

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS**

**LEONARDO PRESTES COPETTI**

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NO TRATAMENTO DE  
FIBRAS DE PINUS COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA POTENCIAL APLICAÇÃO  
NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

**CAXIAS DO SUL**

**2024**

**LEONARDO PRESTES COPETTI**

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS NO TRATAMENTO DE  
FIBRAS DE PINUS COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA POTENCIAL APLICAÇÃO  
NO DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao curso de Engenharia  
Química da Universidade de Caxias do Sul  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Engenheiro Químico.  
Área de concentração: Compósitos

Orientador: Prof.º Dr. Matheus Poletto

**CAXIAS DO SUL**

**2024**

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Osmar Copetti e Elisabete Prestes Copetti,  
e ao meu irmão Douglas Prestes Copetti  
por sempre terem me apoiado.

## RESUMO

Para que seja possível melhorar as propriedades e características de um material de reforço que sofrerá um tratamento com materiais avançados e poderá ser incorporado em um compósito polimérico, é preciso que haja interação do material com o reforço. Este trabalho estuda a ação dos ácidos hexanoico (C6), octanoico (C8) e decanoico (C10) como agentes de acoplamento em fibra de *Pinus Elliottii* para tratamento com óxido de grafeno (OG). Foram preparadas amostras de Fibra, Fibra/GO, Fibra/GO/C6, Fibra/GO/C8 e Fibra/GO/C10 utilizando agitação mecânica e ultrassonificação a duas temperaturas 25°C e 50°C. Foram avaliadas suas morfologias por microscopia eletrônica de varredura e por espectrometria de energia dispersiva; suas composições químicas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier; e suas estabilidades térmicas por análise termogravimétrica. As amostras de Fibra/GO/C8 e Fibra/GO/C10 tratadas a 25°C apresentaram resultados superiores de adesão do óxido de grafeno, bem como traços dos ácidos de tratamento e maior relação carbono oxigênio. A amostra de Fibra/GO/C6 tratada a 25°C apresentou maior estabilidade térmica. As demais amostras tratadas a 50°C obtiveram performance inferior, tanto na adesão do óxido de grafeno na superfície da fibra, como nas composições químicas e na correlação carbono oxigênio. Com base nisso, constatou-se que o tratamento das fibras de madeira com ácido octanoico a temperatura de 25°C foi que melhor gerou ancoragem do óxido de grafeno na superfície das fibras.

**Palavras-chave:** óxido de grafeno, tratamento, fibra de madeira, ácidos, material de reforço.

## ABSTRACT

In order to improve the properties and characteristics of a reinforcing material that will undergo treatment with advanced materials and may be incorporated into a polymer composite, there must be interaction between the material and the reinforcement. This work studies the action of hexanoic (C6), octanoic (C8) and decanoic (C10) acids as coupling agents in *Pinus Elliottii* fiber for treatment with graphene oxide (GO). Samples of Fiber, Fiber/GO, Fiber/GO/C6, Fiber/GO/C8 and Fiber/GO/C10 were prepared using mechanical agitation and ultrasonication at two temperatures (25°C and 50°C). Their morphologies were evaluated by scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry; their chemical compositions by Fourier transform infrared spectroscopy; and their thermal stabilities by thermogravimetric analysis. The Fiber/GO/C8 and Fiber/GO/C10 samples treated at 25°C showed superior results in graphene oxide adhesion, as well as traces of treatment acids and a higher carbon-oxygen ratio. The Fiber/GO/C6 sample treated at 25°C showed greater thermal stability. The other samples treated at 50°C showed inferior performance, both in graphene oxide adhesion to the fiber surface, as well as in chemical compositions and carbon-oxygen correlation. Based on this, it was found that the treatment of wood fibers with octanoic acid at a temperature of 25°C was the best way to generate graphene oxide anchoring on the fiber surface.

**Key-words:** graphene oxide, treatment, wood fiber, acids, reinforcement material.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Partes constituintes da biomassa da madeira.....	14
Figura 2 - Estrutura química da celulose.....	15
Figura 3 - Representação das ligações de glicose (a) e regiões amorfas e cristalinas da celulose (b).....	15
Figura 4 - Estruturas moleculares comumente encontradas na hemicelulose.....	16
Figura 5 - Estrutura molecular dos precursores da lignina.....	17
Figura 6 - Histórico de área plantada no Brasil (milhões de hectares).....	18
Figura 7 - Exemplo de fibras de origem mineral, animal e vegetal.....	19
Figura 8 - Pinus elliottii.....	22
Figura 9 - Pinus taeda.....	23
Figura 10 - Nanomateriais aplicados em diferentes setores da economia global.....	25
Figura 11 - (a) Grafeno, (b) Fulereo, (c) Nanotubo de carbono e (d) Grafite.....	27
Figura 12 - Estrutura do óxido de grafeno proposta por Lerf e Klinowski.....	28
Figura 13 - Fluxograma do processo de tratamento das amostras.....	33
Figura 14 - Micrografias das amostras nos diferentes sistemas a 25°C com ampliação de 250 vezes e detalhes com aplicação de 1000 vezes.....	36
Figura 15 - Micrografias das amostras nos diferentes sistemas a 50°C com ampliação de 250 vezes e detalhes com aplicação de 1000 vezes.....	40
Figura 16 - FTIR das amostras dos sistemas submetidas à temperatura de 25°C (a) e 50°C (b).....	44
Figura 17 - Curvas de perdas de massa para os diferentes sistemas submetidos a temperatura de tratamento de 25°C (a) e 50°C (b).....	47
Figura 18 - Curva de DTG para os diferentes sistemas submetidos a temperatura de tratamento de 25°C (a) e 50°C (b).....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas propriedades físico-químicas do grafeno .....	26
Tabela 2 - Principais características dos ácidos hexanoico, octanoico e decanoico .	29
Tabela 3 – Temperatura de 3% de perda de massa e teor de cinzas a 600°C para os diferentes sistemas submetidos a temperatura de 25°C e 50°C. ....	46
Tabela 4 - Relação C/O das amostras dos diferentes sistemas .....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Amper
C	Carbono
C6	Ácido hexanoico
C8	Ácido octanoico
C10	Ácido decanoico
°C	Graus Celsius
cm	Centímetro
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês: <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
g	Gramas
GW	Gigawatt
h	Hora
H	Hidrogênio
K	Kelvin
kHz	Kilohertz
m	Metro
min	Minuto
mL	Mililitro
N	Newton
n	Número
O	Oxigênio
OCDE	Organização para a cooperação e desenvolvimento econômico (do inglês: <i>Organization for cooperation and economic development</i> )
OG	Óxido de grafeno
PIE	Fibra de madeira
TGA	Análise termogravimétrica (do inglês: <i>Thermogravimetric analysis</i> )
US\$	Dólar
W	Watt

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	12
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
2.1 BIOMASSA.....	13
<b>2.1.1 Celulose</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1.2 Hemicelulose</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1.3 Lignina</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1.4 Resíduos da biomassa</b> .....	<b>17</b>
2.2 FIBRAS NATURAIS.....	19
<b>2.2.1 Constituição e Características</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2.2 Aplicações</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2.3 Tratamentos superficiais para fibras naturais</b> .....	<b>21</b>
2.3 PINUS .....	22
2.4 NANOTECNOLOGIA.....	23
2.5 GRAFENO.....	26
<b>2.5.1 Óxido de grafeno</b> .....	<b>28</b>
2.6 ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	29
2.7 ÁCIDOS ORGÂNICOS POTENCIAIS PARA TRATAMENTO .....	30
2.8 ESTADO DA ARTE.....	31
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
3.1 MATERIAIS .....	33
3.2 TRATAMENTO DA FIBRA.....	33
3.4 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO ÁCIDO NA FIBRA DE PINUS .....	34
<b>3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raio-X (MEV-EDX)</b> .....	<b>34</b>

<b>3.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)...</b>	<b>34</b>
<b>3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....</b>	<b>35</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	36
4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER .....	44
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	46
4.4 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA .....	49
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>51</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>53</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>59</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em um mundo onde os recursos naturais estão cada vez mais escassos e a produção de bens de consumo está cada vez maior, a busca recorrente pelo desenvolvimento de alternativas que contribuam para a sustentabilidade do planeta, fomenta a pesquisa, exploração de novos materiais e técnicas de processamento mais eficientes.

Com a crescente demanda por materiais avançados que combinem leveza, resistência e alto desempenho, os materiais poliméricos exercem um papel crucial nas indústrias modernas pela capacidade de oferecer equilíbrio entre essas características (Neto, 2023). Nos últimos anos houve um aumento significativo no interesse das indústrias automotiva, moveleira e de construção civil pela utilização de compósitos poliméricos que façam o uso de biomassa vegetal como reforço ou carga em matrizes poliméricas (Poletto, 2017). Um aspecto importante na fabricação dos compósitos é o processo de incorporação de materiais que aumentam suas propriedades mecânicas e químicas, como fibras naturais de madeira na forma de serragem que podem ser tratadas com materiais avançados como o óxido de grafeno (Neto, 2023).

A indústria da madeira no Brasil possui baixa eficiência e um baixo rendimento, desde o corte das árvores até seu processamento. Segundo Bortolin (2012), são gerados entre 75 a 90% de resíduos durante todo o processo produtivo, no ano de 2022, estimou-se uma geração de 7,45 a 8,9 milhões de hectares de resíduos.

É relevante a avaliação acerca da utilização desses materiais reaproveitados, por representarem uma redução da extração de recursos naturais, redução da produção de efluentes e que gerem valor para a sociedade. Combinando estas particularidades, os resíduos advindos de processos industriais que inicialmente iriam ser descartados, podem ser tratados e transformados em novas matérias-primas para incorporação em novos produtos com maior valor agregado.

Diante desse aspecto, é relevante que se estude novas alternativas para produção de materiais utilizando resíduos que seriam descartados. Este estudo contribuirá para atingir os objetivos número 9 de indústria, inovação e infraestrutura e número 12 de consumo e produção responsáveis dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) propostos pela união das nações unidas (ONU). O estudo também

contribui, porém indiretamente, para atingir o objetivo 11 de cidades e comunidades sustentáveis dos ODS.

Nesse contexto, a proposta do presente trabalho é a avaliação da ação dos ácidos carboxílicos hexanoico, octanoico e decanoico na superfície das fibras de pinus juntamente com óxido de grafeno para potencial utilização em compósitos poliméricos, a fim de melhorar as propriedades mecânicas, químicas e térmicas.

### 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de ácidos orgânicos no tratamento de fibras de pinus na forma de serragem como agente de acoplamento do óxido de grafeno.

### 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analisar o comportamento da estrutura das fibras naturais de pinus após o tratamento com os ácidos orgânicos hexanoico, octanoico e decanoico;

Avaliar o efeito das temperaturas de tratamento (25°C e 50°C) nas propriedades das fibras de pinus;

Avaliar as propriedades morfológicas, a fim de verificar a interação superficial entre a fibra de pinus e o óxido de grafeno, utilizando o método analítico de microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva (MEV/EDS);

Avaliar as propriedades químicas, a fim de visualizar os componentes presentes nas amostras, utilizando o método analítico de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);

Avaliar as propriedades térmicas, a fim de observar a estabilidade térmica das amostras, utilizando o método analítico de análise termogravimétrica (TGA).

Avaliar qual dos ácidos propostos terá a melhor performance no tratamento da fibra de pinus para a incorporação do óxido de grafeno.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 BIOMASSA

Biomassa é todo material orgânico, que tenha conteúdo de energia química em seu interior, o que inclui tanto vegetações aquáticas quanto terrestres, árvores, resíduo orgânico, resíduos da agricultura, dentre outros (Vidal, 2011). A biomassa é considerada uma alternativa renovável, visto que seus constituintes podem se reproduzir e aumentar sua quantidade. Anualmente uma grande parcela da biomassa cresce através da fotossíntese e é atrativa como fonte de energia ou matéria-prima para produção de produtos (Basu, 2010).

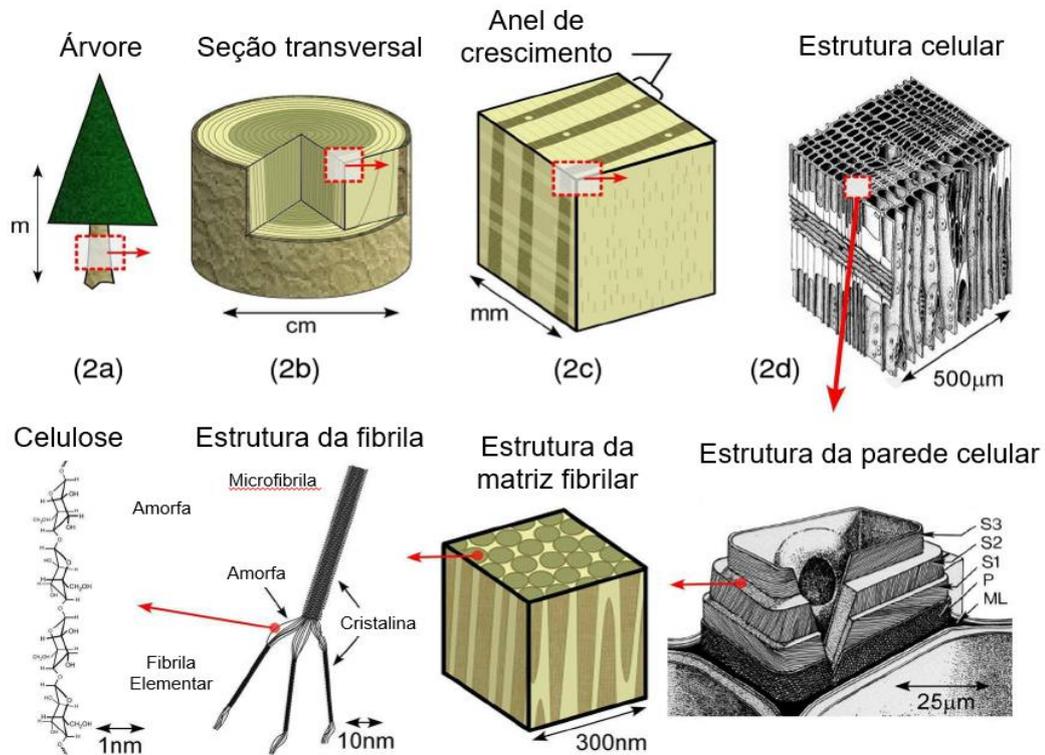
Existe uma grande variedade de biomassa e sua composição também é diversa, porém alguns de seus componentes primários são a celulose, a hemicelulose, a lignina, o amido e proteínas. (Yokoyama, 2008). A celulose é um polímero que possui característica de ser linear com unidades de glicose interligadas, sua estrutura é cristalina, enquanto a estrutura da hemicelulose é relativamente amorfa. A lignina é basicamente um polímero com cadeias aromáticas (Borghetti, 2022).

No Brasil, a biomassa é utilizada como recurso importante para a produção de energia. Dentro da matriz energética do país, a biomassa representa cerca de 8,55% dos recursos geradores. O Brasil possui cerca de 630 usinas que utilizam biomassa como combustível, possuindo uma capacidade instalada de aproximadamente 16,7 GW. O principal recurso para geração de energia é o bagaço da cana-de-açúcar, porém resíduos como a casca de arroz, da castanha, do amendoim e do coco, também são utilizados (Ministério de Minas e Energia, 2023).

A madeira é outro exemplo de importante recurso, a biomassa de origem florestal pode ser utilizada com alternativa para geração de energia, bem como outras utilizações em detrimento aos hidrocarbonetos (Manzoni, 2021). A biomassa da madeira inclui todo o material da árvore, como o tronco, ramos, folhas, cascas e raízes. A energia advinda da biomassa lignocelulósica pode ser classificada como energia primária, que se trata do estado natural da biomassa, como na madeira e nos resíduos agrícolas, ou como energia secundária, existente no estado não natural da biomassa, como no carvão vegetal (Vidal, 2011). A Figura 1 apresenta a constituição

da biomassa advinda da madeira, desde sua estrutura inicial (tronco) da árvore plantada até sua parede celular, passando por seus constituintes como a celulose.

Figura 1 - Partes constituintes da biomassa da madeira



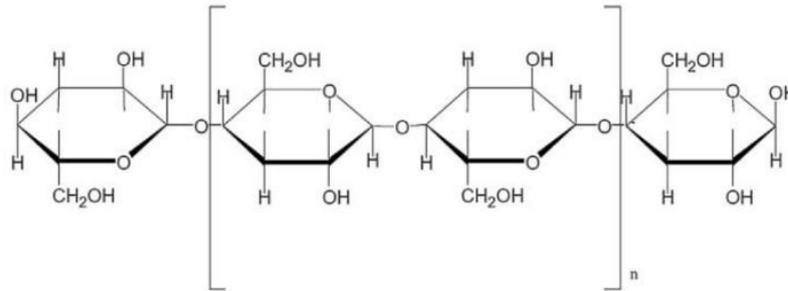
Fonte: Adaptado de Jones (2009).

O cultivo de madeira é abundante no país e além da geração de energia é utilizada em diversas outras áreas, tais como: serrarias, construção civil, indústria de móveis, lenha, dentre outros (Silva, 2023).

### 2.1.1 Celulose

A celulose é um polímero orgânico, renovável e biodegradável mais abundante na natureza, sendo o principal componente das paredes celulares das células vegetais, presente também em bactérias e algas, mas em baixas proporções. A estrutura química da celulose é composta pela repetição de unidades de glicose e um anel de seis carbonos, conhecido como piranose, mostrado na Figura 2. A fórmula molecular deste polímero é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sendo  $n$  o número de polimerização que é amplo, variando de vários milhares a várias dezenas de milhares (Zanini, 2016).

Figura 2 - Estrutura química da celulose

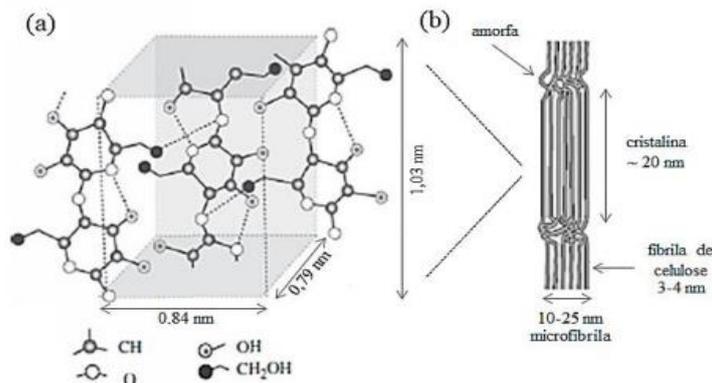


Fonte: Adaptado de Jones (2015).

A celulose encontrada na natureza, denominada como celulose I, é formada por cadeias denominadas de microfibrilas, dispostas em diferentes orientações. Existe outros três tipos de polimorfos de celulose, a celulose II, III e IV. A celulose II, refere-se à celulose regenerada, obtida por meio de tratamento com hidróxido de sódio. A celulose II é considerada a forma mais estável e cristalina. A celulose III é obtida pelo tratamento da celulose I e II com amônia. A celulose IV é obtida pela modificação da celulose III

A celulose possui zonas cristalinas e amorfas, sendo as regiões cristalinas estruturadas em cadeias orientadas paralelamente com domínios moleculares organizadas, enquanto as regiões amorfas se caracterizam pela menor organização das moléculas, estas regiões são mais suscetíveis à degradação e é mais atacada por solventes (Junior, 2021). A Figura 3 representa a estrutura das cadeias de celulose.

Figura 3 - Representação das ligações de glicose (a) e regiões amorfas e cristalinas da celulose (b)

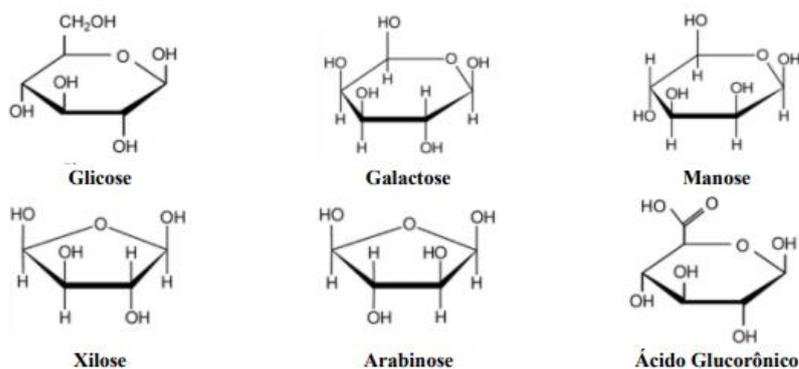


Fonte: Adaptado de Junior (2021).

### 2.1.2 Hemicelulose

A hemicelulose envolve as fibras de celulose e serve como um elo entre a celulose e a lignina. É um grupo heterogêneo de polissacarídeos ramificados, com seus elementos estruturais sendo compostos por diferentes monômeros, como a glicose, a galactose, manose, xilose arabinose e ácido glucurônico. Quanto ao grau de polimerização, a hemicelulose pode ter de 50 a 200 monômeros, sendo muito menor que o da celulose. Possui estrutura amorfa com pouca resistência química, podendo ser facilmente hidrolisada por ácidos ou bases diluídas (Dhyani & Bhaskar, 2017). A Figura 3 representa a estrutura química comumente encontradas na hemicelulose.

Figura 4 - Estruturas moleculares comumente encontradas na hemicelulose



Fonte: Borghetti (2022).

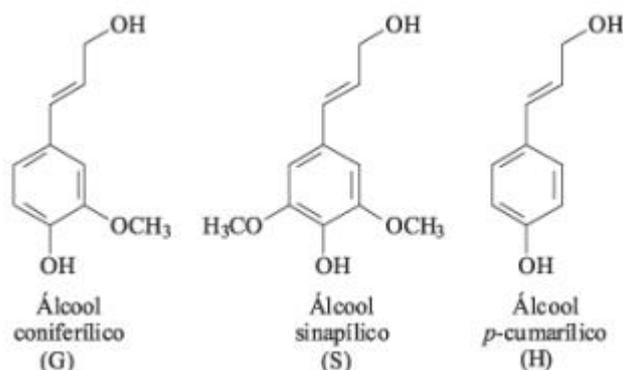
### 2.1.3 Lignina

A lignina é um polímero de fenol aromático, tridimensional e reticulado, constituído por uma variedade aleatória de unidades de fenil-propano substituídas por hidroxila e metoxi diferentemente ligadas (Dhyani & Bhaskar, 2017), seus precursores são o álcool trans-conífero, o álcool trans-sinapílico e o álcool trans-para-cumárico (Junior, 2021). Sendo um dos polímeros mais abundantes da Terra (superado apenas pela celulose), é o terceiro constituinte das paredes celulares da biomassa lignocelulósica (Borghetti, 2022).

Além de ser responsável pela ligação entre a hemicelulose e a celulose dentro da parede celular, a lignina concede a rigidez estrutural e a união das fibras dos polissacarídeos, estando presente principalmente na camada externa das fibras. A

porcentagem de lignina pode variar de 23 a 33% em madeiras como pinus a 16 a 25% em madeiras como o eucalipto. Para a biomassa lignocelulósica a porcentagem de lignina pode chegar a 40% (Dhyani & Bhaskar, 2017). A Figura 5 representa a estrutura dos precursores da lignina.

Figura 5 - Estrutura molecular dos precursores da lignina



Fonte: Adaptado de Junior (2021).

#### 2.1.4 Resíduos da biomassa

Uma parcela importante dos resíduos da biomassa são os resíduos lignocelulósicos, que são aqueles que apresentam a lignina e a celulose em sua composição. São em sua maioria de origem vegetal, tais como: rejeitos oriundos da madeira ou da indústria madeireira, até mesmo móveis velhos e restos de madeira de demolições, postes, estacas, entre outros (Saiter, 2008).

Em 2022, no Brasil, a área de árvores plantadas totalizou 9,94 milhões de hectares. O eucalipto é a espécie mais cultivada no país e abrange 76% da área total plantada, totalizando 7,6 milhões de hectares. Na sequência está o pinus com 19% da área total plantada, totalizando 1,9 milhão de hectares. Demais espécies correspondem a aproximadamente 5% da área plantada, como a seringueira com 230 mil hectares, a teca com 76 mil hectares e a acácia com 54 mil hectares. (IBA, 2023). Conforme exposto na Figura 6, a área plantada se mantém estável nos últimos 5 anos, apresentando leve aumento nos anos de 2021 e 2022.

No ano de 2022, o Sul do país obteve uma área total plantada de 3.121.413 hectares, sendo 931.479 hectares no estado do Rio Grande do Sul. Neste ano, o

estado possuiu cerca de 589.674 hectares dedicados ao plantio de Eucalipto, 282.842 hectares dedicados ao plantio de Pinus e cerca de 58.963 hectares destinados ao cultivo de outras espécies (IBA, 2023).

Figura 6 - Histórico de área plantada no Brasil (milhões de hectares)



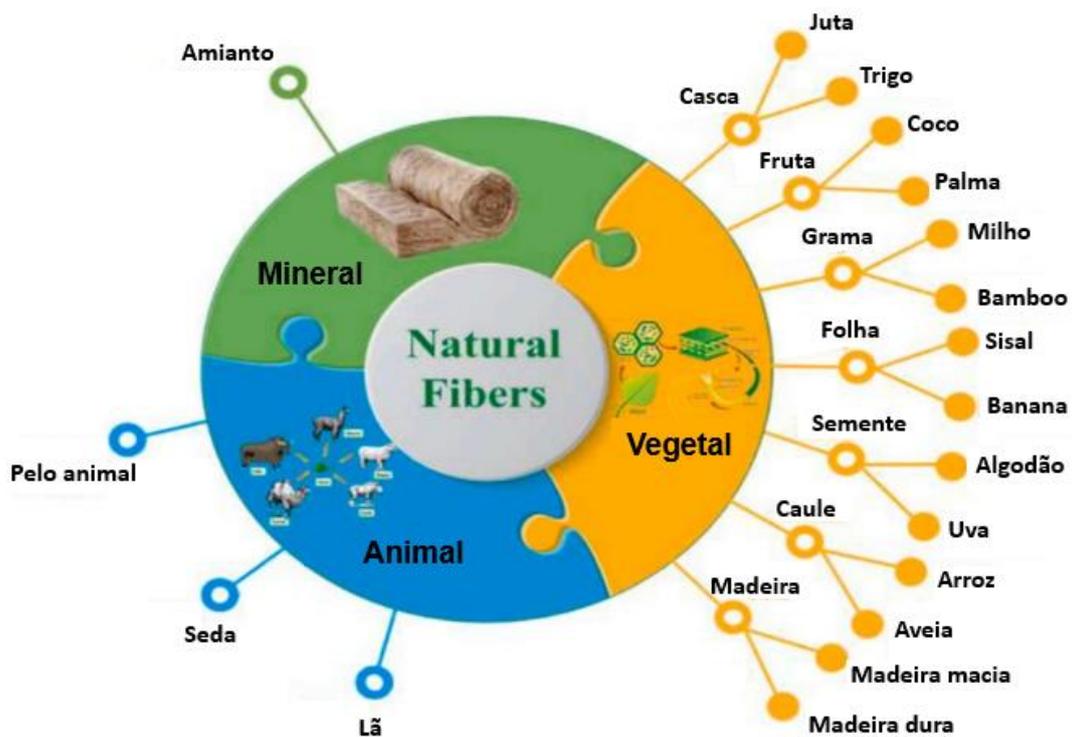
Fonte: IBA (2023).

As indústrias de base florestal possuem uma baixa eficiência e um baixo rendimento, gerando grandes quantidades de resíduos durante os processos produtivos. Nas serrarias e marcenarias, após o processamento da madeira, é comum o descarte de grandes volumes de materiais como, cascas, serragem, lascas, dentre outros resíduos (Saiter, 2008).

## 2.2 FIBRAS NATURAIS

Fibras naturais são materiais de origem animal, mineral ou vegetal que são constituídas por células alongadas entrelaçadas, e este entrelaçamento é responsável por algumas características como densidade, resistência a tração, módulo e alongamento na ruptura (Albinante, 2012). Conforme representado na Figura 7, dentre as fibras de origem vegetal, pode-se citar as fibras de madeira, arroz, aveia, algodão, banana, milho, sisal, juta, dentre outras. Dentre as fibras de origem animal, pode-se citar principalmente as fibras de seda e lã e dentre as de origem mineral a principal é a de amianto (Elfaleh, 2023).

Figura 7 - Exemplo de fibras de origem mineral, animal e vegetal



Fonte: Adaptado de Elfaleh (2023).

### **2.2.1 Constituição e Características**

As fibras naturais de origem vegetal, são estruturas alongadas e arredondadas, distribuídas por toda a extensão do vegetal, podendo ser classificadas quanto sua posição, como: fibras de talo, fibras de folha, fibras de lenho e fibras de superfície. Os principais componentes constituintes das fibras vegetais são a celulose, hemicelulose, lignina, pectina, ceras e água solúvel (Barbosa, 2011)

As fibras naturais de origem mineral são formadas por cadeias cristalinas com grande comprimento, apesar de serem empregadas a muito tempo, atualmente possuem aplicações muito limitadas. Um exemplo deste tipo de fibra é o asbesto (amianto) que apresenta alta toxicidade e potenciais danos à saúde (Quinino, 2015).

As fibras de origem animal são constituídas por cadeias proteicas e podem ser divididas em segmentos: fibras animais produzidas por secreção glandular, estas fibras advêm de glândulas de alguns insetos, sob a forma de dois filamentos de fibroína, um exemplo é a seda. Outro segmento são as fibras constituídas por pelos de animais, estas fibras provêm de bolbos pilosos e possuem estrutura multicelular e são compostas de queratina (Kuasne, 2008).

### **2.2.2 Aplicações**

As fibras naturais possuem diversas aplicações, como a utilização para geração de energia por meio da biomassa, utilização na confecção de tecidos, utilização na alimentação de animais, entre outras.

Visando cada vez mais a produção de materiais ambientalmente responsáveis, as fibras naturais estão ganhando popularidade na indústria de compósitos, sendo utilizadas para reforço de matrizes poliméricas termoplásticas e termorrígidas. As fibras naturais, são menos abrasivas que as fibras inorgânicas usualmente utilizadas para essa finalidade, e assim geram menos desgaste dos equipamentos envolvidos em seu processamento (Lemos, 2014).

A utilização destas fibras está se tornando uma alternativa viável e ecológica para aplicações mais comuns, bem como para utilização em peças técnicas e de engenharia. Devido às suas propriedades, como seu balanço de carbono e reciclabilidade, as fibras naturais oferecem diversas vantagens e podem agregar propriedades adicionais aos compósitos, principalmente em termos de resistência à vibração e redução de peso (Elfaleh, 2023).

Na seleção das fibras naturais para reforço em compósitos, diversos fatores devem ser considerados, como: custo e disponibilidade, estabilidade térmica, resistência química, resistência à abrasão e ao desgaste, biodegradabilidade, toxicidade, compatibilidade com a matriz do polímero, efeitos sobre as características do polímero, dentre outras (Lemos, 2014).

Apesar das fibras naturais apresentarem vantagens e propriedades de interesse para alguns setores da indústria, apresentam também algumas desvantagens quando utilizadas como cargas em compósitos poliméricos, como desempenho mecânico inadequado, temperatura de processamento, alta absorção de umidade e certas incompatibilidades com algumas matrizes poliméricas (Albinante, 2012).

### **2.2.3 Tratamentos superficiais para fibras naturais**

Os tratamentos químicos em fibras naturais estão sendo amplamente utilizados e pesquisados, entre eles, pode-se citar a mercerização, o tratamento com ácidos, com grupos silano, acetil, isocianato, permanganato e peróxidos. No tratamento químico, a substância química utilizada irá reagir com a superfície da fibra permitindo maior interação entre os constituintes do compósito. Essa ligação entre os materiais pode ser de carácter covalente, do tipo ligação de hidrogênio ou ainda, ácido-base (Albinante, 2012).

A mercerização, que é o tratamento alcalino da fibra natural, é o mais popular. Seu uso baseia-se na solubilização da hemicelulose e da lignina, além de alterar a cristalinidade da celulose. A hemicelulose é facilmente solúvel em concentrações baixas de substâncias alcalinas e, nessas condições, a lignina sofre hidrólise básica. Esse tratamento resulta no aumento da rugosidade da fibra e aumenta a ancoragem mecânica. A mercerização é dependente das concentrações das soluções de álcalis utilizadas, da temperatura e da duração do tratamento (Albinante, 2012).

## 2.3 PINUS

O gênero *Pinus* engloba mais de 100 espécies de madeira, é natural do hemisfério norte, porém é plantado em diversos outros locais. No Brasil, as espécies desse gênero são plantadas há mais de cem anos, tendo sido, inicialmente, produzidas para fins ornamentais. O plantio de pinus em escala comercial, principalmente nas regiões Sul e Sudeste, iniciou-se somente na década de 1960. As plantações serviram como fontes de matéria-prima para o desenvolvimento da indústria florestal nacional, abastecendo o mercado nas décadas de 1970 e 1980. (Embrapa, 2020).

As principais características destacadas deste tipo de madeira são: tronco retilíneo com a copa das árvores mais jovens com formato de pirâmide, raízes superficiais, folhas dos tipos aciculares e escamiformes, madeira de cor clara, variando de branca a amarelada, fibra longa e possibilidade da extração de resina (CEPEA, 2023).

As espécies mais plantadas no Brasil são o *Pinus ellioti* e o *Pinus taeda*. A primeira é nativa do sul dos Estados Unidos e no Brasil é encontrada nas regiões Sul e Sudeste, sendo sua produção destinada ao processamento mecânico e retirada de resina. Já o *Pinus Taeda* é originário das regiões Sul e Sudeste dos Estados Unidos, e é a espécie mais plantada no Brasil, tendo suas plantações localizadas principalmente nas regiões Sul, sua madeira é destinada à produção de celulose, chapas de madeira e madeiras serradas (CEPEA, 2023). A Figura 8 e a Figura 9 apresentam as espécies *Pinus elliotii* e *Pinus taeda* respectivamente.

Figura 8 - *Pinus elliotii*



Fonte: Embrapa (2014).

Figura 9 - *Pinus taeda*



Fonte: UFSC

Dos 1,9 milhão de hectares plantados da madeira Pinus no país, a região Sul é responsável pelo fornecimento de 89%, cerca de 1,69 milhão de hectares, sendo o estado do Paraná o líder em área plantada com uma extensão de 713 mil hectares, seguido por Santa Catarina com 701 mil hectares e pelo Rio Grande do Sul com 276 mil hectares (IBA, 2023).

As principais utilizações da madeira de Pinus cultivadas, são para a produção de papel e celulose, laminados e madeira serrada. Em relação à produção de papel e celulose, o Brasil emprega o uso de matérias-primas de áreas 100% reflorestadas, o pinus participa com aproximadamente 30% do total (SENAR, 2023). Outras utilizações, são no setor de construção civil e indústria moveleira.

## 2.4 NANOTECNOLOGIA

Nanotecnologia está associada a manipulação e controle da matéria em dimensões de aproximadamente 1 a 100 nanômetros, que se aproxima da escala atômica, para produzir novos materiais, dispositivos e estruturas. As nanopartículas possuem características mecânicas, ópticas e químicas específicas que podem possuir grande aplicabilidade em diversos setores da economia, como o setor químico, automotivo, têxtil, tratamento de efluentes, dentre diversos outros. Alguns produtos advindos da nanotecnologia incluem tecidos que não molham, polímeros

mais resistentes, películas especiais para vidros, cosméticos com características de alta penetração na pele, dentre outros. (Piscopo, 2014).

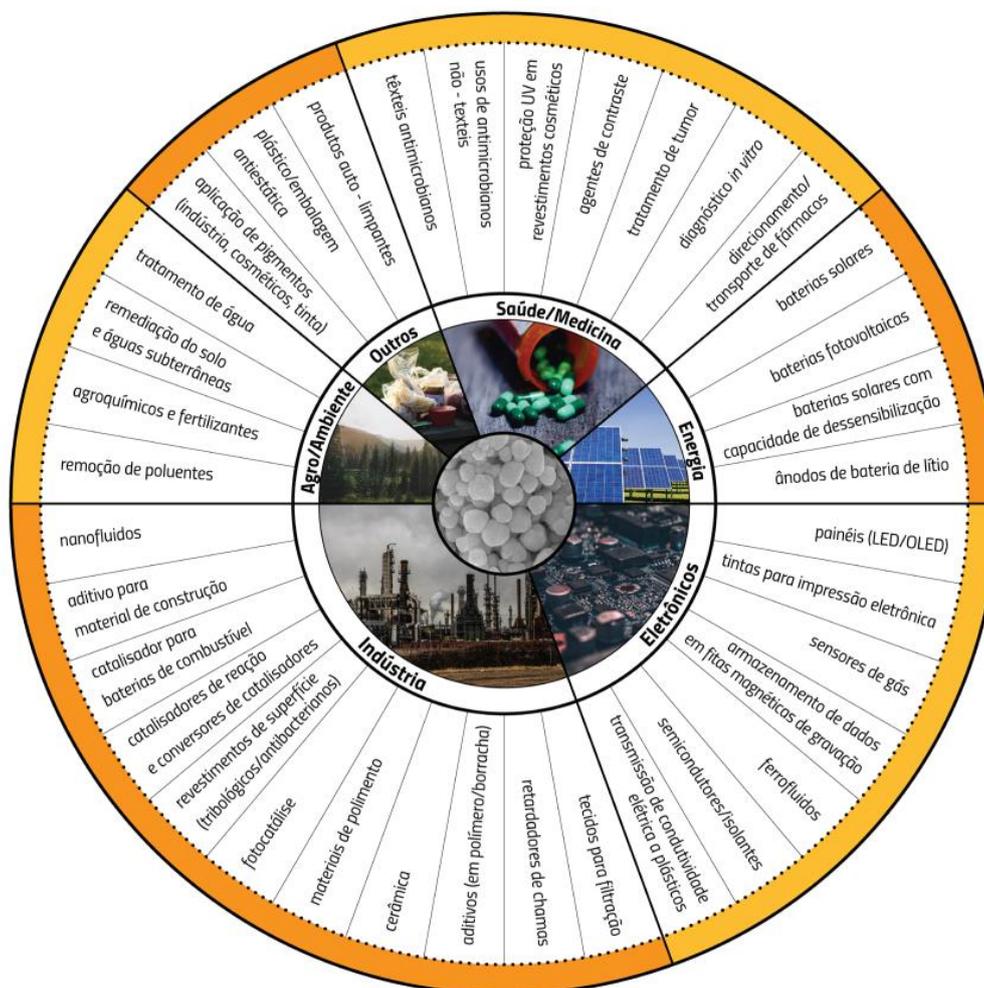
A nanotecnologia é uma ciência que representa a convergência de diversas áreas do conhecimento, como a matemática, física, química, engenharia, dentre outras e é sustentada pelo fato de que a matéria depende tanto de seu formato e tamanho, quanto de sua estrutura e composição. A nanotecnologia utiliza novas propriedades que surgem quando se trabalha na escala nanométrica para desenvolver novos produtos, tecnologias e dispositivos para diferentes tipos de aplicações (Jacob, 2020).

O conceito “nano” foi introduzido pela primeira vez em 1959 pelo físico americano Richard Feynman, no encontro da Sociedade Americana de Física. Em sua palestra com título de “*There’s a plenty of room a the buttom*”, Feynman sugeriu a possibilidade de manipular a matéria em escala próxima à escala atômica, a fim de criar novas estruturas. O físico americano, propôs que perante as leis da física, não haveria empecilhos para tal possibilidade. A manipulação dos arranjos atômicos não só seria possível, como resultaria em novas perspectivas para criação de novas tecnologias que poderiam ser aplicadas em diversas áreas do conhecimento (Schulz, 2018).

Relacionado ao desenvolvimento econômico e social, as nanotecnologias apresentam papel fundamental na transição do atual modelo econômico de consumo para uma economia sustentável. Os nanomateriais e a nanofabricação abrirão portas para a fabricação de produtos com maior eficiência e precisão, consumindo muito menos insumos e energia. A implantação bem-sucedida das nanotecnologias será um fator estratégico importante para melhorar o desempenho da indústria e aumentar a competitividade de um país (CNPEN, 2019).

A Figura 10 representa, resumidamente, alguns setores da indústria em que os nanomateriais são empregados atualmente.

Figura 10 - Nanomateriais aplicados em diferentes setores da economia global



Fonte: CNPEM (2019).

Setores como eletrônicos, coloides e compósitos foram pioneiros no emprego de nanotecnologias e nanomateriais em suas linhas de produção. A indústria cosmética, entre os anos de 1995 e 2000, foi a pioneira a aplicar insumos nanotecnológicos em seus produtos vendidos diretamente ao consumidor. Rapidamente as nanotecnologias foram difundidas a outros setores e empregadas em diversos produtos comerciais, como telefones celulares, televisores, baterias, adesivos, roupas, dentre outros (CNPEM, 2019).

Segundo estimativas da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), o mercado mundial dos insumos nanotecnológicos foi avaliado em US\$ 7,24 bilhões em 2017, com estimativa de crescimento para US\$ 24,56 bilhões em 2025 (CNPEM, 2019).

A nanotecnologia está cada vez mais presente no desenvolvimento de novos materiais, bem como na otimização de materiais já existentes. Nanocompósitos poliméricos a base de grafeno e óxido de grafeno, ou a incorporação destes em matrizes poliméricas já existentes, representam um dos desenvolvimentos tecnológicos mais promissores, pois melhoram consideravelmente a condutividade elétrica, estabilidade térmica e resistência mecânica quando comparado ao polímero puro (Maraschin, 2016).

## 2.5 GRAFENO

O carbono é o quarto elemento mais abundante no universo e o 15° na crosta terrestre, é a base da química orgânica e dos compostos orgânicos. A ligação de átomos de carbono resulta em formas alotrópicas, como o carvão, o grafite e o grafeno (Cordeiro, 2018).

O grafeno é um nanomaterial bidimensional composto por átomos de carbono, organizados de forma hexagonal, com propriedades mecânicas e físico-químicas únicas, como por exemplo, elevada condutividade elétrica que o torna um possível substituto ao silício na microeletrônica. Ele também apresenta outras propriedades, tais como, alta área superficial específica, estabilidade química, capacidade de adsorção e dessorção de gases como o hidrogênio e monóxido de carbono, condutividade elétrica e térmica e alta resistência mecânica (IPEN, 2020). Algumas características do grafeno podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Algumas propriedades físico-químicas do grafeno

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	<b>Comparação outros materiais</b>
Resistência à fratura	42 N.m <sup>-1</sup>	Mais de 100 vezes superior ao aço
Condutividade térmica	~ 5.10 <sup>3</sup> W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Mais de 10 vezes superior ao Cu
Máxima densidade de corrente	>108 A.cm <sup>-2</sup>	~100 vezes superior ao Cu
Coefficiente de absorção óptica	2,3%	~50 vezes superior ao GaAs

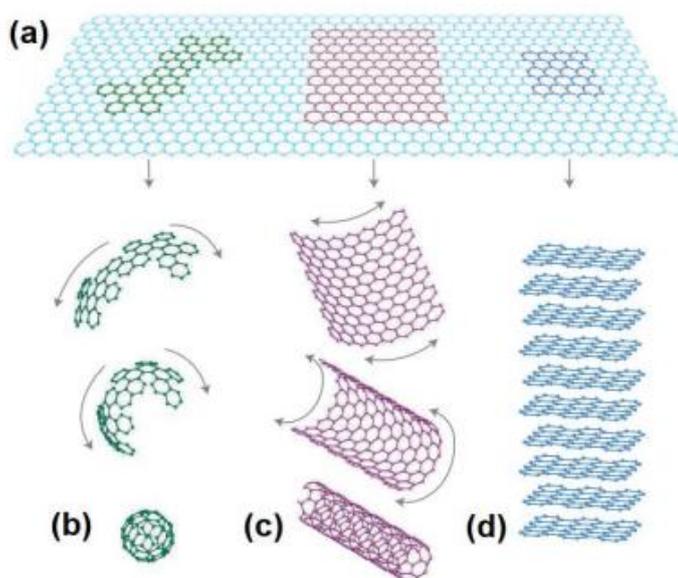
Fonte: adaptada de Cordeiro (2018).

Pode-se observar com as comparações realizadas na Tabela 1, que as propriedades do grafeno são muito superiores às dos materiais mais comumente utilizados, chegando de dezenas a centenas de vezes. Essas propriedades, fazem com que, no futuro, o grafeno seja uma possível alternativa na substituição destes materiais.

As pesquisas envolvendo o grafeno tiveram grande avanço a partir de 2004, quando os russos Andre Geim e Kostya Novoselov, pesquisadores da universidade de Manchester, foram capazes de isolar uma única camada de carbono, produzindo grafeno pela primeira vez e rendendo à dupla o Prêmio Nobel de Física de 2010. O método utilizado ficou conhecido como “método da fita adesiva” (Novoselov, 2009).

Possuindo uma estrutura semelhante a um favo de mel, o grafeno é o componente básico para formação de outras estruturas de diferentes alotropias. A Figura 11 representa outras estruturas formadas a partir do grafeno, ele pode ser conformado em esferas para formar os fulerenos, enrolado para formar os nanotubos de carbono ou empilhado para formar o grafite (Novoselov, 2009).

Figura 11 - (a) Grafeno, (b) Fulereno, (c) Nanotubo de carbono e (d) Grafite



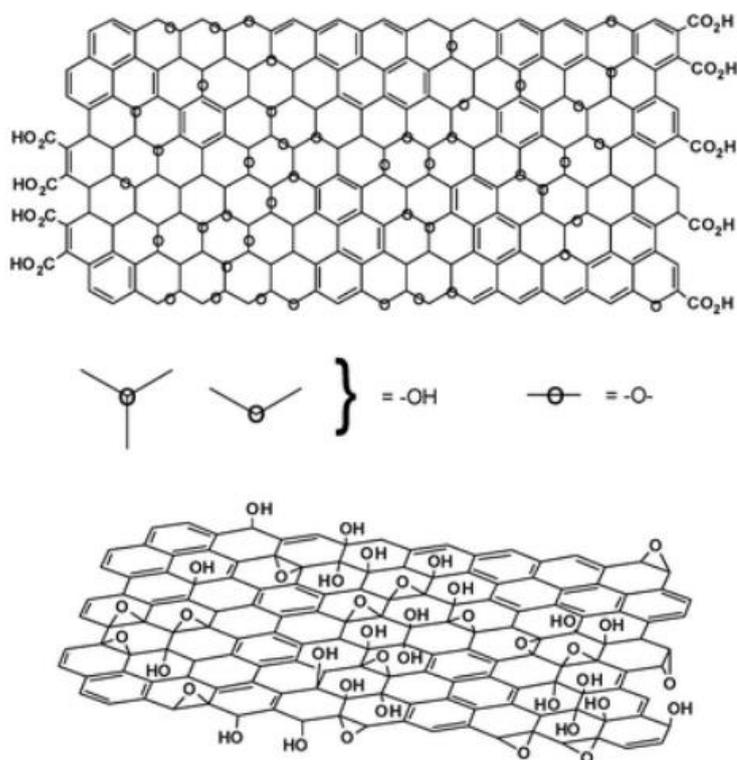
Fonte: Adaptado de Novoselov (2009).

### 2.5.1 Óxido de grafeno

O grafeno oxidado é conhecido como óxido de grafeno, sua estrutura é semelhante ao grafeno, formado por um arranjo bidimensional, porém apresentando anéis aromáticos e regiões alifáticas contendo grupos oxigenados, como hidroxilas, carbonilas, carboxilas e grupos epóxi. É um nanomaterial que vêm se destacando em relação aos outros, sendo muito promissor para biotecnologia e para aplicações como biossensor, por possuir elevada área superficial e fácil dispersão em água (Broliatto, 2020). A estrutura do óxido de grafeno apresenta bordas essencialmente hidrofílicas e plano basal hidrofóbico, dando a ele hidrofilicidade, dispersibilidade e compatibilidade com diferentes matrizes poliméricas. O óxido de grafeno é solúvel em diversos solventes, como a água e outros fluidos sintéticos (Jabob, 2020).

Lerf e Klinowski propuseram a representação mais provável do óxido de grafeno, que está apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Estrutura do óxido de grafeno proposta por Lerf e Klinowski



Fonte: Adaptado de Dreyer et al. (2010).

Inicialmente, considerava-se o óxido de grafeno, o resultado da esfoliação química e da oxidação do grafite cristalino em camadas. Porém, recentemente resultados demonstraram que a mesma estrutura também poderia ser obtida usando métodos alternativos como o tratamento hidrotérmico de glicose ou mesmo pela técnica de deposição química de vapor. O óxido de grafeno pode ter estrutura de camada única ou multicamadas, suas propriedades diferem-se muito das do grafeno, ele não absorve luz e tem condutância elétrica muito baixa.

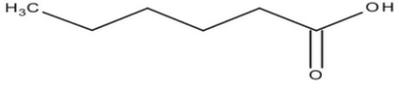
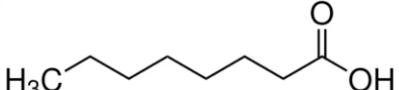
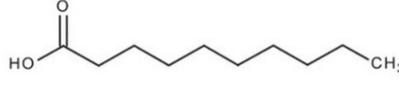
O óxido de grafeno foi sintetizado pela primeira vez em 1859 por Benjamin Brody, muito antes da descoberta do grafeno (Dideikin, 2019).

## 2.6 ÁCIDOS ORGÂNICOS

Os ácidos orgânicos são divididos em vários grupos. Os ácidos orgânicos comuns, constituem os ácidos carboxílicos, contendo um ou mais grupos carboxila, à exemplo do ácido acético que possui um grupo carboxila. Como a maioria dos ácidos orgânicos são ácidos fracos, em soluções aquosas eles funcionam como tampão. (Panda et.al., 2019).

Outros exemplos de ácidos orgânicos são os ácidos carboxílicos de cadeia média, como o ácido hexanoico (6 carbonos), o ácido octanoico (8 carbonos) e o ácido decanoico (10 carbonos). As principais características destes ácidos estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais características dos ácidos hexanoico, octanoico e decanoico

Ácido	Estrutura molecular	Massa Molar	Ponto de fulgor	Temp. ebulição
Hexanoico ou Caproico		116,16 g/mol	102 °C	206°C
Octanoico ou Caprílico		144,21 g/mol	>110°C	237°C
Decanoico ou Cáprico		172,26 g/mol	147°C	269°C

## 2.7 ÁCIDOS ORGÂNICOS POTENCIAIS PARA TRATAMENTO

O ácido hexanoico, também chamado de ácido caproico é um ácido graxo saturado de cadeia linear média com 6 carbonos, conjugado de um hexanoato. Ele possui um papel importante como metabólito humano e vegetal. Em solução esse ácido é incolor a amarelo claro e possui odor desagradável, lembrando o cheiro de cabras, é insolúvel a ligeiramente solúvel em água e menos denso que ela. O contato com a pele pode irritar gravemente a pele, os olhos e as membranas mucosas, pode ser tóxico por ingestão, inalação e adsorção pela pele (PubChem, 2024).

O ácido octanoico, também conhecido como ácido caprílico é um ácido graxo saturado de cadeia linear média com 8 carbonos. Esse ácido é encontrado naturalmente no leite materno e no coco, ele é um líquido oleoso incolor, de cheiro rançoso, ligeiramente desagradável e é pouco solúvel em água, possui característica de queima, mas é de difícil ignição, é corrosivo para tecido e metais.

O ácido octanoico é utilizado para fabricação de corantes, medicamentos, perfumes, aromatizantes, antisépticos e fungicidas, é utilizado também para separações de minérios, agente de flotação e preservativos da madeira (PubChem, 2024).

O ácido decanoico, é um ácido graxo de cadeia linear com 10 carbonos. Possui a função de agente antibacteriano, agente anti-inflamatório está presente no metabolismo humano de vegetais. O ácido decanoico é também conhecido como ácido cáprico, sendo um sólido cristalino branco com odor rançoso e desagradável, é solúvel na maioria dos solventes orgânicos e em ácido nítrico diluído. Ele é usado para produção de ésteres para perfumes, na fabricação de agentes umectantes, aditivos alimentares que concedam sabores e outros produtos químicos orgânicos. Este ácido pode ser encontrado em diversos óleos essenciais, muitas frutas, laticínios, entre outros produtos (PubChem, 2024).

## 2.8 ESTADO DA ARTE

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do material e avaliar a interação entre a fibra de reforço e a matriz, Ceconello e Poletto (2023) buscou avaliar a o tratamento superficial de fibras de poliéster com óxido de grafeno e sua contribuição para a zona de transição em misturas de concreto. A deposição da fibra de poliéster na superfície foi realizada pelo método da ultrassonificação com variação de temperatura (entre 50 e 80 C).

Segundo Ceconello e Poletto (2023), o tratamento e a disposição superficial, consistiu na utilização de uma fibra poliéster, óxido de grafeno previamente sintetizado, um agente de acoplamento e um aditivo superplastificante. Quantidades destes itens (800g de água, 3,2g de óxido de grafeno, 0,5g de superplastificante) foram adicionados em um recipiente e agitados mecanicamente por 5 minutos (500 rpm) em misturador vertical. Em seguida, o recipiente com o agitador vertical foi associado a um equipamento de ultrassonificação (frequência de 40 kHz) com agitação e ultrassonificação ocorrendo simultaneamente por 30 minutos.

Em outro frasco, quantidades da fibra de poliéster foi tratada com ácido octanoico (18g de fibra poliéster, 9g de ácido octanoico) e posteriormente adicionada a primeira mistura. O conjunto de água, óxido de grafeno, superplastificante e fibra tratada com ácido octanoico, foi submetido a agitação mecânica (250 rpm), ultrassonificação (40 kHz) e aumento de temperatura (50 e 80 °C) concomitantemente por 6 horas. Após o processo de mistura, as amostras foram secas em estufa de circulação de ar à temperatura de 80 °C por 24h.

Os autores observaram que houve uma deposição em folhas ou como material aglomerado de óxido de grafeno na superfície da fibra de poliéster. Após o tratamento com ácido octanoico, o óxido de grafeno revestiu a superfície da fibra, fazendo com que as interações entre grupos oxigênio do óxido de grafeno e o grupo carboxílico do ácido octanoico, que se apresentava na superfície da fibra, promovesse a adesão entre a superfície e a nanopartícula. Observou-se um fenômeno de enrugamento causado por tensões internas da camada de óxido de grafeno e um efeito de deformação das nanofolhas causados por distúrbios externos, como agitação. Foram obtidos por EDS os percentuais de carbono e oxigênio nas superfícies das fibras tratadas sendo que o sistema de fibra + óxido de grafeno a 50 °C, conteve 64% C e 31% O e o sistema de fibra + óxido de grafeno a 80 °C,

conteve 64% C e 28% O. Nas duas condições, a proporção de carbono e oxigênio são maiores quando comparada com os valores da fibra não tratada, indicando uma deposição de óxido de grafeno. Observou-se que a maior presença de sulcos superficiais, bem como a maior proporção de carbono e oxigênio foram encontrados na amostra de fibra com tratamento superficial utilizando temperaturas mais altas.

Boudjellal et.al (2022), estudou o tratamento alcalino de fibras naturais de madeira (serragem) para posterior adição de óxido de grafeno. As interações de ligações de hidrogênio entre a serragem e o óxido de grafeno facilitam a dispersão na superfície da fibra. O tratamento alcalino se deu utilizando uma solução de 10% de NaOH. O óxido de grafeno foi sintetizado a partir do grafite segundo o protocolo de Hummers (Zaaba et. al.). O procedimento seguido foi a adição de 1g de serragem em uma solução de óxido de grafeno e álcool que foi aquecida a 60 °C. Esta solução permaneceu sob agitação por 2h a uma velocidade de 300 rpm. Após esta etapa, a solução foi seca a 75 °C por 6h.

Os autores utilizaram o FTIR para caracterizar os grupos funcionais do composto obtido e observaram que o mesmo é rico em grupos hidroxilas (-OH), visto que a banda de absorção em 3400 cm foi atribuída à vibração de estiramento das ligações de hidrogênio. Detectou-se banda em 2920 cm, que foi atribuído ao estiramento do grupo alifático (C-H). Os espectros exibiram bandas de absorção em diferentes números de onda, que foram atribuídos às vibrações de estiramento dos grupos funcionais carbonila (C=O), epóxi (C-O-C) e alcóxi (C-O).

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica do composto obtido. Observou-se que a serragem foi o componente que se degradou nas temperaturas mais baixas, iniciando a decomposição em 213 °C e finalizando em 312 °C, o óxido de grafeno possui resistência a altas temperaturas, superiores a 450 °C. O resultado obtido indicou que a forte interação entre a serragem e o óxido de grafeno é responsável pela melhoria na estabilidade térmica do composto formado.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

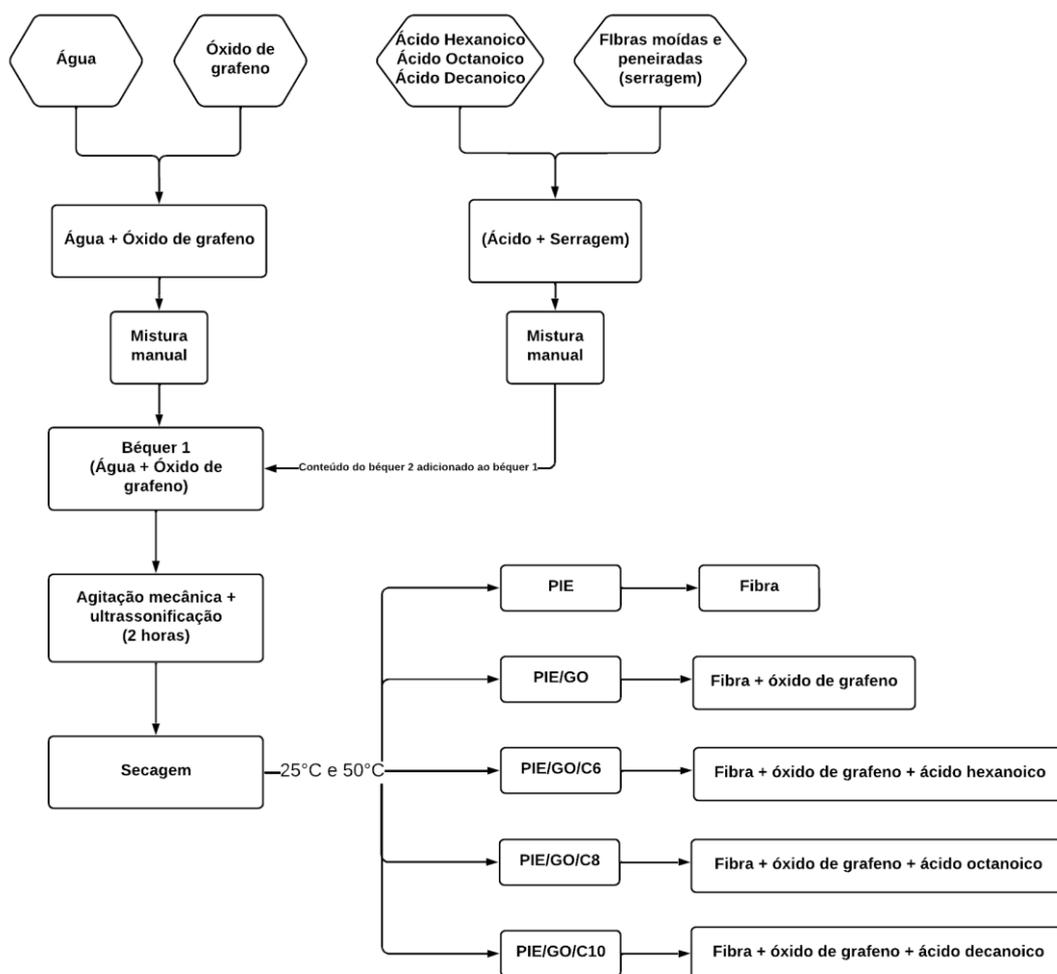
#### 3.1 MATERIAIS

Os ácidos carboxílicos (hexanoico, octanoico e decanoico) foram previamente adquiridos da empresa Sigma Aldrich. A serragem de *Pinus elliottii* foi cedida pela Fábrica de Esquadrias São José, localizada em São Marcos.

#### 3.2 TRATAMENTO DA FIBRA

Para realizar a preparação e o tratamento das fibras, utilizou-se fibras de *Pinus elliottii*, oriundas de resíduos de serragem, previamente secas em estufa a 100°C por 8 horas e peneiradas com tamanhos menores que 0,85 mm. O Fluxograma das etapas do preparo das amostras está representado na Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma do processo de tratamento das amostras.



Inicialmente foram pesadas 50g de água, 0,25g de óxido de grafeno, após as amostras foram colocadas em um béquer e agitadas manualmente até que o óxido se dissolvesse.

Em outro béquer foram adicionados 2,5 gramas das fibras de *Pinus elliotti* e 1,25g do primeiro ácido proposto, a mistura foi agitada manualmente até que o ácido ocupasse toda a superfície da fibra. Após, a mistura foi adicionada ao béquer com água e óxido de grafeno.

Em seguida, o recipiente contendo a mistura foi acoplado a um agitador mecânico a 400rpm e o conjunto foi associado ao equipamento de ultrassonificação (frequência de 40 kHz), ocorrendo agitação mecânica e ultrassonificação. Foram produzidas duas amostras com cada ácido proposto e uma delas foi submetida a temperatura de 25°C e a outra a uma temperatura de 50°C por 2 horas.

Após o processo de mistura, as amostras serão retiradas e secas em estufa com circulação de ar à temperatura de 80°C por 8 horas. Os tempos de tratamento, bem como as massas de componentes foram baseadas no trabalho de Cecconello e Poletto (2023).

### 3.4 AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO ÁCIDO NA FIBRA DE PINUS

#### **3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raio-X (MEV-EDX)**

As análises da morfologia da superfície das fibras antes e após o tratamento, foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3, produzido na República Tcheca. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS. Para obter mais informações sobre a composição química, foi realizada a Análise por Espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (EDS).

#### **3.4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, foi utilizada no modo de refletância total atenuada (ATR). A amostra será caracterizada com a utilização do equipamento Nicolet IS10-Termo Scientific e os resultados foram

obtidos com a média de 32 varreduras, realizadas no intervalo de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)**

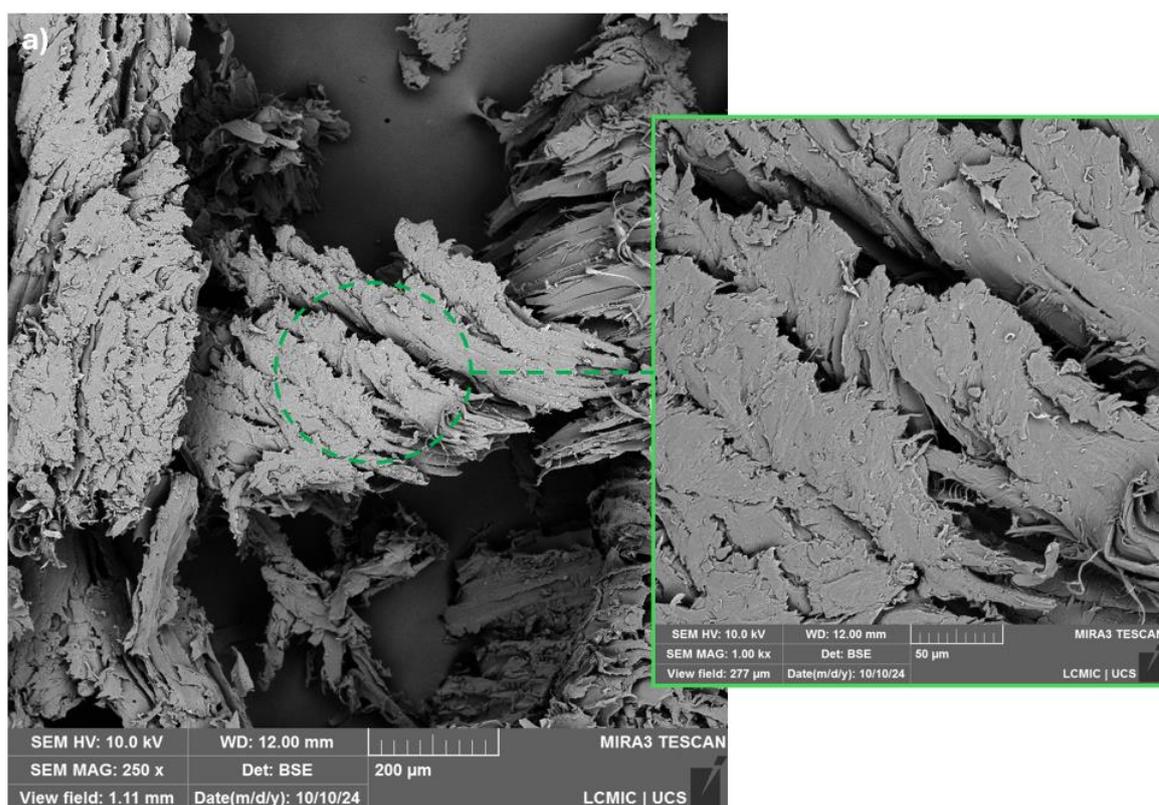
A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu (Japão), modelo TGA-50, presente no Laboratório de Materiais (LAMAT) da UCS. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , da temperatura ambiente até  $600^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$  a  $50\text{mL}/\text{min}$ .

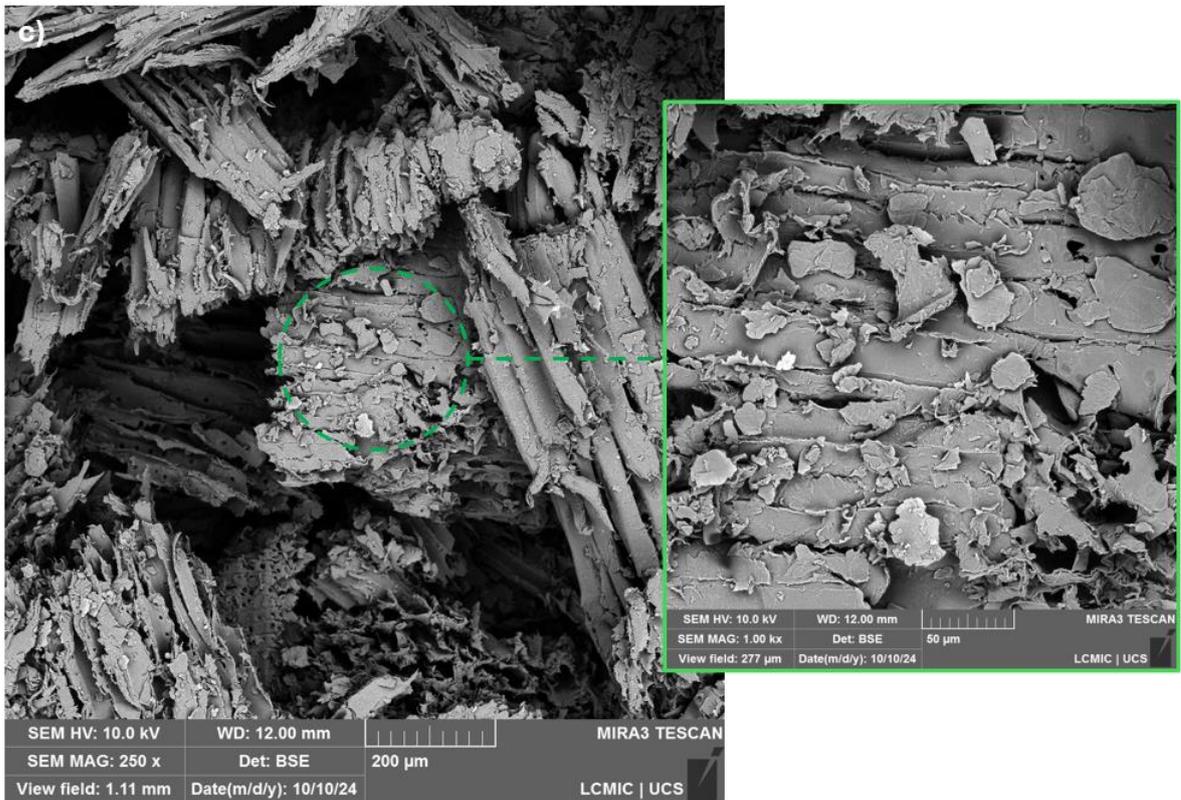
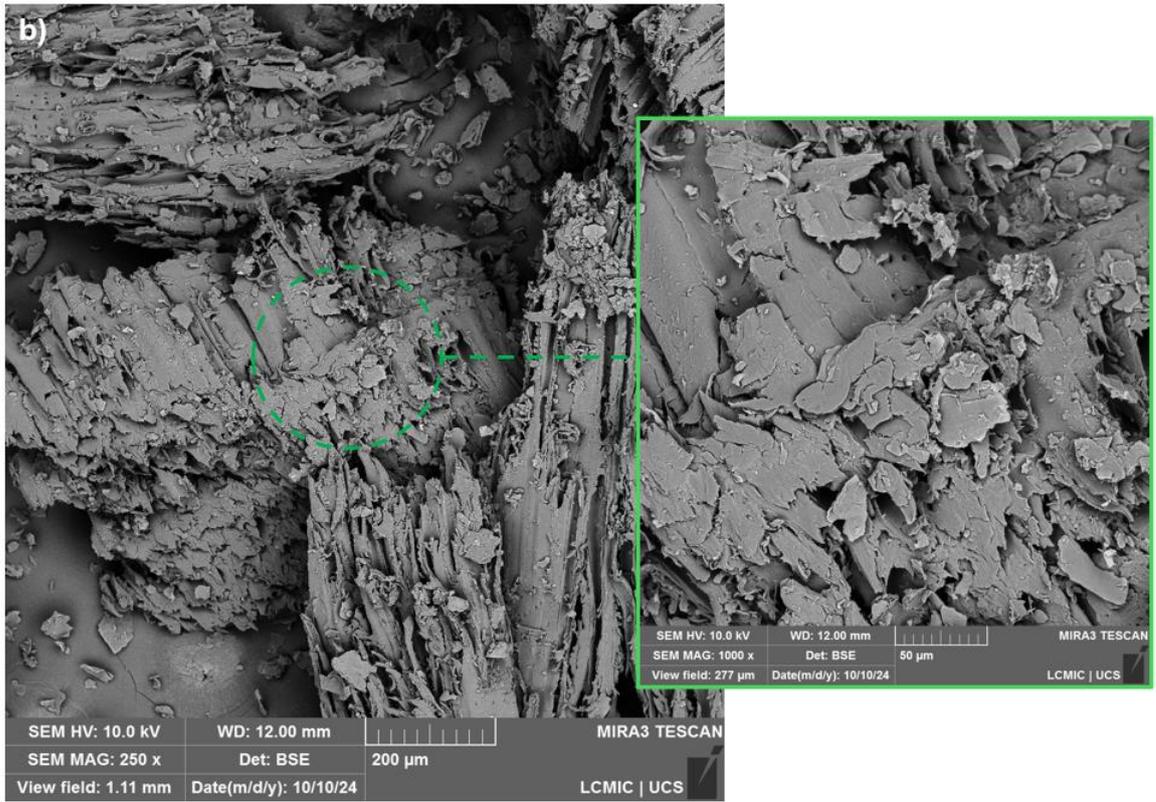
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

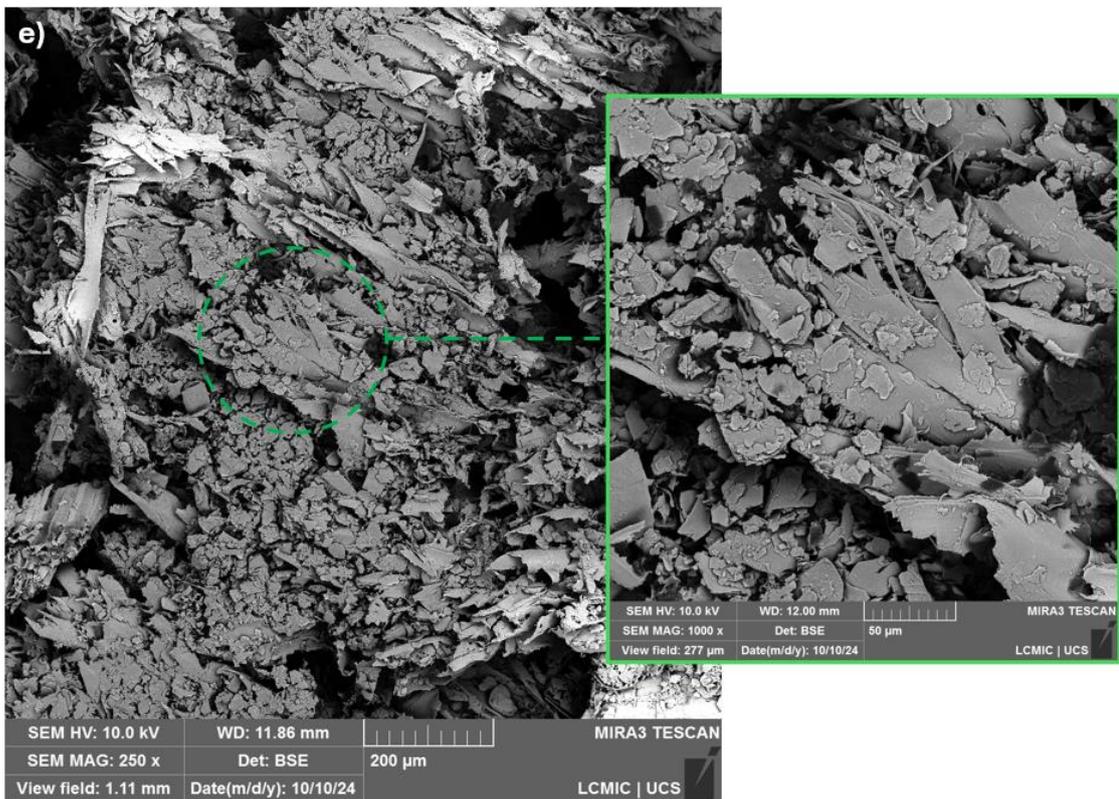
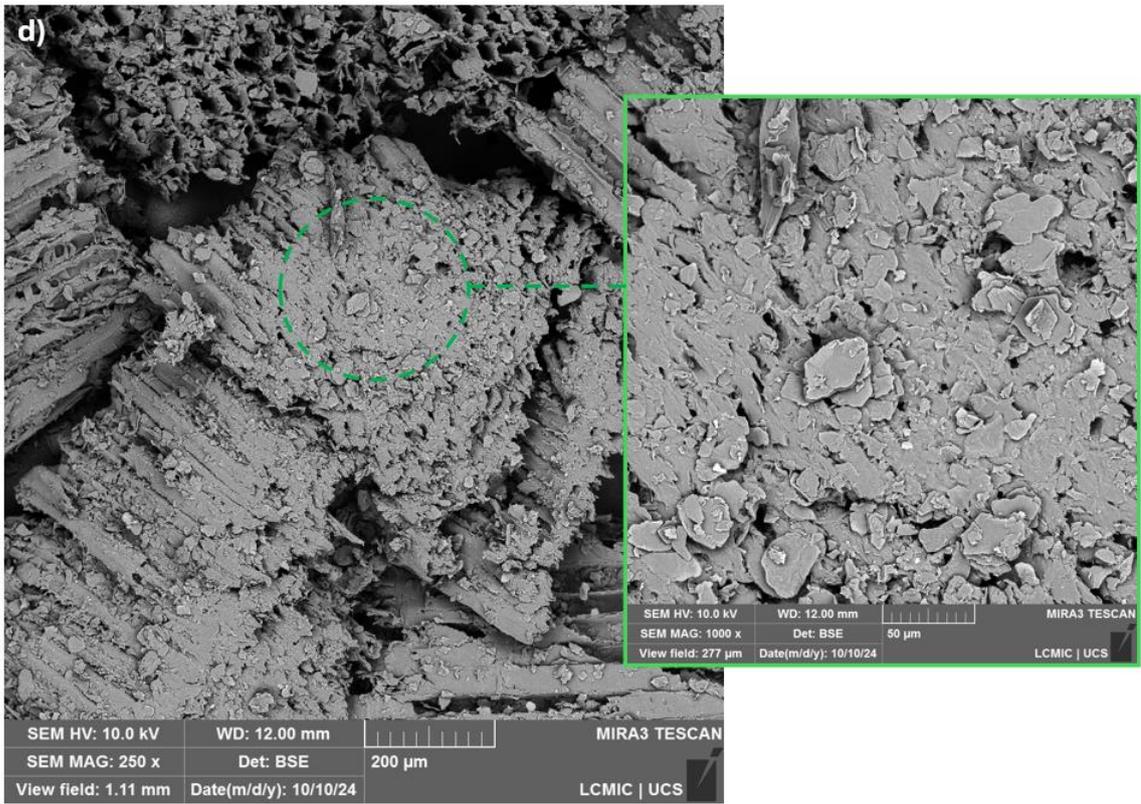
### 4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 14 mostra a micrografia da superfície das amostras analisadas, sendo identificadas como: (a) PIE, (b) PIE/GO, (c) PIE/C6/GO, (d) PIE/C8/GO e (e) PIE/C10/GO. As amostras mostradas na Figura 14 (b), (c), (d) e (e) foram tratadas a 25°C.

Figura 14 - Micrografias das amostras nos diferentes sistemas a 25°C com ampliação de 250 vezes e detalhes com aplicação de 1000 vezes.







Fonte: O autor (2024)

A micrografia mostrada na Figura 14 (a) apresenta as fibras de *Pinus elliotti* sem nenhum tipo de tratamento, observa-se que a superfície das fibras possui um aspecto liso, onde em algumas regiões pode-se observar fibras menores sobre fibras maiores. Esse aspecto se dá pelo fato de que as fibras foram apenas peneiradas para manter uma granulometria menor que 0,85 mm.

A micrografia apresentada na Figura 14 (b) apresenta as fibras que foram submetidas à agitação e ultrassonificação na presença de água e óxido de grafeno, sem nenhum agente de acoplamento. Observa-se que há presença de óxido de grafeno na superfície das fibras, porém quanto à adesão do óxido de grafeno, parece apenas estar depositado sobre as elas e não ancorado em sua superfície, ou seja, houve, possivelmente, baixa ou nenhuma interação entre o óxido e a fibra.

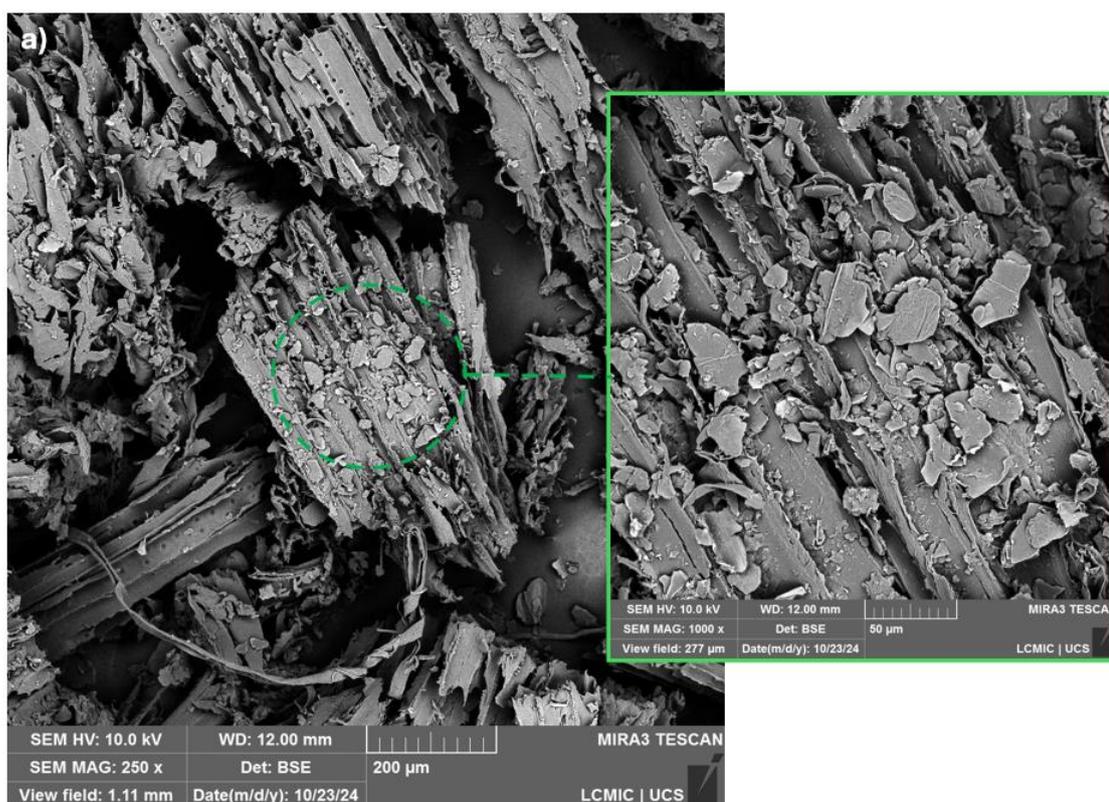
Na micrografia (c) está mostrada a superfície das fibras submetidas ao tratamento com ácido hexanoico. Observa-se que com o tratamento ácido houve uma leve melhora na ancoragem das partículas de óxido de grafeno nas fibras, agora pode-se visualizar algumas partículas de óxido de grafeno depositadas com uma área superficial maior em interação com as fibras de madeira.

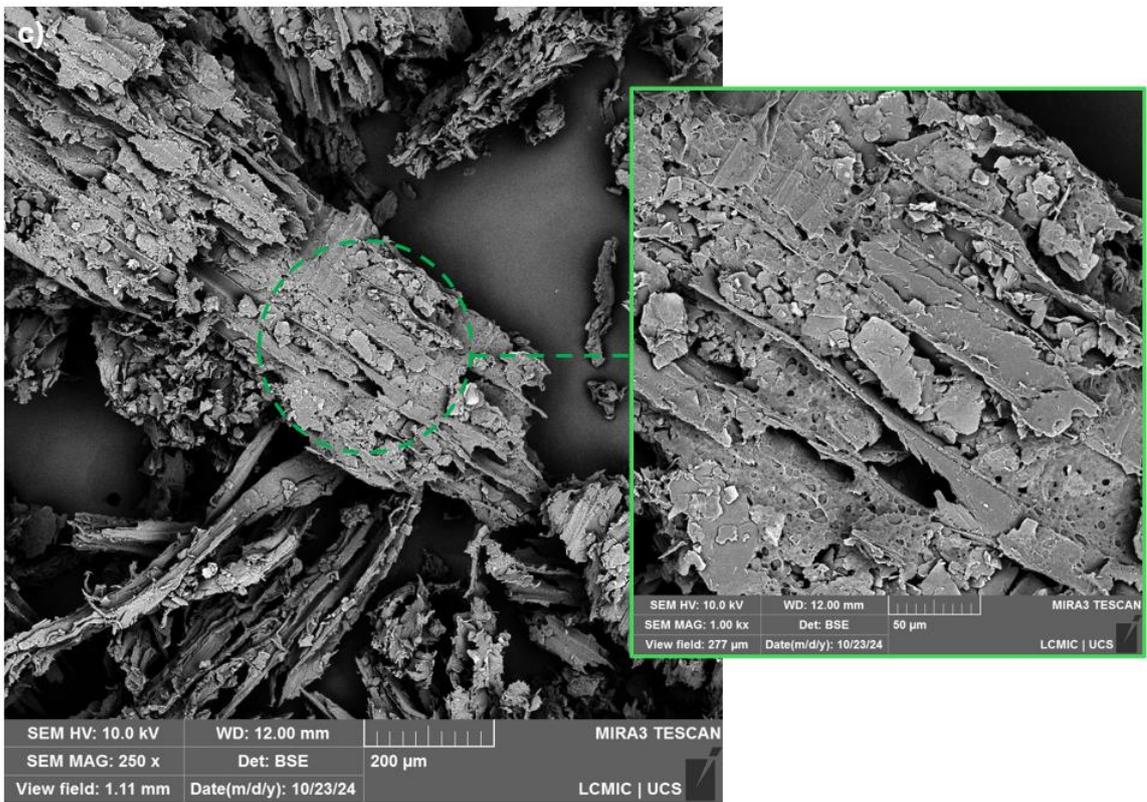
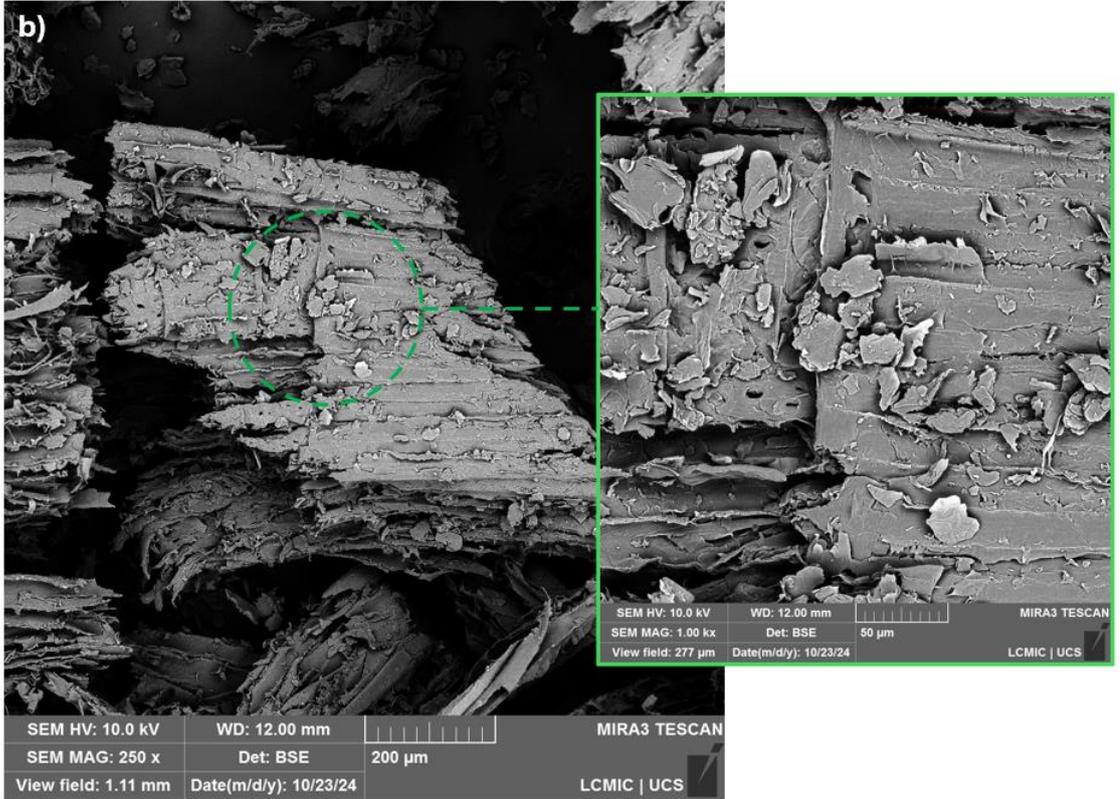
A micrografia da Figura 14 (d) apresenta as fibras submetidas ao tratamento com ácido octanoico. Observa-se que há regiões com pontos de aglomeração do óxido e o mesmo se faz presente uma grande parte da superfície das fibras. Visualiza-se que existe uma boa interação entre óxido e a fibra, visto que superficialmente o óxido parece estar aderido às fibras. Segundo Ceconelo e Poletto (2023), essa adesão pode ocorrer possivelmente pelas interações entre os grupos oxigênio do GO e o grupo carboxílico do ácido octanoico.

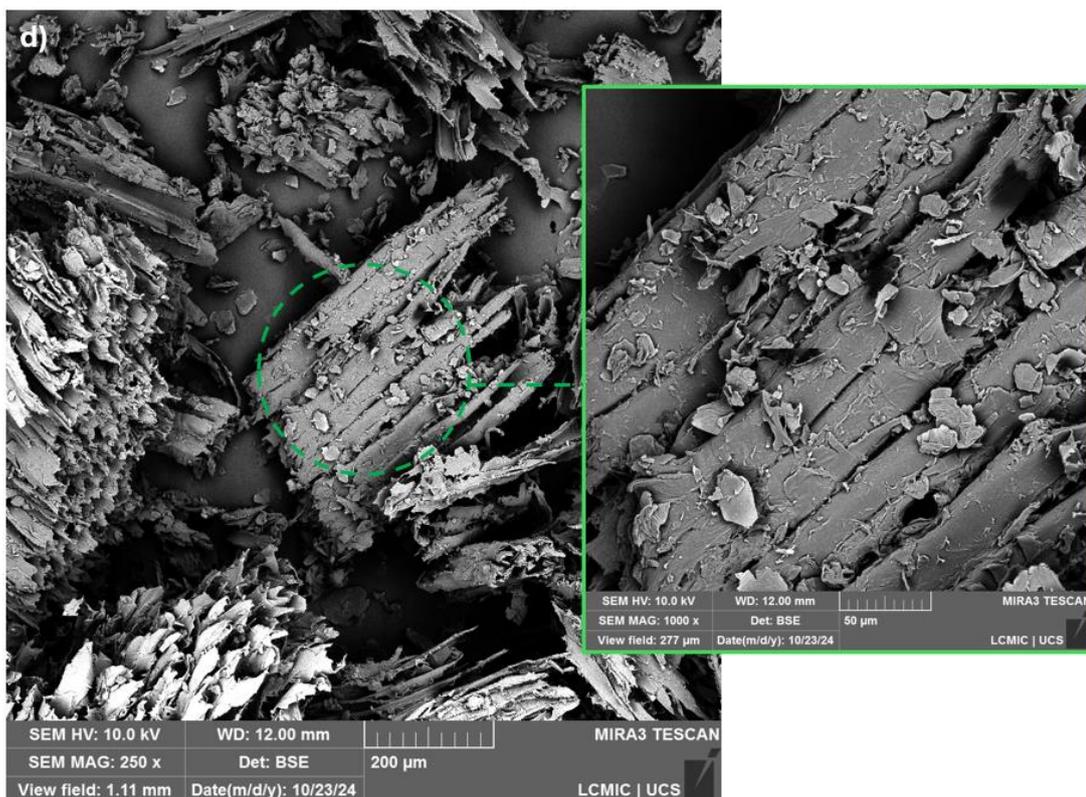
A micrografia mostrada na Figura 14 (e) apresenta as fibras submetidas ao tratamento com ácido decanoico. Constata-se que há interação superficial do óxido com as fibras de madeira, porém não se observa uma aglomeração do óxido sobre as fibras, apenas algumas partículas sobre a superfície.

A Figura 15 mostra a micrografia da superfície das amostras analisadas, sendo identificadas como: (a) PIE/GO, (b) PIE/C6/GO, (c) PIE/C8/GO (d) PIE/C10/GO, as amostras foram tratadas a 50°C.

Figura 15 - Micrografias das amostras nos diferentes sistemas a 50°C com ampliação de 250 vezes e detalhes com aplicação de 1000 vezes.







Fonte: O autor (2024)

A micrografia representada na Figura 15 (a) apresenta a superfície das fibras submetidas à agitação e ultrassonificação na presença de água e óxido de grafeno sem tratamento prévio a uma temperatura de 50°C. Semelhante ao que acontece no tratamento a 25°C, observa-se que há partículas de óxido de grafeno sobre as fibras de madeira, havendo até um acúmulo em algumas regiões. Observa-se que as partículas de óxido de grafeno parecem estar mais protuberantes em relação às fibras, ou seja, não se pode verificar uma clara interação ou ancoragem das partículas de óxido de grafeno.

A micrografia mostrada na Figura 15 (b) expõe as fibras submetidas ao tratamento a uma temperatura de 50°C com ácido hexanoico. Observa-se que o comportamento das partículas de óxido de grafeno assemelha-se ao comportamento do tratamento com ácido hexanoico a 25°C. Contudo, visualiza-se uma menor interação das partículas com as fibras da madeira. Observa-se, também, um volume menor de partículas de óxido sobre as fibras em relação ao tratamento com menor temperatura.

Na Figura (c), observa-se as fibras submetidas ao tratamento a 50°C com ácido octanoico. Nesta amostra, verifica-se uma grande discrepância em relação ao tratamento com a menor temperatura, visualiza-se uma menor interação entre as partículas e as fibras, sendo que o óxido de grafeno está aglomerado em alguns espaços vazios e não está sobre a superfície. Pode-se pontuar que o óxido está menos disperso na micrografia da Figura 15 (c) em relação à micrografia da Figura 14 (d).

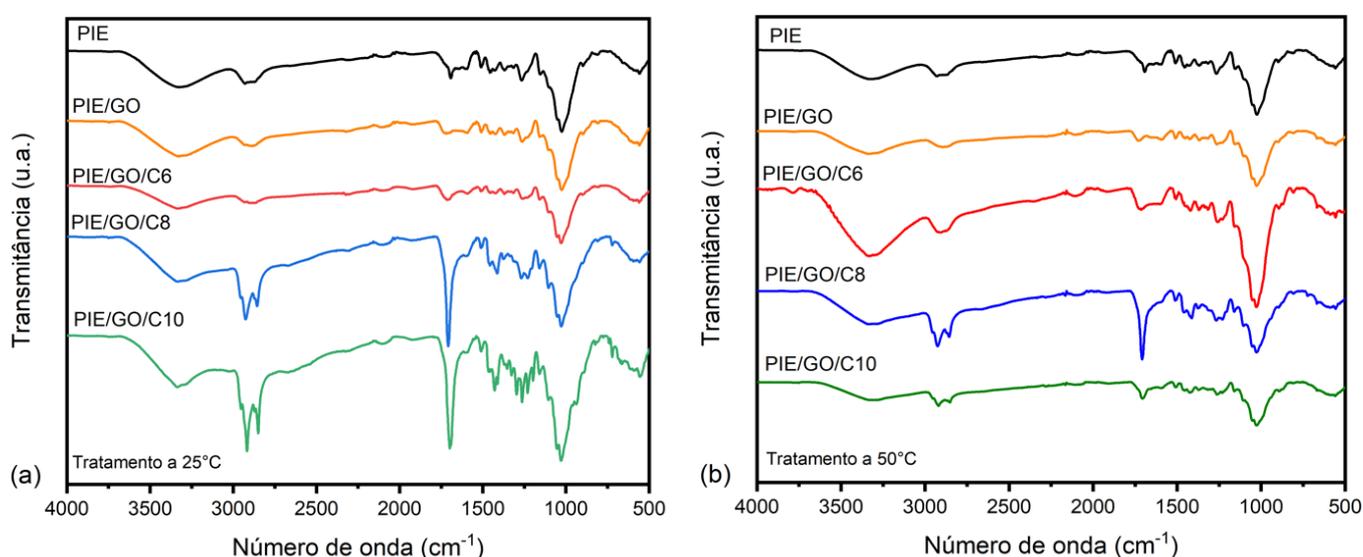
A micrografia observada na Figura 15 (d) apresenta as fibras de madeira submetidas ao tratamento a 50°C com ácido decanoico. Visualiza-se que houve uma menor dispersão das partículas de óxido de grafeno, onde ficaram depositadas em algumas pequenas regiões na superfície das fibras de madeira. Observa-se que o óxido não teve uma boa interação, visto que suas partículas estão visivelmente sobre as fibras, mas não possuem uma área superficial aderida a mesma.

Analisando as micrografias, constata-se que as amostras submetidas aos tratamentos ácidos a 25°C apresentaram melhor adesão das partículas de óxido de grafeno em sua superfície. Observou-se que quando as amostras foram submetidas aos tratamentos a 50°C, obtiveram uma redução significativa na ancoragem e adesão das partículas de óxido de grafeno quando comparadas com as amostras tratadas à menor temperatura. Esse aspecto pode ser atribuído pela volatilização dos ácidos durante a etapa de tratamento das amostras.

## 4.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A Figura 16 (a) apresenta o espectro no infravermelho das amostras submetidas aos respectivos tratamentos na temperatura de 25°C e a Figura 16 (b) a temperatura de 50°C, sendo PIE, PIE/GO, PIE/GO/C6, PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10.

Figura 16 - FTIR das amostras dos sistemas submetidas à temperatura de 25°C (a) e 50°C (b).



Fonte: O autor (2024)

Pode-se observar na Figura 16 (a) que os espectros das amostras de PIE, PIE/GO e PIE/GO/C6 são muito semelhantes, apresentando duas bandas fracas, uma em 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo à vibração axial dos grupos hidroxila (O-H) e outra em 2900  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento do grupo alifático C-H (Carvalho, 2023). Um comportamento semelhante foi visto por Boudjellal et.al (2022), quando estudou o tratamento alcalino de fibras naturais de madeira (serragem) para posterior adição de óxido de grafeno. Os espectros também apresentam uma banda fraca em 1650  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo ao grupamento C=C e duas bandas, uma fraca e uma forte em 1150  $\text{cm}^{-1}$  e 1050  $\text{cm}^{-1}$ , correspondendo ao grupo C-O (Carvalho, 2023). Analisando estes espectros, percebe-se que à temperatura ambiente, não houve uma mudança significativa em relação à composição química das amostras, visto que, os mesmos se assemelham ao espectro da fibra de madeira sem tratamento. Espectros

semelhantes foram observados por Garcia et.al (2015), quando realizado FTIR de aparas de celulose de eucalipto e por Silveira et.al (2022) quando realizado FTIR de fibras de cânhamo submetidos a tratamentos alcalinos. Uma hipótese provável para o espectro da amostra PIE/GO/C6 não ser alterado é a possível evaporação do ácido hexanoico durante o processo de secagem.

Os espectros de PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10, na Figura 16 (a) apresentaram algumas semelhanças, como bandas de maior intensidade em  $1710\text{ cm}^{-1}$  correspondendo ao grupamento C=O e o aparecimento de bandas mais intensas em  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Houve um aumento significativo de intensidade das bandas de  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos grupamentos C-H e C-O, respectivamente. O aumento da intensidade das bandas mencionadas está relacionado, possivelmente, à presença dos ácidos nas amostras, isso é, os ácidos não sofreram evaporação durante o processo de secagem. Essa hipótese é apoiada pelo aumento das bandas correspondentes à carboxila (C=O) e ao grupo C-O, presentes nos ácidos.

Observa-se, na Figura 16 (b) que os espectros de PIE e PIE/GO se mantiveram quase que inalterados em relação ao tratamento a  $25^\circ\text{C}$ , o espectro de PIE/GO/C6 apresentou um aumento de intensidade nas bandas de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos grupos O-H e C-O, respectivamente e um leve aumento na banda de  $1710\text{ cm}^{-1}$ , o que pode indicar que o ácido hexanoico não evaporou totalmente durante a etapa de secagem e ainda à traços da presença dele na amostra.

Nos espectros de PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10, observa-se uma redução de intensidade nas bandas de  $1710\text{ cm}^{-1}$  e  $1050\text{ cm}^{-1}$ , o que pode indicar que a temperatura de  $50^\circ\text{C}$  afetou a estabilidade dos ácidos utilizados, ocorrendo uma possível evaporação durante o tratamento ou durante a etapa de secagem.

### 4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Tabela 3 apresenta os resultados das temperaturas que as amostras PIE, PIE/GO, PIE/GO/C6, PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10, obtiveram perda de 3% da massa, bem como o teor de cinzas para o tratamento realizado a 25°C.

Tabela 3 – Temperatura de 3% de perda de massa e teor de cinzas a 600°C para os diferentes sistemas submetidos a temperatura de 25°C e 50°C.

Amostra	25 °C		50 °C	
	T <sub>3 % PD</sub> (°C)	Teor de cinzas a 600°C (%)	T <sub>3 % PD</sub> (°C)	Teor de cinzas a 600°C (%)
PIE	77	17,7	77	17,7
PIE/GO	82	20,8	96	23,5
PIE/GO/C6	150	20,5	84	21,5
PIE/GO/C8	96	19,8	81	19,1
PIE/GO/C10	121	15,1	83	23,3

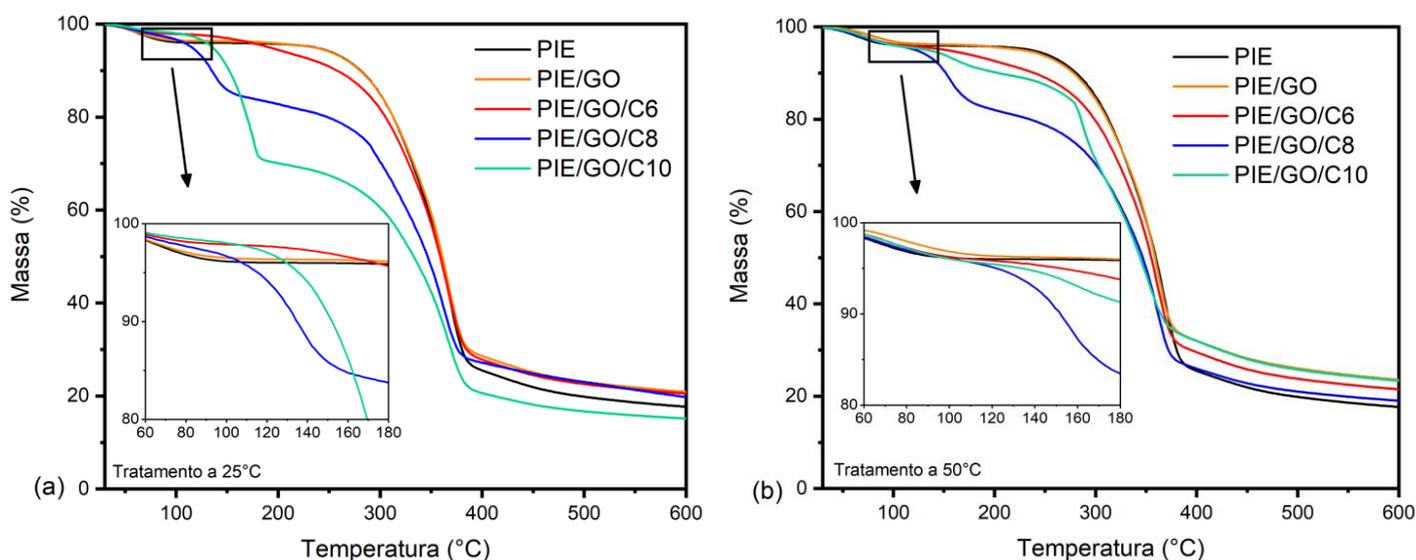
Observa-se que as amostras submetidas ao tratamento ácido à 25°C obtiveram uma maior estabilidade térmica, evidenciado pelo aumento da temperatura de 3% de perda de massa, resultados semelhantes foram obtidos por Kraemer (2021) ao tratar PP com ácidos orgânicos. Em contrapartida, as amostras tratadas com os ácidos à 50°C obtiveram temperaturas de 3% de perda de massa menores, até mesmo que as amostras sem tratamento. Este resultado, possivelmente, pode ser atribuído pela volatilização dos ácidos presentes nas amostras. Considerando as informações apresentadas nas Figuras 16 (a) e (b) e na Figura 14, pode-se traçar uma correlação entre as amostras que obtiveram melhor dispersão e ancoragem do óxido de grafeno com as amostras que houve volatilização dos ácidos. As amostras PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10 tratadas a 25°C obtiveram menor estabilidade térmica que a amostra PIE/GO/C6 a 25°C, isso pode ser atribuído pela volatilização dos ácidos presentes, conforme exposto na Figura 16 (a), em contrapartida a amostra PIE/GO/C6 não apresentava traços do ácido, logo o mesmo não se volatilizou e a amostra obteve a maior estabilidade térmica. Quando analisada a Figura 14, observa-se que as

amostras citadas obtiveram ancoragem do óxido de grafeno em sua superfície, o que corrobora para a maior estabilidade térmica.

As amostras PIE/GO/C6, PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10 tratadas a 50°C obtiveram temperaturas muito semelhantes entre si e inferiores às amostras a 25°C, o que pode ser atribuído pela redução da presença dos ácidos, como pode ser identificado na Figura 16 (b). Quando analisada a Figura 14, observa-se que a adesão e a dispersão do óxido de grafeno são menores em relação ao tratamento a 25°C.

A Figura 17, ilustra as curvas dos resultados da TGA das diferentes amostras submetidas a 25°C (a) e a 50°C (b).

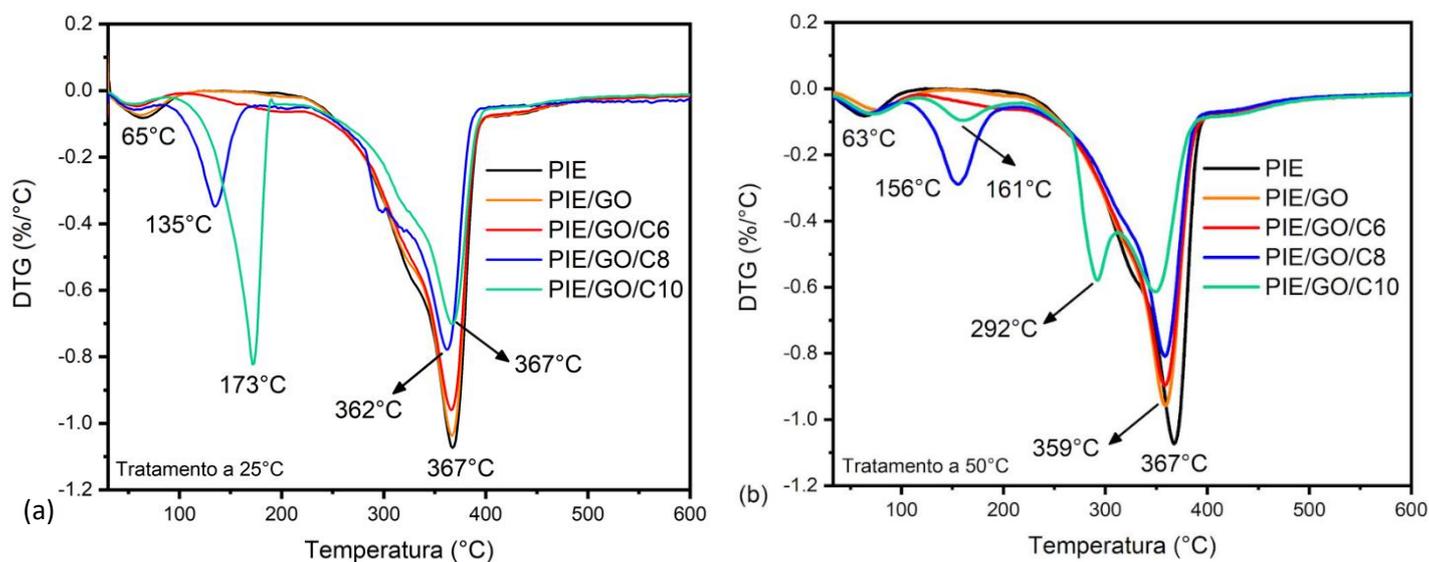
Figura 17 - Curvas de perdas de massa para os diferentes sistemas submetidos a temperatura de tratamento de 25°C (a) e 50°C (b).



Nas curvas apresentadas, pode-se observar que as perdas de massa podem estar, possivelmente, associadas às volatilizações dos ácidos, e suas quantidades presentes nas amostras, o que ajuda a confirmar o exposto anteriormente.

A Figura 18, ilustra os resultados da derivada de primeira ordem (DTG) das diferentes amostras submetidas a temperatura de 25°C (a) e a 50°C (b).

Figura 18 - Curva de DTG para os diferentes sistemas submetidos a temperatura de tratamento de 25°C (a) e 50°C (b).



Observa-se na Figura 18 (a) uma perda de massa na temperatura de 65°C que pode ser atribuída à evaporação de água presente na superfície das fibras para todas as amostras. Na amostra de PIE/GO/C8, houve uma perda de massa em 135°C, que pode ser possivelmente atribuída à degradação do ácido octanoico presente. Na amostra de PIE/GO/C10, houve uma perda de massa em 173°C, que pode ser atribuída à degradação do ácido decanoico presente. Essas hipóteses podem ser apoiadas pelo fato de que na Figura 16 (a) há indícios da presença dos ácidos nas amostras. Observa-se que na amostra de PIE/GO/C6, que na Figura 16 (a) não indica indícios do ácido, não há perda de massa em temperaturas inferiores à 365°C, que corresponde à temperatura de degradação da própria fibra natural.

Visualiza-se na Figura 18 (b), para as amostras tratadas a 50°C uma perda de massa em 63°C, correspondendo à evaporação da água presente na superfície das fibras, como ocasionado na Figura 18 (a). Nas temperaturas de 156°C e 161°C há uma perda de massa nas amostras PIE/GO/C10 e PIE/GO/C8, respectivamente, correspondendo possivelmente à degradação dos ácidos. Observa-se que a intensidade da perda de massa dessas amostras é maior que das amostras tratadas

à 25°C, o que indica a presença de uma quantidade menor desses ácidos, o que é apoiado pelos espectros da Figura 16 (b). Pode-se notar uma perda de massa da amostra PIE/GO/C10 na temperatura de 292°C, esse comportamento é possivelmente atribuído à degradação de algum contaminante presente na fibra de pinus, visto que ela é um resíduo da indústria da madeira. A última perda de massa ocorre em torno de 365°C, atribuída à degradação dos componentes da própria fibra natural, como observado na Figura 18 (a).

Analisando as curvas de perda de massa, entende-se que a volatilização dos ácidos presentes nas amostras está reduzindo a estabilidade térmica.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

Para elucidar os resultados obtidos nas demais análises, foi realizada a análise por EDS, a fim de quantificar os valores percentuais de carbono e oxigênio na superfície das fibras. A Tabela 4 apresenta a relação de carbono e oxigênio das diferentes amostras, a relação C/O do óxido de grafeno utilizado é de 3,7 (Cecconello e Poletto, 2023). Os espectros e a distribuição dos elementos dos diferentes sistemas submetidos às temperaturas de 25°C e 50°C estão apresentados nos Anexos A a I.

Tabela 4 - Relação C/O das amostras dos diferentes sistemas

Amostra	25 °C			50 °C		
	Carbono	Oxigênio	C/O	Carbono	Oxigênio	C/O
PIE	54	42	1,29	54	42	1,29
PIE/GO	62	36	1,72	62	35	1,77
PIE/GO/C6	59	38	1,55	56	32	1,75
PIE/GO/C8	62	34	1,82	59	38	1,55
PIE/GO/C10	63	33	1,91	61	36	1,69

Avaliando as relações C/O a 25°C pode-se verificar um aumento dessa relação da amostra PIE para a amostra PIE/GO, de 1,29 para 1,72. Esse comportamento é uma tendência, visto que o óxido de grafeno possui uma relação C/O maior que a fibra. Para a amostra PIE/GO/C6 houve uma redução da relação C/O, que pode ser influenciada pela baixa adesão do GO na superfície da fibra, como pode ser observado na Figura 14 (c). Para as amostras PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10,

identificou-se um aumento da relação C/O, este aspecto pode ser influenciado pela possibilidade de se ter uma quantidade maior de óxido de grafeno depositados sobre as fibras, como identificado na Figura 14 (d) e (e), bem como a influência da presença dos ácidos utilizados no tratamento, o que pode ser visualizado na Figura 16 (a).

Para as amostras tratadas a 50°C, pode-se verificar um aumento da relação C/O da amostra PIE para a amostra PIE/GO, o que corresponde à tendência anteriormente citada. Para a amostra PIE/GO/C6 houve um aumento da relação quando comparada ao tratamento a 25°C, que pode ser atribuído pela presença de traços do ácido utilizado no tratamento, como pode ser visualizado na Figura 16 (b) nas bandas pronunciadas de 2900 cm<sup>-1</sup> e 1050 cm<sup>-1</sup>. Para as amostras de PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10 houve uma redução na relação C/O, possivelmente atribuída pela redução da presença dos ácidos visualizada na Figura 16 (b) e pela baixa adesão do óxido de grafeno visualizadas na Figura 15 (c) e (d).

## 5 CONCLUSÃO

O tratamento de fibras de *Pinus Elliotti* utilizando ácidos orgânicos e óxido de grafeno foi estudado utilizando as temperaturas de processo de 25°C e 50°C.

Na análise morfológica, analisando as micrografias, concluiu-se que houve alteração na deposição das partículas de óxido de grafeno dependendo do ácido utilizado e que os tratamentos ácidos à temperatura de 25°C obtiveram melhor deposição superficial do óxido de grafeno em relação às amostras tratadas a 50°C.

Nas análises de FTIR verificou-se que as amostras de PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10 tratadas a 25°C possuíam possíveis traços dos ácidos de tratamento, que favoreceram a adesão do óxido de grafeno na superfície das fibras. Na análise termogravimétrica, a amostra de PIE/GO/C6 tratada a 25°C obteve a melhor estabilidade térmica, seguida das amostras de PIE/GO/C10 e PIE/GO/C8 tratadas a 25°C. Entende-se que esse comportamento pode ser atribuído pela volatilização dos traços dos ácidos presentes nas amostras.

Na análise de EDS, conclui-se que as amostras tratadas a 25°C obtiveram uma relação entre carbono e oxigênio maiores que as amostras tratadas a 50°C, destacando as amostras de PIE/GO/C8 e PIE/GO/C10. Entende-se que esse valor da relação C/O é fruto da contribuição da maior concentração de óxido de grafeno e possivelmente do ácido não volatilizado.

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que o tratamento das fibras de *Pinus Elliottii* a uma temperatura de 25°C utilizando ácido octanoico é o mais indicado, visto que é o mais eficiente para a adesão do óxido de grafeno na superfície das fibras de madeira e possibilita uma boa estabilidade térmica.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, sugere-se para trabalhos futuros:

a) Avaliar como a incorporação das fibras tratadas com ácido octanoico a 25°C em uma matriz polimérica pode melhorar as propriedades de resistência mecânica e estabilidade térmica do compósito.

b) Avaliar o desempenho dos tratamentos com os ácidos orgânicos, submetendo as amostras a uma temperatura mais baixa de secagem.

c) Avaliar a utilização de outros tipos de fibras provenientes de resíduos de processos industriais para o tratamento com ácidos orgânicos e óxido de grafeno.

## REFERÊNCIAS

AGUIAR, Ananda Virginia de et al. **Cultivo de Pinus**. 2014. Embrapa Florestas, Sistemas de produção, 2 ed. 2023

ALBINANTE, Sandra Regina et al. **Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura em poliolefinas**. 2012. Quim. Nova, Vol. 36, No.1, 114-122, 2013. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100021>

BARBOSA, Anderson de Paula. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de Buriti**. 2011. Dissertação (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2011.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Academic Press, Burlington 2010. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/C2009-0-20099-7>>.

BHASKAR, Thallada; DHYANI Vaibhav. **A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass**. 2017. Disponível em DOI: 10.1016/j.renene.2017.04.035

BORGHETTI, Marcia. **Avaliação do desempenho do processo de gaseificação com CO<sub>2</sub> de pellets e madeira de Pinus elliottii**. 2022. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, RS, 2022

BORTOLIN, Taison Anderson. **Estimativa da geração de resíduos florestais no Brasil**. 2012. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves, RS, 2012. Disponível em: [https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=122&ano=\\_terceiro](https://siambiental.ucs.br/congresso/getArtigo.php?id=122&ano=_terceiro)

BOUDJELLAL, Ammar et al. **Preparação e caracterização de fibras híbridas à base de farinha de óxido de grafeno-madeira para aplicações avançadas**. 2021. Materiais hoje: Processo, v. 49, 2022, p. 941-944. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.703>

BROLIATTO, Giovani Betoni. **Obtenção e caracterização de óxido de grafeno decorado com nanopartículas de cobre**. 2020. Trabalho de conclusão de curso, (Engenharia Química) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, RS, 2020.

CECCONELLO, Vinício; POLETTO, Matheus. **Avaliação de compósitos cimentícios reforçados com fibra poliéster revestidos com óxido de grafeno**. 2023. *Jornal de Pesquisa e Tecnologia de Materiais*, Vol. 27. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.266>

CEPEA, Informativo. **Preço em dólar da celulose vendida no mercado interno caem em março e abril de 2023**. *Setor Florestal*, n. 255 – Março 2023. Universidade de São Paulo, 2023. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/upload/revista/pdf/0842261001698692217.pdf>

CNA SENAR. **Adubação de pinus, com o avanço na produtividade, pode melhorar situação econômica da atividade**. 2023. Disponível em: [https://cna-portal-2022new.dotgroup.com.br/storage/arquivos/ativos\\_silvicultura-maio\\_2023-2.pdf](https://cna-portal-2022new.dotgroup.com.br/storage/arquivos/ativos_silvicultura-maio_2023-2.pdf)

CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais. **Benefícios e riscos das nanotecnologias**. Set, 2019. Disponível em: [https://cnpem.br/wp-content/uploads/2019/10/SEPARATA-CNPEM-02\\_Benef%C3%ADcios-e-riscos-das-nanotecnologias.pdf](https://cnpem.br/wp-content/uploads/2019/10/SEPARATA-CNPEM-02_Benef%C3%ADcios-e-riscos-das-nanotecnologias.pdf). Acesso em: 01 maio. 2024.

CORDEIRO, Guilherme Luís. **Síntese e processamento de óxido de grafeno reduzido: abordagens no desenvolvimento de eletrocatalisadores suportados para oxidação de etanol**. 2018. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, SP, 2018.

DIDEIKIN, Artur T; VUL, Alexander Y. **Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family**. Volume 6 – 2019. Division of Solid Electronics, Iofee Institute, St. Petersburg, Russia. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fphy.2018.00149>

ELFALEH, Issam et al. **Uma revisão abrangente das fibras naturais e seus compósitos: uma alternativa ecológica aos materiais convencionais**. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101271>. Acesso em: 17 abr. 2024.

ESG Tech. **IBA, Relatório Anual 2023**. Industria Brasileira de Árvores. 2023. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>

IPEN. **Nano compósitos de óxido de grafeno**. 2020. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 2020. Disponível em: [https://www.ipen.br/portal\\_por/portal/interna.php?secao\\_id=697&campo=1681](https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=697&campo=1681)

JACOB, Tatiane Jotz. **Avaliação das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com diferentes estruturas carbonosas**. 2020. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, RS, 2020.

JÚNIOR, Marcos Aurélio Dahlem. **Avaliação do tratamento com líquido iônico em diferentes rotas de obtenção de nanocelulose a partir de resíduos de erva-mate**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2021.

JONES, J. Philip E; WEGNER, Theodore H. **Wood and Paper as Materials for the 21st Century**. Materials Research Society Symposia Proceedings, v. 1187. 2009. Disponível em DOI: 10.1557/PROC-1187-KK04-06

KUASNE, Angela. **Fibras Têxteis**. 2008. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina. Araranguá. 2008. Disponível em: [https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/88/Apostila\\_fibras.pdf](https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/8/88/Apostila_fibras.pdf)

LEMOS, Alessandra Luiza de; MARTINS, Ricardo Martins de. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos à Base de Poli(Ácido Lático) e Fibras Naturais**. 2014. Polímeros, vol. 24, n.2, p. 190-197. Universidade Feevale. Novo Hamburgo, RS, 2014.

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2016.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Biomassa: resíduos que são transformados em energia**. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt->

br/assuntos/noticias/biomassa-residuos-que-sao-transformados-em-energia#:~:text=A%20biomassa%20%C3%A9%20vista%20como,pellets'%2C%20para%20f%C3%A1cil%20queima.&text=Esse%20material%20%C3%A9%20capaz%20de,depois%20s%C3%A3o%20transformados%20em%20energia.

MANZONI, Leandro Penedo; BARROS, Talita Delgrossi. **Madeira para Energia**. 2021. Portal Embrapa. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/tematicas/agroenergia/socioeconomia/florestas/setor-florestal/madeira-para-energia>

NETO, Leoncio Soares Galvão Neto. **Utilização de fibras naturais como reforço de materiais compósitos poliméricos**. 2023. Brazilian Journal of Development, v.9, n.12, p. 30815-30824, Curitiba, 2023. Disponível em DOI:10.34117/bjdv9n12-016

NOVOSELOV, Konstantin S.; GEIM, Andre. The rise of graphene. **Nanoscience and Technology: A collection of Reviews from Nature Journals**, p. 11-19, 2009.

PANDA, Sandeep K. et al. **Research and Production of Organic Acids and Industrial Potential**. Bioprocessing for Biomolecules Production pp. 195-209. 2019. Disponível em DOI:10.1002/9781119434436.ch9

PENTEADO, Joel. **Pínus – Perguntas e Respostas**. EMBRAPA, 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/florestas/transferencia-de-tecnologia/pinus/perguntas-e-respostas>

PISCOPO, Marcos Roberto et. al. **O setor brasileiro de nanotecnologia: Oportunidades e desafios**. Revista de negócios, Blumenau, v.19, n.4, p.43-63, 2014.

POLETTTO, Matheus. **Compósitos termoplásticos com madeira – uma breve revisão**. 2017. Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada, v. 2, n.4. 2017

PUBCHEM, Summary. **Caproic Acid**. 2024. National Center for Biotechnology Information. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Caproic-Acid>.

PUBCHEM, Summary. **Capric Acid**. 2024. National Center for Biotechnology Information. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Capric-Acid>.

PUBCHEM, Summary. **Octanoic Acid**. 2024. National Center for Biotechnology Information. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Octanoic-Acid>.

QUININO, Uziel Cavalcanti de Medeiros. **Investigação experimental das propriedades mecânicas de compósitos de concreto com adições híbridas de fibras**. 2015. Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2015.

SAITER, Osmir. **Utilização de resíduos agrícolas e florestais como fonte de energia para a secagem de grãos de Coffea canephora var. Conilon**. 2008. Trabalho de conclusão de curso, (Engenharia Florestal) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2008.

SCHULZ, Peter A. **Há mais história lá embaixo – um convite para rever uma palestra**. Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo, v. 40, n. 4, 2018.

SILVA, Ana Paula de Souza. **Potencial do uso da biomassa florestal para geração de energia: estudo de caso de uma serraria no estado do Pará**. 2023. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, SP, 2023.

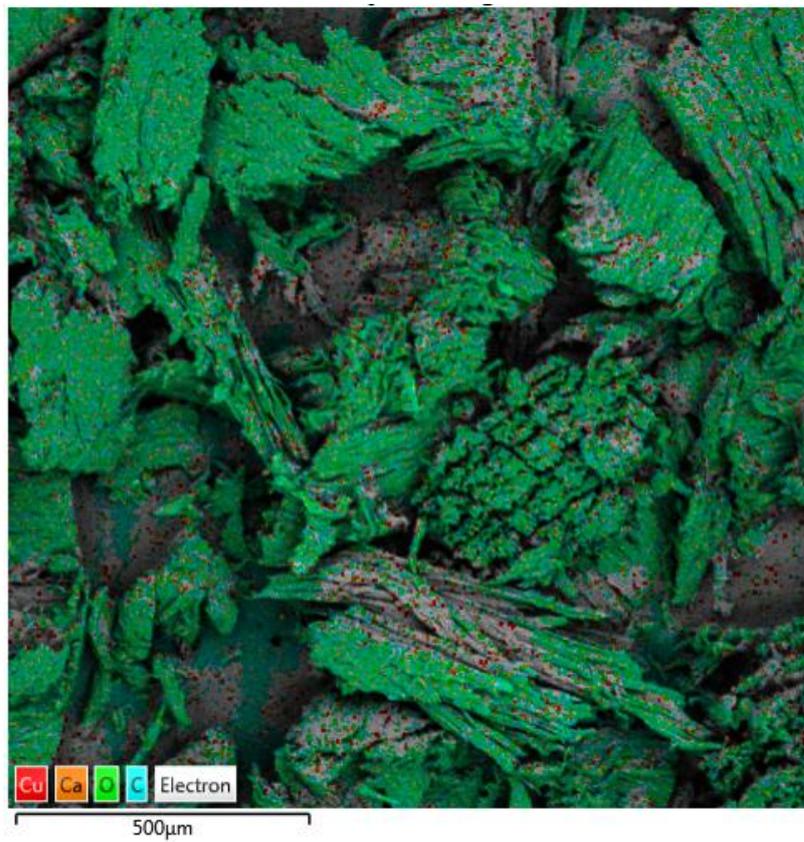
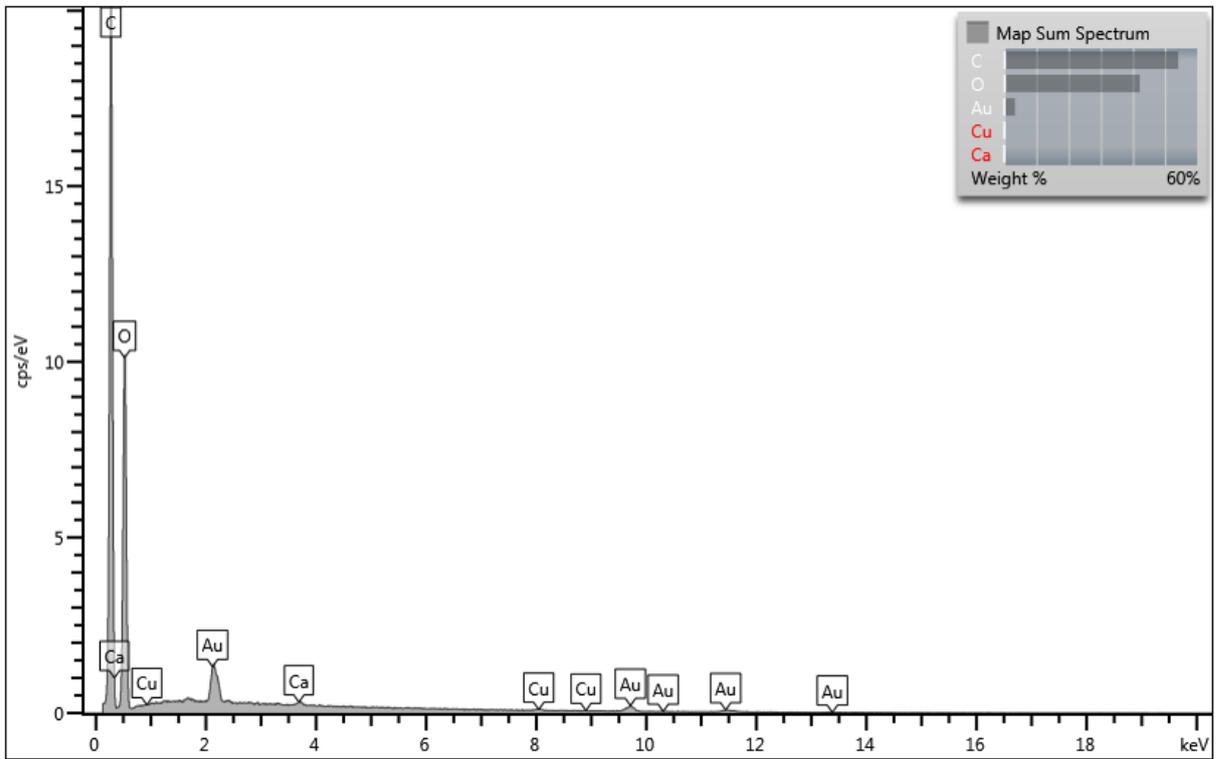
SILVA, Ialê Ziegler Libanio da. **Pinus Taeda**. 2020. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2020. Disponível em: <https://materioteca.paginas.ufsc.br/pinus-taeda/>

VIDAL, André Carvalho Foster; HORA, André Barros da. **Perspectivas do setor de biomassa de madeira para a geração de energia**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 33, p.261-314, 2011. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2523>

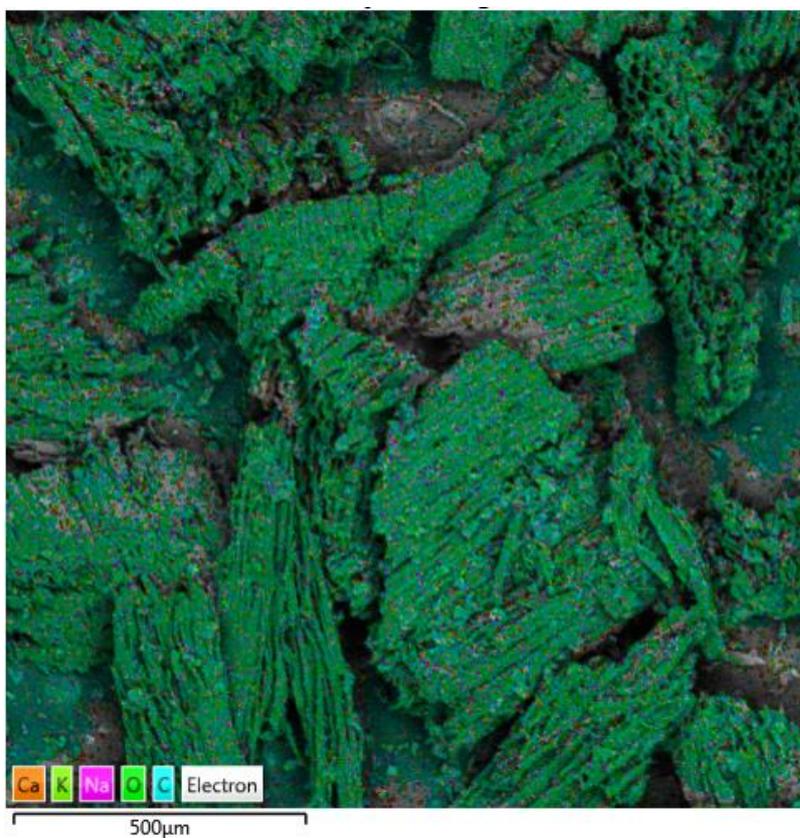
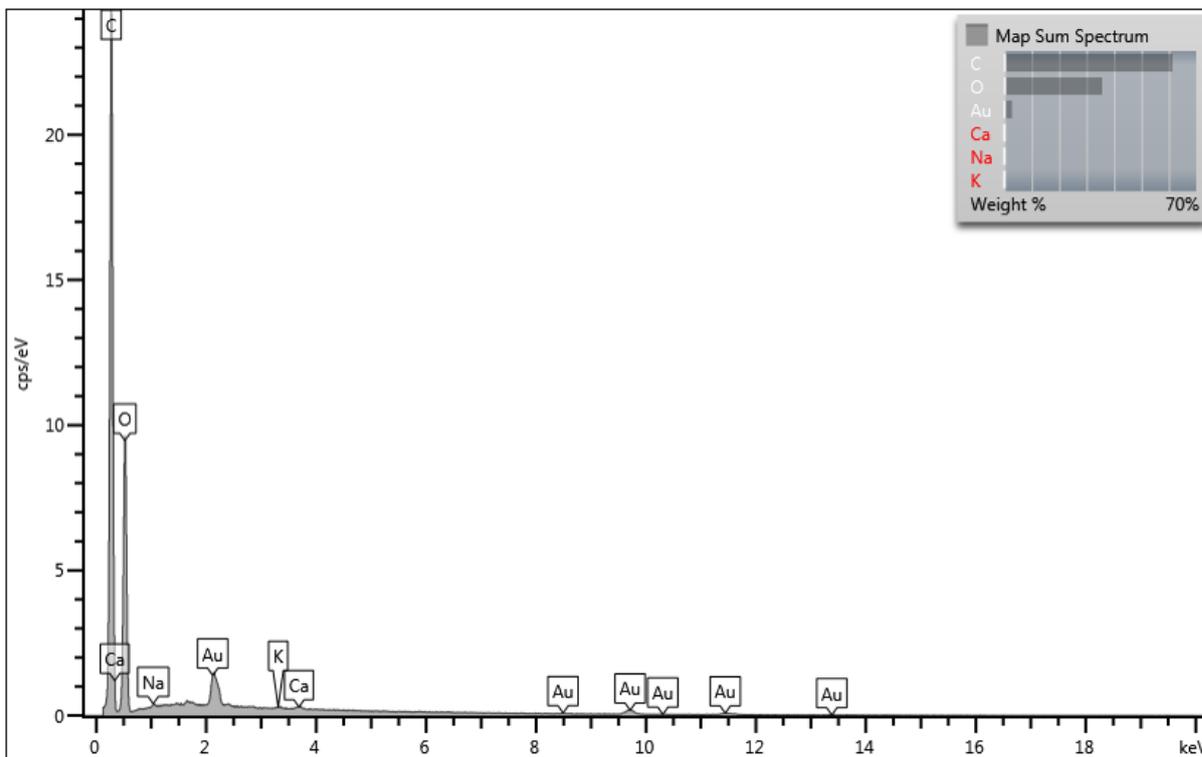
Yokoyama, S., 2008, The Asian Biomass Handbook. **A guide for biomass production & utilization**. The Japan Institute of Energy.

ZANINI, Márcia. **Aerogéis hidrofóbicos de nanofibras de celulose**. 2016.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, RS, 2016.

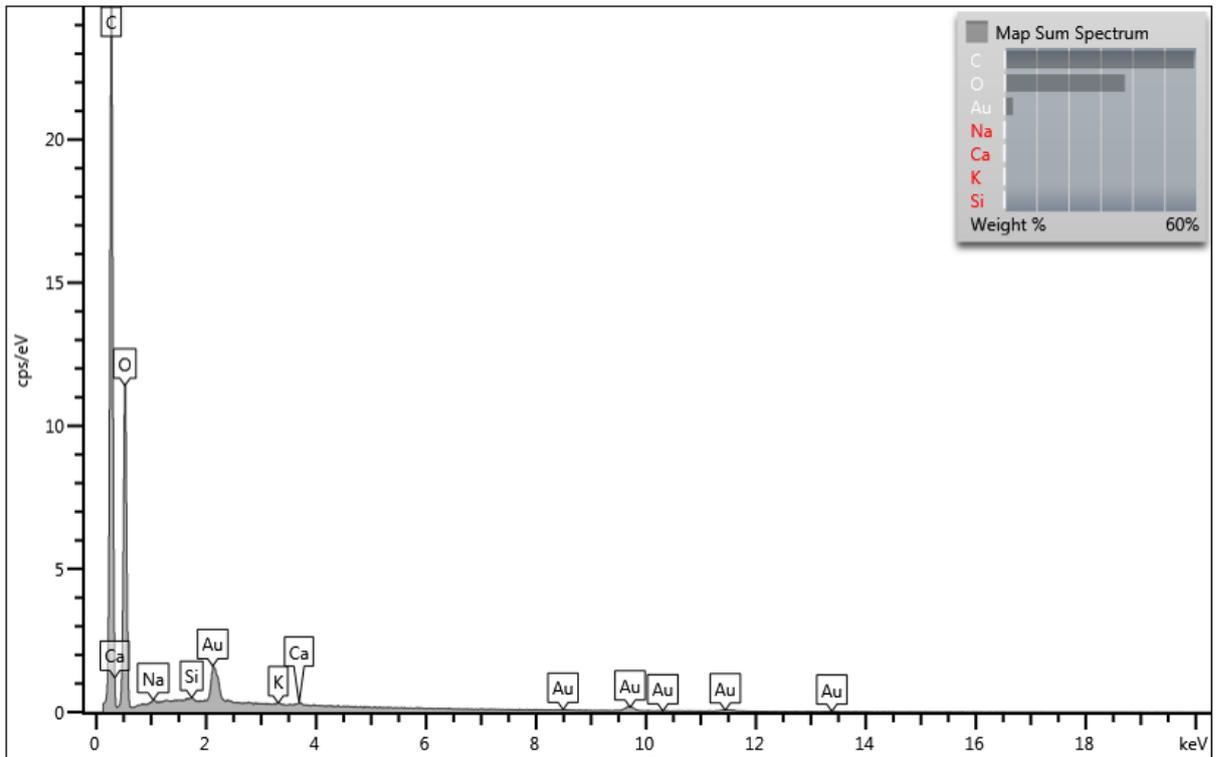
# ANEXOS ANEXO A – PINUS



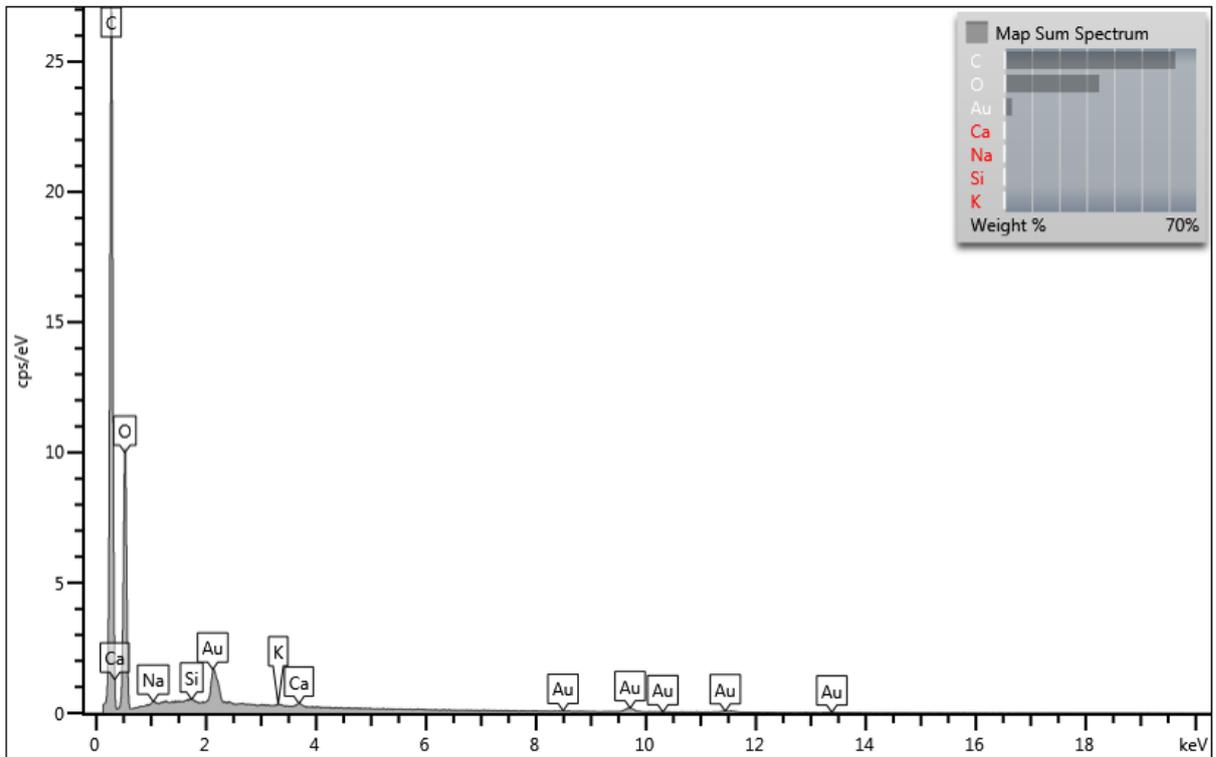
## ANEXO B – PINUS + ÓXIDO DE GRAFENO A 25°C



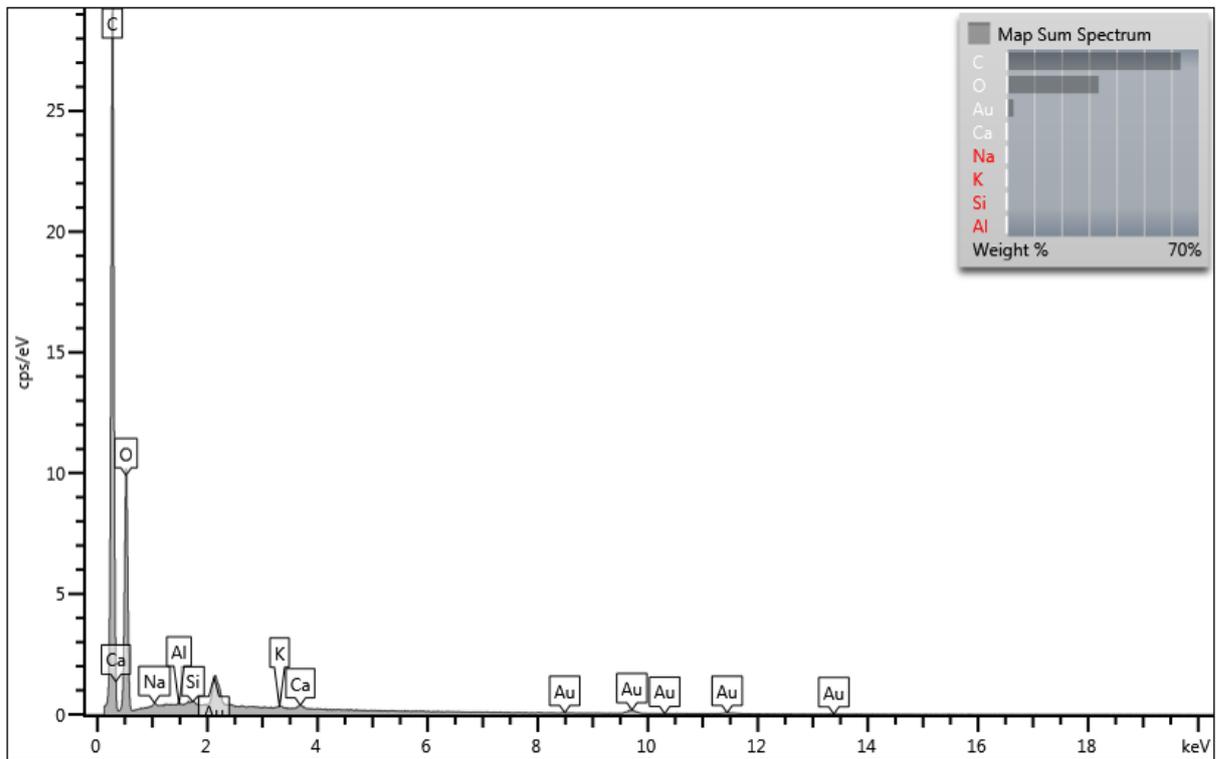
## ANEXO C – PINUS + ÓXIDO DE GRAFENO + ÁCIDO HEXANOICO A 25°C



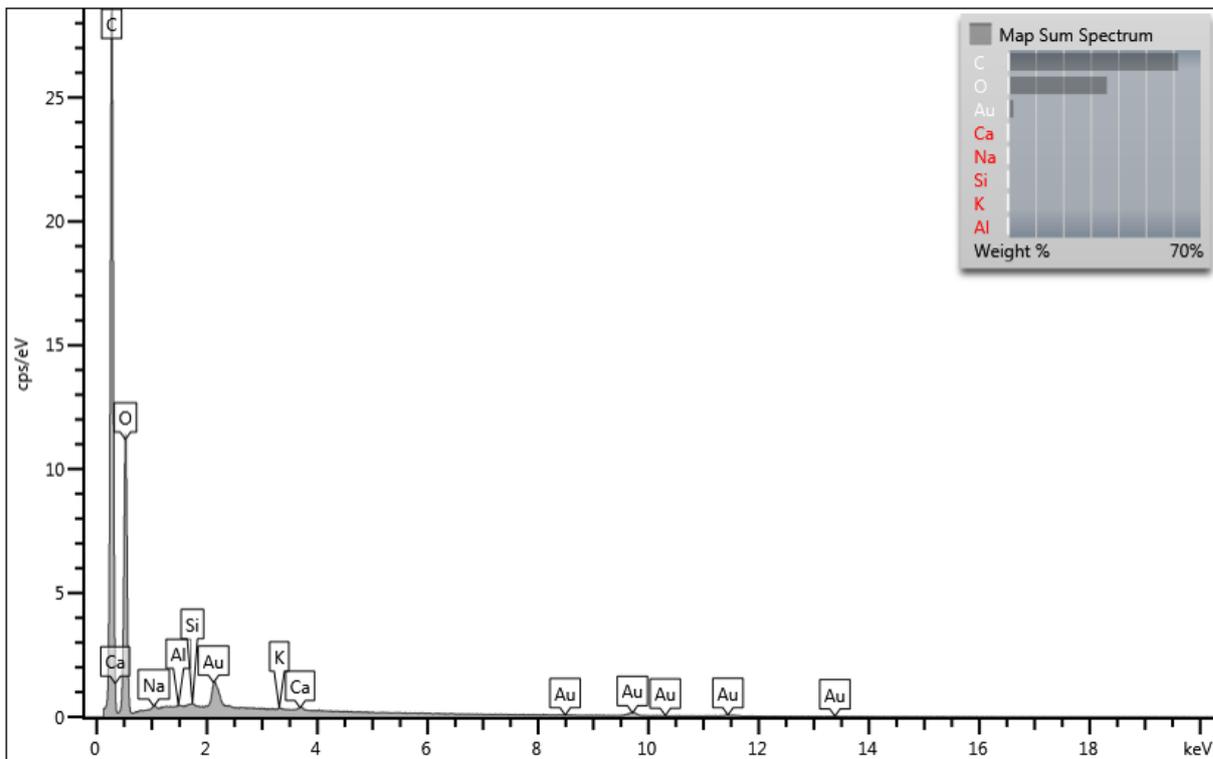
## ANEXO D – PINUS + ÓXIDO DE GRAFENO + ÁCIDO OCTANOICO A 25°C



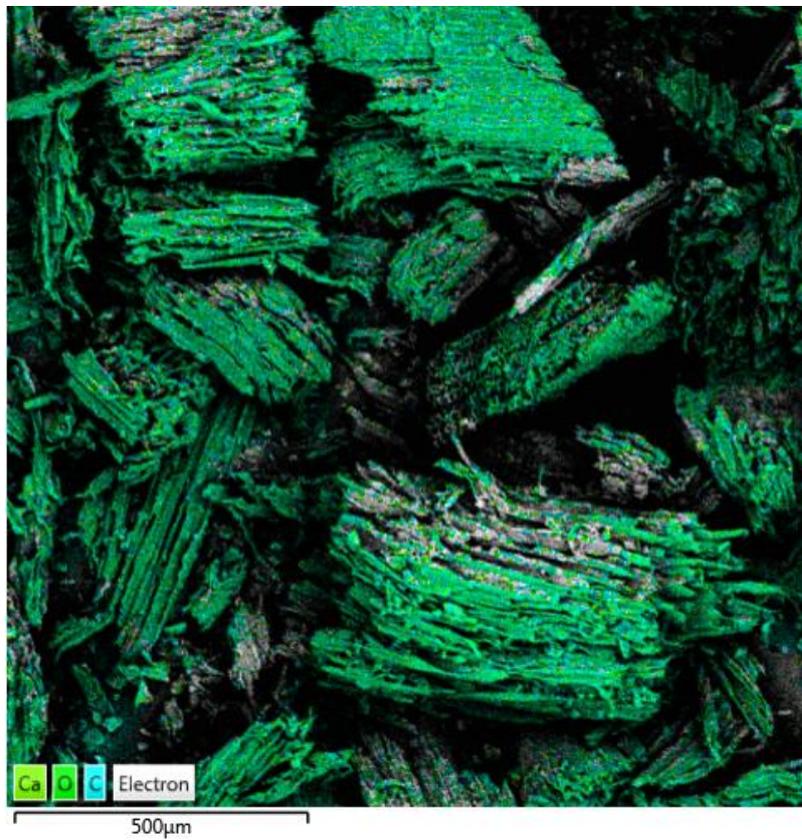
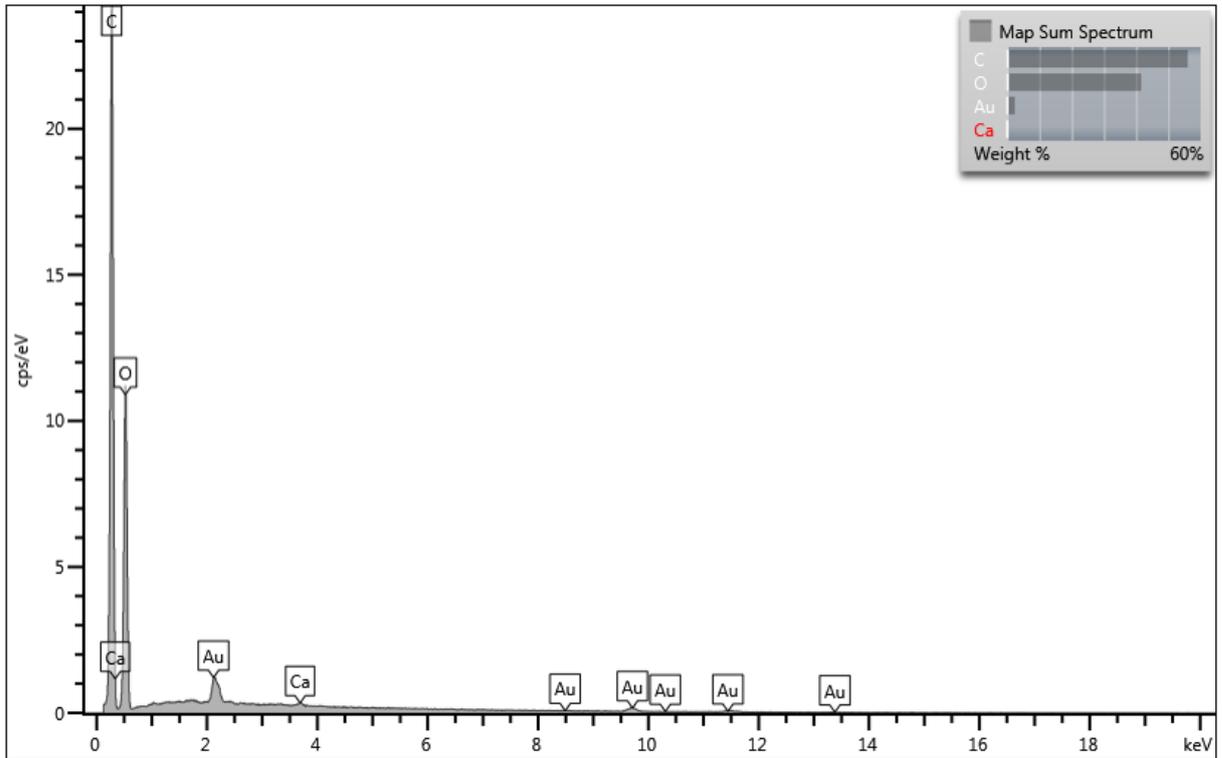
## ANEXO E – PINUS + ÓXIDO DE GRAFENO + ÁCIDO DECANÓICO A 25°C



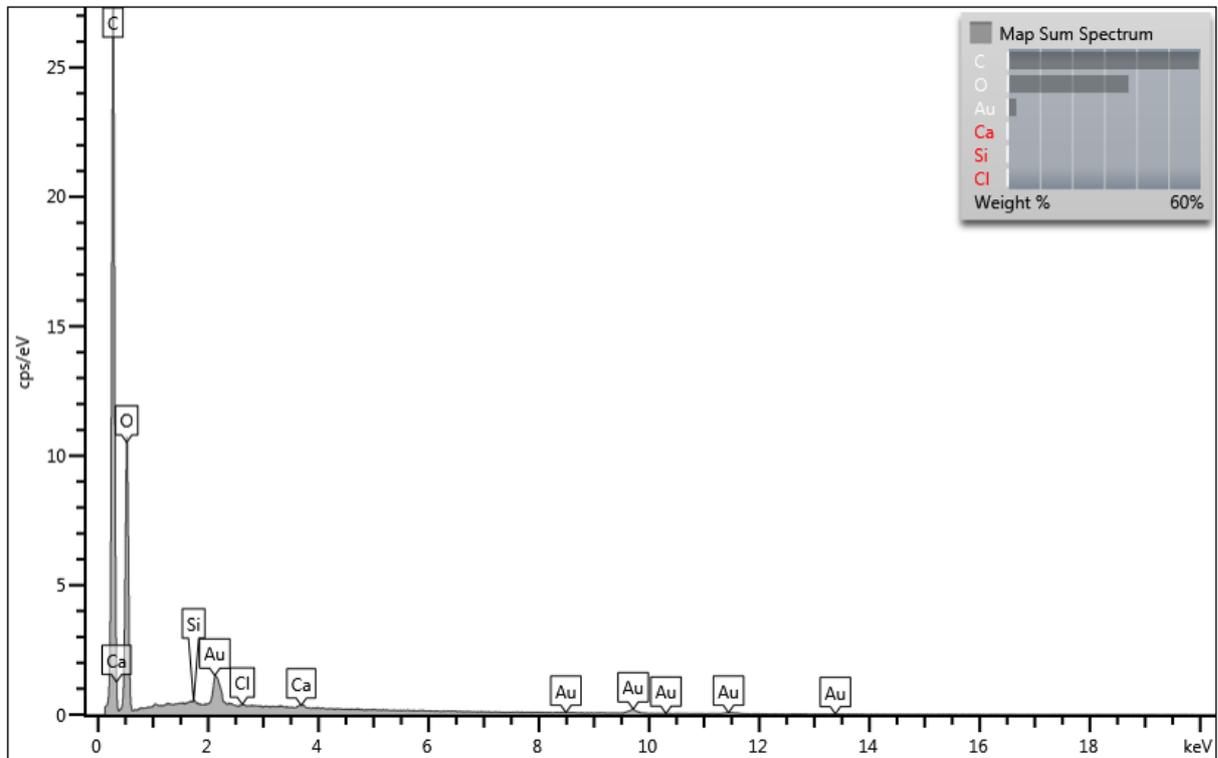
# ANEXO F – PINUS + ÓXIDO DE GRAFENO A 50°C



## ANEXO G – PINUS + ÓXIDO DE GRAFENO + ÁCIDO HEXANOICO A 50°C



## ANEXO H – PINUS + ÓXIDO DE GRAFENO + ÁCIDO OCTANOICO A 50°C



# ANEXO I – PINUS + ÓXIDO DE GRAFENO + ÁCIDO DECANÓICO A 50°C

