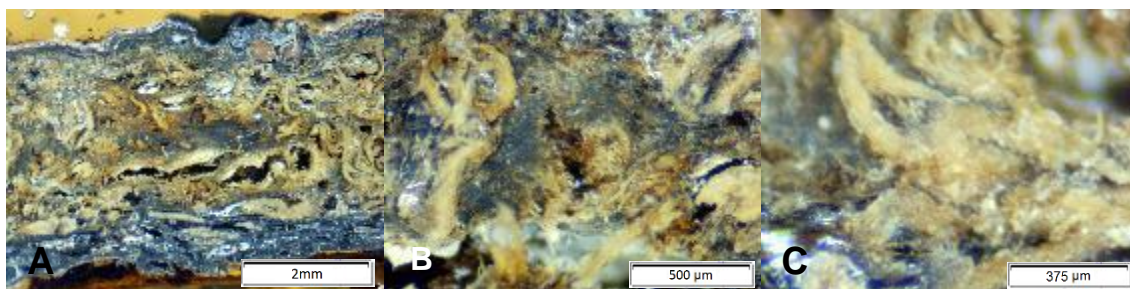


Figura 3.55 Detalhes do EX. A) Região central, contendo fibras e vasculares, junto de regiões parenquimáticas no centro e, nas bordas, regiões em decomposição, com hifas de fungos. B) Região parenquimática, junto de fibras e vasculares. C) Regiões de fibras, vasculares e esclereides, no centro. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MOL, com ataque da solução com o corante metacromático acetato de tionina, é possível observar que a região das fibras, vasculares e esclereides são lignificadas, enquanto que a regiões parenquimáticas, não. A Figura 3.56 mostra uma parte do EX atacado com acetato de tionina, onde no centro há uma região de fibras e vasculares, coloridas em azul, enquanto nas demais partes estão as regiões não lignificadas, coloridas em roxo, de tecido parenquimático.

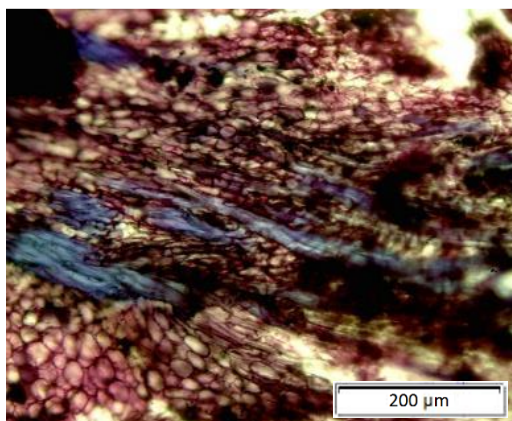


Figura 3.56 Exocarpo (EX) atacado com solução de acetato de tionina mostrando, no centro, uma região de fibras e vasculares, bastante lignificada e, nos cantos, regiões não lignificadas, em rosa, de células parenquimáticas. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MEV é possível observar em detalhe as células do EX. A região de tecido parenquimático apresenta células isodiamétricas, medindo em torno de 20  $\mu\text{m}$ , de formato arredondado, com apenas paredes primárias, e com amplo espaço intermolecular. A Figura 3.57 mostra as células parenquimáticas que constituem esta região.

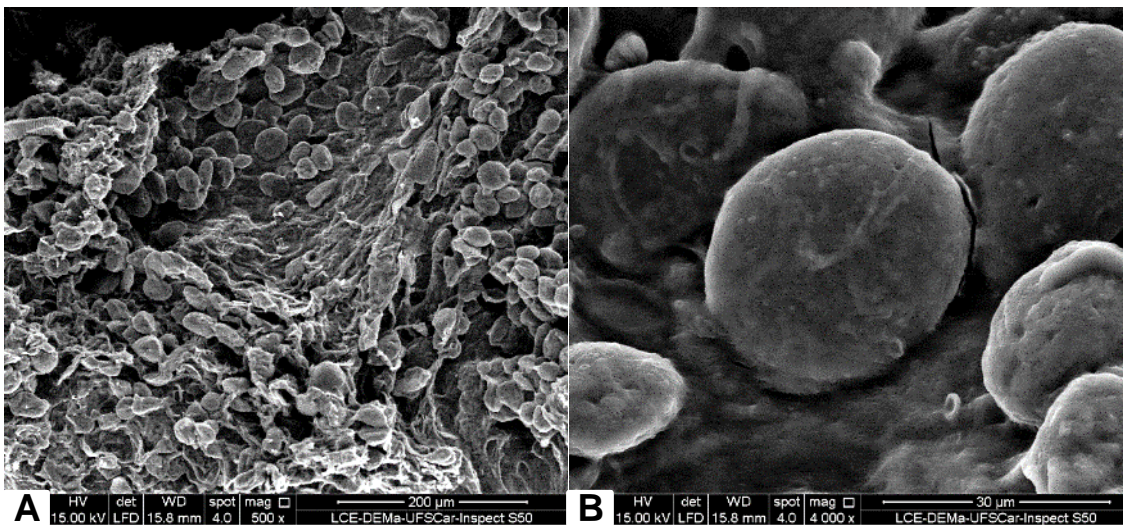


Figura 3.57 Detalhes do tecido parenquimático do EX. A) Células parenquimáticas do exocarpo. B) Detalhe de uma célula parenquimática, isodiamétrica e de formato arredondado. Fotografado pelo autor[8].

As regiões mais claras são formadas por feixes de fibras, vasculares e algumas poucas esclereides. Estas estruturas realizam o transporte de substâncias. A Figura 3.58 mostra um elemento traqueal do EX.

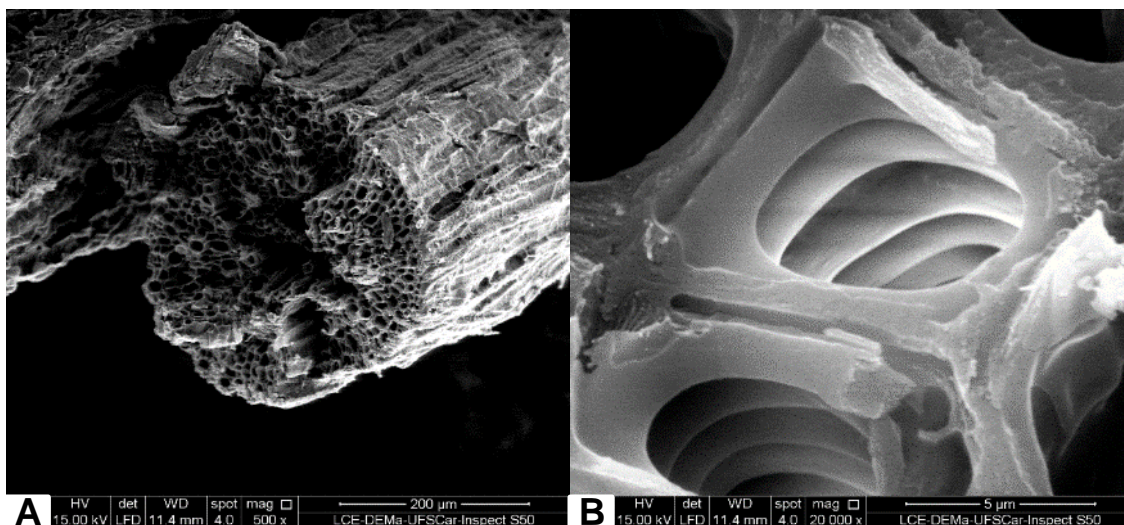


Figura 3.58 Detalhes de feixes contendo fibras, vasculares e algumas esclereides, no EX, obtidos por MEV. A) Feixe contendo fibras, vasculares e algumas esclereides. B) Detalhe de um elemento traqueal, no feixe, mostrando estrutura espiral típica no interior. Fotografado pelo autor[8].

Após a análise morfológica, foi possível verificar que a estrutura do EX não apresentou características estruturais atrativas para o uso como carga em biocompósitos de matriz polimérica sendo, portanto, este material preterido sobre os demais.

#### 4.1.2.2 Morfologia do mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto

O mesocarpo (MC) é a segunda camada do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB). Apresenta coloração bege claro e estrutura seca, impérvia, rígida, contínua, bastante dura e de aparência fibrosa. A Figura 3.59 mostra duas partes fraturadas do MC. As regiões escuras fazem parte do EX e do EC e permaneceram aderidas a superfície.

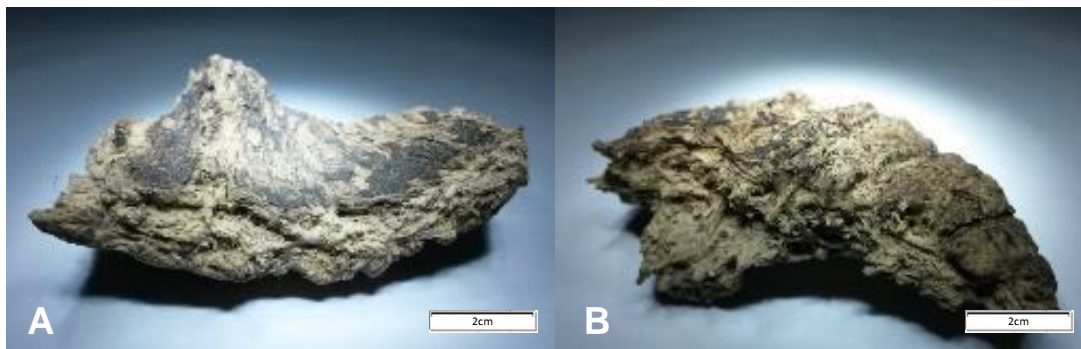


Figura 3.59 Partes do MC. A) Superfície interna, com partes do EC aderidos (coloração escura). B) Superfície externa, com partes do EX aderidos (coloração escura). Fotografado pelo autor[8].

Superficialmente, visto com o auxílio da lupa estereoscópica (LE), é possível ver em maior ampliação as partes de cor escura, compostas por partes do EX, externamente, e do EC, internamente, que não fazem parte do MC. Lateralmente, é possível observar feixes de fibras na estrutura. A Figura 3.60 mostra as superfícies externa e interna do MC, e um feixe de fibras visto na lateral.

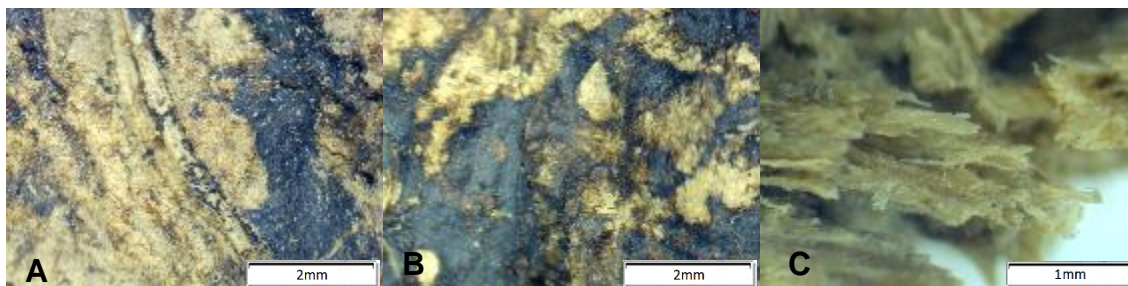


Figura 3.60 Detalhes do MC obtidos através de LE, com superfície ainda com partes do EX e EC, sem realização da limpeza. A) Superfície externa do MC, com uma fibra orientada verticalmente, no centro; e partes do EX, de cor escura, aderidos à superfície. B) Superfície interna do MC, com partes do EC, de cor escura, aderidos à superfície. C) Detalhe de um feixe de fibras, no centro da imagem. Fotografado pelo autor[8].



Conforme mostrado, as fibras são formadas por células alongadas, de paredes celulares secundárias grossas e lúmen (espaço interno) reduzido. As esclereides são formadas por células mais curtas que as fibras, de parede secundária espessa e lignificada. Já os vasculares, são células especializadas na condução de substâncias, que apresentam vasto espaço no lúmen e paredes celulares rígidas e lignificadas. Internamente, o MC apresenta uma estrutura contendo duas fases diferentes: uma região de cor mais escura, com estrutura de fibras, e uma outra região mais clara, contendo esclereides e vasculares. A Figura 3.61 mostra detalhes dos tecidos encontrados na região do MC.

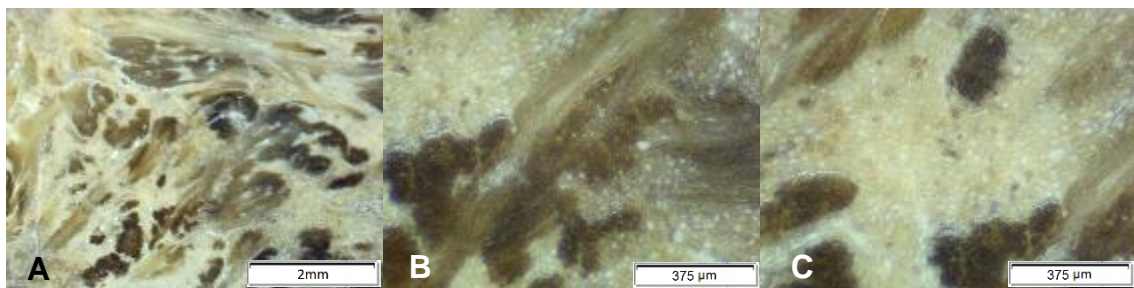


Figura 3.61 Detalhes do MC, com superfície cortada e polida, obtidos através de LE. A) Região central do MC mostrando áreas de fibras, em escuro, e de esclereides, em coloração branca amarelada. B) Região de fibras, de coloração mais escura, no centro. C) Região de esclereides, de coloração branca amarelada, no centro. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MOE, é possível observar com maior detalhe as regiões de fibras e vasculares e as regiões de esclereides. A Figura 3.62 mostra estas regiões.

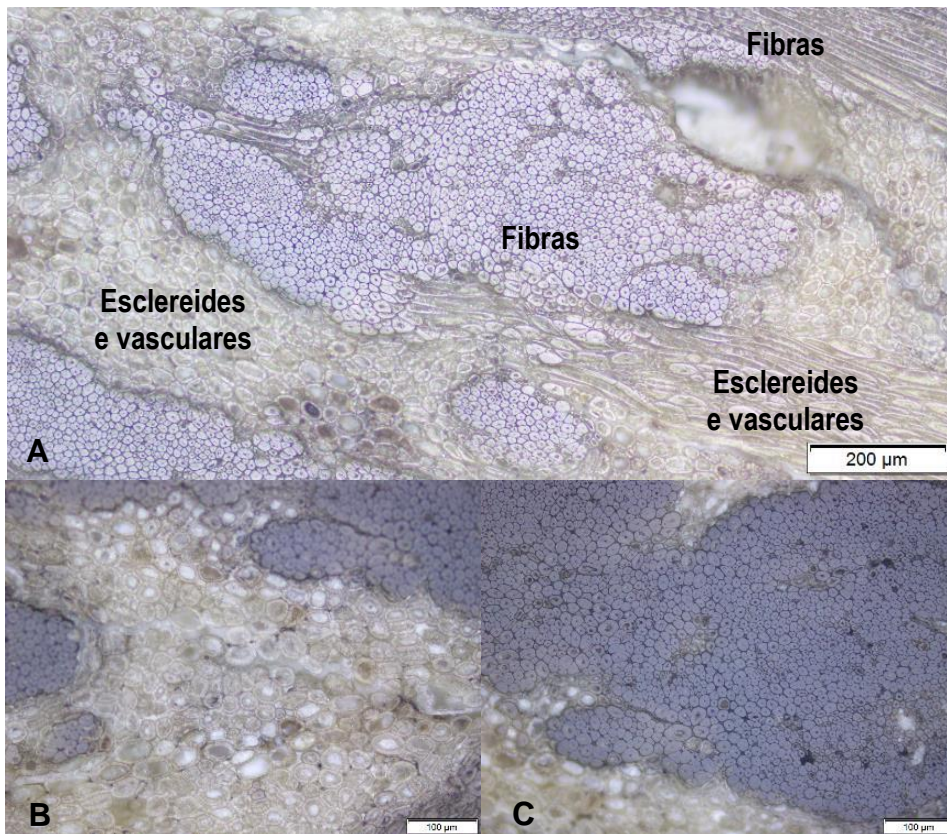


Figura 3.62 Detalhes do MC obtidos por MOE. A) Regiões de fibras e regiões de esclereides e vasculares, identificadas. B) Região de esclereides e vasculares, de cor branca amarelada, no centro. C) Região de fibras, de cor escura, no centro. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].

Através de MOL, com o ataque da solução com o corante metacromático acetato de tionina, é possível ver que ambos os tecidos, tanto as fibras quanto esclereides, são lignificadas. As esclereides, em especial, aparentemente são mais lignificadas que as fibras. A Figura 3.63 apresenta uma imagem obtida por MOL do MC atacado com o corante metacromático acetato de tionina. As regiões de esclereides aparecem mais atacadas, em coloração de tom mais escuro, enquanto que as fibras aparecem em coloração mais clara. O lúmen (região central da célula) de algumas esclereides aparecem escuros, mas é provável que sejam apenas resíduos do citoplasma, que é a região onde ficam as organelas da célula quando viva, não sendo relevantes para a análise.

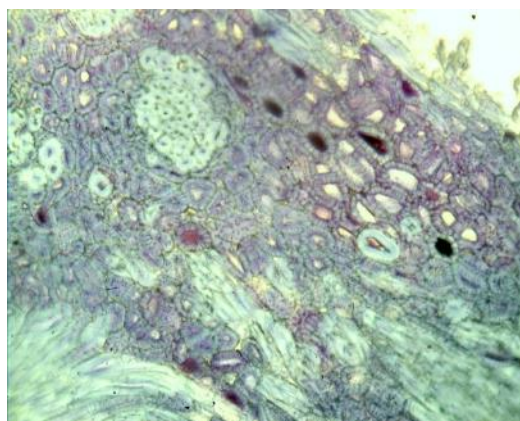


Figura 3.63 Mesocarpo (MC), atacado com solução de acetato de tionina, mostrando fibras, menos atacadas, em coloração mais clara; e esclereides, mais atacadas, em coloração mais escura. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MEV, é possível observar com profundidade como estão arranjadas as regiões de fibras e de esclereides. A Figura 3.64 mostra uma região fraturada do mesocarpo (MC) em que é possível observar os dois tecidos.

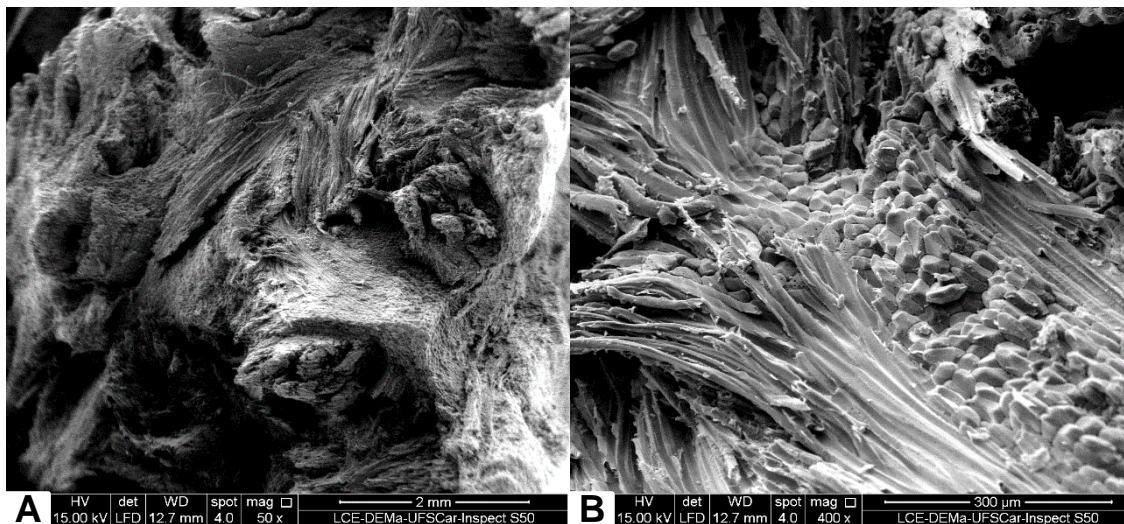


Figura 3.64 Fratura do mesocarpo (MC) observada por MEV. A) Superfície fraturada do MC com regiões de fibras e esclereides. B) Região ampliada da região central da imagem A, com esclereides, com células de formato poliédrico, à direita da imagem, em meio a regiões de fibras, finas e alongadas, à esquerda da imagem. Fotografado pelo autor[8].

Nesta análise, foi notado que as fibras estão arrançadas espacialmente em orientações aleatórias e com os espaços entre elas preenchidos pelas esclereides. Assim, o MC apresenta uma estrutura compacta e robusta, que corresponde ao comportamento mecânico diferenciado desta camada no pericarpo do fruto. A Figura 3.65 mostra em detalhe a região de esclereides e uma célula esclereide isolada.

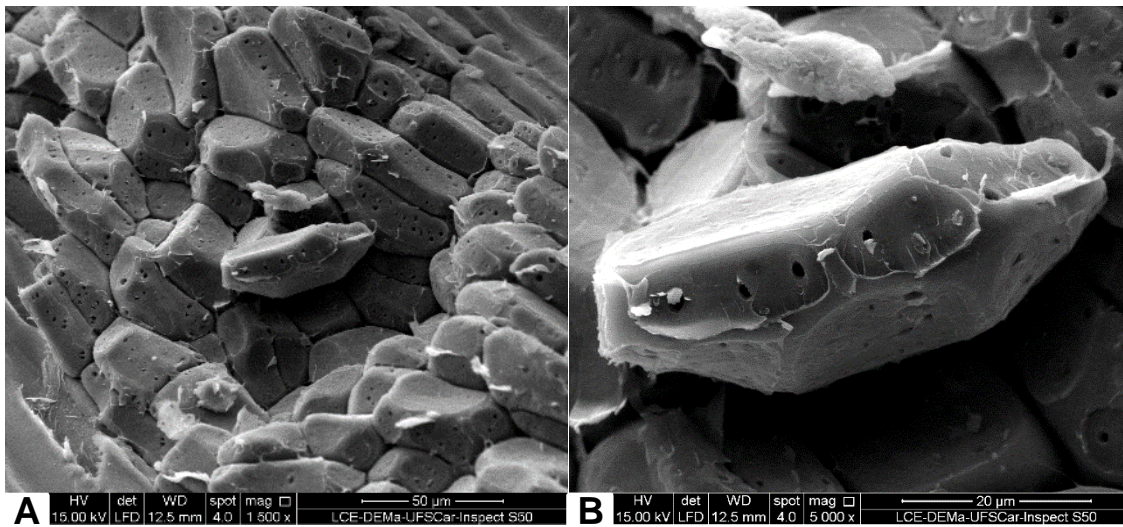


Figura 3.65 Detalhe da região de esclereides do MC, obtidos por MEV. A) Região contendo várias células tipo esclereides. B) Uma célula do tipo esclereide, com formato poliédrico. Os orifícios são pontoações, por onde líquidos e nutrientes são trocados entre as células. Fotografado pelo autor[8].

A Figura 3.66 mostra em detalhe a região das fibras e algumas células das fibras, que se caracterizam por serem finas, alongadas, com parede celular espessa, com poucas pontoações e com pequeno espaço do lúmen (espaço interno da célula).

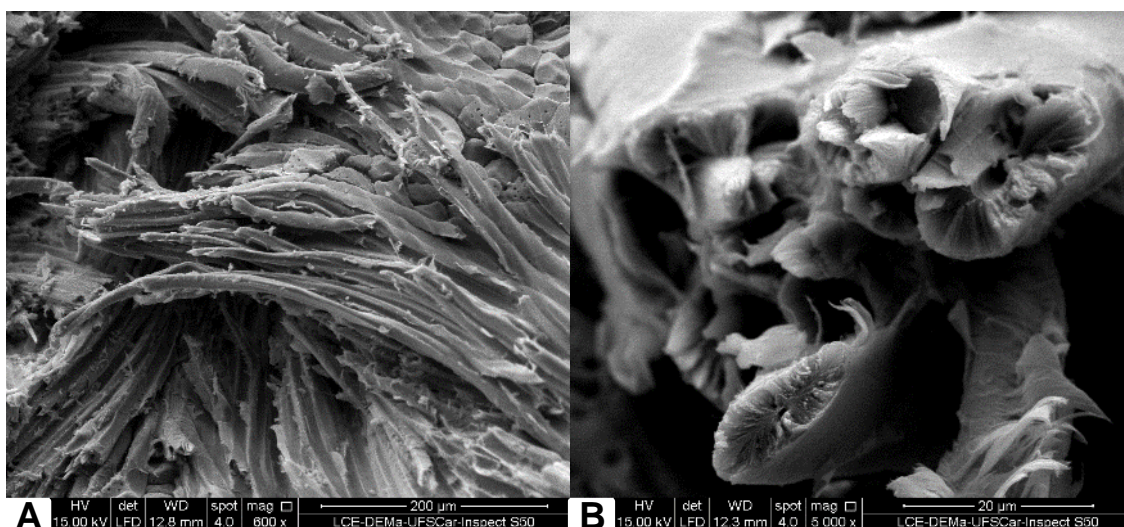


Figura 3.66 Detalhe da região de fibras do MC, obtidas por MEV. A) Regiões de células de fibras. B) Células de fibras fraturadas mostrando as paredes celulares espessas, com poucas pontoações e com pequeno espaço do lúmen. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MEV-FEG, foi possível observar com detalhes a parede celular de uma esclereide e a organização das microfibrilas celulósicas em suas camadas. A Figura 3.67 mostra uma esclereide fraturada mostrando, em seu interior, as camadas de sua parede celular.

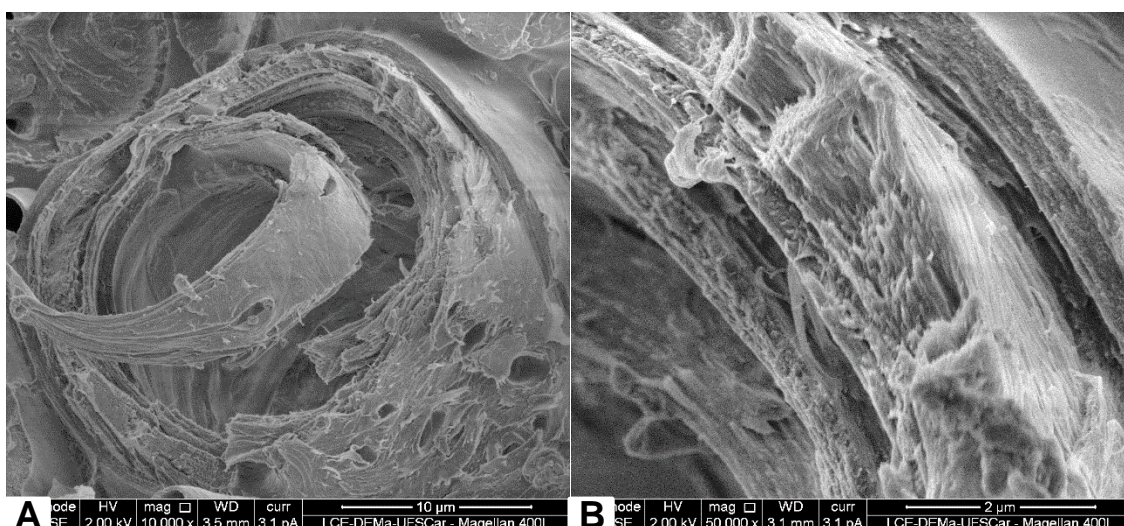


Figura 3.67 Detalhe da parede celular de uma célula tipo esclereide, obtidas por MEV-FEG. A) Esclereide fraturada, mostrando a parede celular. B) Detalhe da parede celular de uma esclereide, mostrando as camadas da parede secundária. Fotografado pelo autor[8].

Através da Figura 3.67, evidenciou-se como as paredes celulares das esclereides são espessas, ocupando relativamente um volume considerável da célula. Tendo em vista que as paredes celulares destas células são rígidas e lignificadas, e basicamente formadas basicamente por polímeros estruturais, espera-se que estas regiões sejam mecanicamente bastante resistentes. Com maior aumento, foi possível observar a organização das microfibrilas de celulose na parede celular. A Figura 3.68 mostra a organização das microfibrilas na parede celular de uma esclereide, em escala nanométrica.

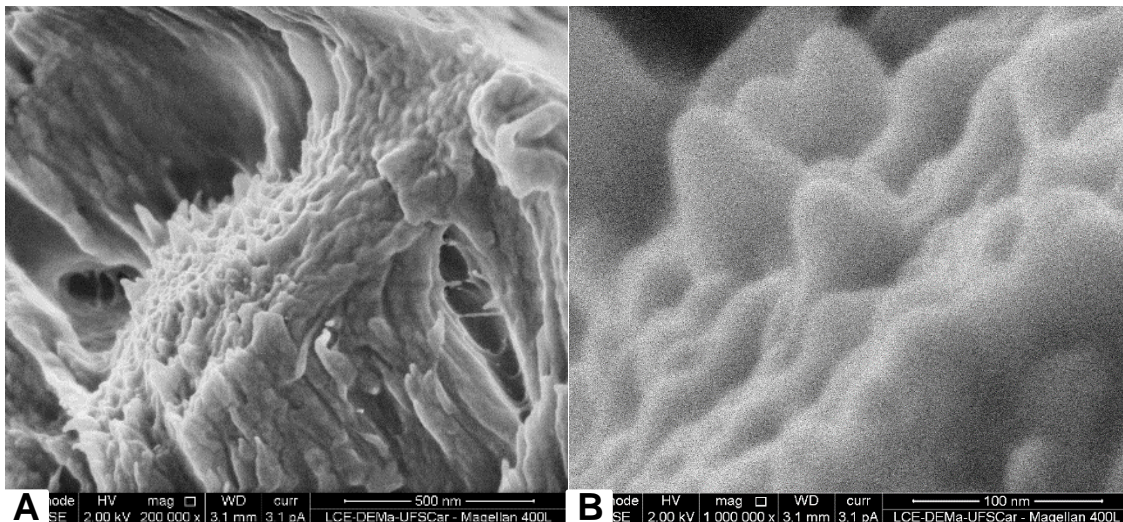


Figura 3.68 Organização das microfibrilas de celulose na parede celular de uma esclereide, observada por MEV-FEG. A) Microfibrilas de celulose orientadas na parede celular da esclereide. B) Detalhe das microfibrilas de celulose rompidas na parede celular. Fotografado pelo autor[8].

A estrutura do mesocarpo (MC) apresentou características estruturais atrativas para o uso como carga em biocompósitos. As fibras encontradas, devido à sua morfologia fina e alongada, tendem a apresentar elevada resistência a tração. Já as esclereides, devido à apresentarem paredes celulares grossas e lignificadas (rígidas), além de uma elevada densidade de polímeros estruturais, provavelmente tem bom comportamento relacionado à resistência à compressão. O conjunto destes dois tecidos, arranjados de forma alternada e

com orientações variadas em relação às fibras, formam um compósito natural com característica diferenciada para uso como cargas lignocelulósicas em biocompósitos com matrizes poliméricas.

#### 4.1.2.3 Morfologia do endocarpo (EC) do pericarpo do fruto

O endocarpo (EC) é a última camada do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB) e é a parte que fica em contato com as sementes. Apresenta coloração marrom escura e estrutura seca, porosa, quebradiça. Tem constituição semelhante à do EX, com regiões de células parenquimáticas em meio a alguns vasculares e fibras, porém é formado na parte interna do MC e envolve as sementes. A Figura 3.69 mostra uma parte fraturada do EC.



Figura 3.69 Parte fraturada do endocarpo (EC) mostrando, em escuro, regiões de células parenquimáticas e, em bege, regiões de vasculares e fibras. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por lupa estereoscópica (LE), é possível ver com maior detalhe como estão dispostos os dois tecidos encontrados no EC. A Figura 3.70 mostra detalhes do EC com imagens obtidas por LE.

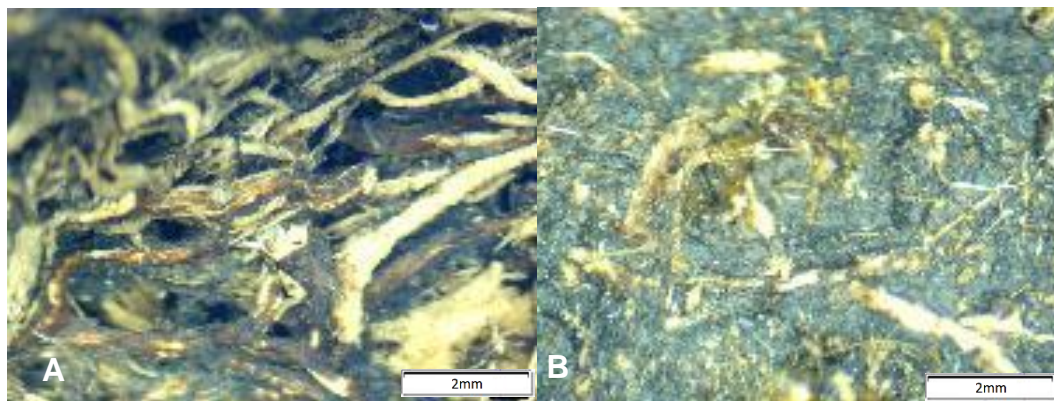


Figura 3.70 Imagens do EC obtidas por LE. A) Região interna fraturada do EC, com regiões parenquimáticas, de cor escura, em meio a fibras, de cor branca amarelada. B) Superfície do EC, mostrando as regiões parenquimáticas, em meio as regiões de vasculares e fibras. Fotografado pelo autor[8].

Assim como o exocarpo (EX), após a análise morfológica, foi possível verificar que a estrutura do EC não apresentou características estruturais atrativas para o uso como carga em biocompósitos sendo, portanto, este material preterido sobre os demais.

#### 4.1.2.4 Morfologia da exotesta (ET) da casca da semente (CS)

A exotesta (ET) é a camada mais externa da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB). Possui coloração superficial que varia do bege ao marrom, embora a cor de seu núcleo seja bege claro. Sua superfície é rugosa e rígida, conferindo provável função de proteção mecânica à semente. A Figura 3.71 mostra a ET de duas CS, com colorações superficiais diferentes.



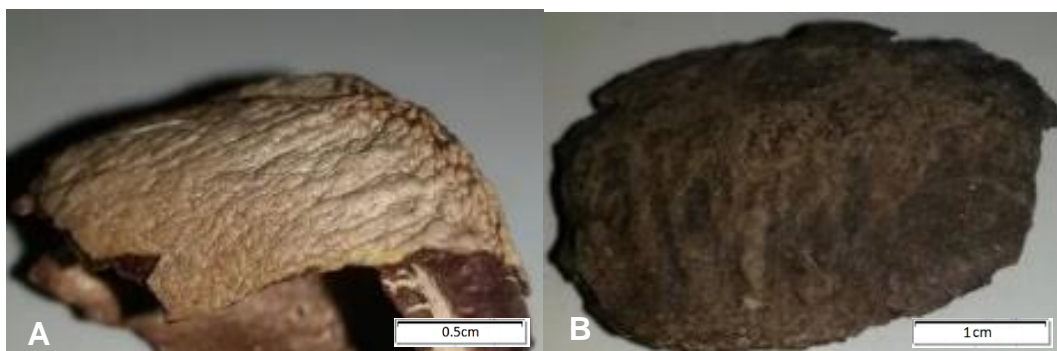


Figura 3.71 Detalhes da ET nas CS. A) ET de coloração superficial mais clara. B) ET de coloração superficial mais escura. Fotografado pelo autor[8].

A ET é formada por células do tipo esclereides, com paredes celulares secundárias grossas e lignificadas, com espaçamento intercelular reduzido e ricas em pontoações. O formato destas células é alongado, tendendo ao cilíndrico, com diâmetro em torno de 20  $\mu\text{m}$  e comprimento maior que 40  $\mu\text{m}$ . A Figura 3.72 mostra a ET e suas células de esclereides alongadas.

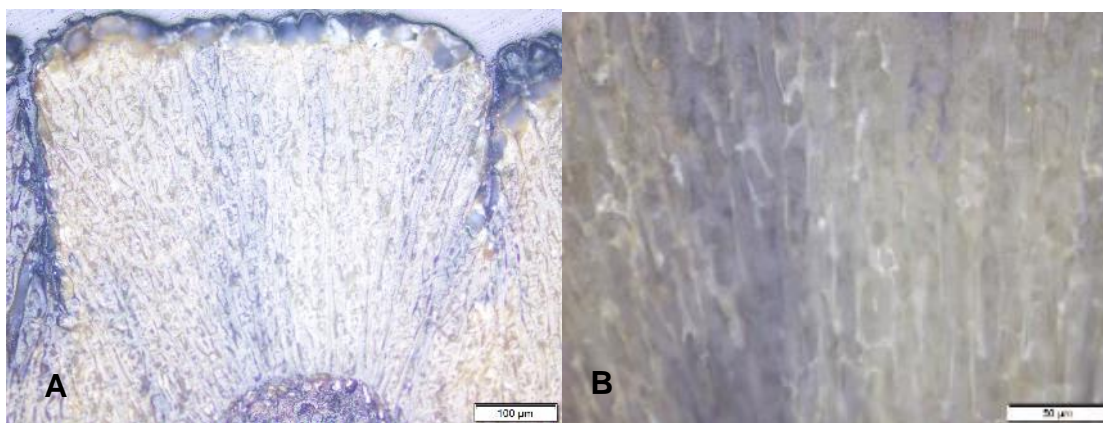


Figura 3.72 Detalhes da ET obtidos por MOE. A) Corte transversal da ET. B) Detalhe das esclereides, de formato alongado e alinhadas perpendicularmente a superfície. Fotografado pelo autor[8].

Através da análise por MOL, com ataque da solução com o corante metacromático acetato de tionina, é possível ver que a ET é um tecido bastante lignificado. A Figura 3.73 mostra, através do MOL, uma parte da ET atacada.

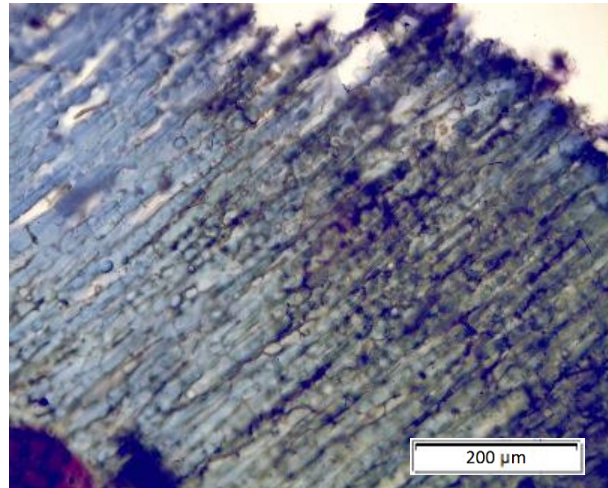


Figura 3.73 Imagem, obtida por MOL, da região da exotesta (ET), atacada com solução de acetato de tionina, mostrando ser composta de esclereides bastante lignificadas. Fotografado pelo autor[8].

Na Figura 3.74, obtida através do MEV, são mostradas três regiões distintas na imagem. Na parte superior, é mostrada a superfície da ET. Em uma faixa mais clara, no centro, é mostrada a parte lateral da ET fraturada. Por fim, na parte inferior da imagem, é mostrada a mesotesta taninosa (MT), que é a camada que se localiza imediatamente abaixo da exotesta (ET).

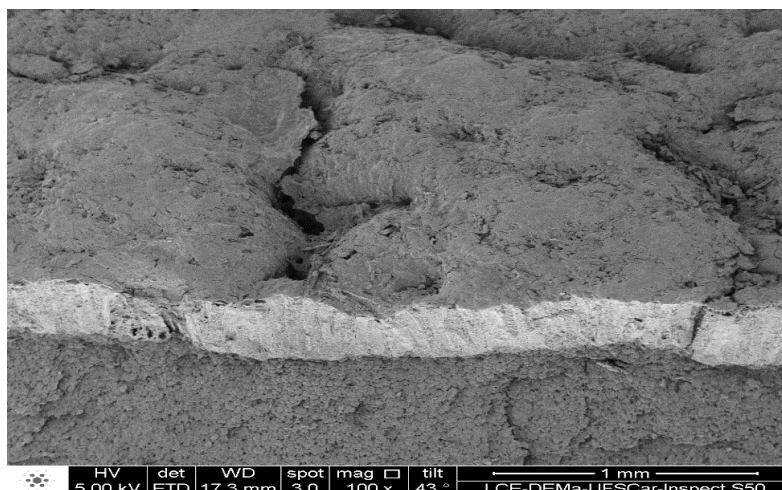


Figura 3.74 Imagem da região da ET, obtida por MEV, onde é possível observar na parte superior da imagem, a superfície da ET; no centro da imagem, a lateral fraturada da ET; e na parte inferior da imagem, a mesotesta taninosa (MT). Fotografado pelo autor[8].

A Figura 3.75 mostra imagens, obtidas por MEV, da lateral da ET fraturada. As imagens evidenciam o formato alongado e com alinhamento perpendicular à superfície das esclereides.

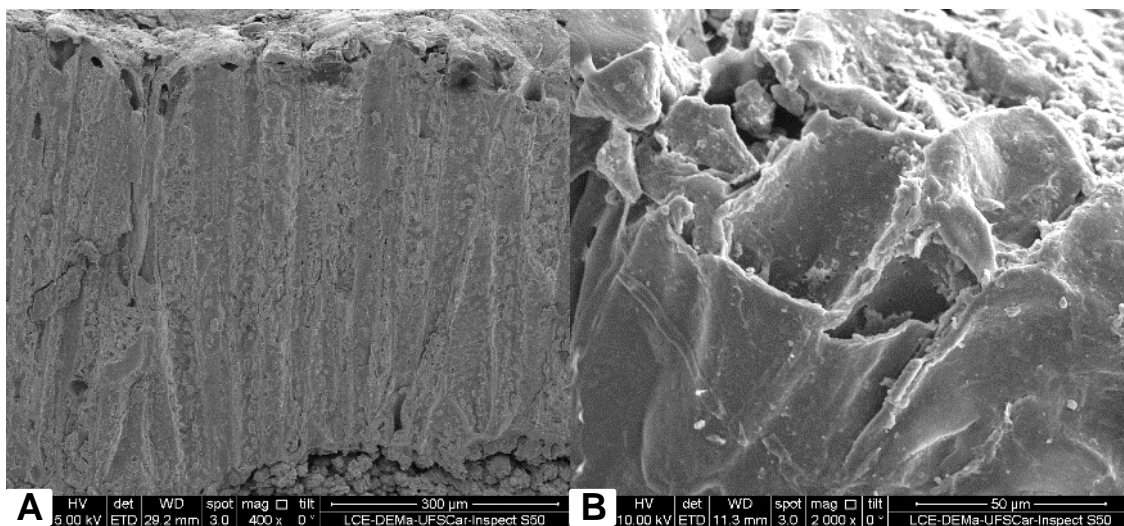


Figura 3.75 Detalhes da lateral fraturada da ET através de imagens obtidas por MEV. A) Parede lateral da ET fraturada mostrando as células tipo esclereides, alongadas perpendicularmente à superfície. B) Detalhe de uma esclereide da superfície, que teve seu topo arrancado. Fotografado pelo autor[8].

A partir das características levantadas, é possível concluir que a ET apresenta provável função estrutural e de proteção mecânica. A sua composição, de células tipo esclereides, com paredes secundárias grossas e lignificadas, e com pouco espaçamento intercelular, além da orientação destas células, no formato alongado e com alinhamento perpendicular à superfície, justificam esta conclusão. Assim, para o uso em biocompósitos, esta camada se destaca, visto suas características morfológicas, além de ocupar boa parte do volume das CS.

#### 4.1.2.5 Morfologia da mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS)

A mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB) localiza-se imediatamente abaixo da exotesta (ET), envolve a mesotesta estrutural (ME) e a mesotesta vascular (MV) e se estende até o tégmen (TM). Possui coloração marrom escuro avermelhado, superfície de textura aveludada e estrutura rígida e seca. Confere provável funções de preenchimento e proteção, devido à suas células estarem na maior parte preenchidas por taninos, substância que apresenta sabor ácido e adstringente quando o fruto está imaturo [48]. A Figura 3.76 mostra a localização da MT em uma amostra de uma CS fraturada.

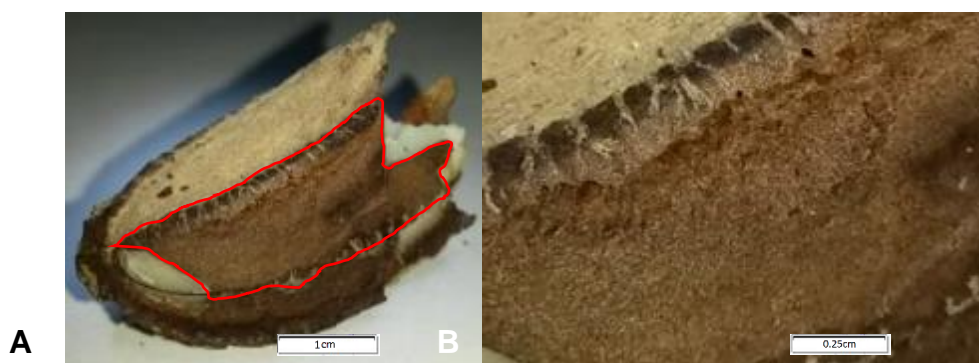


Figura 3.76 Imagens da MT em uma semente fraturada. A) Região da MT delimitada por uma linha vermelha. B) Detalhe da textura superficial da MT. Fotografado pelo autor[8].

A MT é formada por células parenquimáticas, de formato arredondado, isodiamétricas, com dimensões em torno de 20  $\mu\text{m}$  e com amplo espaçamento intercelular. Mais de 60% destas células contém taninos em seu interior[48]. A Figura 3.77 mostra detalhes da MT, com imagens obtidas através de MOE. As partes brancas na imagem são alumina do polimento, que se alocaram no espaço intercelular, e não fazem parte da MT.

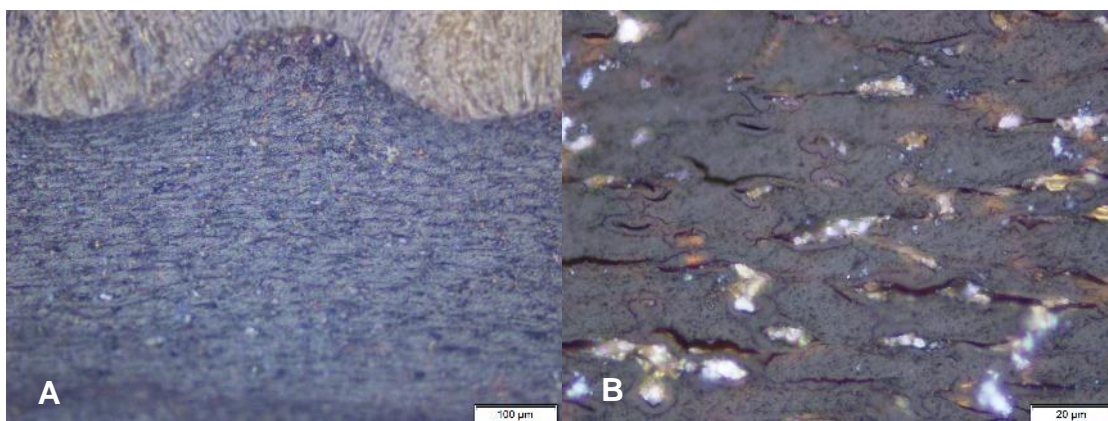


Figura 3.77 Detalhes da MT, com imagens obtidas através de MOE. A) Localização da MT imediatamente abaixo da ET, mostrada na parte superior da imagem. B) Detalhe do tecido da MT. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MOL de uma amostra da MT atacada com o corante metacromático acetato de tionina, é possível observar que mais de 60% das células parenquimáticas, as mais próximas da ET, estão preenchidas com taninos. A Figura 3.78 mostra, através de uma imagem obtida por MOL, uma parte do MT após ataque.

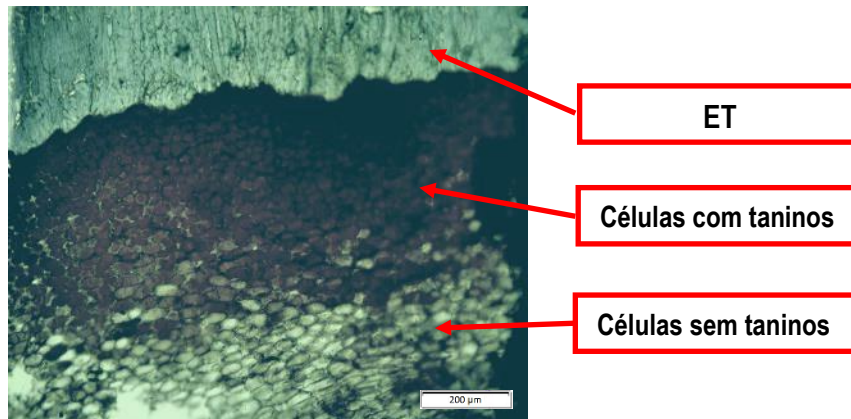


Figura 3.78 Imagem obtida por MOL da MT, atacada com solução de acetato de tionina, mostrando grande quantidade das células contendo taninos. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].

Através de imagens obtidas através de MEV, é possível observar com profundidade a MT e sua interface com a EX. A Figura 3.79 mostra detalhes da MT, situada logo abaixo da ET. Na parte inferior das imagens, encontra-se a MT, e na parte superior, a ET.

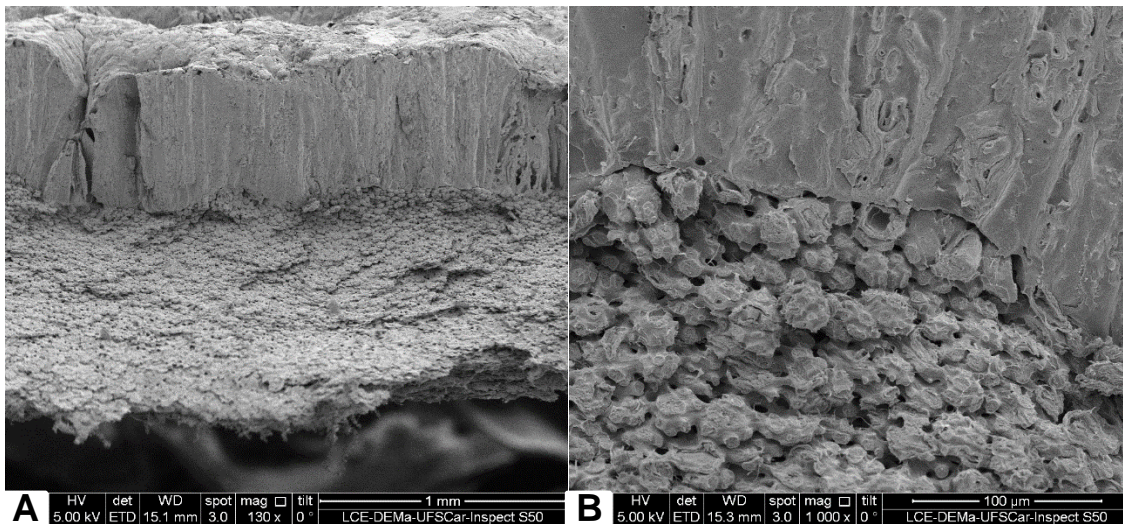


Figura 3.79 Detalhes da mesotesta taninosa (MT), obtidas por MEV. A) MT localizada logo abaixo da ET. B) Interface da MT, na parte inferior, com a ET, na parte superior. Fotografado pelo autor[8].

Com maior aumento, é possível observar detalhes das células parenquimáticas que compõe o tecido da MT. As imagens da Figura 3.80 mostram detalhes das células parenquimáticas taninosas que compõem esta camada.

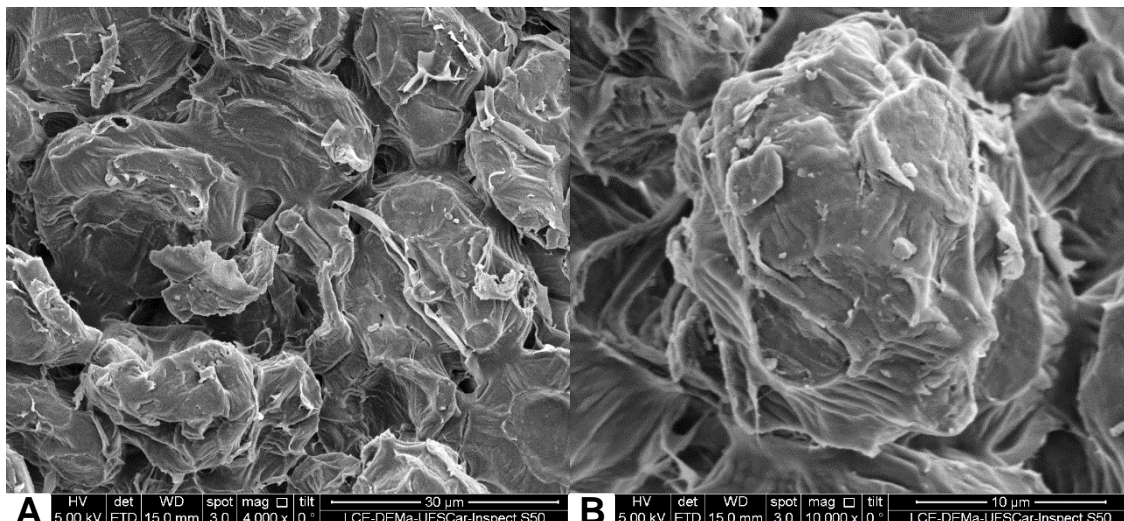


Figura 3.80 Imagens de MEV mostrando detalhes do tecido de células parenquimáticas taninosas da MT. A) Células parenquimáticas taninosas, com amplo espaçamento intercelular. B) Detalhe de uma célula parenquimática taninosa da MT. Fotografado pelo autor[8].

A partir das características levantadas, é possível concluir que a MT apresenta provável função de preenchimento e de armazenamento de substâncias, principalmente de taninos. A sua composição, de células parenquimáticas, com paredes primárias pouco lignificadas, com amplo espaçamento intercelular e com grande número preenchida com taninos, justificam esta conclusão. Desta forma, para o uso em biocompósitos, esta camada possivelmente contribui de forma menor com propriedades mecânicas que a ET.

#### 4.1.2.6 Morfologia da mesotesta estrutural (ME) da casca da semente

A mesotesta estrutural (ME) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB) ocorre somente nas junções das três faces das sementes, nos cantos. Situa-se entre a mesotesta taninosa (MT) e a mesotesta vascular (MV),

possui coloração branca amarelada, superfície lisa e estrutura rígida e seca. Confere provável função de sustentação, devido à ser constituída por esclereides, que são células rígidas; além de sua provável função na semente, por estar arranjada como um esqueleto entre as demais camadas. A Figura 3.81 mostra a ME em uma CS fraturada.

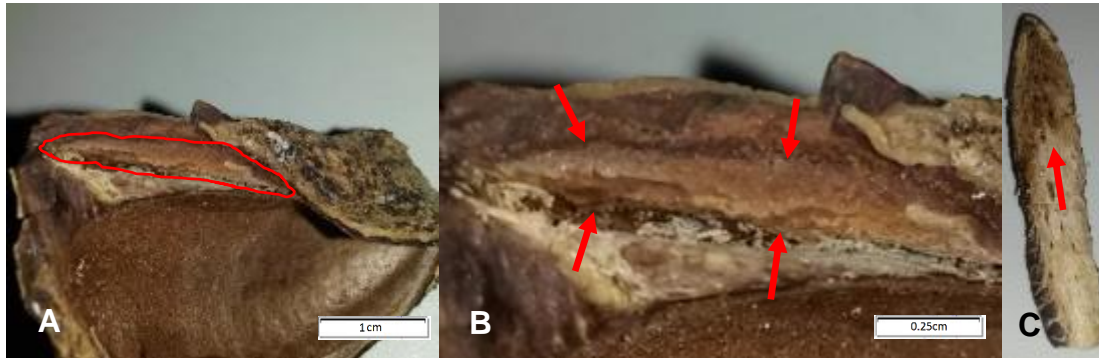


Figura 3.81: Detalhes da ME em uma amostra da CS. A) ME em uma semente aberta, delimitada por uma linha vermelha, apenas a região em que a camada está exposta. B) ME no centro, entre outras camadas. C) ME isolado em uma parte fraturada de uma casca, junto à uma parte da MV. Fotografado pelo autor[8].

Através de um corte transversal dos cantos de uma semente, é possível ver com clareza a ME que forma na imagem uma região de formato triangular, de coloração mais clara, localizada no centro. A Figura 3.82 mostra a ME localizada nos três cantos das sementes.



Figura 3.82 Imagens, obtidas através da LE, dos três cantos de uma semente mostrando, no centro das imagens, de formato triangular e coloração mais clara, a ME. Fotografado pelo autor[8].



A ME é formada majoritariamente por esclereides, de formato e proporções semelhantes as encontradas no MC, junto de alguns vasculares dispersos. Em um corte transversal da camada, observado através de MOE, é possível constatar a composição do tecido. Apesar de alguns vasculares ocasionalmente presentes, é formada majoritariamente por esclereides. A Figura 3.83 mostra detalhes do tecido da ME em imagens obtidas por MOE através uma seção transversal.

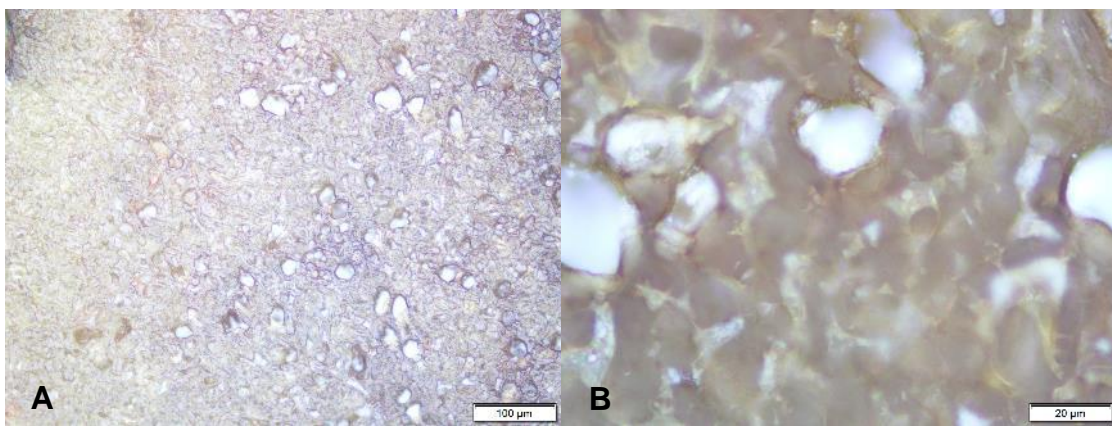


Figura 3.83 Corte transversal da ME vista através de MOE. A) Tecido da ME majoritariamente composta por esclereides. B) Detalhes das esclereides, de parede grossa e com pouco espaçamento intercelular. Fotografado pelo autor[8].

Através de MOL, com ataque da solução com o corante metacromático acetato de tionina, é possível ver que a ME é um tecido lignificado. A Figura 3.84 mostra uma imagem obtida por MOL de uma parte da ME atacada com acetato de tionina.

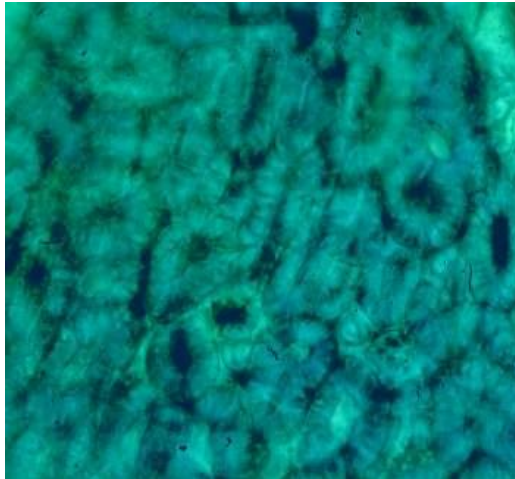


Figura 3.84 Superfície da mesotesta estrutural (ME), em corte transversal, atacada com solução de acetato de tionina, mostrando as esclereides, com paredes celulares lignificadas. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MEV, é possível ver com profundidade a ME e como estão arranjadas as células nesta região. A Figura 3.85 mostra um segmento da ME, de formato tendendo ao triangular, aderido em uma fita condutora, para análise através de imagens obtidas pelo MEV, e detalhes de suas células de esclereides.

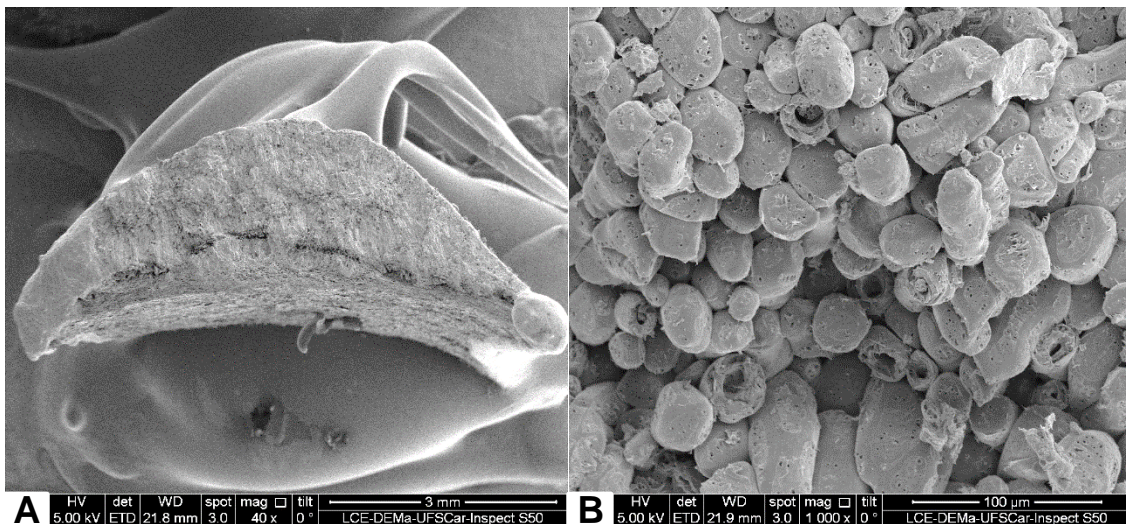


Figura 3.85 Imagens obtidas por MEV de um segmento da ME. A) Segmento da ME colado em fita condutora. B) Tecido composto por células tipo esclereides, que compõe a ME. Fotografado pelo autor[8].

A Figura 3.51 mostra uma esclereide parcialmente fraturada, onde é possível ver detalhes da parede celular e algumas fibrilas celulósicas.

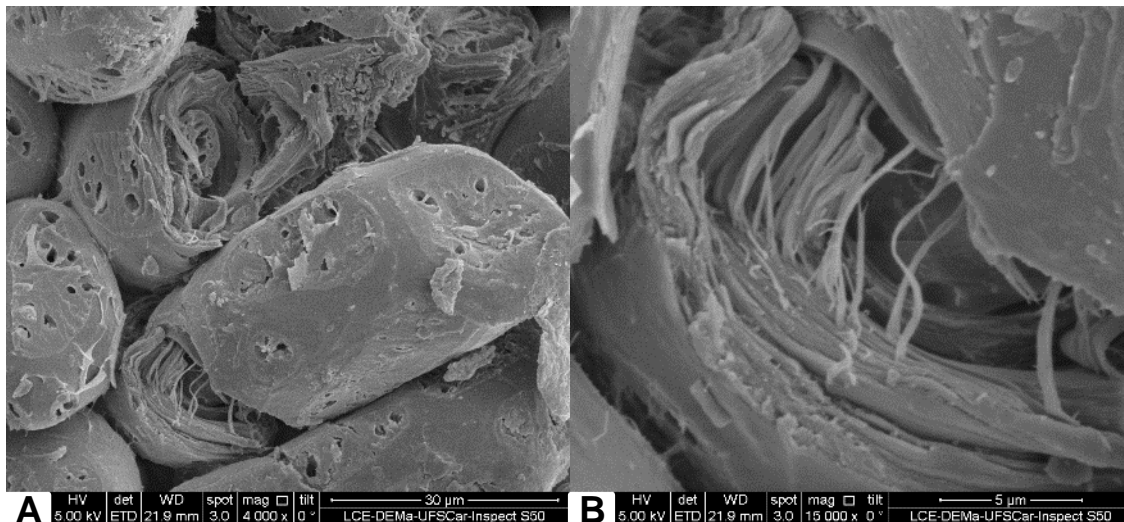


Figura 3.86 Detalhes de uma esclereide fraturada na região da ME. A) Célula tipo esclereide da ME parcialmente fraturada. B) Parede celular observada na fratura da esclereide, mostrando suas camadas e algumas fibrilas celulósicas. Fotografado pelo autor[8].

A partir das características levantadas, é possível concluir que a ME apresenta provável função estrutural. A sua composição, de células tipo esclereides, com paredes secundárias grossas e lignificadas, com pouco espaçamento intercelular; além da forma como esta camada se estrutura, como um esqueleto entre as demais camadas, justificam esta conclusão. Assim, tal qual a ET, esta camada apresenta características que podem beneficiar o comportamento mecânico de biocompósitos com matrizes poliméricas que utilizem estes materiais.

#### 4.1.2.7 Morfologia da mesotesta vascular (MV) da casca da semente (CS)

A mesotesta vascular (MV) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB) ocorre entre a mesotesta taninosa (MT), nas faces, e logo abaixo da ME, nos cantos. Possui coloração bege, é porosa, seca e bastante ramificada. A Figura 3.87 mostra a MV.



Figura 3.87 Detalhes da MV. A) MV limitada por uma linha vermelha em uma CS. B) MV em detalhe, com maior aproximação. C) MV separada, em uma CS fraturada. Fotografado pelo autor[8].

A MV é constituída de células vasculares, com espaçamento interno amplo para condução de líquidos e nutrientes. Confere provável função de irrigação, devido à sua composição celular e a forma ramificada que se arranja espacialmente por entre a MT. A Figura 3.88 mostra as ramificações da MV por entre a MT e as células vasculares que constituem esta camada.

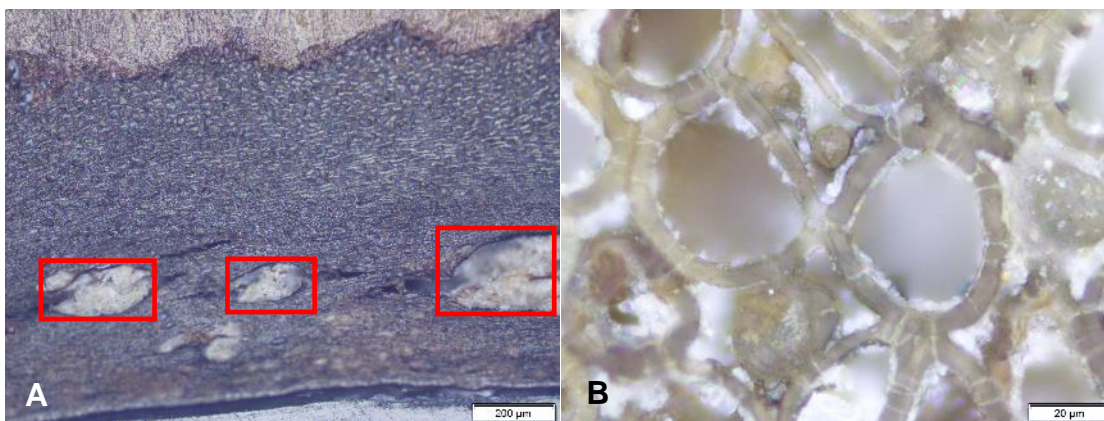


Figura 3.88 Detalhes da MV, em imagens obtidas por MOE. A) Corte longitudinal da CS mostrando a MV, em branco, indicada pelos retângulos vermelhos, entre a MT, de cor escura. B) Detalhes das células vasculares na MV. Fotografado pelo autor[8].

Através da observação por MOL, com ataque do corante metacromático acetato de tionina, é possível ver a lignificação das paredes dos vasculares,

principalmente dos elementos traqueais, que compõe a MV. A Figura 3.89 mostra, através do MOL, uma parte da MV atacada.

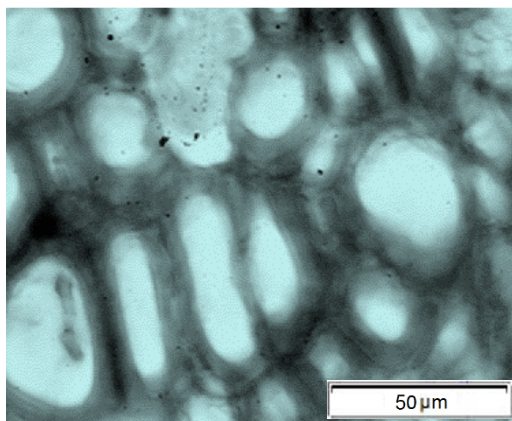


Figura 3.89 Mesotesta vascular (MV), atacada com solução de acetato de tionina, mostrando as paredes dos elementos traqueais, bastante lignificadas. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MEV, é possível observar a morfologia dos feixes vasculares, principalmente de elementos traqueais, que compõe a MV. A Figura 3.90 mostra um feixe vascular de elementos traqueais em uma amostra da MV.

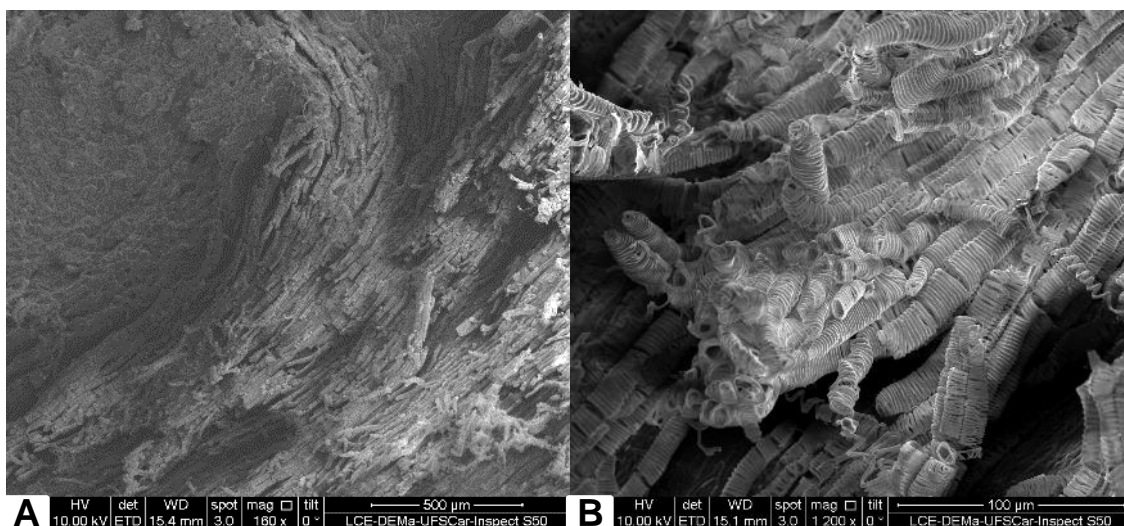


Figura 3.90 Feixes vasculares com elementos traqueais na MV, com imagens obtidas por MEV. A) Feixe vascular mostrando os elementos traqueais em uma ramificação da MV. B) Detalhe do feixe vascular, com vários elementos traqueais. Fotografado pelo autor[8].

Conforme visto, os elementos traqueais possuem em seu interior estruturas altamente lignificadas, os quais podem variar na forma como anelares, espirais, escalariformes e ponteadas, tal qual mostrados anteriormente na Figura 3.48 (revisão bibliográfica: diferentes tipos de espaçamento possíveis das estruturas lignificadas dos elementos traqueais). A Figura 3.91 detalha uma região da MV em que são observados elementos traqueais com conformação em espiral.

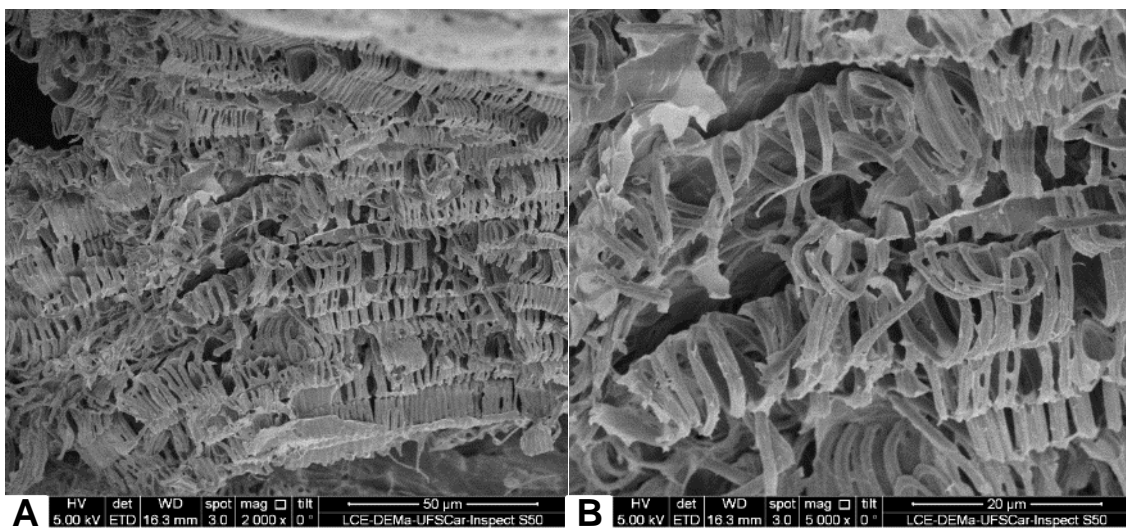


Figura 3.91 Detalhes dos elementos traqueais, na forma de espirais, na MV. A) Vários elementos traqueais, na forma de espiral, em um feixe vascular. B) Detalhes dos elementos traqueais, na forma de espiral. Fotografado pelo autor[8].

Além da forma em espiral, foram observadas outras conformações dos elementos traqueais, como nas formas ponteadas e escalariformes. A Figura 3.92 apresenta as estruturas encontradas nas amostras analisadas.

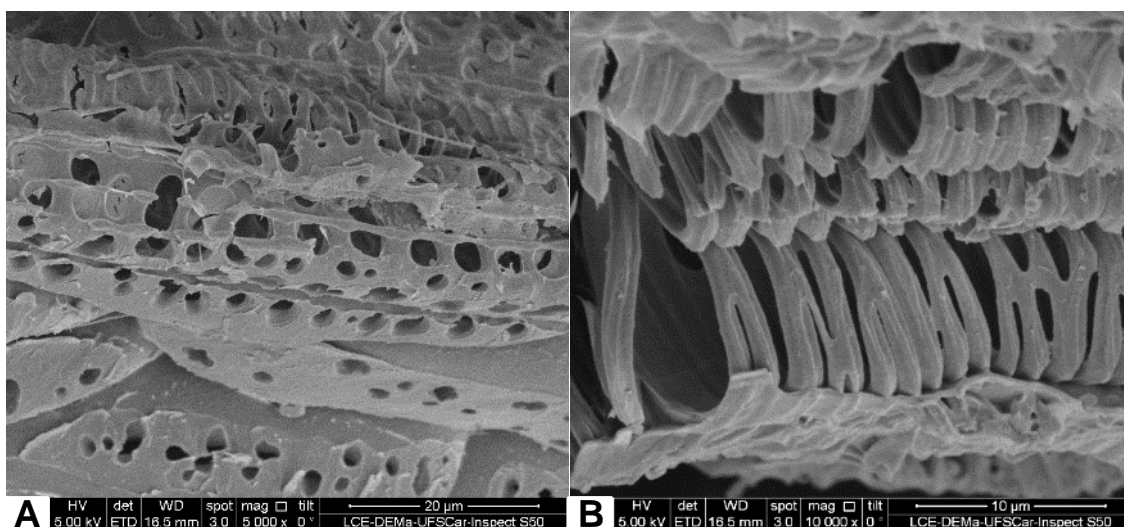


Figura 3.92 Detalhes dos elementos traqueais nas formas pontuada e escalariforme na MV. A) Elementos traqueais na forma pontuada. B) Elementos traqueais na forma escalariforme. Fotografado pelo autor[8].

Com maior aumento, é possível ver as terminações dos elementos traqueais e a espessura das espiras. As imagens, obtidas por MEV, na Figura 3.93, mostram as terminações de dois elementos traqueais e a espessura, de aproximadamente  $1,3 \mu\text{m}$ , de uma espira.

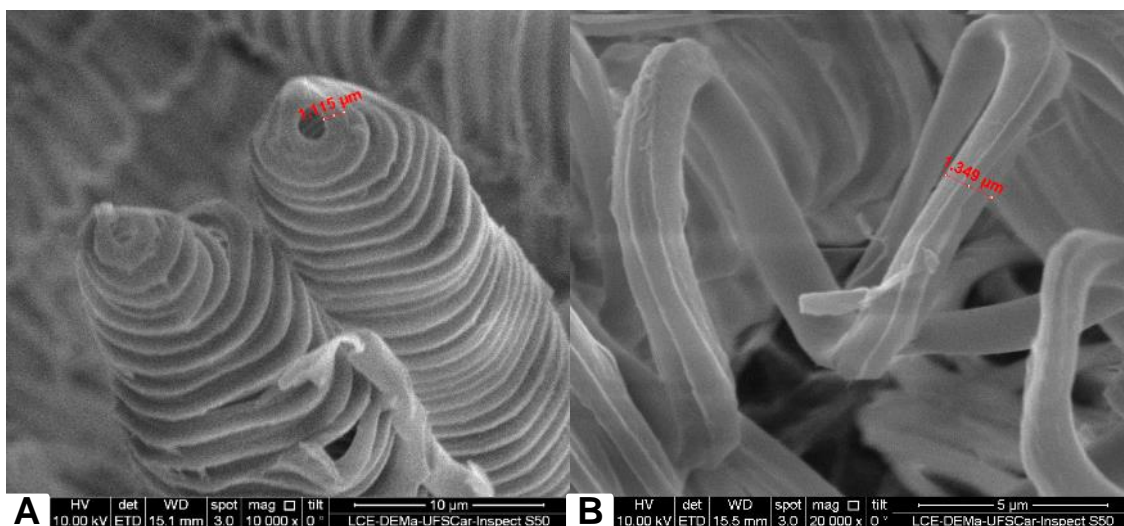


Figura 3.93 Detalhes da terminação de um elemento traqueal em espiral e detalhe de uma espiral, mostrando a espessura aproximada da espira, de  $1,3 \mu\text{m}$ . A) Terminação de um elemento traqueal na MV. B) Espessura de uma espira de um elemento traqueal na MV. Fotografado pelo autor[8].

A partir das características levantadas, é possível concluir que a MV apresenta provável função de transporte de substâncias. A sua composição, de células vasculares, com amplo espaço no lúmen (região interna das células), com paredes secundárias lignificadas e em morfologias específicas (espiral, escalariforme, etc.), além da forma como esta camada se estrutura, se ramificando por entre a MT, justificam esta conclusão. Assim, para o uso em biocompósitos, a MV apresenta características possivelmente benéficas ao comportamento mecânico de biocompósitos com matrizes poliméricas.

#### 4.1.2.8 Morfologia do tégmen (TM) da casca da semente (CS)

O tégmen (TM) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB) é a última camada e a que fica em contato com a amêndoa. É um tecido mole, de coloração marrom avermelhada e de superfície lisa. Fissura com facilidade e pode ser encontrado aderido na superfície da casca, da amêndoa ou ainda rasgado ao meio e aderido em ambas as superfícies. Encontra-se oleoso devido ao contato direto com a amêndoa, visto que não foram encontrados corpos lipídicos[46] em sua microestrutura. A Figura 3.94 mostra o TM em contato com a CS, aderido à amêndoa e isolado.



Figura 3.94 Imagens do TM. A) TM aderido a MT na CS. B) TM aderido à amêndoa. C) TM isolado mostrando sua superfície. Fotografado pelo autor[8].

O TM é constituído por um tecido parenquimático, de parede primária e fina, bastante homogêneo, com pouco espaçamento intercelular e pouca



distinção das células. Também faz parte desta camada duas cutículas, uma superior e outra inferior, que envolvem as células parenquimáticas. A Figura 3.95 mostra o TM por imagens obtidas por LE.

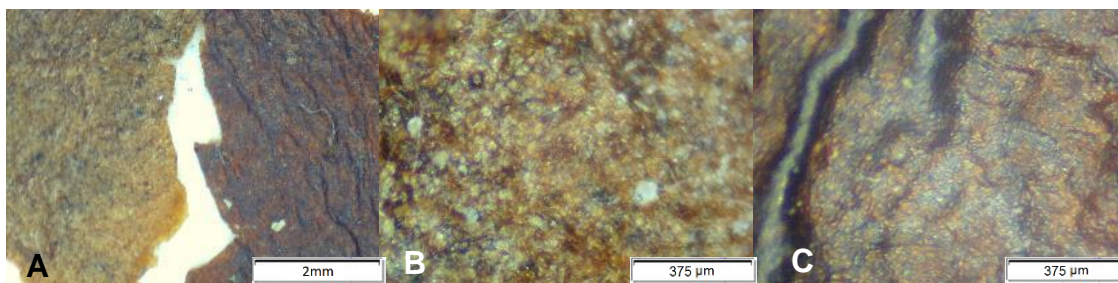


Figura 3.95 Imagens do TM obtidas por LE. A) TM mostrando a superfície interna, sem a cutícula, à esquerda, e a superfície externa, à direita, com a cutícula. B). Detalhe da superfície interna do TM. C) Detalhe da superfície externa do TM. Fotografado pelo autor[8].

A Figura 3.96 mostra um ponto onde o TM encontra-se rasgado e com uma parte aderida à amêndoa e outra parte aderida à MT.

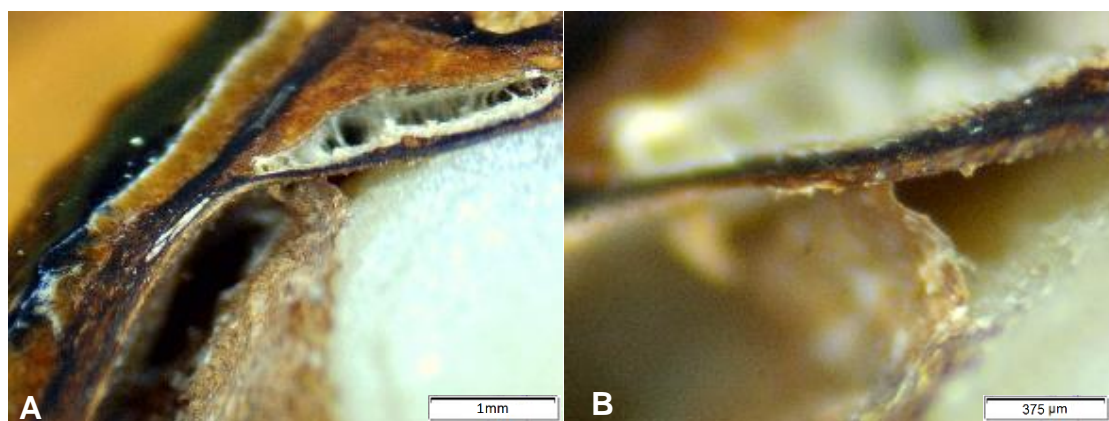


Figura 3.96 TM rasgado ao meio e aderido tanto na amêndoa, quanto na MT. A). TM aderido tanto na CS quanto na amêndoa. B) TM partido ao meio. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MOE, é possível verificar que a espessura do TM é de cerca de 20  $\mu\text{m}$ . A Figura 3.97 mostra o TM visto através do MOE.

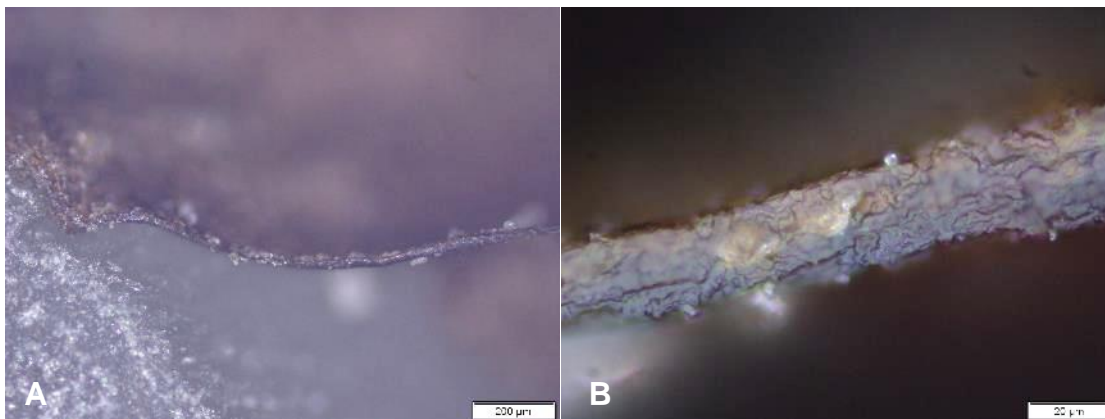


Figura 3.97 Imagens do TM obtidas por MOE. A) TM no centro da imagem. A região cinza, abaixo e à esquerda, corresponde à amêndoa. B) Espessura do TM, em torno de 20 µm. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas por MOL, com a amostra atacada com o corante metacromático acetato de tionina, é possível ver que o TM apresentou pouca reação nas células parenquimáticas e bastante reação na cutícula. A reação pode não ser com lignina, visto que é provável a existência de flobafeno, uma substância complexa, que se formam a partir da polimerização e oxidação de taninos, e que dá cor marrom avermelhada às plantas[286]. A Figura 3.98 mostra, através do MOL, uma parte da MV, atacada.

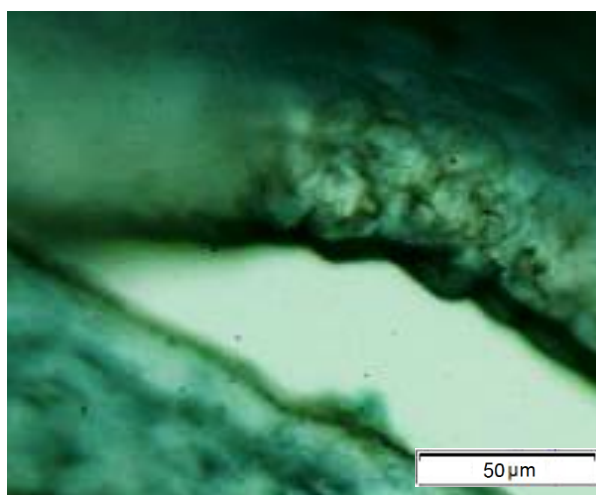


Figura 3.98 TM visto por MOL, atacado com solução de acetato de tionina, mostrando na parte superior, células parenquimáticas; e no centro, em coloração escura, a cutícula. Fotografado pelo autor[8].

Através de imagens obtidas pelo MEV, foi possível observar o TM em maiores detalhes. A Figura 3.99 mostra uma parte do TM descolado da superfície da amêndoa. É possível observar tanto a sua superfície interna quanto a externa.

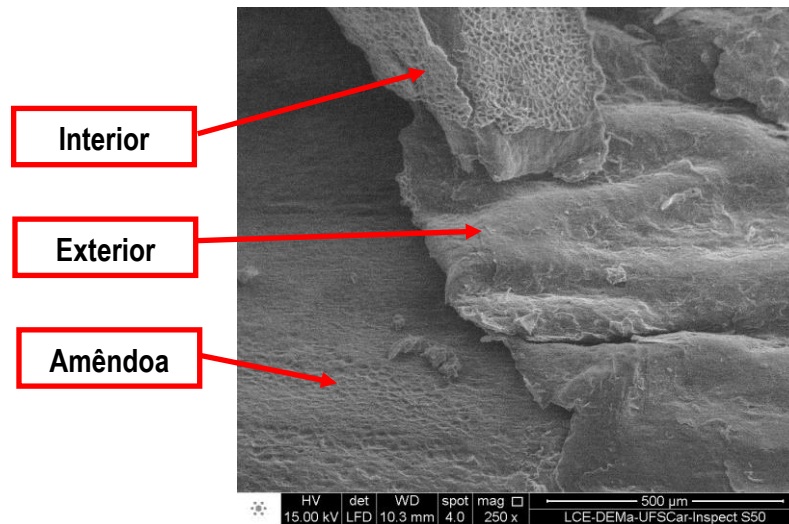


Figura 3.99 Tégmen (TM) descolado da superfície da amêndoa, mostrando sua superfície e seu o interior. Fotografado e elaborado pelo autor[8, 9].

Em maior aumento, é possível observar a estrutura interna do TM, formado por células parenquimáticas. As imagens da Figura 3.100 mostram as células do TM, porém, provavelmente esmagadas devido ao vácuo necessário para obtenção das imagens no equipamento. É provável que as células tenham formato arredondado.

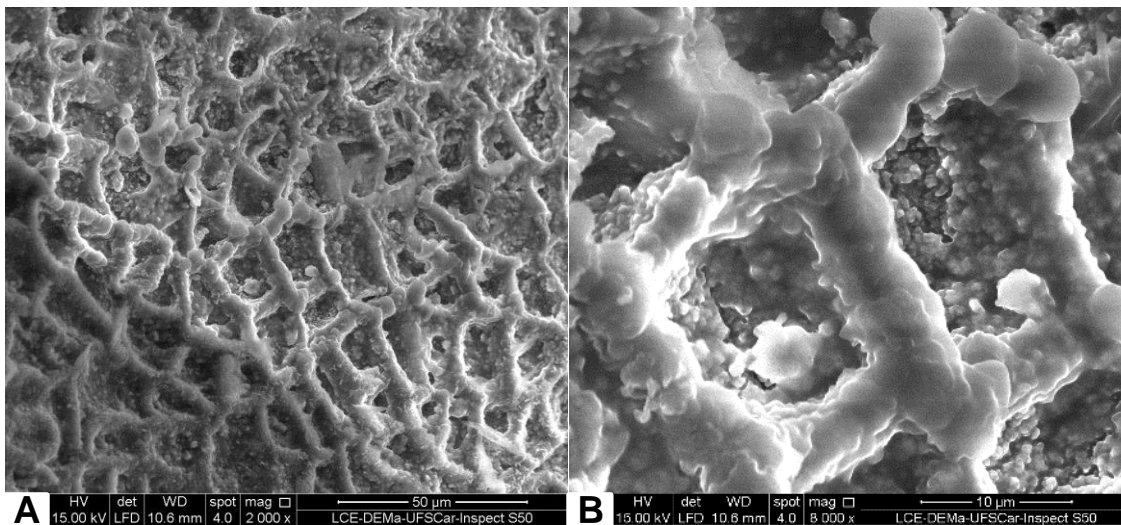


Figura 3.100 Imagens da região interna do tégmen (TM), obtidas através do MEV. A) Estrutura interna do TM. B) Células parenquimáticas que formam o TM, murchas, provavelmente devido ao vácuo necessário a obtenção das imagens pelo equipamento. Fotografado pelo autor[8].

A partir das características levantadas, é possível concluir que o TM tem função pouco importante do ponto de vista mecânico e estrutural. A sua composição, de células parenquimáticas, além da forma como esta camada se estrutura, pouco aderida entre a amêndoa e a MT, justificam esta conclusão. Assim, constatou-se que o TM provavelmente pouco beneficie o comportamento mecânico de biocompósitos com matrizes poliméricas. Além disso, a presença de óleos em sua composição, mesmo que em pequena quantidade, pode gerar aglomerados indesejados de partículas durante o processamento.

#### 4.1.3 Caracterização morfológica das partículas moídas dos materiais lignocelulósicos da CDB

Os particulados resultantes das moagens dos materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB) foram analisados em relação à morfologia, à razão de aspecto e à composição das células presentes nas partículas. Conforme mencionado em materiais e métodos, três diferentes materiais particulados, resultantes da moagem dos exocarpos (EX) e dos

endocarpos (EC) juntos, dos mesocarpos (MC) e das cascas das sementes (CS), foram analisados, objetivando identificar suas características para uso como cargas em biocompósitos de matriz polimérica. A análise morfológica dos pós apresentou os seguintes resultados:

#### 4.1.3.1 Morfologia das partículas provenientes dos exocarpos (EX) e dos endocarpos (EC)

As partículas resultantes das moagens dos exocarpos (EX) e dos endocarpos (EC) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB) apresentaram coloração marrom escura e com diversos tamanhos, até o limite máximo de 50 mesh. Foram encontradas partículas contendo células parenquimáticas, vasculares e fibras, e combinações variadas destes constituintes, em todas as faixas de tamanho de partícula. Os formatos encontrados foram variados e irregulares, com razões de aspecto de um a cinco. A Figura 3.101 mostra imagens obtidas por LE do material particulado resultante da moagem dos EX e dos EC e a Figura 3.102 mostra imagens obtidas através de MEV destes materiais.

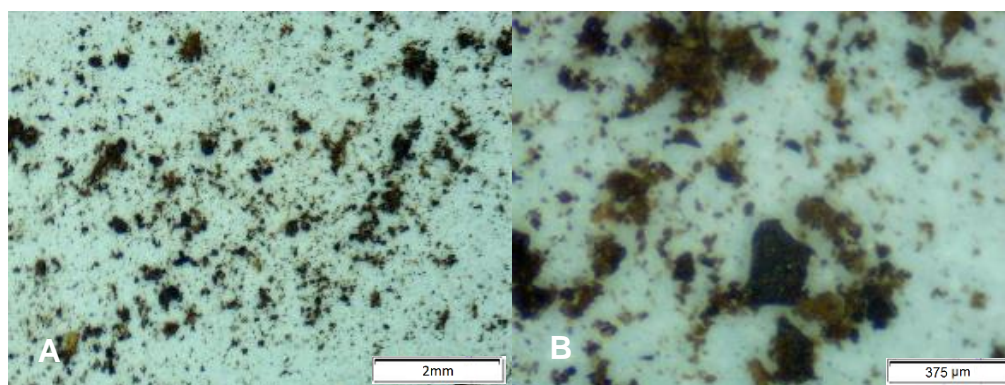


Figura 3.101 Imagens das partículas dos EX e EC moídos, obtidas por LE. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes, em maior aumento, destas partículas. Fotografado pelo autor[8].

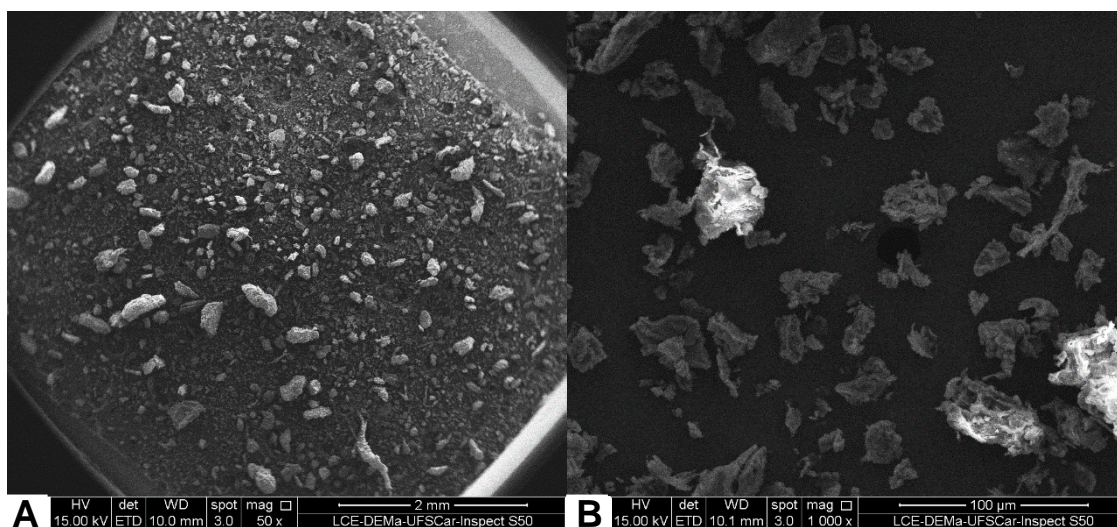


Figura 3.102 Imagens obtidas por MEV das partículas dos EX e EC moídos. A) Detalhes das partículas resultante das moagens. B) Detalhes, em maior aumento, mostrando partículas menores. Fotografado pelo autor[8].

Na Figura 3.102 é possível observar que as partículas apresentaram as colorações marrom escuro ou branca amarelada, conforme os tipos de células presentes neste material. Na Figura 3.102 é possível observar que as partículas são constituídas de formas, composições e tamanhos bastante variados, não seguindo padrões que relacionem composição ao formato e aos tamanhos das partículas.

#### 4.1.3.2 Morfologia das partículas proveniente dos mesocarpos (MC)

As partículas resultantes das moagens do mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB) apresentaram coloração bege e diversos tamanhos até o limite máximo de 50 mesh. Foram encontradas partículas contendo células tanto de esclereides quanto de fibras, e combinações variadas destes constituintes, em todas as faixas de tamanho de partícula. Os formatos encontrados foram variados e irregulares, com razões de aspecto de um até cinco. A Figura 3.103 mostra imagens obtidas por LE do material particulado resultante da moagem do MC, e a Figura 3.104 mostra imagens obtidas através de MEV deste material.

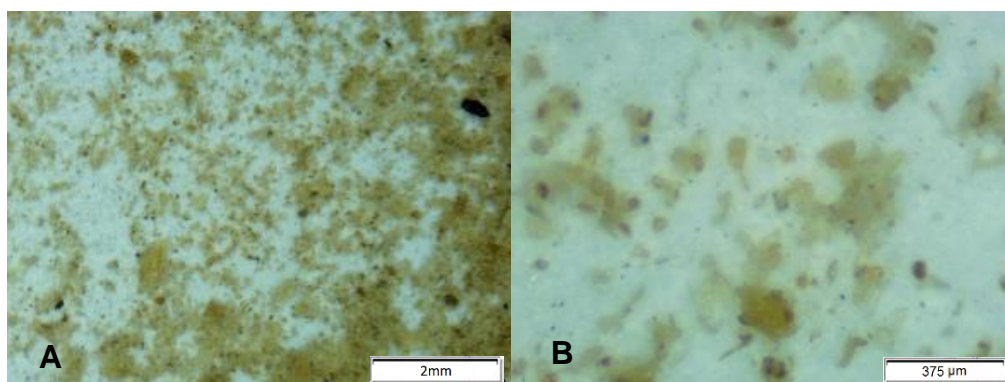


Figura 3.103 Imagens das partículas dos MC moídos, obtidas por LE. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes, em maior aumento, destas partículas. Fotografado pelo autor[8].

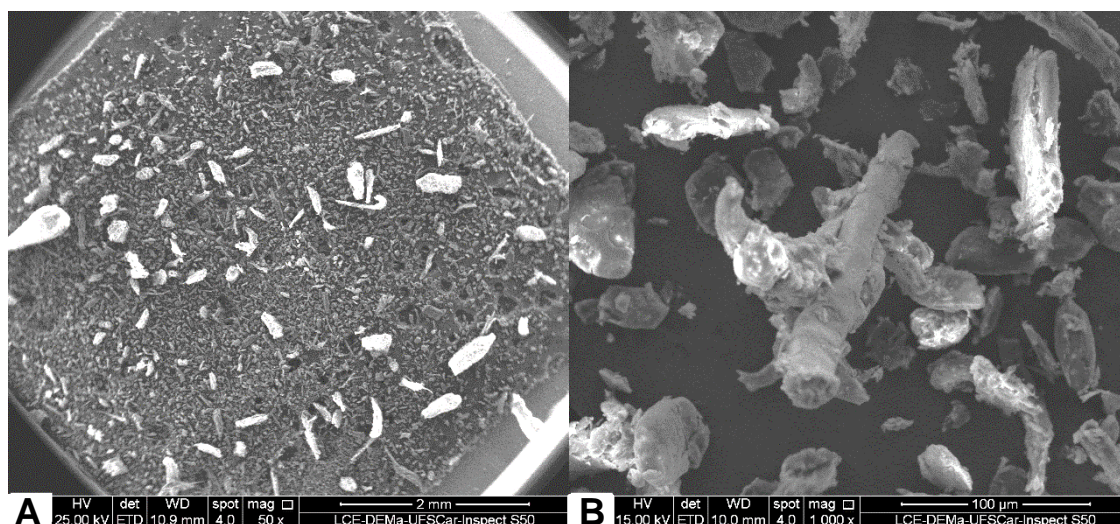


Figura 3.104 Imagens obtidas por MEV dos MC moídos. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes com maior aumento, mostrando partículas menores. Fotografado pelo autor[8].

Na Figura 3.103 é possível observar que as partículas apresentaram colorações semelhantes, bege claro, com exceção de algumas, de cor escura, que estão relacionadas à impurezas superficiais do EX e EC. Na Figura 3.104-A é possível observar que as partículas são constituídas de formas, composições e tamanhos bastante variados, não seguindo padrões que relacionem composição ao formato e aos tamanhos das partículas. Na Figura 3.104-B é

possível notar ao centro uma partícula formada por uma região de fibras, bem definida, de formato tendendo ao cilíndrico e alongada, em meio a regiões constituídas de esclereides.

#### 4.1.3.3 Morfologia das partículas proveniente das cascas das sementes (CS)

As partículas resultantes das moagens das cascas das sementes (CS) do fruto da castanha do Brasil (CDB) apresentaram cor marrom avermelhada e diversos tamanhos até o limite máximo de 50 mesh. Foram encontradas partículas contendo células parenquimáticas, esclereides, vasculares, e combinações variadas destes constituintes, em todas as faixas de tamanho de partícula. Os formatos encontrados foram variados e irregulares, com razões de aspecto em torno de um a cinco. A Figura 3.105 mostra imagens obtidas por LE do material particulado resultante da moagem das CS e a Figura 3.106 mostra imagens obtidas através de MEV destes materiais.

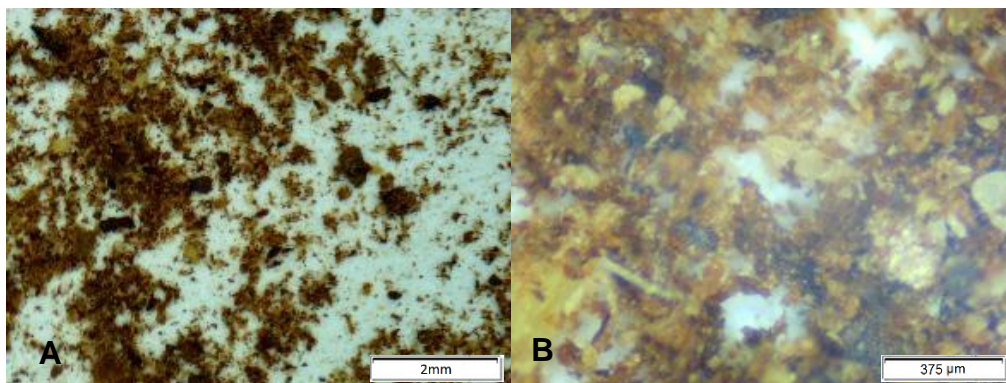


Figura 3.105 Imagens das partículas do pó dos MC moídos obtidas por LE. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes, em maior aumento, destas partículas. Fotografado pelo autor[8].



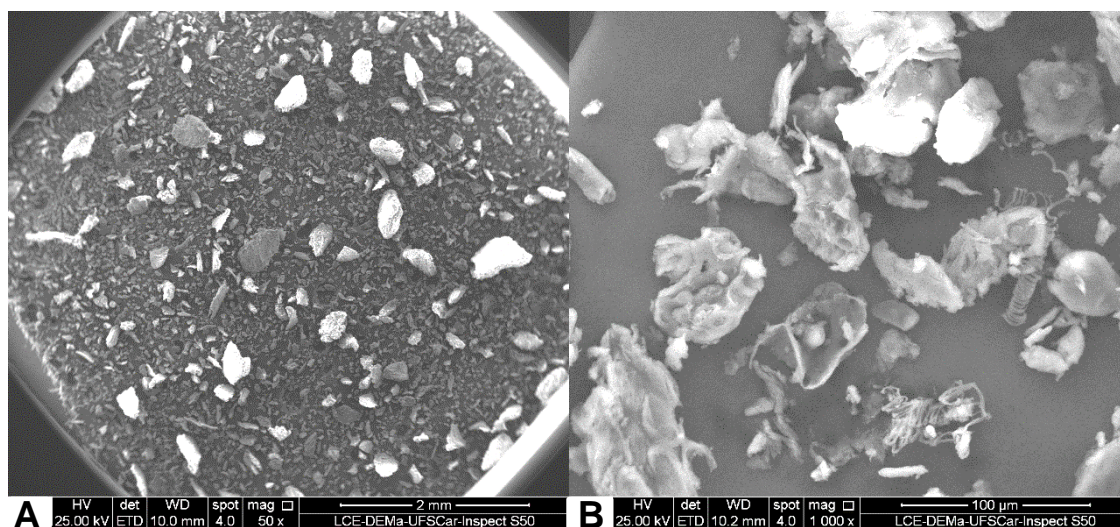


Figura 3.106 Imagens obtidas por MEV das CS moídas. A) Detalhes das partículas resultantes das moagens. B) Detalhes com maior aumento, mostrando partículas menores. Fotografado pelo autor[8].

Na Figura 3.105 é possível observar através das diferentes colorações das partículas que não há um padrão que relacione composição com dimensão. As partículas de coloração mais escura são provenientes da MT e do TM enquanto que as partículas mais claras correspondem as demais camadas e apresentaram variações de tamanho indiferentes. Na Figura 3.106-A é possível observar que as partículas são constituídas de formas, composições e tamanhos bastante variados, não seguindo padrões que relacionem composição ao formato e aos tamanhos. Na Figura 3.106-B é possível observar que partes de várias camadas se encontram presentes em proporções variadas nas partículas.

#### 4.1.4 Caracterizações dimensionais dos materiais lignocelulósicos da CDB

Os componentes do pericarpo do fruto e da semente da castanha do Brasil (CDB) foram analisados em relação às dimensões físicas. Objetivou-se nesta análise entender de forma mais precisa as características dimensionais destes materiais. Os dados obtidos constituem uma informação importante a respeito das dimensões, dos volumes, das massas e densidades da amêndoa e

dos resíduos lignocelulósicos resultantes dos processos que envolvem sua extração. Esses dados são necessários para cálculos relacionados à produção, ao armazenamento e ao transporte desses materiais, além de cálculos que envolvem a formulação e determinação das propriedades dos biocompósitos que utilizam estes materiais como carga.

#### 4.1.4.1 Análise dimensional dos frutos

Na análise das dimensões dos frutos inteiros, ou seja, contendo o pericarpo e as sementes, foram usados nove exemplares. A Figura 3.41 mostra seis das amostras analisadas. Os resultados obtidos das médias das dimensões físicas são apresentados na Tabela 3.12 e os resultados das médias das proporções em massa de cada parte dos frutos inteiros analisados são apresentados na Tabela 3.13.

Tabela 3.12 Resultados obtidos das dimensões dos frutos inteiros e suas partes.

#	Fruto inteiro		Com o exocarpo		Sem o exocarpo		Sementes
	Diâmetro médio (mm)	Altura (mm)	Espessura do exocarpo (mm)	Cobertura superfície (%)	Diâmetro médio (mm)	Altura (mm)	Número de sementes
<b>Média</b>	115,20	110,97	7,54	81%	100,40	99,11	17,67
<b><math>\sigma</math></b>	4,97	5,04	1,01	9,7%	2,23	3,30	1,86

Tabela 3.13 Resultados obtidos das massas e suas proporções relativas das camadas dos frutos inteiros.

#	Fruto	Exocarpo		Mesocarpo		Endocarpo		Sementes	
	Peso (g)	Peso (g)	Perc. (%)	Peso (g)	Perc. (%)	Peso (g)	Perc. (%)	Peso (g)	Perc. (%)
<b>Média</b>	483,64	122,67	25,32%	241,95	50,09%	4,62	0,95%	114,40	23,64%
<b><math>\sigma</math></b>	27,42	12,55	1,41%	9,68	1,79%	1,04	0,18%	8,54	0,82%

Baseados nos resultados apresentados na Tabela 3.12 e na Tabela 3.13, pode-se concluir que os frutos analisados apresentaram cerca de 11 cm de diâmetro e massa em torno de 0,5 kg. As proporções analisadas de cada camada do pericarpo e das sementes, baseados nas médias dos resultados analisados na Tabela 3.13, são mostrados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14 Percentual de massa das camadas do pericarpo e das sementes, baseado na média das medidas da Tabela 3.13.

	<b>Exocarpo</b>	<b>Mesocarpo</b>	<b>Endocarpo</b>	<b>Sementes</b>
<b>Média</b>	25,32%	50,09%	0,95%	23,64%
<b><math>\sigma</math></b>	1,41%	1,79%	0,18%	0,82%

Para melhor visualização das proporções em peso da média de cada parte no total dos frutos analisados, a Figura 3.107 apresenta os dados da Tabela 3.14 em um gráfico.

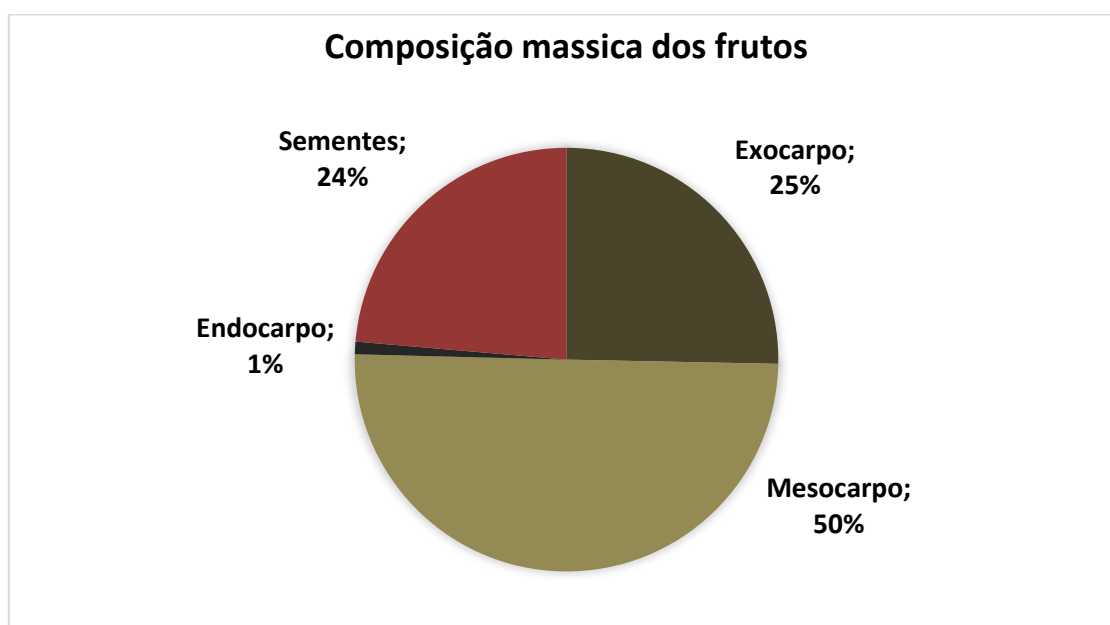


Figura 3.107 Percentagem em massa das médias obtidas de cada parte constituinte dos frutos inteiros da CDB analisados.

A análise volumétrica dos MC cortados, ou seja, daqueles resultantes do processo de extração das amêndoas, envolveu quarenta exemplares. A Figura 3.108 mostra as amostras dos MC cortados analisados.



Figura 3.108 Imagens dos quarenta exemplares de MC cortados analisados.  
Fotografado pelo autor[8].

Os resultados obtidos das médias das medidas das dimensões e das massas das quarenta amostras dos MC cortados, tanto sujos e com partes do EX e do EC, quanto limpos, ou seja, após o processo de escovação com a escova rotativa de fios aço, são apresentados na Tabela 3.15.

Tabela 3.15 Valores médios e desvio padrão das medidas dos MC cortados utilizados no trabalho.

#	Diam. médio (mm)	Altura medida (mm)	Espessura (mm)	Peso sujo (g)	Peso limpo (g)	Perda limpeza (g)	Perda limpeza (%)
Média	107,63	74,20	10,01	201,24	195,97	5,27	2,61%
$\sigma$	9,50	9,96	2,05	59,05	57,49	2,19	0,79%

Para melhor visualização, os resultados das mensurações das dimensões e das massas obtidas das amostras dos MC cortados e limpos são apresentados no gráfico da Figura 3.109.

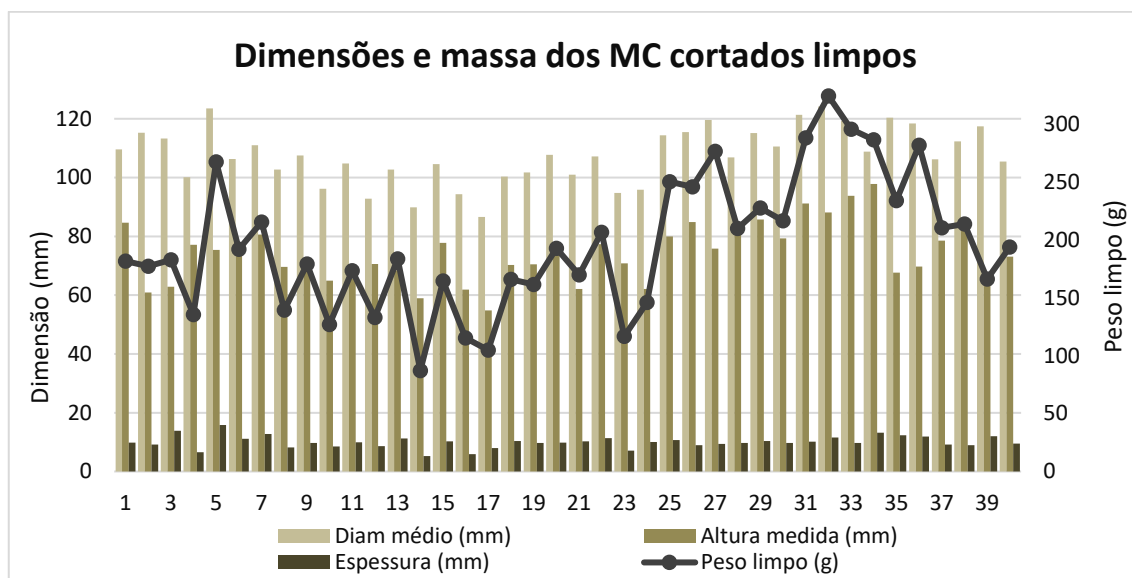


Figura 3.109 Dimensões e massa dos MC cortados após processo de limpeza.

O processo de limpeza por escovação com escovas de aço apresentou perdas de massa com média de 2,61 % em relação a massa inicial. A Figura 3.110 mostra um gráfico com as variações de massa ocorridas no processo de limpeza dos MC cortados por amostra.

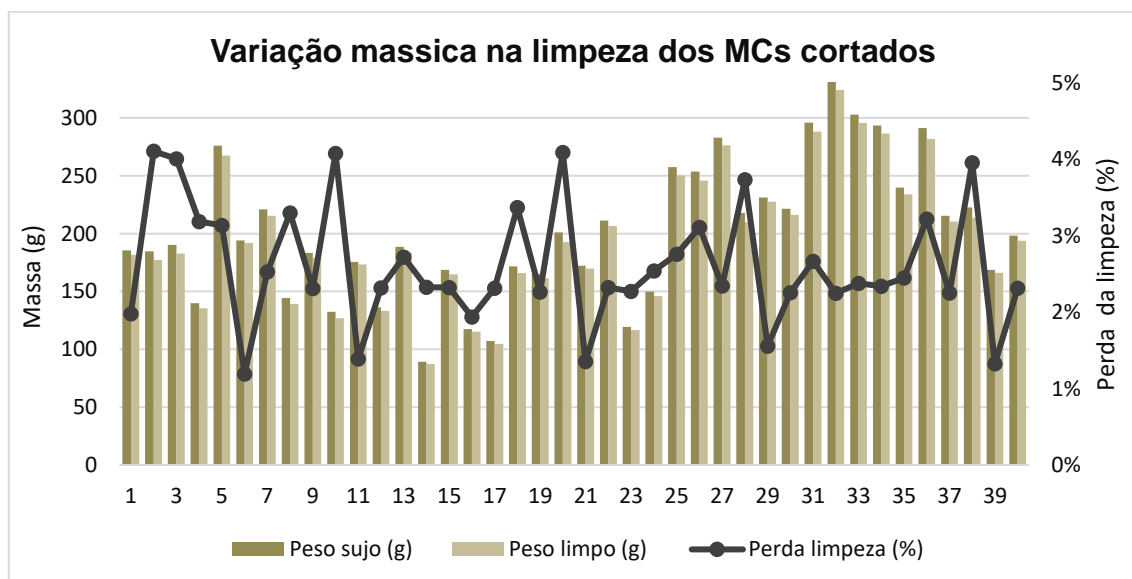


Figura 3.110 Variações mássicas ocorridas em decorrência do processo de limpeza por amostra.

Os resultados médios das projeções das medidas estimadas dos MC se inteiros, ou seja, como eram antes do corte para retirada das sementes, foram

elaborados com base nas equações descritas no procedimento experimental e são apresentados na Tabela 3.16.

Tabela 3.16 Valores médios e desvio padrão das projeções das medidas estimadas dos MC se inteiros.

#	Altura se inteiro (mm)	Peso se inteiro (g)	Volume esfera se inteiro (cm <sup>3</sup> )	Volume do MC se inteiro (cm <sup>3</sup> )	Densidade estimada (g/cm <sup>3</sup> )
<b>Média</b>	92,75	244,96	573,88	275,61	0,90
<b><math>\sigma</math></b>	12,45	71,86	152,54	83,10	0,11

A Figura 3.111 mostra uma representação gráfica das dimensões dos MC analisados. Os volumes das esferas e as posições nos eixos representam respectivamente o tamanho, a altura e o diâmetro médio dos MC se inteiros.

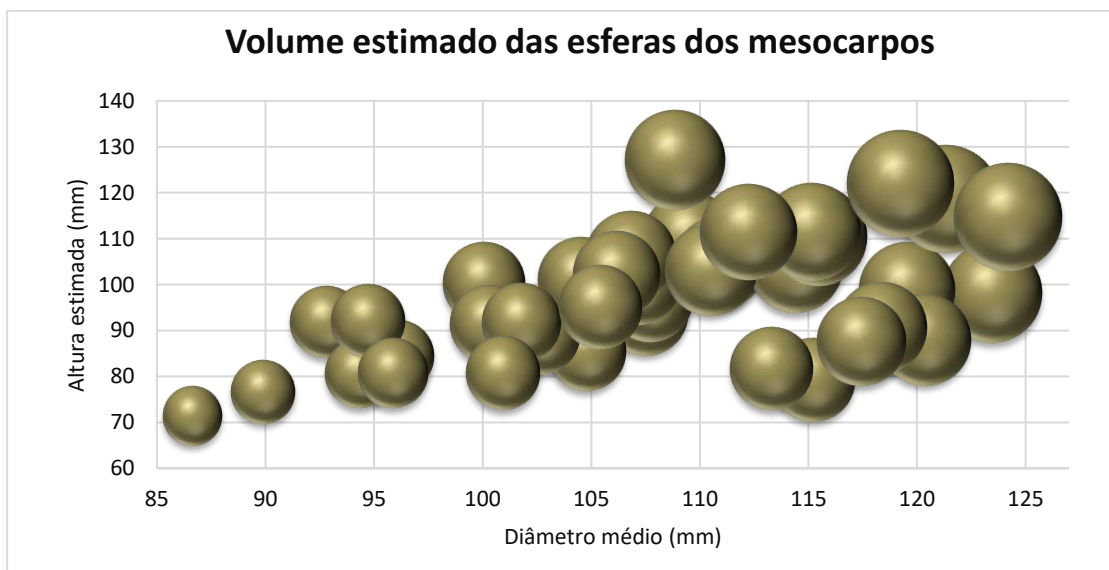


Figura 3.111 Representação gráfica do tamanho (volume das esferas), da altura e do diâmetro médio (posições cartesianas) dos MC analisados.

As espessuras reais das paredes dos MC cortados e as densidades estimadas com base nos volumes e nas massas dos MC se inteiros, conforme equações descritas nos materiais e métodos, são apresentados na Figura 3.112.

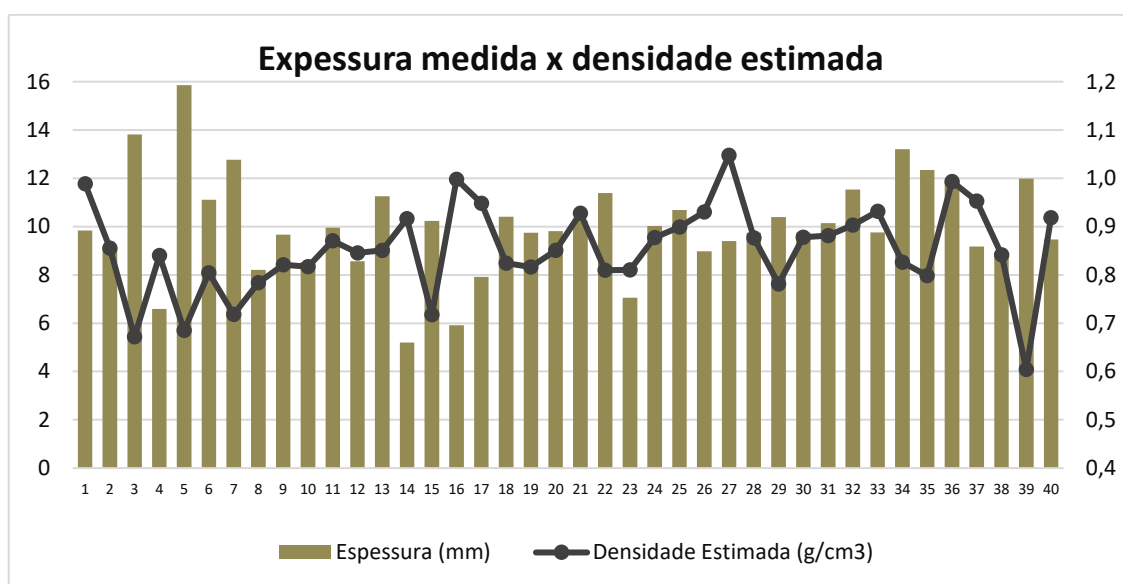


Figura 3.112 Espessura das paredes medidas e densidade estimada dos MC.

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que, de acordo com as amostras ensaiadas, os MC apresentaram, em média, 10,7 cm de diâmetro, espessura de parede média de 1 cm e densidade próxima de 0,9 g/cm<sup>3</sup>. Os resíduos gerados com este material (MC) são de aproximadamente 0,25 kg de massa e 0,275 cm<sup>3</sup> de volume por fruto, sendo que, com o processo de limpeza com escova rotativa de fios de aço ocorre perda de massa de aproximadamente 2,5%.

#### 4.1.4.2 Análise dimensional das sementes

A análise das dimensões e das massas das sementes, das cascas das sementes e das amêndoas da CDB foi realizada em vinte exemplares que mantiveram as amêndoas inteiras após quebra com uma morsa. Os resultados obtidos das médias das dimensões e médias das massas das sementes analisadas são apresentados na Tabela 3.17.

Tabela 3.17 Médias das dimensões e média das massa médias das amostras de sementes analisadas.

#	Sementes	Cascas					Amêndoas				
	Peso (g)	L (mm)	C (mm)	C/L	Peso (g)	Peso (%)	L (mm)	C (mm)	C/L	Peso (g)	Peso (%)
<b>Média</b>	6,80	17,98	43,30	2,42	3,36	49,3%	12,82	33,96	2,66	3,44	50,7%
<b>σ</b>	0,73	1,34	3,21	0,26	0,41	2,1%	0,71	2,17	0,22	0,37	2,1%

Uma compilação dos resultados das dimensões e das massas das cascas da semente (CS) e das amêndoas analisadas são apresentadas graficamente na Figura 3.113.

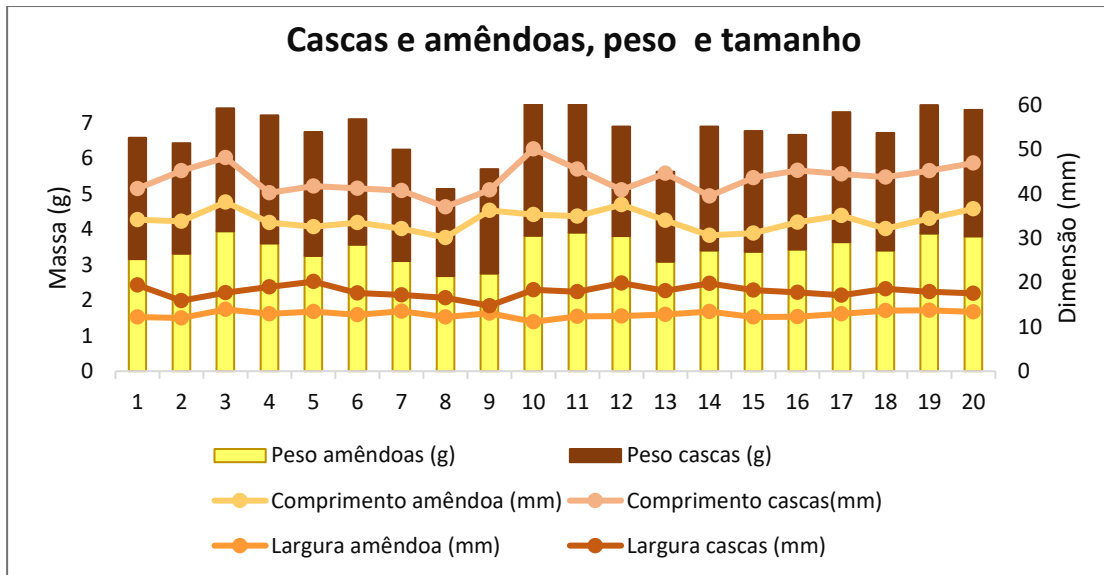


Figura 3.113 Dimensões e massas das CS e amêndoas analisadas.

Com base nos valores de massa apresentados na Tabela 3.17, é possível concluir que cerca da metade da massa das sementes é composta pelas cascas, enquanto a outra metade é composta pelas amêndoas. Assim, o gráfico da Figura 3.107 pode ser complementado com as massas das CS e as amêndoas nos frutos. O novo gráfico das percentagens mássicas de cada componente do fruto, considerando as CS e as amêndoas, é apresentado na Figura 3.114.



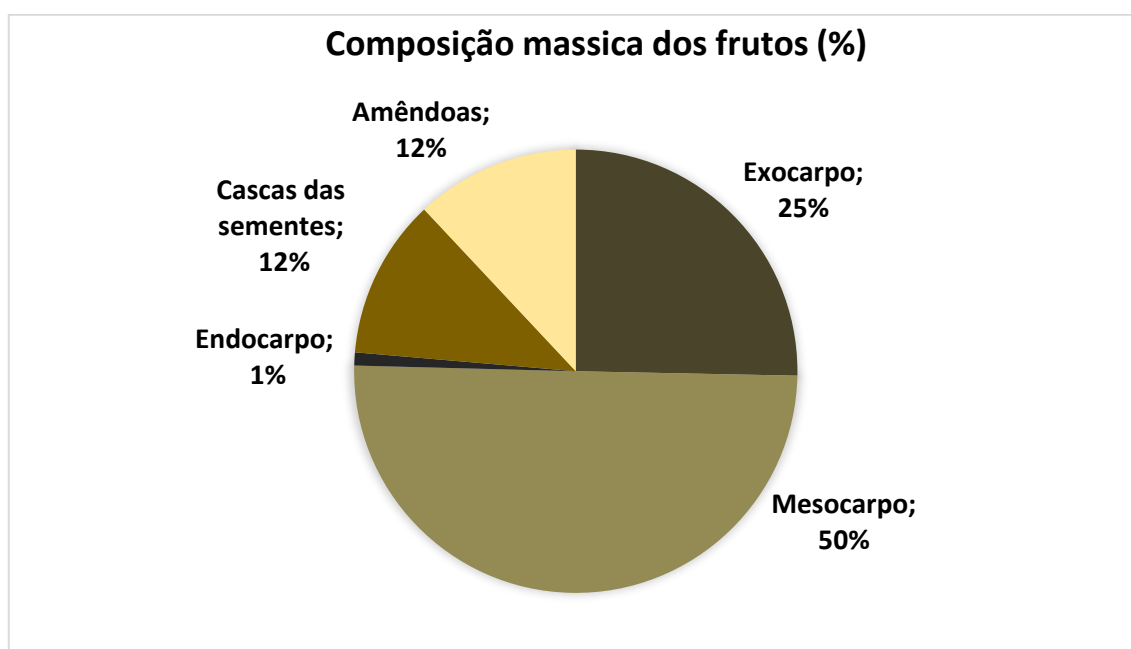


Figura 3.114 Percentagem em massa de cada parte constituinte dos frutos inteiros da CDB analisados, incluindo as percentagens relativas às massas das CS e das amêndoas.

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que cerca de 12 % em massa do fruto é aproveitado atualmente na exploração comercial da CDB sendo, todo o restante, ou seja, quase 90% do fruto; constituído de resíduos de baixa toxicidade e baixo custo de materiais lignocelulósicos resultantes do processo de extração comercial das amêndoas.

#### 4.1.4.3 Análise das densidades dos materiais lignocelulósicos moídos

As densidades aparentes dos materiais particulados resultantes das moagens dos materiais lignocelulósicos da CDB, analisados através do preenchimento e medição da massa de uma proveta graduada, conforme descrito nos métodos, são apresentadas na Tabela 3.18.

Tabela 3.18 Resultados das densidades aparentes dos materiais particulados dos materiais lignocelulósicos da CDB por preenchimento de uma proveta graduada.

Origem do moído	Tamanho das partículas (mesh)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
EX e EC	X>50	0,6224
CS	X>50	0,6509
CS	18<X<50	0,6680
MC	X>50	0,6335
MC	18<X<50	0,5870

Os resultados das análises de densidade real dos materiais particulados dos MC e das CS, com partículas menores que 50 mesh, obtidos através de picnometria por gás hélio, conforme descrito em materiais e métodos, são apresentados na Tabela 3.19.

Tabela 3.19 Resultados das densidades reais dos materiais particulados resultantes da moagem das CS e dos MC, obtidas por picnometria por gás hélio.

Material moído	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )
CS	1,5425
MC	1,4685

Com base nos dados das densidades dos materiais lignocelulósicos inteiros e moídos, foi possível estimar a evolução dos volumes ocupados pelos materiais. Estes dados são úteis para fins de cálculo de custos de transporte dos resíduos para reaproveitamento. A Tabela 3.20 apresenta os valores obtidos para os resíduos inteiros e moídos, e a Figura 3.115 mostra a variação da densidade do material com as etapas de moagem.

Tabela 3.20 Resultados das densidades dos resíduos inteiros, moídos e a densidade real, obtida por picnometria por gás hélio.

Densidades Volumétricas (g/cm <sup>3</sup> , tom/m <sup>3</sup> )	Inteiros	Em pedaços	Moinho de Facas	Moinho de Martelos	Peneirado 18>x>50 mesh	Peneirado X>50 mesh	Real
EX e EC	-	0,28	-	0,62	-	0,62	-
MC	0,08	0,22	0,49	0,65	0,61	0,64	1,47
CS	-	0,23	0,56	0,67	0,65	0,67	1,54

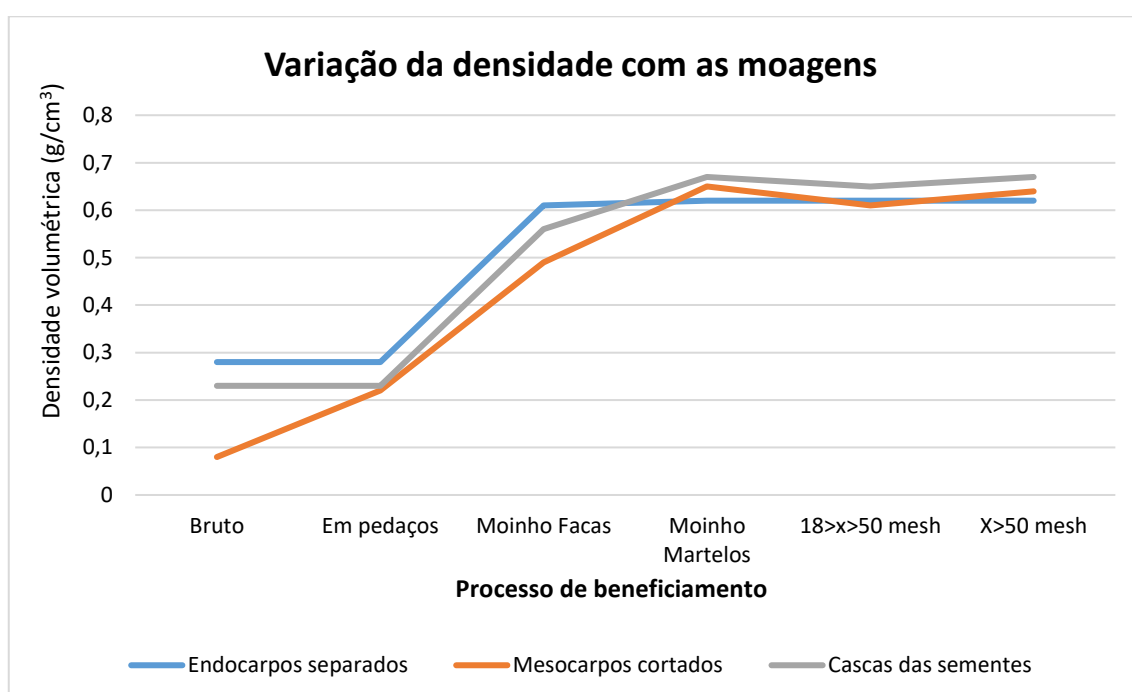


Figura 3.115 Variação das densidades em função da moagem.

Através dos dados obtidos das densidades aparentes das partículas e também do gráfico da Figura 3.115 é possível concluir que a moagem dos materiais lignocelulósicos, realizada através do moinho de facas no local de geração, pode reduzir drasticamente os custos de transporte para locais de reaproveitamento, como no caso da utilização destes materiais como cargas lignocelulósicas em biocompósitos poliméricos, nas regiões onde se encontram as indústrias de produtos plásticos.

#### 4.1.5 Caracterização química dos materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB)

##### 4.1.5.1 Análise de perda ao fogo em mufla (análise imediata)

A análise de perda ao fogo, também chamada de análise imediata, das partículas resultantes das moagens das cascas das sementes (CS), do mesocarpo (MC) e do exocarpo (EX) e do endocarpo (EC) juntos, forneceu resultados cujas médias das duas análises (réplica) são apresentados na Tabela 3.21. É importante revisar que as siglas Tu, Tv, Tcf e Tc correspondem respectivamente aos teores de umidade, de voláteis, de carbono fixo e de cinzas.

Tabela 3.21 Resultados da média das duas análises (réplica) de perda ao fogo, ou análise imediata, das partículas das CS, dos MC, e dos EX e dos juntos.

<b>Resíduo Lignocelulósico</b>	<b>Tu</b>	<b>Tv</b>	<b>Tcf</b>	<b>Tc</b>
<b>Cascas das sementes</b>	12,34%	55,87%	21,02%	10,77%
<b>Mesocarpos</b>	5,22%	81,32%	12,78%	0,68%
<b>Exocarpos e endocarpos</b>	7,89%	68,71%	17,23%	6,17%

Para melhor visualização, os dados da Tabela 3.21 são apresentados na forma de gráfico de barras na Figura 3.116.

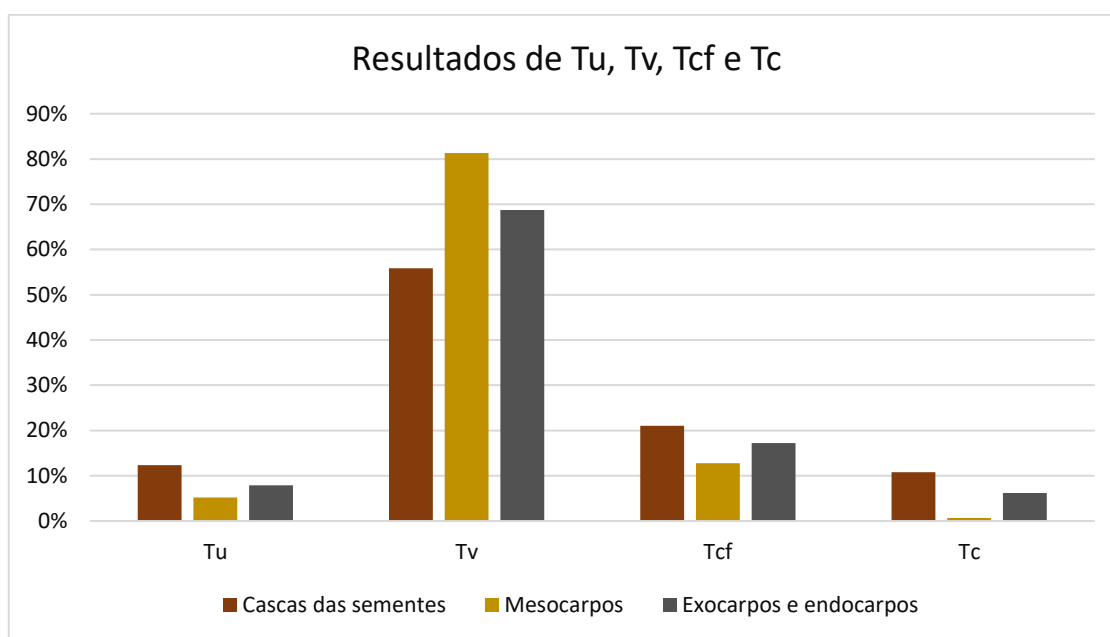


Figura 3.116 Gráfico de barras com os resultados do teor de umidade (Tu), teor de voláteis (Tv), teor de carbono fixo (Tcf) e teor de cinzas (Tc) dos resultados das médias das duas amostras dos materiais particulados resultantes das moagens.

Quando desconsiderados os Tu, visto que, no ensaio realizado estes valores podem ter tido influências não inerentes ao material como, por exemplo, transporte, armazenagem e secagem; e considerando somente as proporções relativas dos Tv, Tcf e Tc, obtém-se os resultados apresentados na Tabela 3.22.

Tabela 3.22 Resultados das proporções relativas do Tv, Tcf e Tc para cada resíduo ensaiado.

Resíduo Lignocelulósico	Tv	Tcf	Tc
<b>Cascas das sementes</b>	64%	24%	12 %
<b>Mesocarpos</b>	86%	13%	1%
<b>Exocarpos e endocarpos</b>	75%	19%	7%

A Figura 3.117 apresenta os resultados da Tabela 3.22 na forma gráfica, para melhor visualização.

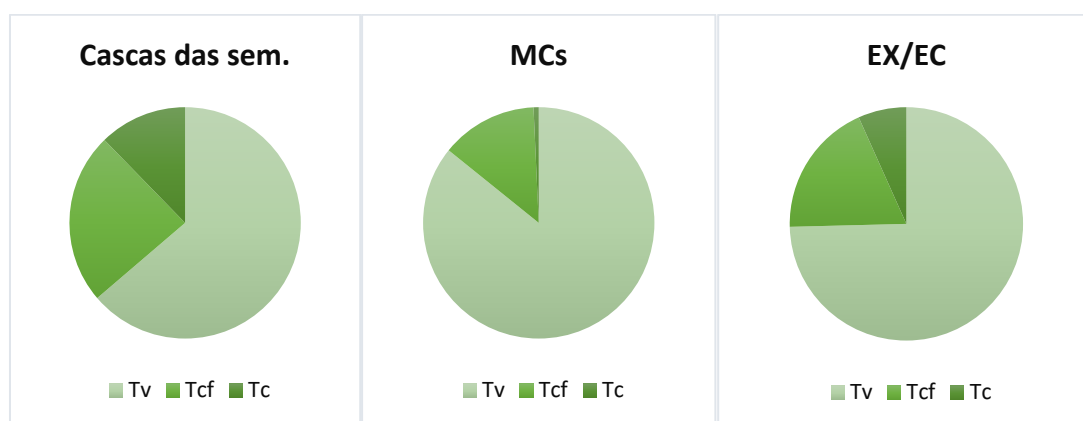


Figura 3.117 Gráfico das proporções relativas do teor de voláteis (Tv), do teor de carbono fixo (Tcf) e do teor de cinzas (Tc) das médias das amostras dos materiais lignocelulósicos da CDB ensaiados.

Baseado nos resultados obtidos, é possível concluir que o maior Tv ocorreu nas amostras de MC, seguido do EX e EC, e obtendo o menor valor nas CS. Estes resultados mostram que o MC provavelmente tem alto poder de produção energética por pirólise, com produção de combustão com chama. Além disso, apresentou baixa produção de cinzas.

Feitoza Neto, G. B. e colaboradores[287] caracterizaram mais de 40 espécies da Amazônia em relação a análise imediata (perda ao fogo) e os valores podem ser comparados aos resultados encontrados dos materiais lignocelulósicos da CDB através da Tabela 3.23:

Tabela 3.23 Comparação dos resultados de Tv, Tcf e Tc encontrados nas amostras da CDB comparado com média dos valores das espécies amazônicas obtidas no trabalho de Feitoza Neto, G. B. e colaboradores[287]

Resíduo Lignocelulósico	Tv	Tcf	Tc
Cascas das sementes da CDB	63,73%	23,97%	12,28%
Mesocarpos da CDB	85,79%	13,48%	0,72%
Exocarpos e endocarpos da CDB	74,59%	18,70%	6,70%
Valores médios para espécies amazônicas[287]	80,06%	17,77%	2,17%
Maior valor para espécies amazônicas[287]	93,87%	27,07%	14,85%
Menor valor para espécies amazônicas[287]	70,00%	5,35%	0,05%

Baseado nestes resultados, observa-se que as amostras de CS ensaiadas apresentaram teores de voláteis menores que a menor espécie encontrada no estudo e também maior teor de cinzas e teor de carbono fixo que os demais resíduos da CDB. O maior  $T_v$  ocorreu nas amostras de MC, seguido do EX e EC e em seguida das CS. Estes resultados mostram que o MC pode ter alto poder de produção energética por pirólise, com produção de combustão com chama. Além disso, esse material apresentou baixa produção de cinzas. Os três resíduos, especialmente o MC, mostraram potenciais para aplicação da biomassa na produção de energia, podendo possivelmente serem utilizados como combustível em plantas térmicas. Visto serem resíduos de baixo custo e baixa toxicidade, o desenvolvimento de briquetes e grânulos destes materiais para fins energéticos possivelmente é viável.

#### **4.1.5.2 Análise química elementar por EDS das cinzas provenientes da perda ao fogo**

A análise das cinzas por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) mostrou a composição dos elementos químicos presentes nas amostras de materiais lignocelulósicos da CDB, resultantes da perda ao fogo. Ao todo, doze amostras foram analisadas, sendo três de cada material (CS, MC e EX/EC). Os valores das médias dos três resultados obtidos para cada material são apresentados na Tabela 3.24.

Tabela 3.24 Valores médios dos resultados da análise das cinzas dos materiais lignocelulósicos da CDB por EDS.

Casca das sementes			Mesocarpos			Exocarpos e endocarpos		
Elemento	Média	$\sigma$	Elemento	Média	$\sigma$	Elemento	Média	$\sigma$
<b>K</b>	71,431%	0,346%	<b>K</b>	67,163%	5,422%	<b>K</b>	79,909%	2,465%
<b>Ca</b>	10,307%	1,092%	<b>Ca</b>	10,721%	4,873%	<b>Ca</b>	9,545%	1,444%
<b>Mg</b>	4,643%	0,328%	<b>Mg</b>	5,037%	1,277%	<b>Mg</b>	2,723%	0,485%
<b>Al</b>	2,711%	0,871%	<b>Al</b>	3,859%	1,901%	<b>S</b>	1,493%	0,569%
<b>Cu</b>	2,620%	0,798%	<b>Cu</b>	2,307%	1,828%	<b>P</b>	1,226%	0,062%
<b>S</b>	2,265%	0,214%	<b>Si</b>	2,194%	2,078%	<b>Si</b>	1,158%	0,790%
<b>P</b>	1,765%	0,201%	<b>Na</b>	2,134%	0,667%	<b>Cl</b>	1,089%	0,077%
<b>Si</b>	1,371%	0,516%	<b>S</b>	1,675%	0,684%	<b>Al</b>	1,068%	0,319%
<b>Ba</b>	0,882%	0,646%	<b>Fe</b>	1,655%	0,915%	<b>Ba</b>	0,635%	0,316%
<b>Fe</b>	0,743%	0,626%	<b>P</b>	1,645%	0,609%	<b>Fe</b>	0,516%	0,253%
<b>Zn</b>	0,468%	0,457%	<b>Ba</b>	0,619%	0,415%	<b>Mn</b>	0,278%	0,142%
<b>Cl</b>	0,316%	0,219%	<b>Zn</b>	0,398%	0,464%	<b>Cu</b>	0,179%	0,169%
<b>Na</b>	0,269%	0,400%	<b>Ti</b>	0,249%	0,426%	<b>Zn</b>	0,096%	0,193%
<b>Mn</b>	0,151%	0,184%	<b>Mn</b>	0,190%	0,221%	<b>Na</b>	0,062%	0,123%
<b>Ti</b>	0,058%	0,115%	<b>Cl</b>	0,153%	0,177%	<b>Ti</b>	0,021%	0,043%

Para melhor visualização, os dados da Tabela 3.24 são mostrados na forma de gráficos de barras na Figura 3.118, na Figura 3.119 e na Figura 3.120.

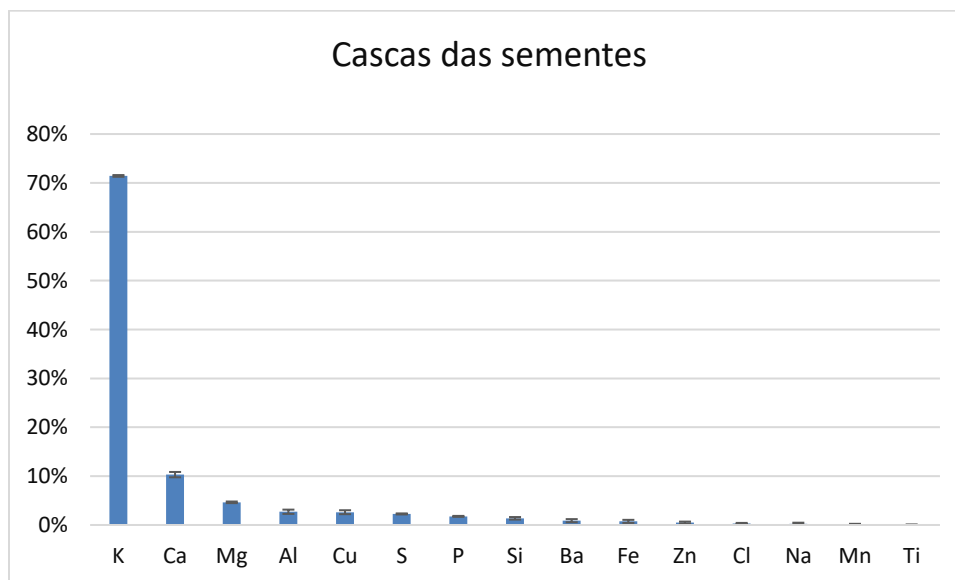


Figura 3.118 Médias dos resultados da análise das cinzas via EDS das CS.



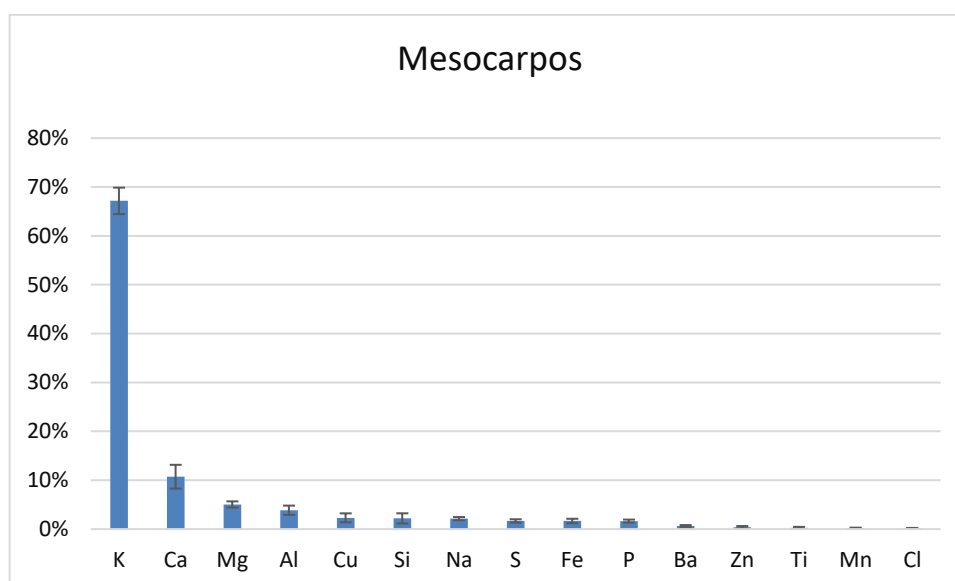


Figura 3.119 Médias dos resultados da análise das cinzas via EDS dos MC.

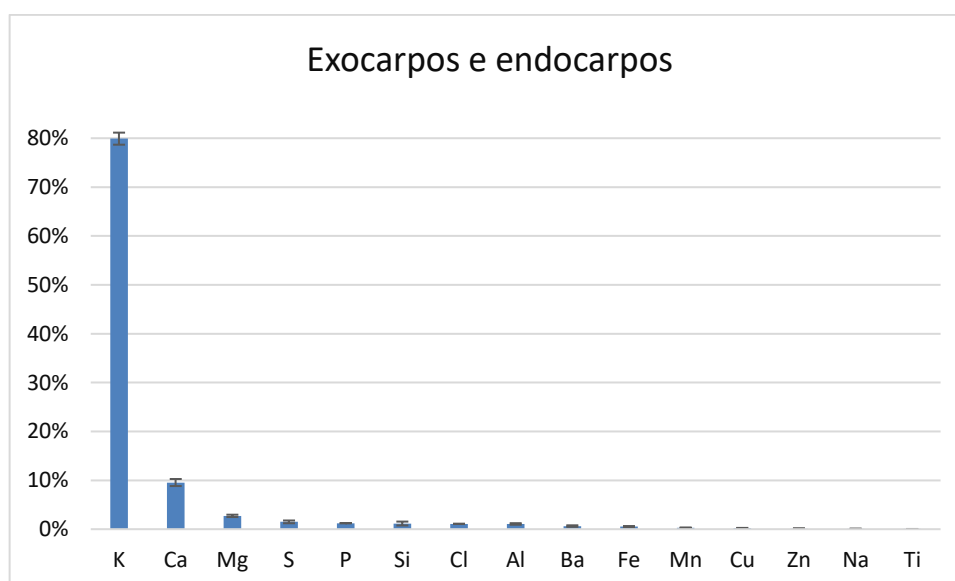


Figura 3.120 Médias dos resultados da análise das cinzas via EDS dos EX e EC.

Baseados nos resultados, foi possível concluir que a matéria inorgânica presente nos três materiais ensaiados apresentou como componentes majoritários o potássio (K), o cálcio (Ca) e o magnésio (Mg). Além destes, também se mostraram presentes, em menor quantidade, os elementos alumínio (Al), cobre (Cu), enxofre (S), silício (Si), bário (Ba), ferro (Fe), zinco (Zn), sódio (Na), manganês (Mg) e titânio (Ti).

De acordo com Valishev S. V. e colaboradores[288], que analisaram os resultados das composições químicas de diversas fontes de biomassas, os elementos principais e os menores encontrados, em ordem decrescente de abundância, são geralmente C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn e Ti[288]. Nos resultados obtidos na análise das cinzas dos resíduos da CDB, notou-se que a composição dos inorgânicos seguiu aproximadamente esse padrão, com exceção do K, que foi encontrado em níveis mais altos que o de Ca. Para um melhor entendimento desta característica encontrada, uma análise mais criteriosa das diversas substâncias presentes, como fosfatos, sulfatos, cloretos e nitratos deve ser realizada.

#### 4.1.5.3 Análise dos teores de extraíveis e dos polímeros estruturais

Na análise da composição dos polímeros estruturais (celulose, hemiceluloses e ligninas) e dos extraíveis da casca da semente (CS) e do mesocarpo (MC) foram executados os métodos descritos em materiais e métodos. A análise resultou na obtenção dos valores dos teores de extraíveis ( $T_{ext}$ ), dos teores de lignina insolúvel (de Klason) ( $T_{lig}$ ), dos teores de holocelulose (hemiceluloses +  $\alpha$ -celulose) ( $T_{hol}$ ), dos teores de celulose insolúvel ( $\alpha$ -celulose) ( $T_{cel}$ ) e dos teores de hemiceluloses ( $T_{hem}$ ) para cada amostra. Os componentes isolados de cada etapa do processo desta análise foram analisados por FT-IR após as extrações, validando cada etapa do processo.

Os resultados das médias entre as duas medidas (duplicata) dos teores de extraíveis ( $T_{ext}$ ) e de polímeros estruturais ( $T_{lig}$ ,  $T_{hem}$ ,  $T_{cel}$ ) são apresentados na Tabela 3.25. A soma dos teores de cada amostra deveria resultar em 100%, o que não ocorre devido à um erro experimental. Assim, o desvio pode ser calculado em função da diferença em relação a totalização prevista, de 100%.

Tabela 3.25 Resultados dos teores de extraíveis e dos teores de polímeros estruturais baseados nas médias das duplicatas.

Amostra	$T_{ext}$ (%)	$T_{lig}$ (%)	$T_{cel}$ (%)	$T_{hem}$ (%)	Soma (%)	Desvio (%)
CS	8,5	58,1	16,1	12,9	95,6	4,4
MC	5,4	35,7	33,4	23,9	98,5	1,5

A partir dos resultados das médias apresentados na Tabela 3.25, foi elaborada a Tabela 3.26, que considera a soma dos teores como o total e cada teor como porcentagem desta soma. Assim, os resultados obtidos dos teores de extraíveis e de polímeros estruturais, dos materiais particulados resultantes das moagens dos resíduos das CS e dos MC, são apresentados na Tabela 3.26.

Tabela 3.26 Resultados dos teores de extraíveis e de polímeros estruturais, baseados na porcentagem de cada teor encontrado, em relação a soma das médias dos teores das duplicatas.

Amostra	T <sub>ext</sub> (%)	T <sub>lig</sub> (%)	T <sub>cel</sub> (%)	T <sub>hem</sub> (%)	Soma (%)
CS	8,9	60,8	16,8	13,5	100
MC	5,5	36,3	33,9	24,3	100

Para melhor visualização, os resultados da Tabela 3.26 são mostrados na forma gráfica na Figura 3.121.

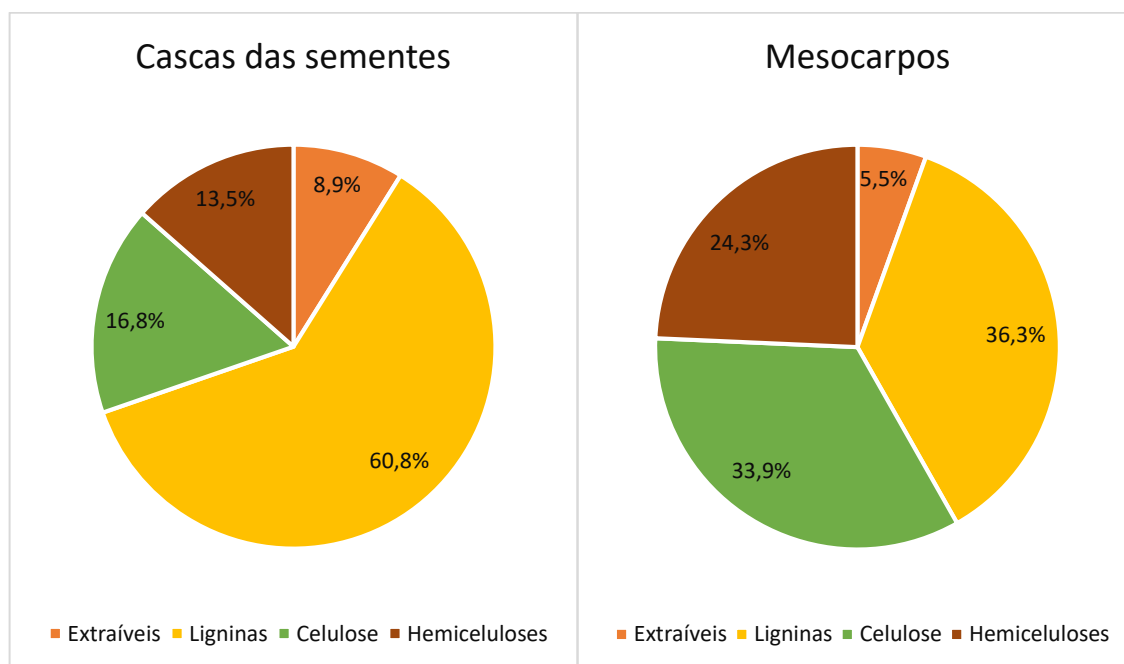


Figura 3.121 Percentagens em relação ao total dos teores encontrados, por tipo de amostra, com base nos dados da Tabela 3.26.

Os resultados dos teores de extraíveis (T<sub>ext</sub>) e de polímeros estruturais (T<sub>lig</sub>, T<sub>hem</sub>, T<sub>cel</sub>) mostraram uma quantidade alta de lignina nas amostras de CS. Associando estes resultados às observações das imagens obtidas por MOL, com

amostras atacadas com acetato de tionina na caracterização morfológica, é possível concluir que a lignificação maior se encontra camadas exotesta (ET), mesotesta estrutural (ME) e mesotesta vascular (MV). Já para os mesocarpos (MC), conclui-se que as ligninas estejam associadas em maior parte as paredes celulares das esclereides, sendo as fibras, apesar de também lignificadas, mais ricas em celulose e hemiceluloses.

#### **4.1.5.4 Análise dos polímeros estruturais por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).**

O objetivo principal desta análise foi disponibilizar os espectros característicos da lignina, da celulose e da holocelulose dos materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB), e também verificar a eficácia do processo de isolamento, descrito em materiais e métodos, realizado. Assim, após a determinação dos teores de extraíveis e de polímeros estruturais das amostras, os materiais resultantes deste processo, já isolados, foram submetidos à análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), obtendo os seguintes resultados:

**Lignina:** Os resultados da análise por FT-IR dos materiais extraídos pelo método de extração de lignina das amostras da casca das semente (CS) e do mesocarpo (MC) são apresentados na Figura 3.122 e na Figura 3.123, respectivamente.

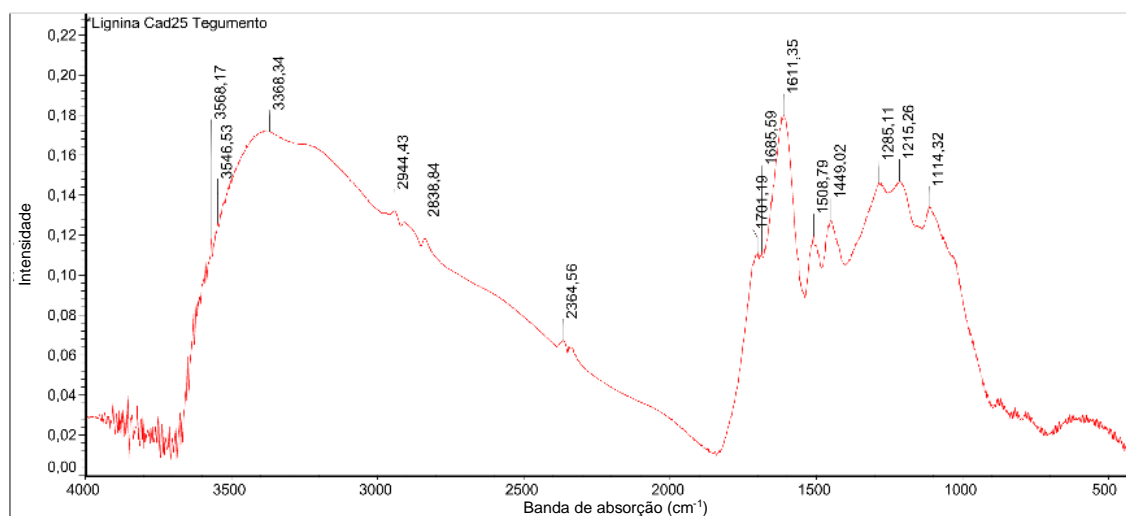


Figura 3.122 Resultados de absorção da análise de FT-IR do material extraído como lignina da amostra de CS.

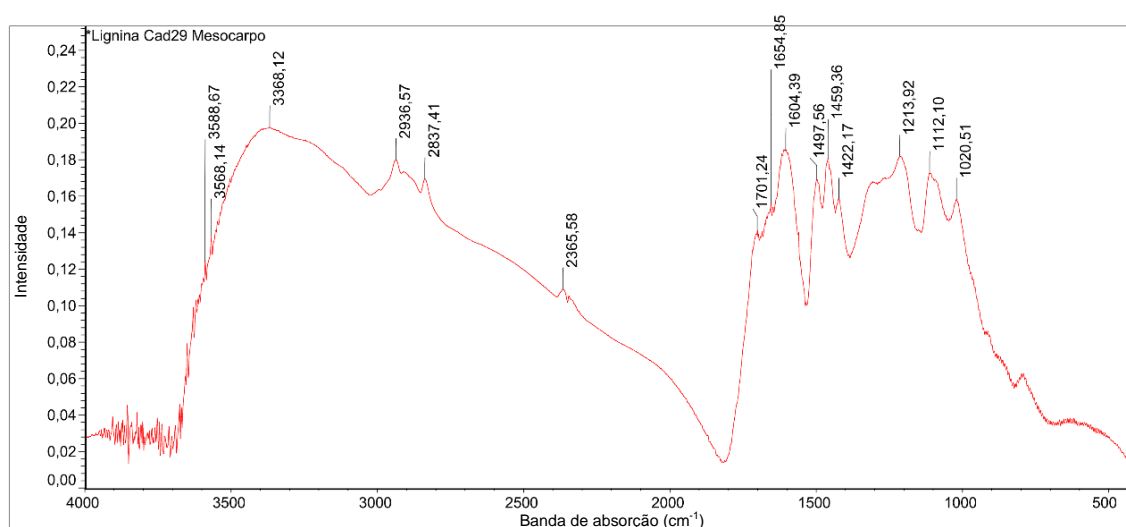


Figura 3.123 Resultados de absorção da análise de FT-IR dos materiais extraídos como lignina da amostra do MC.

As bandas de absorção observadas no espectro obtido por FT-IR da Figura 3.122 e da Figura 3.123, respectivamente das amostras de CS e MC, para lignina insolúvel resultante do processo de extração, são apresentados na Tabela 3.27

Tabela 3.27 Bandas de absorção encontradas nos espectros de FT-IR da Figura 3.122 e da Figura 3.123 do material extraído como lignina das amostras das CS e do MC.

Casca das sementes				Mesocarpos			
B.A.(cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
1114,32	0,134	2364,56	0,108	1020,51	0,158	1701,24	0,141
1215,26	0,147	2838,84	0,118	1112,1	0,173	2365,58	0,109
1285,11	0,146	2944,43	0,132	1213,92	0,182	2837,41	0,169
1449,02	0,127	3368,34	0,172	1422,17	0,158	2936,57	0,18
1508,79	0,12	3546,53	0,126	1459,36	0,181	3368,12	0,198
1611,35	0,18	3568,17	0,12	1497,56	0,169	3568,14	0,139
1685,59	0,112			1604,39	0,186	3588,67	0,125
1701,19	0,112			1654,85	0,157		

Onde: B.A.= Banda de absorção

**Celulose:** Os resultados da análise por FT-IR do material extraído como celulose das amostras da casca da semente (CS) e do mesocarpo (MC) mostraram os resultados apresentados na Figura 3.124 e na Figura 3.125, respectivamente.

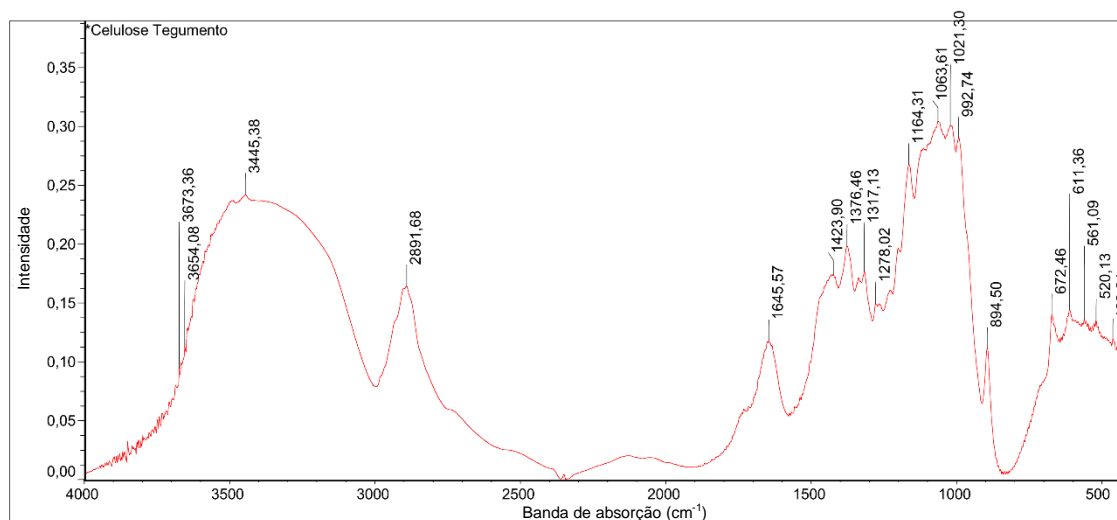


Figura 3.124 Resultados de absorção da análise de FT-IR do material extraído como celulose das CS.

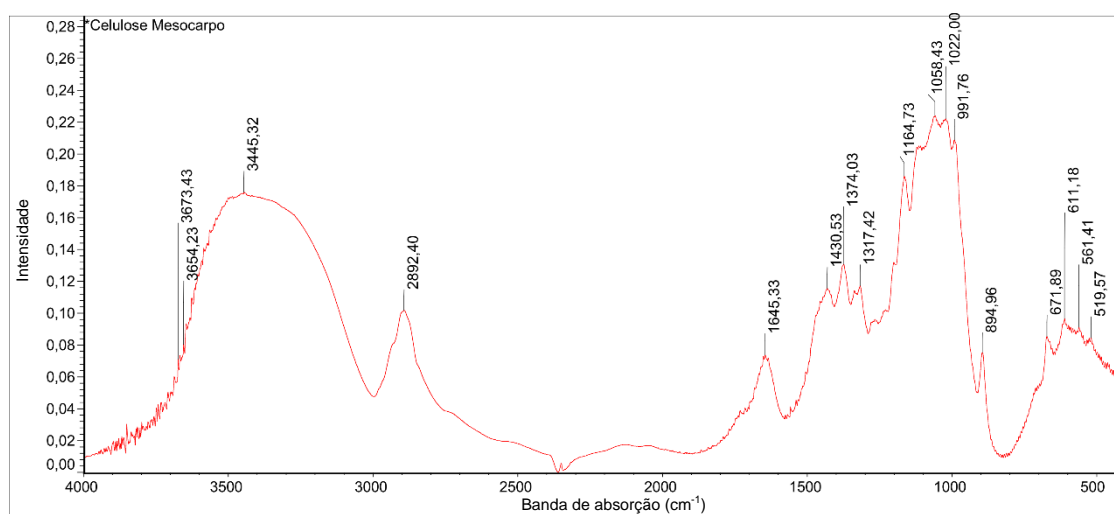


Figura 3.125 Resultados de absorção da análise de FT-IR do material extraído como celulose do MC.

As bandas de absorção e suas respectivas intensidades, das amostras de celulose do CS e do MC da Figura 3.124 e da Figura 3.125, são apresentados na Tabela 3.28.

Tabela 3.28 Bandas de absorção encontradas nos espectros de FT-IR da Figura 3.124 e da Figura 3.125 do material extraído como celulose das amostras das CS e do MC.

Casca da semente				Mesocarpos			
B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
462,24	0,12	1278,02	0,15	519,57	0,0848	1374,03	0,131
520,13	0,135	1317,13	0,177	561,41	0,0912	1430,53	0,115
561,09	0,136	1376,46	0,198	611,18	0,0965	1645,33	0,0737
611,36	0,145	1423,9	0,174	671,89	0,0853	2892,4	0,102
672,46	0,14	1645,57	0,118	894,96	0,0752	3445,32	0,176
894,5	0,112	2891,68	0,164	991,76	0,209	3654,23	0,0809
992,74	0,291	3445,38	0,242	1022	0,222	3673,43	0,0719
1021,3	0,301	3654,08	0,113	1058,43	0,224		
1063,61	0,305	3673,36	0,0954	1164,73	0,186		
1164,31	0,268			1317,42	0,117		

Onde: B.A.= Banda de absorção

**Holocelulose:** Os resultados da análise por FT-IR dos materiais extraídos pelo método de extração de holocelulose das amostras da casca das sementes (CS) e do mesocarpo (MC) são apresentados na Figura 3.126 e na Figura 3.127, respectivamente.

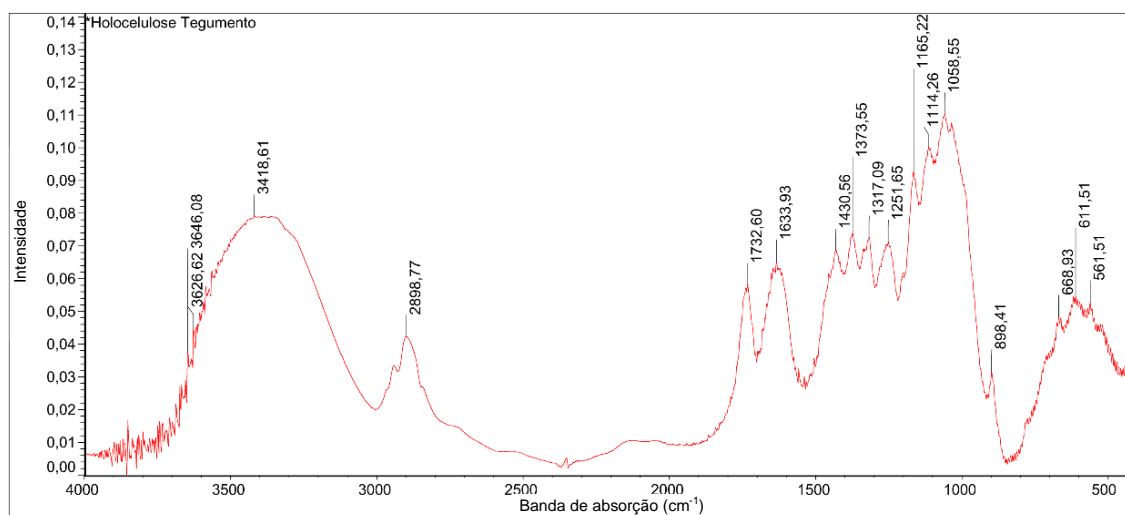


Figura 3.126 Resultados de absorção da análise de FT-IR para os materiais extraídos como holocelulose das amostras das CS.

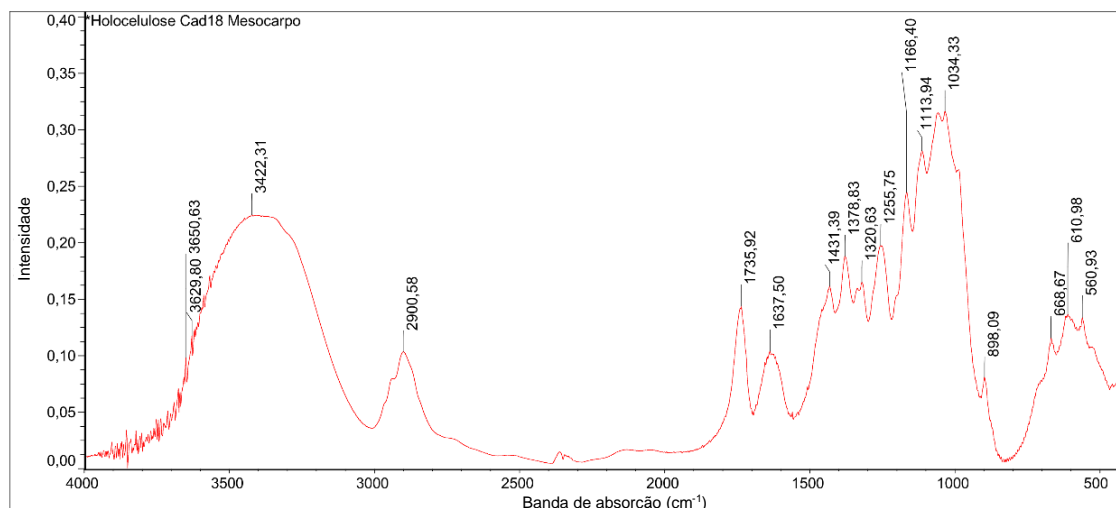


Figura 3.127 Resultados de absorção para análise de FT-IR dos materiais extraídos como holocelulose das amostras do MC.



As bandas de absorção e suas respectivas intensidades, das amostras extraídas como holocelulose das CS e do MC, da Figura 3.126 e da Figura 3.127 são apresentados na Tabela 3.29.

Tabela 3.29 Bandas de absorção encontradas nos espectros de FT-IR da Figura 3.126 e da Figura 3.127 do material extraído como holocelulose da CS e do MC.

Casca da semente				Mesocarpos			
B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade	B.A. (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
561,51	0,0529	1373,55	0,0741	560,93	0,134	1378,83	0,188
611,51	0,0546	1430,56	0,0687	610,98	0,136	1431,39	0,162
668,93	0,0484	1633,93	0,0653	668,67	0,116	1637,5	0,104
898,41	0,0317	1732,6	0,0584	898,09	0,081	1735,92	0,144
1058,55	0,11	2898,77	0,0423	1034,33	0,316	2900,58	0,103
1114,26	0,1	3418,61	0,0791	1113,94	0,282	3422,31	0,225
1165,22	0,0928	3626,62	0,046	1166,4	0,245	3629,8	0,12
1251,65	0,0712	3646,08	0,0381	1255,75	0,197	3650,63	0,0983
1317,09	0,0727			1320,63	0,165		

Onde: B.A. = Banda de absorção

A partir das várias bandas de absorção das amostras de lignina, celulose e holocelulose ensaiadas e apresentadas na Tabela 3.27, na Tabela 3.28 e na Tabela 3.29, foi possível relacionar os valores encontrados com os valores disponíveis em literatura, mostrados na Tabela 3.11 (materiais e métodos: bandas de absorção por FT-IR para materiais lignocelulósicos). A Tabela 3.30 apresenta a correlação das bandas de absorção encontradas nas amostras com as bandas de absorção encontradas na literatura.

Tabela 3.30 Correlação das bandas de absorção encontradas nas amostras com as bandas de absorção, em  $\text{cm}^{-1}$ , encontradas na literatura:

Tipo de ligação/Grupo funcional	Polímero estrutural	B.A. $\text{cm}^{-1}$	Lignina		Celulose		Holocel.	
			CS	MC	CS	MC	CS	MC
					462			
					520	519		
					561	561	561	560
					611	611	611	610
					672	671	668	668
Ligações Glicosídicas	H	875						
Ligações Glicosídicas	C, H	930			894	894	898	898
Vibração de valência C-O	C	990			992	991		
Estiramento C-O, C=C e C-C-O	C, H, L	1035	1114	1020	1021	1022		1034
					1063	1058	1058	
				1112			1114	1113
Estiramento assimétrico C-O-C	C, H	1160			1164	1164	1165	1166
Dobramento O-H	C, H	1200						
C-C + estiramento C-O	L (lenhosas)	1215	1215	1213				
							1251	1255
Vibração de Anel aromático	L tipo G	1270						
Dobramento C-H	C cristalina	1280	1285		1278			
Agitação C-H <sub>2</sub>	C, H	1310			1317	1317	1317	1320
C-O do anel de Siringila	L tipo S	1327						
Vib. C-H, e dobramento plano do O-H	C, H, L	1335						
Dobramento C-H	C, H, L	1380			1376	1374	1373	1378
Deformação plana C-H	L (lenhosas)	1425		1422	1423	1430	1430	1431
Dobramento plano O-H	C, H, L	1440	1449					
Deformação C-H	L	1465		1459				
Vibração de Anel aromático	L	1500	1508	1497				
Vib. de Anel aromático + estiramento C=O	L	1595	1611	1604				
					1645	1645	1633	1637
Estiramento C=O (desconjugado)	L (lenhosas)	1682	1685	1654				
			1701	1701				
Estiramento de C=O em Cetona/aldeído	H	1730					1732	1735
Éster livre	H	1750						
			2364	2365				
Estiramento C-H	L (lenhosas)	2840	2838	2837				
					2891	2892	2898	2900
Estiramento C-H	L (lenhosas)	2937	2944	2936				
			3368	3368				
Estiramento O-H	L (lenhosas)	3421					3418	3422
					3445	3445		
			3546					
			3568	3568				
				3588				
							3626	3629
					3654	3654	3646	3650
					3673	3673		

Onde: B.A.= Banda de absorção, MC=mesocarpos, CS=cascas das sementes, C=celulose, H=hemicelulose, L=ligninas.

Além da comparação das bandas de absorção, é possível também analisar o formato dos espectros, para compara-los com os espectros das amostras de lignina, celulose e hemicelulose puras, apresentadas na Figura 3.33 (materiais e métodos: espectros característicos de absorção por FT-IR dos três polímeros estruturais dos materiais lignocelulósicos).

Com base nestas comparações, é possível verificar que a lignina apresentou diversos pontos característicos de seu espectro como, por exemplo, as bandas de absorção de  $1500\text{ cm}^{-1}$  e de  $1595\text{ cm}^{-1}$  referentes aos anéis aromáticos. Além disso, esse material não apresentou diversas bandas de absorção características da celulose, como de  $990\text{ cm}^{-1}$  e de  $1160\text{ cm}^{-1}$  (ligação glicosídica). Outra característica do isolamento da lignina foi o formato característico dos gráficos obtidos que, quando comparados aos apresentados na figura Figura 3.33 (materiais e métodos: espectros característicos de absorção por FT-IR dos três polímeros estruturais dos materiais lignocelulósicos), mostram o gráfico da lignina com menor intensidade de bandas de absorção entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ . Portanto, concluiu-se que a lignina foi efetivamente isolada e que o espectro de absorção corresponde mesmo ao espectro das ligninas das CS e dos MC da CDB. É importante ressaltar que, no presente trabalho, conforme mencionado, outras tentativas de isolamento da lignina nas amostras foram realizadas, não obtendo sucesso. As duas características que mostraram que as primeiras tentativas de isolamento das ligninas falharam foram a coloração dos materiais da holocelulose, que adquiriram tom bastante escuro, e não amarelo como esperado, ao serem atacados com hidróxido de sódio; e o espectro de absorção do FT-IR, os quais mostraram bandas de absorção características dos anéis aromáticos das ligninas nos materiais isolados como holocelulose e celulose. Em relação ao isolamento da celulose e da hemicelulose, as características que melhor indicaram que estes materiais estavam de fato livres de lignina foram a ausência de bandas de absorção dos anéis aromáticos e a presença de bandas de absorção características das hemiceluloses, como as de  $1730\text{ cm}^{-1}$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente estiramento de C=O em cetona/aldeído e éster livre, apenas nos resíduos de holocelulose. Além disso, os espectros seguiram o formato

característico apresentado Figura 3.33 (materiais e métodos: espectros característicos de absorção por FT-IR dos três polímeros estruturais dos materiais lignocelulósicos). Desta forma concluiu-se que o isolamento dos materiais foi eficaz e tanto os espectros de absorção por FT-IR, quanto os teores de lignina ( $T_{lig}$ ), de celulose ( $T_{cel}$ ) e de hemicelulose ( $T_{hem}$ ), além dos métodos de isolamento, puderam ser validados.

#### **4.1.6 Caracterização do comportamento térmico dos materiais lignocelulósicos da CDB**

##### **4.1.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA) das camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente (CS) da CDB**

A Análise Termogravimétrica (TGA) das três camadas do pericarpo do fruto e das cinco camadas da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) (CDB) apresentaram os seguintes resultados:

###### **a) Exocarpo (EX) do pericarpo do fruto:**

A Figura 3.128 apresenta a Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do exocarpo (EX), a camada externa do pericarpo.

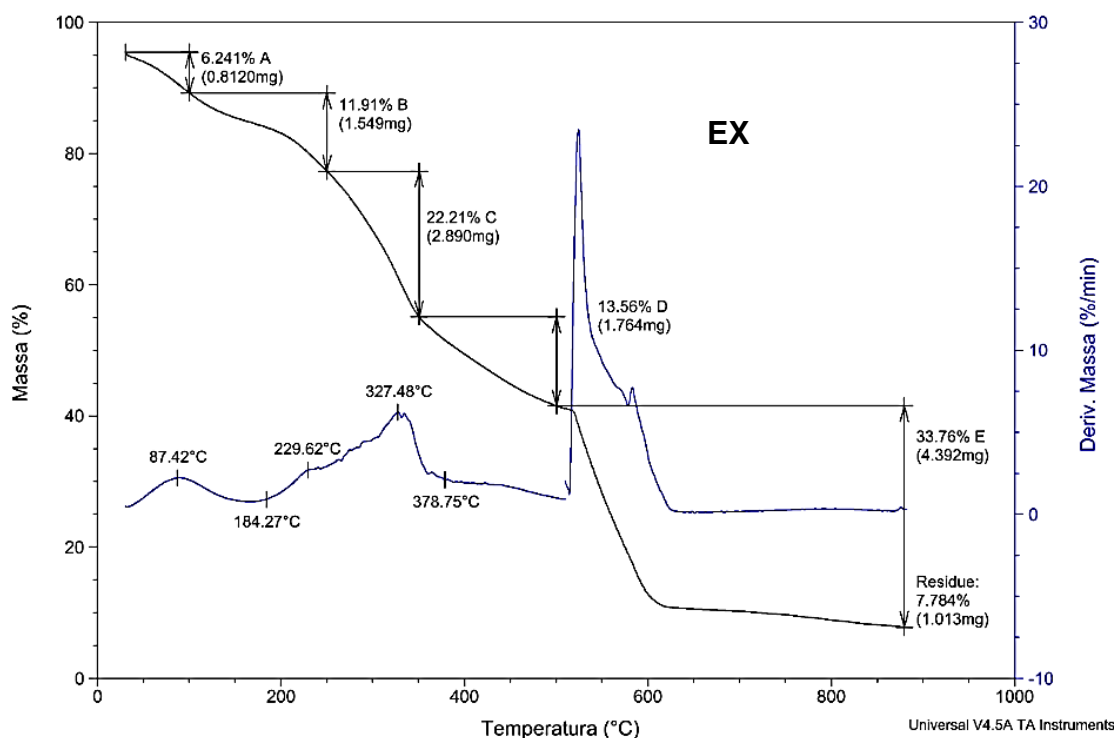


Figura 3.128 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do EX do pericarpo do fruto.

A amostra do EX apresentou na TGA as seguintes variações mássicas:

- Até 100°C (A): perda de umidade de 6,2%;
- De 100°C a 250°C (B): perda de início de decomposição de extraíveis de 11,9%;
- De 250°C a 350°C (C): perda de decomposição das hemiceluloses e da celulose de 22,2%;
- De 350°C a 500°C (D): perda de decomposição da celulose e das ligninas de 13,5%;
- Acima de 500°C (E): perda de decomposição da matéria orgânica restante, quando a atmosfera do ensaio muda de inerte para oxidante, a partir de 550°C, de 33,7%;
- Resíduos: material resultante ao final da análise, composto basicamente de substâncias inorgânicas, de 7,7%.

De acordo com a análise por MOL, com ataque de acetato de tionina, esta camada, o EX, é pouco lignificada, apresentando apenas regiões dispersas

de células lignificadas formadas por vasculares, esclereides e fibras, em meio a maior parte, formada por células parenquimáticas. Esta camada mostrou ter uma decomposição acentuada até 190°C, um comportamento desfavorável para ser utilizada como carga em biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP).

*b) Mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto:*

A Figura 3.129 apresenta a Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do mesocarpo (MC), a camada intermediária do pericarpo.

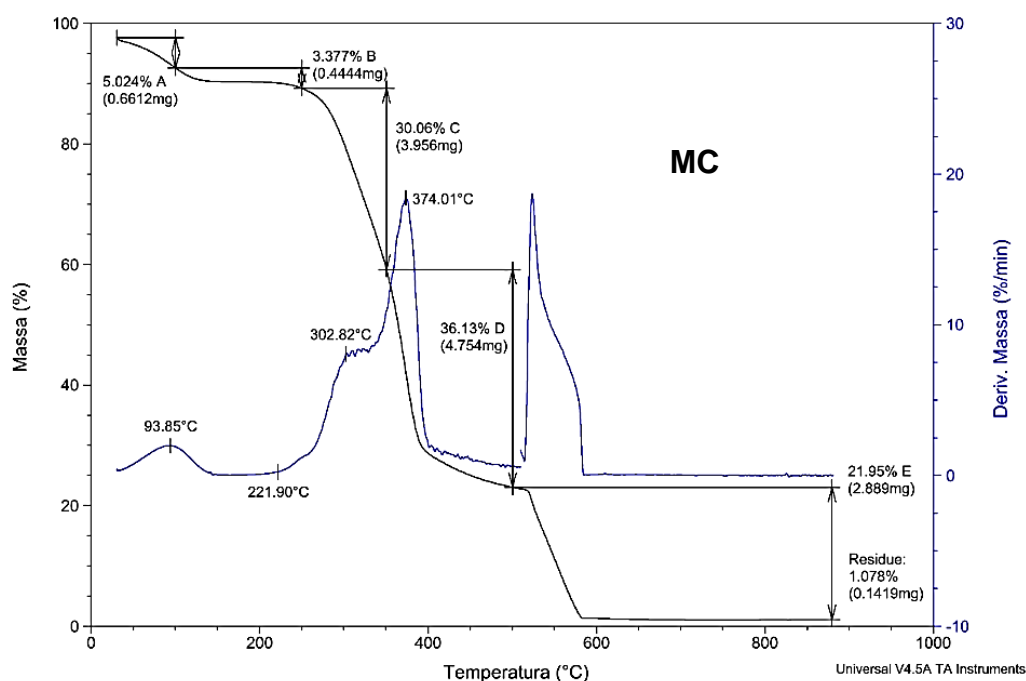


Figura 3.129 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do MC do pericarpo do fruto.

A amostra do MC apresentou na TGA as seguintes variações mássicas:

- Até 100°C (A): perda de umidade de 5,0%;
- De 100°C a 250°C (B): perda de início de decomposição de extraíveis de 3,3%;
- De 250°C a 350°C (C): perda de decomposição das hemiceluloses e da celulose de 30,0%;

- De 350°C a 500°C (D): perda de decomposição da celulose e das ligninas de 36,1%;
- Acima de 500°C (E): perda de decomposição da matéria orgânica restante, quando a atmosfera do ensaio muda de inerte para oxidante, a partir de 550°C, de 21,9%;
- Resíduos: material resultante ao final da análise, composto basicamente de substâncias inorgânicas, de 1,0%.

De acordo com a análise por MOL, com ataque de acetato de tionina, esta camada, formada principalmente por esclereides e fibras, se mostrou lignificada. Esta camada apresentou temperatura de início de decomposição térmica acima de 220°C, o suficiente para que seja processada como carga em biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP).

c) Endocarpo (EC) do pericarpo do fruto:

A Figura 3.130 apresenta a Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do exocarpo (EC) do pericarpo.

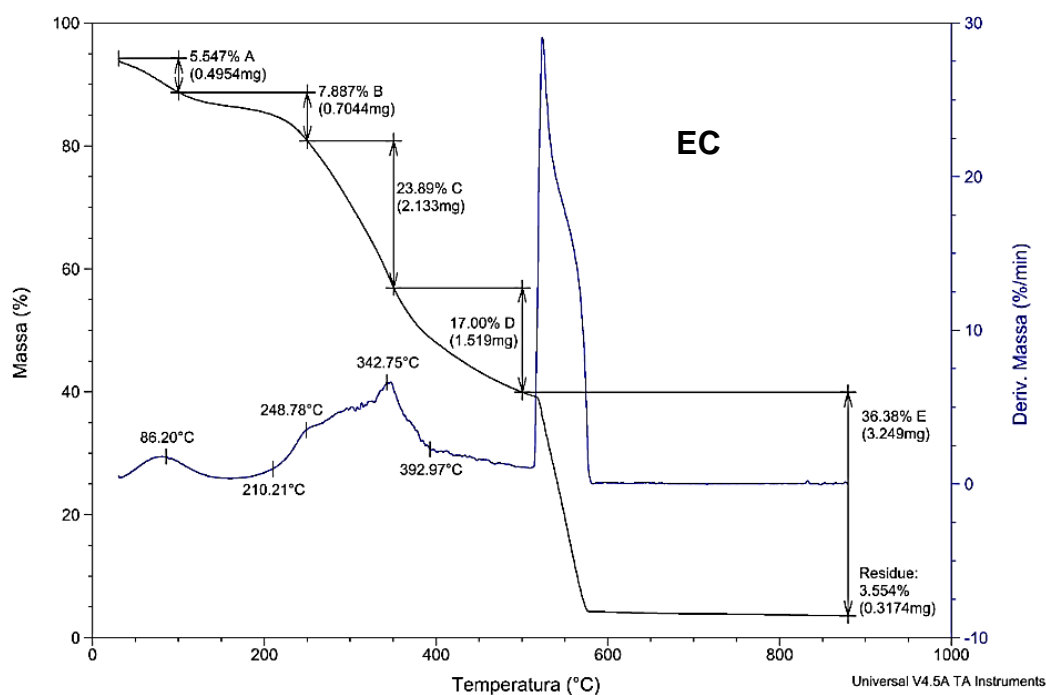


Figura 3.130 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do EC do pericarpo do fruto.

A amostra do EC apresentou na TGA as seguintes variações mássicas:

- Até 100°C (A): Perda de umidade de 5,5%;
- De 100°C a 250°C (B): Perda de início de decomposição de extraíveis de 7,8%;
- De 250°C a 350°C (C): perda de decomposição das hemiceluloses e da celulose de 23,8%;
- De 350°C a 500°C (D): perda de decomposição da celulose e das ligninas de 17,0%;
- Acima de 500°C (E): perda de decomposição da matéria orgânica restante, quando a atmosfera do ensaio muda de inerte para oxidante, a partir de 550°C, de 36,3%;
- Resíduos: material resultante ao final da análise, composto basicamente de substâncias inorgânicas, de 3,5%.

De acordo com a análise por MOL, com ataque de acetato de tionina, esta camada, o EC, é pouco lignificada, apresentando apenas regiões dispersas de células lignificadas formadas por vasculares, esclereides e fibras, em meio a maior parte, formada por células parenquimáticas. Esta camada, assim como o EX, mostrou ter uma decomposição acentuada até 190°C, um comportamento desfavorável para ser utilizada como carga em biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP).

d) Exotesta (ET) da casca da semente (CS)

A Figura 3.131 apresenta a Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da exotesta (ET) da casca da semente (CS).



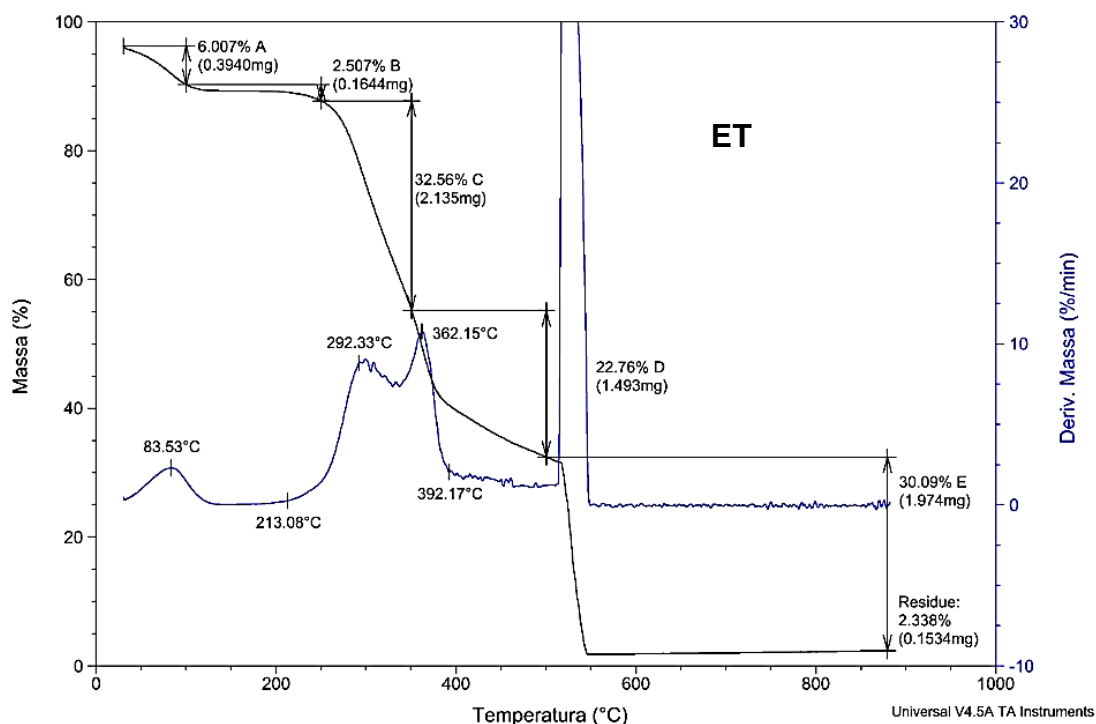


Figura 3.131 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da ET da CS.

A amostra da ET apresentou na TGA as seguintes variações mássicas:

- Até 100°C (A): Perda de umidade de 6,0%
- De 100°C a 250°C (B): Perda de início de decomposição de extraíveis de 2,5%;
- De 250°C a 350°C (C): perda de decomposição das hemiceluloses e da celulose de 32,5%;
- De 350°C a 500°C (D): perda de decomposição da celulose e das ligninas de 22.7%;
- Acima de 500°C (E): perda de decomposição da matéria orgânica restante, quando a atmosfera do ensaio muda de inerte para oxidante, a partir de 550°C, de 30,0%;
- Resíduos: Resíduos: material resultante ao final da análise, composto basicamente de substâncias inorgânicas, de 2,3%.

De acordo com a análise por MOL, com ataque de acetato de tionina, esta camada, formada principalmente por esclereides, se mostrou lignificada. Esta camada apresentou temperatura de início de decomposição térmica acima de 220°C, o suficiente para que seja processada como carga em biocompósitos com matrizes de PP.

e) Mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS)

A Figura 3.132 apresenta a Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS).

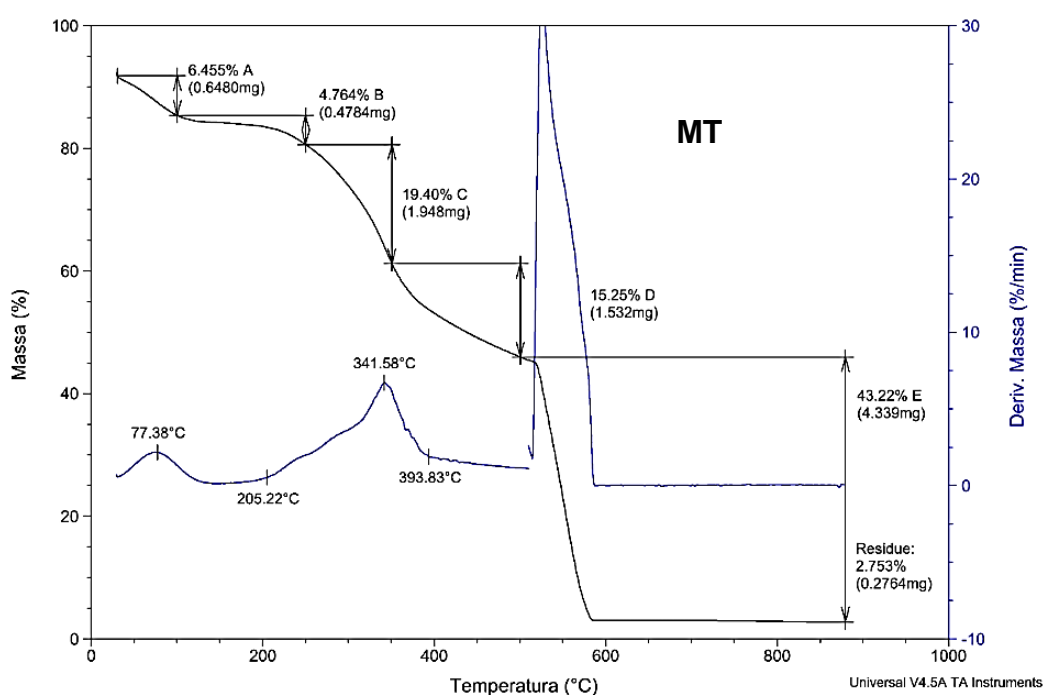


Figura 3.132 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da MT da CS.

A amostra da MT apresentou na TGA as seguintes variações mássicas:

- Até 100°C (A): Perda de umidade de 6,4%
- De 100°C a 250°C (B): Perda de início de decomposição de extraíveis de 7,7%;
- De 250°C a 350°C (C): perda de decomposição das hemiceluloses e da celulose de 19,4%;

- De 350°C a 500°C (D): perda de decomposição da celulose e das ligninas de 15,2%;
- Acima de 500°C (E): perda de decomposição da matéria orgânica restante, quando a atmosfera do ensaio muda de inerte para oxidante, a partir de 550°C, de 43,2%;
- Resíduos: material resultante ao final da análise, composto basicamente de substâncias inorgânicas, de 2,7%.

De acordo com a análise por MOL, com ataque de acetato de tionina, esta camada, formada por células parenquimáticas, apresentou composição não lignificada, porém, com mais de dois terços das células preenchidas com taninos. Esta camada apresentou temperatura de início de decomposição térmica acima de 205°C, o suficiente para que seja processada como carga de biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP).

f) Mesotesta estrutural (ME) e mesotesta vascular (MV) da casca da semente (CS)

A Figura 3.133 apresenta a Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da mesotesta estrutural (ME) e mesotesta vascular (MV) juntas, da casca da semente (CS).

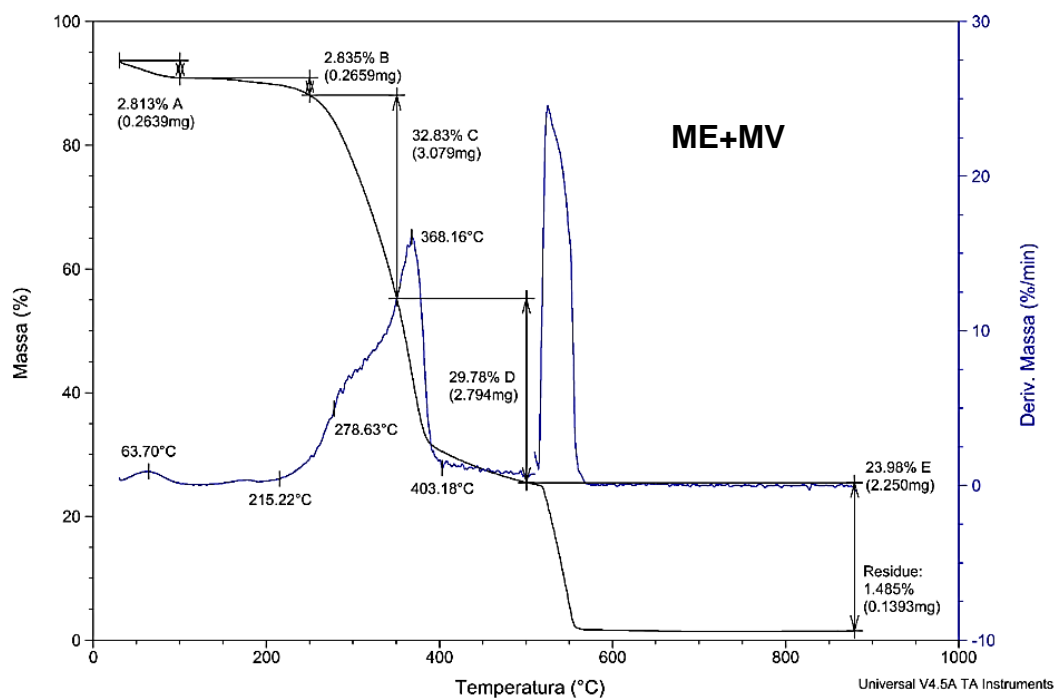


Figura 3.133 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da ME+MV da CS.

A amostra da mesotesta estrutural (ME) e da mesotesta vascular (MV) juntas apresentou na TGA as seguintes variações mássicas:

- Até 100°C (A): Perda de umidade de 2,8%;
- De 100°C a 250°C (B): Perda de início de decomposição de extraíveis de 7,7%;
- De 250°C a 350°C (C): perda de decomposição das hemiceluloses e da celulose de 32,8%;
- De 350°C a 500°C (D): perda de decomposição da celulose e das ligninas de 29,7%;
- Acima de 500°C (E): perda de decomposição da matéria orgânica restante, quando a atmosfera do ensaio muda de inerte para oxidante, a partir de 550°C, de 23,9%;
- Resíduos: material resultante ao final da análise, composto basicamente de substâncias inorgânicas, de 1,4%.

De acordo com a análise por MOL, com ataque de acetato de tionina, esta camada, formada principalmente por esclereides e vasculares, se mostrou lignificada. Esta camada apresentou temperatura de início de decomposição térmica acima de 215°C, o suficiente para que seja processada como carga de biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP).

g) Tégmen (TM) da casca da semente (CS)

A Figura 3.134 apresenta a Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra do tégmen (TM) da casca da semente (CS).

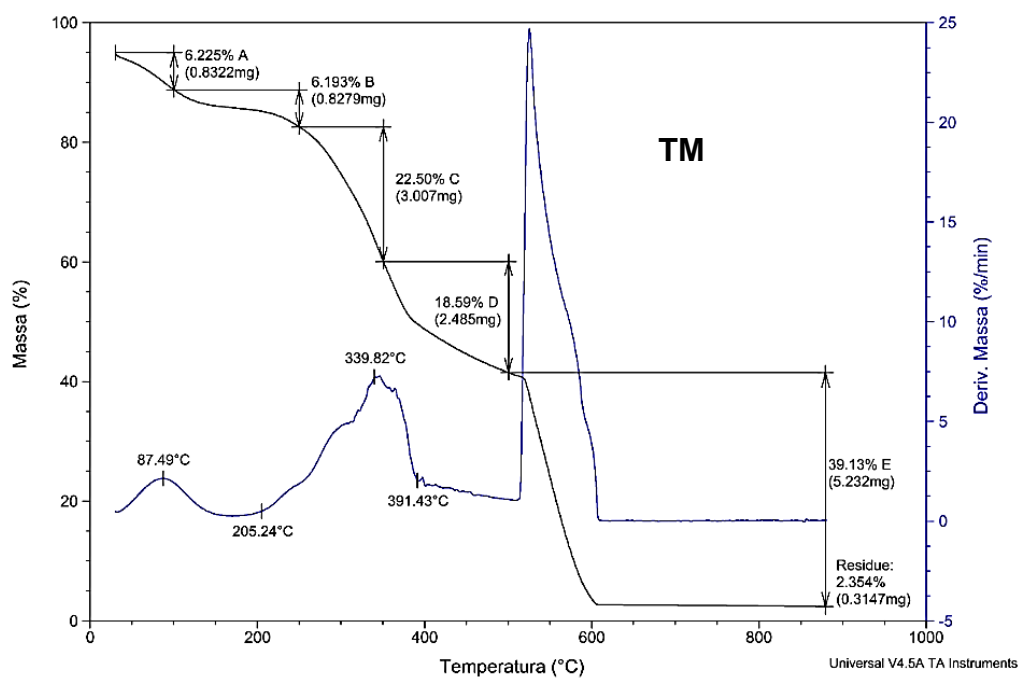


Figura 3.134 Curva TG e DTG obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) realizada na amostra da TM da CS.

A amostra do tégmen (TM) apresentou na TGA as seguintes variações mássicas:

- Até 100°C (A): Perda de umidade de 6,2%;
- De 100°C a 250°C (B): Perda de início de decomposição de extraíveis de 6,1%;

- De 250°C a 350°C (C): perda de decomposição das hemiceluloses e da celulose de 22,5%;
- De 350°C a 500°C (D): perda de decomposição da celulose e das ligninas de 18,6%;
- Acima de 500°C (E): perda de decomposição da matéria orgânica restante, quando a atmosfera do ensaio muda de inerte para oxidante, a partir de 550°C, de 39,1%;
- Resíduos: material resultante ao final da análise, composto basicamente de substâncias inorgânicas, de 2,3%.

De acordo com a análise por MOL, com ataque de acetato de tionina, esta camada, formada principalmente por células parenquimáticas, apresentou composição não lignificada. Esta camada mostrou ter uma decomposição térmica acentuada até 190°C, um comportamento não favorável para ser utilizada como carga de biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP).

#### **Relação entre perda de massa no TGA e lignificação dos materiais lignocelulósicos da CDB:**

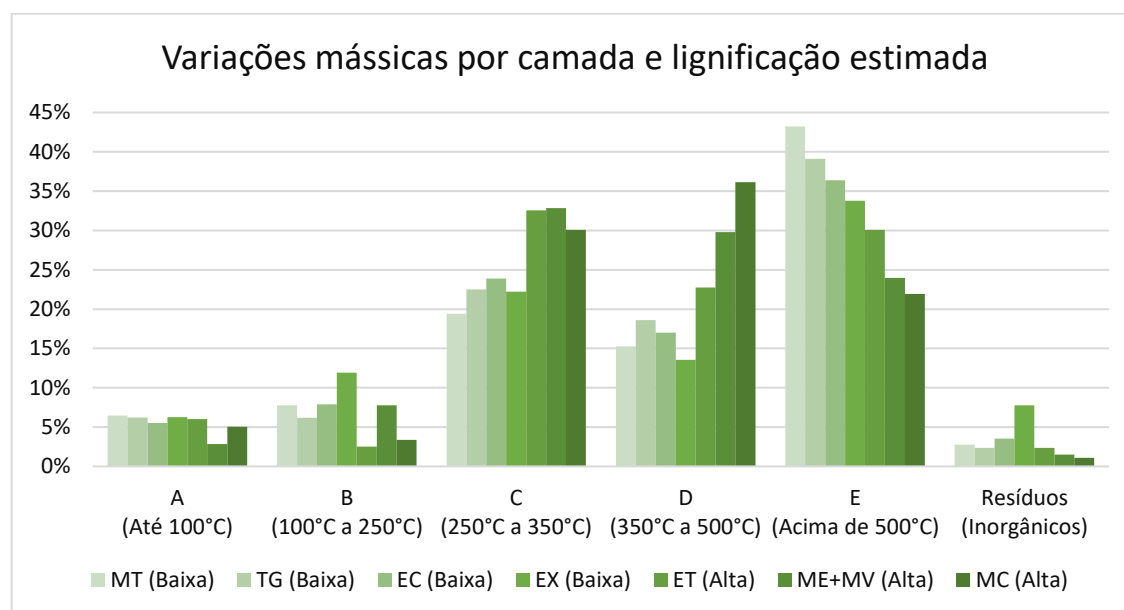
Com base nos resultados das TGA de cada amostra das camadas do pericarpo e da CS a CDB, foi elaborada a Tabela 3.31, a qual apresenta todos os resultados de variação mássica compilados. Estes resultados quantitativos foram associados aos resultados qualitativos da presença ou não da lignina, atribuindo, a cada amostra, o valor de baixo ou alto teor de lignina presente, dependendo da coloração apresentada nas imagens obtidas por MOL, das respectivas amostras, atacadas com a solução de acetato de tionina. A ordem das camadas está crescente em função da perda mássica ocorrida na faixa E, acima de 500 °C.

Tabela 3.31 Compilação dos resultados de TGA para as camadas ensaiadas e lignificação estimada baseada nos resultados das imagens obtidas por MOL das amostras com ataque de acetato de tionina.

Camada	A (Até 100°C)	B (100°C a 250°C)	C (250°C a 350°C)	D (350°C a 500°C)	E (Acima de 500°C)	Resíduos (Inorgânicos)	Lignific. (Estim. MOL)
MT	6,445%	7,764%	19,400%	15,250%	43,220%	2,753%	Baixa
TM	6,225%	6,193%	22,500%	18,590%	39,130%	2,354%	Baixa
EC	5,547%	7,887%	23,890%	17,000%	36,380%	3,554%	Baixa
EX	6,241%	11,910%	22,210%	13,560%	33,760%	7,784%	Baixa
ET	6,007%	2,507%	32,560%	22,760%	30,090%	2,338%	Alta
ME+MV	2,835%	7,764%	32,830%	29,780%	23,980%	1,485%	Alta
MC	5,024%	3,370%	30,060%	36,130%	21,950%	1,078%	Alta

Onde: EX=exocarpo, MC=mesocarpo, EC=endocarpo, ET=exotesta, MT=mesotesta, ME+MV=mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM=tégmen.

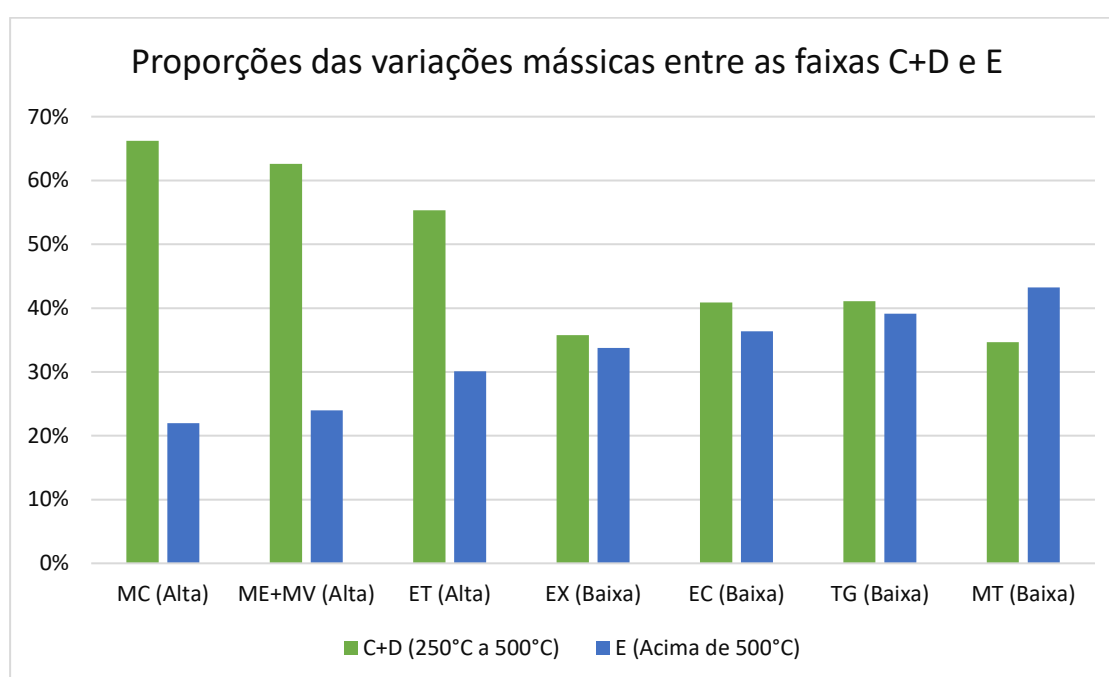
Baseado na Tabela 3.31, é possível notar que há uma relação da decomposição ocorrida antes e após 500°C, conforme lignificação estimada do tecido através de MOL com ataque de acetato de tionina. A Figura 3.135 mostra as camadas em ordem crescente de lignina estimada e decrescente em função da perda acima da faixa E, após 500°C.



Onde: EX=exocarpo, MC=mesocarpo, EC=endocarpo, ET=exotesta, MT=mesotesta, ME+MV=mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM=tégmen.

Figura 3.135 Perda mássica na TGA das camadas do pericarpo e da CS da CDB, e suas respectivas lignificações estimadas (Alta, Baixa) obtidas na através da observação por MOL com as amostras atadas com acetato de tionina.

Quando consideradas somente a soma das variações mássicas entre C e D, que ocorreram de 250 °C até 350 °C, e as variações mássicas de E, que ocorreram acima de 500 °C, foi possível observar, de forma mais clara, a relação entre a quantidade estimada de lignina no tecido e as percentagens das perdas mássicas que ocorrem entre estas faixas. Assim, foi notado uma maior decomposição antes dos 500° C para camadas mais lignificadas. O gráfico da Figura 3.136 apresenta as proporções de variação mássica considerando apenas das faixas C e D (250 °C a 500 °C) e apenas a faixa E (acima de 500 °C).



Onde: EX=exocarpo, MC=mesocarpo, EC=endocarpo, ET=exotesta, MT=mesotesta, ME+MV=mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM=tégmen.

Figura 3.136 Proporções entre o total das perdas mássicas nas faixas C e D, entre 250 °C a 500 °C, e na faixa E, acima de 500 °C.

Através dos gráficos da Figura 3.37, nota-se a relação de que quanto maior foi a quantidade de lignina estimada através da observação por MOL, com ataque de acetato de tionina, maior foi a decomposição térmica ocorrida entre 250°C e 500°C, e menor a decomposição acima de 500°C.

Conforme mencionado, a decomposição térmica dos materiais lignocelulósicos ocorre majoritariamente entre 250°C e 350°C para



hemiceluloses; entre 300°C e 400°C para a celulose; e entre 250°C e 450°C para as ligninas[159]. Até 600°C, sob atmosfera inerte, a perda de massa dos polímeros estruturais se situa em torno de 95% para hemiceluloses, 80% para celulose e 60% para ligninas[132]. Portanto, o comportamento em relação a decomposição térmica das camadas seguiu um padrão contrário do esperado, com decomposição até 500°C maior nas camadas mais lignificadas que nas camadas não lignificadas. Sabe-se que a pirolise pode produzir gases não condensáveis como o metano (CH<sub>4</sub>), o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), ou alcatrão, que corresponde a uma série de hidrocarbonetos poli aromáticos de cadeia longa[162]. Uma hipótese possível é que, nas condições específicas do ensaio, um teor menor de lignina nas camadas tenha formado maior quantidade de carvão enquanto que um maior teor de lignina tenha propiciado uma maior formação tanto de gases não condensáveis como de alcatrão, o qual entrou em combustão com a mudança da atmosfera de inerte para oxidante, a 550°C.

#### **4.1.6.2 Análise Termogravimétrica (TGA) dos materiais lignocelulósicos particulados da CDB**

A Análise Termogravimétrica (TGA) dos três tipos de materiais lignocelulósicos particulados, formados pelo exocarpo (EX) e endocarpo (EC) juntos, pelos mesocarpos (MC) e pelas cascas das sementes (CS), com partículas menores que 50 mesh, apresentaram os seguintes resultados:

##### *a) Particulados dos exocarpos (EX) e dos endocarpos (EC)*

A Figura 3.137 apresenta a TGA realizado no material particulado resultante da moagem do exocarpo (EX) e do endocarpo (EC) do pericarpo, com partículas menores que 50 mesh.

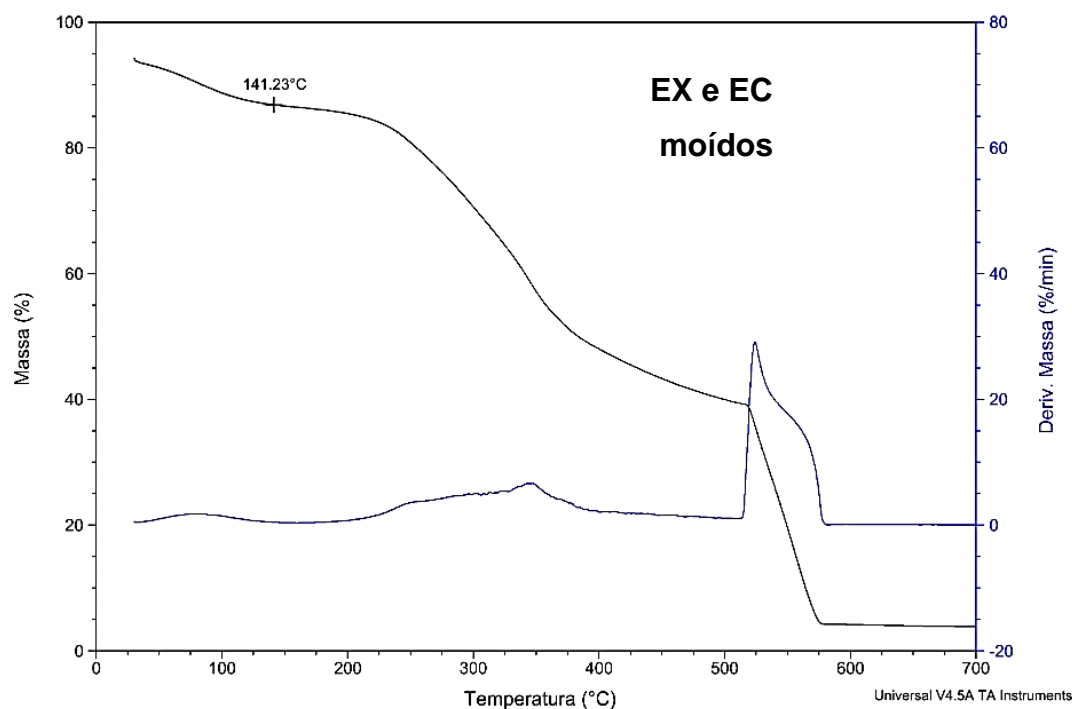


Figura 3.137 Resultado da TGA das partículas obtidas por moagem do EX/EC.

As partículas do EX/EC apresentaram temperatura de início de decomposição térmica em torno de 141°C. Esta temperatura pode ser considerada baixa para este material ser processado juntamente com o polipropileno (PP), que tem temperaturas de processamento da ordem de 185-210 °C. Essa decomposição prematura foi prevista nas TGA individuais das camadas do EX e do EC. Portanto, este material mostrou ser preterível e possivelmente inviável de ser utilizado como carga em biocompósitos com matrizes de PP.

#### *b) Particulados dos mesocarpos (MC)*

A Figura 3.138 apresenta a TGA realizada nas partículas resultantes da moagem do mesocarpo (MC) com partículas menores que 50 mesh.

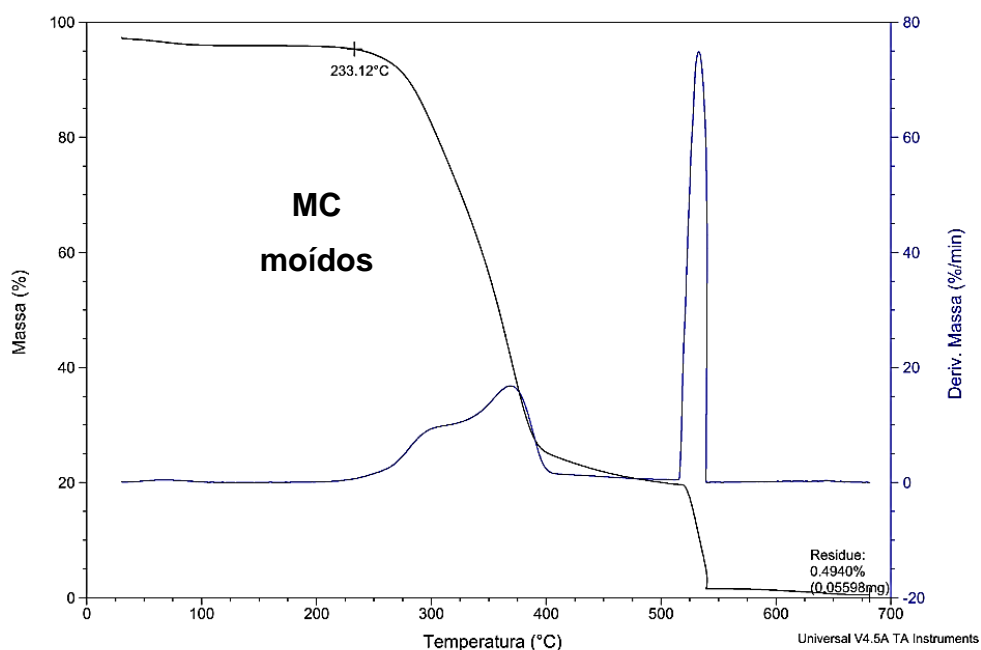


Figura 3.138 Resultado da TGA das partículas do MC.

Este material particulado do MC apresentou temperatura de início de decomposição térmica de 233°C. Esta temperatura é superior às temperaturas de processamento dos biocompósitos com PP, que estão na ordem de 185-210 °C.

c) Particulados das cascas das sementes (CS)

A Figura 3.139 apresenta a TGA realizada no material particulado resultante da moagem das cascas da semente (CS), com partículas menores que 50 mesh.

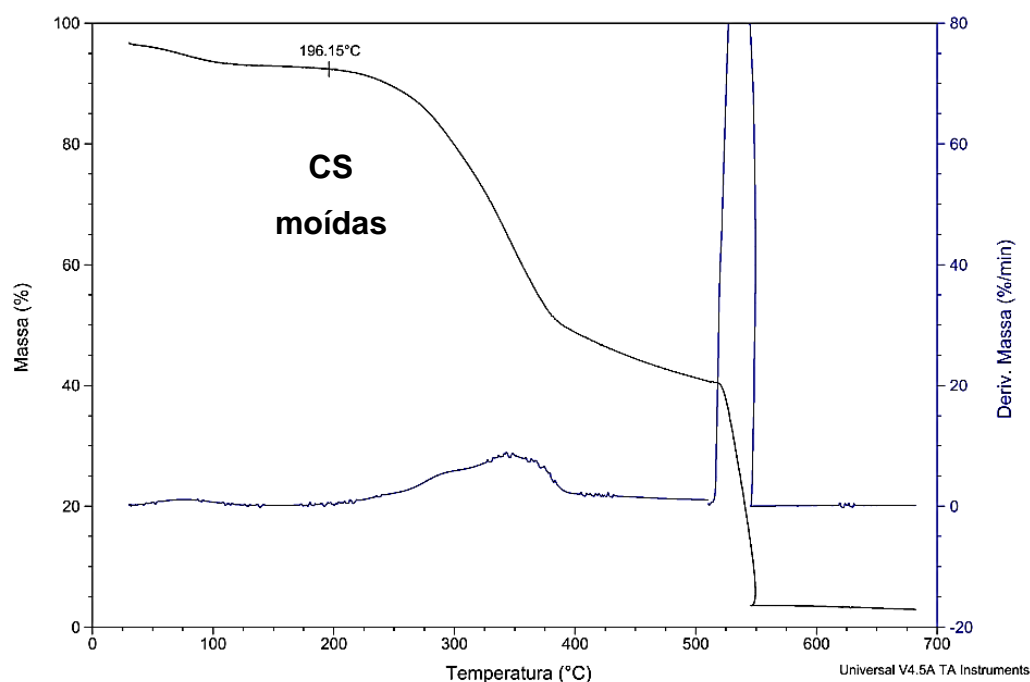


Figura 3.139 Resultado da TGA das partículas de CS moídas.

As partículas das CS apresentaram temperatura de início de decomposição térmica em torno de 196°C. Esta temperatura pode ser considerada possível para o processamento de biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP). As partículas deste material contêm todas cinco camadas da CS (ET, MT, ME, MV e TM) juntas e a sua temperatura de decomposição térmica só não foi menor que o TM, mostrando que possivelmente partículas e partes de partículas contendo esta camada iniciam o processo de decomposição primeiro.

**Comparações de temperaturas de início de perda de massa no TGA dos materiais particulados com outros materiais lignocelulósicos:**

Com base na Tabela 3.6, os resultados obtidos para os três materiais particulados dos materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB), que são os resíduos do processo de extração das amêndoas, foram comparados com o de outros materiais lignocelulósicos. A Tabela 3.32 apresenta os dados de início de decomposição térmica da Tabela 3.6 acrescidos dos resultados obtidos dos materiais lignocelulósicos da CDB.

Tabela 3.32 Comparação da temperatura de início de decomposição (e limites processamento) dos materiais lignocelulósicos da CDB com o de outros materiais lignocelulósicos.

Mat. lignocelul.	T.I.D.	Mat. lignocelul.	T.I.D.
*EX e EC da CDB	141°C	Galhos de algodão	221°C
*CS da CDB	196°C	Bagaço de cana	222°C
Cânhamo	205°C	Casca de arroz	223°C
Juta	205°C	Palha de arroz	228°C
Bambu	214°C	*MC da CDB	233°C
Kenaf	219°C	Madeira de Pinho	234°C
Madeira de Acer	220°C		

\*Resíduos do processo de extração das amêndoas da CDB. Onde: T.I.D= temperatura de início de decomposição, Ex e EC= exocarpo e endocarpo, MC=mesocarpo e CS=cascas das sementes.

Através da Tabela 3.32, é possível notar que o material particulado formado pelo exocarpo (EX) e o endocarpo (EC) juntos apresentou uma temperatura de decomposição bastante inferior às demais. Já o material particulado de cascas das sementes (CS) apresentou temperatura de decomposição relativamente baixa em relação aos demais materiais lignocelulósicos. Em compensação, o material particulado do mesocarpo (MC) apresentou uma das temperaturas mais alta em relação a todos os materiais lignocelulósicos comparados.

Com base nos resultados obtidos das TGA dos materiais lignocelulósicos particulados resultantes das moagens, pode-se concluir que, para o processamento de biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP), apenas o material particulado do MC e o material particulado das CS devem ser incorporadas como carga, visto que, os materiais particulados do EX/EC apresentaram decomposição prematura, a uma temperatura em que os PP não são processados.

#### 4.1.6.3 Caracterização da temperatura “onset” de início de oxidação (OOT) das camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente (CS) da CDB

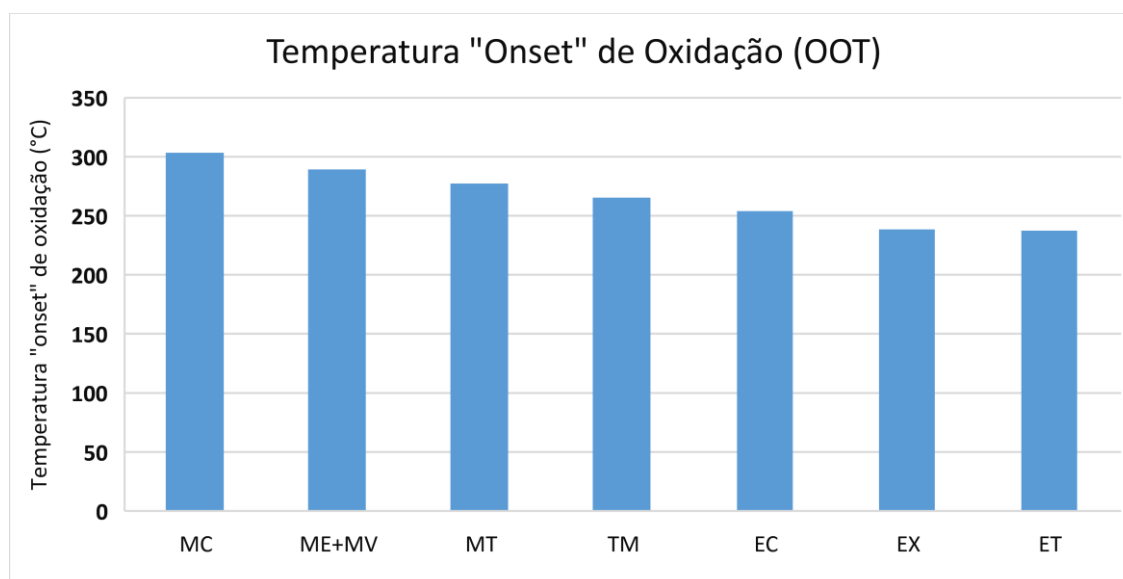
A análise da Temperatura “Onset” Início de Oxidação (OOT) das três camadas do pericarpo do fruto e das cinco camadas da casca da semente da castanha do Brasil (CDB) geraram os resultados apresentados na tabela na Tabela 3.33.

Tabela 3.33 Temperaturas obtidas no ensaio de OOT das camadas da CDB.

Camada	EX	MC	EC	ET	MT	ME+MV	TM
Temp. (°C)	238,48	303,38	254,03	237,52	277,47	289,38	265,56

Onde: Ex=exocarpo, MC=mesocarpo, EC=endocarpo, ET=exotesta, MT=mesotesta, ME+MV=mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM=tégmen.

A Figura 3.140 mostra os dados da Tabela 3.33 na forma de gráfico de barras e em ordem decrescente em função das temperaturas encontradas.



Onde: EX=exocarpo, MC=mesocarpo, EC=endocarpo, ET=exotesta, MT=mesotesta, ME+MV=mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM=tégmen.

Figura 3.140 Gráfico das temperaturas obtidas no ensaio de OOT em ordem decrescente das camadas do pericarpo e da CS.

As curvas geradas neste ensaio são apresentadas e discutidas a seguir. As três primeiras curvas se referem as três camadas do pericarpo do fruto e as quatro curvas seguintes se referem as cinco camadas da CS. Para cada camada, os ensaios apresentaram os seguintes resultados:

a) Exocarpo (EX) do pericarpo do fruto:

A Figura 3.141 mostra a curva resultante da análise de OOT realizada na amostra do exocarpo (EX) do pericarpo do fruto.

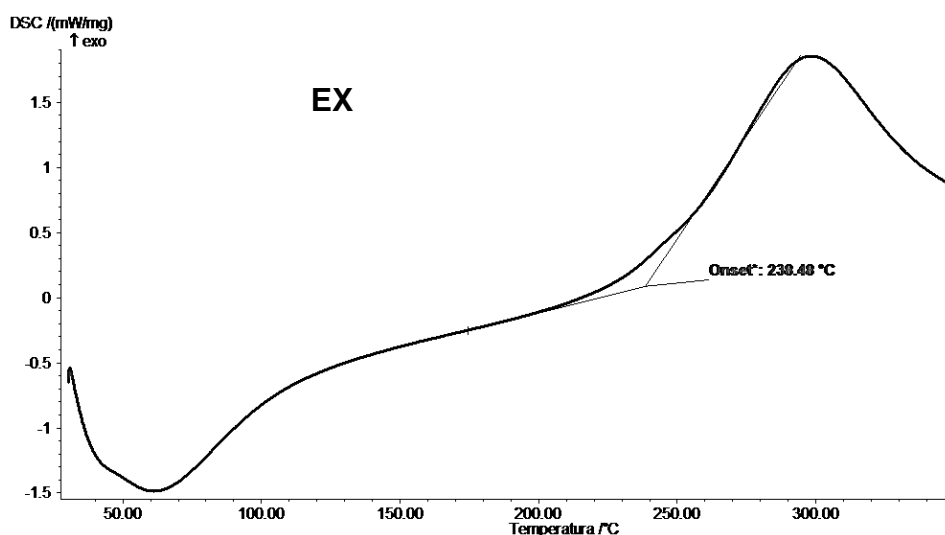


Figura 3.141 Curva resultante da análise de OOT para a o exocarpo (EX) do pericarpo do fruto.

O EX apresentou temperatura “onset” de início de oxidação de 238°C. Esta camada é composta por células parenquimáticas, algumas fibras, vasos e também por uma grande quantidade de impurezas e contaminantes, como fungos e material apodrecido, o que acarreta em um perfil menos definido da temperatura de início de oxidação e do pico exotérmico.

b) Mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto:

A Figura 3.142 mostra a curva resultante da análise de OOT realizada na amostra do mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto.

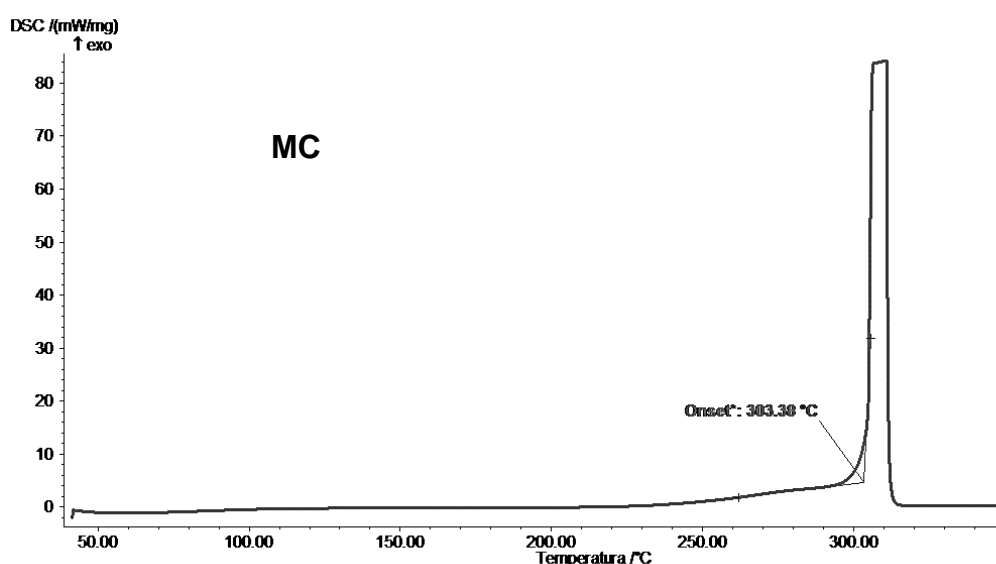


Figura 3.142 Curva resultante da análise de OOT do para o mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto.

Esta amostra apresentou temperatura “onset” de início de oxidação de 303°C. A reação foi fortemente exotérmica e o pico exotérmico muito mais definido que os picos do exocarpo (EX) e do endocarpo (EC). A amplitude do pico encontrado para o MC pode ser mais alta que a mostrada na curva devido ao ensaio ter encontrado o limite de detecção do aparelho. Esta camada é composta por células tipo esclereides, bastante lignificadas, fibras e de algumas células vasculares dispersas. Uma característica única desta camada é a presença das fibras em abundância, as quais podem apresentar a lignina tipo S em maior quantidade. Para um melhor entendimento dos motivos da grande diferenciação desta camada das demais, uma análise química detalhada das substâncias resultantes da pirolise deve ser realizada.



c) Endocarpo (EC) do pericarpo do fruto:

A Figura 3.143 mostra a curva resultante da análise de OOT realizada no endocarpo (EC) do pericarpo do fruto.

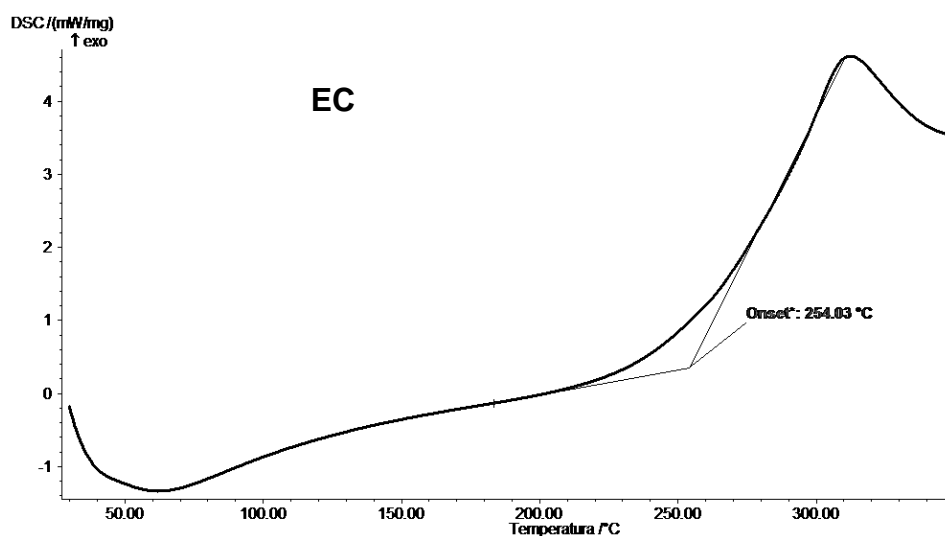


Figura 3.143 Curva resultante da análise de OOT para o endocarpo (EC) do pericarpo do fruto.

Esta amostra apresentou temperatura “onset” de início de oxidação a 254°C. Assim como o EX, esta camada é composta majoritariamente por células parenquimáticas, com algumas fibras e vasos dispersos. Esta composição acarreta em um perfil menos definido da temperatura de início de oxidação e do pico exotérmico.

d) Exotesta (ET) da casca da semente (CS):

A Figura 3.144 mostra a curva resultante da análise de OOT realizado na camada exotesta (ET), a mais externa, da casca da semente (CS).

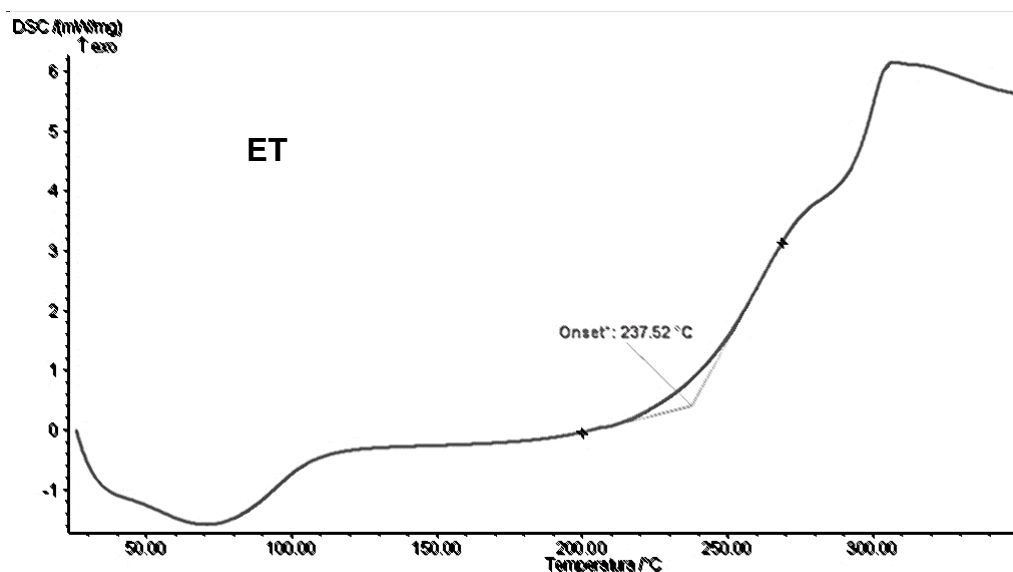


Figura 3.144 Curva resultante da análise de OOT da exotesta (ET) da casca da semente (CS).

Esta amostra apresentou temperatura “onset” de início de oxidação de 237°C, a temperatura mais baixa encontrada. Esta camada é composta exclusivamente por esclereides, porém, devido à ser o tegumento externo de uma semente, é possível que suas esclereides sejam ricas em lignina tipo C, tal qual ocorre em sementes de diversas espécies[103-105]. Uma análise mais detalhada do tipo de lignina presente nesta camada poderia fornecer uma resposta, visto que, a lignina tipo C, possivelmente só presente nesta camada, poderia ser a responsável por este comportamento, o qual é diferente das outras camadas ricas em esclereides como o mesocarpo (MC) e a mesotesta estrutural (ME).

e) Mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS):

A Figura 3.145 mostra a curva resultante da análise da mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS):

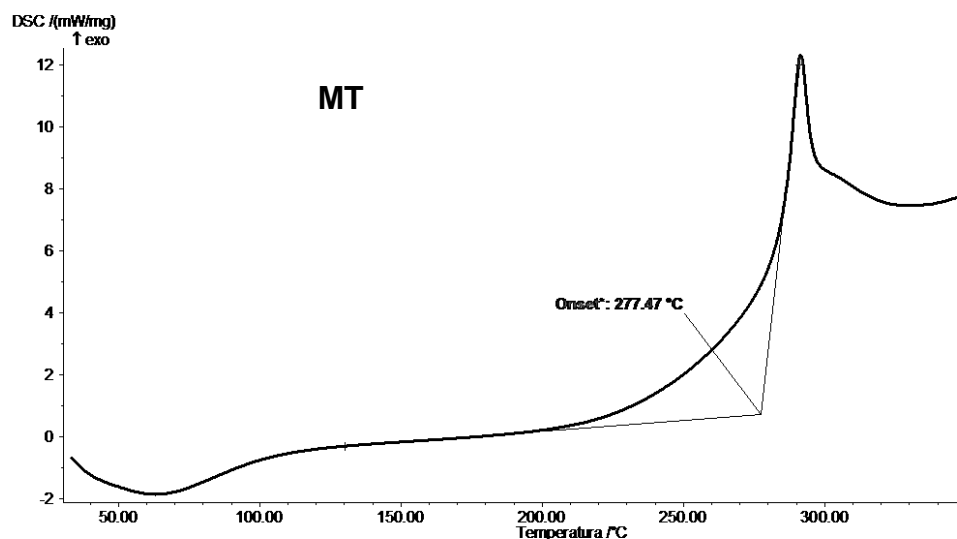


Figura 3.145 Curva resultante da análise de OOT da mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS).

Esta amostra da mesotesta taninosa apresentou temperatura “onset” de início de oxidação de 277°C. Esta camada é composta por células parenquimáticas, com a maior parte delas preenchidas com taninos. A temperatura “onset” de início de oxidação foi a segunda mais alta das camadas da CS e acima de todas as demais camadas formadas por células parenquimáticas. É possível que a presença dos taninos tenha resultado em um retardamento da temperatura “onset” de início de oxidação, agindo como estabilizante térmico.

f) Mesotesta estrutural (ME) e mesotesta vascular (MV) da casca da semente (CS):

A Figura 3.146 mostra a curva resultante da análise de OOT realizado na amostra da mesotesta estrutural (ME) e mesotesta vascular (MV) juntas, que compõem duas das cinco camadas da casca da semente (CS).

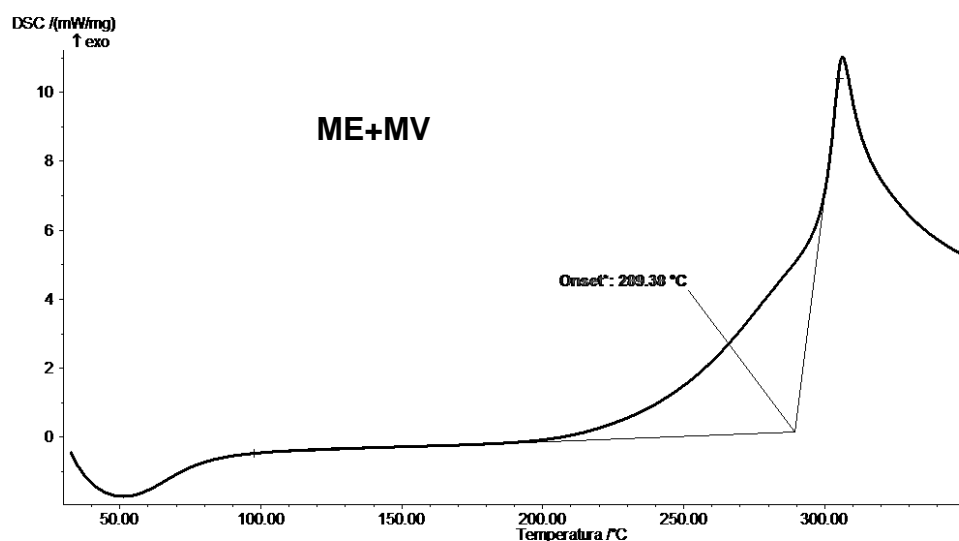


Figura 3.146 Curva resultante da análise de OOT da amostra da mesotesta estrutural (ME) e da mesotesta vascular (MV) juntas, da casca da semente (CS).

Esta amostra apresentou temperatura “onset” de início de oxidação a 289°C. A ME é composta por esclereides e a MV é composta por vasculares. Esta amostra foi a que obteve a maior temperatura “onset” de início de oxidação. Esta amostra é a que apresenta a maior quantidade de lignina tipo G, depositada principalmente nos vasculares. É possível que a lignina tipo G, assim como a lignina tipo S no MC, possa, de alguma forma, ter atuado como estabilizante térmico.

g) Tégmen (TM) da casca da semente (CS):

A Figura 3.147 mostra a curva resultante da análise de OOT realizado na amostra do tégmen (TM), que é a última camada da casca da semente (CS) e que fica em contato com a amêndoa.

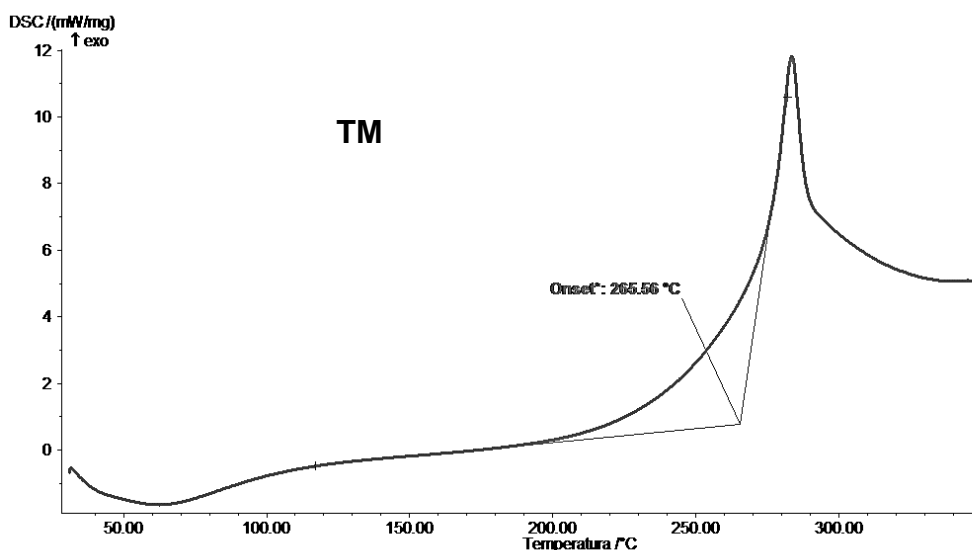


Figura 3.147 Curva resultante da análise de OOT do tégmen (TM) da casca da semente (CS).

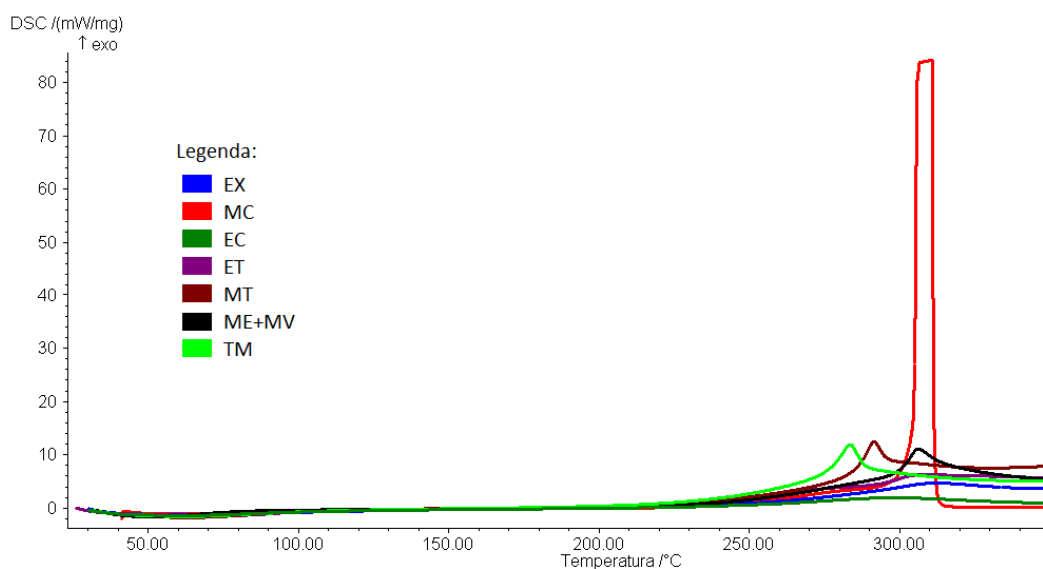
Esta amostra apresentou temperatura “onset” de início de oxidação a 265°C, com um pico exotérmico bem definido. Esta camada é composta por células parenquimáticas de preenchimento, bordadas por duas películas, possivelmente ricas em flobafeno, que tem origem nos taninos condensados[286]. Além disso, devido ao contato com a semente, foi constatado a presença de óleos. Essas duas substâncias (óleos e flobafenos) podem ter atuado estabilizando termicamente a amostra.

**Comparações entre os resultados da OOT entre os materiais lignocelulósicos ensaiados e avaliação conjunta dos picos exotérmicos:**

As temperaturas de início de oxidação “onset” dos materiais ensaiados por OOT apresentaram todos os valores acima de 230°C. Assim, pode-se concluir que qualquer um destes materiais não inicia a oxidação espontânea em ar atmosférico abaixo das temperaturas de processamento com polipropileno (PP).

As reações apresentaram comportamento semelhante em todos os tecidos, com exceção do mesocarpo (MC), que apresentou uma forte reação

exotérmica, muito acima dos demais. A Figura 3.148 mostra todos os gráficos obtidos nos ensaios de OOT juntos, para melhor visualização de como a reação exotérmica do MC foi mais forte.



Onde: EX=exocarpo, MC=mesocarpo, EC=endocarpo, ET=exotesta, MT=mesotesta, ME+MV=mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM=tégmen.

Figura 3.148 Curvas das análises de OOT das camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB).

O gráfico da Figura 3.148 evidencia o quanto o MC diferenciou em relação ao pico exotérmico das demais camadas. Esta constatação mostra que o MC, além de carga em compósitos poliméricos, possivelmente pode ser utilizado como fonte de energia, visto sua diferenciada capacidade exotérmica na oxidação.

#### 4.1.6.4 Caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC) das camadas do pericarpo do fruto e da casca da semente (CS) da CDB

O ensaio da caracterização do comportamento térmico por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das três camadas do pericarpo do fruto e das cinco camadas da casca da semente (CS) geraram os resultados apresentados na Tabela 3.34, a qual correlaciona as características de temperatura e a intensidade das reações obtidas no ensaio, representadas respectivamente por

faixas e escalas de cor, com as reações esperadas, apresentadas na Tabela 3.5 (revisão bibliográfica: compilação dos valores de decomposição térmica dos materiais lignocelulósicos), em preto no gráfico.

Tabela 3.34 Correlação das reações esperadas na análise de DSC com os resultados encontrados. Elaborado pelo autor[9].

Ocorrências possíveis e resultados do DSC:													
Temperatura:	10°C	30°C	50°C	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C	170°C	190°C	210°C	230°C	250°C
Umidade													
Tg hemicel.													
Tg celulose													
Tg lig. livres													
Tg lig. "insitu"													
Dec. estraív.													
Dec. hemicel.													
DSC EX													
DSC MC													
DSC EC													
DSC ET													
DSC MT													
DSC ME/MV													
DSC TM													
Intensidade do pico endotérmico:													
DSC/(mW/mg):	0 a -1		-1 a -2		-2 a -3		-3 a -4		-4 a -5		-5 a -6		
Cor:	Verde		Verde claro		Amarelo		Laranja		Vermelho		Púrpura		

Onde: Tg é a temperatura de transição vítrea, "Dec." é temperatura de decomposição, EX=exocarpo, MC=mesocarpo, EC=endocarpo, ET=exotesta, MT=mesotesta, ME/MV=mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM=tégmen.

Para cada uma das camadas do pericarpo do fruto e da CS, os gráficos obtidos e uma discussão das possíveis substâncias envolvidas nas reações são apresentados a seguir:

a) Exocarpo (EX) do pericarpo do fruto:

A Figura 3.149 mostra a curva resultante da análise de DSC do exocarpo (EX) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB).

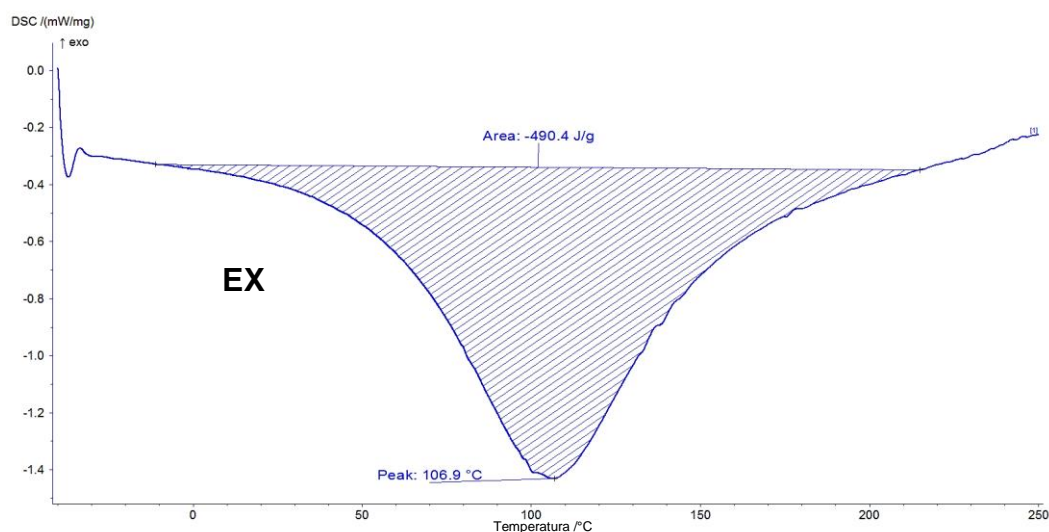


Figura 3.149 Curva resultante da análise de DSC do exocarpo (EX) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB).

Esta amostra apresentou uma prolongada reação endotérmica de -490,4 J/g, ocorrendo durante quase todo o ensaio, com um pico a 106,9°C. Esta camada é composta por células parenquimáticas, algumas fibras, vasos e também por uma grande quantidade de impurezas e contaminantes, como fungos e material apodrecido. De acordo com observações realizadas por MOL e MOE, o esperado nesta camada é que contenha um baixo teor de lignina e altos teores de celulose, hemicelulose e extraíveis, principalmente devido à presença de tecidos de cicatrização, material apodrecido, fungos e contaminantes. De acordo com os resultados do ensaio de TGA, foi constatado que esta camada obteve 18,15% de variação mássica até 250°C, antes do início da decomposição dos polímeros estruturais. Este valor corresponde a maior perda nesta faixa de temperatura entre todas as camadas. Assim, a partir da correlação entre as reações obtidas e as reações esperadas, mostradas na Tabela 3.34, é possível supor que a reação encontrada seja referente a decomposição de extraíveis provenientes principalmente do material apodrecido.



*b) Mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto:*

A Figura 3.150 mostra a curva resultante da análise de DSC no mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB).

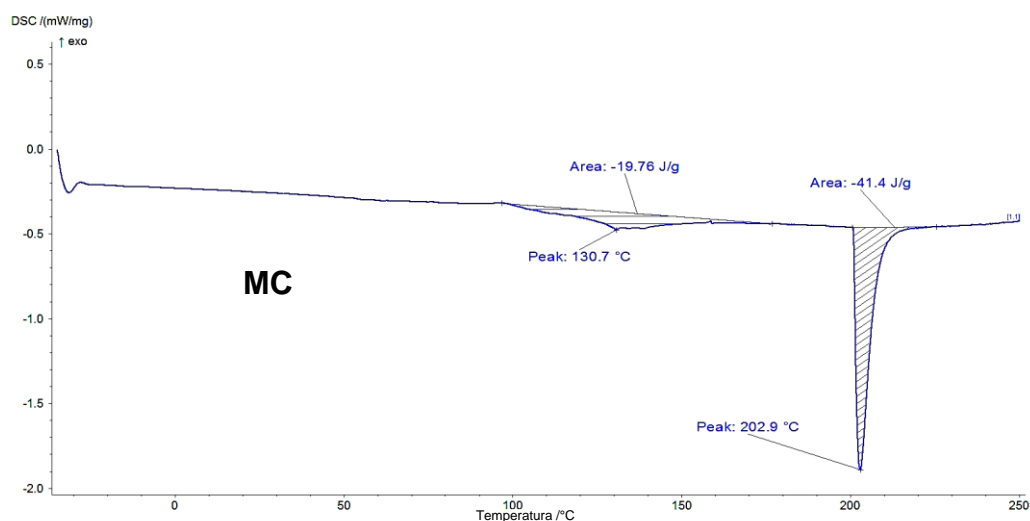


Figura 3.150 Curva resultante da análise de DSC do mesocarpo (MC) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB).

Esta amostra apresentou duas reações endotérmicas, uma de baixa absorção de calor de  $-19,76 \text{ J/g}$ , ocorrendo a  $130,7^\circ\text{C}$ , e outra de maior absorção de calor de  $-41,4 \text{ J/g}$ , ocorrendo a  $202,9^\circ\text{C}$ . Esta camada é composta por esclereides e fibras, de paredes celulares grossas e lignificadas. Através da análise química foi constatado que esta camada contém teores de extraíveis, de lignina, de celulose e de hemicelulose, respectivamente de 5,5%, 36,3%, 33,9% e 24,3%. De acordo com a análise por MOL, a lignina “in situ” se encontra em maior quantidade nas paredes das esclereides, e em menor quantidade, nas paredes das fibras. De acordo com os resultados do ensaio de TGA, foi constatado que esta camada obteve 8,32% de variação mássica até  $250^\circ\text{C}$ , antes do início da decomposição dos polímeros estruturais. Este valor corresponde a menor perda de massa nesta faixa de temperatura entre todas as camadas. Assim, a partir da correlação entre as reações obtidas e as reações esperadas, mostradas na Tabela 3.34, é possível supor que a primeira reação

corresponda à decomposição de algum extraível ou até mesmo do amolecimento da lignina livre, presente nos cantos de células e nas lamelas médias. Já a segunda reação, é possível supor que corresponda ao amolecimento das hemiceluloses, que estão ligadas quimicamente às ligninas “in situ” [95, 98], nas paredes celulares lignificadas.

c) Endocarpo (EC) do pericarpo do fruto:

A Figura 3.51 mostra o a curva resultante da análise de DSC no endocarpo (EC) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil (CDB).

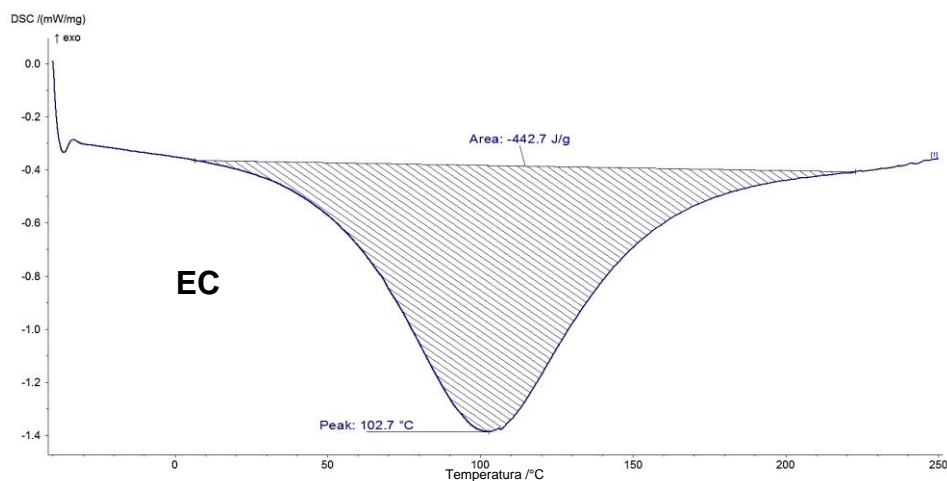


Figura 3.151 Curva resultante da análise de DSC do endocarpo (EC) do pericarpo do fruto da castanha do Brasil(CDB).

Esta amostra apresentou uma prolongada reação endotérmica de -442,7 J/g, ocorrendo durante quase todo o ensaio, com um pico a 102,7°C. Assim como o exocarpo (EX), esta camada é composta por células parenquimáticas, algumas fibras, vasos. Também contém uma considerável quantidade material apodrecido e fungos. De acordo com observações realizadas por MOL e MOE, o esperado nesta camada é que contenha um baixo teor de lignina e altos teores de celulose, hemicelulose e extraíveis, principalmente devido à presença de material apodrecido e fungos. De acordo com os resultados do ensaio de TGA, foi constatado que esta camada obteve 13,43% de variação mássica até 250°C,

antes do início de fato da decomposição dos polímeros estruturais. Este valor corresponde a terceira maior perda nesta faixa de temperatura entre todas as camadas. Assim, a partir da correlação entre as reações obtidas e as reações esperadas, mostradas na Tabela 3.34, é possível supor que a reação encontrada seja referente a decomposição de extraíveis provenientes principalmente do material apodrecido.

d) Exotesta (ET) da casca da semente (CS):

A Figura 3.152 mostra a curva resultante da análise de DSC da exotesta (ET) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB).

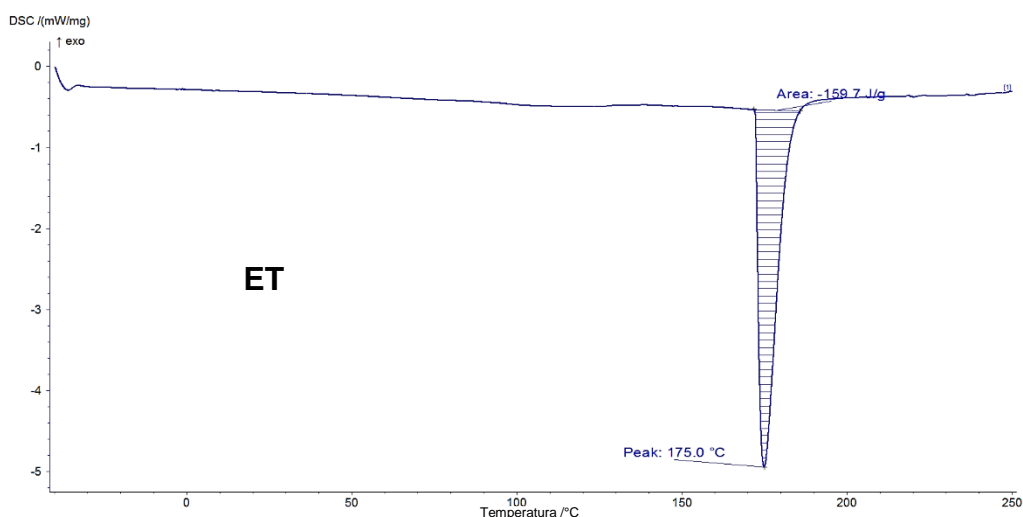


Figura 3.152 Curva resultante da análise de DSC da exotesta (ET) da casca da semente da castanha do Brasil(CDB).

Esta amostra apresentou uma reação endotérmica estreita e bem definida de  $-159,7 \text{ J/g}$ , ocorrendo seu máximo a  $175,0^\circ\text{C}$ . Esta camada é composta unicamente por esclereides que, de acordo com a análise por MOL, são lignificadas. De acordo com os resultados do ensaio de TGA, foi constatado que esta camada obteve 8,51% de variação mássica até  $250^\circ\text{C}$ , antes do início de fato da decomposição dos polímeros estruturais. Este valor correspondeu a segunda menor perda nesta faixa de temperatura entre todas as camadas. Assim, a partir da correlação entre as reações obtidas e as reações esperadas, mostradas na Tabela 3.34, é possível supor que a reação corresponda ao

amolecimento das hemiceluloses, que estão ligadas quimicamente às ligninas “in situ” [95, 98], nas paredes celulares lignificadas, ou ainda o amolecimento das ligninas livres, que pode ainda ter ocorrido simultaneamente ao amolecimento das hemiceluloses. A hipótese da presença da lignina tipo C nesta camada, como ocorre em outras sementes[125-127], se confirmada, pode ser uma causa para a reação endotérmica ter ocorrido em uma temperatura cerca de 20°C mais baixa que do MC e da ME, outras camadas também constituídas por esclereides e que tem paredes celulares lignificadas.

e) Mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS):

A Figura 3.153 mostra a curva resultante da análise de DSC da mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB).

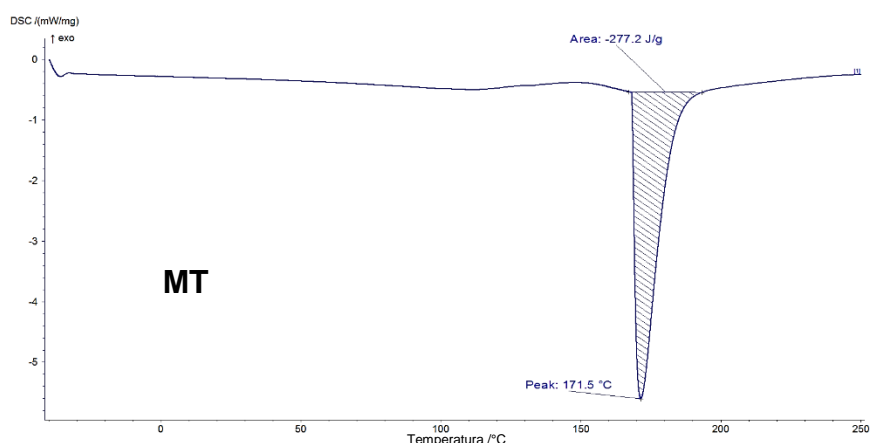


Figura 3.153 Curva resultante da análise de DSC da mesotesta taninosa (MT) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB).

Esta amostra apresentou uma reação endotérmica estreita de -277,2 J/g, ocorrendo seu máximo a 171,5°C e foi a reação mais endotérmica de todas as camadas. Esta camada é composta por células parenquimáticas preenchidas, a maior parte delas, com taninos. De acordo com a análise por MOL e MOE, é esperada uma composição com baixo teor de lignina. De acordo com os resultados do ensaio de TGA, foi constatado que esta camada obteve 14,21%

de variação mássica até 250°C, antes do início de fato da decomposição dos polímeros estruturais. Este valor correspondeu a segunda maior perda nesta faixa de temperatura entre todas as camadas. Assim, a partir da correlação entre as reações obtidas e as reações esperadas, mostradas na Tabela 3.34, é possível que alguma substância tenha decomposto termicamente, visto que, houve perda de massa considerável. Isso permite supor que a reação seja correspondente a decomposição de algum extraível, ao amolecimento da hemicelulose, ou até mesmo de ambas simultaneamente, visto que, o pico endotérmico foi o maior entre todas as amostras. Além disso, esta amostra apresentou características de não ser lignificada, conforme constatado através de MOL, possivelmente facilitando o amolecimento da hemicelulose, que não se encontraria ligada a esta substância na parede celular.

f) Mesotesta estrutural (ME) e mesotesta vascular (MV) da casca da semente (CS):

A Figura 3.154 mostra a curva resultante da análise de DSC da mesotesta estrutural (ME) e da mesotesta vascular (MV) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB).

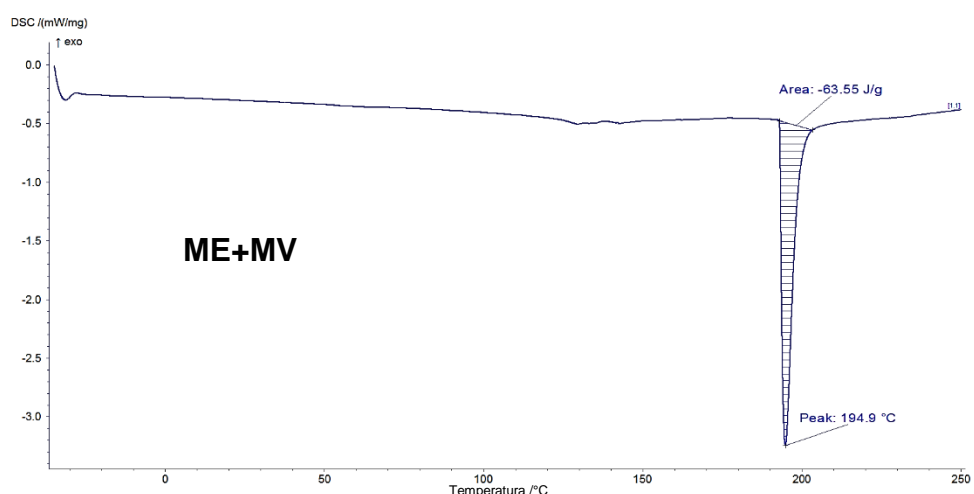


Figura 3.154 Curva resultante da análise de DSC da mesotesta estrutural (ME) e da mesotesta vascular (MV) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB).

Esta amostra apresentou uma reação endotérmica estreita de  $-63,55 \text{ J/g}$ , ocorrendo seu máximo a  $194,9^\circ\text{C}$ . Estas duas camadas que, conforme já mencionado, foram ensaiadas juntas por não ser possível separá-las, são compostas majoritariamente por células de esclereides, na ME, e elementos traqueais, na MV, ambas bastante lignificadas. De acordo com os resultados do ensaio de TGA, foi constatado que estas camadas juntas obtiveram  $10,60\%$  de variação mássica até  $250^\circ\text{C}$ , antes do início de fato da decomposição dos polímeros estruturais. Este valor corresponde a terceira menor perda nesta faixa de temperatura entre todas as camadas. Assim, a partir da correlação entre as reações obtidas e as reações esperadas, mostradas na Tabela 3.34, e uma reação semelhante ter ocorrido no MC, também formado por esclereides, é possível supor que a reação corresponda ao amolecimento das ligninas livres e/ou das hemiceluloses, que estão ligadas quimicamente às ligninas “in situ” [95, 98], nas paredes celulares lignificadas das esclereides da ME.

g) Tégmen (TM) da casca da semente:

A Figura 3.155 mostra a curva resultante da análise de DSC no tégmen (TM) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB).

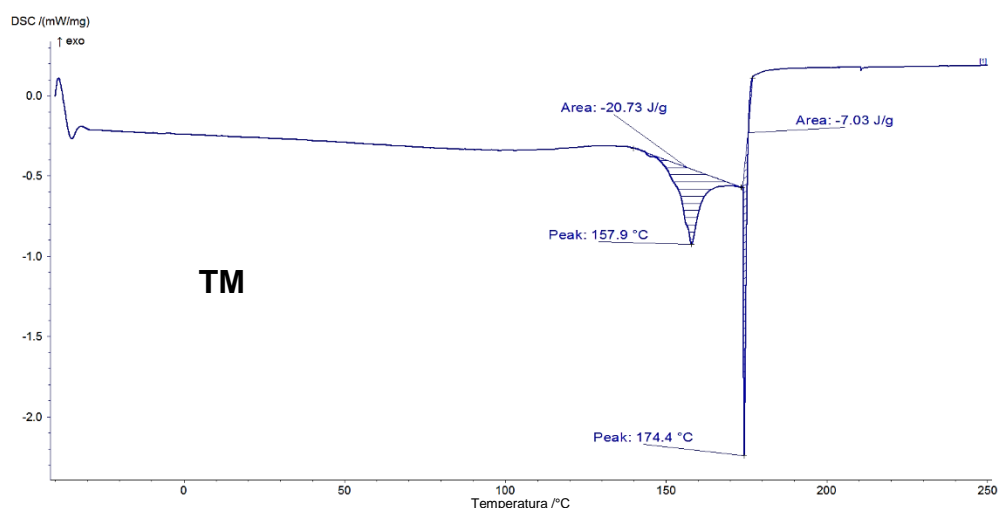


Figura 3.155 Curva resultante da análise de DSC do tégmen (TM) da casca da semente (CS) da castanha do Brasil (CDB).

Esta amostra apresentou duas reações endotérmicas, uma primeira, de menor pico e maior amplitude, de  $-20,73$  J/g em  $157,9^{\circ}\text{C}$ , e outra de maior pico e menor amplitude, de  $-7,03$  J/g a  $174,4^{\circ}\text{C}$ . Esta camada é composta por células parenquimáticas e duas películas provavelmente ricas em flobafeno. Por estar em contato direto com a amêndoa, esta camada contém certa quantidade de óleo, os quais se decompõem a temperaturas da ordem de  $300^{\circ}\text{C}$ [158]. De acordo com a análise por MOL e MOE, é esperada uma composição com baixo teor de lignina. De acordo com os resultados do ensaio de TGA, foi constatado que esta camada obteve 12,42% de variação mássica até  $250^{\circ}\text{C}$ , antes do início de fato da decomposição dos polímeros estruturais, um valor médio entre as camadas. Ao associar a decomposição com o calor absorvido no ensaio de DSC, é possível notar que houve relativamente grande decomposição com absorção de pouco calor. Assim, a partir da correlação entre as reações obtidas e as reações esperadas, mostradas na Tabela 3.34, é possível supor que a primeira reação corresponda a decomposição de um extraível, perdeu massa, mas com pouco calor. Já a segunda reação possivelmente corresponda ao amolecimento da hemicelulose, em uma temperatura mais baixa, visto que esta camada não é lignificada. Assim como na MT, o fato desta camada não ser lignificada e, conseqüentemente, não haver ligninas “in situ” ligadas às hemiceluloses, pode ter resultado em uma temperatura menor de pico endotérmico que nas camadas lignificadas, como o MC.

**Comparações entre os resultados de DSC dos materiais lignocelulósicos e correlações com os ensaios de TGA e observações por MOL:**

A compilação dos resultados de DSC e a correlação com as características de cada camada é mostrada na Tabela 3.35, para as camadas do pericarpo do fruto, e na Tabela 3.36, para a casca da semente (CS), da castanha do Brasil (CDB).

Tabela 3.35 Compilação dos resultados e correlações do ensaio de DSC com morfologia e substâncias constituintes das camadas do pericarpo do fruto.

Camada:	EX	MC1	MC2	EC
Temp. início:	0°C	90°C	200°C	0°C
Temp. pico:	106,9°C	130,7°C	202,9°C	107,2°C
Temp. max:	220°C	170°C	210°C	220°C
Calor:	-490,4 J/g	-19,79 J/g	-41,4 J/g	-442,7 J/g
DSC/(mW/mg):	-1 a -2	0 a -1	-1 a -2	-1 a -2
Lig. estimada:	Baixa	Alta	Alta	Baixa
Composição predominante:	Parênquima de preenchimento	Esclereides e fibras	Esclereides e fibras	Parênquima de preenchimento
Presença diferenciada:	Material apodrecido	Lignina tipo S nas fibras	Lignina tipo S nas fibras	Material apodrecido
Possível ocorrência	Decomposição extraíveis	Decomposição extraíveis	Amolecimento polímeros estruturais	Decomposição extraíveis

Onde EX=exocarpo, MC1 e MC2 = mesocarpo ocorrências 1 e 2 e EC=endocarpo

Tabela 3.36 Compilação dos resultados e correlações do ensaio de DSC com morfologia e substâncias constituintes das camadas da casca da semente (CS).

Camada:	ET	MT	ME/MV	TM1	TM2
Temp. início:	170°C	165°C	190°C	140°C	170°C
Temp. pico:	175°C	171,5°C	194,9°C	157,9°C	174,4°C
Temp. max:	190°C	190°C	200°C	170°C	180°C
Calor:	-159,7 J/g	-277,2 J/g	-63,55 J/g	-20,73 J/g	-7,03 J/g
DSC/(mW/mg):	-4 a -5	-5 a -6	-3 a -4	0 a -1	-2 a -3
Lig. estimada:	Alta	Baixa	Alta	Baixa	Baixa
Composição predominante:	Esclereides	Parênquima taninoso	Esclereides e elem. traqueais	Parênquima de preenchimento	Parênquima de preenchimento
Presença diferenciada:	Possível lignina tipo C	Taninos	Lignina G nos el. traqueais	Película com Flobafeno	Película com Flobafeno
Possível ocorrência	Amolecimento polímeros estruturais	Amolecimento polímeros estruturais	Amolecimento polímeros estruturais	Decomposição extraíveis	Amolecimento polímeros estruturais

Onde ET=exotesta, MT = mesotesta taninosa, ME/MV = mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM1 e TM2= tégmen ocorrências 1 e 2.



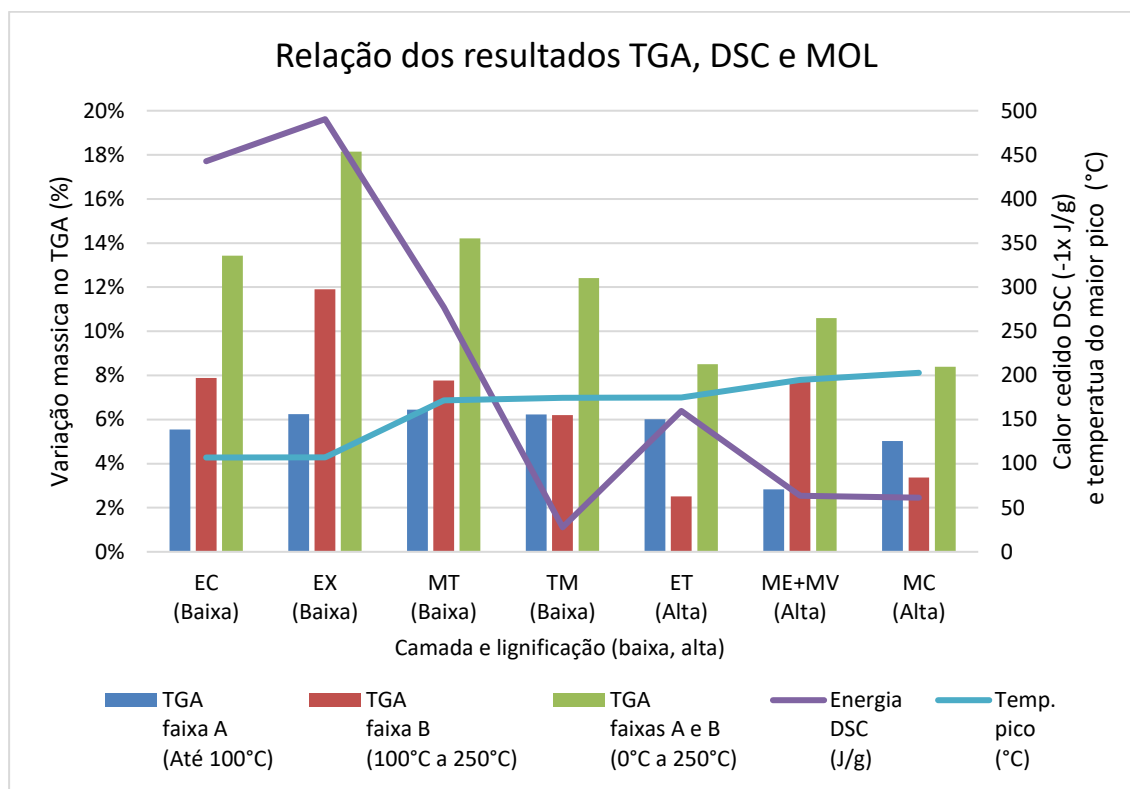
A partir da correlação entre os resultados de TGA, DSC e MOL, foi elaborada a Tabela 3.37. As camadas foram ordenadas de forma crescente em função da soma dos resultados de decomposição das faixas A (0°C a 100°C) e B (100 a 250°C) no ensaio de TGA.

Tabela 3.37 Correlação entre os resultados de TGA, DSC e MOL.

Ensaio	TGA			DSC			MOL
	Faixa A (Até 100°C)	Faixa B (100°C a 250°C)	Faixa AB (0°C a 250°C)	Calor DSC (J/g)	DSC/ (mW/mg):	T. maior pico	Lignific. estimada
MC	5,02%	3,37%	8,39%	61,19	-1 a -2	202,9°C	Alta
ET	6,01%	2,51%	8,51%	159,7	-4 a -5	175°C	Alta
ME/MV	2,84%	7,76%	10,60%	63,55	-3 a -4	194,9°C	Alta
TM	6,23%	6,19%	12,42%	27,76	-5 a -6	174,4°C	Baixa
EC	5,55%	7,89%	13,43%	442,7	-1 a -2	106,9°C	Baixa
MT	6,45%	7,76%	14,21%	277,2	-2 a -3	171,5°C	Baixa
EX	6,24%	11,91%	18,15%	490,4	-1 a -2	107,2°C	Baixa

Onde: EX=exocarpo, MC=mesocarpo, EC=endocarpo, ET=exotesta, MT=mesotesta, ME/MV=mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM=tégmen.

A partir da Tabela 3.37, foi elaborado o gráfico na Figura 3.156, o qual mostra as faixas de decomposição A (0°C a 100°C), B (100 a 250°C) e a soma das faixas A e B (0 a 250°C), do ensaio de TGA; e também as reações endotérmicas e as temperaturas dos maiores picos endotérmicos, do ensaio de DSC, para cada amostra. Esses resultados estão em ordem crescente em relação à temperatura do maior pico, associados à lignificação estimada (Baixa, Alta), obtida através do MOL.



Onde: EX=exocarpo, MC=mesocarpo, EC=endocarpo, ET=exotesta, MT=mesotesta, ME+MV=mesotesta estrutural + mesotesta vascular e TM=tégmen.

Figura 3.156 Correlação entre os resultados de TGA (variação de massa (%), DSC (Reação endotérmica (-1x J/g) e temperatura do maior pico (°C) e MOL (lignificação alta ou baixa) das amostras dos resíduos da CDB.

A partir dos dados da Tabela 3.37 e do gráfico da Figura 3.156, é possível notar que as camadas lignificadas obtiveram menores degradações no ensaio de TGA, tanto na faixa B (100°C a 250°C) quanto na soma das faixas A e B (0°C a 250°C); assim como maiores temperaturas de picos endotérmicos observados nos ensaios de DSC. Uma possível explicação pode estar no fato das hemiceluloses estarem quimicamente ligadas às ligninas “in situ”, elevando sua temperatura de amolecimento e decomposição.

#### 4.1.6.5 Caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos materiais lignocelulósicos particulados da CDB

O objetivo principal da análise DSC dos materiais lignocelulósicos particulados da castanha do Brasil (CDB) foi verificar a existência de reações exotérmicas que pudessem ocasionar problemas, como aquecimento incontrolado, durante o processamento destes materiais com as matrizes de polipropileno (PP) na confecção dos biocompósitos PP/CDB.

##### d) Particulados das cascas das sementes (CS)

A Figura 3.157 mostra a curva da análise de DSC realizado no material particulado, com dimensões menores que 50 mesh, resultantes da moagem das cascas da semente (CS).

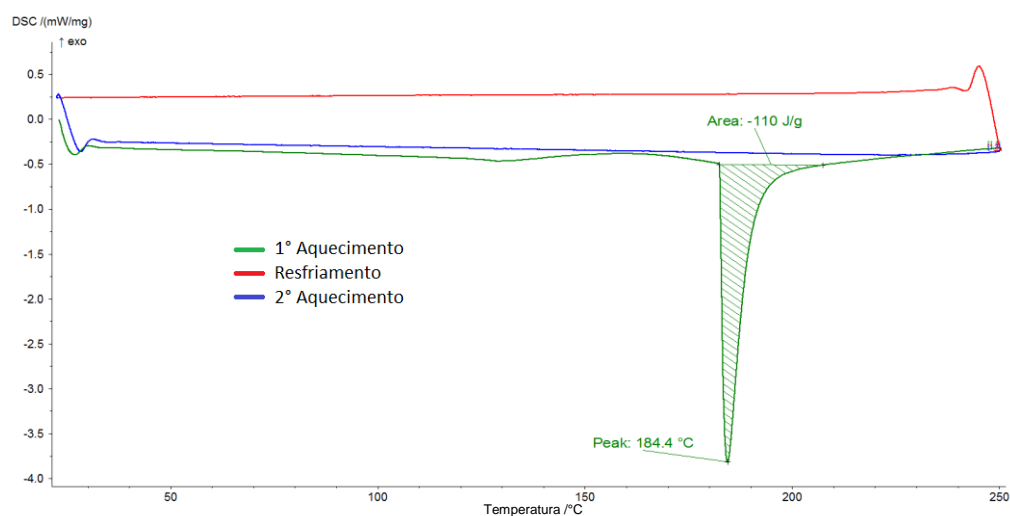


Figura 3.157 Curvas da análise de DSC do material particulado das cascas da semente (CS), com partículas menores que 50 mesh.

Esta amostra apresentou, na primeira etapa de aquecimento, um pico endotérmico de -110 J/g, em uma faixa estreita, com seu máximo ocorrendo a 184,4 °C. Este pico, no entanto, não foi observado nas etapas seguintes de resfriamento e reaquecimento. Esse material particulado contém todas cinco camadas da CS (ET, MT, ME, MV e TM) juntas e a sua decomposição térmica no ensaio de TGA iniciou a partir de 196°C, porém, de forma significativamente

acentuada a partir de 250°C, acima da faixa mostrada no ensaio de DSC. A reação observada possivelmente corresponde ao amolecimento da hemicelulose e/ou das ligninas livres, conforme descrito na análise por DSC de cada camada. Esta reação é endotérmica e se mostrou irreversível, visto que, não voltou a ocorrer no resfriamento e reaquecimento. Assim, pode-se concluir que, a partir dos resultados da análise por DSC, este material particulado pode ser incorporado ao polipropileno (PP).

e) Particulados dos mesocarpos (MC)

A Figura 3.158 mostra a curva da análise de DSC realizado no material particulados, com dimensões menores que 50 mesh, resultantes da moagem dos mesocarpos (MC).

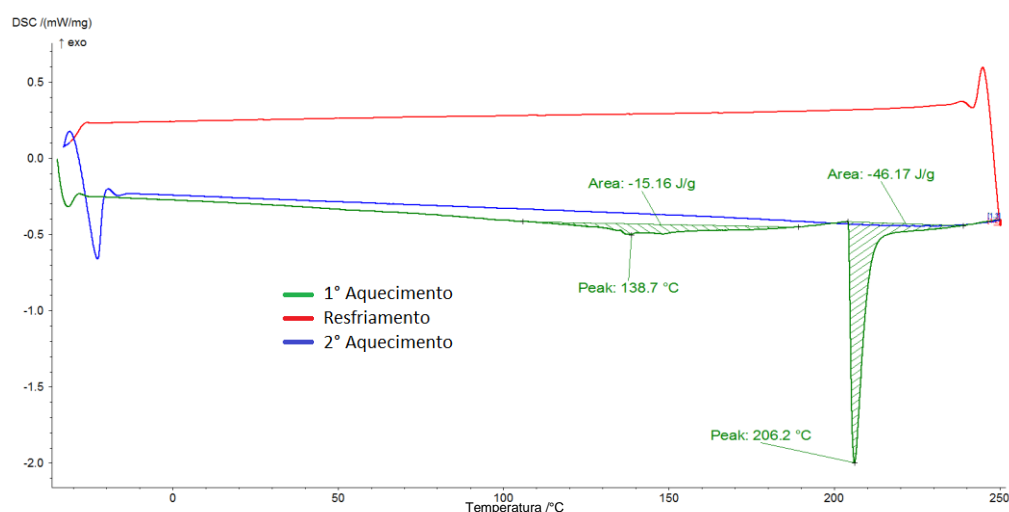


Figura 3.158 Curvas da análise de DSC do material particulado (pó) do mesocarpo (MC) do pericarpo, com partículas menores que 50 mesh.

Da mesma forma que na análise da camada do MC isolada, as partículas moídas do mesocarpo apresentaram, no primeiro aquecimento dois picos endotérmicos, um de baixa absorção de calor, de -15,16 J/g, ocorrendo a 138,7°C; e outra de maior absorção de calor, com -46,17 J/g, ocorrendo a 206,2

°C. Estes picos, no entanto, não foram observados nas etapas seguintes de resfriamento e reaquecimento. Este material particulado contém a mesma composição da camada isolada do MC, porém, após processo de moagem. Sua decomposição térmica no ensaio de TGA iniciou a partir de 233°C, porém, de forma significativamente acentuada a partir de 270°C, acima da faixa mostrada no ensaio de DSC. As reações observadas possivelmente correspondem a decomposição de algum extraível e ao amolecimento da hemicelulose e/ou das ligninas livres, conforme descrito na análise por DSC desta camada. Esta reação é endotérmica e se mostrou irreversível, visto que, não voltou a ocorrer no resfriamento e reaquecimento. Assim, pode-se concluir que, a partir dos resultados da análise por DSC, este material particulado pode ser incorporado ao polipropileno (PP).

#### 4.1.7 Caracterização da dureza dos materiais lignocelulósicos da CDB

Conforme mencionado em materiais e métodos, as medidas de dureza dos materiais lignocelulósicos da CDB foram realizadas através do método Shore, na escala D. Para as cascas das sementes (CS), foram realizadas medidas na superfície interna e externa; e no exocarpo (EX) e no mesocarpo (MC), apenas na superfície externa. Ao todo foram realizadas dez medições em cada uma das quatro superfícies analisadas (CS interna e externa e MC e EX externa). Os resultados das médias destas medidas são apresentados na Tabela 3.38.

Tabela 3.38 Resultados das médias das medidas de dureza das superfícies interna e externa da CS e superfície externa do EX e do MC.

Material Lignocelulósico	Dureza (Shore D)	$\sigma$
Exocarpo	59,2	$\pm 13,96$
Mesocarpo	76,4	$\pm 3,91$
Casca da semente, medida externa (Exotesta)	65,6	$\pm 3,22$
Casca da semente, medida interna (Tégmen)	51,6	$\pm 8,16$

Para melhor visualização, os resultados da Tabela 3.38 são mostrados na forma de gráfico de barras, de forma decrescente em relação a dureza, na Figura 3.159.

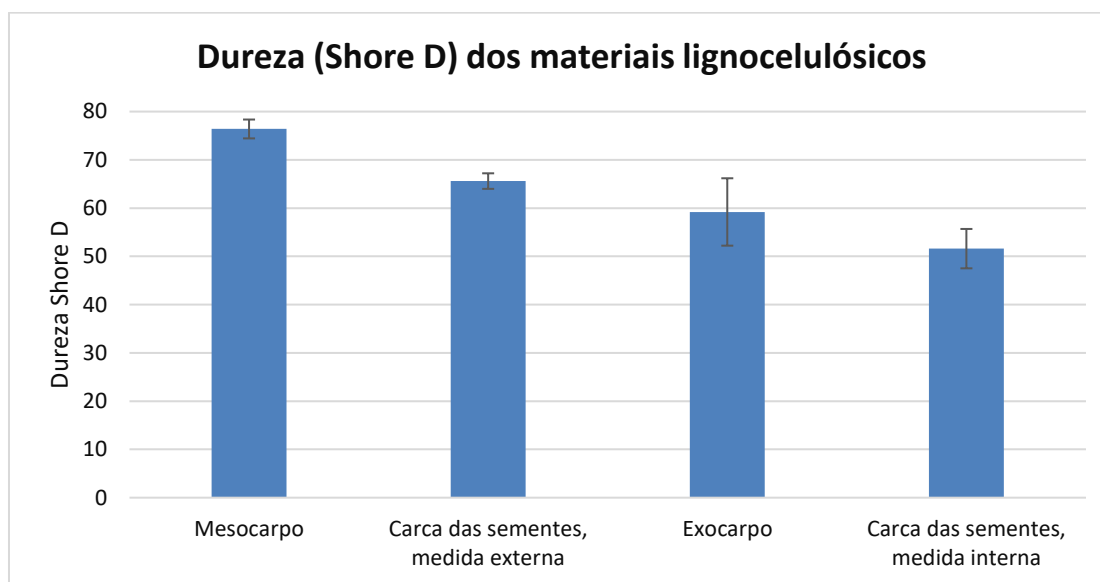


Figura 3.159 Medidas de dureza Shore D dos materiais lignocelulósicos.

A partir dos resultados obtidos nota-se que as amostras do MC foram as que apresentaram a maior dureza, enquanto que as amostras da superfície interna da CS foram as que apresentaram a menor. O MC do pericarpo do fruto é formado por esclereides e fibras, com espaçamento intercelular diminuto, de células com paredes secundárias grossas e lignificadas, e foi o material mais duro encontrado. Em seguida, o segundo maior valor encontrado foi o do lado externo da CS, o qual, durante o teste, o identador do durômetro penetra primeiro a camada da ET, que é formada por esclereides, também com espaçamento intercelular diminuto e células com paredes secundárias grossas e lignificadas. O terceiro maior valor foi o EX do pericarpo do fruto, que é formado majoritariamente por células parenquimáticas e material apodrecido, porém, o ensaio foi realizado apenas em partes não apodrecidas. Por fim, o menor valor encontrado foi da medida interna das CS, o qual, durante o teste, o identador do durômetro penetra primeiro a camada do tégmen (TM), que é bastante fina e, em seguida, penetra a camada da mesotesta taninosa (MT), que é formada por

células parenquimáticas preenchidas grande parte com taninos, com espaçamento intercelular amplo e com paredes celulares não lignificadas e de espessura mais fina.

As medidas da dureza em espécies vegetais são realizadas em uma escala denominada Janka, que é uma modificação do método Brinell e corresponde à força necessária para a penetração superficial de uma esfera de aço de 1cm<sup>2</sup> de secção diametral[289, 290] . Já as medidas de dureza em materiais poliméricos, que incluem plásticos, borrachas e compósitos de matrizes poliméricas, são realizadas principalmente pelo método Shore nas escalas 00, A e D[291, 292]. Cada método é aplicado conforme tipo de material ensaiado e apresentam diferenças de força aplicada, formato do penetrador e método de mensuração. A conversão entre as escalas geralmente não é linear e nem precisa, porém, na falta de dados, pode ser considerada uma referência inicial para comparação da dureza dos materiais lignocelulósicos da CDB a outras espécies de madeira e polímeros em geral.

Faustino, C. e Wadt, L.[293] mediram a dureza do mesocarpo da CDB, obtendo dureza Janka de 3454.52 N. Assim, ao associar proporcionalmente os valores obtidos para o MC com os resultados obtidos nesses estudos, é possível ter uma referência das durezas encontradas na escala Janka. A Tabela 3.39 apresenta uma conversão aritmética, apenas para fins de comparação, entre as medidas obtidas pelo método Shore, na escala D, com os valores obtidos pelo método Janka, com base nos resultados da dureza do MC.

Tabela 3.39 Conversão aritmética, para fins de comparação, dos valores em Shore D para escala Janka dos materiais lignocelulósicos da CDB.

Material Lignocelulósico	Dureza Shore (D)	Dureza Janka	Composição
Exocarpo	59,2	2676,8*	Parenquimáticas
Mesocarpo	76,4	3454,5[293]	Esclereides e fibras
CS, medida externa (ET)	65,6	2966,2*	Esclereides**
CS, medida interna (TM,MT)	51,6	2333,2*	Parenquimáticas**

\*Conversão por proporção aritmética entre escalas. \*\*Composição da principal camada penetrada.

Com base nos resultados da

Tabela 3.39, é possível comparar a dureza dos materiais lignocelulósicos da CDB com outras espécies de vegetais. A Tabela 3.40 apresenta esta comparação com algumas espécies vegetais.

Tabela 3.40 Comparação de dureza Janka materiais lignocelulósicos da CDB com outras espécies vegetais.

<b>Material Lignocelulósico</b>	<b>Dureza Janka(N)</b>	<b>Material Lignocelulósico</b>	<b>Dureza Janka(N)</b>
Ipê[289]	2930 - 16220	Araucária[289]	3470
Imbuia[289]	2970-10420	Balsa[294]	391-440
Lenho da CDB [295]	6541	Exocarpo*	2676,8*
Acer[289]	3100 - 6430	Mesocarpo[293]	3454,52
Mogno[289]	3500 - 5900	CS, externa (ET)*	2966,18*
Pinus[289]	1690 - 3860	CS, interna (TM,MT)*	2333,16*

\* Dureza estimada por conversão por proporção aritmética entre escalas Shore D e Janka.

Com base nos resultados da Tabela 3.40 e a partir das comparações com outros materiais, é possível concluir que a dureza dos resíduos do processo de extração da amêndoa da CDB apresentaram valores inferiores a muitas madeiras nobres, inclusive valores menores que a da própria madeira da árvore da CDB, porém, equivalente a muitas madeiras de amplo uso comercial, como o pinus e a araucária. Por se tratarem de resíduos do processo de extração das amêndoas da CDB, e apresentarem baixo custo, baixa toxicidade e produção em larga escala, diferentemente das serragens de madeiras nobres, que se estima serem mais caras e mais escassos, estes materiais se tornam bastante atrativos de serem utilizados em cargas para biocompósitos poliméricos.



## **4.2 Caracterização dos biocompósitos de polipropileno (PP) com cargas de materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB) (biocompósitos PP/CDB)**

Conforme mencionado em “materiais e métodos”, os materiais processados em extrusora de dupla rosca tiveram corpos de prova moldados por injeção para avaliação de propriedades físicas e mecânicas. Foram seis composições processadas, sendo duas de polipropilenos (PP) puros e quatro de biocompósitos de polipropileno com cargas lignocelulósicas da castanha do Brasil (biocompósitos PP/CDB). Os PP puros foram o polipropileno homopolímero (PPh) e polipropileno copolímero (PPc), e os biocompósitos PP/CDB foram o CLCh, com 30% de carga de cascas das sementes (CS) e uma matriz de PPh; o CLMh, com 30% de carga de mesocarpos (MC) com matriz de PPh; o CLCc, com 30% de carga de CS com matriz de PPc; e o CLMh, com 30% de carga de MC com matriz de PPc. Todos os biocompósitos PP/CDB foram compatibilizados com 3% da massa total com polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH). As caracterizações destes materiais apresentaram os seguintes resultados:

### **4.2.1 Características físicas dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB**

#### **4.2.1.1 Interface carga/matriz dos biocompósitos PP/CDB**

A efetivação da compatibilização da interface carga/matriz dos biocompósitos PP/CDB foi verificada através de imagens obtidas por MEV. A Figura 3.160, a Figura 3.161, a Figura 3.162 e a Figura 3.163 mostram, para cada um dos quatro biocompósitos estudados, na imagem A, uma partícula de material lignocelulósico, e na imagem B, a interface carga/matriz.

**CLCh:** Biocompósitos de polipropileno homopolímero (PPh) com cargas lignocelulósicas de partículas de cascas das sementes (CS).

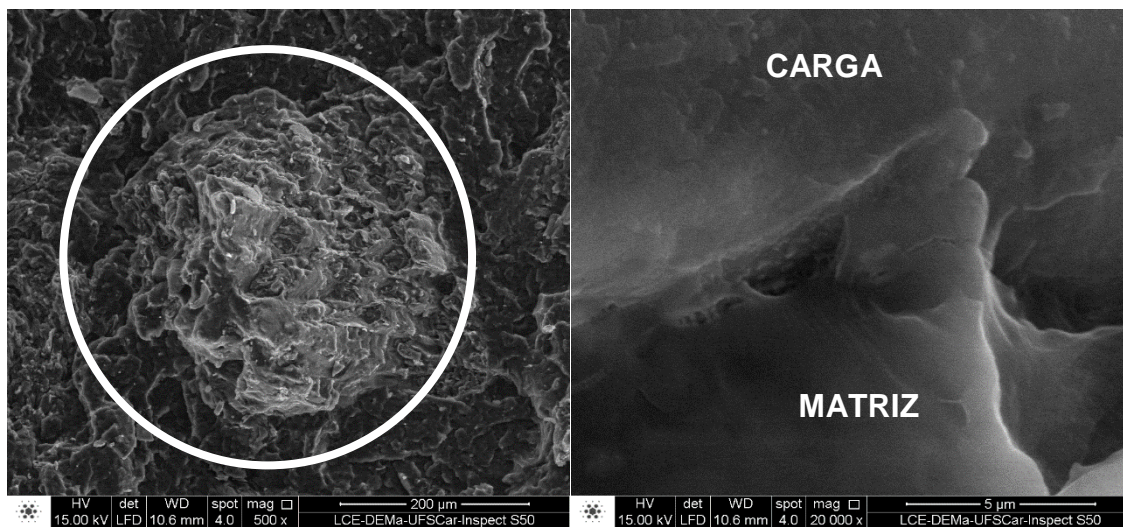


Figura 3.160: Imagens obtidas através do MEV de uma região fraturada do biocompósito denominado CLCh. A) Partícula de carga de CS envolta pela matriz de PPh. B) Interface carga/matriz mostrando bom molhamento da carga pela matriz.

**CLMh:** Biocompósitos de polipropileno homopolímero (PPh) com cargas lignocelulósicas de partículas do mesocarpo (MC).

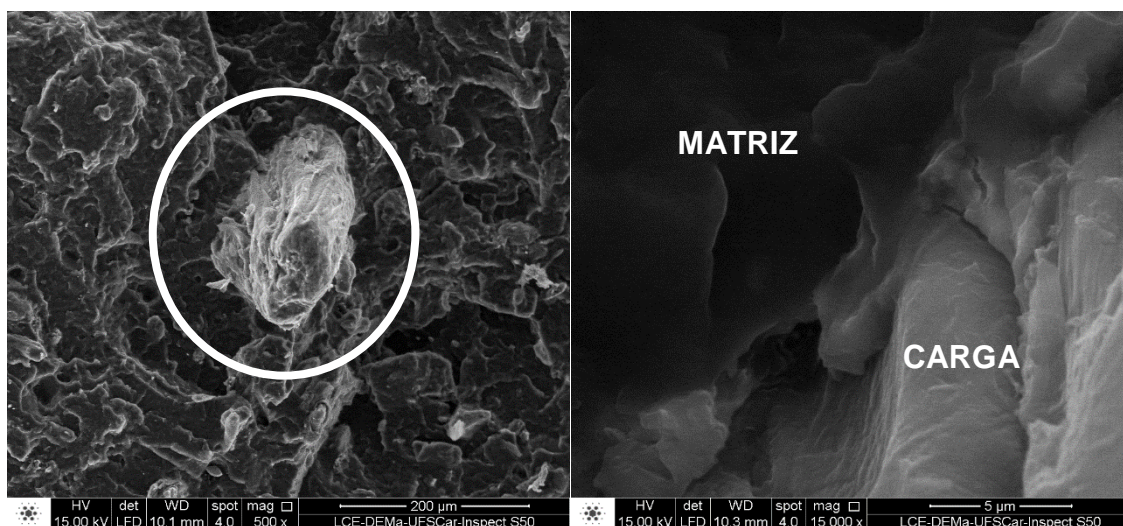


Figura 3.161: Imagens obtidas através do MEV de uma região fraturada do biocompósito denominado CLMh. A) Partícula de carga de MC envolta pela matriz de PPh. B) Interface carga/matriz mostrando bom molhamento da carga pela matriz.

**CLCc:** Biocompósitos de polipropileno copolímero (PPc) com cargas lignocelulósicas de partículas de cascas das sementes (CS)

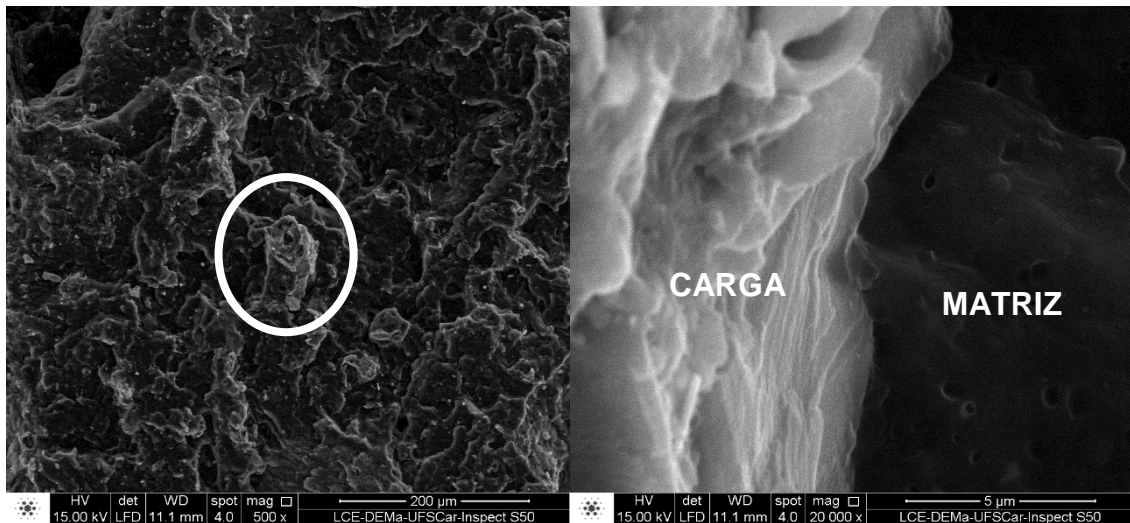


Figura 3.162: Imagens obtida através do MEV de uma região fraturada do biocompósito denominado CLCc. A) Partícula de carga de casca CS envolta pela matriz de PPc. B) Interface carga/matriz mostrando bom molhamento da carga pela matriz.

**CLMc:** Biocompósitos de polipropileno copolímero (PPc) com cargas lignocelulósicas de partículas do mesocarpo (MC).

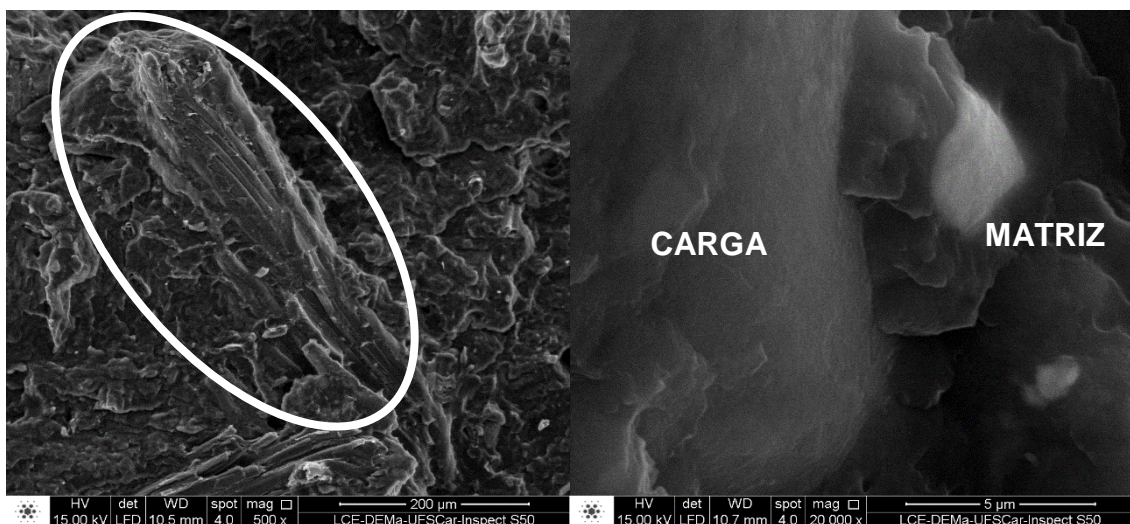


Figura 3.163: Imagens obtida através do MEV de uma região fraturada do biocompósito denominado CLMc. A) Partícula de carga de MC envolta pela matriz de PPc. B) Interface carga/matriz mostrando bom molhamento da carga pela matriz.

Através das imagens, verificou-se que o molhamento das cargas lignocelulósicas pelas matrizes de PP ocorreu satisfatoriamente em todos os biocompósitos PP/CDB estudados. Baseados nestes resultados, é possível relacionar que o bom molhamento ocorrido com o uso do compatibilizante PP-g-MAH, o qual proporcionou a compatibilização química na interface entre os PP das matrizes, de caráter apolar, com as cargas lignocelulósicas, de caráter polar. Assim, pôde-se concluir que a compatibilização da interface pelo compatibilizante utilizado (PP-g-MAH Addivant Polybond 3200), foi realizada de forma efetiva.

#### 4.2.1.2 Densidade dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB

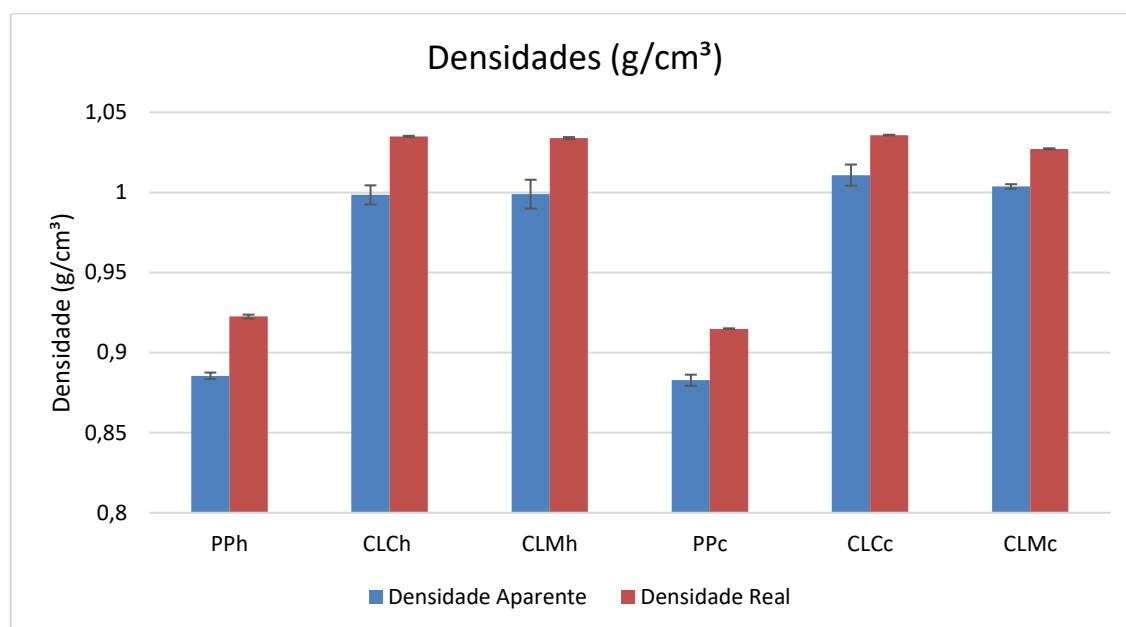
Conforme mencionado em materiais e métodos, as densidades aparentes dos polipropilenos (PP) e dos biocompósitos de polipropileno com cargas de materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (biocompósitos PP/CDB), foram medidas através da razão entre a massa, obtida através da balança de precisão, com o volume, obtido através do produto das dimensões dos corpos de prova medidos com um paquímetro. Já as densidades reais, foram obtidas através de picnometria de gás hélio. Os resultados são apresentados na Tabela 3.41.

Tabela 3.41 Resultados de densidade dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB obtidos através de análise dos corpos de prova de flexão injetados.

Material		Homopolímero			Copolímero		
		PPh	CLCh	CLMh	PPc	CLCc	CLMc
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Média	0,8855	0,9984	0,9989	0,8827	1,0108	1,0037
	$\sigma$	0,004042	0,011957	0,018065	0,006955	0,013198	0,002883
	Var.	0,00%	12,75%	12,80%	0,00%	14,51%	13,70%
Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	Média	0,9225	1,0349	1,0339	0,9149	1,0358	1,0272
	$\sigma$	0,0024	0,0009	0,0013	0,0005	0,0004	0,0007
	Var.	0,00%	12,18%	12,18%	0,00%	13,21%	12,27%

Onde  $\sigma$ =desvio padrão, Var=variação em relação à matriz pura, PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Para melhor visualização, os resultados da Figura 3.164 são apresentados na forma de gráfico de barras na Figura 3.63.



Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.164 Resultados das densidades reais e aparentes dos polímeros puros e dos biocompósitos PP/CDB.

Com base nos resultados obtidos, nota-se que os biocompósitos PP/CDB apresentaram densidades em torno de 13% maiores que a dos PP puros. Quando comparados os valores das densidades somente dos biocompósitos, a variação foi mínima, menor que 1%.

As densidades dos materiais lignocelulósicos, dos PP utilizados como matriz e dos biocompósitos PP/CDB são apresentadas na Tabela 3.42 juntos, para melhor entendimento dos resultados envolvidos na combinação dos dos materiais.

Tabela 3.42 Densidades aparentes e reais dos materiais lignocelulósicos, dos PP das matrizes e dos biocompósitos PP/CDB.

Materiais originais			Biocompósitos PP/CDB			
Material	Dens. apar. (g/cm <sup>3</sup> )	Dens.real (g/cm <sup>3</sup> )	Material	Combinação	Dens. apar. (g/cm <sup>3</sup> )	Dens.real (g/cm <sup>3</sup> )
CS	0,6509	1,5425	CLCh	PPh+30%CS	0,9984	1,0349
MC	0,6335	1,4685	CLMh	PPh+30%MC	0,9989	1,0339
PPh	0,8855	0,9225	CLCc	PPc+30%CS	1,0108	1,0358
PPc	0,8827	0,9149	CLMc	PPc+30%MC	1,0037	1,0272

Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

A Tabela 3.43 compara os resultados obtidos com os resultados teóricos previstos por cálculo estequiométrico (70% PP e 30% cargas lignocelulósicas) das densidades reais.

Tabela 3.43 Comparação dos resultados de densidade real, aparente e teórica prevista por cálculo estequiométrico (70% PP e 30% cargas lignocelulósicas) das densidades reais.

Biocompósito PP/CDB	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade real teórica* (g/cm <sup>3</sup> )	Razão aparente/teórica	Razão real/teórica
CLCh	0,9984	1,0349	1,1085	90%	93%
CLMh	0,9989	1,0339	1,0863	92%	95%
CLCc	1,0108	1,0358	1,10318	92%	94%
CLMc	1,0037	1,0272	1,08098	93%	95%

\*Com base na proporção estequiométrica entre as densidades reais. Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Com base nestes resultados, nota-se que as densidades aparentes dos biocompósitos PP/CDB foram maiores que as densidades aparentes dos materiais lignocelulósicos e dos PP antes do processamento. Isso indica que regiões antes vazias das cargas foram preenchidas pelas matrizes de PP, mostrando novamente que o molhamento ocorreu de forma eficaz. Outro fator que pode ter contribuído para esta ocorrência foi a compatibilização dos compósitos, que permitiu interações químicas secundárias entre as cargas e as matrizes, aumentando a densidade. Quando se compara a densidade aparente e a real dos biocompósitos PP/CDB com a densidade real teórica, prevista através do cálculo estequiométrico entre as fases, nota-se que houve aumento

de densidade em relação aos PP e redução em relação as densidades dos materiais lignocelulósicos. Este comportamento foi esperado, visto que, o preenchimento total das regiões vazias das cargas, como espaços intercelulares e lumens celulares por exemplo, provavelmente não ocorreu dada a incapacidade do PP em penetrar estas regiões, tal qual feito pelo hélio no ensaio de picnometria. As diferenças dos valores previstos pelo cálculo estequiométrico das densidades reais e as densidades aparentes encontradas foram mínimas, menores que 3%. Isso indicou mais uma vez que a molhagem das cargas e a compatibilização ocorreu de forma satisfatória.

#### 4.2.1.3 Absorção de umidade dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB

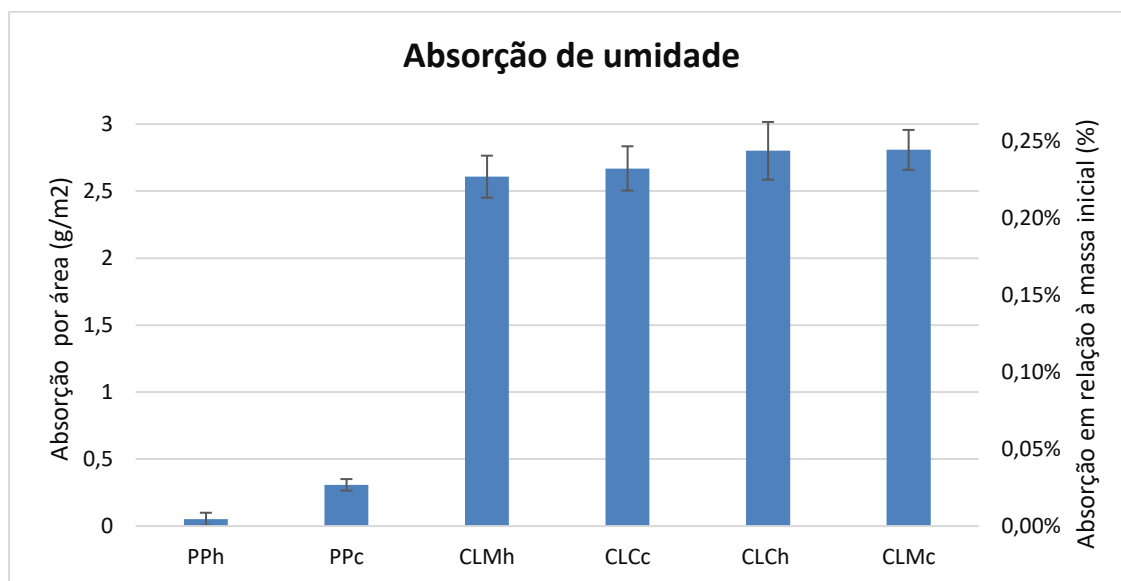
Conforme mencionado em materiais e métodos, amostras de formato retangular dos polipropilenos (PP) das matrizes e dos biocompósitos de PP com cargas de materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (biocompósitos PP/CDB) foram secas em estufa, pesadas em seguida (secas), imersas em água à temperatura controlada de 25° por 24 horas e, por fim, pesadas úmidas, para medição da absorção de umidade. Os resultados de absorção de umidade dos materiais ensaiados são apresentados na Tabela 3.44.

Tabela 3.44 Resultados de absorção de água dos PP das matrizes e dos biocompósitos BB/CDB.

Material		Homopolímero			Copolímero		
		PPh	CLCh	CLMh	PPc	CLCc	CLMc
Abs. umidade /área (g/m <sup>2</sup> )	Média	0,05166	2,80086	2,60778	0,30798	2,66915	2,80792
	$\sigma$	0,09612	0,430463	0,313507	0,086213	0,330888	0,297587
Abs. umidade /massa (%)	Média	0,0050	0,2566	0,2384	0,0300	0,2448	0,2473
	$\sigma$	0,0093	0,0394	0,3135	0,0083	0,0303	0,0262

Onde  $\sigma$ =desvio padrão, Var=variação em relação à matriz pura, PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPH+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Para melhor visualização, os resultados da Tabela 3.44 são mostrados na forma de gráfico de barras, de forma crescente em relação a absorção de umidade, na Figura 3.135.



Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.165 Resultados de absorção de umidade em ordem crescente dos PP das matrizes e dos biocompósitos PP/CDB.

Na análise dos resultados nota-se que os biocompósitos PP/CDB apresentaram maior absorção de água em relação aos PP puros. Isso ocorreu devido às partículas dos materiais lignocelulósicos serem higroscópicas e absorverem umidade na superfície, enquanto que os PP são hidrofóbicos e praticamente não absorvem umidade. É importante notar que a absorção de umidade do PPh foi praticamente nula e que o desvio padrão ( $\sigma$ ) encontrado foi inclusive maior que o valor médio obtido, indicando que os valores se encontraram dentro da faixa de erro de medição. Em relação ao PPc, notou-se uma maior absorção de umidade em relação ao PPh. Isso provavelmente se deve a copolimerização de etileno que, apesar de também hidrofóbico, propiciou, de alguma forma, maior retenção de água no material. Os biocompósitos PP/CDB mostraram valores em torno de 2,7 g/m<sup>2</sup> em relação a absorção por área e em torno de 0,24 % de ganho em relação a massa inicial. Se comparados com outros biocompósitos, os resultados obtidos apresentaram valores relativamente baixos, visto que, foram encontrados na literatura valores entre 0,2% e 20% [13, 269, 296-303] para imersão em 24h em água à temperatura ambiente. Em termos relativos, a umidade absorvida pelos biocompósitos PP/CDB foi elevada em relação aos PP das matrizes, no entanto, para fins



práticos, ao se supor que uma área de 1 metro quadrado completamente imersa em água por 24 horas absorveria cerca de 2,5 gramas de água, nota-se que, este valor pode ser considerado baixo.

## 4.2.2 Comportamento térmico dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB

### 4.2.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB

As análises de TGA foram realizadas nos dois polipropilenos (PP) e nos quatro biocompósitos de polipropileno com cargas de materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (biocompósitos PP/CDB), formulados conforme Tabela 3.3 (materiais e métodos: materiais processados com os respectivos tipos de matrizes e percentagem de cargas lignocelulósicas e PP-g-MAH). Para cada um dos materiais ensaiados, foram obtidos os seguintes resultados:

**PPh - Polipropileno homopolímero puro:** A Figura 3.166 mostra o gráfico resultante da Análise Termogravimétrica (TGA) realizada no polipropileno homopolímero (PPh) puro após ser processado em extrusora de dupla rosca, nas mesmas condições dos biocompósitos PP/CDB.

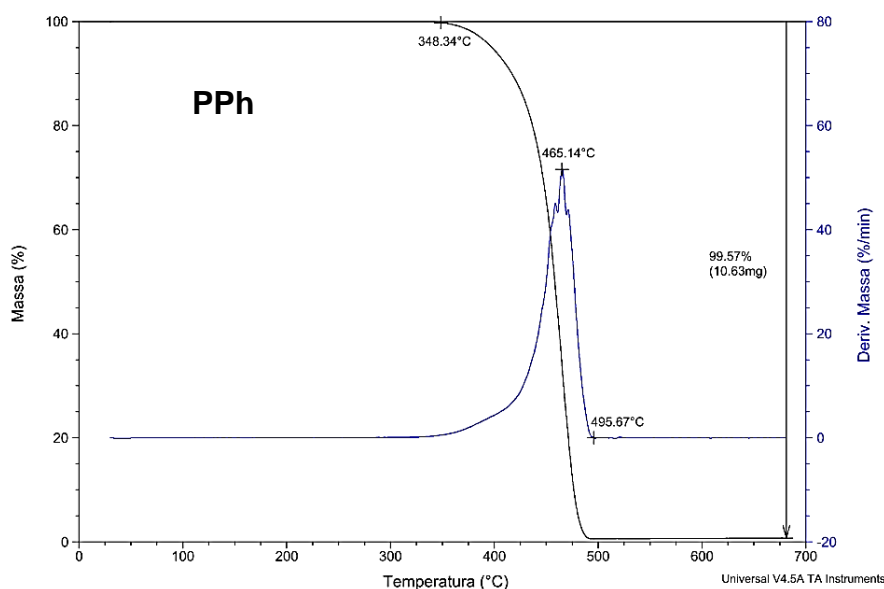


Figura 3.166 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do polipropileno homopolímero (PPh) puro.

O PPh puro apresentou temperatura de início de decomposição a 348°C, com pico máximo a 465°C, conforme esperado para a decomposição das cadeias poliméricas deste material.

**CLCh - Biocompósito PPh/CS:** A Figura 3.167 mostra o gráfico resultante da Análise Termogravimétrica (TGA) realizada no biocompósito de polipropileno homopolímero (PPh) com 30% de cargas de partículas de cascas da semente (CS) do fruto da castanha do Brasil (CDB), compatibilizadas com 3% de polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), após ser processado na extrusora de dupla rosca.

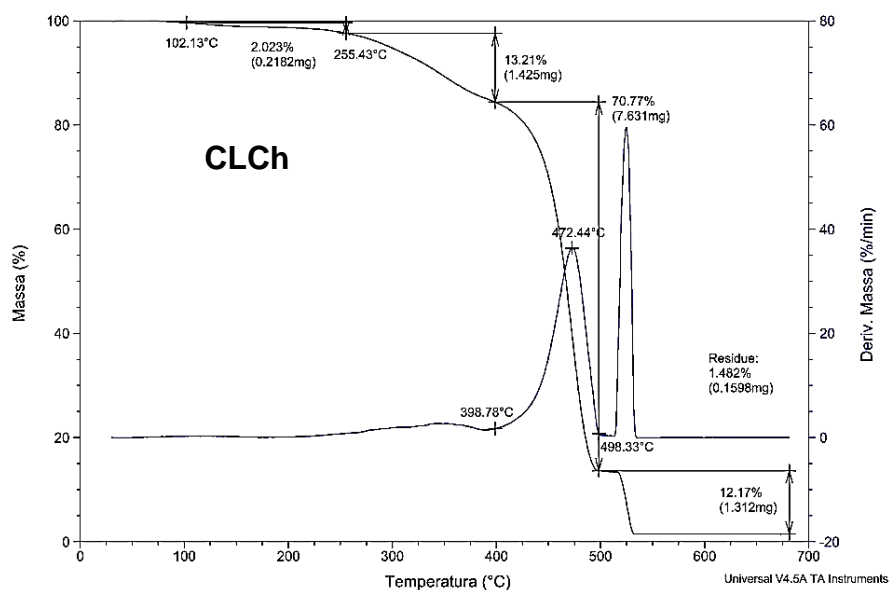


Figura 3.167 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do biocompósito CLCh (PPh/CS).

O CLCh apresentou uma pequena variação mássica de 2,0 % entre 102°C e 255°C, provavelmente devido à volatilização e/ou decomposição de alguma substância extraível. Acima de 255 °C, deu-se início a decomposição do material.

**CLMh - Biocompósito PPh/MC:** A Figura 3.168 mostra o gráfico resultante da Análise Termogravimétrica (TGA) realizada no biocompósito de

polipropileno homopolímero (PPh) com 30% de cargas de partículas do mesocarpo (MC) do fruto da castanha do Brasil (CDB), compatibilizadas com 3% de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), após ser processado na extrusora de dupla rosca.

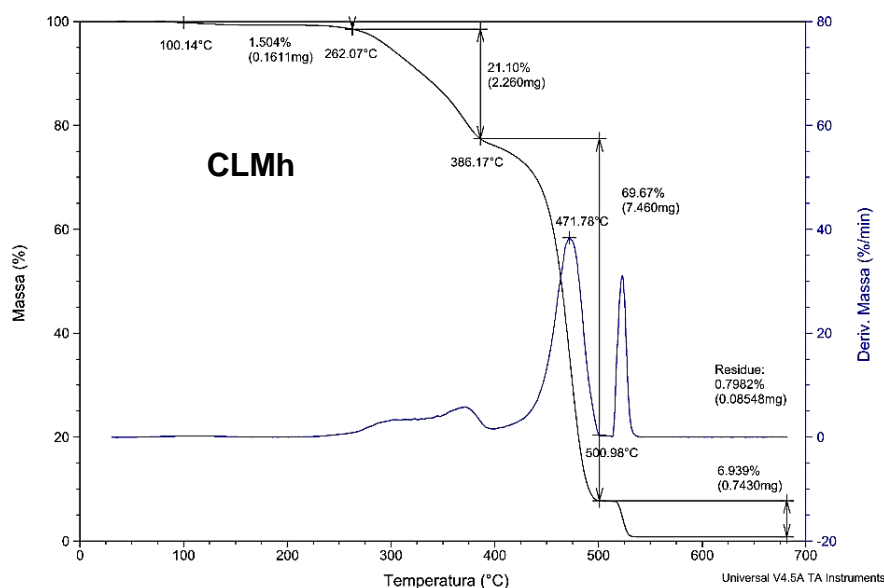


Figura 3.168 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do biocompósito CLC<sub>c</sub> (PPh/MC).

O CLMh apresentou uma pequena variação mássica de 1,5% entre 100°C e 262°C, provavelmente devido à volatilização e/ou decomposição de alguma substância extraível. Acima de 262 °C, deu-se início a decomposição do material.

**PPc - Polipropileno copolímero puro:** A Figura 3.169 mostra o gráfico resultante da Análise Termogravimétrica (TGA) realizada no polipropileno copolímero (PPc) puro após ser processado em extrusora de dupla rosca, nas mesmas condições dos biocompósitos PP/CDB.

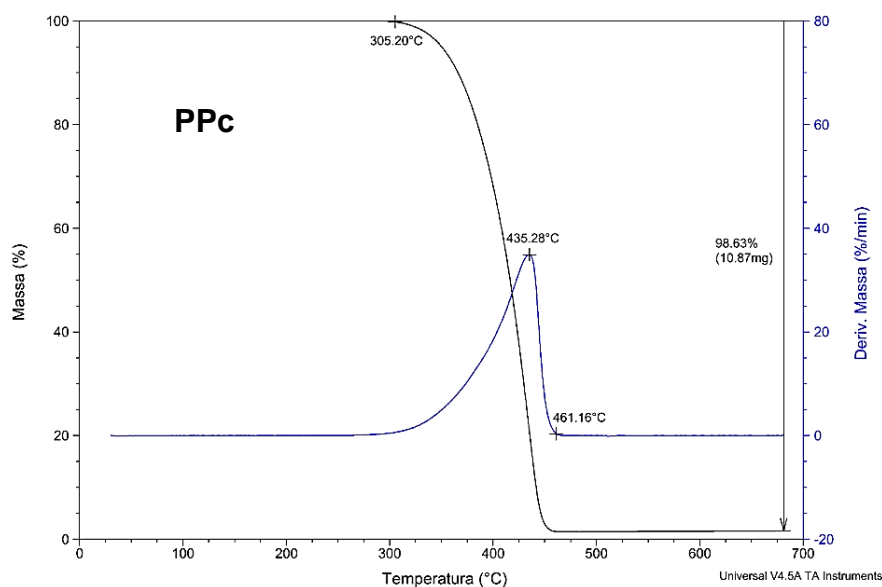


Figura 3.169 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do polipropileno copolímero (PPc) puro.

O PPc apresentou temperatura de início de decomposição a 305°C, com pico máximo a 435°C, conforme esperado para a decomposição das cadeias poliméricas deste material.

**CLCc - Biocompósito PPc/CS:** A Figura 3.170 mostra o gráfico resultante da Análise Termogravimétrica (TGA) realizada no biocompósito de polipropileno copolímero (PPc) com 30% de cargas de partículas de cascas da semente (CS) do fruto da castanha do Brasil (CDB), compatibilizadas com 3% de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), após ser processado na extrusora de dupla rosca.

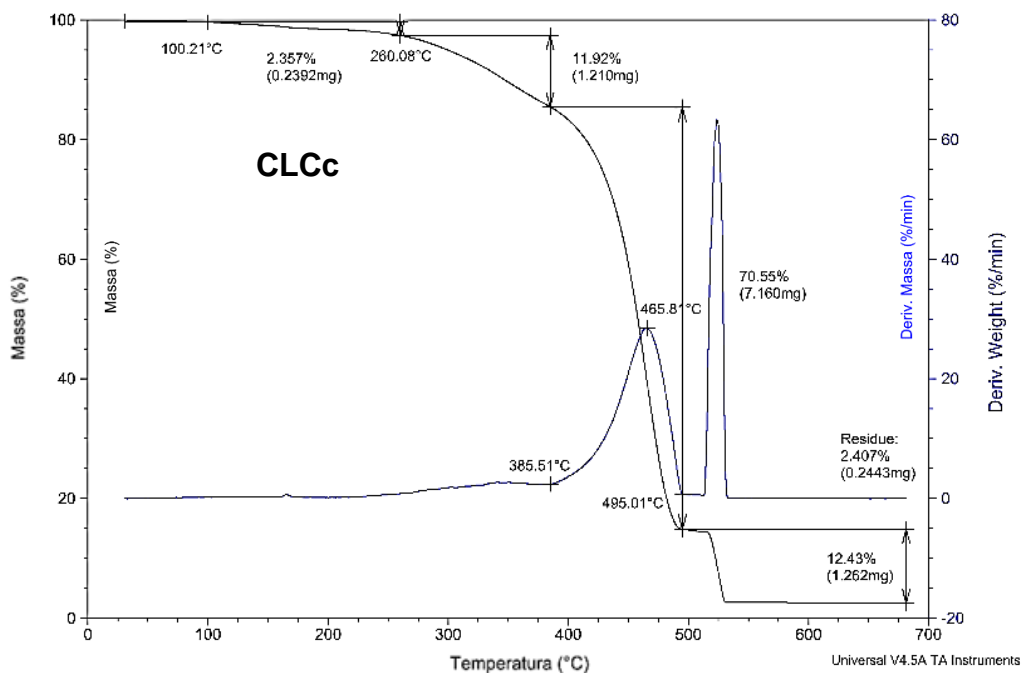


Figura 3.170 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do biocompósito CLCc (PPc/CS).

O CLCc apresentou uma pequena variação mássica de 2,3% entre 100°C e 260°C, provavelmente devido à volatilização e/ou decomposição de alguma substância extraível. Acima de 260°C, deu-se início a decomposição do material.

**CLMc - Biocompósito PPc/MC:** A Figura 3.171 mostra o gráfico resultante da Análise Termogravimétrica (TGA) realizada no biocompósito de polipropileno copolímero (PPc) com 30% de cargas de partículas de mesocarpo (MC) do fruto da castanha do Brasil (CDB), compatibilizadas com 3% de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), após ser processado na extrusora de dupla rosca.

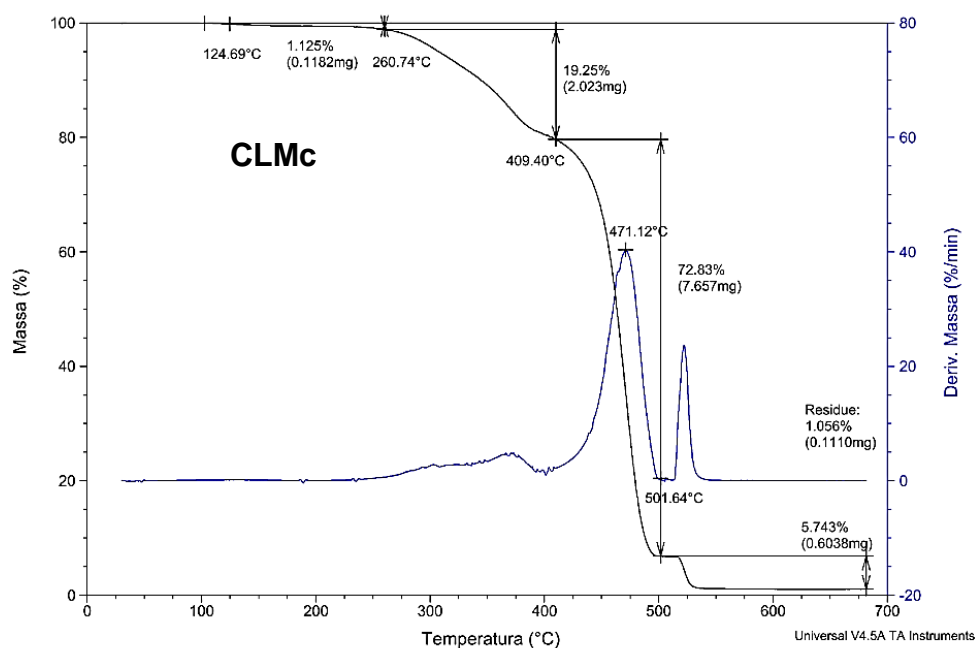


Figura 3.171 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) do biocompósito CLMc (PPc/MC).

O CLMc apresentou uma pequena variação mássica de 1,1% entre 124°C e 260°C, provavelmente devido à volatilização e/ou decomposição de alguma substância extraível. Acima de 260°C deu-se início a decomposição do material.

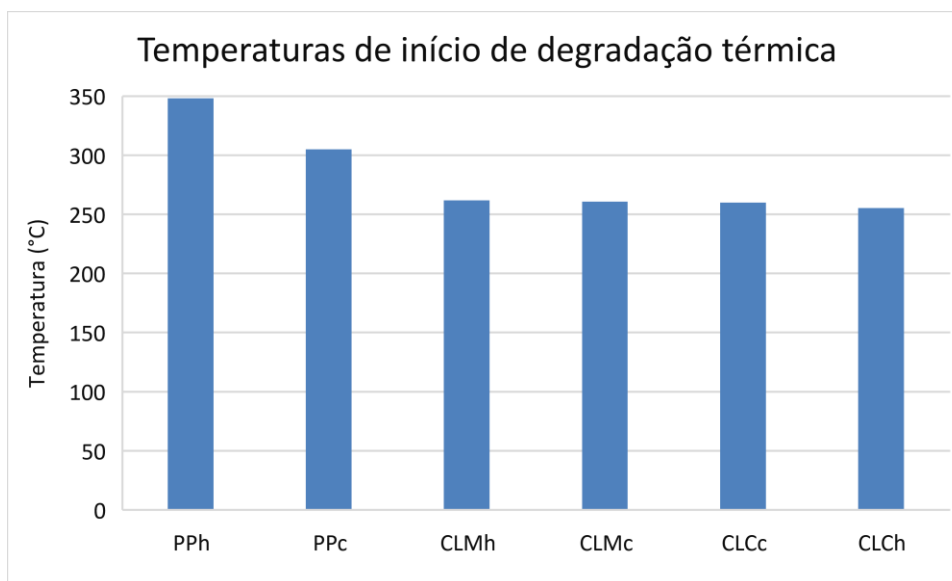
Com base nas t (TGA) dos PP e de cada biocompósito PP/CDB, foi elaborada a Tabela 3.45, a qual apresenta todos os resultados da temperatura de início de decomposição juntos, para fins de comparação.

Tabela 3.45 Temperaturas de início de decomposição dos compósitos obtidas na Análise Termogravimétrica (TGA) dos PP e dos biocompósitos PP/CDB.

Composição	PPh	CLCh	CLMh	PPc	CLCc	CLMc
Decomposição	348°C	255°C	262°C	305°C	260°C	260°C

Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

A Figura 3.172 apresenta os dados da Tabela 3.45 na forma de gráfico de barras.



Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.172 Temperaturas de início de decomposição térmica dos PP e dos biocompósitos PP/CDB após processamento em extrusora de dupla rosca.

Com base na Tabela 3.45 e na Figura 3.172, é possível concluir que a temperatura de início de decomposição dos biocompósitos PP/CDB se encontraram em torno de 260° C, contra mais de 300 °C para dos PP puros utilizados como matriz. Conforme esperado, devido às cadeias de etileno copolimerizadas, o PPc apresentou temperatura de decomposição menor que a do PPh. Já os biocompósitos PP/CDB, apresentaram temperaturas menores que os das matrizes. Isso ocorreu devido à decomposição dos polímeros estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) das cargas lignocelulósicas iniciarem em temperaturas menores que as das cadeias poliméricas dos PP das matrizes. Em função disso, todos os biocompósitos PP/CDB apresentaram temperaturas de decomposição próximas, visto que, os polímeros estruturais das cargas lignocelulósicas iniciaram a decomposição em temperaturas semelhantes.

Quando comparadas as temperaturas de início de decomposição térmica dos biocompósitos PP/CDB com as das cargas lignocelulósicas particuladas, nota-se que as temperaturas encontradas nos biocompósitos PP/CDB foi cerca de 55°C maior que a das cargas particuladas, quando

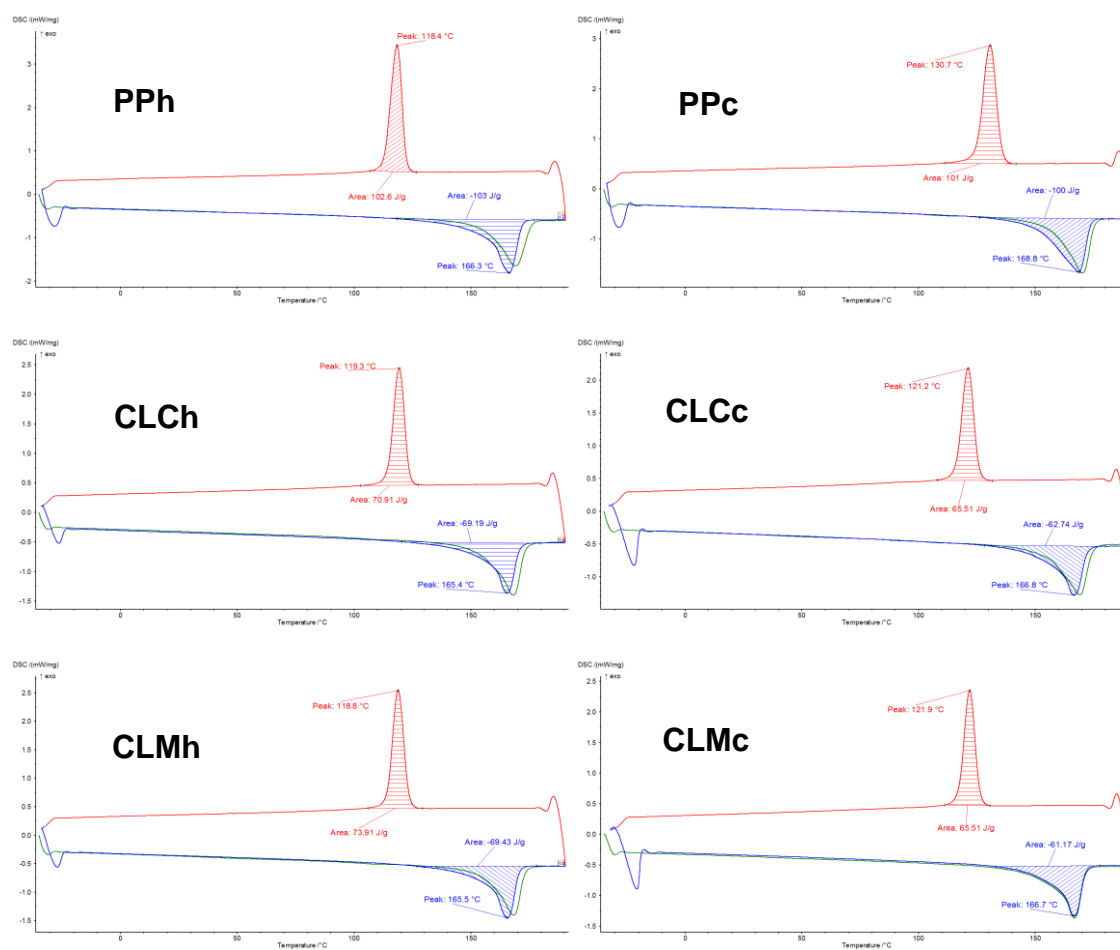
analisadas isoladamente. Esta ocorrência pode ser explicada com base na compatibilização das cargas com o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) utilizado na formulação, pois, de acordo com diversos estudos[221, 304-307], a presença deste compatibilizante age estabilizando termicamente a cargas lignocelulósicas no biocompósito. Desta forma, pode-se supor que a presença do PP-g-MAH na formulação dos biocompósitos PP/CDB tenha sido o fator responsável pela maior estabilidade térmica destes materiais. Isso possivelmente ocorreu devido à formação das ligações secundárias entre as cargas e as matrizes devido ao uso do compatibilizante.

Quando comparadas as temperaturas de decomposição dos materiais ensaiados, nota-se que as temperaturas dos biocompósitos PP/CDB foram respectivamente cerca de 40°C e 80°C menores que as temperaturas máximas de aplicação do PPc e do PPh utilizados nas matrizes. Apesar da menor temperatura em relação aos PP puros, estes valores estão dentro do esperado para este tipo de material[304, 308-313].

#### **4.2.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos polipropilenos das matrizes puros e dos biocompósitos PP/CDB.**

O ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das seis composições processadas na extrusora de dupla rosca, que foram os dois polipropilenos (PP) puros (PPh e PPc) utilizados nas matrizes e os quatro biocompósitos de PP com cargas de materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB) (biocompósitos PP/CDB) (CLCh, CLMh, CLCc e CLMc), geraram seis curvas de DSC, apresentados na Figura 3.173.





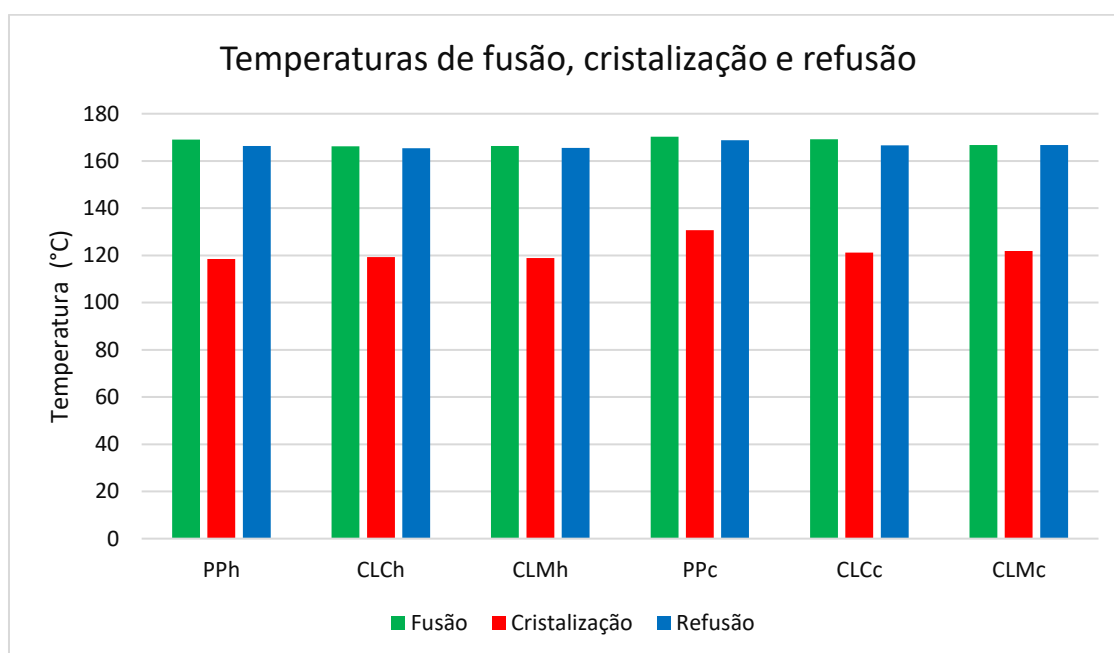
— 1° Aquecimento — Resfriamento — 2° Aquecimento

Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.173: Gráficos do ensaio de DSC para os polipropilenos (PPh e PPc) e para os biocompósitos PP/CDB (CLCh, CLMh, CLCc e CLMc).

A Tabela 3.45 resume as temperaturas de primeira fusão (1° aquecimento), de cristalização (resfriamento) e da segunda fusão (2° aquecimento) dos PP e dos biocompósitos PP/CDB na análise de DSC.

Para melhor visualização, os dados da Tabela 3.45 são apresentados na forma de gráfico de barras na Figura 3.174.



Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.174 Temperaturas de fusão no 1º aquecimento, cristalização no resfriamento e fusão no 2º aquecimento dos PP das matrizes puros e dos biocompósitos PP/CDB

Como base nos resultados obtidos, apresentados na Figura 3.173 e com a utilização da equação 3.14 (materiais e métodos: determinação do grau de cristalinidade), foi determinado o grau de cristalinidade das amostras. A Tabela 3.46 mostra a entalpia de fusão e o grau de cristalinidade das amostras.

Tabela 3.46 Entalpia de fusão e grau de cristalinidade das amostras de PP e dos biocompósitos PP/CDB.

Amostra	PPh	CLCh	CLMh	PPc	CLCc	CLMc
Entalpia de fusão [J/g]	-103,00	-69,19	-69,43	-100,00	-62,74	-61,17
Grau de cristalinidade (%)	50%	30%	30%	50%	30%	30%

Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Tabela 3.47 Temperaturas de fusão no primeiro aquecimento, de cristalização no resfriamento e fusão no segundo aquecimento obtidas na análise de DSC.

Amostra	PPh	CLCh	CLMh	PPc	CLCc	CLMc
Fusão 1ª Aquecimento [°C]	169,1	166,2	166,3	170,2	169,2	166,8
Temperatura de Cristalização [°C]	118,4	119,3	118,8	130,7	121,2	121,9
Fusão 2ª Aquecimento [°C]	166,3	165,4	165,5	168,8	166,6	166,7

Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Com base na Figura 3.173, na Tabela 3.45 e na Figura 3.174, é possível observar que, na faixa de temperatura do ensaio (0 °C a 250 °C), não ocorreram outras transições que não fossem as de fusão e cristalização dos PP utilizados como matrizes (PPh e PPc). Isso foi esperado, visto que, as reações endotérmicas apresentadas nas cargas lignocelulósicas se mostraram irreversíveis e, provavelmente, ocorreram durante o processamento na extrusora, onde os materiais lignocelulósicos atingiram temperaturas de quase 200°C. A incorporação das cargas dos materiais lignocelulósicos da CDB não alteraram significativamente a temperatura de cristalização do PPh, porém, para o caso do PPc, houve um decréscimo de quase 10°C nesta temperatura. Com base na Tabela 3.47, é possível notar que a incorporação das cargas dos materiais lignocelulósicos da CDB, na presença do compatibilizante de polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), alterou, de alguma forma, o grau de cristalinidade, que diminuiu de 50% nos PP, para 30% nos biocompósitos PP/CDB. Sabe-se que o processo de cristalização ocorre através de duas etapas, que são a nucleação e o crescimento da fase cristalina. Em diversos polímeros, como nos PP, a cristalização ocorre através da nucleação de esferulitos, que são agregados de lamelas cristalinas que crescem radialmente, na forma de uma esfera, a partir de um núcleo[314-318]. A presença de impurezas em escala manométrica, como aditivos, resíduos catalíticos ou heterofases, acabam agindo como nucleantes. Com isso, tanto a nucleação quanto a cristalização, acabam por serem influenciadas positivamente pela quantidade e pelo tipo de impurezas presentes[319]. No caso do PPc, sabe-se que a presença de uma segunda fase de borracha etileno propileno (EPM), a

qual apresenta segmentos longos de etileno nas cadeias de PP, exercem efeito nucleante, conseqüentemente elevando sua temperatura de cristalização[318, 320]. Portanto, a diferença de temperatura de recristalização entre as matrizes (PPh e PPc) ocorreu provavelmente devido ao PPc, que contém uma segunda fase de EPM em sua composição, apresentar uma cinética de cristalização diferente do PPh. Assim, é possível supor que a incorporação das cargas lignocelulósicas no PPc tenha reduzido a temperatura de cristalização, agindo dificultando, de alguma forma, a formação dos arranjos cristalinos, pelo mecanismo da nucleação a partir do EPM. Já em relação ao grau de cristalinidade, a presença de cargas, de dimensões micrométricas, como as utilizadas nos biocompósitos PP/CDB, não age como nucleante. Portanto, é possível que a incorporação das cargas lignocelulósicas da CDB nos PP tenha resultado em um menor grau de cristalinidade devido a atuação de substâncias não identificadas, como extraíveis, por exemplo, presentes nestes materiais.

#### **4.2.3 Propriedades mecânicas dos polipropilenos e dos biocompósitos PP/CDB**

##### **4.2.3.1 Dureza (Shore D) dos polipropilenos (PP) e dos biocompósitos PP/CDB**

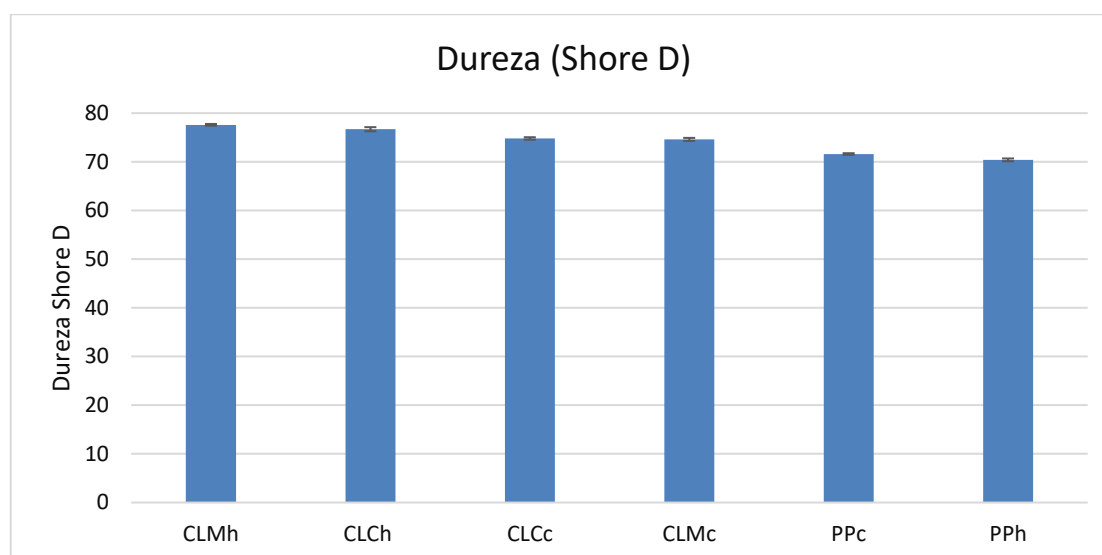
Os resultados das médias das dez medidas de dureza Shore D realizadas nas amostras de polipropilenos (PP) puros utilizados como matriz e dos biocompósitos de polipropileno com cargas de materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB) (Biocompósitos PP/CDB) são apresentados na Tabela 3.48.

Tabela 3.48 Resultados da média das medidas de dureza Shore D dos PP puros utilizados como matriz e dos biocompósitos PP/CDB

Material		Homopolímero			Copolímero		
		PPh	CLCh	CLMh	PPc	CLCc	CLMc
Dureza (Shore D)	Média	70,4	76,7	77,6	71,6	74,8	74,6
	$\sigma$	0,58	0,84	0,36	0,34	0,51	0,63
	VAR	0%	9%	10%	0%	4%	4%

Onde  $\sigma$ =desvio padrão, Var=variação em relação à matriz pura, PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Para melhor visualização, os resultados da Tabela 3.48 são mostrados na forma de gráfico de barras, de forma decrescente em relação a dureza, na Figura 3.175.



Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.175 Medidas de dureza Shore D dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.

A partir do gráfico da Figura 3.175, é possível notar que o uso das cargas lignocelulósicas provenientes da CDB nos biocompósitos PP/CDB com matriz de PPh resultou em um aumento de dureza maior que 9% em relação a matriz pura. Já o uso destas cargas nos biocompósitos PP/CDB com matriz de PPc resultou em um aumento de dureza menor, de 4%. De todos os materiais, o biocompósito CLMh foi o que obteve a maior dureza e o maior ganho em relação a sua matriz. Em relação aos tipos de PP, notou-se que o ganho foi maior com a utilização do

PPh como matriz. É possível que a presença da segunda fase dispersa de borracha de etileno propileno (EPM) no PPc tenha, de alguma forma, contribuído para uma menor variação em relação ao PPh.

#### 4.2.3.2 Resistência à tração dos polipropilenos (PP) e dos biocompósitos PP/CDB

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à tração dos polipropilenos (PP) utilizados nas matrizes e dos biocompósitos de polipropileno com cargas de materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (CDB) (biocompósitos PP/CDB) são apresentados na Tabela 3.49.

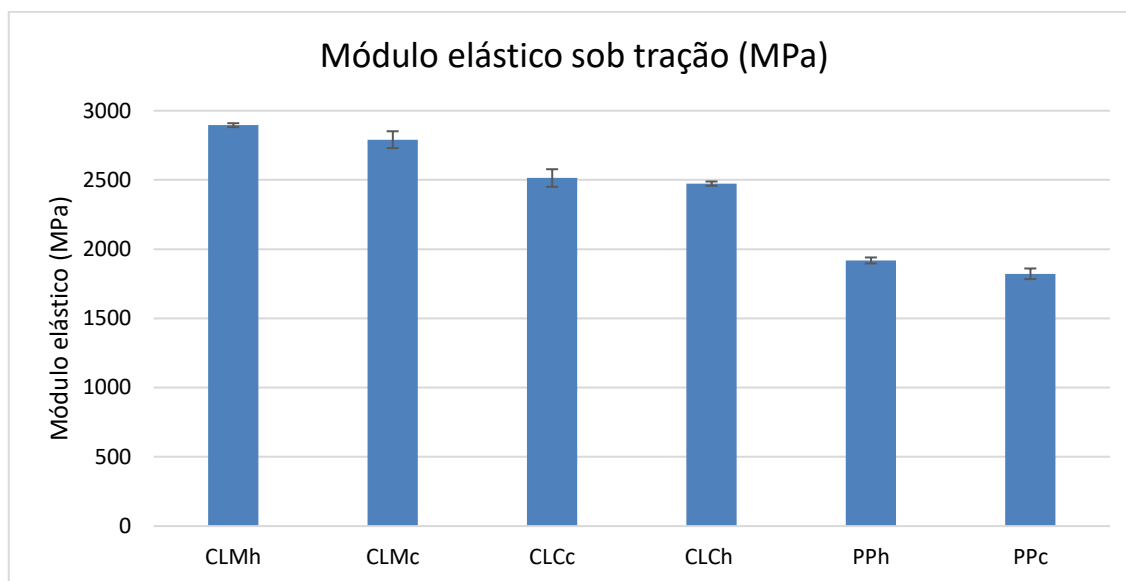
Tabela 3.49 Resultados do ensaio de tração dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.

Material		Homopolímero			Copolímero		
		PPh	CLCh	CLMh	PPc	CLCc	CLMc
Módulo elástico (MPa)	Média	1918,65	2473,39	2895,65	1822,32	2513,92	2790,76
	$\sigma$	43	30,93	28,14	76,37	127,3	121,74
	Var.	0,00%	28,91%	50,92%	0,00%	37,95%	53,14%
Tensão no escoamento (MPa)	Média	33,27	33,57	35,14	29,44	28,44	29,99
	$\sigma$	0,36	0,4	0,1	0,43	0,05	0,14
	Var.	0,00%	0,90%	5,62%	0,00%	-3,40%	1,87%
Resistência à Tração (MPa)	Média	33,27	33,57	35,14	29,44	28,44	29,99
	$\sigma$	0,36	0,4	0,1	0,43	0,05	0,14
	Var.	0,00%	0,90%	5,62%	0,00%	-3,40%	1,87%
Tensão na ruptura (MPa)	Média	26,63	32,86	34,19	24,73	27,34	28,41
	$\sigma$	1,64	0,76	0,13	2,97	0,23	0,2
	Var.	0,00%	23,39%	28,39%	0,00%	10,55%	14,88%
Deformação na ruptura (%)	Média	546,86	4,52	5,47	430,67	4,51	6,4
	$\sigma$	119,81	0,43	0,29	136,36	0,16	0,28
	Var.	0,00%	-99,17%	-99,00%	0,00%	-98,95%	-98,51%

Onde  $\sigma$ =desvio padrão, Var=variação em relação à matriz pura, PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPH+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Para melhor visualização, os resultados da Tabela 3.49 são mostrados na Figura 3.176, na Figura 3.177, na Figura 3.178 e na Figura 3.179, na forma de gráfico de barras, com os resultados apresentados de forma decrescente.

A Figura 3.176 mostra os resultados do módulo elástico sob tração dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.

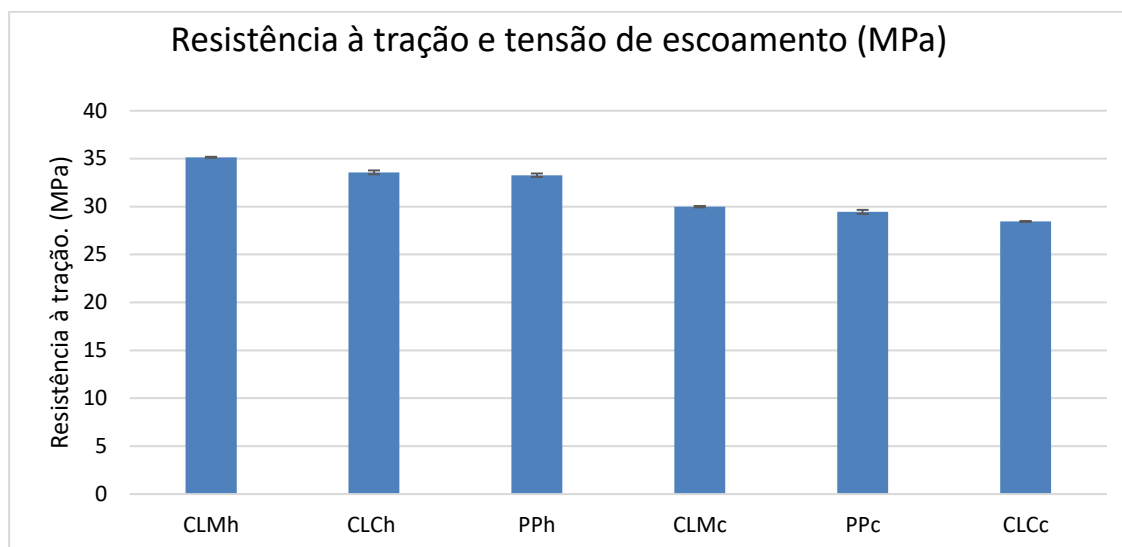


Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.176 Módulo elástico do ensaio de tração dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.

A partir do gráfico da Figura 3.176, é possível notar que, para ambas as matrizes de PP (PPh e PPc), os biocompósitos PP/CDB com carga de mesocarpos (MC) foram os que apresentaram os melhores resultados. Em seguida, os biocompósitos PP/CDB com carga de cascas das sementes (CS), que também obtiveram aumento do módulo em relação as matrizes poliméricas puras. Em termos relativos, os resultados do módulo elástico sob tração obtiveram, em relação as matrizes puras, ganhos médios de 35% nos biocompósitos PP/CDB com carga da CS, e de 52% nos biocompósitos PP/CDB com cargas de MC.

A Figura 3.177 mostra os resultados de resistência a tração e tensão de escoamento dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.



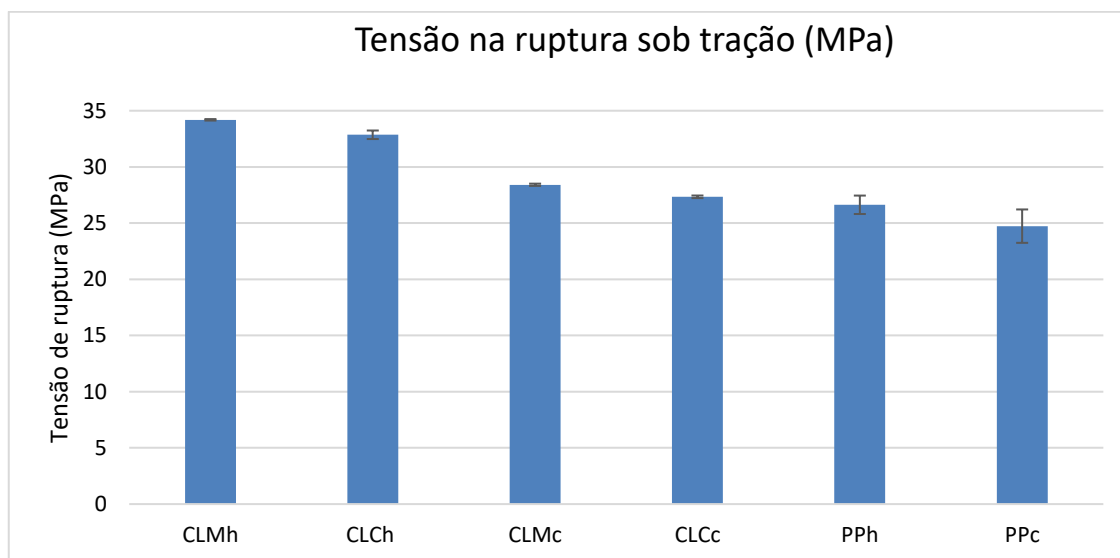
Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.177 Resistência a tração e tensão de escoamento sob tração dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.

A partir do gráfico da Figura 3.177, é possível notar que, em relação as matrizes puras, a resistência a tração e a tensão de escoamento sob tração apresentaram um ganho em torno de 6% com o uso das cargas lignocelulósicas do mesocarpo (MC) em ambas as matrizes. Para a carga de cascas das sementes (CS), em relação às matrizes puras, verificou-se que o efeito foi praticamente nulo para a matriz de PPh, e que houve uma pequena redução nos valores nos biocompósitos PP/CDB com matriz PPc.

A Figura 3.178 mostra os resultados de tensão na ruptura sob tração dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.



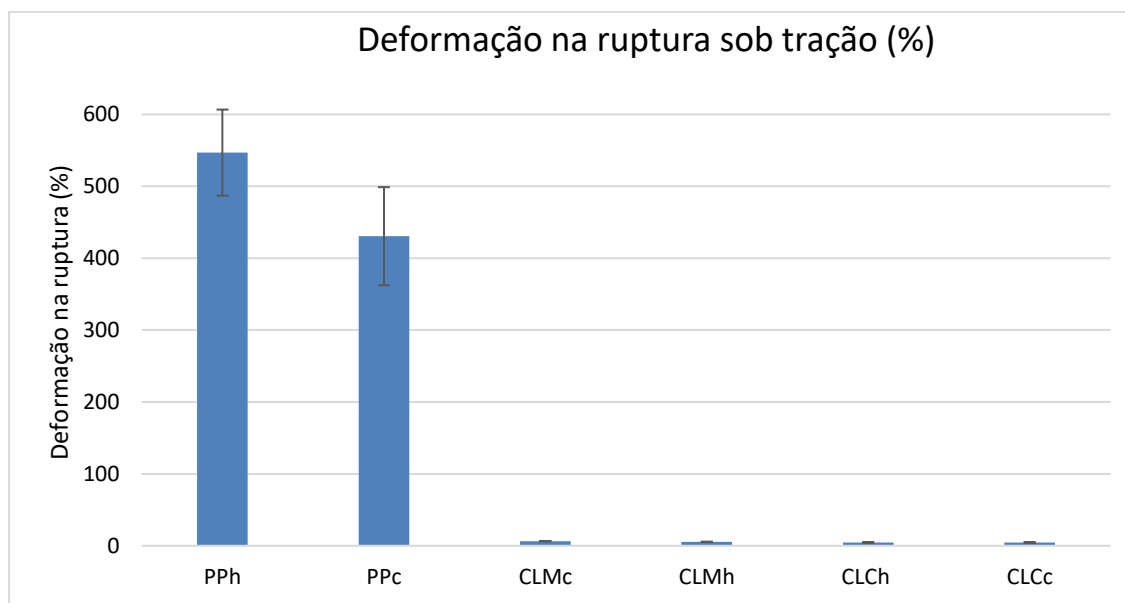


Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.178 Tensão na ruptura dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.

A partir do gráfico da Figura 3.178, é possível notar que os todos os biocompósitos PP/CDB mostraram melhores resultados de tensão na ruptura que os PP utilizados nas matrizes quando puros. As amostras de biocompósitos PP/CDB que utilizaram matrizes de PPh obtiveram resultados em torno de 25% maiores que as amostras de PPh puro. Já as amostras de biocompósitos PP/CDB que utilizaram as matrizes de PPc obtiveram ganhos em torno de 12% em relação à matriz pura de PPc. Os melhores resultados foram dos biocompósitos PP/CDB com cargas de MC, que obtiveram resultados melhores em mais de 4% em relação aos biocompósitos PP/CDB com cargas de CS.

A Figura 3.179 mostra os resultados de deformação na ruptura sob tração dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.

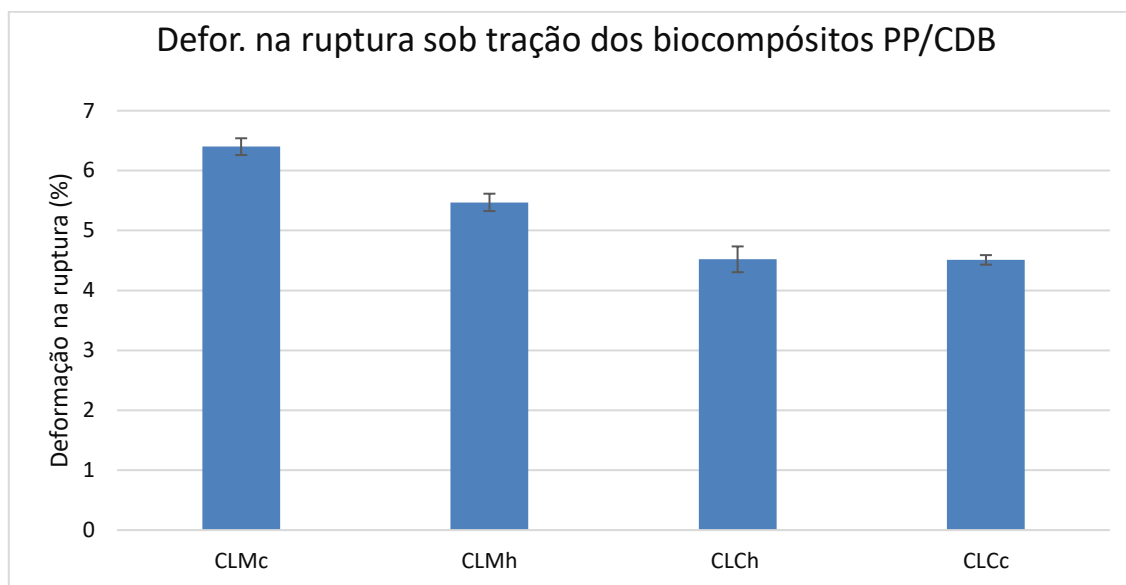


Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.179: Deformação na ruptura dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.

Em relação à deformação na ruptura, os biocompósitos PP/CDB apresentaram redução da ordem de 99% em relação as matrizes puras, ou seja, valores drasticamente inferiores. Os resultados obtidos se devem principalmente ao fato do PP ter como característica uma deformação plástica muito elevada que, com a adição da carga, foi perdida. Conforme esperado, é possível que, para este comportamento em específico, as cargas lignocelulósicas tenham atuado como impureza proporcionando, nestes materiais, níveis de ruptura muito inferiores. Apesar disso, os valores encontrados nos biocompósitos PP/CDB estão dentro do esperado, e com bons resultados em relação à outros biocompósitos[18, 21, 241, 321-328].

A Figura 3.180 mostra um gráfico da deformação na ruptura sob tração, mostrando somente os resultados dos biocompósitos PP/CDB.



Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.180: Deformação na ruptura sob tração, apenas dos biocompósitos PP/CDB, em ordem decrescente de resultados.

A partir do gráfico da Figura 3.180, é possível notar que os dois melhores resultados obtidos foram os das amostras de biocompósitos PP/CDB de carga de mesocarpo (MC), para ambas as matrizes. O melhor resultado foi do biocompósito PP/CDB com matriz de PPc e carga de MC (CLMc), com 6,5% de deformação na ruptura; seguido do biocompósito PP/CDB com matriz de PPh e carga também de MC (CLMh), com 5,5%. Os dois piores resultados foram os dos biocompósitos PP/CDB com carga de CS (CLCh e CLCc), que apresentaram valores semelhantes, em torno de 4,5%.

#### 4.2.3.3 Resistência à flexão dos polipropilenos (PP) e dos biocompósitos PP/CDB

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB são apresentados na Tabela 3.50.

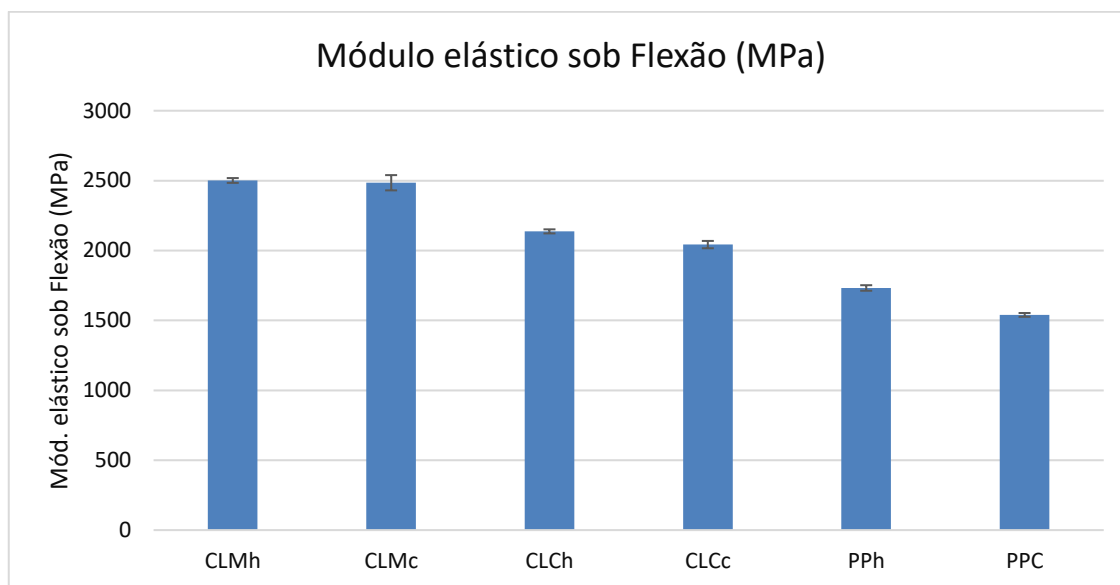
Tabela 3.50 Resultados do ensaio de flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.

Material		Homopolímero			Copolímero		
		PPh	CLCh	CLMh	PPc	CLCc	CLMc
Módulo em Flexão (MPa)	Média	1732,1	2136,94	2501,02	1539,28	2042,33	2484,79
	$\sigma$	39,56	29,07	34,23	27,29	52,39	109,2
	Var.	0,00%	23,37%	44,39%	0,00%	32,68%	61,43%
Tensão no escoam. sob flexão (MPa)	Média	43,35	51,9	57,08	42,37	47,03	51,94
	$\sigma$	0,42	0,75	0,94	0,23	0,72	1,13
	Var.	0,00%	19,72%	31,67%	0,00%	11,00%	22,59%
Resistência à Flexão (MPa)	Média	43,34	51,86	57,03	42,33	46,96	51,85
	$\sigma$	0,42	0,72	0,92	0,24	0,7	1,12
	Var.	0,00%	19,66%	31,59%	0,00%	10,94%	22,49%
Tensão de flex. à 5% de deformação	Média	43,19	51,81	56,98	42,19	46,94	51,85
	$\sigma$	0,41	0,75	0,92	0,23	0,7	1,14
	Var.	0,00%	19,96%	31,93%	0,00%	11,26%	22,90%

Onde  $\sigma$ =desvio padrão, Var=variação em relação à matriz pura, PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Para melhor visualização, os resultados da Tabela 3.50 são mostrados na Figura 3.181, na Figura 3.182 e na Figura 3.183 de forma decrescente em relação aos resultados, na forma de gráfico de barras. Não foram gerados gráficos da deformação de ruptura em decorrência de praticamente não haver variações nos resultados, devido aos corpos de prova não terem rompido.

A Figura 3.181 mostra os resultados do módulo elástico sob flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.

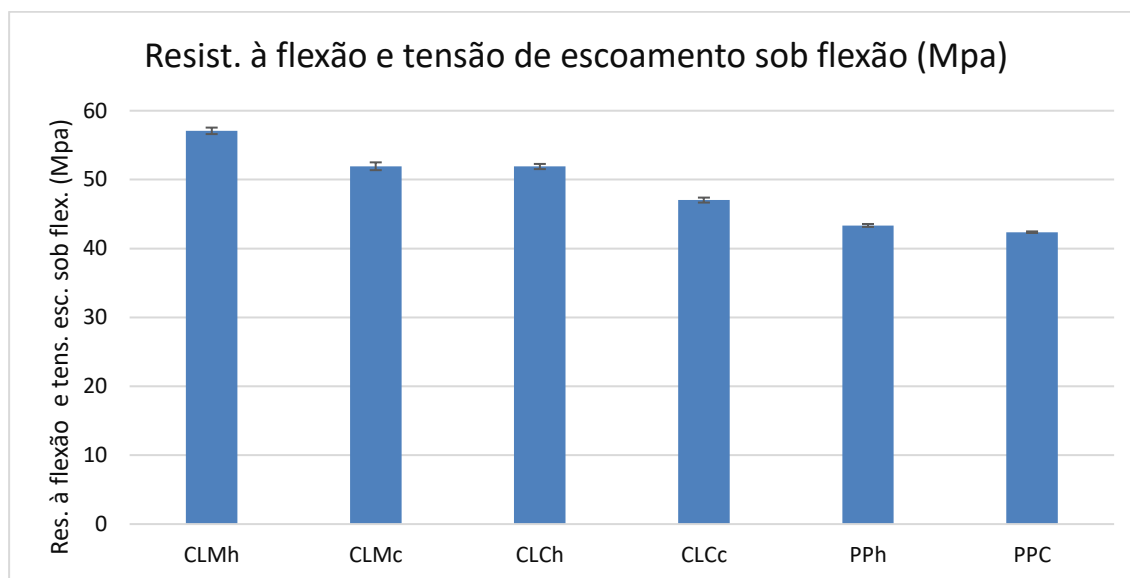


Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.181 Módulo elástico do ensaio de flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.

A partir do gráfico da Figura 3.181 é possível notar que, para ambas as matrizes de PP (PPh e PPc), os biocompósitos PP/CDB com carga de mesocarpos (MC) foram os que apresentaram melhores resultados. Em seguida, os biocompósitos PP/CDB com carga de cascas das sementes (CS) também apresentaram aumento do módulo em relação as matrizes de PP puras. Em termos relativos, os resultados do módulo elástico sob flexão obtiveram, em relação as matrizes puras, ganhos médios de 28% para os biocompósitos PP/CDB com cargas de CS, e de pouco mais de 44% e 61% respectivamente em relação as matrizes de PPh e PPc, para biocompósitos PP/CDB com carga de MC. Conforme esperado, os resultados obtidos nos ensaios de resistência à flexão seguiram um padrão semelhante à dos resultados obtidos na resistência à tração.

A Figura 3.182 mostra os resultados de resistência à flexão e tensão de escoamento sob flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.

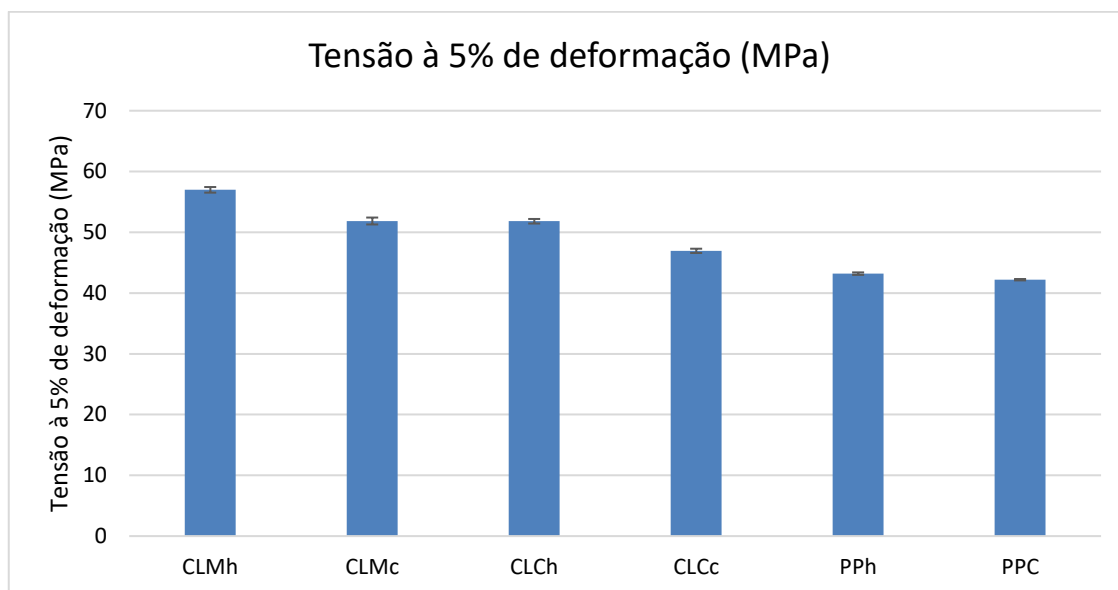


Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.182 Resistência à flexão e tensão de escoamento sob flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.

A partir do gráfico da Figura 3.182, é possível notar que, para ambas as matrizes de PP (PPh e PPc), os biocompósitos PP/CDB com carga de mesocarpos (MC) foram aqueles que apresentaram os melhores resultados. Em seguida, os biocompósitos PP/CDB com carga de cascas das sementes (CS) também mostraram um aumento do módulo em relação às matrizes poliméricas puras. Em termos relativos, os resultados do módulo elástico sob flexão obtiveram, respectivamente às matrizes de PPh e PPc, ganhos próximos de 11% e 19% para os biocompósitos PP/CDB com carga de CS; e de pouco mais de 22% e de 31%, também respectivamente às matrizes de PPh e ao PPc, para os biocompósitos PP/CDB com carga de MC.

A Figura 3.183 mostra os resultados de tensão a 5% de deformação de flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.



Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.183 Tensão a 5% de deformação de flexão dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.

A partir do gráfico da Figura 3.183, é possível notar que, assim como nos resultados de resistência à flexão e tensão de escoamento sob flexão, para ambas as matrizes de PP (PPh e PPc), os biocompósitos PP/CDB com carga de mesocarpos (MC) foram aqueles que apresentaram os melhores resultados. Em seguida, os biocompósitos com carga de cascas das sementes (CS) também mostraram aumento do módulo em relação às matrizes poliméricas puras. Em termos relativos, os resultados do módulo elástico sob flexão obtiveram, respectivamente em relação às matrizes de PPh e PPc, ganhos próximos de 11% e 19% para os biocompósitos PP/CDB com carga de CS; e de pouco mais de 22% e de 31%, também respectivamente às matrizes de PPh e ao PPc, para biocompósitos PP/CDB com carga de MC.

Conforme esperado, os resultados obtidos nos ensaios de resistência à flexão seguiram um padrão semelhante ao dos resultados obtidos na resistência à tração, e também com o uso do mesocarpo (MC) como carga apresentando melhores resultados que para o uso das cascas da semente (CS) nos biocompósitos PP/CDB.

#### 4.2.3.4 Resistência ao impacto (Izod) dos polipropilenos (PP) e dos biocompósitos PP/CDB

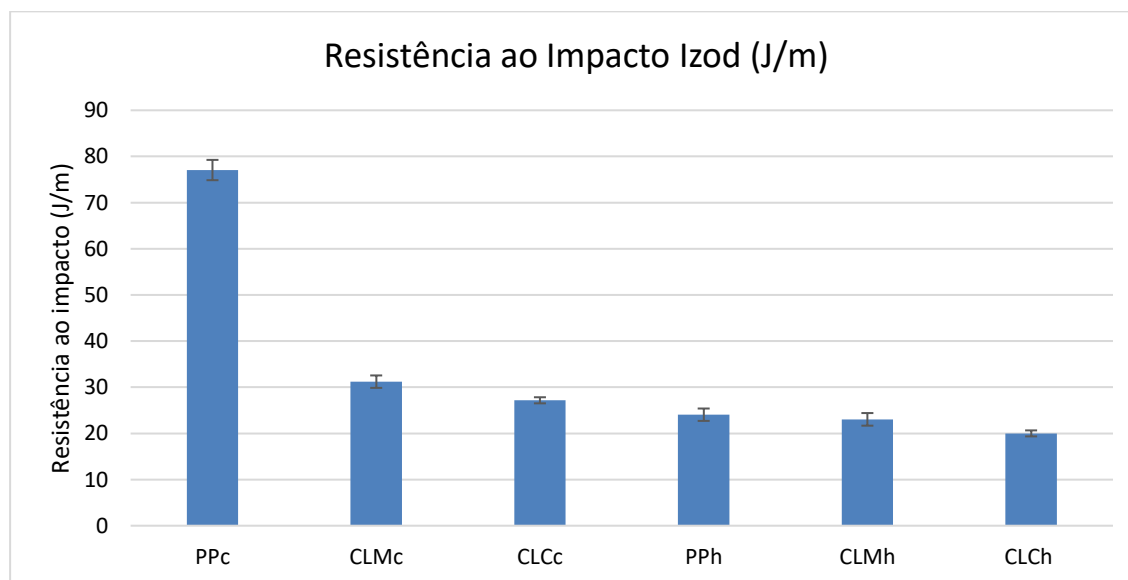
Os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto (Izod) dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB são apresentados na Tabela 3.51:

Tabela 3.51 Resultados de resistência ao impacto (Izod) com entalhe dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB.

Material		Homopolímero			Copolímero		
		PPh	CLCh	CLMh	PPc	CLCc	CLMc
Resistência ao Impacto (J/m)	Média	24,05	20,00	23,04	77,06	27,17	31,21
	$\sigma$	2,68	1,30	2,73	4,40	1,32	2,69
	Var.	0,00%	-16,84%	-4,21%	0,00%	-64,75%	-59,49%

Onde  $\sigma$ =desvio padrão, Var=variação em relação à matriz pura, PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Para melhor visualização, os resultados da Tabela 3.51 são mostrados na forma de gráfico de barras na Figura 3.184, de forma decrescente.



Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.184 Resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe dos PP puros e dos biocompósitos PP/CDB em ordem decrescente de resultados.



A partir do gráfico da Figura 3.184, é possível notar que, conforme esperado, devido às características deste material, o PPc puro apresentou o maior resultado em relação à resistência ao impacto.

Conforme já mencionado, o PPc utilizado, apesar da designação copolímero, na verdade é uma blenda com uma fase dispersa de borracha etileno polipropileno (EPM), um aditivo modificador de impacto, incorporado a uma matriz de PPh. Assim, a presença do EPM no material, uma fase no estado elastomérico, proporciona um melhor comportamento em relação à resistência ao impacto, devido à esta fase absorver boa parte da energia aplicada ao material[26].

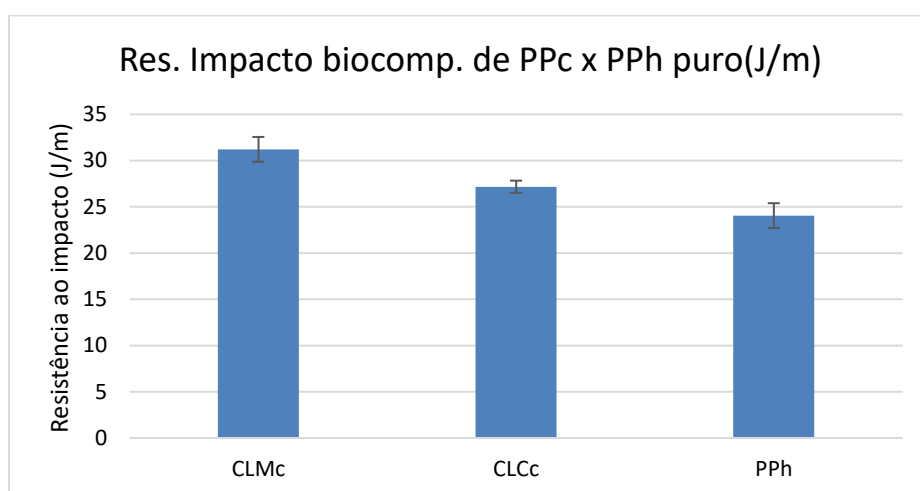
De acordo com os resultados obtidos, a perda da propriedade de resistência ao impacto em relação ao PPc puro foi de cerca de 60%. Em relação aos biocompósitos PP/CDB com matrizes de PPh, ao serem comparados com sua matriz pura (PPh), houve perda de 17% do biocompósito PP/CDB com carga de cascas das sementes (CLCh) e de 4% do biocompósito PP/CDB com carga de mesocarpos (CLMh). Este resultado indica que o biocompósito PP/CDB com carga de mesocarpo (CLMh) pode ser considerado bom, pois, apesar da introdução de 30 %(m/m) de uma carga lignocelulósica, a redução na resistência ao impacto foi relativamente baixa. Este resultado diferenciado pode ser consequência de uma combinação entre as características intrínsecas desta carga, que é constituída de esclereides e fibras, com uma possível maior interação com o compatibilizante PP-g-MAH, que pode ter atuado com mais eficiência na interface, transferindo melhor a tensão da matriz para a carga que no biocompósito com CS.

A Tabela 3.52 apresenta os dados de comparação entre os biocompósitos PP/CDB com matriz de PPc e o PPh puro, e a Figura 3.185 mostra esses dados na forma de gráfico de barras. O objetivo desta comparação foi mostrar como o uso da matriz de PPc resultou em melhores resultados de impacto em relação ao PPh puro, mesmo com uma quantidade considerável de cargas lignocelulósicas incorporadas.

Tabela 3.52 Resultados do ensaio de impacto Izod com entalhe dos biocompósitos PP/CDB com matriz de PPc em relação ao PPh puro.

		<b>PPh</b>	<b>CLCc</b>	<b>CLMc</b>
<b>Resistência ao Impacto (J/m)</b>	<b>Média:</b>	24,05	27,17	31,21
	<b>Var:</b>	0,00%	12,97%	29,77%

Onde Var=variação em relação à matriz pura, PPh=Polipropileno homopolímero, CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).



Onde Var=variação em relação à matriz pura, PPh=Polipropileno homopolímero, CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Figura 3.185 Resultados de impacto dos biocompósitos PP/CDB utilizando matriz de PPc em comparação com o PPh.

Ao se comparar os resultados dos dois biocompósitos PP/CDB que utilizaram matriz de PPc com os resultados do PPh puro, nota-se que o uso do PPc como matriz no lugar da matriz de PPh nos biocompósitos PP/CDB resultou em melhores resultados, mesmo estando esses materiais com 30% de carga lignocelulósica. Com isso, é possível concluir que o uso da matriz de PPc em biocompósitos PP/CDB com cargas lignocelulósicas resultou em melhorias significativas no comportamento de resistência ao impacto em relação ao uso da matriz de PPh puro. Em uma aplicação deste material, caso os custos envolvidos na utilização destas matrizes (PPh e PPc) sejam semelhantes, como geralmente ocorre para o caso do PP virgem, o uso do PPc como matriz na confecção de

biocompósitos poliméricos pode ser uma alternativa tecnicamente viável e com resultados atrativos.

### **4.3 Comparações das propriedades mecânicas dos biocompósitos PP/CDB com outros materiais**

#### **4.3.1 Comparações com outras categorias e materiais**

Os resultados do comportamento mecânico dos biocompósitos PP/CDB podem ser comparados com outras categorias de materiais através de suas posições relativas em gráficos apropriados. Para comparação de dureza, foi utilizada uma comparação progressiva nas escalas Shore 00, A e D, as mais utilizadas em materiais poliméricos, e ilustrados exemplos de aplicações para facilitar a interpretação. Para comparação das propriedades mecânicas de módulo elástico sob tração, resistência à tração, deformação na ruptura sob tração e resistência ao impacto foram utilizadas combinações destas propriedades, juntamente com densidade, em diagramas de seleção de materiais ou diagramas de Ashby[329]. É importante ressaltar que esses diagramas foram apresentados em escala logarítmica, portanto, as propriedades variam exponencialmente em relação a posição.

##### **4.3.1.1 Comparação de resultados de dureza**

Com base nos resultados da Tabela 3.48, a Figura 3.186 apresenta uma comparação gráfica, baseada em aplicações, dos biocompósitos PP/CDB com polímeros termoplásticos em geral.



Figura 3.186 Comparação de resultados de dureza dos PP utilizados nas matrizes e dos biocompósitos PP/CDB, em termos de aplicação, com outros polímeros em geral. Adaptado de Albright Technologies[291]

Desta forma, com base na comparação dos resultados, é possível concluir que os biocompósitos PP/CDB apresentaram bons resultados para a propriedade de dureza. Houve melhora em relação à dureza dos PP puros utilizados como matrizes. Em termos de aplicação, estes materiais situam-se entre os polímeros termoplásticos extra duros, com aplicações como rodas ou capacetes de segurança, por exemplo.

#### 4.3.1.2 Comparações de módulo elástico versus densidade

Com base nos resultados da Tabela 3.48, a Figura 3.187 apresenta uma comparação gráfica, através de um diagrama de Ashby de módulo elástico versus densidade, do comportamento dos biocompósitos PP/CDB com outros materiais.

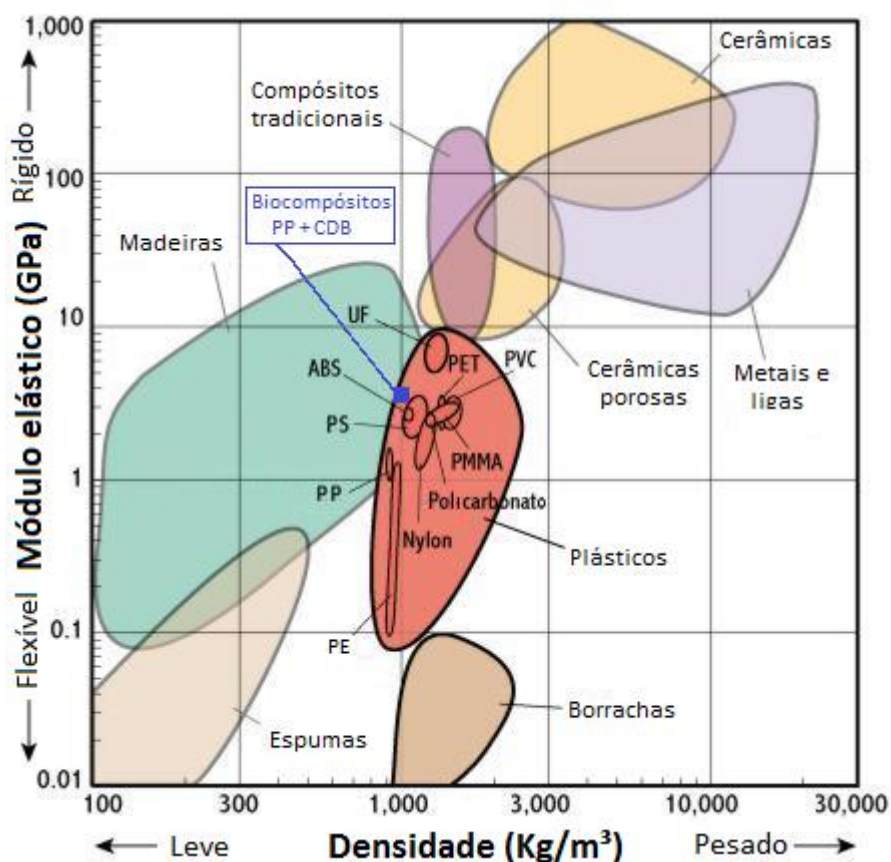


Figura 3.187 Diagrama de Ashby de módulo elástico versus densidade mostrando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB em relação a outros materiais. Adaptado pelo autor, de Cambridge University[330].

A partir do gráfico da Figura 3.187, com as comparações realizadas para os valores do diagrama de Ashby apresentado, é possível notar que os biocompósitos PP/CDB deslocaram o módulo elástico em relação aos polipropilenos puros (PP), porém, com um aumento na densidade. Esses resultados se mostraram superiores aos valores padrões da maioria dos termoplásticos como policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), polimetil-metacrilato (PMMA) e outros; porém, com menor densidade. Isso mostra que, em relação a outros termoplásticos, para resultados do módulo elástico, os biocompósitos PP/CDB apresentaram bons resultados. Já em relação às madeiras, os biocompósitos PP/CDB mostraram

bons resultados de módulo elástico, porém, com base no diagrama de Ashby mostrado, apresentou maior densidade que a maioria das espécies.

#### 4.3.1.3 Comparações de resistência à tração versus densidade

Com base nos resultados da Tabela 3.49 e da Tabela 3.41, a Figura 3.188 apresenta uma comparação gráfica, através de um diagrama de Ashby de resistência à tração versus densidade, do comportamento dos biocompósitos PP/CDB com outros materiais.

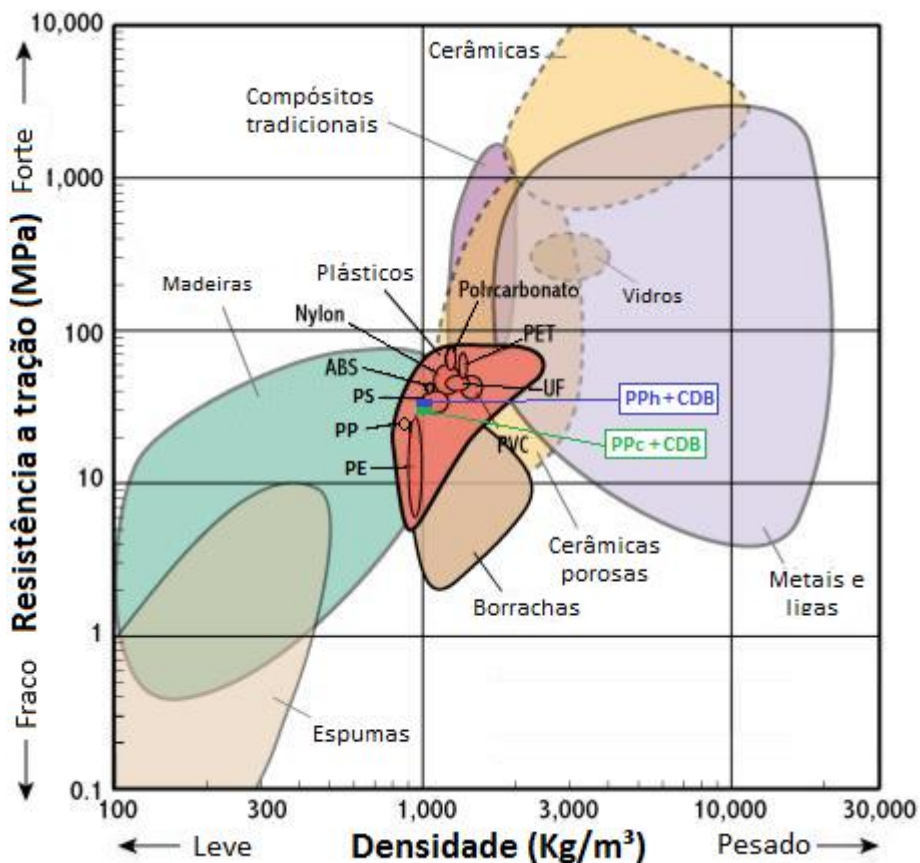


Figura 3.188 Diagrama de Ashby de resistência à tração versus densidade mostrando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB em relação a outros materiais. Adaptado pelo autor, de Cambridge University[330].

A partir do gráfico da Figura 3.188 , com as comparações realizadas para os valores do diagrama de Ashby apresentado, é possível notar que os biocompósitos PP/CDB deslocaram, em relação às poliolefinas (PE,PP), a resistência à tração a um nível superior, porém, com um aumento na densidade. Esses resultados se mostraram inferiores aos valores padrões da maioria dos termoplásticos como policloreto de vinila (PVC), acrilonitrila butadieno estireno (ABS), polimetil-metacrilato (PMMA) e outros, porém, com desempenho próximo ao do poliestireno (PS), mas com menor densidade. Isso mostra que, em relação a outros termoplásticos, para resultados de resistência à tração, os biocompósitos PP/CDB apresentaram resultados superiores às poliolefinas (PE, PP), porém, inferiores à maioria dos termoplásticos convencionais, mas com menor densidade. Em relação às madeiras, os biocompósitos PP/CDB mostraram bons resultados de resistência à tração, porém, com densidade maior que a maioria das espécies.

#### **4.3.1.4 Comparações de resistência à tração versus deformação na ruptura**

Com base nos resultados da Tabela 3.49, a Figura 3.189 apresenta uma comparação gráfica, através de um diagrama de Ashby de resistência à tração versus deformação na ruptura, do comportamento dos biocompósitos PP/CDB com outros materiais.

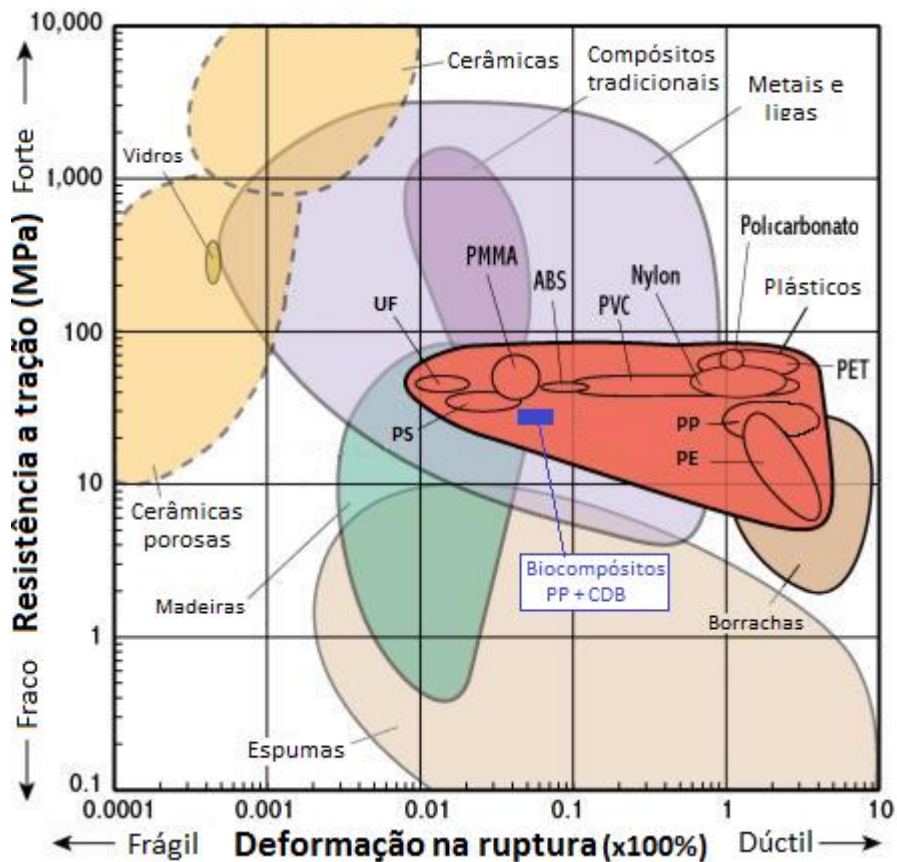


Figura 3.189 Diagrama de Ashby de resistência à tração versus deformação na ruptura mostrando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB em relação a outros materiais. Adaptado pelo autor, de Cambridge University[330].

A partir do gráfico da Figura 3.189, com as comparações realizadas para os valores do diagrama de Ashby apresentado, é possível notar que os biocompósitos PP/CDB mantiveram os valores de resistência à tração próximos a dos polipropilenos (PP), porém, perderam significativamente a capacidade de deformação na ruptura. Os resultados mostraram que os biocompósitos PP/CDB situam-se com resistência à tração menor que a maioria dos termoplásticos, com capacidade de deformação até a ruptura superior ao poliestireno (PS) e o polimetil-metacrilato (PMMA), mas inferior aos demais. Em relação às madeiras, os biocompósitos PP/CDB mostraram resultados de deformação à ruptura melhores que quase a totalidade das espécies que originaram o diagrama, porém, com maior densidade.



#### 4.3.1.5 Comparações de resistência à tração versus resistência à impacto

Com base nos resultados da Tabela 3.49 e da Tabela 3.51, a Figura 3.190 apresenta uma comparação gráfica, através de um diagrama de Ashby de resistência à tração versus resistência ao impacto Izod com entalhe, do comportamento dos biocompósitos PP/CDB com outros materiais.

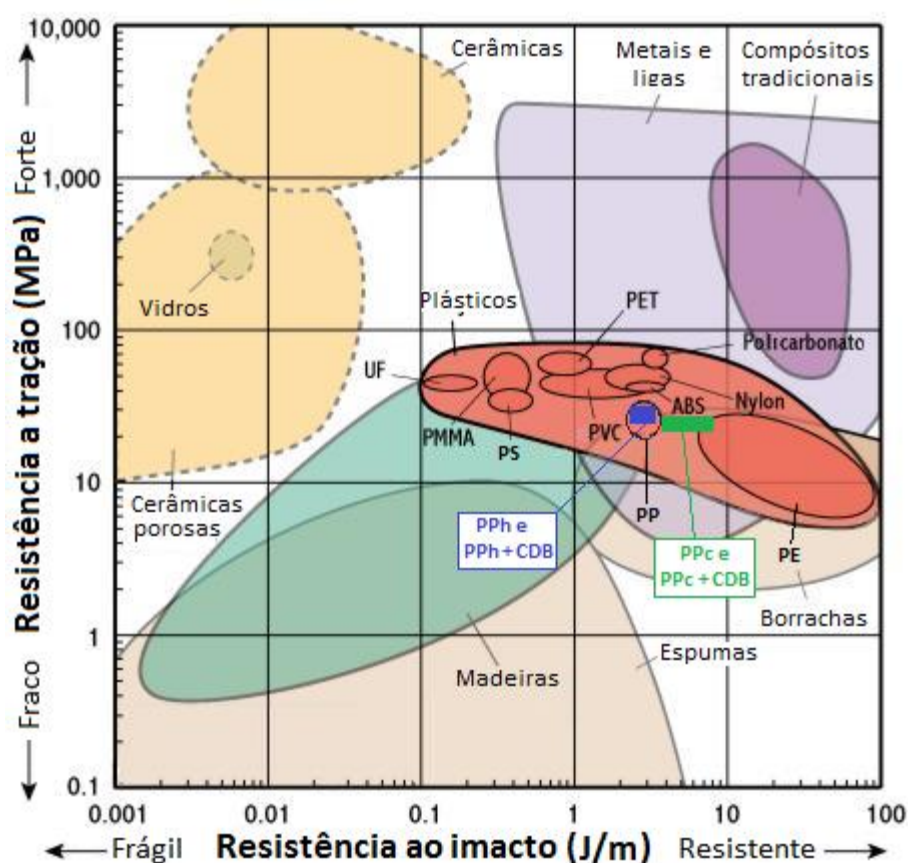


Figura 3.190 Diagrama de Ashby de resistência à tração versus resistência ao impacto Izod com entalhe mostrando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB em relação a outros materiais. Adaptado pelo autor, de Cambridge University[330].

A partir do gráfico da Figura 3.190, com as comparações realizadas para os valores do diagrama de Ashby apresentado, é possível notar que os valores do diagrama de Ashby apresentado, é possível notar que os biocompósitos PP/CDB apresentaram valores de resistência ao impacto melhores que grande parte dos plásticos, apesar da resistência à tração inferior. Os biocompósitos PP/CDB que utilizaram matriz de polipropileno copolímero

(PPc) apresentaram resultados melhores que, com exceção do polietileno (PE), todos os demais plásticos. Em relação às madeiras, os biocompósitos PP/CDB mostraram resultados de resistência ao impacto superiores e com maior resistência a tração que a maioria das espécies.

#### **4.3.2 Comparações com outros compósitos e biocompósitos com matrizes de polipropileno (PP)**

Conforme já mencionado, as variáveis que resultam nas propriedades de um determinado biocompósito são muitas, como o tipo de PP da matriz, a presença e o tipo de compatibilizante, o tipo de processamento e seus parâmetros, as dimensões e morfologia das cargas lignocelulósicas, a percentagem de carga no biocompósito, e diversas outras, tal qual apresentado na Figura 3.61 (revisão bibliográfica: diagrama de causa e efeito (Ishkawa) dos principais grupos de variáveis e variáveis que regem as características de um biocompósito). Portanto, a comparação das propriedades das cargas lignocelulósicas deve ser realizada de forma bastante criteriosa, tendo em vista que, para um mesmo tipo de carga lignocelulósica, podem haver resultados bastante variados, dependendo de uma série de variáveis que, em maior parte, não estão necessariamente relacionadas às características intrínsecas das cargas lignocelulósicas.

Para comparar as propriedades dos biocompósitos PP/CDB com as de outros biocompósitos lignocelulósicos com matriz de PP, foi utilizada a Tabela 3.53, a qual compila os resultados da Tabela 3.7 (revisão bibliográfica: propriedades tração de módulo elástico ( $E_{max}$ ), tensão máxima ( $\sigma_{max}$ ) e alongação ( $\epsilon_{max}$ ), e resistência ao impacto de alguns biocompósitos com matrizes de polipropileno homopolímero (PPh) compatibilizados com diferentes tipos de polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH)), com os resultados obtidos dos biocompósitos PP/CDB para módulo elástico ( $E_{max}$ ), resistência à tração ( $\sigma_{max}$ ), deformação na ruptura ( $\epsilon_{max}$ ) e resistência ao impacto.

Tabela 3.53 Comparação dos resultados dos biocompósitos PP/PCB com os de outros biocompósitos com matriz de polipropileno (PP), compatibilizados com polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH).

Carga Lignocelulósica			PP-g-MAH		$E_{max}$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_{max}$ (%)	Impacto (J/m)
Tipo	% (w/w)	Morf.	Tipo	% (w/w)				
Bagaço de cana[259]	30%	Part.	DW-1100PP	5,0%	3000	24		
Casca de acácia[260]	30%	Part.	Polybond 3200	2,0%	800	28,5	11,0%	22,0
Casca de arroz[261]	30%	Part.	Epolene E-43	3,0%		29		38,0
Casca de arroz[221]	30%	Part.	Polybond 3200	3,0%		40		30,7
Casca de cevada[262]	40%	Part.	PPMA 6452	5,0%		35	2,5%	14,9
Casca de mandioca[263]	50%	Part.	Polybond 3200	3,0%		27,7		16,4
Casca de soja[264]	30%	Part.	Polybond 3200	5,0%	750	22	6,0%	
Fibra de bambu[265]	30%	Fibra	Polybond 3200	2,5%		40,6	6,6%	16,0
Fibra de bambu[259]	30%	Fibra	DW-1100PP	5,0%	3000	21		
Fibra de cânhamo[266]	30%	Fibra	Polybond 3200	5,0%	2700	32		
Fibra de cânhamo[267]	30%	Fibra	Sigma Aldrich	3,0%	5232	41,1	4,7%	20,2
Fibra de coco[268]	30%	Fibra	Polybond 3200	4,0%	1270	22,7	1,3%	-
Fibra de coco[257]	30%	Fibra	Orevac CA100	1,5%	900	37		20,0
Fibra de juta[269]	30%	Fibra	Exxelor PO 1020	2,0%	4500	39		40,9
Fibra de linho[267]	30%	Fibra	Sigma Aldrich	3,0%	5178	40,1	3,6%	20,7
Fibra de sisal[267]	30%	Fibra	Sigma Aldrich	3,0%	4928	38	4,3%	16,4
Folha de mamão[270]	20%	Fibra	G.S. Chemical	5,0%	722	33,5		27,0
Serragem[221]	30%	Part.	Polybond 3200	3,0%		38		32,1
Serragem[21]	40%	Part.	Polybond 3200	5,0%	3010	43	2,1%	11,0
Serragem[259]	30%	Part.	DW-1100PP	5,0%	3100	23		
<b>Médias biocomp.</b>	<b>31%</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>3,6%</b>	<b>1954</b>	<b>32,7</b>	<b>2,11</b>	<b>16,3</b>
PPh	0%	-	-	-	1918	33,3	546,9	24
PPc	0%	-	-	-	1922	29,4	430,7	77,6
CLCh (PPh+CS)	30%	Part.	Polybond 3200	3,0%	2473	33,6	4,5	20
CLMh (PPh+MC)	30%	Part.	Polybond 3200	3,0%	2895	35,1	5,5	23
CLCc (PPc+CS)	30%	Part.	Polybond 3200	3,0%	2513	28,4	4,5	27,1
CLCh (PPc+MC)	30%	Part.	Polybond 3200	3,0%	2790	30	6,4	32,2
<b>Médias PP/CDB</b>	<b>30%</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>3,0%</b>	<b>2668</b>	<b>32</b>	<b>5,2</b>	<b>25,6</b>

Onde PPh=Polipropileno homopolímero, PPc= Polipropileno copolímero, CLCh= PPh+30% casca da semente (CS), CLMh=PPh+30% mesocarpo (MC), CLCc= PPc+30% casca da semente (CS) e CLMc=PPc+30% mesocarpo (MC).

Para comparação com outros compósitos e biocompósitos com matriz de polipropileno (PP), foi usado o diagrama de Ashby do trabalho de Sobczak L. e colaboradores, mostrado na Figura 3.62. É importante ressaltar que, diferente dos diagramas de Ashby que compararam os resultados com outras classes de materiais, este gráfico não se encontra em escala logarítmica devido à maior proximidade de valores entre as propriedades dos materiais presentes. Assim, a Figura 3.191 apresenta um gráfico de Ashby de tensão máxima versus módulo

elástico de diferentes compósitos e biocompósitos com matriz de polipropileno em comparação com os resultados obtidos dos biocompósitos PP/CDB.

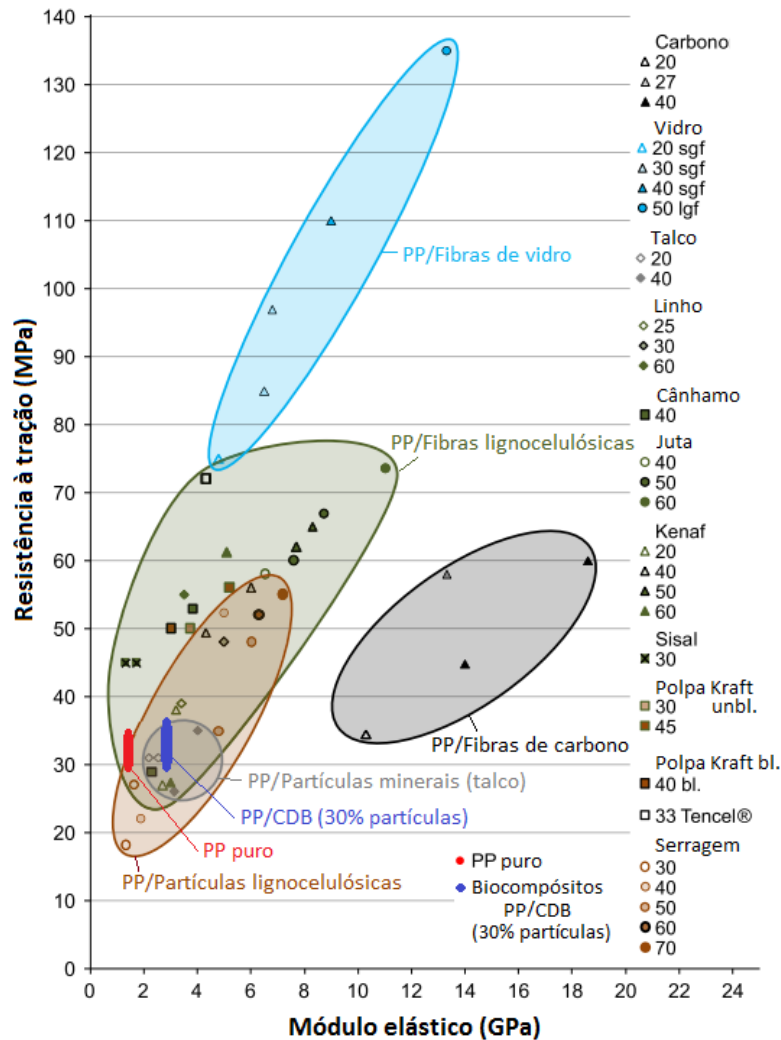


Figura 3.191 Diagrama de Ashby de resistência à tração ( $\sigma_{\max}$ ) versus módulo elástico ( $E_{\max}$ ) comparando o comportamento dos biocompósitos PP/CDB com o de outros compósitos e biocompósitos com matriz de polipropileno (PP). Adaptado pelo autor, de Sobczak L. e colaboradores[258].

Ao interpretar os dados da Tabela 3.53 e o gráfico da Figura 3.191, nota-se que alguns biocompósitos de polipropileno (PP) com cargas lignocelulósicas na forma de partículas apresentaram resultados superiores, porém, é importante ressaltar que, conforme mencionado, há inúmeras variáveis envolvidas como,

por exemplo, a percentagem de carga, que apresentou valores de até 70% da massa total de alguns biocompósitos, um valor bastante superior aos 30% utilizados nos biocompósitos PP/CDB.

Desta forma, com base nos resultados da Tabela 3.53 e no gráfico da Figura 3.191, é possível concluir que os biocompósitos PP/CDB apresentaram bons resultados para materiais com esta composição (matriz de PP, 30% de carga particulada, uso de 3% de compatibilizante PP-g-MAH Polybond 3200). Além disso, se estudadas melhores formas de se otimizar as variáveis envolvidas em sua confecção, é provável que sejam conseguidos resultados ainda melhores.

Tendo em vista os objetivos deste trabalho, que foram a caracterização do material lignocelulósico e o desenvolvimento de um processo de que transformasse as cascas das sementes (CS) e os mesocarpos (MC) do fruto da castanha do Brasil (CDB) (*Bertholletia excelsa*), que são os principais resíduos do processo de extração comercial das amêndoas da CDB, em cargas lignocelulósicas para utilização em biocompósitos de matrizes poliméricas, pode-se concluir que houve êxito e que, desta forma, os biocompósitos PP/CDB podem ser considerados tecnicamente viáveis.



## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho obteve resultados relacionados à caracterização e ao reaproveitamento, principalmente como carga em biocompósitos com matrizes de polipropileno homopolímero e copolímero, dos materiais lignocelulósicos do fruto da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), que são os pericarpos dos frutos e as cascas das sementes. A caracterização destas partes mostrou que os pericarpos dos frutos são constituídos de três camadas distintas; denominadas de exocarpo, mesocarpo e endocarpo; e as cascas da semente, de cinco; denominadas exotesta, mesotesta taninosa, mesotesta estrutural, mesotesta vascular e tégmen; cada uma com diferentes composições morfológicas, celulares e químicas. Foi constatado que os frutos apresentaram diâmetro em torno de 11cm, peso em torno de 480g e continham cerca de 18 sementes, de comprimento, largura e peso respectivamente em torno de 0,43cm, 0,18cm e 3,36g, em seu interior. Em relação à massa total dos frutos, as amêndoas e as cascas das sementes corresponderam à cerca de 12% cada, o exocarpo e o endocarpo juntos à cerca de 26%, e o mesocarpo à cerca de 50%. Portanto, os resíduos do processo de extração das amêndoas corresponderam a quase 90% do fruto. Em relação ao comportamento térmico destas camadas, a Análise Termogravimétrica mostrou haver uma relação entre decomposição térmica sob atmosfera inerte até 500°C e lignificação, que foi maior em camadas mais lignificadas. No ensaio de Temperatura "Onset" de Oxidação, foi notado uma reação fortemente exotérmica do mesocarpo, indicando que este material pode possivelmente ser utilizado também na geração de energia. Nas análises por Calorimetria Exploratória Diferencial, as diversas transições térmicas, ocorridas até 250°C, mostraram ser possível o processamento dos materiais com polipropileno. Em relação à dureza, os materiais lignocelulósicos analisados apresentaram dureza elevada, entre 50 e 80 Shore D, com o mesocarpo como a camada mais dura.

Para utilização como cargas em biocompósitos, os materiais lignocelulósicos foram separados em exocarpos e endocarpos juntos, em mesocarpos, e em cascas das sementes, porém, devido à degradação em temperaturas mais baixas, somente os dois últimos foram incorporados ao

polipropileno e plenamente analisados. Para utilização dos materiais lignocelulósicos como cargas, foi desenvolvido um método de beneficiamento, o qual envolveu etapas de limpeza e moagem, e que se mostrou eficaz. Na análise dos materiais particulados resultantes do beneficiamento, foi constatado que as partículas apresentaram tamanhos variados, até o limite de 50 mesh; com partículas constituídas de células de diferentes tipos, e com razão de aspecto menor que 5. A densidade aparente dos materiais particulados situou-se em torno de  $0,6 \text{ g/cm}^3$  e a densidade real em torno de  $1,5 \text{ g/cm}^3$ . Na análise de perda ao fogo, os materiais apresentaram altos teores de voláteis, principalmente o mesocarpo. Na análise das cinzas por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X, foi constatada a presença majoritária de potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), além da menor quantidade de diversos outros metais como alumínio (Al) e cobre (Cu). Na análise química dos extraíveis e dos polímeros estruturais, foi constatado que os teores de extraíveis, de lignina, de celulose e de hemicelulose, foram respectivamente de 8,9%; 60,8%; 16,8% e 13,8%, para as cascas das sementes, e de 5,5%; 36,3%; 33,9% e 24,3%, para os mesocarpos. Para obtenção destes resultados foi desenvolvido um método de análise química com várias etapas, onde se pôde verificar sua eficácia através do levantamento do espectro de absorvância desses materiais por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). Para cada composição foram associadas observações microscópicas dos tipos de células encontrados nas camadas e seus respectivos estado de lignificação. Na análise térmica, foi verificado que os materiais particulados do exocarpo e do endocarpo apresentaram elevada decomposição à uma temperatura baixa e inadequada para o processamento como carga em biocompósitos de polipropileno. Desta forma, apenas os materiais particulados provenientes das cascas das sementes e dos mesocarpos foram incorporados aos biocompósitos desenvolvidos.

Por fim, os materiais particulados provenientes do mesocarpo e da casca da semente foram incorporados aos polipropilenos homopolímero e copolímero, em uma extrusora de dupla rosca, utilizando-se uma quantidade de 30% (w/w) de carga e 3% (w/w) de compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido



maleico. Para vias de comparação de resultados, amostras puras dos polipropilenos também foram processadas, de modo a enfrentarem os mesmos ciclos térmicos e de cisalhamento que os biocompósitos. Ao final, corpos de prova destes materiais foram moldados por injeção para realização de ensaios de dureza, resistência à tração, resistência à flexão e resistência ao impacto. Os biocompósitos obtidos apresentaram densidade em torno de  $1\text{g/cm}^3$ , um resultado cerca de 13% maior que o dos polipropilenos das matrizes. Nos ensaios de dureza, os biocompósitos apresentaram valores entre 74 e 78 Shore D, um aumento entre 4% e 7% em relação aos polipropilenos puros. Na análise do comportamento térmico, os biocompósitos apresentaram temperaturas de início de decomposição em Análise Termogravimétrica na faixa de  $260^\circ\text{C}$ , contra mais de  $300^\circ\text{C}$  para dos polipropilenos puros. Na análise do Calorimetria Exploratória Diferencial foi concluído que, na faixa de temperatura do ensaio ( $0^\circ\text{C}$  a  $250^\circ\text{C}$ ), não aconteceram outras transformações que não fossem as de fusão e cristalização dos polipropilenos utilizados nas matrizes. Com isso pôde-se concluir que os biocompósitos obtidos são aplicáveis em temperaturas semelhantes às dos polipropilenos puros. Nos ensaios de resistência à tração, em relação aos polipropilenos puros, houve ganho significativo, entre 30% e 50%, em relação ao módulo elástico; ganhos da ordem de 10% em relação à deformação na ruptura; pouca variação nas propriedades de resistência à tração e flexão; e redução drástica capacidade da deformação até a ruptura, porém, apresentando valores em torno de 5%, considerados suficientes para a maioria das aplicações envolvendo plásticos e madeiras. Nos ensaios resistência à flexão, conforme esperado, houve uma tendência semelhante ao comportamento observado nos ensaios de flexão. Nos ensaios de resistência ao impacto, os biocompósitos apresentaram perdas significativas em relação aos polímeros puros, de 17% para a matriz de polipropileno homopolímero e de 60% para matriz de polipropileno copolímero. Mesmo assim os valores obtidos, em torno de  $25\text{J/m}$ , podem ser considerados bons em relação a outros biocompósitos, plásticos e madeiras. Conforme esperado, o uso da matriz de polipropileno copolímero proporcionou maior resistência ao impacto, com ganhos entre 12% e 30%, dependendo do tipo da carga, em relação aos

biocompósitos com matrizes de polipropileno homopolímero. Em relação a todos os resultados, os biocompósitos com cargas provenientes do mesocarpo foram superiores aos que utilizaram cargas das cascas das sementes, porém, ambos apresentaram bons resultados em relação a outros biocompósitos, à maioria das madeiras e até à plásticos de maior custo que o polipropileno, em diversas combinações de propriedades.

Desta forma, pode-se concluir que, neste trabalho, os materiais lignocelulósicos provenientes dos resíduos do processo de extração das amêndoas da castanha do Brasil foram caracterizados, desenvolveu-se um método de beneficiamento destes materiais para uso como cargas em biocompósitos de matriz polimérica e, por fim, estes materiais foram incorporados à matrizes de polipropileno, onde os biocompósitos desenvolvidos se mostraram tecnicamente viáveis, vindo a representar uma nova oportunidade de contribuição ao desenvolvimento socioeconômico da região amazônica.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Como possíveis trabalhos futuros, são sugeridos:

- Preparação de biocompósitos com materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (*Bertholetia excelsa*) com outras matrizes termoplásticas, como polietileno (PE) e policloreto de vinila (PVC), por exemplo, além de matrizes biodegradáveis como, por exemplo, o poliácido láctico (PLA)
- Preparação de biocompósitos com matrizes poliméricas com os resíduos do processo de extração das amêndoas da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), porém, incorporados como cargas beneficiadas sem as etapas de escovação da superfície dos mesocarpos com escova rotativa de fios de aço e sem seleção manual de impurezas, objetivando uma aplicação industrial com menor custo.
- Avaliação da influência dos diferentes parâmetros de composição e processo nos resultados das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos biocompósitos com materiais lignocelulósicos da castanha do Brasil (*Bertholetia excelsa*) com matrizes de polipropielno.
- Desenvolvimento de um método de utilização dos resíduos do processo de extração das amêndoas da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*), como biomassa para gaseificação e geração de energia.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DOMINGUES, M.S. e C. BERMANN, O arco de desflorestamento na Amazônia: da pecuária à soja. *Ambiente & sociedade*, 2012. 15(2): p. 1-22.
- [2] NWF. A Path Towards Zero Deforestation Cattle. 2015 [Acessado em 15 de novembro de 2015]; Disponível em: <http://www.zerodeforestationcattle.org>.
- [3] SOARES-FILHO, B.S., et al., Modelling conservation in the Amazon basin. *Nature*, 2006. 440(7083): p. 520-523.
- [4] RIVERO, S., et al., Pecuária e desmatamento: uma análise das principais causas diretas do desmatamento na Amazônia. *Nova economia*, 2009. 19(1): p. 41-66.
- [5] ANGELO, H., et al., O custo social do desmatamento da Amazônia brasileira: o caso da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*). *Ciência Florestal*, 2013. 23(1): p. 183-191.
- [6] GONÇALO, J.E., Gestão e comercialização de produtos florestais não madeireiros (PFNM) da biodiversidade no Brasil. 2006.
- [7] Florestabilidade, P., Florestabilidade: educação para o manejo florestal : livro de conteúdo. 2012, Rio de Janeiro: Fundação Roberto Marinho. 148.
- [8] PETRECHEN, G.P., Acervo fotográfico do autor. 2014.
- [9] PETRECHEN, G.P., Elaborado pelo autor. 2017.
- [10] ASTM, ASTM D883-2012, in Standard Terminology Relating to Plastics. 2012, American Society for Testing and Materials - ASTM: American Society for Testing and Materials - ASTM.
- [11] CALLISTER, W.D. e D.G. RETHWISCH, Materials science and engineering. Vol. 5. 2011: John Wiley & Sons NY.
- [12] CANEVAROLO, S.V.J., Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2006: Artliber.
- [13] KARIAN, H., Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded. 2003: CRC press.
- [14] BISPO, S.J.L., Estudo das propriedades mecânicas de biocompósitos de polipropileno reforçados com fibras naturais. 2011, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

- [15] FOWLER, P.A., J.M. HUGHES, e R.M. ELIAS, Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2006. 86(12): p. 1781-1789.
- [16] RAMIRES, E., Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais. 2010. 277 p. 2010, Tese (Doutorado em Físico-Química)-Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [17] DUMITRIU, S., *Polymeric biomaterials, revised and expanded*. 2001: CRC Press.
- [18] STARK, N.M. e R.E. ROWLANDS, Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites. *Wood and fiber science*, 2007. 35(2): p. 167-174.
- [19] KARNANI, R., M. KRISHNAN, E R. NARAYAN, Biofiber-reinforced polypropylene composites. *Polymer Engineering & Science*, 1997. 37(2): p. 476-483.
- [20] YANG, H.-S., et al., Properties of lignocellulosic material filled polypropylene bio-composites made with different manufacturing processes. *Polymer Testing*, 2006. 25(5): p. 668-676.
- [21] ICHAZO, M., et al., Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. *Composite structures*, 2001. 54(2): p. 207-214.
- [22] ROWELL, R.M., *Opportunities for lignocellulosic materials and composites*. 1992, ACS Publications.
- [23] MARINELLI, A.L., et al., Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2008. 18(2): p. 92-99.
- [24] PEREIRA, M.S., Estudo Do Processo de craqueamento termo-catalítico de polímeros (polietileno, polipropileno e poliestireno) para produção de combustível. 2016, Universidade Federal do Pará.
- [25] GAY, M., B. POPE, E J. WHARTON, *Propylene from Biomass*. 2011.
- [26] MONTENEGRO, R.S.P., et al., *Polipropileno*. Gerência Setorial de Química do BNDES (AO1/GESET4), São Paulo, 1996.

- [27] BRASKEM, Catálogo de produtos Braskem. Poliolefinas. 2016, Braskem: Braskem.
- [28] MARTINS, L., Z.P.G.E. SILVA, e B.C. SILVEIRA. Produção e comercialização da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*, hbk) no estado do Acre-Brasil, 1998-2006; em: Presentation in XLVI Congresso de Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. 2008.
- [29] COSTA, J.R.D., E.V. WANDELLI, e A.B.C. CASTRO, Aspectos silviculturais da castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa*) em sistemas agroflorestais na Amazônia Central. 2009.
- [30] PEDROZO, E.Á., et al., Produtos Florestais Não Madeiráveis (PFNMs): as filières do açaí e da castanha da Amazônia. Revista de Administração e Negócios da Amazônia, 2011. 3(2): p. 88-112.
- [31] OISHI, C.A., Resíduo da castanha da Amazônia (*Bertholletia excelsa*) como ingrediente em rações para juvenis de tambaqui (*Colossoma macropomum*). 2007.
- [32] RIBEIRO, M.B.N., Ecologia, manejo e sustentabilidade da exploração da castanha-da-Amazônia (*Bertholletia excelsa*) pelos índios Kayapó, sudeste da Amazônia. 2011, PhD Thesis. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Brazil.
- [33] PACHECO, A.M., Selênio e aflatoxinas em castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* HBK) e qualidade de produtos derivados. 2007.
- [34] NINÁN, E.S.A. e J.A.R. RANGEL, Manejo Forestal de *Bertholletia excelsa* HBK (castaña o nuez de Brasil). Revista Forestal Latinoamericana, 2010. 25(1): p. 93-113.
- [35] CAMARGO, F.F., Etnoconhecimento e variabilidade morfológica da castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.: Lecythidaceae) em área da Amazônia matogrossense, in Faculdade de Engenharia Florestal, Programa de pós-Graduação em Ciências Florestais e Ambientais. 2010, Universidade Federal do Mato Grosso: UFMT. p. 127.
- [36] MULLER, C., et al., A cultura da castanha-do-brasil. EMBRAPA-SPI. Coleção Plantar, 1995.

- [37] DONADIO, L., F. MÔRO, E A. SERVIDONE, Frutas nativas. São Paulo: Novos Talentos, 2002.
- [38] MAIS CASTANHAS, Acervo fotográfico da empresa Mais Castanhas. 2014.
- [39] PENNACCHIO, H.L., Castanha-do-brasil, proposta de preço mínimo, safra 2006/2007. Revista Conab, 2007: p. 124-127.
- [40] CHAVES, N., Dossiê técnico (Cultivo da Castanha-do-Brasil). CDT/UNB, 2007.
- [41] MAPFORGEN, Atlas for the conservation of forest genetic resources. 2015, LAFORGEN: Bioversity International, INIA - Espanha.
- [42] SHANLEY, P., et al., Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica. 2005: CIFOR.
- [43] DE SOUZA, M., Estudos de processos tecnológicos para obtenção de produtos da Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*, HB K.). 1984, tese de doutorado, Dept. Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- [44] MALTA, E., Castanha do Brasil, in Momento Ambiental. 2011: Youtube - Canal do Conselho da Justiça Federal.
- [45] FERRI, M.G., Botânica: Morfologia externa das plantas: organografia. 1981: NBL Editora.
- [46] RAVEN, P.H., R.F. EVERT, e S.E. EICHHORN, Biologia vegetal, in Biologia vegetal. 2007, Guanabara.
- [47] APPEZZATO-DA-GLÓRIA, B. e S.M. CARMELLO-GUERREIRO, Anatomia vegetal. 2006.
- [48] TSOU, C.-H. e S.A. MORI, Seed coat anatomy and its relationship to seed dispersal in subfamily Lecythidoideae of the Lecythidaceae (the Brazil nut family). Botanical Bulletin of Academia Sinica, 2002. 43.
- [49] MENEZES, J., A estrutura microscópica de sementes oleaginosas comestíveis.[The microscopic structure of oily and edible seeds.]. Rev. Inst. Adolfo Lutz, 1958. 8: p. 5-44.
- [50] MORI, S.A. e G.T. PRANCE, Taxonomy, ecology, and economic botany of the Brazil nut (*Bertholletia excelsa* Humb. and Bonpl.: Lecythidaceae). Advances in Economic Botany, 1990. 8: p. 130-150.



- [51] PERES, C.A. e C. BAIDER, Seed dispersal, spatial distribution and population structure of Brazilnut trees (*Bertholletia excelsa*) in southeastern Amazonia. *Journal of Tropical Ecology*, 1997. 13(04): p. 595-616.
- [52] CORNER, E.J.H., *The seeds of dicotyledons*. Vol. 1. 1976: Cambridge University Press.
- [53] DE CAMARGO, I.P., E.M. DE CASTRO, e M.L. GAVILANES, Aspectos da anatomia e morfologia de amêndoas e plântulas de castanheira-do-brasil. *Cerne*, 2000. 6(2): p. 11-18.
- [54] SANTOS, J.U.M.D., et al., *Bertholletia excelsa* Humboldt & Bonpland (Lecythidaceae): aspectos morfológicos do fruto, da semente e da plântula. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi Ciências Naturais*, 2006. 1(2): p. 103-112.
- [55] BARBOSA, J., *Colheita de Castanha do Brasil*. 2014.
- [56] CORRÊA, M., *A coleta da castanha do Pará*, in *Tecendo Saberes*. 2015: Instituto Catitu.
- [57] DE LA RUE, S., *Superalimentos*, in *Globo Reporter*. 2013: Rede Globo Amazônia.
- [58] FAOSTAT, F., *Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division (2014)*. 2015.
- [59] KOSIKOVA, D., *Globalization on the Brazil Nut Market*. 2016, IndexBox Marketing & Consulting: IndexBox Marketing & Consulting.
- [60] UN, UNData. 2016, United Nations Statistics Division: United Nations.
- [61] EMBRAPA. *Mapeamento de Castanhais Nativos e Caracterização Socioambiental e Econômica de Sistemas de Produção da Castanha-do-Brasil na Amazônia (MapCast)*. 2016 [Acessado em 10 de dezembro]; Disponível em: <https://www.embrapa.br/amazonia-ocidental/busca-de-projetos/-/projeto/206335/mapeamento-de-castanhais-nativos-e-caracterizacao-socioambiental-e-economica-de-sistemas-de-producao-da-castanha-do-brasil-na-amazonia-mapcast>.
- [62] INDFCF, *Global Statistical Review 2014-2015*. 2016, International Nut and Dried Fruit Council Foundation. p. 76.

- [63] BAYMA, M.M.A et al., Aspectos da cadeia produtiva da castanha-do-brasil no estado do Acre. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais 2014. 9(2): p. 417-426.
- [64] CONAB, Produtos da Sociobiodiversidade. Vol. 2 2015., P.d.p.m.S. 2015/2016., Editor. 2015, Conab: Companhia Nacional de Abastecimento: Companhia Nacional de Abastecimento.
- [65] WAYNES´S WORD, Waynes´s word: an on-line textbook of natural history. 2015 [Acessado em 4 de julho de 2015]; Disponível em: <http://waynesword.palomar.edu/ecoph1.htm>.
- [66] FAIRTRADE, Minimum Price and Premium Information. 2016, Fairtrade International.
- [67] IBGE, Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. 2014, IBGE–Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística: IBGE–Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- [68] UN, Atlas do Desenvolvimento humano no Brasil. 2013, Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento.
- [69] FREECLIPARTNOW, Drupe Peach Diagram, D.P. Diagram, Editor. 2014: Freeclipartnow.
- [70] PETRECHEN, G.P., Mini Curso - Cargas Naturais Vegetais para uso em Compósitos Termoplásticos. 2016: Feiplar Composites & Feipur.
- [71] KLOCK, U., et al., Química da madeira. Curitiba: UFPR, 2005. 3.
- [72] LOQUÉ, D., H.V. SCHELLER, e M. PAULY, Engineering of plant cell walls for enhanced biofuel production. Current opinion in plant biology, 2015. 25: p. 151-161.
- [73] PAIVA, E.P., M.S. LIMA, e J.A. PAIXÃO, Pectina: propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. Revista Iberoamericana de Polímero, 2009. 10(4): p. 196-211.
- [74] KLOCK, U., Lignina: Disciplina química da madeira. Curitiba: UFPR, 2015.
- [75] KLEMM, D., et al., Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. Angewandte Chemie International Edition, 2005. 44(22): p. 3358-3393.
- [76] DELMER, D.P. e Y. AMOR, Cellulose biosynthesis. The Plant Cell, 1995. 7(7): p. 987.

- [77] BARNETT, J. e G. JERONIMIDIS, Wood quality and its biological basis. 2009: John Wiley & Sons.
- [78] GARDNER, K. e J. BLACKWELL, The structure of native cellulose. *Biopolymers*, 1974. 13(10): p. 1975-2001.
- [79] BLEZKI, A. e J. GASSAN, Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in polymer science*, 1999. 24(2): p. 221-274.
- [80] ELEMA, R., A model for the degradation of cotton cellulose. in *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 1973. Wiley Online Library.
- [81] OKAZAKI, M. e M. MOO-YOUNG, Kinetics of enzymatic hydrolysis of cellulose: analytical description of a mechanistic model. *Biotechnology and bioengineering*, 1978. 20(5): p. 637-663.
- [82] LIA, X., DINGA E., e G., LI, A method of preparing spherical nano-crystal cellulose with mixed crystalline forms of cellulose I and II. *Polymer Plastics*, 2001. 19(3): p. 291-296.
- [83] KONTTURI, E., T. TAMMELIN, e M. ÖSTERBERG, Cellulose model films and the fundamental approach. *Chemical Society Reviews*, 2006. 35(12): p. 1287-1304.
- [84] SILVA, D.D.J. e M. D'ALMEIDA, Nanocristais de celulose. *O papel*, 2009. 70(7): p. 34-52.
- [85] WADA, M., et al., The structure of celluloses. *Powder Diffraction*, 2008. 23(02): p. 92-95.
- [86] MOON, R.J., et al., Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 2011. 40(7): p. 3941-3994.
- [87] NISHIYAMA, Y., et al., Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I $\alpha$  from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. 125(47): p. 14300-14306.
- [88] HABIBI, Y., L.A. LUCIA, e O.J. ROJAS, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 2010. 110(6): p. 3479-3500.
- [89] LIN, N., J. HUANG, e A. DUFRESNE, Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. *Nanoscale*, 2012. 4(11): p. 3274-3294.

- [90] DE SOUZA LIMA, M.M. e R. BORSALI, Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004. 25(7): p. 771-787.
- [91] ELAZZOUI-HAFRAOUI, S., et al., The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 2007. 9(1): p. 57-65.
- [92] BECK-CANDANEDO, S., M. ROMAN, e D.G. GRAY, Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 2005. 6(2): p. 1048-1054.
- [93] DONALDSON, L., Cellulose microfibril aggregates and their size variation with cell wall type. *Wood Science and Technology*, 2007. 41(5): p. 443.
- [94] EK, M., G. GELLERSTEDT, e G. HENRIKSSON, *Wood Chemistry and Biotechnology*. Vol. 1. 2009: Walter de Gruyter.
- [95] SANTIAGO, R., J. BARROS-RIOS, e R.A. MALVAR, Impact of cell wall composition on maize resistance to pests and diseases. *International journal of molecular sciences*, 2013. 14(4): p. 6960-6980.
- [96] OLIVEIRA JUNIOR, C., M.R. BRAGA, e M.S. BUCKERIDGE, Efeitos de oligossacarídeos de xiloglucano sobre o metabolismo extracelular de *Rudgea jasminoides* durante o crescimento. *Hoehnea*, 2006. 33: p. 239-246.
- [97] DEY, P.M. e J.B. HARBORNE, *Plant biochemistry*. 1997: Academic press.
- [98] NORTON, R.E., *Conservation of artifacts made from plant materials. The conservation of artifacts made from plant materials*, 1990: p. 195-285.
- [99] ALVES, R.E., *Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução*. 2011, Universidade de São Paulo.
- [100] WHETTEN, R. AND R. SEDEROFF, Lignin biosynthesis. *The plant cell*, 1995. 7(7): p. 1001.
- [101] LEWIS, N.G. e E. YAMAMOTO, Lignin: occurrence, biogenesis and biodegradation. *Annual review of plant biology*, 1990. 41(1): p. 455-496.
- [102] MONTEIRO, M.B.D.O., R.P.W. PEREIRA, e H.D.S. ABREU, *Bioquímica da lignificação de células xilêmicas*. Departamento Produtos Florestais-Instituto de Florestas-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2004.

- [103]CHEN, F., et al., A polymer of caffeoyl alcohol in plant seeds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012. 109(5): p. 1772-1777.
- [104]TOBIMATSU, Y., et al., Coexistence but independent biosynthesis of catechyl and guaiacyl/syringyl lignin polymers in seed coats. *The Plant Cell*, 2013. 25(7): p. 2587-2600.
- [105]ZHONG, R., et al., Essential role of caffeoyl coenzyme A O-methyltransferase in lignin biosynthesis in woody poplar plants. *Plant Physiology*, 2000. 124(2): p. 563-578.
- [106]KLOCK, U., Componentes acidentais da madeira: Disciplina química da madeira. Curitiba: UFPR, 2015.
- [107]MONTEIRO, J.M., et al., Taninos: uma abordagem da química à ecologia. *Química Nova*, 2005. 28(5): p. 892.
- [108]NORCONK, M.A., B.W. GRAFTON, e N.L. CONKLIN-BRITTAIN, Seed dispersal by neotropical seed predators. *American Journal of Primatology*, 1998. 45(1): p. 103-126.
- [109]OTANI, T. e E.I. SHIBATA, Seed dispersal and predation by Yakushima macaques, *Macaca fuscata yakui*, in a warm temperate forest of Yakushima Island, southern Japan. *Ecological Research*, 2000. 15(2): p. 133-144.
- [110]WRANGHAM, R. e P. WATERMAN, Condensed tannins in fruits eaten by chimpanzees. *Biotropica*, 1983: p. 217-222.
- [111]SCALBERT, A., Antimicrobial properties of tannins. *Phytochemistry*, 1991. 30(12): p. 3875-3883.
- [112]HAMBURGER, M., A. MARSTON, and K. HOSTETTMANN, Search for new drugs of plant origin. *Advances in drug research*, 1991. 20(181): p. 10.
- [113]MORI, F.A., et al., Análise cinética da cura de adesivos de taninos das cascas de três espécies de *Eucalyptus* por calorimetria diferencial exploratória (DSC). *Revista Êrvore*, 2002. 26(4): p. 493-497.
- [114]VITAL, B.R., et al., Adesivos à base de taninos das cascas de duas espécies de eucalipto para produção de chapas de flocos. *Revista Árvore*, 2004. 28(4): p. 571-582.
- [115]PIZZI, A., Pine tannin adhesives for particleboard. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 1982. 40(8): p. 293-301.

- [116]BALLERINI, A., A. DESPRES, e A. PIZZI, Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 2005. 63(6): p. 477-478.
- [117]PLOMLEY, K., Tannin-formaldehyde adhesives for wood. 1966: CSIRO.
- [118]PETERSON, R.L., C.A. PETERSON, e L.H. MELVILLE, Teaching plant anatomy through creative laboratory exercises. 2008: NRC Research Press.
- [119]IFSC-USP, Introdução à Biologia Vegetal. 2001, Universidade Federal de São Carlos: Instituto de Física da Universidade de São Carlos - IFSC.
- [120]BOTANY-ONLINE, Sclerenchyma Bundle of a Bromeliad Leaf (Acanthostachys). 2004, Botany online: Botany online.
- [121]SADAVA, D., et al., Vida: A Ciência da Biologia-: Volume 2: Evolução, Diversidade e Ecologia. Vol. 2. 2009: Artmed Editora.
- [122]RUDALL, P.J., Anatomy of flowering plants: an introduction to structure and development. 2007: Cambridge University Press.
- [123]KRISTÓF, Z., et al., Structure of Plants and Fungi. E-learning scientific content development in ELTE TTK. 2013, Eötvös Loránd University: Eötvös Loránd University. 101.
- [124]RAVEN, P.H., R.F. EVERT, e S.E. EICHHORN, Biology of plants. 8 ed. 2014: Macmillan.
- [125]DONALDSON, L.A., Lignification and lignin topochemistry, an ultrastructural view. *Phytochemistry*, 2001. 57(6): p. 859-873.
- [126]ALBERSHEIM, P., et al., Plant cell walls. 2010: Garland Science.
- [127]ZEIER, J. e L. SCHREIBER, Chemical composition of hypodermal and endodermal cell walls and xylem vessels isolated from *Clivia miniata* (identification of the biopolymers lignin and suberin). *Plant Physiology*, 1997. 113(4): p. 1223-1231.
- [128]SCHMIDT, M., et al., Label-free in situ imaging of lignification in the cell wall of low lignin transgenic *Populus trichocarpa*. *Planta*, 2009. 230(3): p. 589-597.
- [129]SERK, H., et al., Cooperative lignification of xylem tracheary elements. *Plant signaling & behavior*, 2015. 10(4): p. e1003753.
- [130]SERK, H., Cellular Aspects of Lignin Biosynthesis in Xylem Vessels of *Zinnia* and *Arabidopsis*. 2015, Umeå universitet.

- [131]SJOSTROM, E., Wood chemistry: fundamentals and applications. 2013: Elsevier.
- [132]FIGUEROA, M.J.M. and P.D. de Moraes, Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. *Ambiente Construído*, 2009. 9(4): p. 157-174.
- [133]HODZIC, A. e R. SHANKS, Natural fibre composites: materials, processes and properties. 2014: Woodhead Publishing.
- [134]CHEREMISINOFF, N.P., Handbook of polymer science and technology. Vol. 4. 1989: CRC Press.
- [135]SHACKELFORD, J.F. e M.K. MURALIDHARA, Introduction to materials science for engineers. 2005.
- [136]SALMEN, N., Thermal softening of the components of paper and its effect on mechanical properties. in Preprints of papers, 65th annual meeting, Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association. 1979. Montreal, Quebec (2300 Sun Life Building, Montreal, Quebec, Canada H3B 2X9), The Section, 1979.
- [137]ZERONIAN, S. e E. MENEFEE, Thermally-induced changes in the mechanical properties of ramie and chemically modified ramie. *Journal Applied Polymer Science*, 1976. 28: p. 869.
- [138]IRVINE, G., The glass transitions of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis. *Tappi Journal*, 1984. 67(5): p. 118-121.
- [139]IOELOVICH, M.Y. e G. VEVERIS, The crystallization of amorphized cellulose. *Polymer Science USSR*, 1982. 24(6): p. 1382-1387.
- [140]THAKUR, V.K. e M.K. THAKUR, Handbook of Sustainable Polymers: Structure and Chemistry. 2016, Pan Stanford.
- [141]PIELICHOWSKI, K. e J. NJUGUNA, Thermal degradation of polymeric materials. 2005: iSmithers Rapra Publishing.
- [142]DE PAOLI, M.A., Degradação e estabilização de polímeros. 2009, Artliber São Paulo.
- [143]EMANUEL, N.N.M. e A.L. BUCHACHENKO, Chemical physics of polymer degradation and stabilization. Vol. 1. 1987: VSP.
- [144]WALL, L.A. e J.H. FLYNN, Degradation of polymers. *Rubber Chemistry and Technology*, 1962. 35(5): p. 1157-1221.

- [145] BAMFORD, C.H. e C.F.H. TIPPER, Degradation of polymers. Vol. 14. 1975: Elsevier Science Limited.
- [146] GAISFORD, S., V. KETT, e P. HAINES, Principles of thermal analysis and calorimetry. 2016: Royal society of chemistry.
- [147] HAINES, P.J., Thermal methods of analysis: principles, applications and problems. 2012: Springer Science & Business Media.
- [148] YANG, H., et al., Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, 2007. 86(12): p. 1781-1788.
- [149] CACO, N., Understanding the Differences Between Wood-char and Tar-char: Engineering Project Submitted as Part Requirement for B. Eng.(Hons). 2014.
- [150] WANG, P., et al., Analysis of coal tar derived from pyrolysis at different atmospheres. Fuel, 2013. 104: p. 14-21.
- [151] KOMAKI, I., S. ITAGAKI, e T. MIURA, Structure and thermoplasticity of coal. 2005: Nova Publishers.
- [152] BRIDGWATER, A.V., Advances in thermochemical biomass conversion. 2013: Springer Science & Business Media.
- [153] BRIDGWATER, A.V. e D. BOOCOCK, Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1. Vol. 2. 2013: Springer Science & Business Media.
- [154] HASHIM, M., Bioproducts Processing: Technologies for the Tropics. Vol. 137. 1994: IChemE.
- [155] RAVEENDRAN, K., A. GANESH, e K.C. KHILAR, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. Fuel, 1996. 75(8): p. 987-998.
- [156] OBERNBERGER, I., et al., Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions. Biomass and bioenergy, 1997. 12(3): p. 211-224.
- [157] PANTOJA-CASTRO, M.A. and H. GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannins and tannic acid. Revista latinoamericana de química, 2011. 39(3): p. 107-112.
- [158] DOS SANTOS, O.V., Estudo das potencialidades da castanha-do-brasil: produtos e subprodutos. 2012, Universidade de São Paulo.



- [159]ALÉN, R., R. KOTILAINEN, e A. ZAMAN, Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180–225 C. *Wood Science and Technology*, 2002. 36(2): p. 163-171.
- [160]BREBU, M. e C. VASILE, Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 2010. 44(9): p. 353.
- [161]RIEGEL, I., et al., Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Árvore*, 2008. 32(3): p. 533-543.
- [162]RENDEIRO, G., Combustão e gasificação de biomassa sólida. 2008: Ministério de Minas e Energia (MME).
- [163]BIZZO, W.A., Geração, distribuição e utilização de vapor. Unicamp. cap, 2003. 2: p. 18-40.
- [164]GARCIA, R., Combustíveis e combustão industrial. 2002: Interciência.
- [165]APOLINARIO, S.M., Geração de eletricidade em comunidades isoladas na região amazônica com a utilização de gaseificadores de biomassa. 2006, Dissertação (Mestrado em Energia)—Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. 185p.
- [166]GALLO, J.B., Aspectos do comportamento de polímeros em condições de incêndio. *Polímeros*, 1998. 8(1): p. 23-38.
- [167]KOPYSCINSKI, J., T.J. SCHILDHAUER, e S.M. BIOLLAZ, Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass—A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, 2010. 89(8): p. 1763-1783.
- [168]LORA, E.E.S., et al., Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. *Biocombustíveis*. 1ª. ed. Itajubá: UNIFEI, 2013.
- [169]MENEZES, M.J.S., Poder calorífico e análise imediata da maravalha de *Pinus* (*Pinus* sp) e *Araucária* (*Araucaria angustifolia*) de reflorestamento como resíduos de madeira, in Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Energia na Agricultura, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas. 2013, UNIOESTE: UNIOESTE. p. 65.
- [170]ABNT, ABNT NBR 8112:1986 1986, Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.

- [171] FARINHAQUE, R., Influencia da umidade no poder calorifico da madeira de bracatinga (*Mimosa scabrella*, Benth), e aspecto gerais de combustao. 1981: FUPEF.
- [172] CUNHA, M.P.S.C., et al., Estudo químico de 55 espécies lenhosas para geração de energia em caldeiras. 3º encontro Brasileiro em madeiras e em estruturas de madeira: Anais, 1989. 2: p. 93-121.
- [173] QUIRINO, W.F., et al., Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. *Revista da Madeira*, 2005. 89(100): p. e106.
- [174] ABNT, ABNT/MB 1857:1986 1986, Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT.
- [175] MORAIS, J.P.S., M.D.F. ROSA, e J.M. MARCONCINI, Procedimentos para análise lignocelulósica. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.
- [176] JONES, R.M., *Mechanics of composite materials*. Vol. 193. 1975: Scripta Book Company Washington, DC.
- [177] COURTNEY, T.H., *Mechanical behavior of materials*. 2005: Waveland Press.
- [178] PETERS, S.T., *Handbook of composites*. 2013: Springer Science & Business Media.
- [179] KATZ, H.S. e J. MILESKI, *Handbook of fillers for plastics*. 1987: Springer Science & Business Media.
- [180] PAVLIDOU, S. e C. PAPASPYRIDES, A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in polymer science*, 2008. 33(12): p. 1119-1198.
- [181] XANTHOS, M., *Functional fillers for plastics*. 2010: John Wiley & Sons.
- [182] MALLICK, P.K., *Composites engineering handbook*. 1997: CRC Press.
- [183] RABELLO, M.S., *Aditivos de Polímeros*. São Paulo: Editora Artliber, 2000.
- [184] MARK, J.E., *Physical properties of polymers handbook*. Vol. 1076. 2007: Springer.
- [185] CHAWLA, K.K., *Composite materials: science and engineering*. 2012: Springer Science & Business Media.
- [186] NOSSA, T.D.S., *Estudo comparativo das tensões na interface de compósitos de resina epóxi reforçados com fibras de carbono, aramida e vidro*. 2011.

- [187]AL-QURESHI, H.A., Composite materials: fabrication and analysis. Composite Materials: Fabrication and Analysis, 1988.
- [188]ASKELAND, D.R. e P.P. PHULÉ, The science and engineering of materials. 2006: Springer.
- [189]VOIGT, W., Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. Annalen der physik, 1889. 274(12): p. 573-587.
- [190]REUSS, A., Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 1929. 9(1): p. 49-58.
- [191]RAYSON, H., G. MCGRATH, e A. COLLYER, Fibres, whiskers and flakes for composite applications. Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics, 1986: p. 29-64.
- [192]FREIRE, E., E.E. MONTEIRO, e J.C. CYRINO, Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. Polímeros, 1994: p. 25-32.
- [193]CASARIL, A., et al., Análise micromecânica dos compósitos com fibras curtas e partículas. Revista Matéria, 2007. 12(2): p. 408-419.
- [194]LEE, H.S., D. CHO, e S.O. HAN, Effect of natural fiber surface treatments on the interfacial and mechanical properties of henequen/polypropylene biocomposites. Macromolecular Research, 2008. 16(5): p. 411-417.
- [195]SEIDEL, A., Properties and behavior of polymers. 2011: Wiley & Sons.
- [196]KIM, J.T. e A.N. NETRAVALI, Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. 41(9): p. 1245-1252.
- [197]GODA, K., et al., Improvement of plant based natural fibers for toughening green composites—Effect of load application during mercerization of ramie fibers. Composites Part A: Applied science and manufacturing, 2006. 37(12): p. 2213-2220.

- [198] TSEKOS, I., The sites of cellulose synthesis in algae: diversity and evolution of cellulose-synthesizing enzyme complexes. *Journal of phycology*, 1999. 35(4): p. 635-655.
- [199] MIHRANYAN, A., Cellulose from cladophorales green algae: From environmental problem to high-tech composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. 119(4): p. 2449-2460.
- [200] NAKAGAITO, A., S. IWAMOTO, e H. YANO, Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Applied Physics A: materials science & processing*, 2005. 80(1): p. 93-97.
- [201] HSIEH, Y. C., et al., An estimation of the Young's modulus of bacterial cellulose filaments. *Cellulose*, 2008. 15(4): p. 507-513.
- [202] TOMME, P., R. Warren, and N. Gilkes, Cellulose hydrolysis by bacteria and fungi. *Advances in microbial physiology*, 1995. 37: p. 1-81.
- [203] BARTNICKI-GARCIA, S., Cell wall chemistry, morphogenesis, and taxonomy of fungi. *Annual Reviews in Microbiology*, 1968. 22(1): p. 87-108.
- [204] SACUI, I.A., et al., Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods. *ACS applied materials & interfaces*, 2014. 6(9): p. 6127-6138.
- [205] IWAMOTO, S., et al., Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 2009. 10(9): p. 2571-2576.
- [206] MARTONE, P.T., et al., Discovery of lignin in seaweed reveals convergent evolution of cell-wall architecture. *Current Biology*, 2009. 19(2): p. 169-175.
- [207] BARTON, J., et al., Polymer composites, biocomposites and nanocomposites. Production, composition, properties and application fields. *Chemik*, 2014. 68(4): p. 280-287.
- [208] FARUK, O., et al., Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in polymer science*, 2012. 37(11): p. 1552-1596.

- [209] MOHANTY, A., M. MISRA, e L. DRZAL, Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002. 10(1): p. 19-26.
- [210] MOHANTY, A.K., M. MISRA, e L.T. DRZAL, Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. 2005: CRC press.
- [211] LEE, B.H., H.J. KIM, e W.R. YU, Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties. *Fibers and Polymers*, 2009. 10(1): p. 83-90.
- [212] ZAMPALONI, M., et al., Kenaf natural fiber reinforced polypropylene composites: a discussion on manufacturing problems and solutions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007. 38(6): p. 1569-1580.
- [213] BRITO, G., et al., Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2011. 6(2): p. 127-139.
- [214] NORMA, A.N., 15448-1. Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis—Parte. 1.
- [215] KRZAN, A., et al., Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polymer degradation and stability*, 2006. 91(12): p. 2819-2833.
- [216] ZINI, E. e M. SCANDOLA, Green composites: an overview. *Polymer composites*, 2011. 32(12): p. 1905-1915.
- [217] LA MANTIA, F. e M. MORREALE, Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011. 42(6): p. 579-588.
- [218] KLYOSOV, A.A., Wood-plastic composites. 2007: John Wiley & Sons.
- [219] CLEMONS, C., Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries. *Forest Products Journal*, 2002. 52(6): p. 10.
- [220] BETTINI, S., et al., Investigation on the use of coir fiber as alternative reinforcement in polypropylene. *Journal of applied polymer science*, 2010. 118(5): p. 2841-2848.
- [221] KIM, H. S., et al., The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007. 38(6): p. 1473-1482.

- [222] NATURALFIBREFORAUTOMOTIVE. Natural fibre for automotive. 2014 07/05/2015]; Disponível em: <http://www.naturalfibersforautomotive.com/?m=201404>.
- [223] WPCMACHINE. WPC Roofing Tiles. 2016 [Acessado em 07 de janeiro de]; Disponível em: [http://www.wpcmachine.com/wpc\\_roofing\\_tiles.html](http://www.wpcmachine.com/wpc_roofing_tiles.html).
- [224] RECYCLINGCONSULT. Product. Wood Plastic Composites. [Acessado em 07 de maio de 2015]; Disponível em: <http://recyclingconsult.com/wood-plastic-composites.php>.
- [225] MULTIPINO. [Acessado em 07 de maio de 2015]; Disponível em: <http://www.multipino.pl/offer471149.html>.
- [226] PARKER, M. 2016 [Acessado em 05 de dezembro de 2016]; Disponível em: <http://www.ptonline.com/articles/what-you-should-know-about-molding-wood-plastic-composites>.
- [227] SCHUH, T., et al., Lignocellulosic Plastic Composites. Lignocellulosic: Plastic Composites, 1997.
- [228] LUCAS, A.D.A., et al., Natural Fiber Polymer Composites Technology Applied to the Recovery and Protection of Tropical Forests Allied to the Recycling of Industrial and Urban Residues. 2011: INTECH Open Access Publisher.
- [229] YAO, F., et al., Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. Polymer Degradation and Stability, 2008. 93(1): p. 90-98.
- [230] ABIPLAST, Perfil 2014, in Associação Brasileira da Indústria do Plástico - ABIPLAST. 2014. p. 48.
- [231] PLASTICSEUROPE, Plastics – the Facts 2015. An analysis of European plastics production, demand and waste data 2015 PlasticsEurope - Association of Plastics Manufactures: PlasticsEurope - Association of Plastics Manufactures.
- [232] ASTM, ASTM D-1418, in Designation for an ethylene-propylene elastomer copolymer. 2012, American Society for Testing and Materials - ASTM: American Society for Testing and Materials - ASTM.
- [233] MORTON, M., Rubber technology. 2013: Springer Science & Business Media.

- [234] GROSSMAN, R.F. e J.T. LUTZ JR, Polymer modifiers and additives. 2000: CRC press.
- [235] BHOWMICK, A.K. e H. STEPHENS, Handbook of elastomers. 2000: CRC Press.
- [236] HOFMANN, W., Rubber technology handbook. 1989: Hanser Publishers. Distributed in the USA by Oxford University Press.
- [237] VASILE, C., Handbook of polyolefins. 2000: CRC Press.
- [238] CIESIELSKI, A., An introduction to rubber technology. 1999: iSmithers Rapra Publishing.
- [239] SANGIR-PLASTICS. Disponível em: [http://www.sangir.in/pro\\_pp\\_pipes.html](http://www.sangir.in/pro_pp_pipes.html).
- [240] CHEN, X., Q. GUO, e Y. MI, Bamboo fiber-reinforced polypropylene composites: A study of the mechanical properties. Journal of applied polymer science, 1998. 69(10): p. 1891-1899.
- [241] SOMBATSOMPOP, N., C. YOTINWATTANAKUMTORN, e C. THONGPIN, Influence of type and concentration of maleic anhydride grafted polypropylene and impact modifiers on mechanical properties of PP/wood sawdust composites. Journal of Applied Polymer Science, 2005. 97(2): p. 475-484.
- [242] CORREA, C.A., et al., Compósitos termoplásticos com madeira. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2003. 13(3): p. 154-165.
- [243] CORREA, C., C. RAZZINO, e E. HAGE JR., Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene—wood composites. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2007. 20(3): p. 323-339.
- [244] KAZAYAWOKO, M., J. BALATINECZ, e L. MATUANA, Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. Journal of materials science, 1999. 34(24): p. 6189-6199.
- [245] FELIX, J.M. e P. GATENHOLM, The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 1991. 42(3): p. 609-620.
- [246] SANADI, A.R., D.F. CAULFIELD, e R.E. JACOBSON, Agro-fiber thermoplastic composites. 1996: CRC Press Inc., Boca Raton, Florida.

- [247]247 CROSS, M.M., Polymer rheology: influence of molecular weight and polydispersity. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969. 13(4): p. 765-774.
- [248]ZAHEDI, M., M. AHMADI, e M. NEKOOMANESH, Influence of molecular weight distribution on flow properties of commercial polyolefins. *Journal of applied polymer science*, 2008. 108(6): p. 3565-3571.
- [249]BERZIN, F., J.-J. FLAT, e B. VERGNES, Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion: effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on reaction yield and products characteristics. *Journal of polymer engineering*, 2013. 33(8): p. 673-682.
- [250]BETTINI, S. e J. AGNELLI, Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction. *Journal of applied polymer science*, 1999. 74(2): p. 247-255.
- [251]PANTHAPULAKKAL, S., M. SAIN, e S. LAW, Effect of coupling agents on rice-husk-filled HDPE extruded profiles. *Polymer International*, 2005. 54(1): p. 137-142.
- [252]CANCHE-ESCAMILLA, G., et al., Mechanical properties of acrylate-grafted henequen cellulose fibers and their application in composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999. 30(3): p. 349-359.
- [253]KEENER, T., R. STUART, e T. BROWN, Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004. 35(3): p. 357-362.
- [254]BAROULAKI, I., et al., Preparation and study of plastic compounds containing polyolefins and post used newspaper fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006. 37(10): p. 1613-1625.
- [255]DEMIR, H., et al., The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006. 37(3): p. 447-456.
- [256]AMBRÓSIO, J., Análise da influência das condições de processamento sobre as características da blenda PBT/ABS preparada por extrusão em rosca dupla. 2007, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil.
- [257]SANTOS, E.F.D., Efeito de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco. 2007.



- [258] SOBCZAK, L., R.W. LANG, e A. HAIDER, Polypropylene composites with natural fibers and wood—General mechanical property profiles. *Composites Science and Technology*, 2012. 72(5): p. 550-557.
- [259] MORESCO, M., Efeito de agente de acoplamento em compósitos de polipropileno com cargas vegetais. 2009.
- [260] GONÇALVES, É. M., Determinação das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de compósitos de polipropileno com casca de acácia negra, trabalho de conclusão de curso, Unilasalle – Centro universitário La Salle, 2010.
- [261] YANG, H.S., et al., Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites. *Composite Structures*, 2007. 77(1): p. 45-55.
- [262] BLEDZKI, A.K., A.A. MAMUN, e J. VOLK, Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: the effect of fibre physical, chemical and surface properties. *Composites Science and Technology*, 2010. 70(5): p. 840-846.
- [263] TANTATHERDTAM, R., et al., Preparation and Characterization of Cassava Fiber-Based Polypropylene and Polybutylene Succinate Composites. *Kasetsart J (Nat Sci)*, 2009. 43: p. 245-251.
- [264] KAVAMOTO, A., et al., COMPATIBILIZAÇÃO DE bio-compósitos de polipropileno com casca de soja UTILIZANDO POLIPROPILENO FUNCIONALIZADO COM ANIDRIDO MALEICO.
- [265] BONSE, B., et al. Effect of compatibilizer and bamboo fiber content on the mechanical properties of PP-g-MA compatibilized polypropylene/bamboo fiber composites. in *Proceedings of the Polymer Processing Society 26th Annual Meeting~ PPS-26~ July. 2010.*
- [266] SULLINS, T., et al., Hemp fiber reinforced polypropylene composites: The effects of material treatments. *Composites Part B: Engineering*, 2017. 114: p. 15-22.
- [267] EL-SABBAGH, A., Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour. *Composites Part B: Engineering*, 2014. 57: p. 126-135.

- [268] BETTINI, S.H., et al., Polypropylene composites reinforced with untreated and chemically treated coir: Effect of the presence of compatibilizer. *Polymer Engineering & Science*, 2015. 55(9): p. 2050-2057.
- [269] GAO, S.-L. e E. MÄDER, Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. *Composites Science and Technology*, 2006. 66(7): p. 952-963.
- [270] HUJURI, U., et al., Effect of maleic anhydride grafted polypropylene on the mechanical and morphological properties of chemically modified short-pineapple-leaf-fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. 107(3): p. 1507-1516.
- [271] BRASKEM, Folha de dados - HP550R, Rev. 2, Setembro de 2012., Braskem, Editor. 2012: Braskem.
- [272] BRASKEM, Folha de dados - CP202XP, Rev. 7, Abril de 2015., Braskem, Editor. 2015: Braskem.
- [273] ADDIVANT, Polybond 3200 - Certificado de análise de produto - Ordem número 2512153, 2014. . 2014: Addivant.
- [274] MOURA, M.J. e M.M. FIGUEIREDO, Aplicação das Técnicas de Pícnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. *Silva Lusitana*, 2002. 10(2): p. 207-216.
- [275] CORRÊA, A.C., Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. 2010.
- [276] ABREU, H., et al., Métodos de análise em química da madeira. *Floresta e ambiente*, 2006. 20.
- [277] PALMEIRAS, L.P., et al., Análise comparativa entre vários métodos de quantificação de hemiceluloses da madeira de eucalipto. *Química Nova*, 2010. 33(7): p. 1569-1571.
- [278] INAMURA, P.Y., et al., Characterization of Brazil nut fibers, in *Natural Fibres: Advances in Science and Technology Towards Industrial Applications*. 2016, Springer. p. 71-85.
- [279] SILVÉRIO, F.O., et al., Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. *Revista Árvore*, Viçosa, MG, 2006. 30(6): p. 1009-1016.

- [280]NASSER, R.A. and H.A. AL-MEFARREJ, Non-carcinogenic solvents as alternative to benzene for wood extractives determination. *Alexandria Sci. Exchange J*, 2009. 30(3): p. 396-404.
- [281]XU, F., et al., Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review. *Applied Energy*, 2013. 104: p. 801-809.
- [282]LIANG, C. and R. MARCHESSAULT, Infrared spectra of crystalline polysaccharides. II. Native celluloses in the region from 640 to 1700 cm.<sup>-1</sup>. *Journal of Polymer Science*, 1959. 39(135): p. 269-278.
- [283]MARINELLI, A. e R. BRETAS, Blends of polypropylene resins with a liquid crystalline polymer. I. Isothermal crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. 87(6): p. 916-930.
- [284]DA SILVA, A.L.N., et al., Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of polypropylene/ethylene-octene copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. 75(5): p. 692-704.
- [285]MODESTI, M., et al., Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. 91(4): p. 672-680.
- [286]HEMINGWAY, R.W. e J.J. KARCHESY, *Chemistry and significance of condensed tannins*. 2012: Springer Science & Business Media.
- [287]FEITOSA NETTO, G.B., A.G.D.P. OLIVEIRA, e H.W.M. COUTINHO, Caracterização energética de biomassas amazônicas. *Proceedings of the 6. Encontro de Energia no Meio Rural*, 2006.
- [288]VASSILEV, S.V., et al., An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 2012. 94: p. 1-33.
- [289]WIEMANN, M.C. and D.W. GREEN, Estimating Janka hardness from specific gravity for tropical and temperate species. 2007: US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory.
- [290]GREEN, D.W., M. BEGEL, e W. NELSON, Janka hardness using nonstandard specimens. Vol. 303. 2006: US Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Product Laboratory.

[291] ALBRIGHTSILICONE. A guide to Shore durometers. [Acessado em 10 de julho de 2016]; Disponível em: <https://albrightsilicone.com/a-guide-to-shore-durometers>.

[292] POLYMERDATABASE. Shore and Rockwell Hardness. [Acessado em 10 de novembro de 2016]; Disponível em: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/ShoreRockwell.htm>.

[293] DE LIMA FAUSTINO, C. e L. De Oliveira Wadt, Resistência mecânica do pericarpo de frutos de *Bertholletia excelsa* Bonpl.(Lecythidaceae). *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, 2014. 5(1): p. 10-12953/2177-6830. v05n01a03.

[294] MORLAN, J.W., J W Morlan's Unique Wood Gifts Wood Species Janka Hardness Scale/Chart. 2016 [Acessado em 10 de novembro de 2016]; Disponível em: <http://piemonte.di.unito.it/Atomi/JANKA.ASP.html>.

[295] ARAUJO, H.D., Agrupamento das espécies madeireiras ocorrentes em pequenas áreas sob manejo florestal do Projeto de Colonização Pedro Peixoto (AC) por similaridade das propriedades físicas e mecânicas. Agrupamento das espécies madeireiras ocorrentes em pequenas áreas sob manejo florestal do Projeto de Colonização Pedro Peixoto (AC) por similaridade das propriedades físicas e mecânicas, 2002.

[296] YANG, H.S., et al., Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler–polyolefin bio-composites. *Composite Structures*, 2006. 72(4): p. 429-437.

[297] TAMRAKAR, S. e R.A. LOPEZ-ANIDO, Water absorption of wood polypropylene composite sheet piles and its influence on mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 2011. 25(10): p. 3977-3988.

[298] GHASEMI, I. e B. KORD, Long-term water absorption behaviour of polypropylene/wood flour/organoclay hybrid nanocomposite. *Iranian Polymer Journal*, 2009. 18(9): p. 683-691.

[299] PANTHAPULAKKAL, S. e M. SAIN, Studies on the water absorption properties of short hemp—glass fiber hybrid polypropylene composites. *Journal of Composite Materials*, 2007. 41(15): p. 1871-1883.

- [300] CHOW, C., X. XING, e R. LI, Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites science and technology*, 2007. 67(2): p. 306-313.
- [301] STARK, N., Influence of moisture absorption on mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of thermoplastic composite materials*, 2001. 14(5): p. 421-432.
- [302] ESPERT, A., F. VILAPLANA, e S. KARLSSON, Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 2004. 35(11): p. 1267-1276.
- [303] LIN, Q., X. ZHOU, e G. DAI, Effect of hydrothermal environment on moisture absorption and mechanical properties of wood flour-filled polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. 85(14): p. 2824-2832.
- [304] CHUN, K.S., S. HUSSEINSYAH, e H. OSMAN, Utilization of cocoa pod husk as filler in polypropylene biocomposites: effect of maleated polypropylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015. 28(11): p. 1507-1521.
- [305] LI, X., L.G. TABIL, e S. PANIGRAHI, Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 2007. 15(1): p. 25-33.
- [306] BRODOWSKY, H. e E. MÄDER, Jute fibre/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behaviour. *Composites Science and Technology*, 2007. 67(13): p. 2707-2714.
- [307] BULLIONS, T., et al., The effect of maleic anhydride modified polypropylene on the mechanical properties of feather fiber, kraft pulp, polypropylene composites. *Journal of applied polymer science*, 2004. 92(6): p. 3771-3783.
- [308] FUNG, K., et al., An investigation on the processing of sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 2003. 63(9): p. 1255-1258.
- [309] NACHTIGALL, S.M., G.S. Cerveira, and S.M. Rosa, New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. *Polymer Testing*, 2007. 26(5): p. 619-628.

- [310] ALVAREZ, V. e A. VÁZQUEZ, Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer degradation and stability*, 2004. 84(1): p. 13-21.
- [311] TAJVIDI, M. e A. TAKEMURA, Thermal degradation of natural fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2010. 23(3): p. 281-298.
- [312] ALEMDAR, A. e M. SAIN, Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 2008. 68(2): p. 557-565.
- [313] AVEROUS, L. e N. BOQUILLON, Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 2004. 56(2): p. 111-122.
- [314] ALGER, M., *Polymer science dictionary*. 1996: Springer Science & Business Media.
- [315] SPERLING, L.H., *Introduction to physical polymer science*. 2005: John Wiley & Sons.
- [316] ELIAS, H.-G., *Macromolecules: Volume 2: Synthesis, Materials, and Technology*. 2013: Springer.
- [317] BRANDRUP, J., et al., *Polymer handbook*. Vol. 7. 1989: Wiley New York etc.
- [318] OJEDA, T.F.M., *Copolímeros de propileno-etileno com baixos teores de etileno: estrutura, morfologia e propriedades*. 1996.
- [319] RYAN, T., Redistribution of impurities in crystallizing polymers. *Polymer*, 1978. 19(6): p. 611-616.
- [320] LIBERMAN, S., M. PIZZOL, e T. OJEDA, Caracterização de polipropileno modificado com ácido acrílico. *Anais do*. 3: p. 764.
- [321] CARASCHI, J.C. e A.L. LEÃO, Woodflour as reinforcement of polypropylene. *Materials Research*, 2002. 5(4): p. 405-409.
- [322] LEÃO, R.M., et al., The Recycling of Sugarcane Fiber/Polypropylene Composites. *Materials Research*, 2015. 18(4): p. 690-697.
- [323] ASHORI, A., Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource Technology*, 2008. 99(11): p. 4661-4667.

- [324]KARMARKAR, A., et al., Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007. 38(2): p. 227-233.
- [325]ADHIKARY, K.B., S. PANG, e M.P. STAIGER, Dimensional stability and mechanical behaviour of wood–plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). *Composites Part B: Engineering*, 2008. 39(5): p. 807-815.
- [326]BOUAFIF, H., et al., Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009. 40(12): p. 1975-1981.
- [327]HRISTOV, V., et al., Modified polypropylene wood flour composites. II. Fracture, deformation, and mechanical properties. *Journal of applied polymer science*, 2004. 92(2): p. 1286-1292.
- [328]HRISTOV, V., et al., Deformation mechanisms and mechanical properties of modified polypropylene/wood fiber composites. *Polymer Composites*, 2004. 25(5): p. 521-526.
- [329]ASHBY, M.F., *Materials selection in mechanical design*. *MRS Bull*, 2005. 30(12): p. 995.
- [330]CAMBRIDGE-UNIVERSITY. *Material selection and processing*. [Acessado em 5 de dezembro de 2016]; Disponível em: <http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/default.html>.