

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

Rossana Cortelini da Rosa

**RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ERVATEIRA: CARACTERIZAÇÃO E
PRODUÇÃO DE BRIQUETES E COMPÓSITOS**

Santa Maria, RS
2020

Rossana Cortelini da Rosa

**RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ERVATEIRA: CARACTERIZAÇÃO E
PRODUÇÃO DE BRIQUETES E COMPÓSITOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Área de Concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Florestal**.

Orientador: Prof. Dr. Darci Alberto Gatto

Santa Maria, RS
2020

Rosa, Rossana
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ERVATEIRA: CARACTERIZAÇÃO E
PRODUÇÃO DE BRIQUETES E COMPÓSITOS / Rossana Rosa.- 2020.
87 p.; 30 cm

Orientador: Darci Alberto Gatto
Coorientadora: Cristiane Pedrazzi
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Florestal, RS, 2020

1. Ilex paraguariensis 2. bioenergia 3. compósitos
plástico-madeira I. Alberto Gatto, Darci II. Pedrazzi,
Cristiane III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

© 2020

Todos os direitos autorais reservados a Rossana Cortelini da Rosa. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: ro.cortelini@hotmail.com

Rossana Cortelini da Rosa

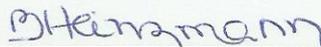
**RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ERVATEIRA: CARACTERIZAÇÃO E PRODUÇÃO DE
BRIQUETES E COMPÓSITOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Área de Concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Florestal**.

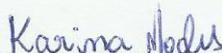
Aprovado em 11 de fevereiro de 2020:



**Prof. Dr. Darci Alberto Gatto (UFSM)
(Presidente/Orientador)**



Prof.ª. Dr.ª. Berta Maria Heinzmann (UFSM)



Prof.ª. Dr.ª. Karina Soares Modes (UFSC)

Santa Maria, RS
2020

Para: Vera, Niwton, Dione e Guilherme.

AGRADECIMENTOS

Ao meu noivo Dione Raddatz, por toda ajuda, amor, companheirismo, incentivo, exemplo, e por nunca me deixar desistir.

Meus pais Vera Cortelini e Niwton da Rosa, minha base e exemplos de vida, pelo amor e estarem sempre ao meu lado.

Meu irmão Guilherme Cortelini da Rosa, e a toda minha família pelo amor, carinho, amizade e compreensão.

Aos Professores Dr. Darci Alberto Gatto, e Dr^a. Cristiane Pedrazzi pelas orientações, conselhos e ensinamentos.

À CAPES, pela bolsa de estudos, tornando viável a elaboração dessa pesquisa, a UFSM, e ao Programa de Engenharia Florestal pelos anos de acolhida e por todas as oportunidades apresentadas.

À empresa Erva mate Elacy, por ceder-me o material da pesquisa.

Às professoras Dr^a. Karina Modes e Dr^a. Berta Heinzmann, por aceitarem fazer parte da minha banca, e pelas suas contribuições.

Aos amigos e colegas, que fizeram parte dessa caminhada, por todos ensinamentos e companheirismo, em especial, Ivandra Santi, Henrique Weber, André Missio, Rodrigo Coldebella, Carline Welter, Ronan Corrêa, Bruna Simões, Marina Gentil e Camila.

A todos e todas que contribuíram de alguma forma para minha formação.

Muito obrigada!

RESUMO

RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ERVATEIRA: CARACTERIZAÇÃO E PRODUÇÃO DE BRIQUETES E COMPÓSITOS

AUTOR: Rossana Cortelini da Rosa

ORIENTADOR: Darci Alberto Gatto

O presente estudo objetivou avaliar a caracterização química dos resíduos de erva-mate, avaliando as propriedades do seu extrato, a confecção de briquetes e compósitos plástico-madeira. Para tal, amostras de dois resíduos de erva-mate, com casca e sem casca, foram moídos em moinho tipo Willey e classificados em peneiras vibratórias, originando a fração 40/60mesh, que foi utilizada para quantificação dos teores de cinzas, extrativos totais, lignina Klason, holocelulose, alfa-celulose, hemicelulose, taninos condensados, fenólicos totais e atividade antioxidante, todas análises foram realizadas em triplicada. Para confecção dos briquetes, foi utilizada briquetadeira laboratorial, utilizando 50g de fração para cada briquete, que foram aquecidos a temperatura de 110°C e prensados por 5min, sob pressão de 100bar, com tempo de resfriamento de 10 minutos. Foram realizadas as análises de densidade aparente e energética, poder calorífico superior, inferior e útil, análise termogravimétrica (TGA) e também carbono fixo e materiais voláteis. Para fabricação dos compósitos, foram utilizadas duas granulometrias da serragem (40/60mesh) mais polietileno de alta densidade (PEAD) 75/25% e 50/50% respectivamente e também um terceiro com 100% PEAD. Dos mesmos, foram analisadas as propriedades físicas (teor de umidade, estabilidade dimensional, higroscopicidade) e mecânica (dureza Janka) seguidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da análise química referente aos resíduos de erva-mate, com casca (EM1) e sem casca (EM2), apresentaram teores de cinzas (3,78 e 3,56%), extrativos totais (20,38 e 18,53%), teor de lignina Klason (16,37 e 16,24%), holocelulose (64,35 e 66,56%) e alfa-celulose (30,76 e 31,42%) respectivamente. Para caracterização do extrato EM1 e EM2, foi obtido: compostos fenólicos (1,409 e 1,067 mgGAE/g), atividade antioxidante (93,5 e 93,1 %inibição) e taninos condensados (0,059 e 0,028 mgCE/g) respectivamente. Nos briquetes, foram obtidos valores de densidade aparente de 1540,29 a 1560,68 Kg/m³, densidade energética de 6110,67 a 6191,56 Mcal/m³, resistência estática 800 a 1253 Kgf. Para as análises de combustão, temos poder calorífico (resíduos com e sem casca) superior com 4622 e 4635 Kcal/kg, inferior com 4251 e 4264 Kcal/kg, e útil com 3967 e 3963 Kcal/kg, respectivamente. Em materiais voláteis, o percentual para resíduo EM1 foi de 75,85 e 77,38% para EM2 e carbono fixo com 20,36% para EM1 e 19,05% em EM2. A análise termogravimétrica demonstrou que as perdas de massa começaram a partir dos 51°C e, início de degradação térmica entre 270 a 275°C, com pico máximo nos 380 a 385°C. Os compósitos obtiveram teor de umidade (TU) médio de 1,5%, indicando que ao ser realizada a homogeneização do resíduo mais PEAD, o teor de umidade reduziu cerca de 4,5%, levando em consideração o TU dos resíduos (6%). A estabilidade dimensional (ASE), absorção em água (AA), taxa de absorção em água (TAA) e dureza Janka foram satisfatórias em ambas as concentrações de resíduo mais PEAD, entretanto, melhores resultados foram encontrados nos compósitos contendo 75% de PEAD. Da mesma forma que os resultados para as variáveis anteriores, as micrografias de MEV demonstraram que a partir da adição de maior quantidade de PEAD (75%), há maior homogeneização das peças, atribuído ao fato de que no processo de homogeneização e prensagem há um elevado aquecimento das partículas, formando assim superfícies mais uniformes e interiores mais regulares. De modo geral, a partir dos resultados obtidos no presente estudo, conclui-se que os resíduos EM1 e EM2 de erva-mate apresentam elevado potencial para a confecção de novas tecnologias, podendo serem utilizadas tanto na confecção de compósitos plástico-madeira quanto na geração de energia, através da briquetagem.

Palavras-chave: *Ilex paraguariensis*, bioenergia, compósitos plástico-madeira.

ABSTRACT

WASTE FROM THE MATE INDUSTRY: CHARACTERIZATION AND PRODUCTION OF BRIQUETTES AND COMPOSITES

AUTHOR: Rossana Cortelini da Rosa

ADVISER: Darci Alberto Gatto

This study aimed to evaluate the chemical characterization of mate tea residues, evaluating the properties of your extract, then making briquettes and plastic-wood composites. To do so, samples of two yerbamate residues, with and without bark, were ground in Willey type mill and classified into vibratory sieves, giving rise to the 40/60mesh fraction, which was used to quantify the contents of ash, total extractives, Klason lignin, holocellulose, alpha-cellulose, hemicellulose, condensed tannins, total phenolics and antioxidant activity, all analyses were performed in triplicate. For the manufacture of briquettes, laboratory briquettes machine were used, using 50g fraction for each briquette, which were heated to 110°C and pressed for 5min under pressure of 100bar, with cooling time of 10 minutes. Analysis of apparent and energetic density, upper, lower and useful calorific value, thermogravimetric analysis (TGA) and also fixed carbon and volatile materials were performed. For the manufacture of composites, two concentrations of sawdust (40/60mesh) were used more high density polyethylene (HDPE) 75/25% and 50/50% respectively and also a third with 100% HDPE (control). Of these, physical properties (moisture content, dimensional stability, hygroscopicity) were analyzed, and mechanical (Janka hardness) followed by scanning electron microscopy (SEM). The results of the chemical analysis for mate tea residues, with bark (EM1) and without bark (EM2), presented ash contents (3.78 and 3.56%), total extractives (20.38 and 18.53%), Klason lignin content (16.37 and 16.24%), holocellulose (64.35 and 66.56%) and alpha-cellulose (30.76 and 31.42%) respectively. For characterization of EM1 and EM1 extract, was obtained: phenolic compounds (1,409 and 1,067 mgGAE/g), antioxidant activity (93,5 and 93,1 % inhibition) and condensed tannins (0,059 and 0,028 mgCE/g) respectively. In the briquettes, apparent density values were obtained from 1540.29 to 1560.68 Kg/m³, energetic density from 6110.67 to 6191.56 Mcal/m³, static resistance 800 to 1253 Kgf. For combustion analyses, we have superior calorific (residues with and without bark) with 4622 and 4635 Kcal/kg, lower with 4251 and 4264 Kcal/kg, and useful with 3967 and 3963 Kcal/kg, respectively. In volatile materials, the percentage for EM1 waste was 75.85 and 77.38% for EM2 and fixed carbon with 20.36% for EM1 and 19.05% for EM2. Thermogravimetric analysis showed that mass losses began at 51°C and, and thermal degradation began at 270 to 275°C, with maximum peak at 380 to 385°C. Composites obtained an average moisture content (TU) of 1.5%, indicating that when the homogenization of the residue plus HDPE was performed, the moisture content reduced about 4.5%, taking into account the TU of the residues (6%). The dimensional stability (ASE), water absorption (AA), water absorption rate (TAA) and Janka hardness were satisfactory in both concentrations of residue plus HDPE, however, better results were found in composites containing 75% of HDPE. In the same way as the results for the previous variables, the SEM micrographs showed that from the addition of a greater amount of HDPE (75%), there is greater homogenization of the pieces, attributed to the fact that in the homogenization and pressing process there is a high heating of the particles, thus forming more uniform surfaces and more regular interiors. In general, from the results obtained in this study, it can be concluded that EM1 and EM2 mate tea waste have a high potential for new technologies and can be used both in the manufacture of plastic-wood composites and in energy generation through briquetting.

Keywords: *Ilex paraguariensis*, bioenergy, wood-plastic composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Erva-mate em ambiente natural	17
Figura 2 – Distribuição natural de erva-mate na América do sul.....	18
Figura 3 – Produção brasileira de folha de erva-mate.....	19
Figura 4 – Ilustração da estrutura fibrilar da parede celular	21
Figura 5 – Estrutura química da hemicelulose	22
Figura 6 – Estrutura química da lignina.....	23
Figura 7 – Resíduos de erva-mate após industrialização.....	28
Figura 8 – Mufla	29
Figura 9 – Extração de extrativos totais em aparelho de Soxhlet.....	30
Figura 10 – Determinação do teor de lignina Klason.....	31
Figura 11 – Holocelulose.....	33
Figura 12 – Alfa-celulose.....	34
Figura 13 – Extração etanólica.....	36
Figura 14 – Curva padrão de ácido gálico a 765nm, utilizada para compostos fenólicos com equação da reta com valor de $R^2=0,9951$	37
Figura 15 – Briquetadeira laboratorial marca LIPPEL	39
Figura 16 – (A) Briquete com rachaduras e (B) briquete sem rachaduras	40
Figura 17 – Medição com paquímetro de diâmetro e comprimento	42
Figura 18 – Teste de resistência estática	43
Figura 19 – Bomba calorimétrica para determinação do poder calorífico.....	44
Figura 20 – Mufla à 900°C para determinação do teor de carbono fixo e materiais voláteis.....	45
Figura 21 – A – Homogeneizador termocinético; B – Prensa hidráulica	46
Figura 22 – Ensaio de dureza Janka	49
Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
Figura 24 – Curvas termogravimétricas para os briquetes: (A) EM1 e (B) EM2 com seus respectivos picos de decomposição térmica	62
Figura 25 – Teor de umidade dos resíduos.....	64
Figura 26 – Valores do teor de umidade dos compósitos	64
Figura 27 – Valores da eficiência anti-inchamento (ASE) para compósitos de erva-mate.....	65
Figura 28 – Absorção em água (AA) dos compósitos: (A) Compósitos com 50% resíduos e 50% PEAD; (B) Compósitos 25% resíduos e 75% PEAD.....	67
Figura 29 – Taxa de absorção em água (TAA) em gramas por hora (g/h) dos compósitos: (A) Compósitos com 50% resíduos e 50% PEAD; (B) Compósitos 25% resíduos e 75% PEAD	69
Figura 30 – Valores do ensaio de dureza Janka nos diferentes compósitos.....	70
Figura 31 – Interação dos resíduos de erva-mate e PEAD nos compósitos EM1 50/50 e EM2 50/50	71
Figura 32 – Interação dos resíduos de erva-mate e PEAD nos compósitos EM1 75/25 e EM2 75/25	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes condições de briquetagem	39
Tabela 2 – Diferentes granulometrias do resíduo.....	41
Tabela 3 – Diferentes concentrações dos componentes para produção dos compósitos.....	46
Tabela 4 – Constituintes químicos dos resíduos de erva-mate	51
Tabela 5 – Valores médios de compostos fenólicos para os resíduos de erva-mate	54
Tabela 6 – Valores médios de compostos fenólicos para os resíduos de erva-mate	55
Tabela 7– Resultados obtidos para taninos condensados dos resíduos de erva-mate	56
Tabela 8 – Valores médios das densidades aparente e energética dos resíduos de erva-mate.....	57
Tabela 9 – Valores médios da resistência a compressão dos resíduos de erva-mate	59
Tabela 10 – Valores de poder calorífico superior, inferior e útil dos resíduos de erva-mate.....	60
Tabela 11– Análise elementar dos resíduos de erva-mate	60
Tabela 12 – Química imediata dos resíduos de erva-mate	63

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 Geral	15
1.1.2 Específicos	15
1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	15
2 REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 <i>Ilex paraguariensis</i> A. St.-Hil. (erva-mate)	17
2.1.1 Aspectos botânicos	17
2.1.2 Distribuição geográfica, clima e solo	18
2.1.3 Produção, colheita e mercado	19
2.1.4 Resíduos	20
2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA/RESÍDUO	20
2.2.1 Celulose	20
2.2.2 Hemicelulose	22
2.2.3 Lignina	23
2.2.5 Cinzas	24
2.3 BRIQUETES.....	25
2.4 COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA.....	26
3 MATERIAL E MÉTODOS	28
3.1 LOCAIS DOS EXPERIMENTOS	28
3.2 MATERIAIS	28
3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	29
3.3.1 Cinzas	29
3.3.2 Extrativos totais	30
3.3.3 Lignina Klason	31
3.3.4 Holocelulose	32
3.3.5 Alfa-celulose	34
3.3.6 Hemicelulose	35
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO	36
3.4.1 Extração etanólica	36
3.4.2 Compostos fenólicos	36
3.4.3 Atividade antioxidante	37
3.4.4 Taninos condensados	38
3.5 PRODUÇÃO E CONDICIONANTES DE BRIQUETAGEM.....	39
3.5.1 Densidade aparente e energética	41

3.5.2 Resistencia estática (compressão perpendicular)	42
3.5.3 Poder calorifico superior, inferior e útil	43
3.5.4 Análise termogravimétrica (TGA)	44
3.5.5 Carbono fixo e materiais voláteis	45
3.6 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	46
3.6.1 Preparação dos compósitos	46
3.7 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS	47
3.7.1 Teor de umidade	47
3.7.2 Estabilidade dimensional	47
<i>3.7.2.1 Eficiência anti-inchamento</i>	47
3.7.3 Avaliação da higroscopicidade	48
<i>3.7.3.1 Absorção e taxa de absorção em água</i>	48
3.7.4 Ensaio para determinação da dureza Janka	49
3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	49
3.8 ANALISE ESTATÍSTICA	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	51
4.1.1 Cinzas	51
4.1.2 Extrativos totais	52
4.1.3 Lignina Klason	53
4.1.4 Holocelulose	53
4.1.5 Alfa-celulose	54
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO	54
4.2.1 Compostos fenólicos	54
4.2.2 Atividade antioxidante	55
4.2.3 Taninos condensados	56
4.3 BRIQUETAGEM.....	56
4.3.1 Densidade aparente e energética	57
4.3.2 Resistencia estática (compressão perpendicular)	58
4.3.3 Poder calorifico superior, inferior e útil	59
4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)	61
Fonte: A autora (2020).....	62
4.3.5 Carbono fixo e materiais voláteis	62
4.4 COMPÓSITOS	63
4.5 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS	63
4.5.1 Teor de umidade	63
4.5.2 Estabilidade dimensional	65

4.5.3 Avaliação da higroscopicidade.....	66
4.5.4 Ensaio para determinação da dureza Janka.....	69
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	70
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

A espécie *Ilex paraguariensis*, comumente conhecida como erva-mate, vem sendo alvo de grandes pesquisas científicas devido à grande utilização de suas folhas em produtos alimentícios e de seu extrato em produtos farmacológicos como cosméticos. A erva-mate é um produto de grande importância para a renda dos produtores do sul do Brasil, e no Estado do Rio Grande do Sul, onde o chimarrão é costume ritualístico e cultural. A erva-mate compõe um dos sistemas agroflorestais mais antigos da região, desempenhando importante papel socioeconômico (BERGER, 2006).

Souza (2016) destaca que durante o processo de beneficiamento (sapeco, secagem e cancheamento), grandes quantidades de resíduos são geradas, tornando necessário o desenvolvimento de diferentes aplicações e tecnológicas para utilização desse material. Deste modo, uma das alternativas para o reaproveitamento de resíduos acumulados nas empresas é a briquetagem, que utiliza matéria orgânica vegetal para geração de energia limpa. Essa biomassa, uma vez compactada melhora suas características energéticas e, desta forma pode ser utilizada para geração de energia, substituindo os combustíveis fósseis, que atualmente ameaçam o meio ambiente através de gases liberados durante o processo de combustão (VASCONCELLOS et al., 2004).

Os resíduos das indústrias de erva-mate, uma vez compactados, podem ser reutilizados na própria indústria ervateira que o originou, tanto no processo de torrefação, como em outras atividades que utilizam lenha como fonte de energia para beneficiamento da erva-mate (BORTOLUZZI, 2016).

Atualmente, outro grande problema ambiental é o grande acúmulo de lixo plástico no meio ambiente, que todos os dias recebe milhares de toneladas, e como alternativa para o uso desse material apresentam-se os compósitos polímero-madeira, que são ecologicamente corretos e possuem elevado apelo ambiental e excelente crescimento de mercado e são cada vez mais estudados e desenvolvidos dentro da comunidade científica mundial.

Os compósitos plástico-madeira podem ser formados de matriz polimérica (polipropileno de alta densidade, polietileno, cloreto de vinila), revigorada ou preenchida com partículas/fibras de madeira, podendo ser também de madeira sólida preenchida por um polímero sintetizado de forma natural a partir de monômeros

insaturados impregnados nos poros da madeira (KAZEMI-NAJAFI, 2013; MATTOS et al., 2014; MATTOS et al., 2015; CHANHOUN et al., 2018). De acordo com George; Sreekala e Thomas (2001), a conscientização com relação ao desenvolvimento sustentável e ao baixo impacto ambiental é presente e aumenta o interesse de consumo de novos produtos oriundos de fontes naturais e reutilizáveis.

Dessa forma, o objetivou-se a caracterização de dois resíduos provenientes da industrialização de erva-mate para chimarrão (com casca e sem casa), e suas aplicações em briquetes e compósitos plástico-madeira.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Avaliar a viabilidade da utilização técnica de resíduos de erva-mate, com e sem casca, da indústria ervateira, na confecção briquetes e compósitos.

1.1.2 Específicos

- Caracterizar os resíduos quanto a: cinzas, extrativos totais, lignina Klason, holocelulose, alfa-celulose e hemicelulose dos resíduos;
- Quantificar taninos condensados, fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato;
- Aplicar os resíduos na produção de briquetes, e avaliar seu potencial calorífico e estrutural;
- Avaliar as propriedades físicas, mecânicas, térmicas e de superfície dos compósitos produzidos.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação apresenta inicialmente a introdução geral e definição dos objetivos do trabalho, apresentada uma breve revisão de literatura sobre a espécie, local de ocorrência, clima e solo ideais, são mencionados dados de produção, colheita e mercado atual, seguidos de informações gerais sobre os resíduos. Após são

descritas informações sobre a composição química da madeira/resíduo e por fim conceitos gerais dos briquetes e compósitos plástico-madeira.

No item material e métodos são detalhados os locais onde foram realizados os experimentos, os tipos de resíduos de erva-mate utilizados (com e sem casca). Em seguida são detalhados os passos e fórmulas necessários para a caracterização química dos resíduos (cinzas, extrativos totais, lignina Klason, holocelulose, alfa-celulose e hemicelulose) bem como fotos dos equipamentos e dos processos realizados.

São descritas as etapas da caracterização do extrato, onde foi utilizada a fração 40/60 mesh para obtenção do extrato etanólico, para quantificação de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e taninos condensados. Posteriormente são descritas as condicionantes e a forma de produção dos briquetes e seus respectivos testes: densidade aparente e energética, resistência estática, poder calorífico superior, inferior e útil, análise termogravimétrica (TGA), carbono fixo e materiais voláteis.

Também são apresentadas as formas em que foram conduzidos e construídos os compósitos e suas análises, de teor de umidade, eficiência anti inchamento, absorção, taxa de absorção de água, ensaio de dureza Janka e MEV.

Logo em seguida são apresentados e abordados todos os dados obtidos, e por fim, são realizadas as considerações finais seguida das referências bibliográficas utilizadas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil. (erva-mate)

2.1.1 Aspectos botânicos

A espécie *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil. (erva-mate) pertence à família Aquifoliaceae, que possui cerca de 600 espécies, destas 220 são nativas da América do Sul e cerca de 68 ocorrem naturalmente no território brasileiro. Do gênero *Ilex*, erva-mate (Figura 1) é a espécie mais comum e utilizada, conhecida popularmente também como chá-de-Paraguai, chá-dos-jesuítas, erva-do-diabo, yerba-santa para os uruguaios. (SCHERER, 1997; SOUZA & LORENZI, 2008; SOUZA & LORENZI, 2012).

Floresce entre os meses de outubro a dezembro, e os frutos chegam a maturidade no período de janeiro a março (LORENZI, 2002; SOBRAL et al., 2013). Sua altura, em ambientes naturais, pode chegar a cerca de 15 metros e em plantios comerciais é restrita a aproximadamente 7 metros, uma vez que está submetida a podas periódicas (SOBRAL et al., 2006; SOUZA & LORENZI, 2008; SOUZA & LORENZI, 2012). Sua capacidade de sobrevivência, em ambiente natural no bioma da Mata Atlântica, pode chegar a até 40 anos (OLIVEIRA; WAQUIL, 2014).

Figura 1 – Erva-mate em ambiente natural



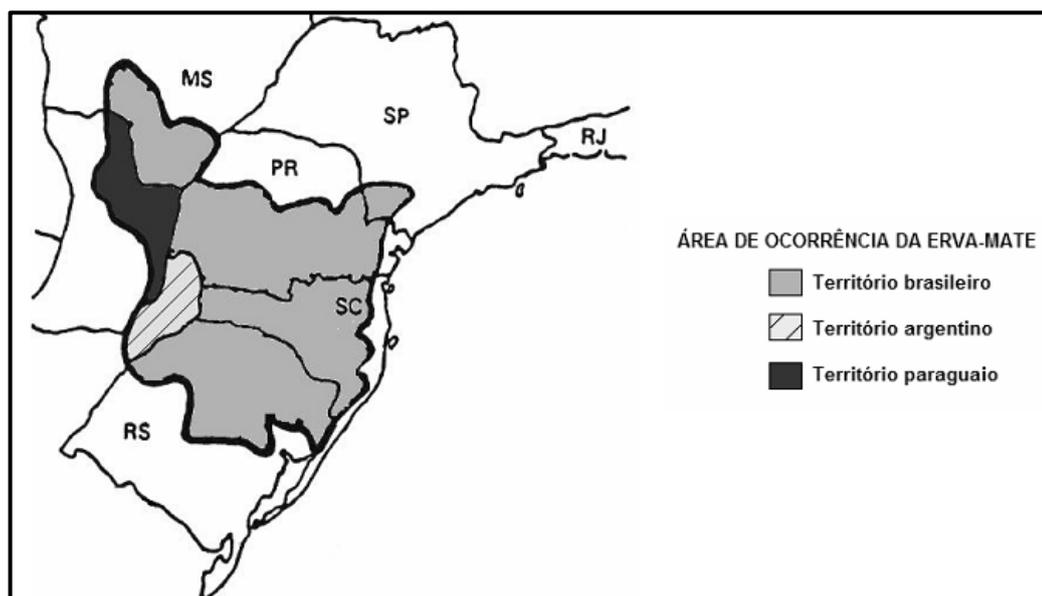
Fonte: A autora (2019).

2.1.2 Distribuição geográfica, clima e solo

A espécie *Ilex paraguariensis* é originária da América do Sul, ocorrendo naturalmente na Argentina, Paraguai e Brasil (SOBRAL et al., 2006; SOUZA & LORENZI, 2008; SOUZA & LORENZI, 2012; SOBRAL et al., 2013). Sua distribuição geográfica natural (Figura 2) possui cerca de 540.000 km², ou seja, aproximadamente 3% do território da América do Sul e, no Brasil abrange os estados situados entre as latitudes de 21°S a 30°S e longitudes de 48°30'W a 56°10'W (OLIVEIRA; ROTTA, 1985), compreendendo os estados do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e uma pequena parte do Sudoeste do estado de São Paulo (CARVALHO, 2003).

A espécie prefere altitudes compreendidas entre cerca de 500 a 1.500 metros, podendo ocorrer em regiões situadas fora desses limites, porém menos frequentemente. O clima adequado para o desenvolvimento da espécie, de acordo com a classificação descrita por Köppen, encontram-se nos tipos Cfb e Cfa (ROSSA, 2013), ocorrendo ainda em menor grau em clima subtropical de altitude Cwa e Cwb e em clima tropical Aw. O regime pluviométrico compreende precipitações médias de 1.200 a 1.500 mm ao ano, com temperatura média variando de 13,2°C a 21,9°C (CARVALHO, 2003). De forma nativa habita solos ácidos e de baixa fertilidade (BERGER, 2006).

Figura 2 – Distribuição natural de erva-mate na América do sul.



Fonte: Oliveira e Rotta (1985).

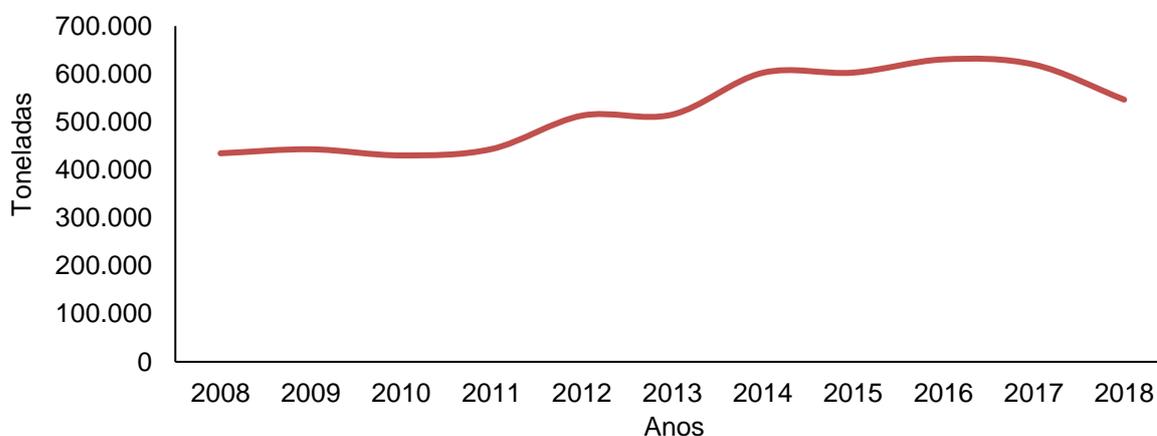
2.1.3 Produção, colheita e mercado

A erva-mate é um produto de grande importância para a renda dos produtores do sul do Brasil. No Estado do Rio Grande do Sul, onde o chimarrão é costume ritualístico e cultural a erva-mate compõe um dos sistemas agroflorestais mais antigos da Região e desempenha um importante papel socioeconômico (BERGER, 2006). Os ervais podem ser plantados em consórcio com outras espécies florestais, otimizando a área de cultivo e agregando maior valor de biomassa, pois a erva-mate sombreada tem maior valor comercial (PASINATO, 2003; ROSSA, 2013).

A primeira colheita é realizada após o terceiro ou quarto ano do plantio (BRAGAGNOLO et al., 1980; PAGLIOSA, 2009), e é caracterizada pela remoção de galhos e ramos de forma manual, auxiliada por tesouras, facões ou foices, onde são aproveitados os ramos finos e suas folhas na produção de diversas bebidas, com destaque para o chimarrão (MAZUCHOWSKI, 1989; MAZUCHOWSKI, 1991; FLEIG et al., 2003; PAGLIOSA, 2009), e a época mais apropriada é o período compreendido entre os meses de maio a setembro, com destaque para os meses de junho, julho e agosto, pois nesse período, a erva sofre menos danos, uma vez que a planta está em repouso vegetativo, não havendo brotação (MACCARI JUNIOR, 2005).

Dados do IBGE (2020) apontam que a produção de erva-mate (Figura 3) em 2018 (546.618 toneladas) teve redução de 22% quando comparada com o ano de 2017 (619.771 toneladas), já a área de plantio que era de aproximadamente 76 mil hectares em 2017, aumentou para aproximadamente 78 mil hectares em 2018.

Figura 3 – Produção brasileira de folha de erva-mate



Fonte: Adaptado de IBGE (2020).

2.1.4 Resíduos

Os resíduos gerados a partir do beneficiamento das folhas de erva-mate são utilizados na geração de energia em caldeiras, cobertura morta (LOURENÇO et al., 2001; MOSELE, 2002), carvão vegetal para adsorção de soluções químicas (GONÇALVES et al., 2007), materiais cerâmicos (SCHARNBERG et al., 2019), aglomerados (GUIOTOKU et al., 2008), painéis MDP (SOUZA, 2016) entre outros.

Na indústria, após todo o processo de produção da erva-mate para chimarrão, antes do seu empacotamento, a erva-mate é peneirada para retirada apenas das folhas e alguns palitos sem casca, e neste processo de peneiramento são obtidos os palitos com e sem casca.

Souza (2016) destaca que durante o processo de beneficiamento (sapeco, secagem e cancheamento), grandes quantidades de resíduos são geradas, tornando necessário o desenvolvimento de diferentes aplicações e tecnológicas para utilização desse material.

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA/RESÍDUO

Conforme Panshin et. al. (1970), os componentes químicos da madeira podem ser compreendidos em dois grandes grupos, sendo dividido entre os componentes de alta massa molecular (celulose, hemicelulose e lignina) e os componentes de baixa massa molecular (extrativos e cinzas), variando suas proporções de acordo com cada tipo de madeira.

2.2.1 Celulose

Principal constituinte das fibras vegetais, é o composto mais abundante na natureza (BELGACEM; GANDINI, 2008; GONÇALVES et al., 2018), na madeira é considerado o composto químico mais importante da parede celular em termos de massa bem como nos efeitos de suas características, ocupando aproximadamente metade da madeira, tanto de coníferas, como de folhosas (PETTERSEN, 1984).

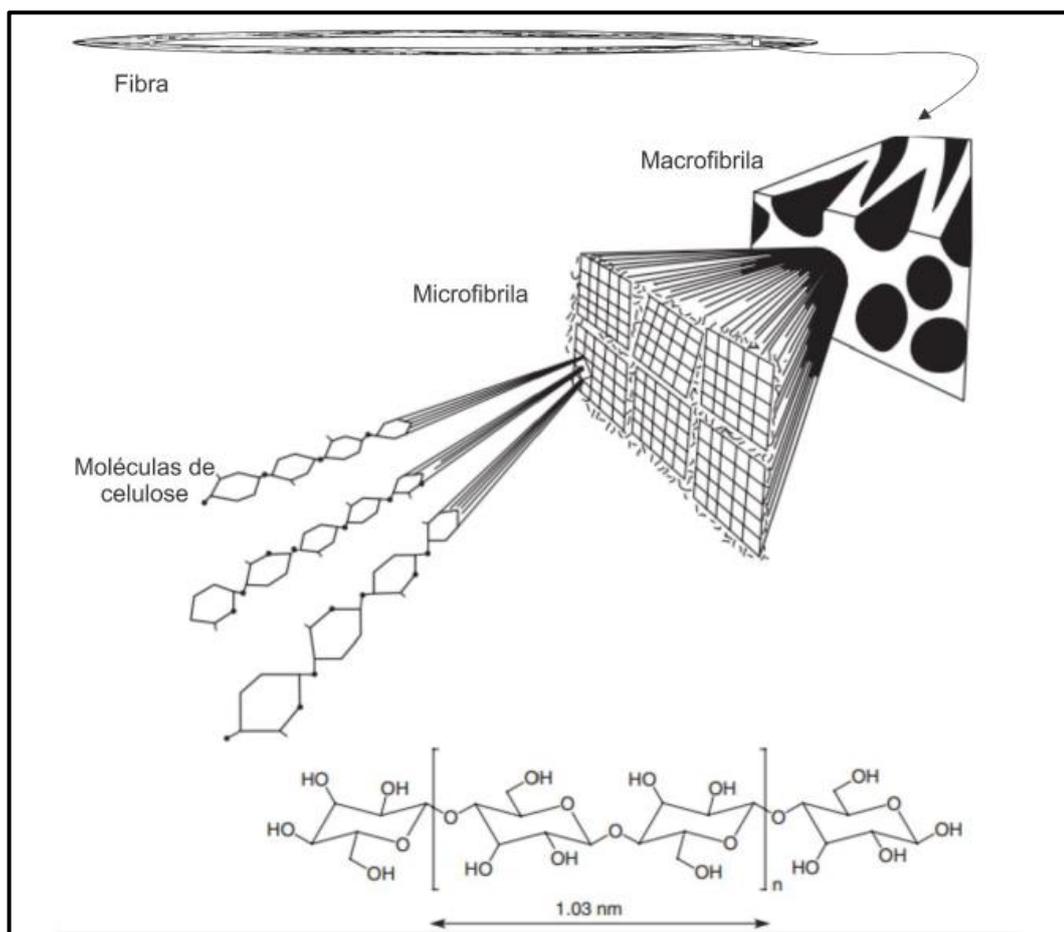
A celulose é um homopolissacarídeo linear composto unicamente por unidades de D-glucopiranosose ligadas entre si através de ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ (SJÖSTRÖM, 1993), com a fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, em que n é o grau de

polimerização, representado pela repetição de unidades de β -D-glicose. A união de duas destas moléculas é seguida pela eliminação de uma molécula de água, bem como uma consequente rotação em 180° da molécula (FENGEL; WEGENER, 2003).

Possui elevado peso molecular, e pode variar entre espécies, gêneros e também pela quantidade de extrativos presentes na madeira. Insolúvel em água, apresenta cadeia longa e sem ramificações, dividida por zonas amorfas, e caracterizada por regiões cristalinas na grande maioria do seu comprimento (BELGACEM; GANDINI, 2008).

Considera-se o menor elemento constituinte do esqueleto celulósico a fibrila elementar, formada por um feixe paralelo de 36 moléculas de celulose ligadas entre si através de ligações de hidrogênio, originando microfibrilas, que formam as macrofibrilas e que por fim originam uma fibra de celulose (Figura 4) (FENGEL; WEGNER, 2003; MATTOS, 2013).

Figura 4 – Ilustração da estrutura fibrilar da parede celular



Fonte: Mattos (2013).

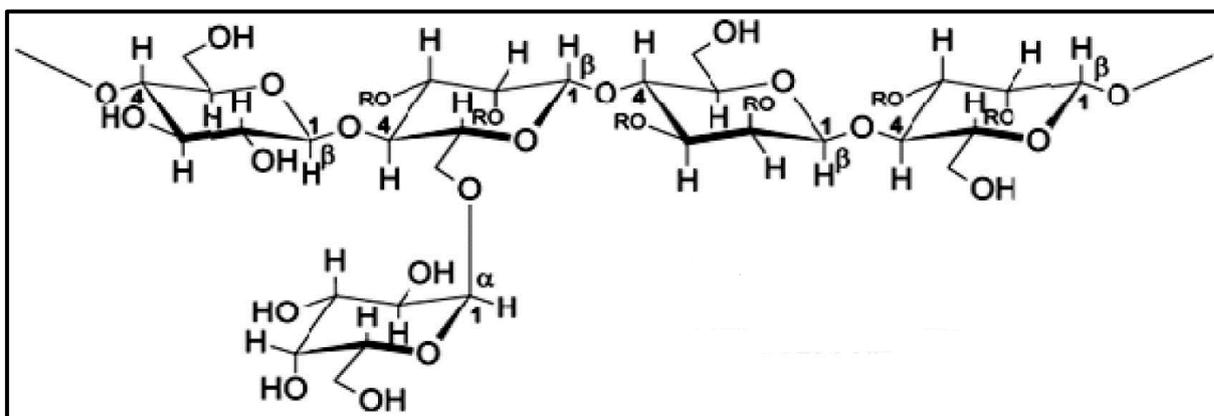
2.2.2 Hemicelulose

As hemiceluloses possuem características químicas semelhantes à celulose, uma vez que ambas são carboidratos (BATISTA, 2012), entretanto, possui cadeia ramificada e estrutura menos organizada, sendo envolvida facilmente por produtos químicos (KLOCK et al., 2005). Batista (2012) ressalta que, inicialmente, acreditava-se que as hemiceluloses eram intermediárias da biossíntese da celulose, entretanto, ficou conhecido que pertencem a um grupo de polissacarídeos, formados em rotas biossintéticas distintas da celulose.

As hemiceluloses são constituídas por uma mistura de polissacarídeos de baixo peso molecular, diretamente associadas à celulose nas paredes celulares (D'ALMEIDA, 1988). Rowell (2005), descreve as hemiceluloses como polímeros amorfos formados por uma cadeia central à qual se somam cadeias laterais (Figura 5), e além de formarem matrizes com cadeias de celulose imersas, as hemiceluloses são componentes altamente higroscópicos e atraem moléculas de água para as paredes celulares.

Atualmente as hemiceluloses estão atraindo constante interesse para utilização como matéria prima para biopolímeros, estabilizadores de emulsões, bioetanol, possíveis aplicações na área da saúde e alimentícia (WILLFÖR et al., 2008; XU et al., 2008; MIKKONEN et al., 2009; XU et al., 2014; JIA et al., 2016; LUO et al., 2019).

Figura 5 – Estrutura química da hemicelulose



Fonte: Adaptado de Sjöström (1993).

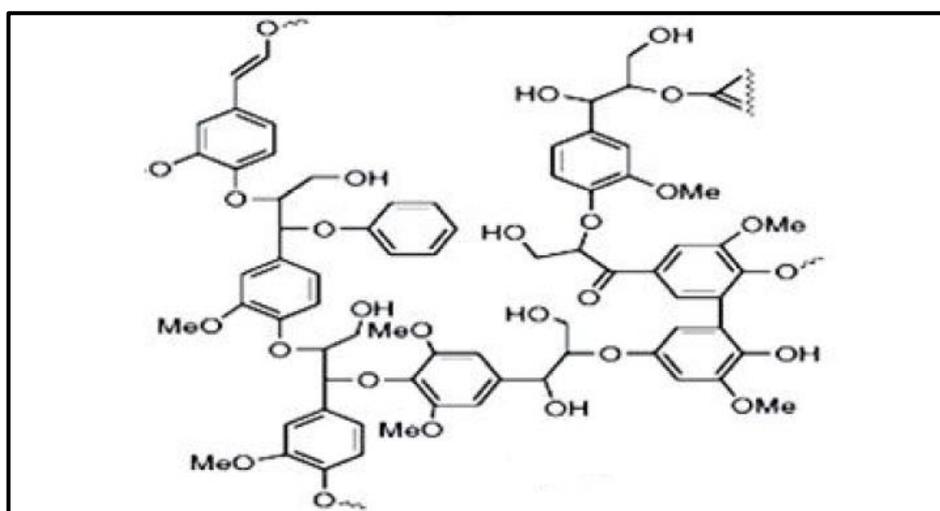
2.2.3 Lignina

A lignina é um polímero fenólico amorfo tridimensional formado por unidades derivadas de fenilpropano, essencialmente aromático na madeira, com arranjo altamente complexo (Figura 6), e elevado peso molecular (FENGEL; WEGENER, 1989; MORAIS, 1992; SALIBA et al., 2001; CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004; HILL, 2006; CHANG et al., 2010), conferindo rigidez à parede da celular, que age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, vergamento e compressão (ROWELL, 2005; HILL, 2006).

Os tipos de lignina, bem como a proporção entre seus componentes diferem entre folhosas e coníferas, a primeira é formada pela combinação de unidade siringila e guaiacila, Tipo G-S e a segunda composta basicamente por unidades de guaiacila, denominada Tipo G (CHEN, 1991), entretanto, independentemente da forma de obtenção ou origem (cultivos agrícolas anuais ou árvores), a lignina é um sólido amorfo, com temperatura de transição vítrea variando entre 80 e 170°C (GANDINI; BELGACEM, 2008).

Existem inúmeras possibilidades de variação para a lignina entre as diferentes espécies de plantas em decorrência dos derivados do fenilpropano, que podem ser substituído nas posições α , β e γ em inúmeras variações, unidas por ligações éter-carbono e carbono-carbono (WIENHAUS, 1992), e assim, não se pode descrever uma estrutura simplista de lignina pela combinação de unidades monoméricas e por um ou alguns tipos de ligações, como no caso das poliose e da celulose (MATTOS, 2013).

Figura 6 – Estrutura química da lignina



Fonte: Adaptado de Ferreira et al. (2009).

2.2.4 Extrativos

Considerado o último dos principais componentes da madeira, os extrativos englobam uma ampla gama de substâncias químicas radicalmente diferentes que variam qualitativamente e quantitativamente na composição das madeiras (HILL, 2006). Sjöström (1993), destaca que devido ao amplo número de substâncias, houve a necessidade de classificá-las por subgrupos, como os terpenos, fenólicos, ácidos graxos, entre outros.

Os extrativos possuem baixo peso molecular e contribuem com algumas propriedades da madeira, tais como coloração, cheiro e resistência natural ao apodrecimento (SJÖSTRÖM, 1993; KLOCK et al., 2005; ROWELL, 2005; KLOCK et al., 2013). Sua quantidade pode variar muito, tanto entre espécies, quanto na mesma espécie e até mesmo nas posições da tora em relação à altura e dimensão (SILVÉRIO, 2008).

A quantificação dos extrativos em madeiras de clima temperado pode variar de 4 a 10%, já em espécies tropicais esse número é bem maior, e pode chegar a até 15% em relação ao peso seco de madeira (POLETTTO et al., 2012). Em espécies de rápido crescimento, como por exemplo os eucaliptos, esses valores são baixos e não ultrapassam 3% (MAGALHÃES; MATTOS; MISSIO, 2012; CADEMARTORI et al., 2013).

De maneira geral pouco se sabe sobre a química dos extrativos de madeira e atualmente, com o desenvolvimento e expansão dos incentivos em biorrefinaria, diversas pesquisas vem sendo conduzidas com relação à caracterização química e prováveis aplicações destes compostos (ALMEIDA et al., 2013; CHENG et al., 2013; KIM; LEE; YUN, 2013).

2.2.5 Cinzas

As cinzas são os minerais da madeira, e seus principais componentes são: potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), que são obtidos na forma de óxidos, formando a parte inorgânica da madeira (KLOCK et al., 2013). A quantidade de material inorgânico pode variar muito entre as diferentes espécies e entre os indivíduos de uma mesma espécie, sendo alguns destes minerais considerados essenciais para o desenvolvimento fisiológico da árvore (ANDRADE, 2006).

Os teores de cinzas, em resíduos oriundos da queima de biomassa florestal, podem variar de 2 a 6% do peso seco, esse material poder ser utilizado na agricultura e silvicultura como fertilizantes e corretivos de solo (KLOCK et al., 2013).

2.3 BRIQUETES

Atualmente há uma incessante busca por recursos renováveis de baixo impacto ambiental provenientes de fontes alternativas para produção de energia através da biomassa produzida por resíduos da industrialização (BERMANN, 2008; PELANDA et al., 2015; SILVEIRA, 2018). Com isso, o briquete apresenta-se como um produto alternativo de excelente valor agregado, uma vez que em sua composição pode haver uma diversidade de biomassa particulada (DONATO; TAKENAKA, 2016) como resíduos florestais, e resíduos de culturas anuais como casca de arroz, palha de milho, sabugo de milho, bagaço de cana, fibra de coco (PAULA, 2010; YANK; NGADI; KOK, 2016; BRAND et al., 2017; DE OLIVEIRA MAIA et al., 2018; RAHAMAN; SALAM, 2017; COSTA et al., 2019; DEWI, 2019), aguapés (REZANIA et al., 2016), bambus (BRAND et al., 2019) entre outros.

Saleme (1992), descreve o processo de briquetagem como a reconstrução de partículas de biomassa, através da aplicação de grandes pressões em conjunto com elevadas temperaturas, podendo ou não ser adicionados ligantes. Quirino (1991), ressalta que o processo de briquetagem é eficiente em relação à concentração de energia, e estimativas apontam que em 1,0 m³ de briquetes pode haver cerca de 5 vezes mais energia que 1,0 m³ de resíduos ou madeira *in natura*, levando-se em conta a densidade e o poder calorífico médio desses materiais.

Assim, quando são comparados com lenha, o briquete apresenta diversas vantagens, entre elas a alta densidade energética e o baixo teor de umidade (8 a 12%), também reduções no volume de estocagem e equipamentos de queima (SILVA, 2007). Quirino et al. (2005) ressaltam ainda que devido à maior geração de energia por unidade de massa do briquete, há também uma significativa economia no transporte. Os briquetes tem destinação principalmente para pizzarias, padarias, aquecimento de piscinas, chuveiros e banheiras, lareiras, caldeiras entre outros (FENERICK et al., 2019).

2.4 COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA

Atualmente o desenvolvimento de novos materiais compósitos tem sido baseado na utilização de materiais lignocelulósicos, principalmente pelo fato de serem de fácil reutilização, reciclagem (HAQUE et al., 2009; BINHUSSAIN & EL-TONSY, 2013; MAGALHÃES et al., 2013) e possuírem propriedades biológicas, físicas e mecânicas consideravelmente melhoradas (DING et al., 2008; ANG et al., 2009; JARUSOMBUTI; AYRILMIS, 2011; DEVI ; MAJI, 2012; FAN, 2012; HADI; RAHAYU; DANU, 2013; KAYMAKCI; AYRILMIS; GULEC, 2013; LI et al., 2013; MAMIŃSKI et al., 2013; MATTOS et al., 2014; NEHER et al., 2014; MATTOS et al., 2015; KHANJANZADEH et al., 2019) denominados compósitos plástico-madeira ou WPC (*wood-plastic composites*).

É considerado compósito qualquer combinação de dois ou mais materiais de qualquer forma para qualquer finalidade. O conceito essencial de um compósito é que, de forma isolada os materiais mantenham suas características, entretanto, ao serem misturados suas propriedades serão parcialmente ou totalmente modificadas (JAYARAMAN; BHATTACHARYYA, 2004; ATUANYA et al., 2011; MATTOS, 2013; SABA et al., 2016), tirando vantagem das características positivas de cada componente, e que em sua grande maioria tendem a apresentar propriedades mais satisfatórias do que qualquer um dos materiais quando aplicados de forma isolada (SATYANARAYANA; RAMOS; WYPYCH, 2008, SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; RAHMAN et al., 2013).

Quaisquer compósitos que contenham resina termoplástica ou termofixa e madeira/resíduo podem ser denominados compósitos plástico-madeira ou WPC (*wood-plastic composite*) (CLEMONS, 2002; GANDARA; GONÇALVES; SARON, 2017), que atualmente são alvos de pesquisas científicas e industriais, mais especificamente nas indústrias automotivas, que buscam a utilização de fibras vegetais, uma vez que materiais gerados a partir de fibras vegetais e plástico tem custo reduzido e possuem propriedades seguras o suficiente para aplicação em diversas circunstâncias (CLEMONS, 2002; KOENIG; SYPKENS, 2002; ASHORI; NOURBAKHS, 2009; ASHORI; NOURBAKHS, 2010; GANDARA; GONÇALVES; SARON, 2017).

De acordo com Battistelle et al. (2014) os compósitos plástico-madeira têm como características a leveza do material final e a fácil modelagem, destacando-se a

vantagem da utilização de resíduos em sua composição. Para Mattos et al. (2015) problemas ocasionados pelo uso da madeira como matéria prima, como higroscopicidade e instabilidade dimensional podem ser banidos com o desenvolvimento de compósitos polímero-madeira.

Os WPC foram inicialmente produzidos na Europa e América do Norte, porém a utilização de compósitos de madeira com polímeros é antiga, com o uso de resinas termofixas em painéis MDF (CORREA et al., 2003).

Os materiais utilizados para a confecção dos WPC podem ser de matriz polimérica (polietileno, polipropileno, cloreto de vinila), revigorada ou preenchida com partículas/fibras de madeira, podendo ser também de madeira sólida preenchida por um polímero sintetizado de forma natural a partir de monômeros insaturados impregnados nos poros da madeira (KAZEMI-NAJAFI, 2013; MATTOS et al., 2014; MATTOS et al., 2015).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 LOCAIS DOS EXPERIMENTOS

Os experimentos foram realizados nos Laboratório de Produtos Florestais/UFSM, Laboratorio de Quimica da Madeira/UFSM, Laboratorio de Produtos Florestais/UFPel, Laboratorio da Farmacia/UFPel, Laboratório de Biotransformações de Carbono e Nitrogenio/UFSM, Laboratorio de Bromatologia/UFSM, Laboratório de Processos Ambientais/UFSM.

3.2 MATERIAIS

Foram utilizados dois resíduos de erva mate, EM1 - com casca (Figura 7A) e EM2 - sem casca (Figura 7B) fornecidos pela empresa Erva Mate Elacy, que fica localizada no município de Venâncio Aires/RS, Brasil. Ambos os resíduos passaram por todos os processos de industrialização da erva-mate para chimarrão (sapeco, cancheamento, trituração, secagem e classificação), ou seja, são provenientes da etapa final de preparação e empacotamento, e são diferidos apenas no processo de peneiramento.

Figura 7 – Resíduos de erva-mate EM1-com casca (A) e EM2-sem casca (B).



Fonte: A autora (2020).

3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

As análises químicas foram realizadas em triplicata, para maior confiabilidade dos dados. Ambos os resíduos foram moídos em moinho tipo Willey, e classificados em peneiras vibratórias, a fração utilizada foi a 40/60mesh.

3.3.1 Cinzas

Para determinação do teor de minerais (cinzas), seguiu-se a norma TAPPI (T 211 om-93), onde primeiramente foi realizada a sinterização dos cadinhos de porcelana, em mufla (Figura 8) pelo período de três horas à 525°C. Após, ocorreu a adição de 2 g de serragem absolutamente seca (a.s.), os cadinhos foram levados novamente a mufla por mais três horas à mesma temperatura para completa incineração. Então os cadinhos com as cinzas foram colocados em dessecador, até resfriamento, para pesagem em balança analítica.

Figura 8 – Mufla



Fonte: A autora (2020).

O teor de cinzas foi determinado através da equação 1:

$$TC\% = \frac{PC}{P} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

TC% = Teor de cinzas, em porcentagem;

PC = Peso de cinzas, em gramas;

P = Peso da amostra absolutamente seca, em gramas.

3.3.2 Extrativos totais

O teor de extrativos totais seguiu norma TAPPI T 264 om – 97 (adaptada). Com 2 g de serragem a.s., em aparelho de Soxhlet (Figura 9), realizou-se a extração durante sete horas com solução 1:2 de etanol e tolueno, e posteriormente mais cinco horas com etanol 98%. Após procedeu-se a filtragem da serragem, lavando-a com 300 mL de água destilada quente. A amostra então foi levada ao banho-maria à 95 °C durante uma hora. Posteriormente, efetuou-se uma segunda filtragem com 100 mL água destilada quente e em seguida a amostra foi acondicionada em estufa a 105 °C até atingir peso constante.

Figura 9 – Extração de extrativos totais em aparelho de Soxhlet



Fonte: A autora (2020).

O teor de extrativos totais foi obtido segundo equação 2:

$$TE\% = \frac{P1-P2}{P1} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

TE% = Teor de extrativos totais, em porcentagem;

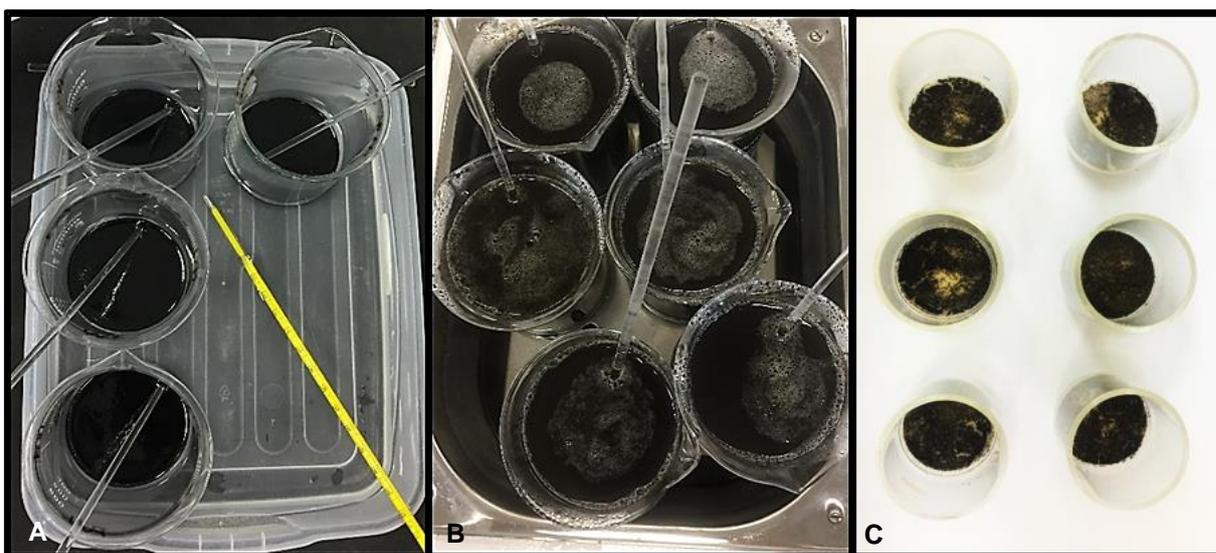
P1 = Peso absolutamente seco antes da secagem em estufa, em gramas;

P2 = Peso absolutamente seco depois da secagem em estufa, em gramas.

3.3.3 Lignina Klason

O teor de lignina Klason (insolúvel) foi obtido seguindo a norma TAPPI T 222 om-98, onde em um béquer, foram adicionados 1 g de serragem a.s. e livre de extrativos com 15 mL de ácido sulfúrico à 72%, acondicionados em banho-maria à 20°C (Figura 10), por duas horas. Após os béqueres foram levados a um banho maria à 100°C por mais quatro horas. Os conteúdos foram filtrados, e em seguida, colocadas em estufa à 105°C.

Figura 10 – Determinação do teor de lignina Klason



Fonte: A autora (2020).

O teor de lignina Klason foi quantificado conforme equação 3:

$$L\% = \frac{P1}{P2} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

L% = O teor de lignina da amostra, em porcentagem;

P1 = Peso do resíduo, em gramas;

P2 = Peso inicial da amostra (a.s), livre de extrativos, em gramas.

Foi necessário calcular o teor de lignina corrigido, segundo equação 4:

$$L_{cor} = \frac{P1}{P2} \times (100 - TE\%) \quad (4)$$

Onde:

L_{cor} = Teor de lignina corrigida, em porcentagem;

P1 = Peso do resíduo, em gramas;

P2 = Peso inicial da amostra (a.s), livre de extrativos, em gramas;

TE% = Teor de extrativos da amostra, em porcentagem.

3.3.4 Holocelulose

Seguiu-se a metodologia descrita por Wise et al. (1946). Em capela de exaustão, acondicionou-se no banho-maria a 70°C, erlemeyers contendo 2g de serragem a.s. e livre de extrativos, e então foram adicionados 2g de cloreto de sódio, 4g de acetato de sódio, 4mL de ácido acético glacial e 80 mL de água destilada quente.

Transcorridas duas horas de reação, repetiu-se a adição dos mesmos reagentes juntamente com a água, e, após decorridas mais duas horas de reação, as amostras foram então filtradas em cadinho filtrante de porosidade média com 1000 mL de água quente destilada, a fim de neutralizar o pH e em seguida levadas para estufa à 70°C por oito horas (Figura 11).

Figura 11 – Holocelulose



Fonte: A autora (2020).

O teor de holocelulose foi obtido conforme equação 5:

$$H\% = \frac{P_h}{P} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

H% = Teor de holocelulose, em porcentagem;

Ph = Peso da holocelulose, em gramas;

P = Peso inicial da amostra, em gramas.

O teor de holocelulose corrigido foi calculado segundo a equação 6:

$$H_{cor} = H\% \times (100 - TE\%) \quad (6)$$

Onde:

Hcor = Teor de holocelulose corrigido, em porcentagem;

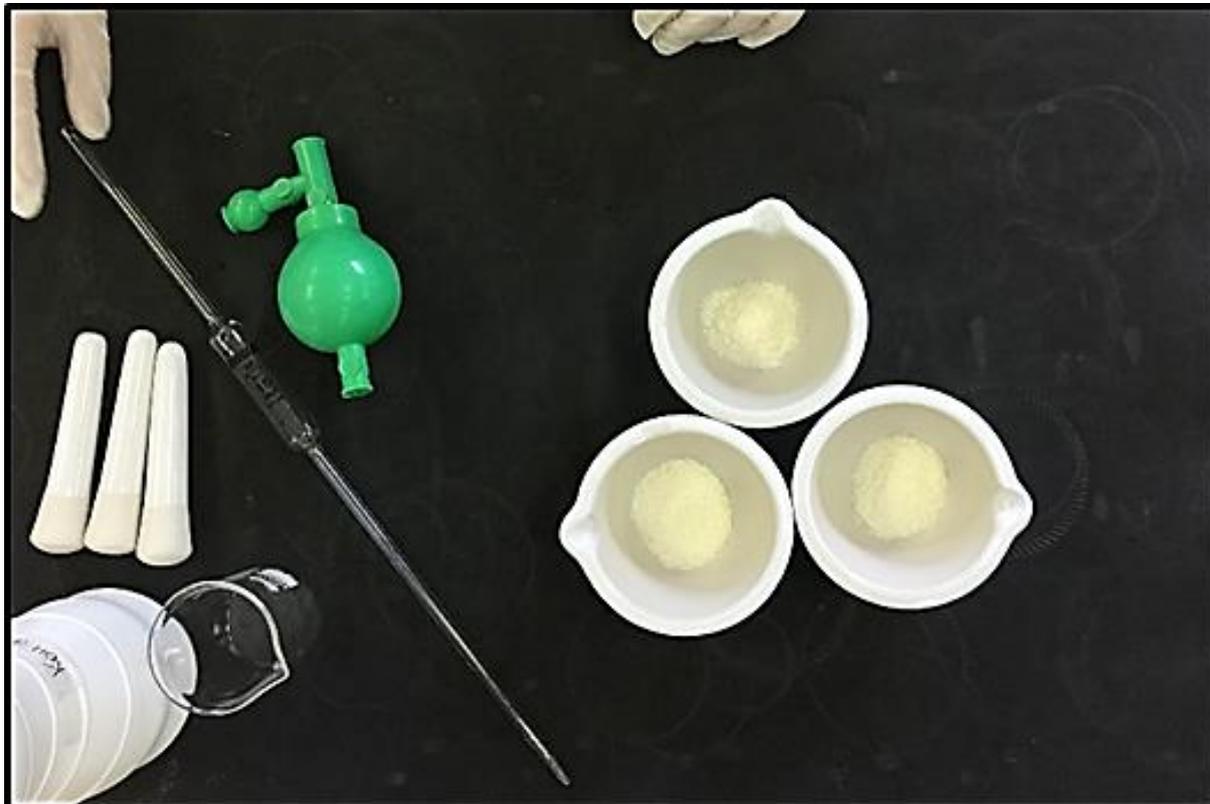
H% = Teor de holocelulose em porcentagem;

TE% = Teor de extrativos em porcentagem.

3.3.5 Alfa-celulose

A análise de alfa-celulose foi realizada seguindo a norma TAPPI T203 cm – 99. Em um almofariz foi adicionado 1g a.s. da fração holocelulose da madeira (Figura 12) com 15mL de hidróxido de potássio (KOH) a 17,5% e deixados reagir por dois minutos, seguido por maceração da mistura durante oito minutos. O conteúdo foi filtrada com 1000mL de água destilada quente, e levada à estufa a 70°C por oito horas, para posterior resfriamento em dessecador e pesagem na balança analítica.

Figura 12 – Alfa-celulose



Fonte: A autora (2020).

O teor de alfa-celulose foi definido pela equação 7:

$$\alpha \% = \frac{Ph}{P\alpha} \times 100 \quad (7)$$

Onde:

$\alpha\%$ = Teor de alfa-celulose em porcentagem;

Ph = Peso da holocelulose, em gramas;

P α = Peso alfa-celulose (a.s), em gramas.

Teor de alfa-celulose corrigido, pela equação 8:

$$\alpha_{cor} = \frac{H_{cor} \times T\alpha}{100} \quad (8)$$

Onde:

α_{cor} = Teor de alfa-celulose corrigido, em porcentagem;

H_{cor} = Teor de holocelulose corrigido, em porcentagem;

$\alpha\%$ = Teor de alfa-celulose, em porcentagem.

3.3.6 Hemicelulose

O teor de hemiceluloses da madeira foi obtido conforme equação 9:

$$Hem\% = H_{cor} - \alpha_{cor} \quad (9)$$

Onde:

Hem% = Teor de hemicelulose, em porcentagem;

H_{cor} = Teor de holocelulose corrigido, em porcentagem;

α_{cor} = Teor de alfa-celulose corrigido, em porcentagem.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO

A caracterização dos extratos dos resíduos da erva-mate foi realizada a partir da fração 40/60mesh do material moído, em triplicata para maior confiabilidade dos dados.

3.4.1 Extração etanólica

Para extração etanólica, 25g de amostra, juntamente com 200mL de Etanol P.A, foram levadas para Banho de Ultrassom (marca UNIQUE) por 60 min à 60°C (Figura 13A), ao término da extração o extrato foi filtrado e o solvente rot evaporado (Figura 13B), após foi liofilizado, para obtenção do extrato seco para as análises.

Figura 13 – Extração etanólica



Fonte: A autora (2020).

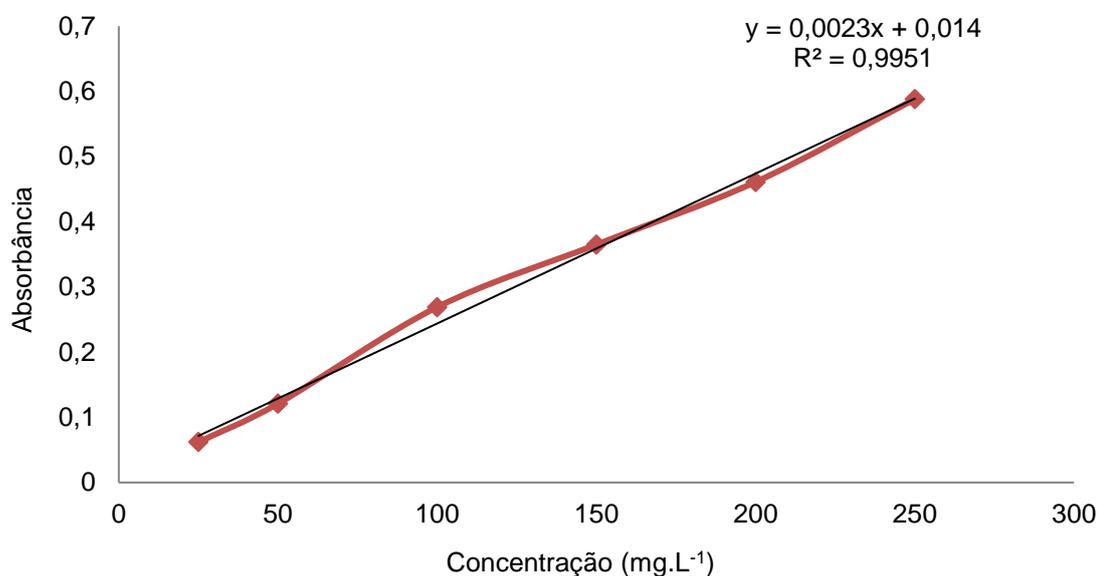
3.4.2 Compostos fenólicos

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu segundo metodologia adaptada de Singleton et al. (1999). Para sua quantificação foi utilizado tubo de ensaio com rosca, onde foram adicionadas 0,1mL do extrato, 3mL de água destilada e 0,3mL de reagente 4N de Folin-Ciocalteu. A solução foi agitada e deixada em repouso por três minutos. Após, foram acrescentados 2mL de carbonato de sódio 7,5% (m/v), protegido com papel alumínio e levados a banho maria à 37°C por 30min.

A absorção foi medida em espectrofotômetro com comprimento de onda de 765 nm para medição contra o branco, o qual foi descontado da absorbância dos extratos, utilizou 0,1mL de água no lugar dos extratos.

A curva de calibração do ácido gálico, que foi diluído em metanol, foi realizada nas concentrações de 25,50,100,150,200 e 250 mg.L⁻¹ (Figura 14) foi utilizada para quantificação dos fenólicos totais. Os resultados foram expressos em equivalentes de ácido gálico (mg EAG.100 g⁻¹).

Figura 14 – Curva padrão de ácido gálico a 765nm, utilizada para compostos fenólicos com equação da reta com valor de R²=0,9951



Fonte: A autora (2020).

3.4.3 Atividade antioxidante

Para avaliação da atividade antioxidante o método utilizado foi o DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), que tem sido utilizado amplamente para avaliar a atividade sequestradora de radicais livres de antioxidantes naturais (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995; SÁNCHEZ-MORENO, 1998).

Para esse estudo foram utilizadas alíquotas crescentes de cada extrato (0,15;0,25;0,5 e 1), onde foram misturadas com uma solução metanólica de DPPH. Após o preparo das amostras com a solução metanólica de DPPH, as mesmas foram incubadas no escuro por um período de 15min em temperatura ambiente. Ao termino

da incubação, realizou-se a leitura em espectrofotômetro a 517nm, usando Espectrofotômetro UV-Vis.

O branco foi preparado (contendo 2, 7mL de metanol e 300µL de DPPH) e medido. A solução de DPPH foi preparada e armazenada ao abrigo de luz e sob refrigeração à 4°C. Uma amostra de padrão de ácido ascórbico também foi preparada em triplicata com as quatro concentrações.

A concentração foi calculada de acordo com equação 10:

$$\% \text{ inibiçao} = \frac{ADPPH - A\text{Extr}}{ADPPH} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

% inibição = Concentração da inibição;

ADPPH = Valor da absorbância do DPPH;

AExtr = Valor da absorção da solução teste.

3.4.4 Taninos condensados.

A quantificação dos taninos condensados foi determinada pelo método utilizado por Missio et al. (2017), onde foi utilizado o método da vanilina, adaptado de Morrison et al. (1995). A amostra foi diluída a uma concentração de 50mg/mL de metanol, e desta solução 0,1mL foram adicionados 0,9mL de metanol, e na sequência 2,5mL de uma solução metanólica de HCl (ácido clorídrico concentrado) á 8%, seguidos de 2,5mL de uma solução de vanilina diluída. Após imersão em banho-maria à 30°C por 20 min, a absorbância a 500nm foi registrada com o espectrômetro UV.

O teor de taninos totais foi expresso em miligramas equivalentes de catequina por grama do extrato, baseados na curva padrão de catequina (mgCE / g). A curva foi realizada nas concentrações de 5–60 mg/mL de catequina onde: $y = 0.025x + 0.173$, $R=0.9935$.

3.5 PRODUÇÃO E CONDICIONANTES DE BRIQUETAGEM

Os briquetes foram produzidos em briquetadeira laboratorial marca LIPPEL, modelo LB 32 (Figura 15).

Figura 15 – Briquetadeira laboratorial marca LIPPEL



Fonte: A autora (2020).

Na primeira etapa foram testadas diferentes condições de briquetagem como: pressão, temperatura, tempo de prensagem e tempo de resfriamento (Tabela 1), a fim de escolher visualmente a condição que obteve menores quantidades de rachaduras, fissuras e deformações no briquete.

Tabela 1 – Diferentes condições de briquetagem

Teste	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Tempo de Prensagem (min)	Tempo de resfriamento (min)	Análise Visual
1	120	200	10	15	SR
2	120	120	5	10	SR
3	100	110	5	10	SR
4	100	80	5	10	CR
5	80	120	5	10	CR
6	80	200	5	10	CR

Fonte: A autora (2020), onde: SR=sem rachaduras e CR=com rachaduras.

Estas condicionantes interferem de forma significativa na qualidade do produto final, sendo determinantes nas características físicas, mecânicas e energéticas dos briquetes produzidos.

Na figura 16 estão exemplificados os briquetes, onde a figura 16A destaca briquetes com rachaduras aparentes, enquanto a figura 16B apresenta o briquete sem rachaduras, evidenciando a diferença entre ambos.

Figura 16 – (A) Briquete com rachaduras e (B) briquete sem rachaduras



Fonte: A autora (2020).

Desta forma, as condições escolhidas para produção de briquetes de ambos os resíduos, EM1 e EM2, foram com 50g de material, aquecidos a temperatura de 110°C, prensados por 5min, sob pressão de 100bar e com tempo de resfriamento de 10 minutos.

Em relação à granulometria do material utilizado, a partir da ideia da produção de um briquete que reduza os gastos energéticos de sua produção, foram testados diferentes granulometrias do resíduo, utilizando então o resíduo como veio da fábrica e a serragem (40/60mesh) do mesmo, a fim de verificar a real necessidade de moagem do material (Tabela 2).

Tabela 2 – Diferentes granulometrias do resíduo

Resíduo	Proporção
EM1	100% resíduo
	50% resíduo - 50% serragem
	100% serragem
EM2	100% resíduo
	50% resíduo - 50% serragem
	100% serragem

Fonte: A autora (2020), onde: EM1 é o resíduo com casca e EM2 sem casca.

3.5.1 Densidade aparente e energética

A densidade aparente foi determinada pelo método estereométrico, e expressa a quantidade de material por unidade de volume, assim quanto maior for, mais concentrada está à energia, obtendo um maior potencial energético.

Esse procedimento foi realizado por meio da pesagem em balança de precisão e medição com paquímetro de diâmetro e comprimento (Figura 17). A densidade aparente foi calculada pela equação 11:

$$DA = \frac{Mu}{Vu} \quad (11)$$

Onde:

DA = Densidade aparente;

Mu = Peso (Kg);

Vu = Volume (m³).

A densidade energética dos briquetes foi calculada pelo produto do poder calorífico útil e da densidade aparente, conforme equação 12:

$$DE = (PCU \times DA) / 1000 \quad (12)$$

Onde:

DE = Densidade energética;

PCU = Poder calorífico útil (Kcal/Kg);

DA = Densidade aparente (Kg/m³).

Figura 17 – Medição com paquímetro de diâmetro e comprimento



Fonte: A autora (2020).

3.5.2 Resistência estática (compressão perpendicular)

O teste de resistência estática foi realizado para definição da resistência do briquete no transporte e armazenamento, e é realizado em máquina universal de ensaios mecânicos (Figura 18), segundo norma adaptada da ABNT NBR ISSO 11093-9.

A tensão de ruptura foi calculada pela equação 13:

$$\sigma = (10^6 \times C) / A \quad (13)$$

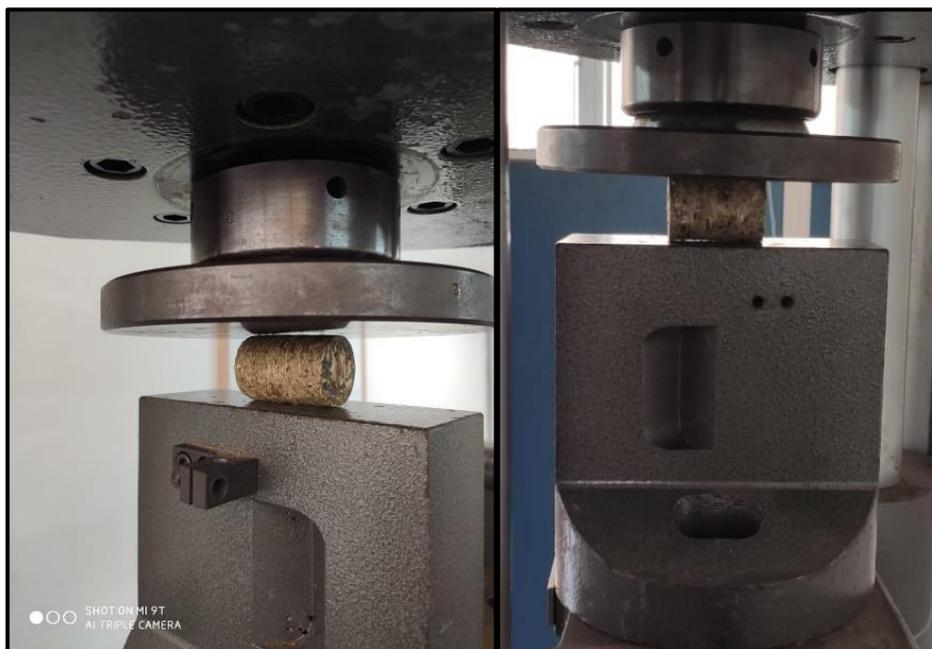
Onde:

σ = Tensão de compressão lateral;

C = Carga aplicada (Kgf);

A = Área da secção transversal (m²).

Figura 18 – Teste de resistência estática



Fonte: A autora (2020).

3.5.3 Poder calorífico superior, inferior e útil

O poder calorífico superior foi determinado através de uma bomba calorimétrica (Figura 19), onde a serragem é transformada em um pequeno briquete, que posteriormente é acondicionado na bomba, e através da queima do mesmo é medida a produção de calor gerada.

O poder calorífico inferior foi obtido segundo equação 14:

$$PCI = PCS - 600(9H/100) \quad (14)$$

Onde:

PCI = Poder calorífico inferior (Kcal/Kg);

PCS= Poder calorífico superior (Kcal/Kg);

H = Teor de hidrogênio (%).

E o poder calorífico útil foi obtido segundo equação 15:

$$PCU = PCI \left[\frac{100 - T_{U.b.u.}}{100} \right] - 6H \quad (15)$$

Onde:

PCU = Poder calorífico útil (Kcal/Kg);

PCI = Poder calorífico inferior;

T_{U.b.u.} = Teor de umidade base úmida da amostra;

H = Teor de hidrogênio (% em base seca).

O teor de hidrogênio utilizado para os cálculos foi de 6,87% (SAPELINI, 2017).

Figura 19 – Bomba calorimétrica para determinação do poder calorífico



Fonte: A autora (2020).

3.5.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta análise foi realizada para o acompanhamento da perda de massa do resíduo submetido a variações de temperatura, em aparelho NETZSCH TG 209F1. As serragens EM1 e EM2 foram submetidas a variações de temperatura, até 1000°C,

com taxa de aquecimento constante, sob atmosfera de nitrogênio, onde a perda de peso e a taxa de perda de massa foram determinadas.

3.5.5 Carbono fixo e materiais voláteis

Para obtenção do teor de carbono fixo e voláteis seguiu a norma da ASTM E872-82. Em um cadinho de porcelana com tampa, foi colocado 1g de serragem a.s., e levado para incineração em mufla à 900°C, por três minutos com a porta da mufla aberta (Figura 20) e nos próximos sete minutos com a porta fechada. O teor de matérias voláteis foi calculado pela equação 16:

$$CF = 100 - (MV + CZ) \quad (16)$$

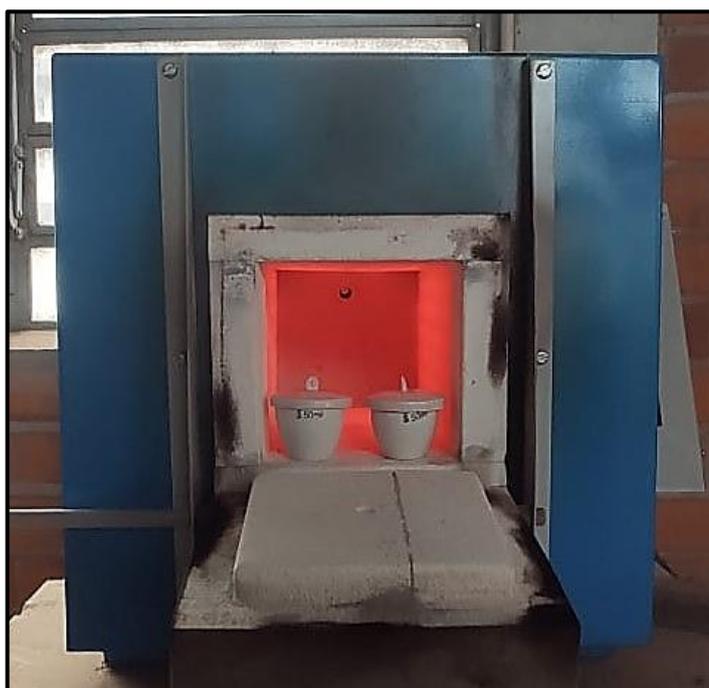
Onde:

CF = Teor de carbono fixo;

CZ = Teor de cinzas (%);

MV = Teor de materiais voláteis (%).

Figura 20 – Mufla à 900°C para determinação do teor de carbono fixo e materiais voláteis



Fonte: A autora (2020).

3.6 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS

3.6.1 Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados a partir da mistura do resíduo, em forma de serragem (40/60 Mesh) juntamente com polietileno de alta densidade (PEAD). Os tratamentos realizados estão descritos a seguir na Tabela 3, sendo que aquele correspondente ao PEAD 100% foi utilizado como controle.

Tabela 3 – Diferentes concentrações dos componentes para produção dos compósitos.

Componentes	Concentrações (%)		
	PEAD	75/25	50/50
Polietileno de alta densidade (PEAD)	100	75	50
Serragem 40/60 mesh – EM1 e EM2	0	25	50

Fonte: A autora (2020).

Para formação dos compósitos o material foi misturado em um homogeneizador termocinético (Figura 21A) e após moldados em prensa hidráulica (Figura 21B), eletricamente aquecida com distribuição homogênea de pressão. Tendo como tratamento controle o compósito 100% polipropileno. Foram produzidos 3 compósitos de cada tratamento com dimensões padrão de 140x140x4 mm³.

Figura 21 – A – Homogeneizador termocinético; B – Prensa hidráulica



Fonte: A autora (2020).

3.7 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

3.7.1 Teor de umidade

Para o cálculo do teor de umidade, seguiu-se a norma ASTM D143-94 (ASTM, 2000) adaptada, em que, corpos de prova de dimensões 20x20mm, foram pesados em balança analítica e levados para estufa à 105°C, até peso constante. Para o cálculo do teor de umidade, foi utilizada a equação 17:

$$TU = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100 \quad (17)$$

Onde:

TU = Teor de umidade (%);

M₁ = Peso inicial da amostra(g);

M₂ = Peso da amostra após secagem em estufa (g).

3.7.2 Estabilidade dimensional

Para os ensaios de estabilidade dimensional foram utilizados: balança analítica e paquímetro digital, os corpos de prova dos compósitos foram os mesmos utilizados para análise do teor de umidade, ou seja, estavam secos no início dos ensaios. De cada tratamento foram feitos três compósitos, e de cada compósito produzido foi retirado três corpos de prova (20x20mm), totalizando nove corpos de prova por tratamento.

3.7.2.1 Eficiência anti-inchamento

O cálculo da eficiência anti-inchamento dos compósitos é dado pela relação dos coeficientes de variação volumétrico dos compósitos com resíduo com a do 100%PEAD (controle), conforme a Equação 18:

$$ASE = \frac{\Delta V_1 - \Delta V_2}{\Delta V_1} \times 100 \quad (18)$$

Onde:

ASE = Eficiência anti inchamento (%);

ΔV_1 = Coeficiente de variação volumétrico do controle (%);

ΔV_2 = Coeficiente de variação volumétrico dos compósitos (%).

3.7.3 Avaliação da higroscopicidade

3.7.3.1 Absorção e taxa de absorção em água

A determinação da absorção e taxa de absorção foi realizada com os mesmos corpos de prova do ensaio de estabilidade dimensional, onde os corpos de prova após secos em estufa à 105°C, foram imersos em água, e medidos em relação a sua massa após: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 24, 48, 72, 96 e 120 horas.

A absorção em água, para cada hora de imersão, foi calculada de acordo com a Equação 19:

$$AA = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \times 100 \quad (19)$$

A taxa de absorção em água, para cada hora de imersão, foi calculada segundo a Equação 20:

$$TAA = \frac{M_1 - M_2}{T_f - T_i} \quad (20)$$

Onde:

AA = Absorção em água (%);

M_1 = Peso úmido do corpo de prova (g);

M_2 = Peso inicial do corpo de prova seco (g);

TAA = Taxa de absorção em água (g/h);

T_f = Tempo final do ciclo de imersão (h);

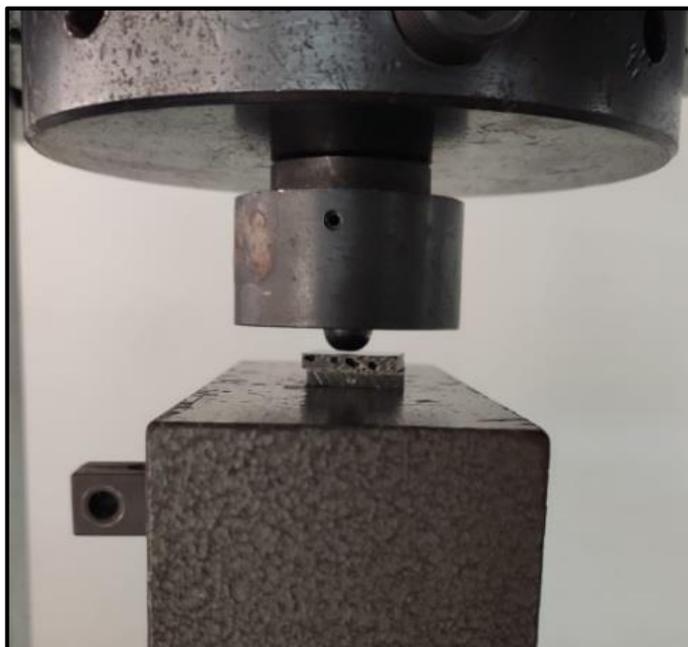
T_i = Tempo inicial do ciclo de imersão (h).

3.7.4 Ensaio para determinação da dureza Janka

O Ensaio de dureza dos compósitos foi determinado pelo método Janka, seguindo a norma ASTM D-1037-06A adaptada. Para o ensaio os compósitos foram cortados nas dimensões 20x20mm, e condicionados em câmara climatizada sob umidade relativa de 65% e temperatura de 20°C, até massa constante.

A dureza foi determinada em máquina universal de ensaios, acoplada com o conjunto de acessórios do método Janka (Figura 22), e a análise consistiu na verificação da força máxima de penetração de metade do diâmetro da Janka Ball no centro do corpo de prova do compósito.

Figura 22 – Ensaio de dureza Janka



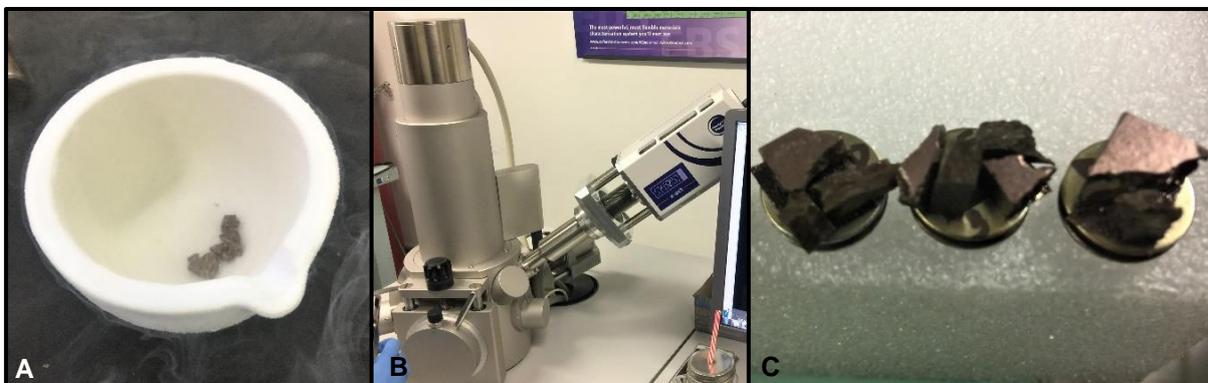
Fonte: A autora (2020).

3.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é capaz de reproduzir imagens de alta resolução da superfície do compósito, a partir da interação de feixes de elétrons sobre a amostra. Para essa avaliação da morfologia de superfície os compósitos foram congelados com nitrogênio líquido, e posteriormente quebrado em pequenos fragmentos, afim de obter pedaços que mostrassem a sua superfície e parte interna rachada, sem cortes com lâmina (Figura 23A). Para análise no aparelho do MEV

(Figura 23B) a superfície do compósito foi recoberta com pó de ouro (Figura 23C), e foram obtidas imagens com aumento entre 200 e 5000 vezes.

Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Fonte: A autora (2020).

3.8 ANALISE ESTATÍSTICA

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado (DIC). Para análises estatísticas foram utilizados os softwares SISVAR statistical software v. 5.6 (FERREIRA, 2014) e Microsoft Excel (2013), onde primeiramente foi realizada a verificação da normalidade e homogeneidade dos dados através dos testes de Shapiro-Wilk e de Bartlett, respectivamente.

Após a realização dos testes de normalidade e homogeneidade, constatou-se que em nível de 5% de significância, os resíduos foram considerados normais e homogêneos, deste modo, realizou-se o teste LSD de Fisher a nível de 5% de probabilidade ($p < 0,05$), para as médias dos parâmetros avaliados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A constituição química dos resíduos é um dos fatores mais relevantes para o conhecimento do material, e pode ser utilizado como fator indicativo para suas futuras aplicações. Segundo Couto et al. (2004), o conhecimento da constituição química da biomassa é fator significativo para análises de rendimento energético e também para estudar a viabilidade de aplicação do material para diferentes finalidades. Como para a aplicação em briquetes.

Os resultados obtidos para a constituição química dos dois resíduos de erva-mate, encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Constituintes químicos dos resíduos de erva-mate

Constituintes (%)	Resíduo	
	EM1	EM2
Cinzas	3,78 _A	3,56 _B
Extrativos	20,38 _A	18,53 _B
Lignina Klason	16,37 _A	16,24 _A
Holocelulose	64,35 _B	66,56 _A
Alfa-Celulose	30,76 _A	31,42 _B
Hemicelulose	33,29 _B	35,15 _A
Análise Somativa	104,883	104,723

Fonte: A autora (2020), onde: EM1=resíduo com casca, EM2=resíduo sem casca e Análise somativa=soma dos teores de cinzas, extrativos, lignina Klason e holocelulose; Entre resíduos, linhas seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste LSD de Fischer em nível de 5% de probabilidade.

4.1.1 Cinzas

Os resíduos de erva-mate, com casca e sem casca, apresentaram teores de cinzas de 3,78 e 3,56% respectivamente (Tabela 4). Foi verificada diferença estatística significativa entre ambos, o que já era esperado, uma vez que de acordo com os autores Vital; De Andrade e Valente (1989) a casca apresenta diferenças químicas

em comparação com a madeira/resíduo, e sua presença no material tende a aumentar esse teor.

Para briquetes, altos teores de cinzas são considerados desfavoráveis, tendo em vista que, segundo Pereira et al. (2009) elevados teores de minerais contribuem para a redução do poder calorífico, uma vez que os mesmos não participam do processo de combustão.

Apesar de os resíduos terem apresentado diferença entre si, os valores obtidos ficam abaixo do encontrado por Pereira et al. (2009) para briquetes confeccionados com finos de carvão vegetal de *Eucalyptus spp.* e silicato de sódio, onde obtiveram teor de cinzas médio de 25,4%, devido ao alto teor de cinzas encontrados desse material.

Já em comparação com Vale et al. (2012), que registraram teor de cinzas para casca de laranja e fibra de coco de 4,53% e 4,71% respectivamente, e Pereira et al. (2013) que, obtiveram valores menores que 0,5 % para madeira de *Eucalyptus spp.* e Sousa; Habibe e Mulinari (2012), para briquetes fabricados a partir de folha de palmeiras e resíduo de fundição encontraram teores médios de cinzas de 1,8%. O que comprova grande variedade de teor de cinzas conforme o material utilizado.

4.1.2 Extrativos totais

Por meio da tabela 4 observa-se que os valores para extrativos totais foram de 20,38% para o resíduo com casca e 18,53% para o resíduo sem casca. Através da análise estatística, pode-se constatar diferença significativa entre ambos os resíduos.

Outros estudos como o de Santos et al. (2014), que testando bagaço de cana-de-açúcar encontram percentual médio de 16,68% para extrativos totais e Vital; De Andrade e Valente (1989) que testando a madeira de *Eucalyptus grandis* e sua casca encontraram 6,27% e 16,47% respectivamente, para extrativos totais.

Moraes et al. (2005) para *Pinus oocarpa* com 4,31% e Marinho et al. (2012) para bambu, onde encontrou 9,2% de extrativos. Entretanto, do ponto de vista energético, Frederico (2009) destaca que altos teores de extrativos são desejáveis na produção de carvão, uma vez que proporcionam o aumento do poder calorífico. Porém os valores de extrativos obtidos não podem ser diretamente comparados com outras espécies devido a alta variabilidade dos mesmos, inclusive na mesma espécie, pois variam dependendo dos fatores ambientais onde a planta se encontra.

4.1.3 Lignina Klason

O teor de lignina Klason (Tabela 4), foi de 16,37% para o resíduo com casca e 16,24% para o resíduo sem casca. Ao comparar estatisticamente os valores entre si, constatou-se que os mesmos não apresentam diferença significativa a 5% de probabilidade.

Ao comparar esses valores com estudos relacionados, verifica-se que os valores encontrados para resíduos de erva-mate, ficam abaixo dos encontrados por Saccol (2017), testando diferentes classes de resíduos florestais, que encontrou 41,68% no maior teor. Já Moraes et al. (2005) para *Pinus oocarpa* com 25,1%, e Pereira et al. (2000) em *Eucalyptus grandis* com 23,9% de teor de lignina.

O teor de lignina está diretamente ligado ao potencial energético da biomassa, proporcionando o aumento da resistência térmica (SCALET, 2015), assim um elevado teor de lignina pode indicar que a madeira/resíduo possui potencial energético, uma vez que devido à resistência térmica, a mesma proporciona uma queima prolongada do material (JARA, 1989). Segundo Gomide et al. (2005), madeiras com maiores teores de lignina resultam em um maior poder calorífico.

4.1.4 Holocelulose

Na tabela 4, verifica-se que os valores ficaram em 64,35% e 66,56% para os resíduos com casca e sem casca respectivamente, e apresentaram diferença estatística. Ao analisar diferentes estudos relacionados ao teor de holocelulose constatou-se que esses valores estão dentro do esperado e corroboram com Longui et al. (2010), onde ao avaliarem o teor de holocelulose em diferentes posições do fuste de *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) Macbr. encontraram valores médios de 64,5% a 67,5%.

Já Mori et al. (2003) verificaram em estudos de teores de holocelulose de diversas espécies do gênero *Eucalyptus* e espécies nativas valores contidos entre 56,71% a 69,18%. Os autores ressaltam ainda que presença de holocelulose nas madeiras indica polissacarídeos como celulose (constituído de vários monômeros de β -D-glicose) e hemiceluloses (constituídos de diferentes tipos de açúcares e ácidos) macromoléculas importantes que deixam a madeira mais porosa.

Em relação a utilização dos resíduos como fonte de energia, cabe destacar que esses altos teores de holocelulose são indesejáveis, uma vez que, conforme Protásio

(2012), há uma tendência de decréscimo do poder calorífico superior da madeira/resíduo relacionado aos altos teores de holocelulose.

4.1.5 Alfa-celulose

Os teores de alfa-celulose (Tabela 4) foram 30,76% para resíduos com casca, e 31,42% para resíduos sem casca. Os mesmos apresentaram diferença estatística significativa. Os resultados de alfa-celulose corroboram com valores descritos Coldebella et al. (2018), onde ao estudar o teor de alfa-celulose em madeira de *Maclura tinctoria* (L.) D. Don ex Steud., conhecida popularmente como tajuva, encontrou teores médios de 39,91%. Em estudos da composição química de *Schizolobium parahyba*, conhecida popularmente como guapuruvu, Alesi (2019) encontrou valores médios de 40,7%.

Ainda em comparação com teores de alfa-celulose obtidos por diferentes autores em espécies florestais, Santos et al. (2016) com híbridos de *Eucalyptus* obtiveram 51,95% e Trugilho et al. (2015), encontraram valores compreendidos entre 51,60% a 60,76%. Também com híbridos de *Eucalyptus* constata-se valores um pouco acima dos encontrados para erva-mate.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO

4.2.1 Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos juntamente com as metilxantinas são tidos como compostos fundamentais para conferir capacidade antioxidante aos extratos de erva-mate (COLPO, 2012). Segundo o mesmo autor nos alimentos os compostos fenólicos podem contribuir para o amargor, adstringência, cor, sabor, odor e estabilidade oxidativa dos produtos. Na tabela 5, são apresentados os valores médios encontrados, para ambos os resíduos de erva-mate, de compostos fenólicos.

Tabela 5 – Valores médios de compostos fenólicos para os resíduos de erva-mate

Resíduo	Compostos Fenólicos (mgGAE/g)
EM1	1,409
EM2	1,067

Fonte: A autora (2020), onde: EM1=resíduo com casca e EM2=resíduo sem casca.

Os principais compostos fenólicos encontrados na erva-mate são o ácido cafeico, a rutina e os derivados do ácido clorogênico (SALEM; OLIVEIRA, 2017). Como pode ser observado na tabela 5, os conteúdos de compostos fenólicos obtidos para ambos os resíduos, corroboram com valores encontrados por Salem e Oliveira (2017), onde o conteúdo de compostos fenólicos de erva-mate foi de 4,33mg/g. Esse aumento de mais de 300% é dado pela alta variabilidade desses compostos, devido as condições de coleta do material.

Já Vaquero et al. (2010), ao avaliarem o conteúdo de compostos fenólicos também de erva-mate, encontraram menores valores, com média de 0,925 mg/mL. Os autores afirmam ainda, que entre o conteúdo de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante tem uma relação positiva, e sugerem que a contribuição para uma maior atividade antioxidante da erva-mate deve-se a fração flavonoide.

No presente estudo, também foi verificado uma maior quantidade de compostos fenólicos no resíduo de erva-mate com casca (EM1), fato de que deve ser atribuído a presença de casca nos mesmos.

4.2.2 Atividade antioxidante

Para a atividade antioxidante, são apresentados os valores médios (Tabela 6), para ambos os resíduos de erva-mate.

Tabela 6 – Valores médios de compostos fenólicos para os resíduos de erva-mate

Resíduo	% inibição
EM1	93,5
EM2	93,1

Fonte: A autora (2020), onde: EM1=resíduo com casca e EM2=resíduo sem casca.

Segundo Canterle (2005), diversos fatores podem influenciar a capacidade antioxidante de biomassas providas de uma fonte natural, como é o caso da erva-mate. O mesmo autor lista alguns desses fatores: país e/ou região na qual a planta foi cultivada, técnica de extração, o solvente utilizado e a forma em que a amostra se encontrava no momento da análise como: pó, extrato, entre outros. Desta forma, há uma variabilidade dos resultados nas pesquisas realizadas por diversos autores referentes a capacidade antioxidante.

Nascimento et al., (2011), em estudos de determinação da atividade antioxidante durante os meses do ano, encontrou diferenças de mais de 60% na atividade do material testado.

4.2.3 Taninos condensados

Os taninos, como metabólitos secundários, são compostos fenólicos de grande interesse econômico e ecológico (MONTEIRO et al.,2005). Segundo o mesmo autor, esses compostos são responsáveis pela adstringência de muitos frutos e produtos vegetais, devido à precipitação de glucoproteínas salivares, e por serem fenólicos, os taninos são muito reativos quimicamente formando pontes de hidrogênio intra e intermoleculares.

Conforme estrutura química dos taninos, os mesmos são classificados em taninos condensados e taninos hidrolisáveis. Para o estudo foram quantificados os teores de taninos condensados, e apresentados na tabela 7, para ambos os resíduos de erva-mate.

Tabela 7– Resultados obtidos para taninos condensados dos resíduos de erva-mate

Resíduos	Taninos condensados (mgCE/g)
EM1	0,059
EM2	0,028

Fonte: A autora (2020), onde: EM1=resíduo com casca e EM2=resíduo sem casca.

Como pode ser observado na tabela acima os valores de taninos condensados encontrados em ambos os resíduos foram baixos, quando comparados com valores encontrados por Donaduzzi et al., (2003), onde obtiveram teores de taninos condensados médios de 0,51%, também em erva-mate.

4.3 BRIQUETAGEM

O teor de umidade do resíduo florestal influencia diretamente na qualidade dos briquetes. Segundo Capote (2012), o alto teor de umidade do material destinado a briquetagem, produz uma alta quantidade de vapor, que causa estouros no material durante o processo. O que pode causar deformações internas e rachaduras externas nos briquetes.

O teor de umidade de qualquer biomassa influencia diretamente a densidade energética, bem como pela densidade aparente e pelo seu poder calorífico útil, que também é alterado conforme as alterações de umidade do material (FOELKEL, 2012; FOELKEL, 2016). Ou seja, quanto maior o teor de umidade, pior as características dos briquetes, e maior sua perda energética.

De acordo com Quirino (1991), o teor de umidade de 10 a 12% no processo de compactação, é um benefício para o processo de briquetagem, de acordo com o alto teor de umidade encontrado na lenha. Como o teor de umidade dos resíduos interferem na produção de calor por unidade de massa, quanto menor for o teor de umidade, maior será o poder calorífico do material (VALE; LEAO; BRASIL, 2000; QUIRINO; VALE, 2002; DIONIZIO et al. 2019).

O teor de umidade encontrado nos resíduos de erva-mate com casca, e do resíduo sem casca, foram, respectivamente, 5,7% e 6,1%, que corroboram como um bom indicativo, para briquetes de alta qualidade.

4.3.1 Densidade aparente e energética

A tabela 8, apresenta os valores médios encontrados para densidade aparente e densidade energética dos diferentes briquetes produzidos a partir dos resíduos de erva-mate.

Tabela 8 – Valores médios das densidades aparente e energética dos resíduos de erva-mate

Briquetes		Densidade Aparente (Kg/m ³)	Densidade Energética (Mcal/m ³)
Resíduos	Tratamento		
EM1	100% resíduo	1540,29	6110,67
	50% res. 50% serr.	1560,68	6191,56
	100% serragem	1552,15	6157,72
EM2	100% resíduo	1543,90	6117,99
	50% res. 50% serr.	1551,31	6147,38
	100% serragem	1549,42	6139,86

Fonte: A autora (2020), onde: EM1=resíduo com casca e EM2=resíduo sem casca.

A densidade aparente ou massa específica aparente é a quantidade de massa encontrada em determinado volume de um combustível sólido, que leva em consideração o teor de umidade do mesmo. (BRAND, 2007). Deste modo, observa-

se na tabela 8 que os valores encontrados, tanto para densidade aparente quanto para densidade energética, de ambos os resíduos foram bem próximos, indicando que mesmo o resíduo que não passou pelo processo de moagem, obteve um bom nível de compactação durante a briquetagem, indicando assim, que gastos energéticos de moagem podem ser reduzidos.

Segundo Capote (2012), a briquetadeira utilizada interfere na qualidade do briquete produzido, tanto para a uniformidade da queima, quanto para a resistência ao transporte, influenciando na compactação do material e, conseqüentemente em sua densidade.

De acordo com Pinheiro; Rendeiro e Pinho (2005), a densidade energética tem influência direta no custo do kWh produzido. Já quando são comparadas as propriedades da lenha versus o briquete, é possível perceber que a densidade energética do briquete é em torno de três vezes superior à da lenha, ou seja, o briquete possui um potencial energético muito maior do que a lenha (CAPOTE, 2012), e esses valores estão atribuídos ao percentual de lignina e conseqüentemente ao teor de carbono fixo encontrado no material (SACCOL, 2017).

Os valores de densidade encontrados para ambos os resíduos foram maiores que os encontrados por Bortoluzzi (2019), que obteve a densidade média apresentada pelos briquetes de resíduos de palitos de erva-mate de 1074 kg/m³, e para folhas de 1185kg/m³. Essa distinção de resultados é dada pela granulometria utilizada, teor de umidade e variações dos processos de briquetagem.

4.3.2 Resistência estática (compressão perpendicular)

O conhecimento da resistência estática dos briquetes é de extrema importância, pois é devido à resistência que cada briquete suporta que são definidas as formas mais corretas de transporte e armazenamento dos mesmos. Na tabela 9, são apresentados os valores médios de resistência a compressão encontrados nos briquetes de cada tratamento.

Como pode-se observar, de maneira geral, a resistência a compressão dos briquetes produzidos com o resíduo EM1 foi um pouco acima do que os valores encontrados para o resíduo EM2, isso é dado, ao fato de que, o resíduo EM1 possui maiores teores de lignina e extrativos, conforme observado na tabela 4, que atuam

como agentes aglutinantes que auxiliam na decisão da compactação dos resíduos durante a briquetagem.

Tabela 9 – Valores médios da resistência a compressão dos resíduos de erva-mate

Resíduos	Tratamentos	Resistencia a compressão (Kgf)
EM1	100% resíduo	1188
	50% res. 50% serr.	942
	100% serragem	1253
EM2	100% resíduo	904
	50% res. 50% serr.	800
	100% serragem	1237

Fonte: A autora (2020), onde: EM1=resíduo com casca e EM2=resíduo sem casca.

Observa-se também que os menores valores foram encontrados para ambos os briquetes que continham 50% de resíduo sem moagem e 50% de serragem, indicando que moer somente uma parte do material não resulta em tão bons resultados quando o resíduo sem processamento ou somente a serragem. Porém vale destacar que mesmo esses valores sendo abaixo em relação aos outros tratamentos, percebe-se que são superiores aos encontrados por Saccol (2017), utilizando resíduos de *Pinus taeda* e *Eucalyptus ssp.* com 439Kgf e 624Kgf, respectivamente.

Souza e Vale (2016) avaliaram o efeito da granulometria na resistência mecânica de briquetes em ensaio de compressão e concluíram que para os briquetes confeccionados com partículas de granulometria superior à 40/60 mesh, foi necessária uma carga mais elevada para que houvesse o seu rompimento. O que corrobora com esse estudo pois para as menores partículas foi necessária uma maior carga para o rompimento dos briquetes.

4.3.3 Poder calorífico superior, inferior e útil

O poder calorífico superior é a quantidade liberada de calor durante o processo de combustão de um material combustível considerando a água de formação e a umidade do combustível no estado líquido, o poder calorífico inferior é quanto de calor é liberado sem considerar a evaporação de água de formação do combustível mais a quantidade de água da umidade (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). O poder calorífico

útil é a quantidade liberada de calor, menos a quantidade de calor usada para evaporar a água de formação e a umidade do combustível (BRITO, 1993).

Na tabela 10, são apresentados os valores encontrados de poder calorífico superior (PCS), poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico útil (PCU), para os dois resíduos de erva-mate estudados (com e sem casca).

Tabela 10 – Valores de poder calorífico superior, inferior e útil dos resíduos de erva-mate

Resíduos	Poder Calorífico Superior (PCS) em Kcal/kg	Poder Calorífico Inferior (PCI) em Kcal/kg	Poder Calorífico Útil (PCU) em Kcal/kg
EM1	4622	4251	3967
EM2	4635	4264	3963

Fonte: A autora (2020), onde: EM1=resíduo com casca e EM2=resíduo sem casca.

O PCS foi obtido através de análise em bomba calorimétrica, o PCI pelo poder calorífico e quantidade de hidrogênio contida nos resíduos, e o PCU por uma relação entre o PCI, teor de umidade e hidrogênio.

Para quantificação do hidrogênio, nesse estudo foram obtidos resultados de carbono e nitrogênio, para comparação com dados da literatura e obtenção de um valor próximo para utilização nos cálculos. O teor de hidrogênio utilizado normalmente para resíduos florestais é de 6% (SACCOL, 2017) porém como foram encontrados valores de resíduos de erva-mate próximos aos utilizados nesse estudo foi utilizado 6,87% de hidrogênio, conforme tabela 11.

Tabela 11– Análise elementar dos resíduos de erva-mate

Resíduos	Nitrogênio (N%)	Carbono (C%)	Hidrogênio (H%)
EM1	1,2	43,6	-
EM2	1,6	43,4	-
Erva mate (SAPELINI, 2017)	2,36	52,8	6,87

Fonte: A autora (2020), onde: EM1=resíduo com casca e EM2=resíduo sem casca.

Segundo Foelkel (2016), o poder calorífico superior varia em função da constituição química em relação aos teores de lignina, cinzas, extrativos e holoceluloses. Conforme o mesmo autor os valores de PCS para a madeira de eucalipto costumam variar entre 4.300 a 5.000 kcal/kg.

Como pode ser observado na tabela 10, os valores encontrados para PCS, PCI e PCU de ambos os resíduos foram extremamente próximos, o que pode ser explicado devido aos seus baixos teores de umidade, e bons teores de lignina e extrativos, que não diferiram estatisticamente. Segundo Brand (2010), somente diferenças superiores a 300kcal/kg são consideradas significativas.

De acordo com Quirino (1991), a transformação de uma matéria em briquetes serve para a concentração da capacidade energética. Quando são comparados o poder calorífico do briquete com a lenha, tem-se que 1m³ de briquete é cinco vezes mais energético que 1m³ de lenha.

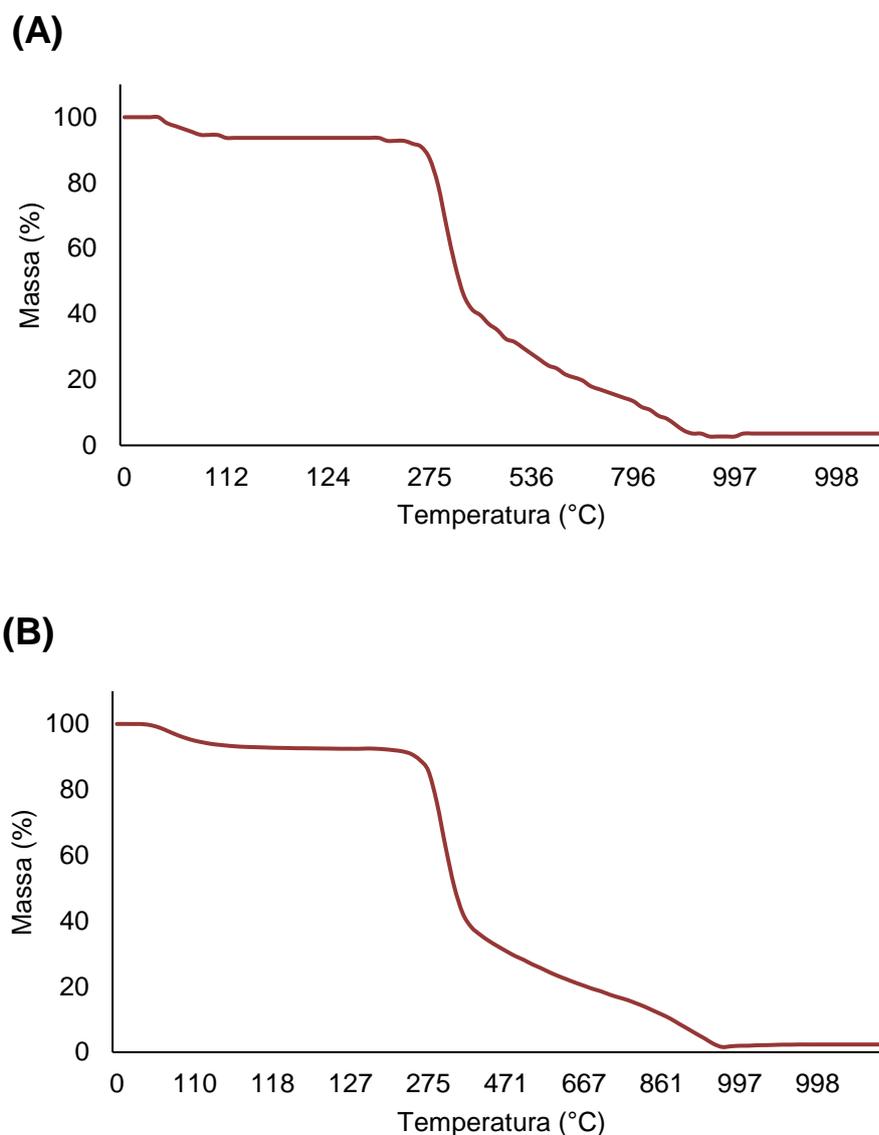
4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As figuras 24 A e B apresenta as curvas termogravimétricas da perda de massa em função da temperatura para os briquetes confeccionados a partir de resíduos de erva-mate, realizadas com a finalidade de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos para os termogramas.

Nota-se que para ambos os briquetes as perdas de massa começaram à partir dos 51°C e, foi observado que o estágio de degradação térmica foi iniciado entre 270 a 275°C, com pico máximo em 380 a 385°C. Constata-se que há uma extensa faixa de degradação, fato que corrobora com estudos de Yang et al. (2007) onde realizando a pirólise dos componentes químicos da biomassa, constataram que na faixa de temperatura de 300°C a 400°C é onde ocorre elevada degradação da celulose, composto o qual é o mais abundante na madeira.

Com as análises termogravimétricas dos briquetes pode ser verificado também que a perda de massa entre as amostras ficaram muito próximas, fato que é confirmado devido ao percentual de lignina (Tabela 4) encontrado nos diferentes resíduos (com e sem casca) ser muito próximo, os estudos de Brito e Barrichelo (1979) para madeiras do gênero *Eucalyptus* e, Saccol (2013) com a briquetagem de resíduos de *Eucalyptus spp.* e *Pinus taeda*, onde observaram que a lignina tem efeito direto na perda de massa conforme o aumento da temperatura.

Figura 24 – Curvas termogravimétricas para os briquetes: (A) EM1- com casca e (B) EM2 - sem casca com seus respectivos picos de decomposição térmica



Fonte: A autora (2020).

4.3.5 Carbono fixo e materiais voláteis

Segundo Quirino et al., (2004), a quantidade de materiais voláteis e carbono fixo apresentam variação e comportamentos distintos durante a combustão. Tornando indispensável sua quantificação. Na tabela 12, encontram-se os valores médios da química imediata para ambos os resíduos estudados.

Tabela 12 – Química imediata dos resíduos de erva-mate

Resíduos	Materiais voláteis (%)	Carbono Fixo (%)
EM1	75,85	20,36
EM2	77,38	19,05

Fonte: A autora (2020), onde: EM1=resíduo com casca e EM2=resíduo sem casca.

O teor de carbono fixo da biomassa normalmente varia de 14 a 16,5%, e o teor de materiais voláteis entre 83,5 a 86% (FOELKEL, 2016). Segundo o mesmo autor quanto maior o teor de carbono fixo mais energética será a biomassa, embora os materiais voláteis também gerem energia em processos de combustão.

Pode-se observar que apesar dos valores de materiais voláteis terem ficado abaixo da média comumente encontrada, o teor de carbono ficou em uma média de 3% superior a amplitude mencionada por Foelkel (2016), para outras biomassas, o que explica os altos poder caloríficos encontrados em ambos os resíduos.

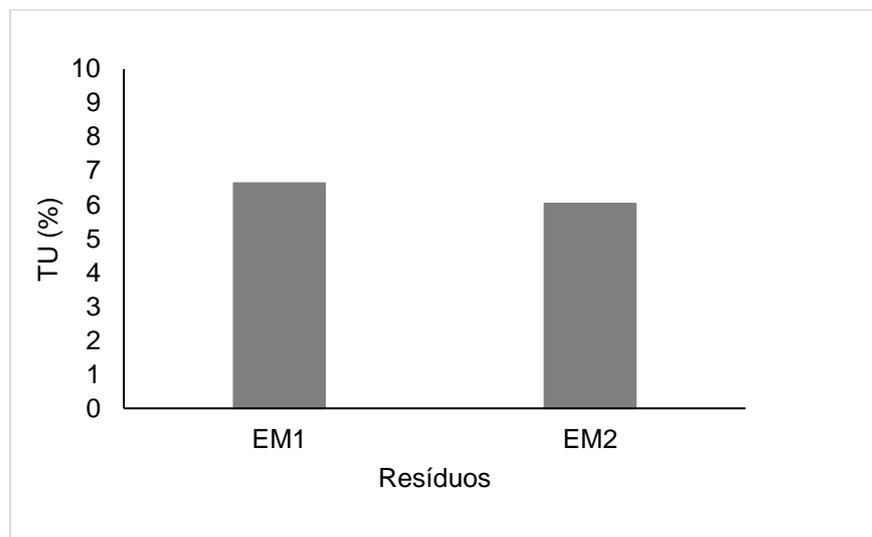
4.4 COMPÓSITOS

4.5 PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

4.5.1 Teor de umidade

Por meio da figura 25 observou-se que os resíduos, em forma de serragem, com casca e sem casca, de erva-mate, apresentaram teor de umidade de 6,63 e 6,03% respectivamente. Valor considerado baixo, uma vez que na secagem, os talos e folhas sofrem uma desidratação e atingem teor de umidade próximo de 15%, (SCHMALKO; ALZAMORA, 2001; PERALTA; SCHMALKO, 2007), e de acordo com os autores Eleotério (2000) e Tomazzelo Filho et al. (2010), o teor de umidade exerce influência direta na densidade do material a ser confeccionado.

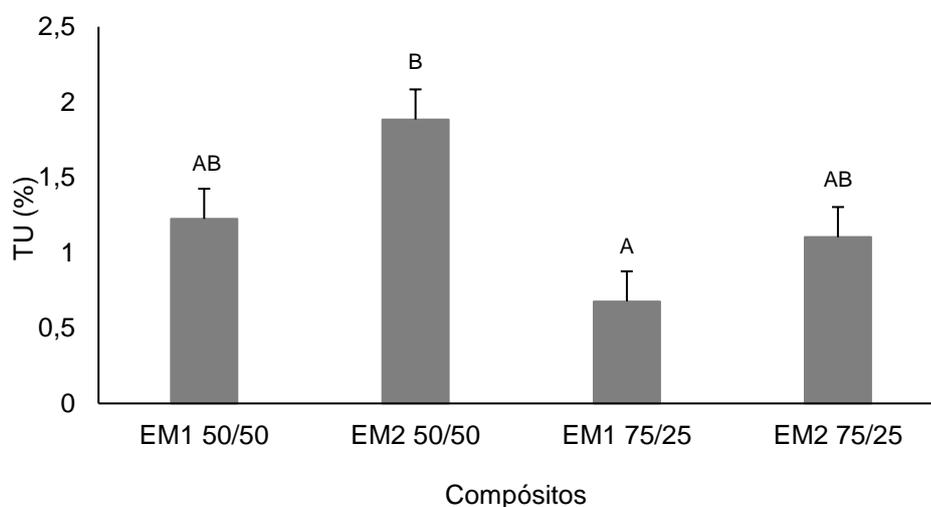
Figura 25 – Teor de umidade dos resíduos



Fonte: A autora (2020); onde: EM1 = com casca, e EM2 = sem casca.

Na figura 26 estão os dados relacionados ao teor de umidade dos compósitos com suas respectivas porcentagens de resíduos de erva-mate e PEAD, e indicam que ao ser realizada a homogeneização do resíduo mais PEAD, o teor de umidade que antes era em torno de 6% (Figura 25) foi reduzido para aproximadamente 1,5%, considerando a média geral dos teores de umidade de todos os compósitos.

Figura 26 – Valores do teor de umidade dos compósitos



Fonte: A autora (2020); Entre compósitos, barras seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste LSD de Fischer em nível de 5% de probabilidade. Onde: 75/25 são 75%PEAD e 25% serragem.

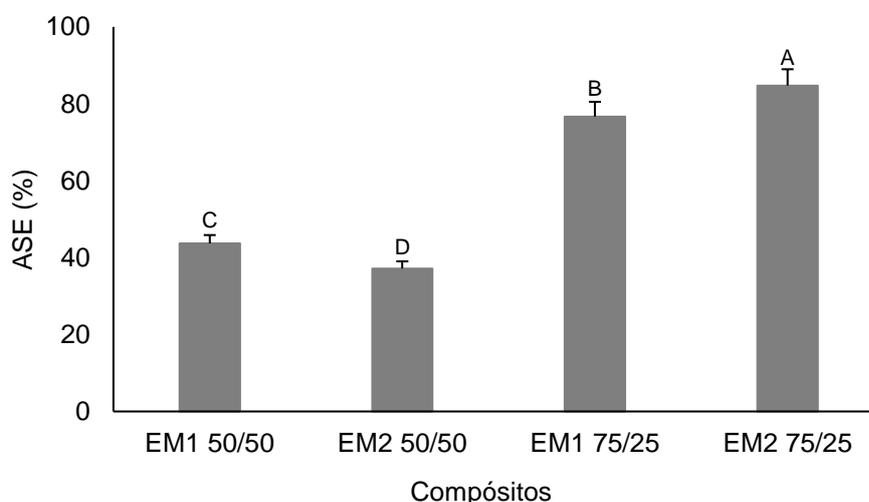
Essa redução pode está diretamente ligada às altas temperaturas empregadas pelo homogeneizador, bem como da prensa hidráulica que acabem reduzindo esse percentual de forma acentuada, bem como o percentual de PEAD empregado, onde pode-se constatar que os compósitos com maior teor de PEAD (75/25) são estatisticamente superiores aos compósitos com menor teor de PEAD (50/50), e corroboram com estudos de Raymundo et al. (2012), Mattos et al. (2016) e Lima et al. (2018), onde amostras de compósitos com maiores porcentagens de fibras vegetais obtiveram maiores teores de umidade.

O teor de umidade influencia na conformação dos compósitos feitos em homogeneizador e prensa hidráulica, pois um material com alto teor de umidade acaba gerando compósitos com bolhas de vapor durante a prensagem.

4.5.2 Estabilidade dimensional

Os resultados para os parâmetros de estabilidade dimensional (ASE), referentes às quatro composições de resíduo e PEAS são expostos nas figura 27, onde observa-se que da mesma forma que a absorção e taxa de absorção, a ASE dos compósitos obteve melhores resultados nos compósitos em que foi empregado maior percentual de PEAD, com destaque para EM2 75/25, que foi superior estatisticamente ao demais.

Figura 27 – Valores da eficiência anti-inchamento (ASE) para compósitos de erva-mate



Fonte: A autora (2020); Entre compósitos, barras seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste LSD de Fischer em nível de 5% de probabilidade.

Esses resultados, corroboram com estudos relacionados à estabilidade dimensional na confecção de compósitos com fibras e plástico PP e PVC, onde valores obtidos por Rodolfo Jr. e John (2006) para confecção de compósitos, utilizando 30% de serragem de *Pinnus sp.* e 70% de plástico PVC, por Battistelle et al. (2014), em compósitos com 30% resíduos de *Pinus taeda* versus *Pinus elliottii* e 70% de PP, Lima et al. (2018) com 30% de serragem de camuru e 70% de PP, e por Macedo et al. (2015) na fabricação de compósitos com maior teor de fibra, onde aplicou 80% de serragem de *Eucalyptus sp.* e 20% de PP.

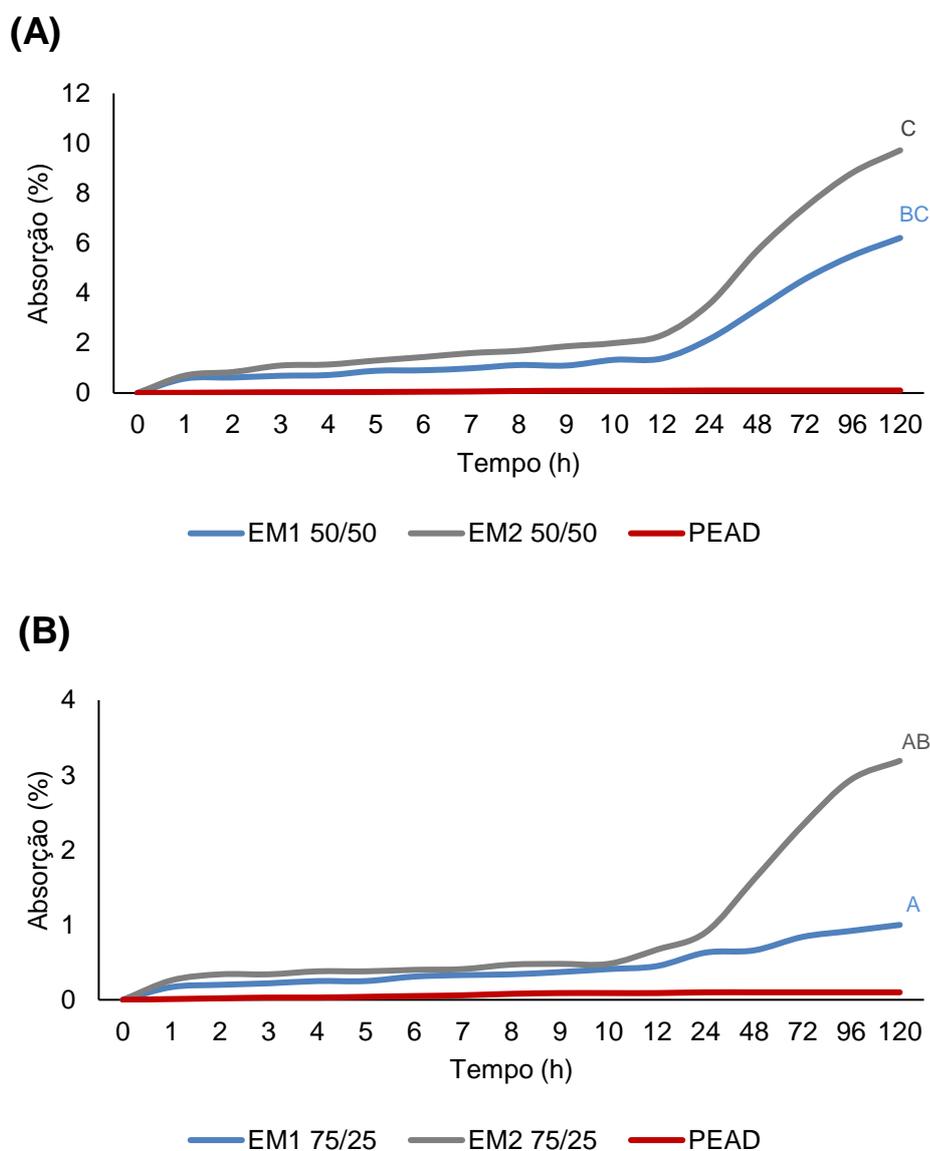
4.5.3 Avaliação da higroscopicidade

De maneira geral, a absorção em água (AA) dos compósitos apresentou variação similar em todas composições fabricadas. Todavia, através da figura 28 A e B nota-se que os compósitos apresentaram peculiaridades quando comparados entre si, onde observa-se que os compósitos com maior teor de resíduos (50%) são mais higroscópicos que os compósitos com menor teor de resíduos (25%), fato que já era esperado devido ao alto percentual (75%) de PEAD.

Verifica-se também diferença estatística significativa entre os diferentes percentuais de resíduo mais PEAD, onde os compósitos com maior teor de PEAD (75%) apresentaram superioridade, em relação aos com menos PEAD. Tal fato, pode ser evidenciado também verificando os baixos percentuais ($\leq 1\%$) de AA encontrados no compósito com 100% plástico (PEAD).

Alguns autores, em estudos similares, obtiveram resultados parecidos onde demonstram que materiais contendo maior teor de serragem absorvem maior quantidade de água (LEU et al. 2012; RAYMUNDO et al. 2012; SANTOS; FLORES-SAHAGUN; SATYANARAYANA, 2015; MACEDO et al. 2015; SOMMERHUBER; WELLING; KRAUSE, 2015; GOZDECKI et al., 2015; SOMMERHUBER; WANG; KRAUSE, 2016; LIMA et al. 2018), corroborando com os resultados de absorção encontrados no presente trabalho. Como o PEAD é um material hidrofóbico, a absorção de água nos compósitos ocorre devido à presença do resíduo de madeira, que é um material bastante hidrofílico e, que faz com que grupos funcionais hidroxila ($-OH$), presentes na celulose e hemicelulose atraiam moléculas de H_2O , formando assim ligações de hidrogênio.

Figura 28 – Absorção em água (AA) dos compósitos: (A) Compósitos com 50% resíduos e 50% PEAD; (B) Compósitos 25% resíduos e 75% PEAD



Fonte: A autora (2020); Entre compósitos, linhas seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste LSD de Fischer em nível de 5% de probabilidade.

Outro fator, oriundo do material lignocelulósico, é que com mais grupos $-OH$ livres em contato com água, há um acarretamento no aumento de fendas na interface do compósito, que combinado com a natureza porosa das fibras do resíduo de erva-mate, resultam em uma maior quantidade de água absorvida através da ação capilar (GOZDECKI et al., 2015).

Verificou-se também que nas primeiras 24h de ensaio todos os compósitos apresentaram %AA abaixo de 4%. Deste modo, pode-se considerar que para a

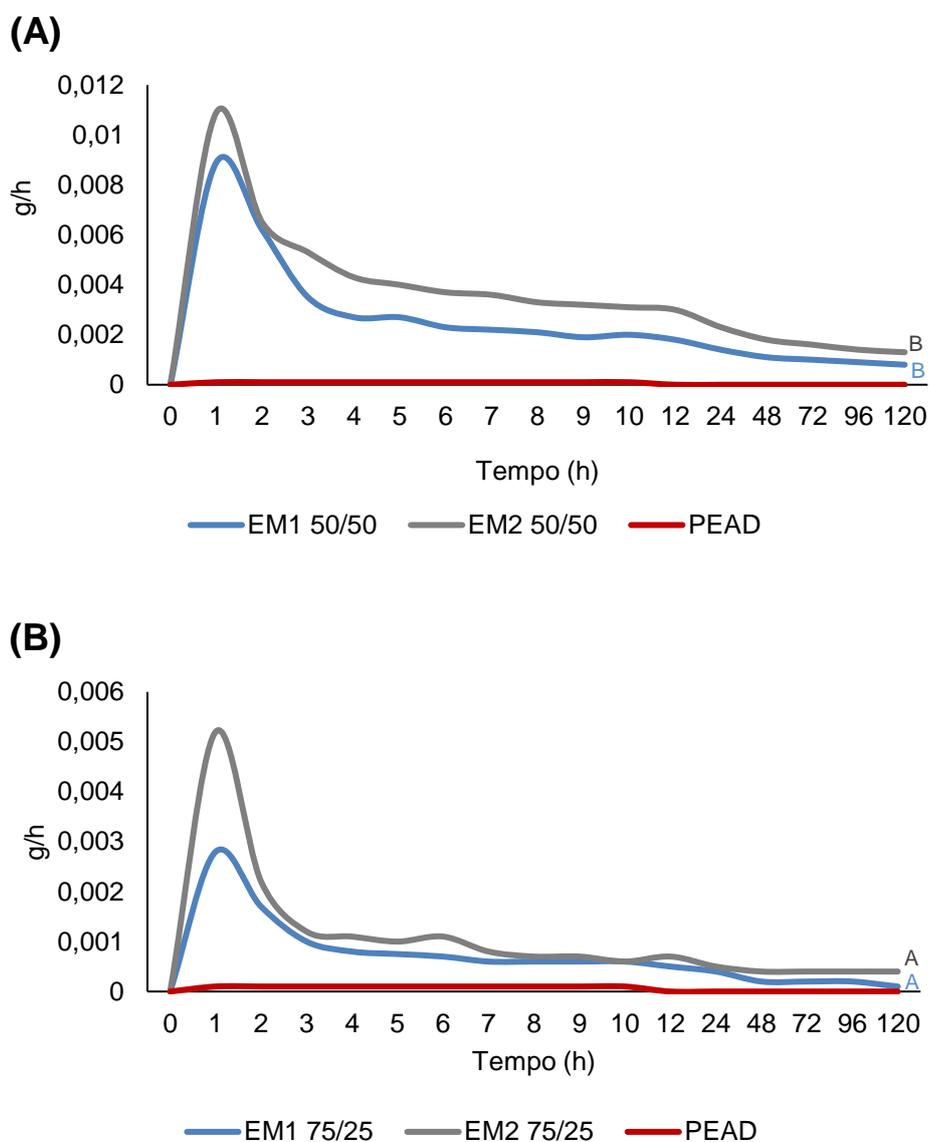
absorção de água, os valores obtidos são considerados baixos, sendo indicadores da boa estabilidade dimensional dos compósitos produzidos com resíduos de erva-mate e PEAD.

O resultado da impermeabilização proporcionado pelo PEAD na geração dos compósitos pode ser comparado com estudos semelhantes, onde a absorção de água dos compósitos foi similar, conforme estudos de Viola (2012), em compósitos constituído com 30% de serragens de *Pinus elliotti* e *Pinus taeda* mais 70% de plástico (PP), onde obteve-se absorção de 6,2% em 24h de imersão em água. Já Lima et al. (2018), que encontraram, em compósitos composto por 30% de serragem de cumaru mais 70% de PP, valores de absorção de água em torno de 0,4 a 1% para tratamentos com diferentes pressões.

Para a taxa de absorção em água (TAA), nota-se que os compósitos apresentaram variação similar quando comparado as mesmas porcentagens de resíduo e PEAD, entretanto, através da figura 29 A e B nota-se que os compósitos fabricados com maior teor plástico (75%) apresentaram menor taxa de absorção, não ultrapassando 0,005 g/h, e apresentam também superioridade estatística pelo teste de LSD de Fisher a 5% de probabilidade. Do mesmo modo que a absorção essa diferença nos valores entre as diferentes porcentagens já era esperada, conforme a tendência do material lignocelulósico ser hidrofílico.

Outro fator relevante que pode ser observado é que os maiores níveis de absorção ocorreram nas duas primeiras horas de imersão em água. A absorção de água foi nitidamente menor para o compósito 100% PEAD não ultrapassando 0,0001g.

Figura 29 – Taxa de absorção em água (TAA) em gramas por hora (g/h) dos compósitos: (A) Compósitos com 50% resíduos e 50% PEAD; (B) Compósitos 25% resíduos e 75% PEAD



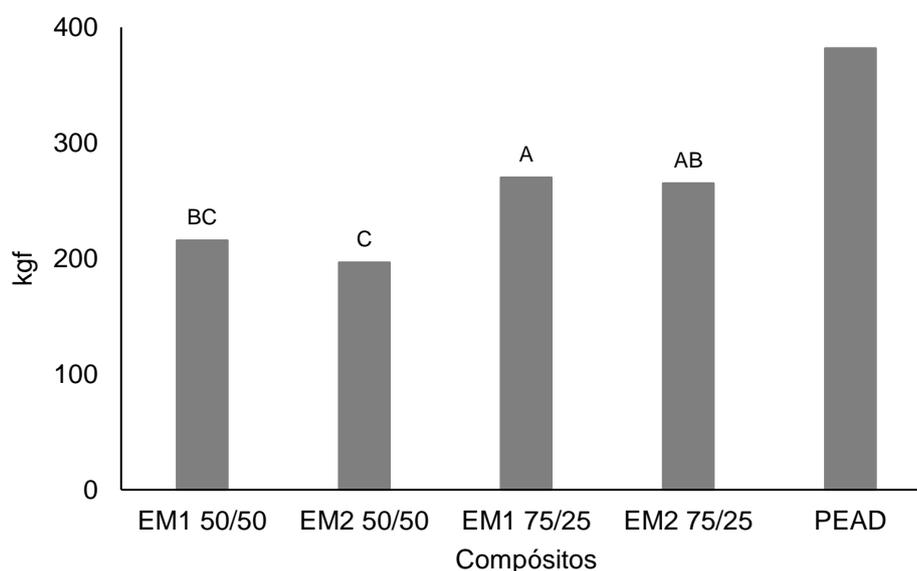
Fonte: A autora (2020); Entre compósitos, linhas seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste LSD de Fischer em nível de 5% de probabilidade.

4.5.4 Ensaio para determinação da dureza Janka

Os resultados obtidos no ensaio de dureza Janka (Figura 30), demonstram diferença estatística entre os compósitos, onde EM1 75/25 é superior aos demais, seguido de EM2 75/25, entretanto, cabe destacar que os compósitos com 50% de serragem e 50% de PEAD em sua composição obtiveram valores bastante elevados e podem ser considerados bons.

Os valores médios para o ensaio de dureza Janka variaram de 197 a 270 kgf, com exceção do compósito confeccionado com 100% PEAD, que obteve valor superior a 380 kgf. O compósito EM1 75/25 apresentou maior valor médio de (270 kgf), já o compósito EM2 50/50 foi o que revelou menor valor médio (197 kgf). Esses valores, quando comparados, corroboram estudos de Milagres et al. (2006), testando diferentes concentrações de partículas de madeira de *Eucalyptus grandis* com PP e PEAD em compósitos, e encontraram valores médios com cerca de 376 kgf.

Figura 30 – Valores do ensaio de dureza Janka nos diferentes compósitos



Fonte: A autora (2020); Entre compósitos, barras seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste LSD de Fischer em nível de 5% de probabilidade.

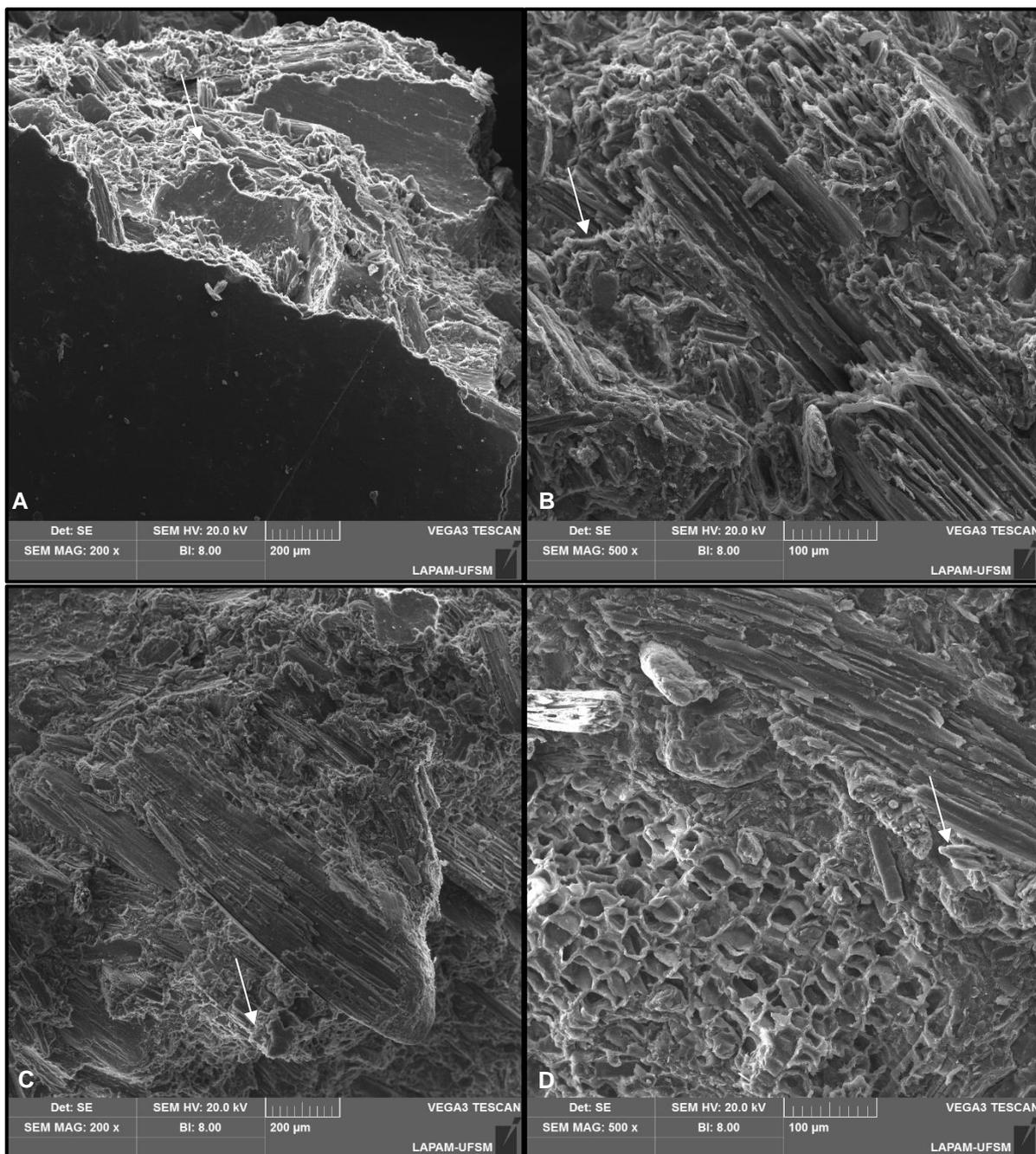
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As figuras 31 e 32 ilustram a microscopia das quatro formulações de compósitos fabricadas, onde observa-se, nos aumentos de 200 e 500 vezes que a homogeneização e prensagem dos diferentes resíduos de erva-mate juntamente com as diferentes porcentagens de PEAD proporcionaram uma boa interação entre ambos.

Nos compósitos formados por 75% de PEAD e 25% de resíduos de erva-mate observa-se que, como há maior derretimento do PEAD no homogeneizador e no aquecimento em prensa, formando assim superfícies e interiores mais regulares (Figura 32 C e D) em relação aos compósitos confeccionados com 50% de cada

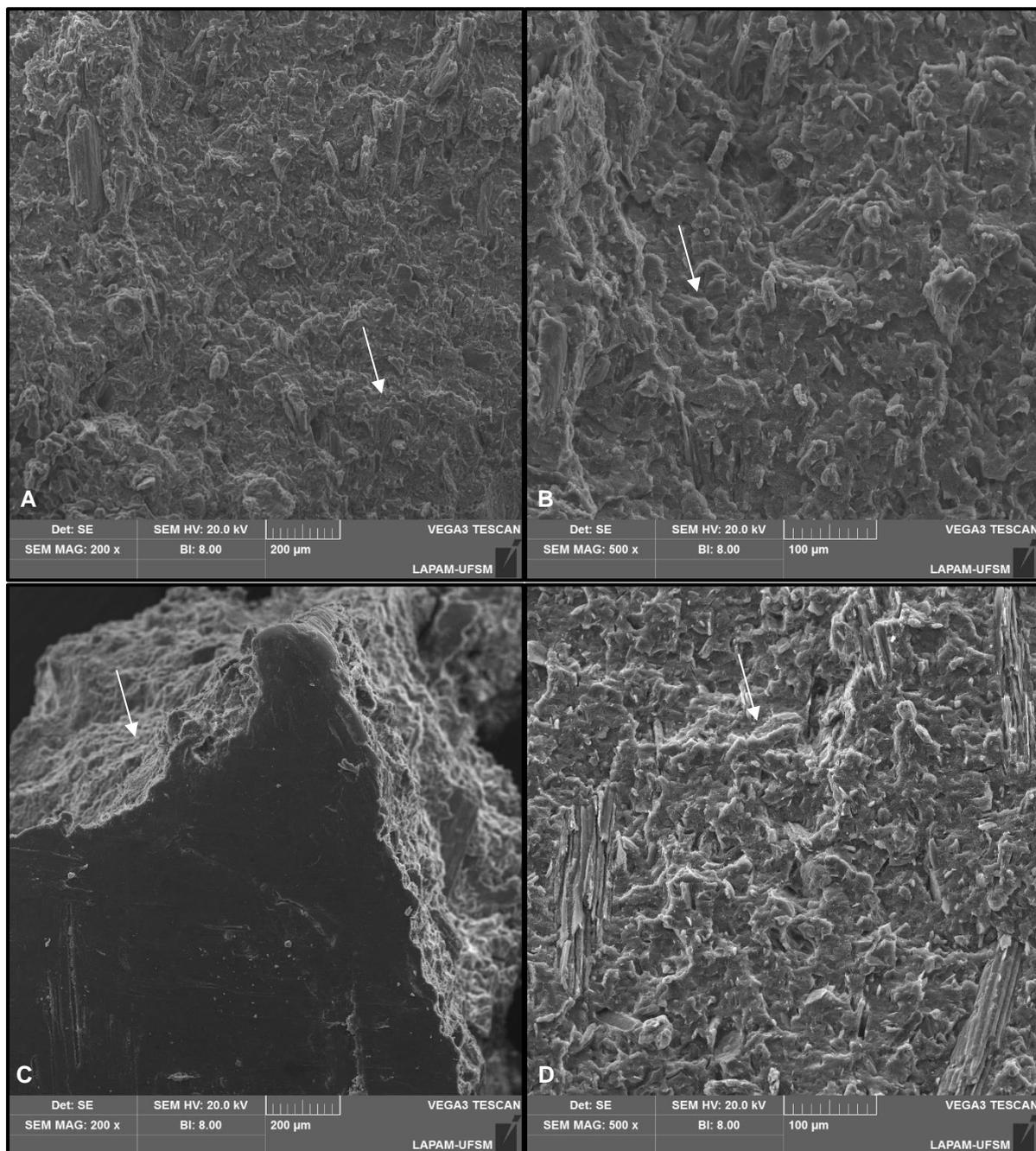
partícula. Os resultados corroboram com estudos de Talgatti et al. (2017), na elaboração de compósitos madeira-plástico, onde utilizaram resíduos de desdobro de serraria, das espécies *Pinus elliottii*, *Hovenia dulcis* e *Maclura tinctoria* e constataram homogeneidade e poucos espaços vazios nos compósitos.

Figura 31 – Interação dos resíduos de erva-mate e PEAD nos compósitos EM1 50/50 e EM2 50/50



Fonte: A autora (2020); onde A: EM1 50/50 com aumento = 200 vezes; B: EM1 50/50 com aumento = 500 vezes; C: EM2 50/50 com aumento = 200 vezes; D: EM2 50/50 com aumento = 500 vezes.

Figura 32 – Interação dos resíduos de erva-mate e PEAD nos compósitos EM1 75/25 e EM2 75/25



Fonte: A autora (2020); onde A: EM1 75/25 com aumento = 200 vezes; B: EM1 75/25 com aumento = 500 vezes; C: EM2 75/25 com aumento = 200 vezes; D: EM2 75/25 com aumento = 500 vezes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Mediante aos resultados obtidos de caracterização dos resíduos de erva-mate, briquetagem e aplicação em compósitos, pode-se concluir que:

- Para caracterização química, os resíduos de erva-mate diferiram estatisticamente entre cinzas, extrativos, holocelulose, alfa-celulose e hemicelulose, onde o resíduo com casca obteve maiores teores de cinzas e extrativos, e os outros teores foram menores em relação aos sem casca, comprovando a influência da casca nos resíduos.
- A caracterização do extrato obteve altos teores de atividade antioxidante confirmando essa grande capacidade de ambos os resíduos (com e sem casca).
- Ambos os resíduos podem ser destinados para fabricação de briquetes pois apresentaram excelentes parâmetros de resistência a compressão, e de poder calorífico.
- A destinação dos resíduos para compósitos plástico-madeira com a utilização do polímero PEAD, também se torna uma alternativa viável, tendo em vista suas boas propriedades de estabilidade dimensional, baixa taxa de absorção de água e boa dureza encontrados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALESI, L. S. **Síntese e caracterização de membrana de acetato de celulose obtida a partir da polpa acetossolve da madeira de *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake**. 2019. 88 p. Dissertação (Mestrado em Planejamento e Uso dos Recursos Renováveis) –Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

ALMEIDA, M. R. et al. Classification of Amazonian rosewood essential oil by Raman spectroscopy and PLS-DA with reliability estimation. **Talanta**, v. 117, n. 0, p. 305–311, 2013.

ANDRADE, A. S. **Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: influência da idade e classe de produtividade**. 2006. 107 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Florestal) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

ANG, A. F. et al. Enhancing the properties of mahang (*Macaranga spp.*) wood through acrylic treatment in combination with crosslinker **Modern Applied Science**, v. 3, n. 11, p. 2–10, 2009.

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Characteristics of wood-fiber plastic composites made of recycled materials. **Waste Management**, v. 29, n. 4, p. 1291–1295, 2009.

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2515–2519, 2010.

ASTM. Standards methods of testing small clear specimens of timber: D143–94. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2000.

ATUANYA, C. U.; IBHADODE, A. O. A.; IGBOANUGO, A. C. Potential of using recycled low-density polyethylene in wood composites board. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 5, n. 5, p. 389–396, 2011.

BATISTA, D. C. **Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme**. 2012. 339 p. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BATTISTELLE, R. et al. Caracterização física e mecânica de um compósito de polipropileno reciclado e farinha de madeira sem aditivos. **Revista Materia**, v. 19, n. 1, p. 7–15, 2014.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier, 2008. 552 p.

BERGER, G. **Biomassa e nutrientes em plantios de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.), no município de Nova Prata, RS**. 2006. 93 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) –Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis. **Ciencia e Cultura**, v. 60, n. 3, p. 20–29, 2008.

BINHUSSAIN, M. A.; EL-TONSY, M. M. Palm leave and plastic waste wood composite for out-door structures. **Construction and Building Materials**, v. 47, n. 0, p. 1431–1435, 2013.

BORTOLUZZI, C. M. Propriedades Energéticas de Briquetes de Resíduos de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*). **Revista Gestão & Sustentabilidade**, v. 1, p. 149–161, 2019.

BORTOLUZZI, C. M. **Avaliação das propriedades energéticas e armazenagem de briquetes de erva-mate (*Ilex paraguariensis*)**. 2016. 37 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) –Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava, 2016.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v.28, p.25–30. 1995.

BRAGAGNOLO, N.; PAN, W.; FILHO, L. K. **Manual técnico da erva-mate**, EMATER-Paraná: Curitiba, Brasil, 1980. 40 p.

BRAND, M. A. **Qualidade da biomassa florestal para o uso na geração de energia em função da estocagem**. 2007. 151 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2007.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2010. 114 p.

BRAND, M. A. et al. Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable Energy**, v. 111, p. 116–123, 2017.

BRAND, M. A. et al. Potential of bamboo species for the production of briquettes. **Pesquisa Agropecuaria Tropical**, v. 49, p. 1–7, 2019.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. **Usos diretos e propriedades da madeira para geração de energia**. Circular Técnica, n. 52, Piracicaba/SP: Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, 1979. 7 p.

BRITO, J. O.; CERIBELLI, U. L. **Avaliação do comportamento da perda de unidade do carvão vegetal submetido a secagem ao ar**. In: 1º Congresso Florestal Panamericano; 7º Congresso Florestal Brasileiro, 1993, Curitiba. Floresta para o Desenvolvimento: Política, Ambiente, Tecnologia e Mercado: anais. v. 2, p.591–594, São Paulo, 1993.

CADEMARTORI, P. H. G. et al. Thermal modification of *Eucalyptus grandis* wood: variation of colorimetric parameters. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 15, p. 57–64, 2013.

- CANTERLE, L. P. **Erva-mate e a atividade antioxidante**. 2005. 99 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) –Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.
- CAPOTE, F. G. **Caracterização e classificação de co-produtos compactados da biomassa para fins energéticos**. 2012. 71 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- CARVALHO, P. E. R. **Espécies Arbóreas Brasileiras**. Embrapa Informações Tecnológicas; Colombo, PR: Embrapa Floresta, 2003. 1039 p.
- CHANG, T. C. et al. Stabilizing effect of extractives on the photo-oxidation of *Acacia confusa* wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1518–1522, 2010.
- CHANHOUN, M. et al. Study of the implementation of waste wood, plastics and polystyrenes for various applications in the building industry. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 936–941, 2018.
- CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 131–141, 2004.
- CHEN, C. L. Lignins: Occurrence in wood tissues isolation reactions and structure. In: (Ed.). **Wood structure and composition**, 1991.
- CHENG, S. S. et al. Larvicidal activities of wood and leaf essential oils and ethanolic extracts from *Cunninghamia konishii* Hayata against the dengue mosquitoes. **Industrial Crops and Products**, v. 47, n. 0, p. 310–315, 2013.
- CLEMONS, C. Wood-plastic composites in the United States. **Forest Products Journal**, v. 52, n. 6, p. 10–18, 2002.
- COLDEBELLA et al. Propriedades físicas e químicas da madeira de *Maclura tinctoria* (L.) D. Don ex Steud. **Ciência da Madeira**, v. 9, n. 1, p. 54–61, 2018.
- COLPO, A. Z. C. **Perfil fitoquímico e capacidade antioxidante de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A.St. Hill.)**. 2012. 86 p. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) –Universidade Federal do Pampa, Uruguai, 2012.
- CORREA, C. A. et al. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154–165, 2003.
- COSTA, E. V. S. et al. Torrefied briquettes of sugar cane bagasse and *eucalyptus*. **Revista Árvore**, v. 43, n. 1, p. 1–9, 2019.
- CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Ed. UNICAMP, Campinas, 2008. 29 p.

COUTO, L. C. et al. Vias de valorização energética da biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, p. 71–92, 2004.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Composição química dos materiais lignocelulósicos**. In: Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica, 2ed., v. 1, p. 45–106, Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo, São Paulo, 1988.

DE OLIVEIRA MAIA, B. G. et al. Characterization and production of banana crop and rice processing waste briquettes. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 37, n. 4, p. 1266–1273, 2018.

DEVI, R. R.; MAJI, T. K. Chemical modification of simul wood with styrene–acrylonitrile copolymer and organically modified nanoclay. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1-3, p. 299–315, 2012.

DEWI, R. P. Utilization of sawdust and coconut shell as raw materials in briquettes production. **AIP Conference Proceedings**, v. 2097, n. April, p. 1–6, 2019.

DING, W. D. et al. Relationship between wood porosity, wood density and methyl methacrylate impregnation rate. **Wood Material Science & Engineering**, v. 3, n. 2, p. 62–70, 2008.

DIONIZIO, A. F. et al. Agregação de valor a resíduos agroindustriais para fins energéticos. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 42, p. 528–538, 2019.

DONADUZZI, C. M. et al. Variação nos teores de polifenóis totais e taninos em dezesseis progênies de erva mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) cultivadas em três municípios do Paraná. **Arquivos de Ciências da Saúde UNIPAR**, v. 7, n. 2, p. 129–133, 2003.

DONATO, C. J.; TAKENAKA, E. M. M. O aproveitamento de resíduos de madeira para o desenvolvimento sustentável. **Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 12, p. 67–80, 2016.

ELEOTÉRIO, J.R. **Propriedades físicas e mecânicas de painéis MDF de diferentes densidades e teores de resina**. 2000. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeiras) –ESALQ/Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2000.

FAN, M. Performance of edgewise loaded wood based panels and their I-beam components. **Construction and Building Materials**, v. 30, n. 0, p. 447–454, 2012.

FENERICK, D. C. et al. Cadeia produtiva de briquetes. **Revista Interface Tecnológica**, v. 16, n. 1, p. 437–448, 2019.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlim: Walter de Gruyter, 1989, 613 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 2003, 617p.

- FERREIRA, D. F. Sisvar: a Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 38, n. 2, p. 109–112, 2014.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R. D.; SILVA, F. D. C. D. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v. 32, p. 623–638, 2009.
- FLEIG, F. D.; SCHNEIDER, P. R.; FINGER, C. A. G. Influência do espaçamento e idade da brotação na morfometria de povoamentos de *Ilex paraguariensis* St. Hill. **Ciência Florestal**, v. 13, n. 1, p. 73–88, 2003.
- FOELKEL, C. E. B. **Utilização da biomassa do Eucalipto para produção de calor, vapor e eletricidade parte 1: biomassa florestal & florestas energéticas**. In: *Eucalyptus* Online Book & Newsletter, 2016.
- FOELKEL, C. E. B. **As biorrefinarias integradas no setor Brasileiro de fabricação de celulose e papel de Eucalipto**. In: *Eucalyptus* Online Book & Newsletter, 2012.
- FREDERICO, P. G. U.: **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal**. 2009. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) –Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- GANDARA, M.; GONÇALVES, A. R.; SARON, C. Compósitos de pet reciclado com fibra de cana-de-açúcar tratada por explosão a vapor. **Revista Matéria**, v. 22, n. 4, p. 1–10, 2017.
- GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Lignins as components of macromolecular materials In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier, 2008.
- GEORGE, J.; SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 9, p. 1471–1485, 2001.
- GOMIDE, J. L. et al.: Caracterização tecnológica para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, p. 129–137, 2005
- GONÇALVES, F. A. et al. Fibras vegetais: Aspectos gerais, aproveitamento, inovação tecnológica e uso em compósitos. **Espacios**, v. 39, n. 6, p. 12–27, 2018.
- GONÇALVES, M. et al. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 5, p. 1386–1391, 2007.
- GOZDECKI, C. et al. Properties of wood–plastic composites made of milled particleboard and polypropylene. **Eur. J. Wood Prod.** v. 73, p. 87–95, 2015.

GUIOTOKU, M. et al. **Utilização de Palitos de Erva-Mate na Produção de Painéis de Aglomerado**, Comunicado Técnico, 214. Colombo: Embrapa Florestas, 2008, 6 p.

HADI, Y. S.; RAHAYU, I. S.; DANU, S. Physical and mechanical properties of methyl methacrylate impregnated jabon wood. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v.10, n. 2, p. 77–80, 2013.

HAQUE, M. M. et al. Physico-mechanical properties of chemically treated palm and coir fiber reinforced polypropylene composites. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4903–4906, 2009.

HILL, C. A. S. **Wood Modification: chemical, thermal and other processes**. 1st. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 260 p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2008 a 2018**. Disponível em:
< <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289#resultado> > Acesso em 05 de janeiro de 2020.

JARA, E. R. P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo. 1989

JARUSOMBUTI, S.; AYRILMIS, N. Surface characteristics and overlaying properties of flat-pressed wood plastic composites. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, n. 3, p. 375–382, 2011.

JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Mechanical performance of woodfibre – waste plastic composite materials. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 41, n. 4, p. 307–319, 2004.

JIA, H. et al. Evaluation of xylitol production using corncob hemicellulosic hydrolysate by combining tetrabutylammonium hydroxide extraction with dilute acid hydrolysis. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 676–683, 2016.

KAYMAKCI, A.; AYRILMIS, N.; GULEC, T. Surface properties and hardness of polypropilene composites filled with sunflower stalk flour. **BioResource**, v. 8, n. 1, p. 592–602, 2013.

KAZEMI-NAJAFI, S. Use of recycled plastics in wood plastic composites – A review. **Waste Management**, v. 33, n. 9, p. 1898–1905, 2013.

KHANJANZADEH, H. et al. Application of surface chemical functionalized cellulose nanocrystals to improve the performance of UF adhesives used in wood based composites - MDF type. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 11–20, 2019.

KIM, H.; LEE, B.; YUN, K. W. Comparison of chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from three *Pinus* species. **Industrial Crops and Products**, v. 44, n. 0, p. 323–329, 2013.

KLOCK, U. et al. **Química da Madeira**. 3ª ed. Curitiba, 2005. 85 p.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S.: **Química da madeira**. 4ª ed. Curitiba, 2013. 87 p.

KOENIG, K. M.; SYPKENS, C. W. Wood-plastic composites vie for market share. **Wood and Wood Products**, v. 107, n. 5, p. 49–58, 2002.

LEU, S. Y. et al. Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded wood–plastic composites (WPCs). **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 120–127, 2012.

LI, Y. et al. Comparison of decay resistance of wood and wood-polymer composite prepared by in-situ polymerization of monomers. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 84, n. 0, p. 401–406, 2013.

LIMA, D. C. DE et al. Compósitos madeira-plástico manufacturados com resíduos de serraria e embalagens descartadas de polipropileno. **Nativa**, v. 6, n. 1, p. 79–84, 2018.

LONGUI, E. L. et al. Variação radial das características anatômicas, densidade aparente, teores de extrativos, lignina e holocelulose na madeira de *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) Macbr. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 341–353, 2010.

LOURENÇO, R. S. et al. Influência da cobertura morta na produtividade de erva-mate. **Boletim de Pesquisa Florestal**, n. 43, p. 113–122, 2001.

LUO, Y. et al. The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. **Catalysis Today**, v. 319, p. 14–24, 2019.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras II** 2ª ed. Nova Odessa, Instituto Plantarum, 2002. 368 p.

MACCARI JUNIOR, A. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão**. 2005. 215p. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) –Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

MACEDO, L. B. et al. Propriedades físicas de painéis aglomerados de madeira produzidos com adição de película de polipropileno biorientado. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 7, p. 674–679. 2015.

MAGALHÃES, W. L. E.; MATTOS, B. D.; MISSIO, A. L. Field testing of CCA-treated Brazilian spotted gum. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 74, p. 124–128, 2012.

MAGALHÃES, W. L. E. et al. Preparation and characterization of polypropylene/heart-of-peach palm sheath composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 2, p. 1285–1294, 2013.

MARINHO, N. P et al. Análise química do bambu-gigante (*Dendrocalamus giganteus* Wall. Ex Munro) em diferentes idades. **Ciência Florestal**, v. 22, n. 2, p. 417–422, 2012.

MATTOS, B. D. **Tratamento da madeira de duas espécies florestais por polimerização *in situ* de monômeros metacrilatos**. 2013. 139 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.

MATTOS, B. D. et al. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles. **Construction & Building Materials**, v. 61, p. 60–68, 2014.

MATTOS, B. D. et al. Thermal tools in the evaluation of decayed and weathered wood polymer composites prepared by in situ polymerization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 121, n. 3, p. 1263–1271, 2015.

MATTOS, B. D. et al. Thermosetting composites prepared using husk of pine nuts from *Araucaria angustifolia*. **Polymer Composites**, v. 37, n. 1, p. 915–924, 2016.

MAZUCHOWSKI, J. Z. **A cultura da erva-mate**. Curitiba: Empresa Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural, 1989. 36p.

MAZUCHOWSKI, J. Z. **Manual da erva-mate: *Ilex paraguariensis* A. St. Hill**. 2. ed. Curitiba: EMATER/PR, 1991. 104p.

MIKKONEN, K. S. et al. Mannans as stabilizers of oil-in-water beverage emulsions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 4, p. 849–855, 2009.

MILAGRES et al. Compósitos de partículas de madeira de *Eucalyptus grandis* polipropileno e polietileno de alta e baixa densidades. **Revista Árvore**, v. 30, n. 3, p. 463–470, 2006.

MISSIO, A. L. **Novas estratégias para valorização do extrato de tanino**. 2017. 90 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) –Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

MONTEIRO, J. M. et al. Taninos: uma abordagem da química à ecologia. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 892–896, 2005.

MORAIS, S. A. L. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: isolamento, quantificação e análise estrutural**. 1992. 260 p. Tese (Doutorado em Química) –Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1992.

MORAES, S. A. L. et al. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* Parte I: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005.

MORI, F. A. et al. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** v. 23, n. 3, p. 396–400, 2003

MORRISON, M. et al. Determination of lignin and tannin contents of cowpea seeds coats. **Annals of Botany**, v. 76, n. 3, p. 287–290, 1995.

MOSELE, S. H. **A governança na cadeia agro-industrial da erva-mate na região do Alto Uruguai Rio-Grandense, sob a ótica da cadeia de suprimentos.** 2002. 231 p. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) –Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

NASCIMENTO, J. C. et al. Determinação da atividade antioxidante pelo método DPPH e doseamento de flavonóides totais em extratos de folhas da *Bauhinia variegata* L. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 92, n. 4, p. 327–332, 2011.

NEHER, B. et al. Study of mechanical and physical properties of palm fiber reinforced acrylonitrile butadiene styrene composite. **Materials Sciences and Applications**, v. 5, n. 1, p.39–45, 2014.

OLIVEIRA, S. V. de; WAQUIL, P. D. Dynamics of production and commercialization of yerba mate in Rio Grande do Sul, Brazil. **Ciência Rural**, v. 45, n. 4, p.750–756, 2015.

OLIVEIRA, Y. M. M.; ROTTA, E. **Área de distribuição natural da erva-mate.** In: Seminário sobre atualidades e perspectivas florestais: Silvicultura da erva-mate. 1985, Curitiba: EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Florestas. p. 17–36. (Documento 15), 1985.

PAGLIOSA, C. M. **Caracterização química do resíduo de ervais e folhas “in natura” de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hill.).** 2009. 146 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) –Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PAGLIOSA, C.M. et al. Methylxanthines, phenolic composition, and antioxidant activity of bark from residues from mate tree harvesting (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) **Food Chemistry**, v. 122, p. 173–178, 2010.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C. de. **Textbook of wood technology.** 3. ed. New York: Mc Graw-Hill, 1970. 705 p.

PASINATO, R. **Aspectos etnoentomológicos, socioeconômicos e ecológicos relacionados à cultura da Erva-mate (*Ilex paraguariensis*) no município de Salto do Lontra, Paraná, Brasil.** 2003. 112 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) —ESALQ/Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

PAULA, L. E. R. **Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos.** 2010. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) –Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PELANDA, K. A. et al. Avaliação das possíveis implicações do uso de diferentes biomassas florestais como biocombustível em geradores de vapor. **Revista Ciência da Madeira**, v. 6, n. 2, p. 112–121, 2015.

PERALTA, J. M.; SCHMALKO, M. E. Modeling heat and mass transfer in the heat treatment step of yerba mate processing. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p.73–82, 2007.

PEREIRA, B. L. C. et al. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, p. 567–576, 2013.

PEREIRA, F. A. et al. Propriedades físico-químicas de briquetes aglutinados com adesivo de silicato de sódio. **FLORAM**, v. 16, n. 1, p. 23–29, 2009.

PEREIRA, J. C. D. et al. **Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil**. Colombo: EMBRAPA Florestas, 2000. (Comunicado Técnico, n. 38). 55 p.

PETTERSEN, R. C. **The chemical composition of wood**. American Chemical Society, 1984, 126 p.

PINHEIRO, G. F.; RENDEIRO, G.; PINHO, J. T. Densidade energética de resíduos vegetais. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 2, p. 113–123, 2005.

POLETTI, M. et al. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, n. 0, p. 148–153, 2012.

QUIRINO, W. F. **Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal**. 1991. 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – ESALQ/Universidade de São Paulo. Piracicaba, 1991.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T. Retificação Térmica de *Eucalyptus grandis*. **Floresta**, v. especial, p. 60–66, 2002.

QUIRINO, W. F. et al. Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. **Biomassa & Energia**, v. 01, n.02, p. 173–182, 2004.

QUIRINO, W. F. et al. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**. v. 89, p. 100–106, 2005.

RAHMAN, K. S. et al. Flat-pressed wood plastic composites from sawdust and recycled polyethylene terephthalate (PET): physical and mechanical properties. **SpringerPlus 2**, v. 629, 2013.

RAHAMAN, S. A.; SALAM, P. A. Characterization of cold densified rice straw briquettes and the potential use of sawdust as binder. **Fuel Processing Technology**, v. 158, p. 9–19, 2017.

RAYMUNDO et al. Análise de absorção de água em compósito de polímero reforçado com fibras naturais. **Cadernos UniFOA**, v. especial, p 23–28, 2012.

REZANIA, S. et al. Evaluation of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) as a potential raw material source for briquette production. **Energy**, v. 111, p. 768– 773, 2016.

RODOLFO JR, A.; JOHN, V. M. Desenvolvimento de PVC reforçado com resíduos de Pinus para substituir madeira convencional em diversas aplicações. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 1–11, 2006.

ROSSA, U. **Produtividade e compostos foliares da erva-mate sob efeitos de luminosidades e fertilização**. 2013. 207 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ROWELL, R. M. et al. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat-treated and acetylated wood. **Wood Material Science & Engineering**, v. 4, n. 1/2, p. 14–22, 2009.

SABA, N. et al. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction & Building Materials**, v. 106, p. 149–159, 2016.

SACCOL, A. F. O. **Aproveitamento de biomassa florestal na fabricação de briquetes**. 2017. 64 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

SALEM, R. D. S.; OLIVEIRA, R. F. F. Avaliação da capacidade antioxidante de chá de erva-mate adicionado de casca seca de ameixa vermelha (*Prunus salicina*). **Brazilian Journal of Food Research**, v. 8, n. 1, p. 126–141, 2017.

SALEME, J. E. F. **Estudo básico para briquetagem de carvão vegetal**. Ouro Preto: Escola de Minas e Metalurgia, 1992. 19 p.

SÁNCHEZ-MORENO, C. Review: methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. **Food Science and Technology International**, v. 8, p. 121–137, 2002.

SANTOS, F. A. et al. Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando a produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 56–62, 2014.

SANTOS, L. P.; FLORES-SAHAGUN, T. S.; SATYANARAYANA, K. G. Effect of processing parameters on the properties of polypropylene–sawdust composites. **Journal of Composite Materials**. v. 49, n. 30, p. 3727–3740, 2015.

SANTOS, R. et al. Polpação kraft e kraft/aaq da madeira pré-hidrolisada de híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *grandis*. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 4, p. 1281–1290, 2016.

SAPELINI, C. **Avaliação da Potencialidade Energética e da Obtenção de Briquetes dos Resíduos da Madeira de Carvalho e Erva-Mate de uma Indústria**

de Extratos e Aromas. 2017. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) –Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville, 2017.

SATYANARAYANA K. G.; RAMOS, L. P; WYPYCH, F. **Comparative study of Brazilian natural fibers and their composites with others.** In: Thomas S, Pothan LA, editors. Natural Fiber Reinforced Polymer Composites. Philadelphia: Maney Publishers; 2008.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SCALET, V. **Caracterização e confecção de briquetes da casca de licuri (*Syagrus coronata* (MART) BECC.) para produção de energia.** 2015. 60 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) –Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2015.

SCHARNBERG, A. R. A. et al. Evaluation of the addition of soda-lime glass and yerba mate wastes in ceramic matrix. **Ceramica**, v. 65, n. 373, p. 63–69, 2019.

SCHERER, R. A. **Early selection of yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) in Argentina.** Bonn: Rheinischen Friedrich Wilhelms Universitat, 1997. 58 p.

SCHMALKO, M. E.; ALZAMORA, S. M. Color, chlorophyll, caffeine, and water content variations during yerba mate processing. **Drying Technology**, v. 19, p. 599–610, 2001.

SILVA, M. G. et al. Carvão de resíduos de indústria madeireira de três espécies florestais exploradas no município de Paragominas, PA. **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 61–70, 2007.

SILVEIRA, A. J. da M. **Viabilidade técnica de pirólise da biomassa do coco: produção de bioóleo, biocarvão e biogás.** 2018. 62 p. Dissertação (Mestrado em Energia da Biomassa) –Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2018.

SILVÉRIO, F. O. **Caracterização de extrativos de madeira de *eucalyptus* e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de celulose e papel.** 2008. 180 p. Tese (Doutorado em Química) –Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SINGLETON, V. L. et al. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods Enzymology**. v. 299, p.152–178, 1999.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry fundamentals and application.** New York: Academic press, 1993. 293 p.

SOBRAL, M. et al. **Flora arbórea e arborescente do Rio Grande do Sul, Brasil.** 1 ed. São Carlos: RiMa, 2006. 350 p.

SOBRAL, M. et al. **Flora arbórea e arborescente do Rio Grande do Sul, Brasil**. 2 ed. São Carlos: RiMa, 2013. 362p.

SOMMERHUBER, P. F.; WANG, T.; KRAUSE, A. Wood-plastic composites as potential applications of recycled plastics of electronic waste and recycled particleboard. **Journal of Cleaner Production**, v. 121, p. 176–185, 2016.

SOMMERHUBER, P. F.; WELLING, J.; KRAUSE, A. Substitution potentials of recycled HDPE and wood particles from post-consumer packaging waste in Wood–Plastic Composites. **Waste Management**, v. 46, p. 76–85, 2015.

SOUSA, T. A.; HABIBE, A. F.; MULINARI, D. R. Caracterização das fibras da palmeira e do resíduo de fundição para produção de briquetes. **Cadernos UniFOA**, v. especial, p. 61–67, 2012.

SOUZA, F. VALE, A. T. Densidade energética de briquetes de biomassa lignocelulósica e sua relação com os parâmetros de briquetagem. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 36, n. 88, p. 405–413, 2016.

SOUZA, J. T. **Resíduos madeireiros da indústria ervateira para produção de painéis MDP**. 2016. 140 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica Sistemática: Guia ilustrado para identificação das famílias de Angiospermas da flora brasileira em APG II**. 1ª ed. Instituto Plantarum, Nova Odessa, São Paulo. 2008. 704 p.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de Fanerógamas nativas e exóticas no Brasil, baseado em APG III**. 3ª ed. Instituto Plantarum, Nova Odessa, São Paulo. 2012. 768p.

TALGATTI, M. et al. Compósitos madeira-plástico a partir de resíduos de três espécies florestais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 37, n. 91, p. 277–283, 2017

TAPPI: TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Tappi test methods**. Atlanta:TAPPI Press, 1994–1995.

TOMAZELLO FILHO, M. et al. Avaliação tecnológica da madeira e de painéis MDF de eucalipto por densitometria de raios X. **Madeira: Arquitetura e Engenharia**. v. 11, n. 27, p. 45–58, 2010.

TRUGILHO, P. F. et al. Características de crescimento, composição química, física e estimativa de massa seca de madeira em clones e espécies de *Eucalyptus* jovens, **Ciência Rural**, v. 45, n. 4, p. 661–666, 2015.

VALE, A. T.; LEO, A. L.; BRASIL, M. A. M. Caracterização energética da madeira e da casca de seis espécies da família Vochysiaceae provenientes do cerrado. **Energia na Agricultura**, v. 15, p. 1–7, 2000.

VALE, A. T. Densidade energética de briquetes produzidos a partir de resíduos agrícolas. **Biomassa & Energia**, v. 5, p. 1–10, 2012.

VAQUERO, M. J. R. et al. Antioxidant capacity and antibacterial activity of phenolic compounds from argentinean herbs infusions. **Food Control**, v. 21, p. 779–785, 2010.

VASCONCELLOS, C. B. et al. Aproveitamento de cinzas de caldeira na construção civil. **Revista Vértices**, v. 6, n.1, p. 131–148, 2004.

VIOLA, N. M. **Produção e caracterização física e mecânica de compósito plástico-madeira**. 2012. 140 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

VITAL, B. R.; DE ANDRADE, A. M.; VALENTE, O. F. Influência da casca no rendimento e na qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus grandis*. **IPEF**, v. 41/42, p. 44–49, 1989.

WILLFÖR, S. et al. Spruce-derived mannans – A potential raw material for hydrocolloids and novel advanced natural materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 197–210, 2008.

WIENHAUS, O. M. Wood structure and composition. **Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung**, v. 334, n. 8, p. 729–729, 1992.

WISE, L. E. et al. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. **Paper trade J.**, n.122, p. 35–43, 1946.

XU, C. et al. Kinetics of Acid Hydrolysis of Water-Soluble Spruce O-Acetyl Galactoglucomannans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 2429–2435, 2008.

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

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANK, A.; NGADI, M.; KOK, R. Physical properties of rice husk and bran briquettes under low pressure densification for rural applications. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 22–30, 2016.