



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO BIODEGRADÁVEL COM MATRIZ
DE POLI ÁCIDO LÁCTICO REFORÇADO COM FIBRA VEGETAL DE ALTA
RESISTÊNCIA DA ÁRVORE EMBIRA**

Rafael Ghesla Silvestrim

00210145

Orientador: Prof (a). Dr (a). Ruth Campomanes Santana

Co-orientador: Me. Adriana da Silva Moura

Porto Alegre

2018

AGRADECIMENTOS

A profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pela grande orientação, estímulo, confiança, paciência, apoio e pelo incentivo nas horas difíceis na realização deste trabalho.

A minha co-orientadora Me Adriana da Silva Moura pelo incentivo, apoio, e estruturação durante todo o meu trabalho, de suma importância para a concretização deste trabalho.

A profa. Dra. Liane Roldo por me disponibilizar a utilização do software CES no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM), e também ao mestrando Luis Augusto Kuwer Bugin por me auxiliar nas análises.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS, pelo apoio e realização de várias análises.

A todos os professores que convivi e de quem fui aluno durante a minha graduação.

A todos os amigos e colegas que me auxiliaram de alguma forma a chegar até aqui.

Meu grande reconhecimento ao amigo Luiz Francisco Cardoso por me apresentar a árvore de estudo em sua propriedade e também por me mostrar e explicar o grande potencial deste vegetal para o uso em cordas.

E por fim, principalmente a meu pai Ricardo, minha mãe Nadir e meu irmão Filipe, por todos os momentos em minha vida, incentivo em momentos difíceis e pelo amor compartilhado sempre.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os polímeros, conhecidos popularmente como plásticos tornaram-se vilões, pelos impactos causados ao meio ambiente. Os bilhões de toneladas de resíduo plástico gerados até hoje pela humanidade, estão presente e acumulados em lixões, aterros controlados, mananciais e inclusive nos oceanos. Uma minoria dos polímeros são reciclados e também incinerados, este último resolvendo apenas o problema do volume, entretanto, para o meio ambiente ainda é um procedimento prejudicial. Neste contexto, o estudo e conhecimento das propriedades mecânicas e da taxa de degradação dos polímeros são de extrema importância, pois são fatores determinantes na aplicação de polímeros biodegradáveis e tentar mostrar uma alternativa de solução para o problema do acúmulo de resíduos. Neste trabalho foi desenvolvido um compósito biodegradável a partir de uma matriz de poli(ácido láctico) (PLA) reforçado com uma fibra de alta resistência da árvore Embira (*Daphnopsis racemosa Griseb*) nativo do sul do Brasil. O estudo baseou-se na avaliação da degradação natural por intemperismo, e degradação em solo, por compostagem, a fim de simular um ambiente de descarte, assim como nos aterros sanitários, ao longo de 90 dias. E também foi verificado o potencial da fibra vegetal para ser utilizada como reforço em matriz polimérica. De modo que, os compósitos foram caracterizados por propriedades mecânicas, físicas e térmicas das amostras. As amostras comparadas foram o PLA virgem, e os compósitos de PLA com 30% fibra vegetal longa e PLA com com 30% fibra vegetal curta. Todas as amostras foram processadas da mesma forma, passando por a câmara de mistura Haake e posteriormente os corpos de prova moldados por injeção. As peças de PLA com fibra vegetal longa apresentaram elevado módulo elástico, aproximadamente 4 GPa. Os compósitos de PLA com fibra vegetal foram mais afetados pelo período de degradação em comparação com o PLA virgem. Os compósitos apresentaram perda de massa de aproximadamente 9% ao final dos 90 dias, na degradação por compostagem, já as amostras de PLA virgem apresentaram perda de massa de 0,6% no mesmo período, indicando que a fibra vegetal nos compósitos facilitam a degradação hidrolítica e a biodegradação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação com a geração de resíduos e o que é coletado para futuros destinos, e composição mássica dos resíduos urbanos	12
Figura 2 - Formas de reforços em compósitos.....	15
Figura 3 - Produção, em toneladas no mundo, de polímeros biodegradáveis no ano de 2017 com uma perspectiva para o ano de 2022.....	18
Figura 4 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com a sua fonte de obtenção.....	18
Figura 5 - Bifuncionalidade do ácido láctico.....	19
Figura 6 - Síntese de obtenção do PLA de alto peso molecular	20
Figura 7 - Classificação de compósito quanto ao reforço aplicado	22
Figura 8 - Regiões do Brasil onde é possível encontrar a espécie <i>Daphnopsis racemosa</i> G. ..	24
Figura 9 - Características da espécie <i>Daphnopsis racemosa</i> Griseb. a. ramo florífero estaminado; b. casca fibrosa; c. flores estaminadas com oito estames e um pistilódio; d. detalhe da inflorescência com as flores estaminadas	25
Figura 10 - Casca de alta resistência da árvore Embira	26
Figura 11 - Estrutura da célula vegetal	27
Figura 12 - Estrutura química da molécula de Celulose	28
Figura 13 - Ligações de hidrogênio nas moléculas de Celulose, sendo A a ligação intramoleculares e B a ligação intermolecular.....	28
Figura 14 - Grupos da Lignina: 1- guaiacila; 2- sirigila e 3- p-hidroxifelina	29
Figura 15 - Ligações polioses (Hemiceliloses) com a estrutura da celulose (microfibrilas). ..	30
Figura 16 - Degradação de um polímero por hidrólise.....	32
Figura 17 - Fluxograma dos materiais e da metodologia utilizada nas etapas do trabalho.....	33
Figura 18 - a- Região da qual foi retirado à árvore Embira para estudo científico da sua fibra; b- árvore estudada.....	34
Figura 19 - a- Tronco e caule da árvore Embira; b- Extração da casca (fibra vegetal)	35
Figura 20 - Pré-corte da fibra vegetal	35
Figura 21 - Fluxograma de preparação dos compósitos PLA/FC, PLA/FL e do PLA	36
Figura 22 - Misturador Haake utilizado para o preparo dos compósitos e do PLA virgem	37
Figura 23 - a- Flakes de fibra vegetal longa com PLA; b- flakes de fibra vegetal curta com PLA; c- flakes de PLA virgem	37
Figura 24 - Moinho de facas utilizado para a redução de tamanho das amostras.....	38

Figura 25 - Injetora de bancada e moldes utilizados na preparação dos corpos de prova	38
Figura 26 - Corpos de prova injetados, a- PLA virgem, b- PLA/FL, c- PLA/FC.....	39
Figura 27 - Fluxograma do procedimento realizado para a determinação do teor de cinzas da fibra vegetal	40
Figura 28 - Fluxograma do procedimento realizado para a determinação do teor de lignina da fibra vegetal	41
Figura 29 - Fluxograma do procedimento realizado para a determinação do teor de holocelulose da fibra vegetal	43
Figura 30 - Fluxograma do procedimento realizado para a determinação do teor de celulose da fibra vegetal	44
Figura 31 - Amostras de PLA virgem e dos compósitos (PLA+FL e PLA+FC) expostos ao intemperismo natural entre outubro e dezembro de 2017.....	45
Figura 32 - Condições climáticas durante o ensaio de intemperismo natural: (a) insolação, (b) umidade relativa média, (c) precipitação, (d) temperatura máxima	46
Figura 33 - Amostras de PLA virgem e dos compósitos (PLA+FL e PLA+FC) enterrados em compostagem entre fevereiro e maio de 2018.	47
Figura 34 - Composição química da fibra vegetal Embira	51
Figura 35 - TGA da fibra longa	52
Figura 36 - TGA das amostras de PLA virgem, da fibra vegetal Embira e do compósito de PLA com fibra longa.....	53
Figura 37- DTG das amostras de PLA virgem, da fibra vegetal Embira e do compósito de PLA com fibra longa.....	54
Figura 38 - DSC das amostras de PLA virgem, da fibra vegetal Embira e do compósito de PLA com fibra longa.....	55
Figura 39 - Tensão x deformação das amostras antes e após intemperismo natural de 2 meses.	56
Figura 40 - Módulo elástico das amostras antes e após envelhecimento natural.....	58
Figura 41 - Resistência ao impacto das amostras	59
Figura 42 - Densidade das amostras em tempo zero e após 2 meses de intemperismo	60
Figura 43 - Teor de vazios das amostras de compósitos antes e após intemperismo natural de 2 meses	60
Figura 44 - Índice de fluidez das amostras em tempo zero e após 2 meses de intemperismo natural	61
Figura 45 - Variação dos parâmetros de calorimetria.....	61

Figura 46 - Parâmetro L das amostras de tempo zero e após intemperismo natural	62
Figura 47 - Parâmetro brilho das amostras de tempo zero e após intemperismo natural	62
Figura 48 - Amostras em tempo zero, depois de sofrer intemperismo de 2 meses e após compostagem de 3 meses; a- PLA virgem tempo zero, b- PLA virgem intemperismo, c- PLA virgem compostagem, d- PLA/FC tempo zero, e- PLA/FC intemperismo, f- PLA/FC compostagem, g- PLA/FL tempo zero, h- PLA/FL intemperismo, i- PLA/FL compostagem.	64
Figura 49 - Perda de massa das amostras após 3 meses de compostagem	65
Figura 50 – Micrografias obtidas por MEV das amostras, a- PLA virgem tempo zero com 30x de aumento, b- PLA virgem tempo zero com 100x de aumento, c- PLA virgem intemperismo com 30x de aumento, d- PLA virgem intemperismo com 100x de aumento, e- PLA virgem compostagem com 30x de aumento, f- PLA virgem compostagem com 100x de aumento	66
Figura 51 - Micrografias obtidas por MEV das amostras, a- PLA/FL tempo zero com 30x de aumento, b- PLA/FL tempo zero com 100x de aumento, c- PLA/FL intemperismo com 30x de aumento, d- PLA/FL intemperismo com 100x de aumento, e- PLA/FL compostagem com 30x de aumento, f- PLA/FL compostagem com 100x de aumento.	67
Figura 52 - Micrografias obtidas por MEV das amostras, a- PLA/FC tempo zero com 30x de aumento, b- PLA/FC tempo zero com 100x de aumento, c- PLA/FC intemperismo com 30x de aumento, d- PLA/FC intemperismo com 100x de aumento, e- PLA/FC compostagem com 30x de aumento, f- PLA/FC compostagem com 100x de aumento	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros	17
Tabela 2 - Propriedades térmicas e mecânicas do PLA em comparação com outros polímeros termoplásticos	21
Tabela 3 - Propriedades térmicas do PLA amorfo e cristalino	21
Tabela 4 - Composição química de filhas lignocelulósicas	27
Tabela 5 - Relação entre as amostras e o tipo de caracterização	48
Tabela 6 - Composição química da fibra vegetal Embira obtida por análise de TGA	52
Tabela 7 - Propriedades térmicas obtidas das curvas de TGA e DTG das amostras	54
Tabela 8 - Propriedades térmicas obtidas das curvas de DSC das amostras	55
Tabela 9 - Propriedades mecânicas das amostras	57
Tabela 10 - Propriedades mecânicas das amostras	57
Tabela 11 - Dados de calorimetria das amostras de tempo zero e após 2 meses de intemperismo	62
Tabela 12 - Massa das amostras antes do ensaio de degradação em compostagem, após 1 mês de ensaio e após 3 meses de ensaio.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing Materials
BDMEP	Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa
Cempre	Compromisso Empresarial para a Reciclagem
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EU	<i>eucaliptos grandis</i>
H ₂ O	Água
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
JBRJ	Jardim Botânico do Rio de Janeiro
L	Luminosidade
Lacor	Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem dos Materiais
Lapol	Laboratório de Materiais Poliméricos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OH	Grupos hidroxila
PBAT	poli(butileno adipato co-tereftalato)
PBS	poli(succionato de butileno)
PDLA	poli (D-lactido)
PDLLA	poli(D,L-lactido)
PE	polietileno
PEBD	polietileno de baixa densidade
PHB	polihidroxibutirato
PHB-HV	polihidroxibutirato-co-valerato
PLA	poli (ácido láctico)
PLA/FC	poliácido láctico/fibra curta
PLA/FL	poliácido láctico/fibra longa
PLLA	poli (L-lactido)
PMMA	polimetil-metacrilato
PS	poliestireno
T _c	temperatura de cristalização
TC	Teor de celulose

TC	Teor de Cinzas
Tg	temperatura de transição vítrea
TH	Teor de holocelulose
TL	Teor de lignina
Tm	temperatura de fusão
ΔH_c	entalpia de cristalização
ΔH_f	entalpia de fusão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVO GERAL.....	14
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 COMPÓSITOS.....	15
2.1.1 Biopolímeros	16
2.1.2 Polímeros Biodegradáveis	17
2.1.3 O Polímero Biodegradável Poli Ácido Lático (PLA)	18
2.2 FIBRAS COMO REFORÇOS DE MATRIZ POLIMÉRICA.....	21
2.2.1 Fibras Sintéticas e Artificiais	22
2.1.2 Fibras Naturais	23
2.1.3 Fibra vegetal da Árvore Embira (<i>Daphnopsis racemosa Griseb</i>)	23
2.3 COMPOSIÇÃO DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	26
2.3.1 Celulose	28
2.3.2 Lignina	29
2.3.4 Hemicelulose	29
24 PROPRIEDADES DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS APLICADAS COMO REFORÇO.....	30
25 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 ETAPA 1: PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	34
3.1.1 Materiais	34
3.1.2 Metodologia	34
3.1.2.1 Seleção e Preparação das Amostras.....	34
3.1.3 Processamento	36
3.1.3.1 Preparação das Misturas	36
3.1.3.2 Injeção dos Corpos de Prova	38
3.2 ETAPA 2: ANÁLISE LIGNOCELULÓSICA DA FIBRA	39
3.2.1 Teor de Cinzas	39
3.2.1.1 Materiais	39
3.2.1.2 Metodologia.....	39

3.2.2 Teor de Lignina	40
3.2.2.1 Materiais	40
3.2.2.2 Metodologia.....	41
3.2.3 Teor de Holocelulose	42
3.2.3.1 Materiais	42
3.2.3.2 Metodologia.....	42
3.2.4 Teor de Alfacelulose (Celulose)	43
3.2.4.1 Materiais	43
3.2.4.2 Metodologia.....	44
3.2.5 Teor de Hemicelulose	44
3.3 ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO	45
3.3.1 Intemperismo Natural	45
3.3.1.1 Condições Climáticas	45
3.3.2 Compostagem	47
3.4 CARACTERIZAÇÃO	48
3.4.1 Brilho e Parâmetros de Cor	48
3.4.2 Tração	48
3.4.3 Resistência ao Impacto Izod	49
3.4.4 Dureza	49
3.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	49
3.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
3.4.7 Índice de Fluides	50
3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
3.4.9 Densidade e Teor de Vazios	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA VEGETAL EMBIRA	51
4.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ PLA, REFORÇO E COMPÓSITO DE FIBRA LONGA	53
4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DA MATRIZ PLA, REFORÇO E COMPÓSITO DE FIBRA LONGA	54
4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS	56
4.4.1 Teste de Tração	56
4.4.2 Resistência ao Impacto	58

4.5 PROPRIEDADES FÍSICAS	59
4.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	60
4.7 PROPRIEDADES COLORIMÉTRICAS DO PLA VIRGEM E DOS COMPÓSITOS ...	61
4.8 PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A COMPOSTAGEM	65
4.9 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE TEMPO ZERO, SUBMETIDAS AO INTEMPERISMO E SUBMETIDAS A COMPOSTAGEM.....	66
5 CONCLUSÃO.....	69
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
7 REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos poliméricos (plásticos) encontrados na natureza são oriundos de descartes inadequados, e o volume nos lixões é cada vez maior. A geração de resíduos urbanos e a sua disposição final estão entre os mais sérios problemas ambientais enfrentados pelos países em desenvolvimento ⁽¹⁾.

Não só nos lixões o resíduo plástico está presente, mas também nas praias e oceanos, entre as causas desse problema estão as atividades econômicas, a gestão inadequada do resíduo urbano e também a população que é responsável por este problema, a destinação incorreta de seus resíduos ⁽²⁾.

No ano de 2015, o Compromisso Empresarial para a Reciclagem (Cempre) mostrou uma pesquisa feita a partir da geração de lixo no Brasil, e mostra que nem todo o resíduo gerado é coletado. Também apontou a sua composição, sendo que o plástico corresponde por 13,5% em peso do resíduo seco coletado. A quantidade total do que é coletado, em toneladas por dia, e os tipos de resíduos encontrados podem ser vistos na Figura 1 abaixo.

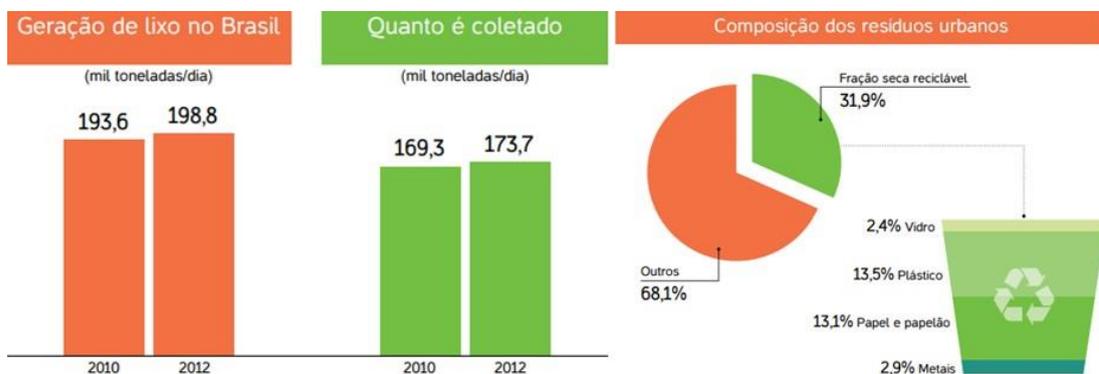


Figura 1 - Comparação com a geração de resíduos e o que é coletado para futuros destinos, e composição mássica dos resíduos urbanos

Fonte: Adaptado de Cempre ⁽³⁾.

A medida que a população mundial cresce, o termo sustentabilidade de nossos sistemas de produção é colocado em questão. Impactos como emissões de gases do efeito estufa, toxicidade, uso de recursos naturais e descarte de resíduos são problemas cada vez mais relevantes. E para obter a sustentabilidade deve-se não somente ampliar a preocupação com desenvolvimento de novos materiais, mas também com a maior aplicação de biopolímeros degradáveis e o uso de fibras naturais ⁽⁴⁾.

Os poliésteres alifáticos, como por exemplo, o poli(ácido láctico) é um material de grande interesse na área científica, por ser proveniente de fontes renováveis com grande potencial para substituir polímeros convencionais provenientes do petróleo e por apresentar um elevado módulo elástico ⁽⁵⁾. Além disso, é um polímero ambientalmente amigável, como plástico biodegradável, de grande interesse para minimizar o problema de descarte e acúmulo de resíduos ⁽⁶⁾.

Neste trabalho foram estudados dois métodos para analisar a degradação de compósitos biodegradáveis, um por intemperismo natural e outro por solo compostado, para determinação da biodegradação aeróbia dos polímeros em um ambiente simulado de solo para descarte. No método por intemperismo os compósitos são expostos ao ambiente externo e sofrem a ação da chuva e luz solar ultravioleta, o que degrada as propriedades físicas e mecânicas dos corpos de prova. Além disso, o intemperismo natural pode mudar a cristalinidade na fase da matriz pela absorção de umidade e radiação ⁽⁷⁾. A compostagem é considerada um processo de fermentação em estado sólido aeróbico, termofílico (ambiente de calor), mediado por microrganismos, onde diferentes materiais orgânicos são transformados em compostos mais estáveis que são precursores de substâncias húmicas ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾.

Este estudo consistiu em investigar as propriedades mecânicas, físicas e térmicas do PLA virgem, PLA com fibra vegetal longa, PLA com fibra vegetal curta, produzidos por moldagem por injeção. Também foram avaliados ensaios de degradação natural, por intemperismo, e degradação por compostagem, para simular um ambiente próximo ao descarte em aterros sanitários.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver compósito biodegradável de poliácido láctico usando como reforço uma nova fibra vegetal Embira (*Daphnopsis racemosa Griseb*) nativa do sul do Brasil.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a composição química da fibra vegetal proveniente da casca Embirra (hemicelulose, celulose, lignina e teor de cinzas).
- Estudar o comportamento térmico e químico da fibra vegetal oriunda da casca de Embira, objetivando determinar as condições de processamento do compósito de PLA reforçado.
- Avaliar a influencia do tamanho da fibra de Embira nas propriedades dos compósitos;
- Avaliar a degradação por intemperismo ao ar livre e degradação por compostagem do PLA e dos compósitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS

Pela definição mais usual, os compósitos são materiais formados pela união de pelo menos dois materiais distintos. Sendo basicamente constituídos por uma matriz polimérica, termoplástica ou termofixa e por um reforço ou carga, podendo estar na forma de fibras longas, curtas ou material particulado. A combinação da fibra com a matriz devem ter efeitos sinérgicos obtendo assim, propriedades superiores para uma determinada solicitação do que os materiais possuem em separado ⁽¹⁰⁾.

A matriz dos compósitos pode ser de metal (MMC's), cerâmico (CMC's) ou de polímero (PMC's), recebendo a sua classificação conforme a matriz. A maioria dos compósitos utilizados comercialmente são de matriz polimérica reforçados com fibras. Os efeitos gerados pelas fibras dependem de parâmetros como: orientação, fração volumétrica e tamanho da fibra dispersos na matriz. A seleção desses parâmetros é importante por que eles influenciam em propriedades como, a densidade, a resistência à tração, a resistência ao impacto, entre outras ⁽¹¹⁾. A figura 2 mostra os tipos e formatos dos reforços utilizados em compósitos, e evidencia o reforço de fibra utilizado neste trabalho, fibras longas e fibras curtas.

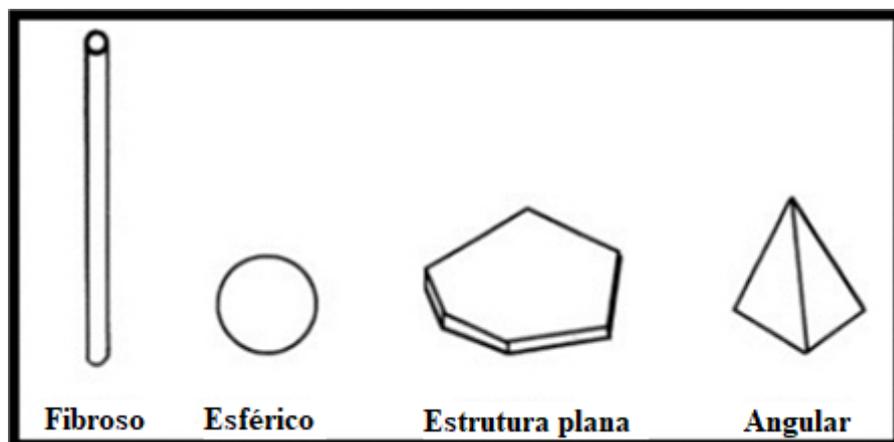


Figura 2 - Formas de reforços em compósitos.

Fonte: Mallick ⁽¹¹⁾.

A produção dos materiais plásticos está crescendo aceleradamente, visto que estes materiais conseguem conciliar ótimas propriedades mecânicas com um baixo custo. O consumo de polímeros está em ascendência e o seu descarte causa um acúmulo, pois este material pode levar centenas de anos para sofrer decomposição, resultando em grande

problema de gestão de resíduos nos aterros sanitários. Assim, este impacto ambiental pode ser minimizado utilizando compósitos biodegradáveis ⁽¹²⁾.

As propriedades dos polímeros devem ser estudadas e conhecidas, com a finalidade de avaliar o seu comportamento e conseqüentemente definir a aplicação do material. Os fatores estruturais que mais afetam as propriedades mecânicas dos polímeros são: ramificação, cristalinidade, orientação molecular e peso molecular. No compósito a interação da matriz polimérica com o reforço dependem destes fatores ⁽¹³⁾.

2.1.1 Biopolímeros

Os biopolímeros são caracterizados por serem obtidos a partir de fontes renováveis, como: cana de açúcar, celulose, amido, quitina, milho, entre outras fontes. (ABNT NBR 15448-1, 2008) ⁽¹⁴⁾. Esses polímeros de base biológica sintetizada a partir de recursos renováveis como, por exemplo, o Poli (ácido láctico) (PLA) que é feito a partir de produtos agrícolas renováveis, como milho ou batatas fermentados, possui características biodegradáveis. E com base na sua biodegradabilidade e biocompatibilidade o PLA tem aplicação em vários campos, entre eles: na medicina, engenharia de tecidos, embalagens de papel, revestimentos, embalagens ⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾.

Estes polímeros têm chamado muito a atenção da indústria, não só pela sua capacidade de reduzir o fluxo de resíduos tóxicos e não degradáveis como pelas suas propriedades mecânicas, físicas e outras podem ser modificadas de maneira viável, assim suas demandas têm aumentado exponencialmente ⁽¹⁶⁾. Um exemplo do reflexo do uso destes polímeros é a utilização do amido como recurso renovável na produção de embalagens de bioplásticos, refletindo em um menor consumo de recursos energéticos não renováveis (-50%), assim menos emissões de gases de efeito estufa (-60%) quando comparado à embalagem de poliestireno (PS) ⁽¹⁷⁾.

A tabela 1 mostra a possível substituição de alguns polímeros originários de fontes fósseis por biopolímeros. Estão apresentados na tabela os biopolímeros: amido, poli (ácido láctico (PLA)) e o polihidroxibutirato (PHB) ⁽¹⁸⁾.

Tabela 1 - Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros

Fontes Fósseis \ Biopolímeros	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PET	PA	PC
Amido	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
++ substituição completa									
+ substituição parcial									
- não substitui									

Fonte: Adaptado de Pradella ⁽¹⁸⁾.

2.1.2 Polímeros Biodegradáveis

De acordo com a sua definição, polímeros biodegradáveis são polímeros que sofrem degradação a partir de micro-organismos como fungos, algas e bactérias e dependendo das condições que atua sob estes, podem ser consumidos em semanas ou meses. (ASTM D6400 - 12, 2012) ⁽¹⁹⁾.

Tais polímeros podem ter origem de fontes naturais renováveis, assim como os biopolímeros, ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como, por exemplo, o ácido butírico ou o ácido valérico, originando o polihidroxibutirato (PHB) e o polihidroxibutirato-co-valerato (PHB-HV), respectivamente, mas também podem ser derivados de fonte animal, assim como, a quitina, a quitosana. E também proveniente de fontes fósseis, por exemplo, o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) que é um copoliéster sintético biodegradável ^{(20) (21)}.

Entretanto, os polímeros biodegradáveis mais valorizados são os obtidos a partir de fontes renováveis, pois estes contribuem com a redução de recursos não renováveis como o petróleo, preservando o meio ambiente e reduzindo os danos causados pelo homem devido aos vários tipos de poluição ⁽²²⁾.

A figura 3 mostra a quantidade de polímeros biodegradáveis produzidos no ano de 2007 e faz uma estimativa até o ano de 2022, sendo mostrado o poli(butileno adipato co- tereftalato) (PBAT) proveniente de fontes fósseis, o poli(succionato de butileno) (PBS) poliéster originado de fontes renováveis, o poli(ácido lático) (PLA) e o poli(hidroxi alcanato) (PHA) poliéster de origem microbiana. Já a figura 4 mostra as fontes de obtenção de diferentes polímeros biodegradáveis.

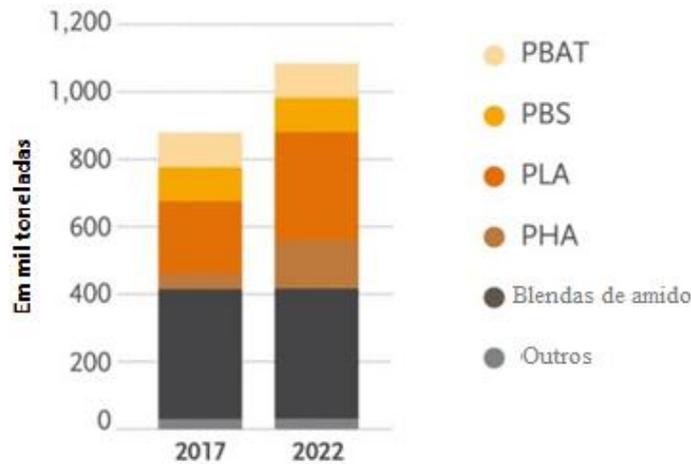


Figura 3 - Produção, em toneladas no mundo, de polímeros biodegradáveis no ano de 2017 com uma perspectiva para o ano de 2022
 Fonte: European Bioplastics ⁽²³⁾.

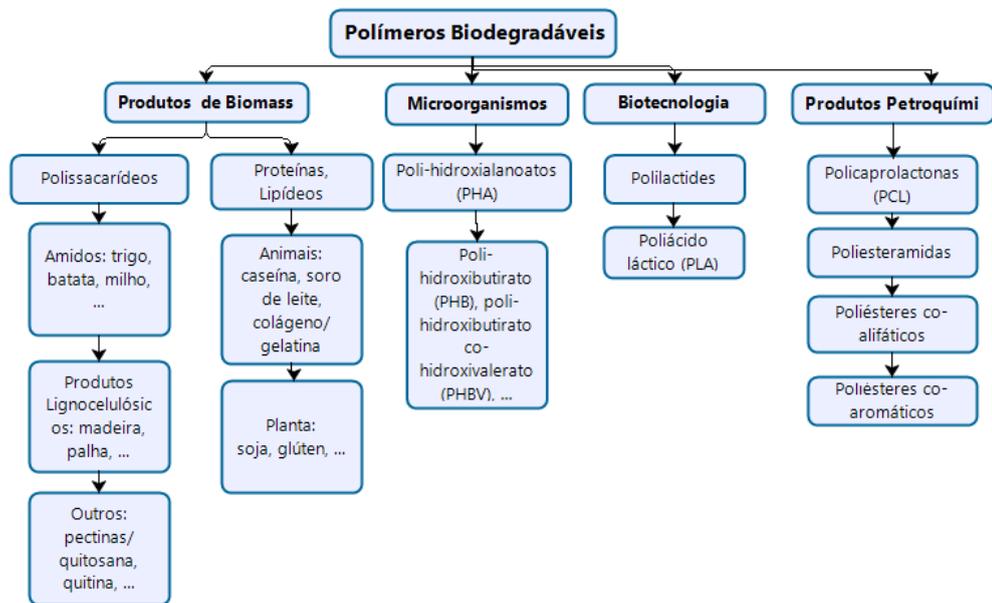


Figura 4 - Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com a sua fonte de obtenção.
 Fonte: Avérous ⁽²⁴⁾.

2.1.3 O Polímero Biodegradável Poli Ácido Láctico (PLA)

O Poli (ácido láctico) – PLA é um poliéster que desempenha um papel importante dentre os outros polímeros pelo seu caráter biodegradável, devido a suas ligações éster que

sofrem hidrólise. Este polímero é uma alternativa sustentável para a substituição dos produtos derivados do petróleo, visto que, finalmente pode ser produzido em grande escala, a partir da fermentação microbiana de subprodutos agrícolas, com maior potencial para as substâncias ricas em carboidratos, como insumo ⁽²⁵⁾.

O PLA existe em três formas estereoquímicas, sendo dois estereoisômeros, semi cristalinos, o poli (L-lactido) (PLLA) e o poli (D-lactido) (PDLA) e sua mistura racêmica, amorfa, o poli(D,L-lactido) (PDLLA) ⁽²⁶⁾.

O PLA é obtido por reações de polimerização a partir do ácido láctico. É um composto bifuncional que possui uma função álcool e também ácido carboxílico, dando um caráter hidrofílico para este polímero. A estrutura do ácido láctico pode ser observada na figura 5 na qual estão evidenciadas as duas funções ⁽²⁷⁾.

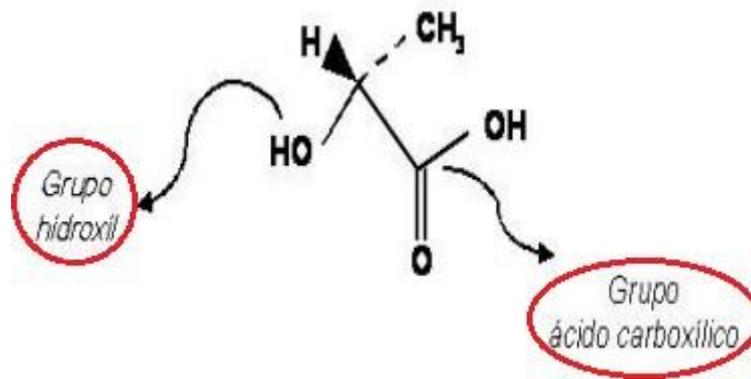


Figura 5 - Bifuncionalidade do ácido láctico
Fonte: Adaptado de Motta ⁽²⁷⁾.

Para a síntese do PLA existem dois métodos: 1) policondensação direta do ácido láctico que é mais simples. Entretanto, o seu resultado gera polímeros com baixa massa molar, interessante para aplicações de dispositivos de liberação controlada de drogas; ou 2) polimerização por abertura do anel láctico, chamado de lactide, que é o dímero cíclico do ácido láctico. Esta segunda via pode resultar em polímeros de alta massa molecular ⁽²⁸⁾. A figura 6 mostra os dois tipos de métodos para a obtenção do PLA, evidenciando todas as reações envolvidas.

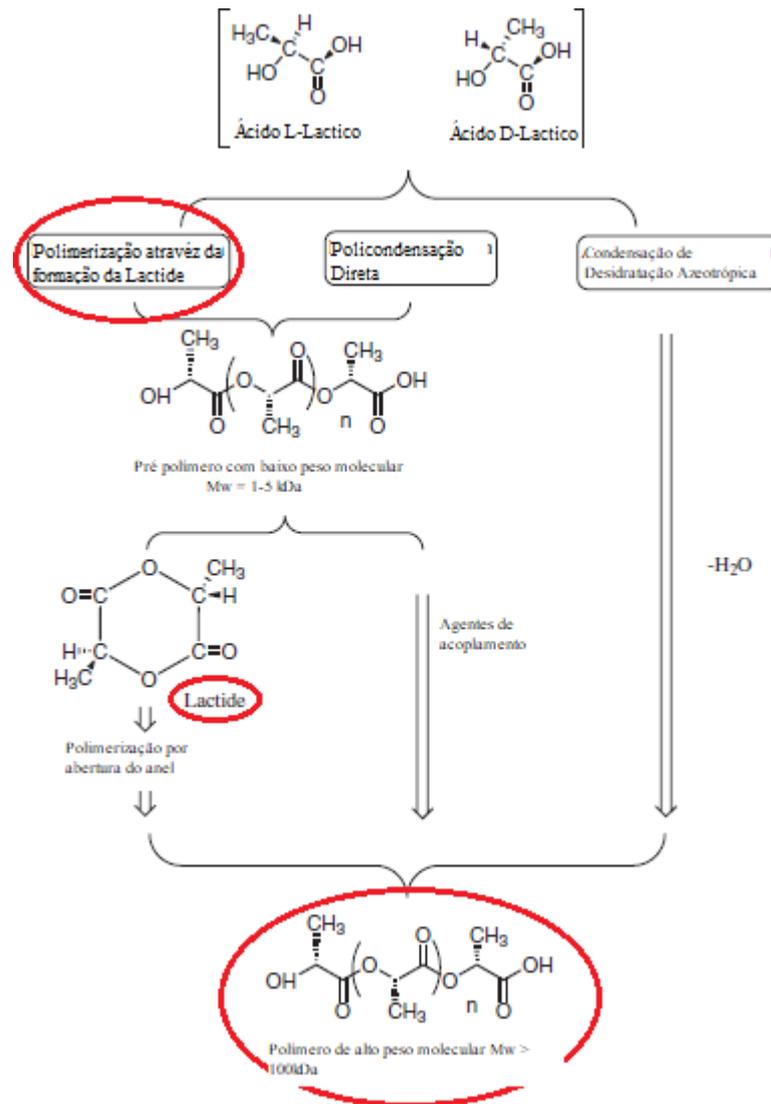


Figura 6 - Síntese de obtenção do PLA de alto peso molecular
 Fonte: Adaptado Castro-Aguirre et al ⁽²⁹⁾.

Em relação às propriedades do PLA, ele apresenta uma alta rigidez em comparação com alguns polímeros termoplásticos, como o polietileno (PE) e também uma baixa alongação na ruptura, entretanto, a resistência à tração e o módulo elástico são propriedade que se destacam. A tabela 2 mostra algumas propriedades do PLA em comparação com alguns polímeros termoplásticos ⁽³⁰⁾.

Tabela 2 - Propriedades térmicas e mecânicas do PLA em comparação com outros polímeros termoplásticos.

Polímero	Propriedades térmicas			Propriedades mecânicas	
	Densidade de g/cm ³	Temperatura de transição vítrea T _g °C	Temperatura de fusão °C	Elongação %	Tensão Máxima MPa
PLA	1.3	60	170	4	59
LDPE	0.92	-120	110	600-700	15-20
HDPE	0.95	-120	130	650	12
PP	0.91	5	165	800	38
PVC	1.4	70-100*	180*	300*	20*

Fonte: Adaptado de Nakatsuka ⁽³⁰⁾.

Outras propriedades do PLA como, o grau de cristalinidade, densidade e entalpia de fusão são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades térmicas do PLA amorfo e cristalino

Propriedades	Unidades	Condição	Valor
Grau de Cristalinidade X _c	%	L-PLA	0-37
Densidade ρ	g/cm ³	Amorfo	1.248
Entalpia de fusão	KJ/mol	Cristal único	1.290
		L-PLA	146
Capacidade calorífica	J/K/g	L-PLA com	
		M _v = 5300 M _v = (0.2-6.91) × 10 ⁵	0.60 0.54
Temperatura de transição vítrea	K		326-337
Temperatura de fusão	K		418-459
Temperatura de decomposição	K		500-528

Fonte: Adaptado de Gupta, Revagade e Hilborn ⁽³¹⁾.

2.2 FIBRAS COMO REFORÇOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

O tipo de reforço aplicado em uma matriz polimérica fornece a classificação do compósito. A figura 7 mostra um esquema de classificação, e também o tipo de compósito estudado neste trabalho: os reforçados com fibras curtas e longas, orientadas aleatoriamente.

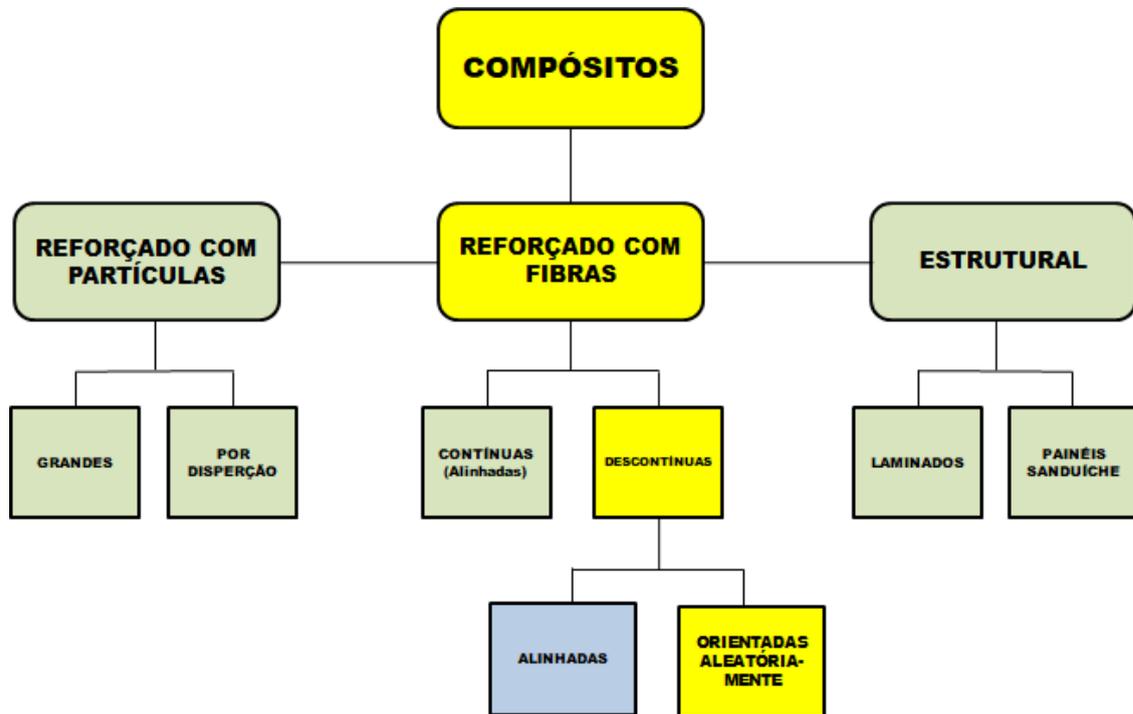


Figura 7 - Classificação de compósito quanto ao reforço aplicado.

Fonte: Adaptado de Callister Jr ⁽³²⁾.

As fibras incorporadas nas matrizes poliméricas possuem alta resistência. Elas são responsáveis por transportar a carga para a matriz e fornecer força e rigidez, enquanto a matriz mantém o alinhamento das fibras na posição de orientação e protege as fibras contra o meio ambiente e possíveis danos. O reforço por fibras em um compósito fornece uma melhora em algumas propriedades mecânicas, em comparação com o polímero puro. Contribuindo assim, com o maior número possível de aplicações que, vão desde a indústria aeroespacial a equipamentos esportivos ⁽³³⁾.

Existem três possíveis classificações para os tipos de fibras: fibras sintéticas, fibras artificiais e fibras naturais ⁽³⁴⁾.

2.2.1 Fibras Sintéticas e Artificiais

As fibras sintéticas são produzidas a partir de resinas derivadas do petróleo, como por exemplo: fibras de carbono, poliamida e poliéster. E as fibras artificiais são produzidas a partir da celulose, utilizando a polpa da madeira e o “linter” de algodão, entre outras. Essas fibras não são mais produzidas não só pelo crescimento do mercado para as fibras sintéticas e naturais, mas também pelo seu processo de produção ser altamente prejudicial para o meio

ambiente, devido à utilização de soda cáustica. Exemplos de fibras artificiais são o Raiom viscoso e o raiom acetato ⁽³⁵⁾.

2.1.2 Fibras Naturais

As fibras naturais são encontradas na natureza e são classificadas quanto à origem em: minerais, animais e vegetais, sendo que as vegetais possuem origem celulósica, tendo como exemplo: o algodão, juta, seda e linho ⁽³⁶⁾.

Desde a década de 1990, alguns pesquisadores voltara sua atenção para os compósitos reforçados com fibras naturais pela possibilidade do uso de materiais ecologicamente corretos e com baixo custo em relação às fibras sintéticas.

As fibras naturais possuem algumas vantagens como a baixa densidade e propriedades específicas, além do potencial para reforço em estruturas leves ⁽³³⁾. Apesar das fibras naturais possuírem vantagens como, o baixo peso, obtidas de fontes renováveis e biodegradáveis, apresentam desvantagens como: a absorção de umidade e a baixa estabilidade térmica, assim para alguns autores essas fibras não atingem o mesmo nível de resistência que os compósitos de fibra de vidro ⁽³⁷⁾.

2.1.3 Fibra vegetal da Árvore Embira (*Daphnopsis racemosa Griseb*)

Rossi descreve que o gênero *Daphnopsis* pertence à família das *Thymelaeaceae*, que inclui 53 gêneros com mais de 500 espécies, com ocorrência predominante nas regiões da Ásia e África. No Brasil, são encontrados 7 gêneros e 26 espécies diferentes, neste estudo foi usada a fibra do tronco da espécie *Daphnopsis racemosa Griseb*, nativa do Brasil, e restrita das regiões do Centro-Oeste (DF), Sudeste (MG, ES, SP, RJ), Sul (PR, SC, RS), Cerrado e Mata Atlântica ⁽³⁸⁾. A Figura 8 mostra algumas regiões do Brasil de ocorrência dessa espécie.



Figura 8 - Regiões do Brasil onde é possível encontrar a espécie *Daphnopsis racemosa*.
 Fonte: Adaptado de Jardim Botânico do Rio de Janeiro (JBRJ) ⁽³⁹⁾.

Algumas espécies das *Thymelaeaceae* já foram estudadas cientificamente, como por exemplo, a espécie *hirsuta* L., encontrada na região da Europa central, leste da Ásia central e no norte da África. Entretanto, o seu uso é aplicado na medicina popular, como anti-séptico, anti-inflamatório e por suas propriedades antioxidantes ⁽⁴⁰⁾. Já a espécie *Daphnopsis racemosa* Griseb não possui estudo científico e suas propriedades, foram estudadas e neste trabalho, a fim de avaliar seu potencial como reforço de compósitos poliméricos. Conforme o Jardim Botânico Kew, em Londres: “[...] são árvores ou arbustos, com ramos frequentemente flexíveis, casca fibrosa e descascando em tiras longas” ⁽⁴¹⁾. A autora Mota também descreve uma das características mais marcantes como sendo, sua rede de fortes fibras associadas à espécie, possuindo flores estaminadas com oito estames e um pistilo geralmente bem desenvolvido ⁽⁴²⁾. Essas características podem ser observadas na Figura 9.

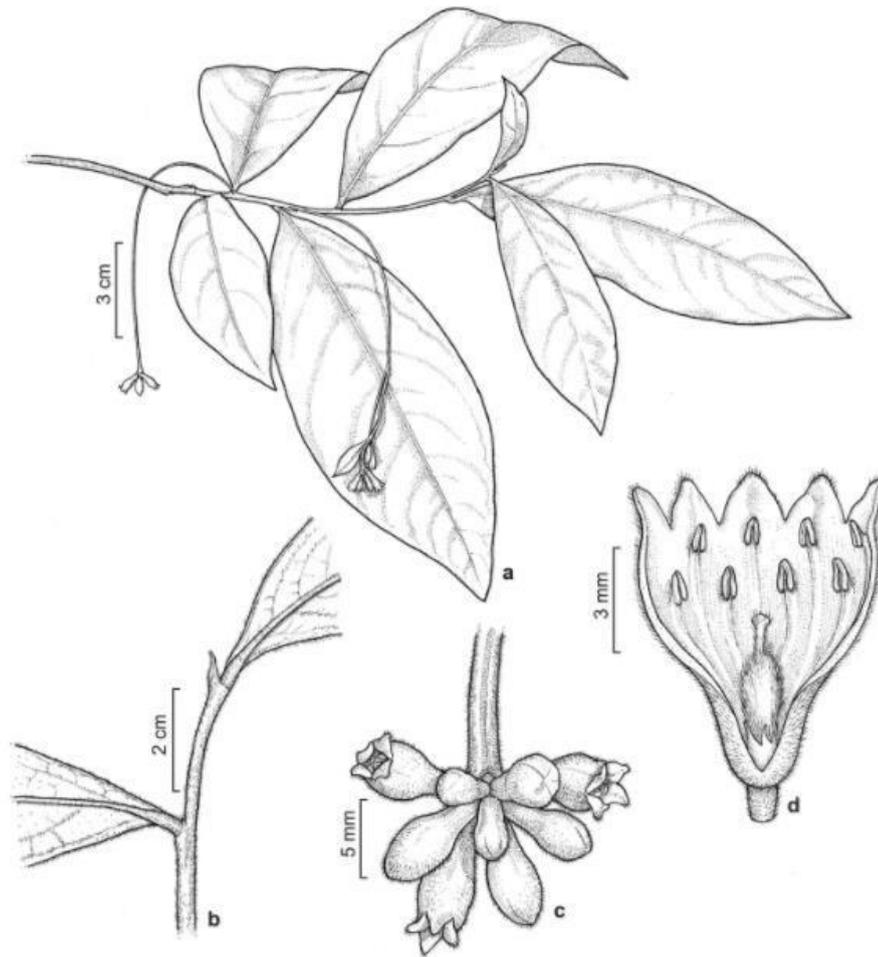


Figura 9 - Características da espécie *Daphnopsis racemosa* Griseb. a. ramo florífero estaminado; b. casca fibrosa; c. flores estaminadas com oito estames e um pistilódio; d. detalhe da inflorescência com as flores estaminadas.

Fonte: Adaptado Mota et al ⁽⁴²⁾.

Este trabalho baseia-se no estudo da fibra extraída da casca do tronco da árvore Embira. Esta curiosidade veio à tona, visto o seu potencial de resistência, pois a planta é utilizada para amarrações caseiras ⁽⁴³⁾. A Figura 10 mostra como a casca é retirada do tronco, sendo que esta é utilizada para fazer as amarrações com o seu entrelaçamento.



Figura 10 - Casca de alta resistência da árvore Embira.
Fonte: Adaptado de Flora...⁽⁴⁴⁾.

2.3 COMPOSIÇÃO DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS

A água é um importante componente químico presente nas fibras vegetais. Entretanto, na parede celular (porção sólida), da Figura 11 são encontrados açúcares (celulose e hemicelulose) que estão associados com a lignina, as proteínas, o amido e os compostos inorgânicos como, por exemplo, os minerais que podem ser quantificados em uma fibra vegetal pelo teor de cinzas, esse teor é determinado pela queima do material orgânico, eliminando o carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da amostra, ficando apenas os minerais como, por exemplo, potássio, cálcio, magnésio, ferro, zinco e sódio. A composição química varia de planta para planta, das diferentes partes da mesma planta e também de características como as condições climáticas, local de plantio e idade^{(45) (46)}.

A quantidade mássica de cada componente tem um padrão para as seguintes composições: celulose (40 a 60%), hemicelulose (20 a 40%) e lignina (10 a 25%). Na Tabela 4 pode-se analisar a composição de diferentes fibras vegetais, algumas aplicadas como reforços em matriz polimérica⁽⁴⁷⁾.

Tabela 4 - Composição química de filhas lignocelulósicas

Biomassa Lignocelulósica	% Celulose	% Hemicelulose	% Lignina
Palha de cana	40-44	30-32	22-25
Bagaço de cana	32-48	19-24	23-32
Madeira dura	43-47	25-35	16-24
Madeira mole	40-44	25-29	25-31
Talo de milho	35	25	35
Espiga de milho	45	35	15
Algodão	95	2	0,3
Palha de trigo	30	50	15
Sisal	73,1	14,2	11
Palha de arroz	43,3	26,4	16,3
Forragem de milho	38-40	28	7-21
Fibra de coco	36-43	0,15-0,25	41-45
Fibra de bananeira	60-65	6-8	5-10
Palha de cevada	31-45	27-38	14-19

Fonte: Adaptado de Santos et al ⁽⁴⁸⁾.

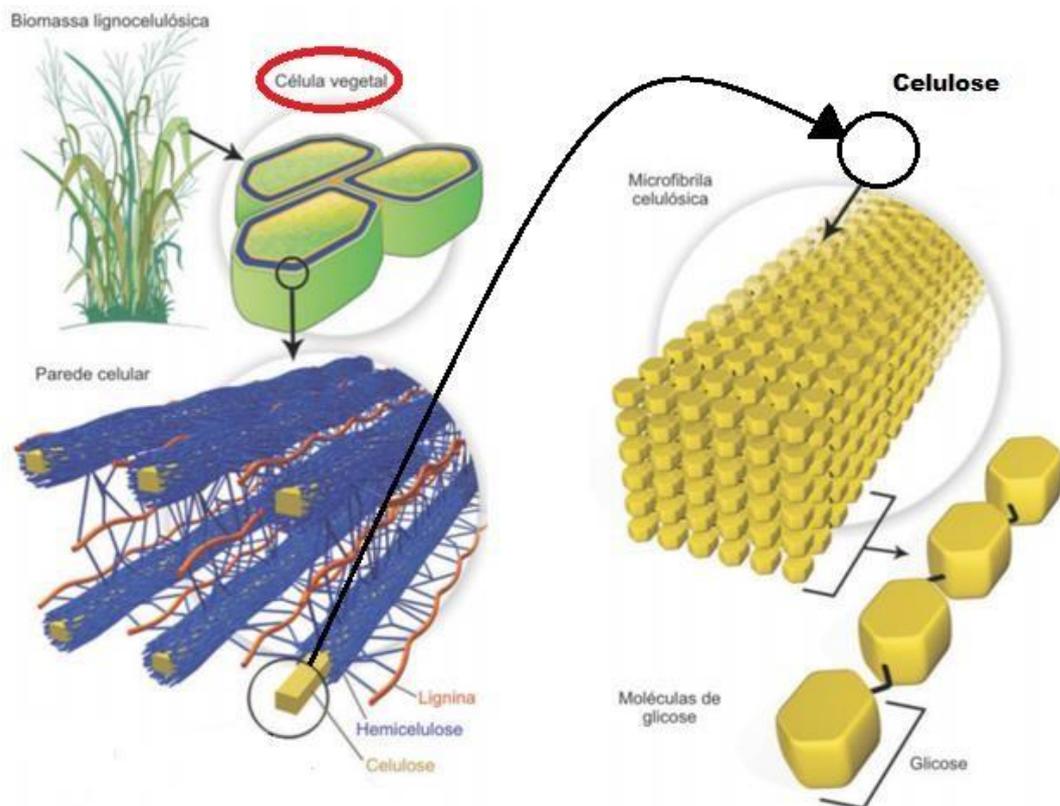


Figura 11 - Estrutura da célula vegetal

Fonte: Adaptado de Santos et al ⁽⁴⁸⁾.

2.3.1 Celulose

A celulose é o componente de maior concentração na célula vegetal e é responsável pela resistência das fibras, devido ao seu alto grau de polimerização, orientação molecular e por suas propriedades físicas e químicas ⁽⁴⁹⁾. É um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de unidade β -D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4 ⁽⁴⁸⁾. A figura 12 mostra a estrutura química da molécula de celulose.

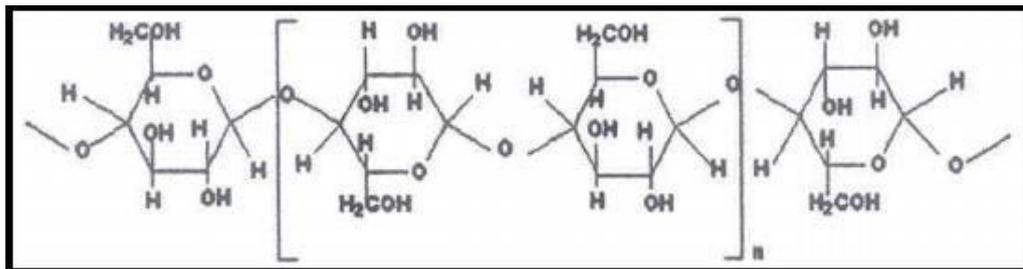


Figura 12 - Estrutura química da molécula de Celulose.
Fonte: Adaptado de Tanobe ⁽⁵⁰⁾.

As moléculas de celulose, figura 13, fazem ligações de hidrogênio intramolecular que são responsáveis pela rigidez das cadeias, e tendem a formar ligações de hidrogênio intermoleculares cujo o papel é formar a fibra vegetal. Portanto, as moléculas de celulose se alinham para formar as microfibrilas, que originam as fibrilas, para então formar as sucessivas paredes celulares das fibras.

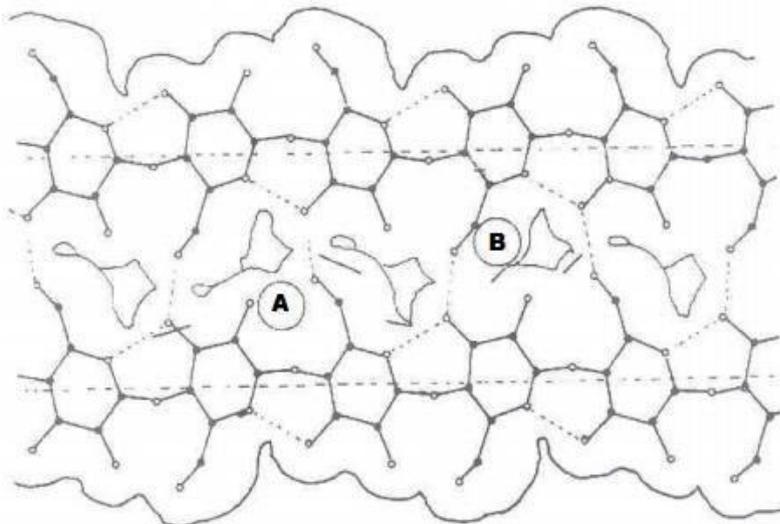


Figura 13 - Ligações de hidrogênio nas moléculas de Celulose, sendo A a ligação intramoleculares e B a ligação intermolecular
Fonte: Adaptado de Tanobe ⁽⁵⁰⁾.

Essas ligações de hidrogênio fazem com que a fibra apresente um caráter hidrofílico e também são responsáveis pela sua cristalinidade ⁽⁴⁵⁾ ⁽⁴⁸⁾.

Por análise de Raios X se comprova regiões cristalinas e amorfas nas fibras, sendo que a região cristalina é conhecida como micelas. A fibra vegetal apresenta maior resistência à tração, ao alongamento na região cristalina, quinze vezes o valor encontrado na região amorfa, entretanto, a sua flexibilidade é devido à região amorfa ⁽⁵⁰⁾.

2.3.2 Lignina

A lignina é o segundo componente em maior quantidade na célula vegetal, com estrutura globular amorfa, e com unidades de fenilpropano ⁽⁴⁸⁾.

Essa macromolécula é responsável pela rigidez na parede celular, apresentando dois grupos: ligninas guaiacila e ligninas guaiacila-siringila, o primeiro apresenta o componente guaiacila e o segundo apresenta os componentes guaiacila e siringila, numa mesma proporção, e os dois grupos apresentam frações de p-hidroxifelina, Figura 14 ⁽⁵¹⁾.

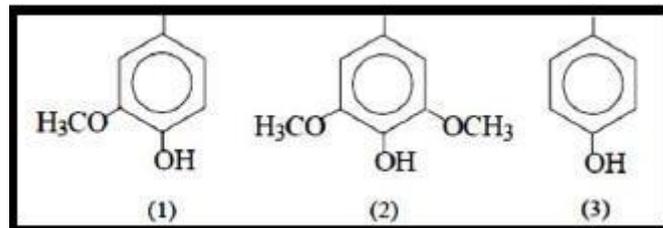


Figura 14 - Grupos da Lignina: 1- guaiacila; 2- siringila e 3- p-hidroxifelina
Fonte: Paiva e Frollini ⁽⁵¹⁾.

2.3.4 Hemicelulose

A hemicelulose é uma poliose referente a uma mistura de polímeros naturais, polissacarídeos de baixa massa molecular, que estão em uma associação forte com a celulose, visto na figura 15. A celulose contém como unidade fundamental, apenas a D-glicose, enquanto as polioses podem apresentar as seguintes unidades de açúcares: a xilose, a manose, a glucose, a arabinose, a galactose, o ácido galactourônico, o ácido glucourônico e o ácido metilglucourônico. Portanto, as polioses não designam um composto químico unicamente definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos contidos em vegetais fibrosos ⁽⁵²⁾.

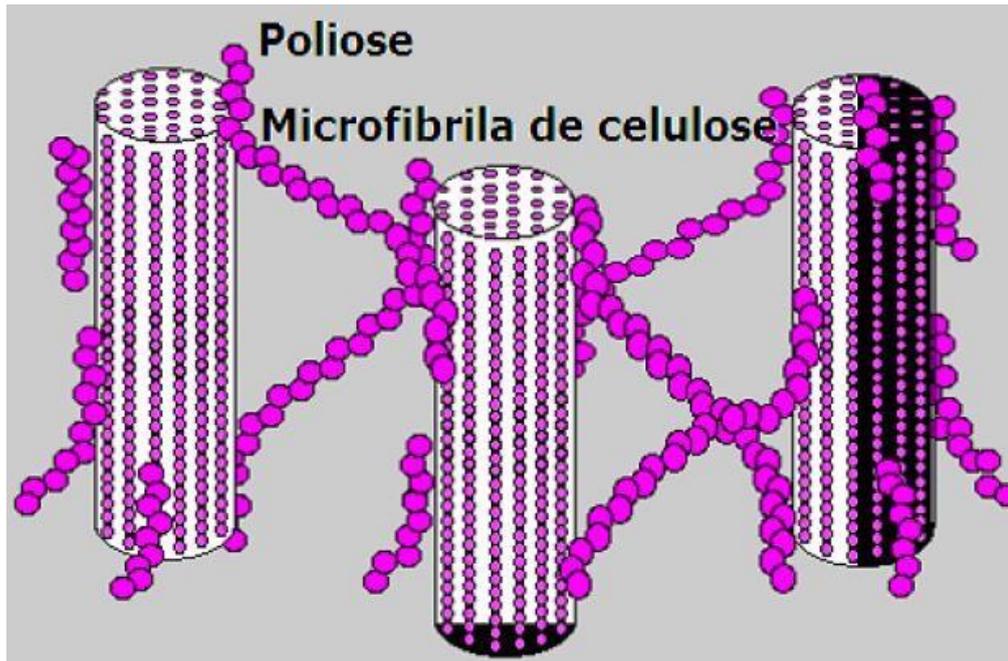


Figura 15 - Ligações polioses (Hemiceluloses) com a estrutura da celulose (microfibrilas).

Fonte: Klock et al ⁽⁵²⁾.

2.4 PROPRIEDADES DAS FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS APLICADAS COMO REFORÇO

Os materiais reforçados por fibras vegetais constituem uma área de grande interesse dos pesquisadores. Existem muitas vantagens na aplicação de fibras vegetais em substituição às fibras sintéticas ou materiais inorgânicos, entre elas: menor custo, menor densidade, são recursos renováveis, propriedades mecânicas específicas aceitáveis e biodegradabilidade. A utilização das fibras vegetais em matrizes poliméricas é impulsionada em termos de economia de energia através da redução de peso e reciclabilidade depois do descarte da peça. Além disso, elas não causam abrasão das ferramentas de processamento. Entretanto, o tempo e a temperatura de exposição influenciam fortemente em suas propriedades. Compósitos reforçados com fibras vegetais estão sendo usados em cosméticos, automóveis, ferramentas e móveis ⁽⁵³⁾.

O processamento de compósitos com fibras naturais deve acontecer em temperaturas menores que 200 °C, pois em temperaturas maiores a fibra pode sofrer degradação, induzindo a cuidados nos processamentos de extrusão e injeção. Além disso, também podem sofrer absorção de água nestes compósitos, provocando distorções, inchaço e flambagem, esses problemas devem ser cuidados, a fim de ter uma peça com um acabamento dimensional ideal, e também para não comprometer o desempenho do produto ⁽⁵⁴⁾.

A adição de fibras em um polímero é relativamente fácil e pode ser muito eficaz no seu reforço, a rigidez aumenta, ao mesmo tempo, a elongação até a ruptura diminui ⁽⁵⁵⁾. Além disso, em um compósito reforçado com fibra vegetal acrescentando 20% de fibra como reforço, produz um aumento de 30% no módulo de flexão ⁽⁵⁶⁾.

O caráter polar hidrofílico das fibras vegetais é causado devido aos grupos hidroxila (-OH) presentes em sua molécula, dificultando o uso em matrizes poliméricas de matriz hidrofóbica ⁽⁵⁷⁾. Os materiais lignocelulósicos apresentam a decomposição térmica de seus componentes em diversas faixas de temperatura e é fortemente dependente da estrutura complexa ⁽⁵⁸⁾, assim, a hemicelulose se decompõe entre 150 a 350°C, enquanto a celulose entre 275 a 350°C e a lignina entre 250°C e 500°C ⁽⁵⁹⁾.

2.5 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

O prefixo “bio-“ não significa que é mais amigo do ambiente, como por exemplo, biodiesel, bioplástico, o material “bio-“ deve se decompor na natureza como esperado. Os bioplásticos, que podem incluir o poli(ácido láctico) e a poliamida são amplamente descritos como plásticos derivados de material vegetal ou materiais que têm a capacidade de se degradar em componentes naturais. Eles podem ser biodegradáveis, um mecanismo natural que quebra o material devido à ação de bactérias, fungos ou algas, assim como compostáveis, um mecanismo que divide o material em dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos ⁽⁶⁰⁾.

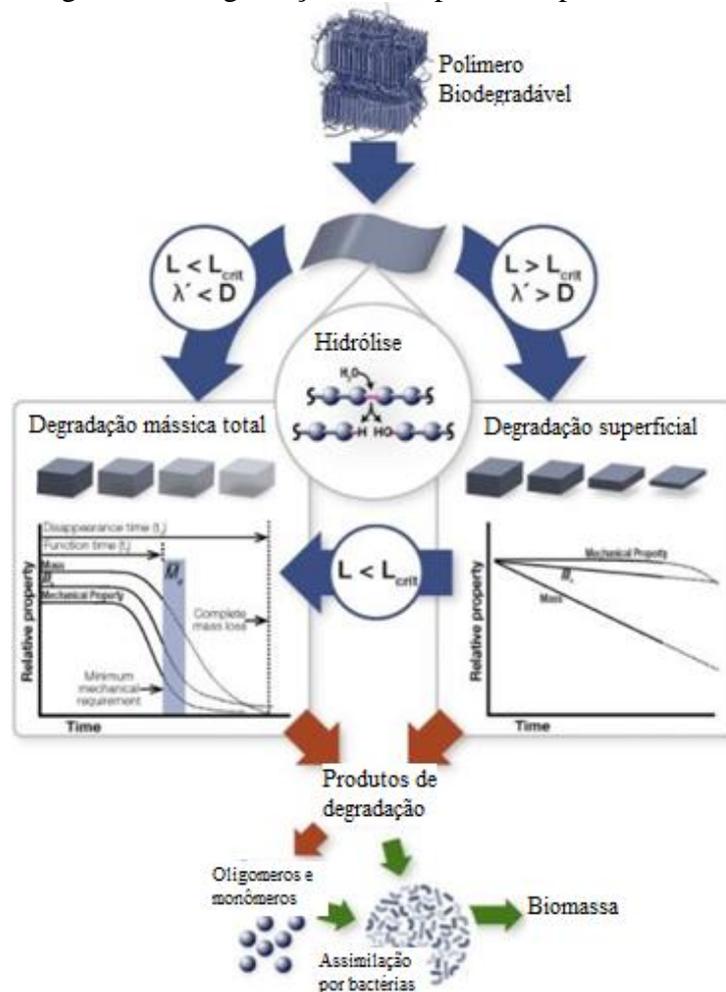
Os polímeros podem ser degradados por diversos mecanismos: termodegradação, fotodegradação, degradação mecânica, hidrólise ou oxidação térmica. A hidrólise é um tipo de degradação química onde a H₂O divide as ligações covalentes hidrolisáveis de um polímero que possua grupos funcionais éster, éter e anidrido, por exemplo. A hidrólise depende de parâmetros como a atividade da água, temperatura, pH e tempo de exposição na água. Este último é mais dependente do tipo de grupo funcional que o polímero apresenta, portanto, polímeros hidrofílicos absorvem uma maior quantidade de água quando comparado com os hidrofóbicos, aumentando a velocidade de degradação.

Um polímero amorfo será mais facilmente degradável que um cristalino, porque os domínios cristalinos dificultam a permeabilidade da água na matriz. Podemos citar o PLA para ilustrar a degradação por hidrólise que na presença de água rompe as ligações ésteres ⁽⁶²⁾.

A hidrólise, figura 16, é um mecanismo de erosão superficial ($\lambda > D$; $L > L_{crit}$), onde L é a espessura da amostra, L_{crit} é a espessura crítica da amostra, λ' é a taxa de primeira ordem

de hidrólise e D é o coeficiente de difusão. Este mecanismo acontece primeiro, onde o polímero é erodido, a partir da superfície e o material polimérico permanece intacto, mantendo assim, o peso molecular médio e as propriedades mecânicas. A massa diminui constantemente conforme a espessura do material. Neste ponto, o mecanismo de erosão superficial muda para a erosão estrutural ($\lambda' < D$; $L < L_{crit}$), a qual a taxa de hidrólise é acelerada e atinge o seu valor crítico. A partir deste ponto, o polímero se despolimeriza em produtos solúveis em água (oligômeros e monômeros), que são consumidos por microrganismos e transformados em biomassa ou mineralizados para CO_2 , H_2O , CH_4 e outros produtos metabólicos ⁽⁶²⁾.

Figura 16 - Degradação de um polímero por hidrólise.



Fonte: Laycock et al ⁽⁶²⁾.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, métodos de caracterização e condições de processamento utilizados durante a realização deste estudo estão descritos neste capítulo. A metodologia empregada neste trabalho foi dividida em 3 etapas, como segue: Etapa 1: Preparação dos corpos de prova (compósito de fibra curta + PLA; compósito de fibra longa + PLA; PLA virgem processado); Etapa 2: Análise lignocelulósica da fibra vegetal (determinação dos teores de celulose, hemicelulose, lignina e teor de cinzas por processos laboratoriais); Etapa 3: Análise de degradação dos corpos de prova (por intemperismo natural durante 2 meses e por compostagem num período de 3 meses). A figura 17 apresenta o fluxograma dos procedimentos desenvolvidos em cada etapa do trabalho.

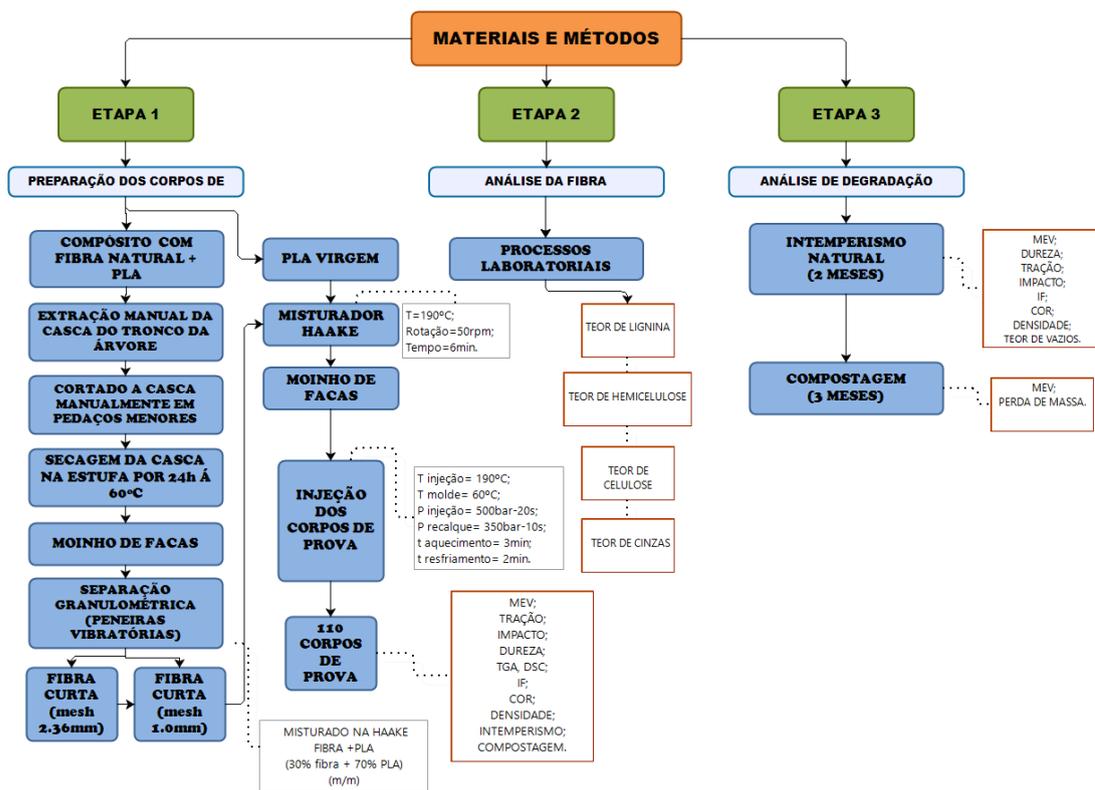


Figura 17 - Fluxograma dos materiais e da metodologia utilizada nas etapas do trabalho.

3.1 ETAPA 1: PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

3.1.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta etapa foram os seguintes:

- a) PLA – Polylactide resin CAS#9051-89-2 – marca: INGENIO BIOPOLYMER 6260D – Nature Works – USA;
- b) Fibra vegetal proveniente da casca da árvore Embira, da espécie *Daphnopsis racemosa Griseb* retirada da região sul do estado do Rio Grande do Sul.

3.1.2 Metodologia

3.1.2.1 Seleção e Preparação das Amostras

O PLA utilizado neste trabalho é específico para se trabalhar junto com fibras. Este polímero foi processado com as fibras vegetais, curta e longa, e também foi processado sozinho, para ter o mesmo processamento dos demais corpos de prova. A árvore Embira foi retirada da região de Canela, como mostrado na figura 18-a e na figura 18-b é mostrado a árvore que foi coletada nesta região.

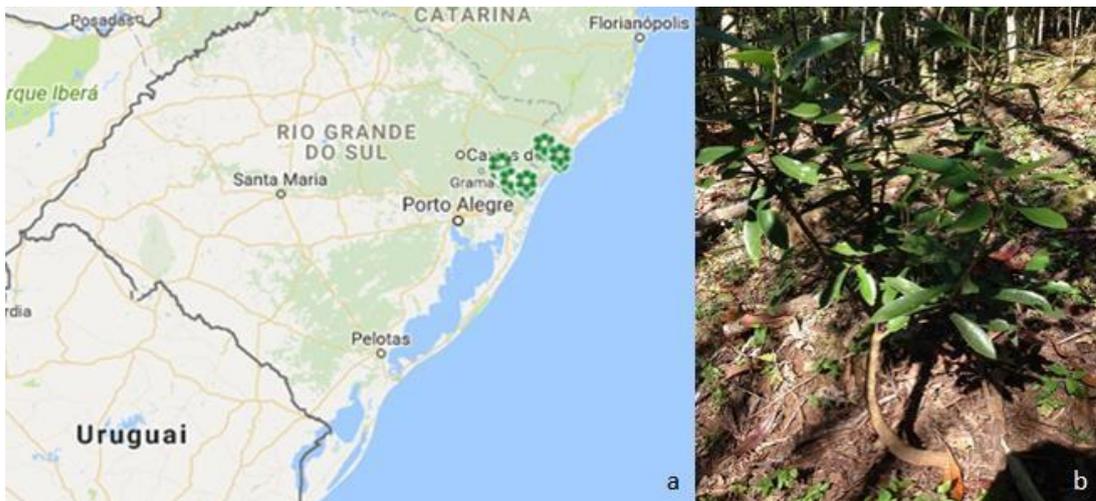


Figura 18 - a- Região da qual foi retirado à árvore Embira para estudo científico da sua fibra;
b- árvore estudada.

Primeiramente foi retirado todas as folhas da árvore e cortado o caule, tronco em pedaços menores, figura 19-a, em seguida foi retirado a fibra do tronco, figura 19-b.



Figura 19 - a- Tronco e caule da árvore Embira; b- Extração da casca (fibra vegetal).

A preparação da fibra vegetal consistiu em um pré-corte com tesoura da casca retirada da árvore, figura 20, e secagem na estufa por 24h à 60 °C, para posteriormente ser cominuído em um moinho de facas Retsch, modelo SM300 com velocidade das facas de 1000rpm e abertura de peneira de 1cm x 1cm.



Figura 20 - Pré-corte da fibra vegetal.

As fibras que passaram pelo moinho de facas foram colocadas em peneiras vibratórias, de mesh: 4,75 mm; 2,36 mm; 1,00 mm; 500 μ m e 250 μ m. Foram selecionadas as fibras de tamanho 2,36 mm e 1,00 mm, fibra longa e fibra curta respectivamente.

Na preparação dos compósitos termoplásticos foram misturados a matriz polimérica (PLA) e a fibra curta e longa na proporção mássica de PLA/FC (70/30 % m/m), PLA/FL (70/30 % mm) baseado na literatura de trabalhos já realizados. O PLA virgem fornecido está na forma de pellets, entretanto passou pelo mesmo processamento dos compósitos para fins de comparação de propriedades.

3.1.3 Processamento

3.1.3.1 Preparação das Misturas

A figura 21 mostra o fluxograma de preparação dos compósitos de PLA/FC, PLA/FL e PLA virgem. Os compósitos e o PLA virgem foram preparados no Laboratório de Materiais Poliméricos (Lapol), em um misturador Haake Rheomix OS Polylab, rosca dupla com razão comprimento/diâmetro (L/D) igual a 25. A figura 22 mostra o Haake utilizado para a preparação das amostras.

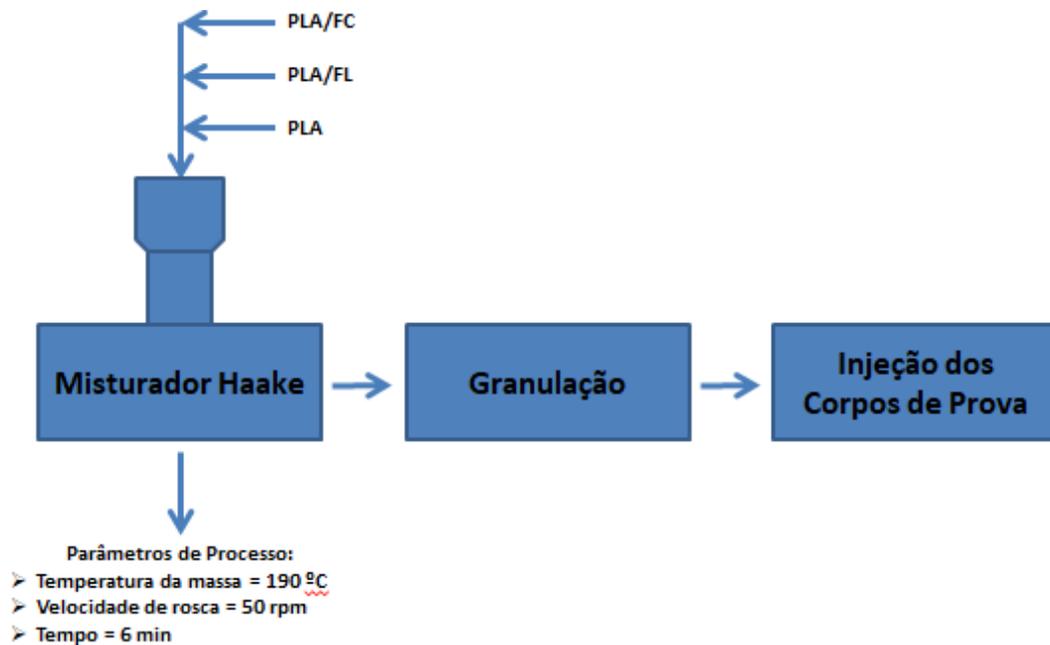


Figura 21 - Fluxograma de preparação dos compósitos PLA/FC, PLA/FL e do PLA.

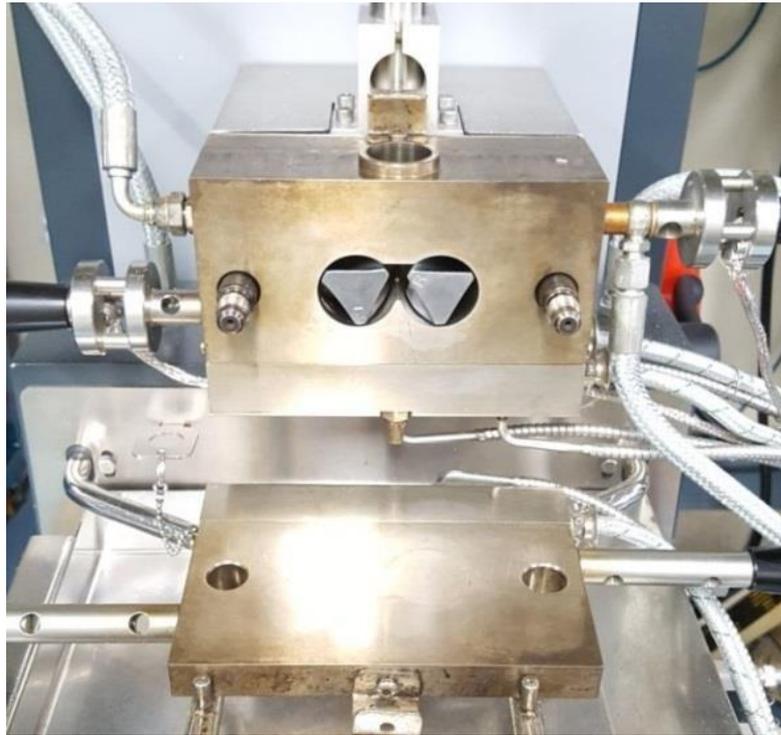


Figura 22 - Misturador Haake utilizado para o preparo dos compósitos e do PLA virgem.

Depois de passar pelo misturador Haake, os compósitos e o PLA virgem foram então moídos e triturados para a redução de tamanho, na forma de flakes (Figura 23-a e b), em um moinho de facas Retsch, modelo SM300, pertencente ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem dos Materiais (Lacor). Na Figura 24 é mostrado o moinho de facas utilizado para a granulação das amostras.



Figura 23 - a- Flakes de fibra vegetal longa com PLA; b- flakes de fibra vegetal curta com PLA; c- flakes de PLA virgem.



Figura 24 - Moinho de facas utilizado para a redução de tamanho das amostras.

3.1.3.2 Injeção dos Corpos de Prova

Depois da granulação, a mini-injetora Thermo Scientific Haake MiniJet II, pertencente ao Lapol, foi utilizada para a obtenção dos corpos de prova. A temperatura de injeção foi de 190 °C, com temperatura de molde de 60 °C, sob pressão de injeção de 500 bar e pressão de recalque de 350 bar, com tempo de injeção de 20s, tempo de aquecimento de 3 min e tempo de resfriamento de 2 min. Foram produzidos corpos de prova para ensaio mecânico de impacto e tração. Na figura 25-a é mostrada a injetora de bancada, na figura 25-b o molde para corpos de prova para ensaio de impacto, na figura 25-c o molde para corpos de prova para ensaio de tração e na figura 26 os corpos de prova obtidos na injeção.

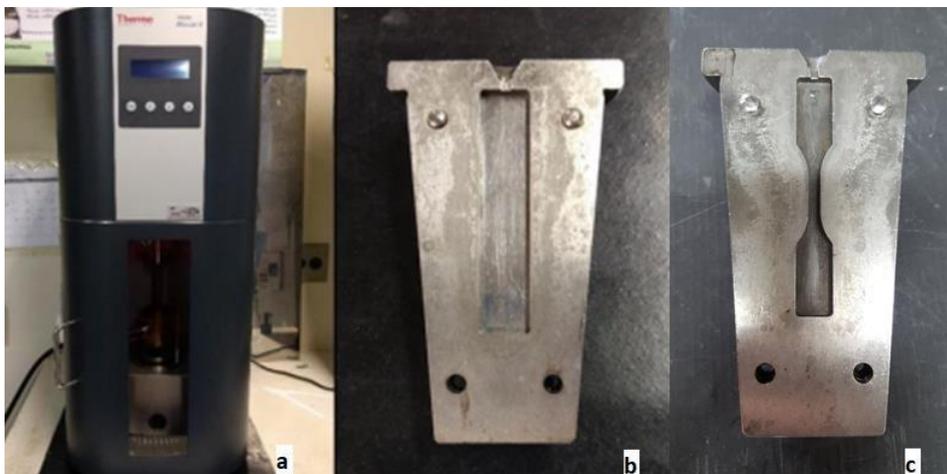


Figura 25 - Injetora de bancada e moldes utilizados na preparação dos corpos de prova.

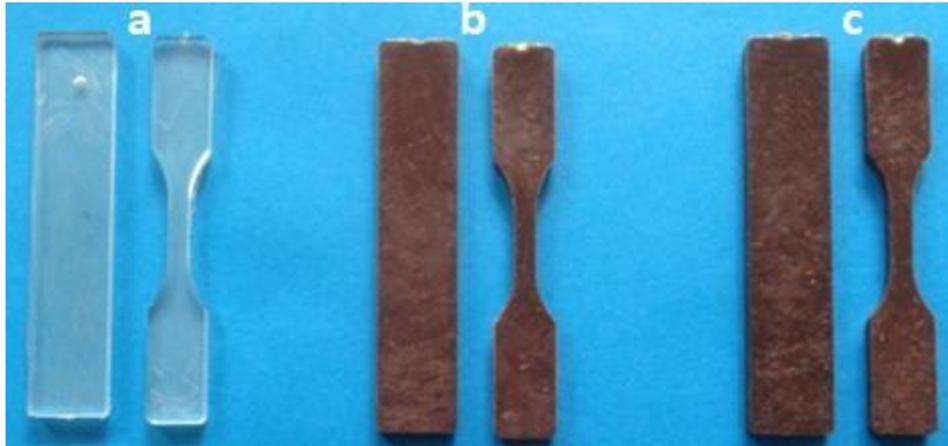


Figura 26 - Corpos de prova injetados, a- PLA virgem, b- PLA/FL, c- PLA/FC.

3.2 ETAPA 2: ANÁLISE LIGNOCELULÓSICA DA FIBRA

A fibra vegetal Embira foi preparada segundo a norma ABNT (NBR 6923), em triplicata, para se obter o teor de cinzas, e para a determinação da composição química (lignina, hemicelulose e celulose) foi utilizado as normas ASTM 2, ASTM M e ASTM C, também em triplicatas, realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (Lapol) ⁽⁶³⁾.

3.2.1 Teor de Cinzas

3.2.1.1 Materiais

Os materiais utilizados para se obter o teor de cinzas foram os seguintes:

- a) cadinho;
- b) forno mufla – marca SP Labor - 1200
- c) dessecador;
- d) balança analítica.

3.2.1.2 Metodologia

A figura 27 mostra o fluxograma do procedimento realizado para se obter o teor de cinzas.

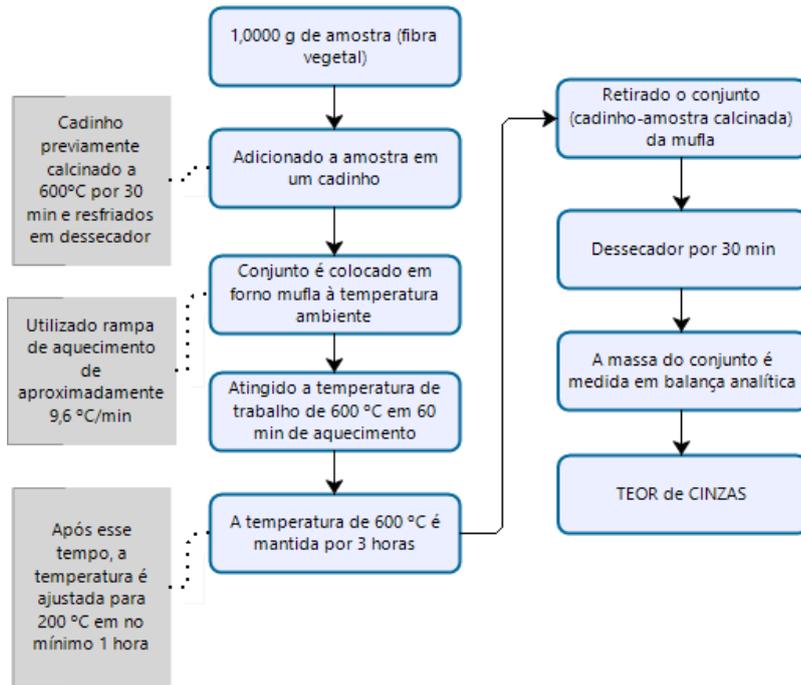


Figura 27 - Fluxograma do procedimento realizado para a determinação do teor de cinzas da fibra vegetal.

O teor de cinzas foi calculado seguindo a equação:

$$\text{Teor de Cinzas (TC\%)} = \frac{(MRAC - MR)}{MA} \times 100 \quad (1)$$

Onde MRAC é a massa do recipiente + amostra calcinada, MR, massa do recipiente; MA, massa da amostra.

3.2.2 Teor de Lignina

3.2.2.1 Materiais

Os materiais utilizados para se obter o teor de lignina foram os seguintes:

- almofariz;
- ácido sulfúrico 72% (m/m);
- pistilo;
- água destilada;
- balão volumétrico de 500 ml;

- f) manta aquecedora;
- g) condensador;
- h) funil de vidro;
- i) papel filtro;
- j) papel indicador de pH;
- k) estufa;
- l) dessecador;
- m) balança analítica.

3.2.2.2 Metodologia

A figura 28 mostra o fluxograma do procedimento realizado para se obter o teor de lignina.

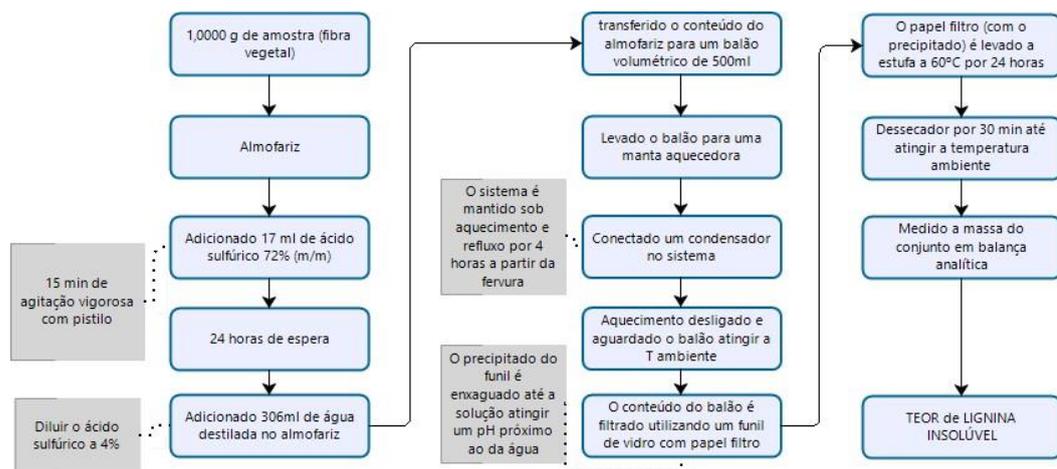


Figura 28 - Fluxograma do procedimento realizado para a determinação do teor de lignina da fibra vegetal.

O teor de lignina foi calculado seguindo a equação:

$$\text{Teor de Lignina (TL\%)} = \frac{(MFL - MF)}{MA} \times 100 - (TC) \quad (2)$$

Onde MFL é a massa do filtro + lignina, após a secagem na estufa, MF, massa do filtro limpo e seco; MA, massa da amostra; TC, o teor de cinzas calculado anteriormente no tópico 3.2.1.2.

3.2.3 Teor de Holocelulose

O termo holocelulose é usado para designar os carboidratos totais presentes em uma célula vegetal (celulose e demais carboidratos, e pentoses, denominados em conjunto como hemicelulose), portanto, se calculou o teor de holocelulose da fibra para se obter os teores de celulose e hemicelulose.

3.2.3.1 Materiais

Os materiais utilizados para se obter o teor de holocelulose foram os seguintes:

- a) erlenmeyer de 500 ml;
- b) água destilada;
- c) banho de glicerina;
- d) termômetro;
- e) clorito de sódio (NaClO_2);
- f) ácido acético glacial com pureza $\geq 99,85\%$;
- g) barra magnética;
- h) funil de vidro;
- i) papel filtro;
- j) estufa;
- k) dessecador;
- l) balança analítica.

3.2.3.2 Metodologia

A figura 29 mostra o fluxograma do procedimento realizado para se obter o teor de holocelulose.

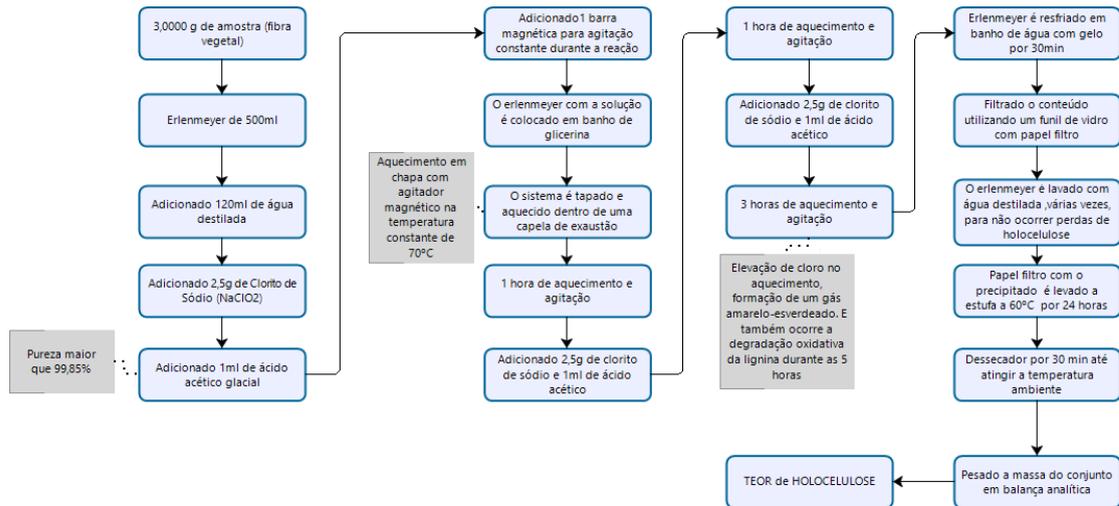


Figura 29 - Fluxograma do procedimento realizado para a determinação do teor de holocelulose da fibra vegetal.

O teor de holocelulose foi calculado seguindo a equação:

$$\text{Teor de Holocelulose (TH\%)} = \frac{(MFH - MF)}{MA} \times 100 \quad (3)$$

Onde MFH é a massa do filtro + holocelulose, após a secagem na estufa, MF, massa do filtro limpo e seco; MA, massa da amostra.

3.2.4 Teor de Alfacelulose (Celulose)

3.2.4.1 Materiais

Os materiais utilizados para se obter o teor de celulose foram os seguintes:

- almofariz;
- solução de NaOH 17,5% (m/v);
- pistilo;
- água destilada;
- funil de vidro;
- papel filtro;
- estufa;
- dessecador;
- balança analítica.

3.2.4.2 Metodologia

A figura 31 mostra o fluxograma do procedimento realizado para se obter o teor de celulose.

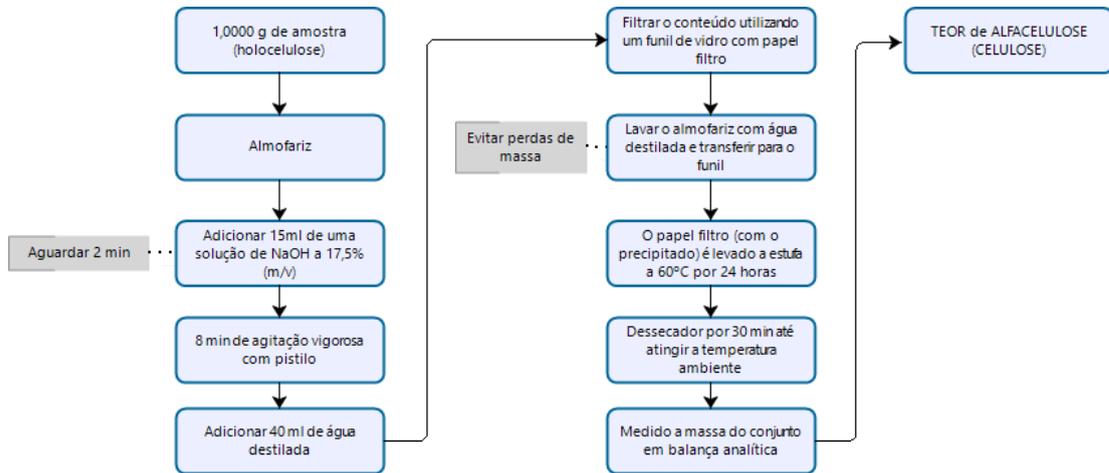


Figura 30 - Fluxograma do procedimento realizado para a determinação do teor de celulose da fibra vegetal.

O teor de celulose foi calculado seguindo a equação:

$$\text{Teor de Celulose (TC\%)} = \frac{(MFA - MF)}{MAH} \times 100 \quad (4)$$

Onde MFA é a massa do filtro + alfacelulose (celulose), após a secagem na estufa, MF, massa do filtro limpo e seco; MAH, massa da amostra de holocelulose.

3.2.5 Teor de Hemicelulose

O teor de hemicelulose foi calculado seguindo a equação:

$$\text{Teor de Hemicelulose (THe\%)} = TH\% - TC\% \quad (5)$$

Onde TH% é o teor de holocelulose e TC% é o teor de celulose.

3.3 ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO

3.3.1 Intemperismo Natural

As amostras de PLA virgem e dos compósitos (PLA+FL e PLA+FC) foram expostas a ambiente natural externo da cidade de Porto Alegre, no Bairro Agronomia, em frente ao Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia-UFRGS (Figura 31) com ângulo de inclinação de 45° em relação ao chão, em Porto Alegre, RS (Brasil), Latitude 30 ° 05 S, Longitude 51 ° 11 W, durante os meses de outubro a dezembro de 2017, conforme a norma ASTM D 1435.⁽⁷⁾ Foram utilizados 7 corpos de prova de impacto e 5 corpos de prova de tração para cada composição.



Figura 31 - Amostras de PLA virgem e dos compósitos (PLA+FL e PLA+FC) expostos ao intemperismo natural entre outubro e dezembro de 2017.

3.3.1.1 Condições Climáticas

Durante o período de exposição ao intemperismo natural avaliou-se o nível de insolação, incidente na cidade de Porto Alegre e também os parâmetros ambientais (temperatura máxima, precipitação e umidade relativa), utilizando-se dados obtidos através do

Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa (BDMEP) e do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

O teste iniciou no dia 03/10/2017, quando os corpos de prova foram colocados no intemperismo, sendo concluído o teste com a retirada das amostras no dia 03/12/2017 para avaliação de suas propriedades.

As condições climáticas deste período estão resumidas na figura 32, com os valores de insolação, precipitação, temperatura máxima e umidade relativa registradas durante os dois meses de teste.

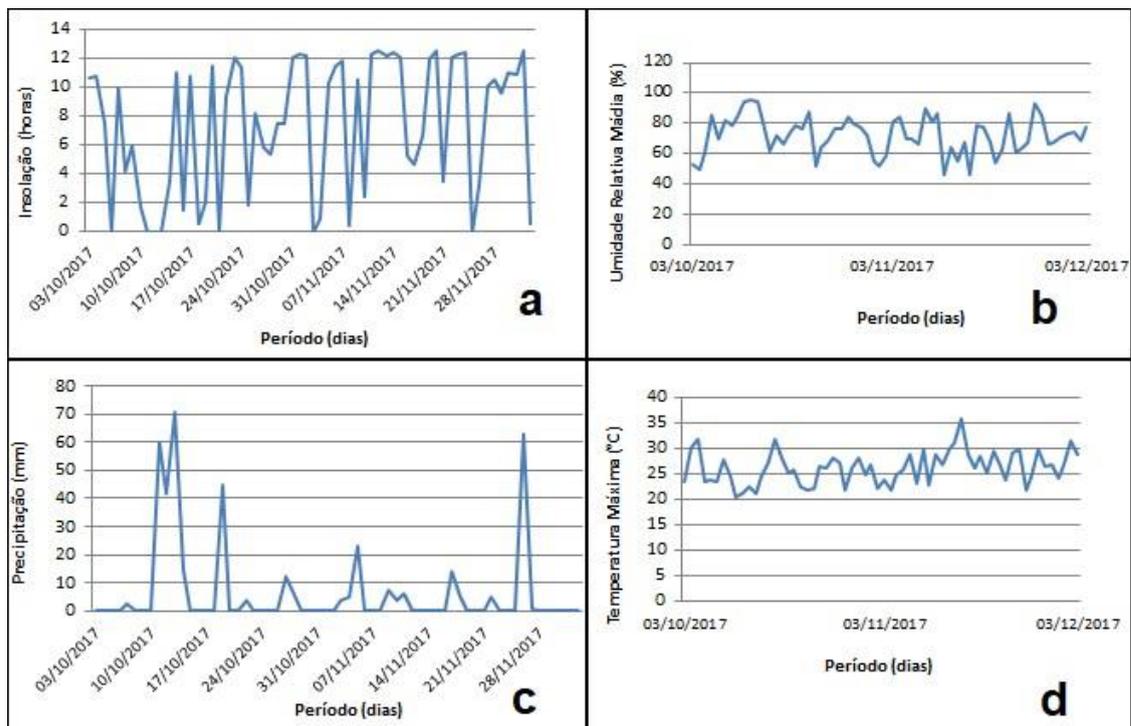


Figura 32 - Condições climáticas durante o ensaio de intemperismo natural: (a) insolação, (b) umidade relativa média, (c) precipitação, (d) temperatura máxima.

Verificou-se que o mês de outubro foi mais chuvoso do que o mês de novembro, atingindo valores altos de precipitação (70 mm). As médias dos parâmetros durante o período foram: precipitação = 6,3 mm; umidade relativa = 72,06 %; temperatura máxima = 26 °C e insolação = 7,4 horas diária. A insolação teve uma média acima da média anual do estado do Rio Grande do Sul, 6, segundo o Atlas Solarimétrico do Brasil do ano de 2000, escala varia de 3 a 10 pontos, chegando a média 8 no estado do Ceará. Valores altos de insolação, precipitação e umidade relativa do ar contribuem para a degradação das amostras.

3.3.2 Compostagem

As amostras de PLA virgem e dos compósitos (PLA+FL e PLA+FC) foram colocadas em solo compostado, em ambiente externo, para avaliar a biodegradação (Figura 33), processo de decomposição aeróbica da matéria orgânica por organismos heterótrofos aeróbios. Neste método os polímeros foram enterrados em um ambiente simulado de solo compostado, a base de terra e descartes orgânicos, conforme a norma ASTM D6400-12 ⁽¹⁹⁾ ⁽⁶⁴⁾.

O teste iniciou no dia 09/02/2018. Os corpos de prova foram enterrados (6 corpos de prova de cada composição), e após um mês foram retirados para avaliação da perda de massa e novamente foram enterrados, sendo concluído o teste com a retirada das amostras no dia 09/05/2018 para avaliação de suas propriedades. Além da degradação das amostras por avaliação da perda de massa, também foram realizadas imagens de MEV. ⁽⁶⁵⁾ O cálculo da perda da massa das amostras foi realizado seguindo a equação 6:

$$\text{Perda de Massa (\%)} = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (6)$$



Figura 33 - Amostras de PLA virgem e dos compósitos (PLA+FL e PLA+FC) enterrados em compostagem entre fevereiro e maio de 2018.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das amostras de tempo zero, das amostras após a exposição ao intemperismo natural foi realizada por meio de ensaios físicos, mecânicos, térmicos, reológicos e morfológicos. Também foram caracterizadas as amostras após o período de compostagem, amostras da fibra da casca e do tronco da árvore, conforme mostra a tabela 5, especificando cada amostra com o tipo de caracterização.

Tabela 5 - Relação entre as amostras e o tipo de caracterização.

	TEMPO ZERO			INTEMPERISMO NATURAL			COMPOSTAGEM			TEMPO ZERO		
<u>Amostras</u>	PLA virgem	PLA + FL	PLA + FC	PLA virgem	PLA + FL	PLA + FC	PLA virgem	PLA + FL	PLA + FC	PLA virgem	Fibra da casca	PLA + FL
<u>Caracterização</u>	MEV, tração, impacto, dureza, teor de vazios, densidade, cor, IF			MEV, tração, impacto, dureza, teor de vazios, densidade, cor, IF			MEV, perda de massa			TGA, DSC		

3.4.1 Brilho e Parâmetros de Cor

As amostras foram analisadas suas propriedades calorimétricas de brilho (*gloss*) e também a luminosidade (*L*) e coloração através dos parâmetros de cor *a* e *b* (verde (-a) a vermelho (+a), azul (-b) a amarelo (+b) e preto (*L*=0) até branco (*L*=100). Foi utilizado um espectrofotômetro Spectro-Guide BYK, em concordância com as normas ASTM D2244-16⁽⁶⁶⁾ e ASTM D1003-13⁽⁶⁷⁾, sendo feitas quatro medições para cada amostra. (ASTM D2244-16⁽⁶⁶⁾, 2016; ASTM D1003-13, 2013⁽⁶⁷⁾).

3.4.2 Tração

O ensaio mecânico de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 4200, segundo a norma ASTM D638-14, utilizando célula de carga de 5000 N e velocidade de afastamento de 2 mm/min. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada composição, confeccionados na Mini-injetora Thermo Scientific Haake Minijet II. (ASTM D638-10, 2010)⁽⁶⁸⁾.

3.4.3 Resistência ao Impacto Izod

A resistência ao impacto Izod foi realizada no equipamento Ceast, modelo Impactor II, de acordo com a norma ASTM D256-10. Foram utilizados 7 corpos de prova para cada composição, moldados por injeção, sem entalhe e martelo de 2,75 J, sob temperatura ambiente. O ensaio foi realizado no laboratório de Polímeros (Lapol), no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. (ASTM D256 - 10, 2010) ⁽⁶⁹⁾.

3.4.4 Dureza

O ensaio de dureza foi realizado em pedaços de corpos de prova injetados. Foi utilizado o equipamento Woltest Sd 300, na escala Shore D, segundo a norma ASTM D2240-15. Foram realizadas 5 medidas de dureza em cada amostra e o ensaio foi realizado no laboratório de Polímeros (Lapol), no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. (ASTM D2240-10, 2010) ⁽⁷⁰⁾.

3.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento termogravimétrico modelo TGA Q50, com aquecimento de temperatura ambiente até 840°C e com taxa de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de N₂, conforme norma ASTM E1131-08. (ASTM E1131 – 08, 2008) ⁽⁷¹⁾. Foi realizado no laboratório de Polímeros (Lapol), no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

3.4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial foi utilizada para obter informações da cristalinidade e transições térmicas como a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de transição vítrea (T_g), entalpia de fusão (ΔH_f) e entalpia de cristalização (ΔH_c) das amostras. As amostras de aproximadamente 10,0 mg foram submetidas ao aquecimento até 350°C, durante o primeiro aquecimento térmico, em um equipamento da marca *TA Instruments DSC Q20*, sob taxa de 10°C/min em atmosfera de N₂, de acordo com a norma ASTM D 3417. O grau de cristalinidade (% X_c) foi calculado utilizando-se o valor de referência de entalpia de fusão (ΔH° padrão) do PLA 100% cristalino (93 J/g), obtido na literatura ⁽⁷²⁾. (ASTM D3417 - 99, 1999) ⁽⁷³⁾. Assim, com os valores das

entalpias de fusão, cristalização das amostras e a entalpia padrão do PLA, determinou-se o índice de cristalinidade das amostras, segundo a equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(\Delta H^\circ * \Phi_m)} \times 100 \quad (7)$$

$$X_{cc} = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(\Delta H^\circ * \Phi_m)} \times 100 \quad (8)$$

Onde: X_c é o índice de cristalinidade do PLA virgem; X_{cc} é o índice de cristalinidade do PLA no compósito; ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra obtida na análise; ΔH_c é a entalpia de cristalização à frio do compósito obtida na análise; ΔH° é a entalpia de fusão padrão para o PLA e Φ_m é a fração mássica de PLA.

3.4.7 Índice de Fluidez

Os ensaios de índice de fluidez das amostras foram realizados no equipamento Ceast Modular Melt Flow, segundo a norma ASTM D1238-13. Foram utilizadas as condições de 190 °C/2,16 Kg com tempos de pré-aquecimento e de corte de 20 s e 10 s, respectivamente. (ASTM D1238-13, 2013) ⁽⁷⁴⁾.

3.4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície das amostras de tempo zero, após intemperismo e após compostagem foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o uso do microscópio eletrônico JEOL JSM 6060, com imagens de 30 e 100 vezes de ampliação. As amostras foram cortadas manualmente, fixadas sobre stubs com fitas de carbono e metalizadas em ouro. O ensaio foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), na UFRGS.

3.4.9 Densidade e Teor de Vazios

A densidade de cada amostra foi determinada utilizando-se o método de deslocamento de água, pelo princípio de Arquimedes, segundo a norma abpe/M001 e o teor de vazios foi calculado segundo a norma ASTM D 2734-94 ⁽⁷⁵⁾. Para o cálculo do teor de vazios também foi calculado a densidade da fibra vegetal a qual foi medida por pignometria segundo a norma NBR 11936. ⁽⁷⁶⁾ Todas as medidas foram realizadas em triplicata ⁽⁷⁵⁾. (ASTM D2734-16) ⁽⁷⁷⁾.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA VEGETAL EMBIRA

A figura 34 apresenta a composição química da fibra vegetal, a qual foi obtida por métodos de análise lignocelulósica da utilizada na Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária) ⁽⁴⁶⁾. Observa-se que a fibra vegetal apresenta um alto teor de celulose, o que pode influenciar no bom desempenho mecânico, justificando sua utilização em cordas, pela sua alta resistência à tração. Santos (2012), no seu estudo faz uma comparação entre a composição de diversas fibras naturais, dentre elas está a fibra de sisal e fibra de bananeira, em que apresentam uma alta resistência a tração em suas aplicações e também apresentam altos teores de celulose ⁽⁴⁸⁾.

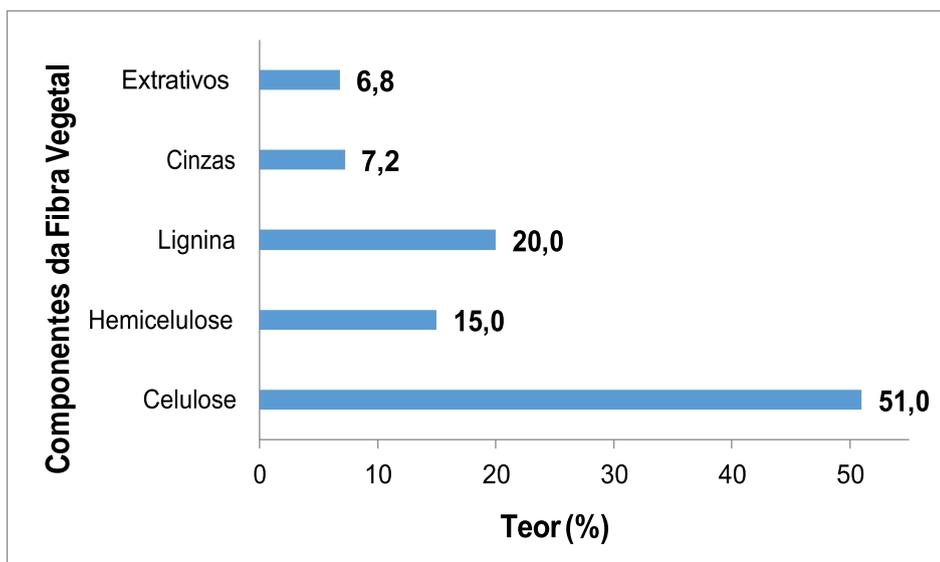


Figura 34 - Composição química da fibra vegetal Embira.

Leão (2016) ⁽⁶³⁾ realizou um estudo pelo mesmo método para a caracterização de fibras de bagaço de cana-de-açúcar para obtenção destes teores ⁽⁶³⁾. Sabe-se que essa composição está relacionada com o local de crescimento da planta. Devido aos nutrientes disponíveis no solo. Foi importante realização dos dois ensaios, com a finalidade de confirmar esses teores, pois este material lignocelulósico não havia sido estudado anteriormente.

Para confirmação da composição química da fibra vegetal, na Figura 35 é apresentado à curva termogravimétrica da fibra da casca de Embira obtida pela análise de TGA. É possível verificar vários estágios de decomposição, e correlacionando com dados da literatura sobre as temperaturas que os componentes lignocelulósicos sofrem decomposição, podemos estimar os teores que correspondem a umidade e extrativos, hemicelulose, celulose, lignina e um alto teor de resíduos.

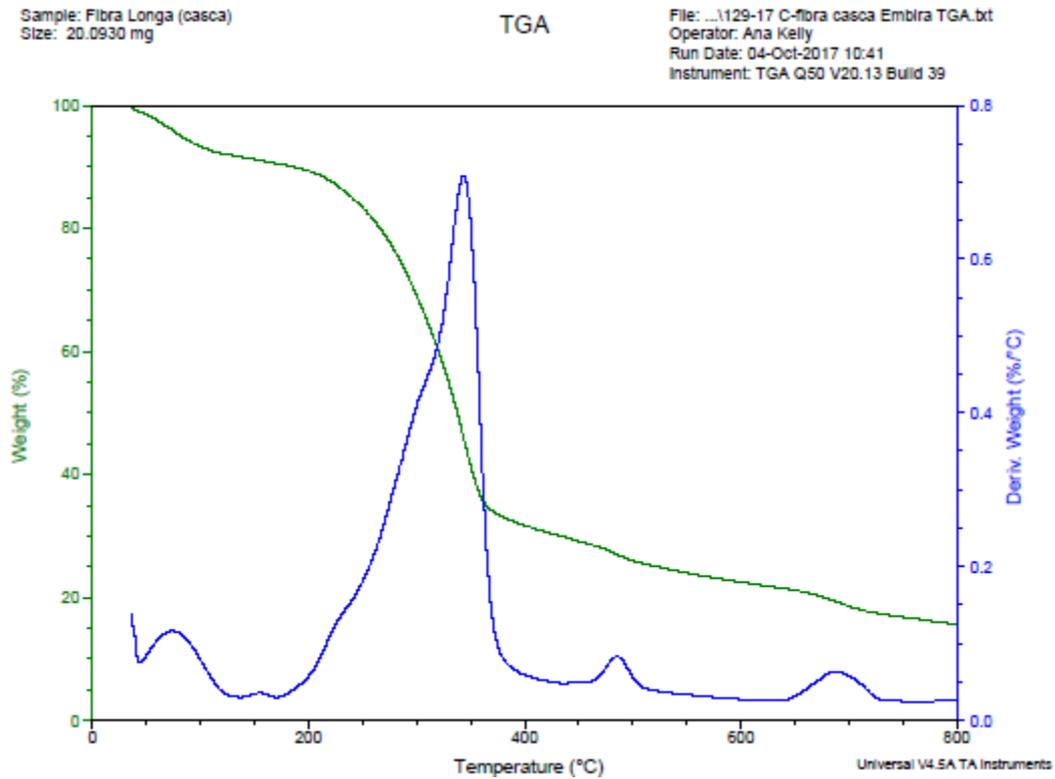


Figura 35 - TGA da fibra longa.

A tabela 6 mostra a composição estimada da fibra vegetal, sabendo as temperaturas de degradação de cada componente pela literatura, assim, as temperaturas de degradação foram extraídas a partir da análise termogravimétrica mostrando uma relação muito próxima da composição de celulose, hemicelulose e lignina, quando comparado ao método analítico laboratorial.

Tabela 6 – Análise dos teores de cada componente da fibra vegetal Embira obtida por análise de TGA.

Componentes	Teores
Extrativos	5%
Resíduos	15%
Lignina	15,25%
Hemicelulose	12,75%
Celulose	52%

4.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MATRIZ PLA, REFORÇO E COMPÓSITO DE FIBRA LONGA

Nas figuras 36 e 37 e na tabela 7 são apresentadas as curvas de TGA, DTG e análise destes resultados, respectivamente das amostras de PLA, fibra vegetal e o compósito. Nestas análises foram analisadas a temperatura de início de decomposição, a perda de massa associada a cada estágio de decomposição e as temperaturas de pico. Observa-se que a amostra de polímero virgem tem uma maior estabilidade térmica e apresenta somente um estágio de decomposição, referente ao próprio polímero, por outro lado a fibra vegetal apresenta menor estabilidade de todas as amostras apresentando vários estágios de decomposição, o primeiro foi referente, provavelmente, a evaporação de umidade e alguns extrativos de baixa massa molar, depois a hemicelulose e posteriormente a celulose e lignina de menor e maior massa molar. Observa-se também que o compósito de PLA com fibra (30%) foi influenciado pela matriz, pois mostrou maior estabilidade do que a fibra vegetal.

As curvas de DTG mostraram com mais clareza alguns eventos, os quais não foram possíveis detectar na análise de TGA, os resultados indicam que a fibra vegetal inicia a decomposição da hemicelulose em 224°C, da celulose em 300 °C e da lignina em 400 °C. Tais faixas de temperatura coincidem com o estudo de Verheyen et al (2004) ⁽⁵⁹⁾ que cita que a hemicelulose se decompõe entre 150 a 350°C, a celulose entre 275 a 350°C e a lignina entre 250°C e 500°C ⁽⁵⁹⁾.

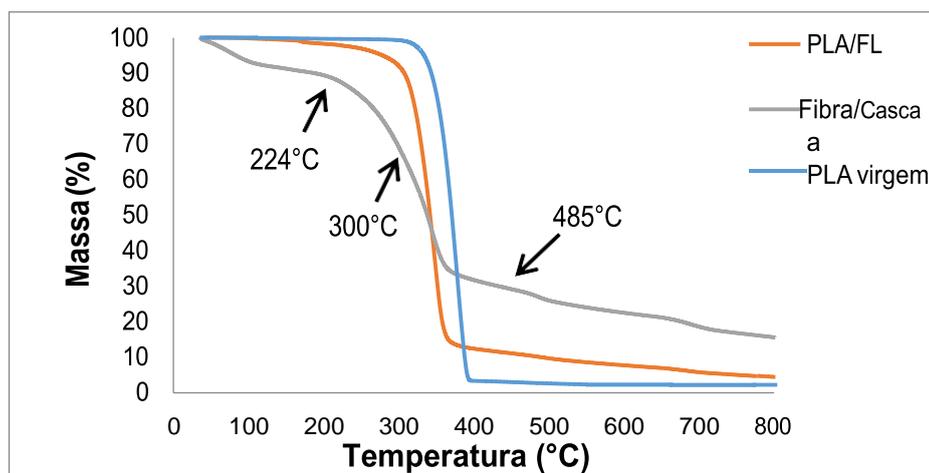


Figura 36 - TGA das amostras de PLA virgem, da fibra vegetal Embira e do compósito de PLA com fibra longa.

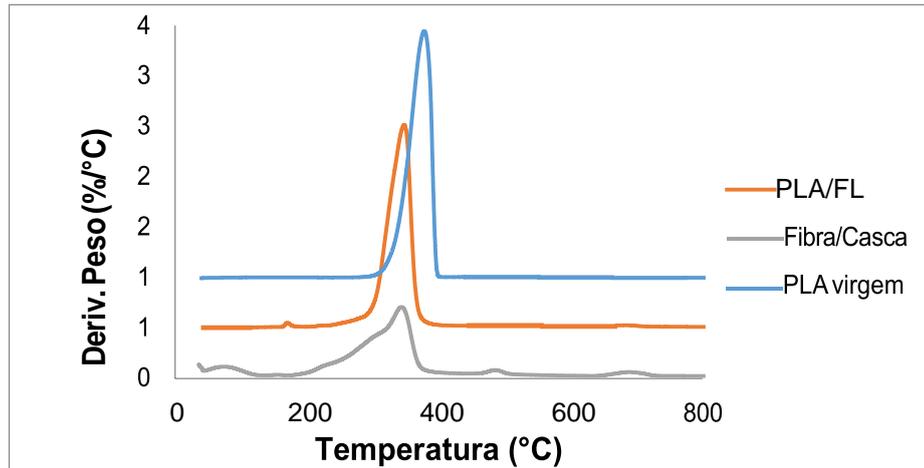


Figura 37- DTG das amostras de PLA virgem, da fibra vegetal Embira e do compósito de PLA com fibra longa.

Tabela 7 - Propriedades térmicas obtidas das curvas de TGA e DTG das amostras.

Amostras	TGA						DTG		
	T5%, °C	%m1	%m2	%m3	%m4	%cinzas	Tp1, °C	Tp2, °C	Tp3, °C
Fibra/Casca	90	5	12,75	52	15,25	15	224,64	300 a 343,9	485 a 600
PLA virgem	334	0,5	97,37	N.D	N.D	2,13	N.D	N.D	N.D
PLA/FL	280	2,6	85	8	N.D	4,4	N.D	N.D	492 a 600

T5%: temperatura em 5% de perda de massa;

%m: perda de massa em cada estágio de decomposição.

Tp1 ombro de pico da hemicelulose; Tp2 pico da celulose; Tp3 pico da lignina;

ND: não detectável.

4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DA MATRIZ PLA, REFORÇO E COMPÓSITO DE FIBRA LONGA

Na figura 38 e tabela 8 são apresentadas as curvas de DSC e propriedades obtidas pelas curvas, respectivamente, das amostras. Observa-se que na curva da fibra vegetal ocorre um primeiro evento endotérmico referente, provavelmente, a evaporação da água e após um segundo evento endotérmico em torno de 175°C correspondente a decomposição da hemicelulose e alguns extrativos que confirma esse evento na figura 37 de DTG. A curva do PLA virgem apresenta uma inflexão de 2ª ordem no início do aquecimento (representada com um círculo no gráfico) que corresponde a Tg do polímero, também é observado na curva do compósito (PLA/FL) uma inflexão do evento de 2ª ordem no início do aquecimento (número 1 na figura 38) representando a Tg do PLA do compósito seguido de um pequeno pico endotérmico referente a relaxação de tensões do histórico térmico, pois a análise foi feita no

primeiro aquecimento. O número 2 na curva do compósito está mostrando um pico exotérmico de cristalização à frio do PLA, que pode ser explicado por algum resfriamento rápido durante o processo de injeção em que ocorreu nucleação sem crescimento, assim durante o aquecimento, na análise de DSC, os núcleos começaram a cristalizar. A temperatura de fusão do PLA virgem e do compósito não tiveram modificações significativas. Entretanto, grau de cristalinidade do PLA virgem foi de 52% e do compósito foi de 42% devido a presença da carga vegetal do compósito, que dificulta as cadeias do PLA se cristalizar. Sabe-se pela literatura que fibras são nucleadoras de cristais, no entanto, impedem o aumento da cristalização⁽⁵⁶⁾.

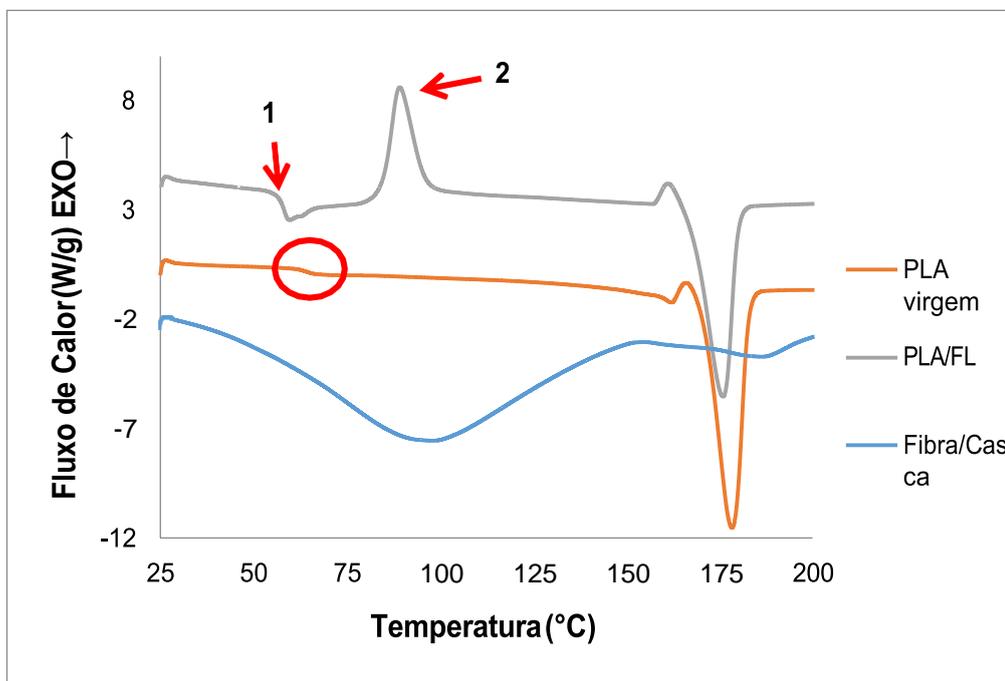


Figura 38 - DSC das amostras de PLA virgem, da fibra vegetal Embira e do compósito de PLA com fibra longa.

Tabela 8 - Propriedades térmicas obtidas das curvas de DSC das amostras.

Amostras	DSC					
	Tg (°C)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
PLA virgem	64,02	ND	ND	178,25	49,02	52
PLA/FL	58,39	89,29	19,47	175,79	46,97	42

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas foram analisadas comparando as amostras de PLA virgem, PLA/FL e PLA/FC entre os estados de tempo zero (após injeção) e de 2 meses de intemperismo natural.

4.4.1 Teste de Tração

Na figura 39 são apresentados os gráficos de tensão x deformação das amostras ensaiadas em teste de tração. Fica evidenciado que as amostras de tempo zero apresentam uma maior rigidez pela elevação do módulo elástico em comparação com as amostras depois de sofrerem intemperismo natural, pois sofreram degradação. A amostra de PLA/FL de tempo zero apresentou o maior módulo elástico pois a fibra longa atua como reforço na matriz polimérica, entretanto, a maior resistência a tração foi encontrada no PLA virgem (curva da cor verde).

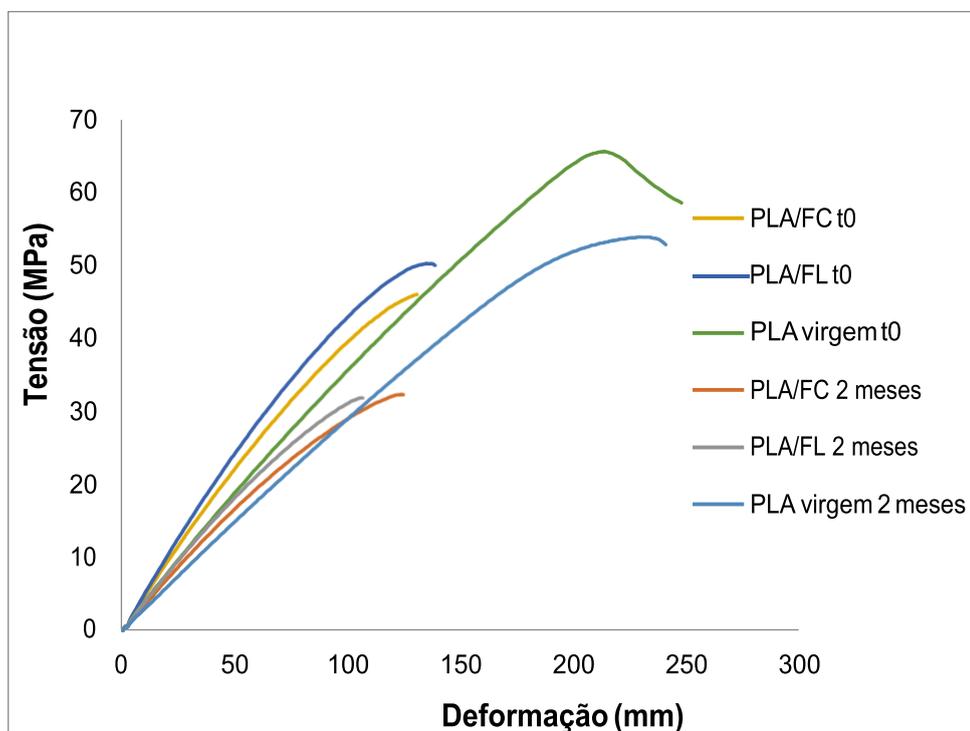


Figura 39 - Tensão x deformação das amostras antes e após intemperismo natural de 2 meses.

As tabelas 9 e 10 mostram algumas propriedades avaliadas, entretanto, não sofreram grandes alterações entre as amostras do tempo zero e as amostras de 2 meses de intemperismo. A tensão de escoamento, deformação de escoamento e deformação na ruptura tiveram diminuição dos números dos compósitos em comparação com o número obtido no PLA virgem devido a incorporação de carga na matriz polimérica, assim como a diminuição dos valores após o intemperismo natural, devido a cisão de cadeias. A dureza permaneceu inalterada tanto entre os períodos de avaliação e também entre as amostras.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas de tração das amostras.

Amostras	Tensão Escoamento (MPa)		Deformação Escoamento (%)	
	tempo zero	2 meses	tempo zero	2 meses
PLA	64,23 ± 1,40	58,96 ± 0,65	2,88 ± 0,06	2,67 ± 0,10
PLA + FL	48,73 ± 1,16	31,79 ± 0,60	1,74 ± 0,06	1,63 ± 0,06
PLA + FC	44,2 ± 1,48	30,89 ± 0,54	1,73 ± 0,09	1,59 ± 0,09

Tabela 10 - Propriedades mecânicas de tração e dureza das amostras.

Amostras	Deformação Ruptura (%)		Dureza (Shore D)	
	tempo zero	2 meses	tempo zero	2 meses
PLA	3,19 ± 0,21	3,04 ± 0,14	78,80 ± 0,75	79,00 ± 0,63
PLA + FL	1,81 ± 0,02	1,66 ± 0,05	78,00 ± 1,26	76,20 ± 0,40
PLA + FC	1,76 ± 0,09	1,61 ± 0,09	79,20 ± 0,75	74,40 ± 1,02

A figura 40 apresenta os módulos elásticos das amostras antes e após intemperismo natural obtidas do ensaio de tração. Observa-se que os compósitos apresentam um maior módulo elástico em comparação com o PLA virgem, pois a incorporação da fibra vegetal deixou o material mais rígido. O compósito com fibra longa possui um maior módulo em comparação com o compósito de fibra curta, pois a fibra longa atua como reforço e a fibra curta como carga na matriz. As amostras que sofreram intemperismo natural apresentaram queda nos seus valores, entretanto, os compósitos apresentaram uma maior perda, mostrando que sofreram degradação em comparação com o PLA virgem, provavelmente pela rugosidade da superfície dos corpos de prova que facilitaram a influencia das condições climáticas no período avaliado, mostradas na figura 32, levando a possível degradação hidrolítica e stress- cracking, termo-oxidação entre outros. Segundo a literatura, Canevarolo Jr.⁽⁷⁸⁾, o módulo elástico está relacionado com a rigidez do polímero, assim, quanto maior o valor do módulo, maior a rigidez do polímero. Catto (2012)⁽⁷⁹⁾ realizou um estudo semelhante com matriz polimérica de polietileno de alta densidade (PEAD) com pó de madeira da espécie *eucaliptos*

grandis (EU) com a mesma proporção mássica de fibra vegetal de 30% m/m utilizada neste trabalho, a amostra de PEAD/EU apresentou um módulo elástico de 385 MPa, muito inferior do encontrado com matriz de PLA/FL de 3,76 GPa. Oksman (2003) ⁽³⁷⁾ cita em seu estudo com PLA reforçado com fibra natural de linho com 30% m/m, e apresentou um módulo elástico de 8 GPa, entretanto, nesse estudo se utilizou um agente compatibilizante, a triacetina, éster de triacetato de glicerol, da Sigma-Aldrich, favorecendo para a obtenção de um maior módulo ⁽³⁷⁾ ⁽⁷⁸⁾ ⁽⁷⁹⁾.

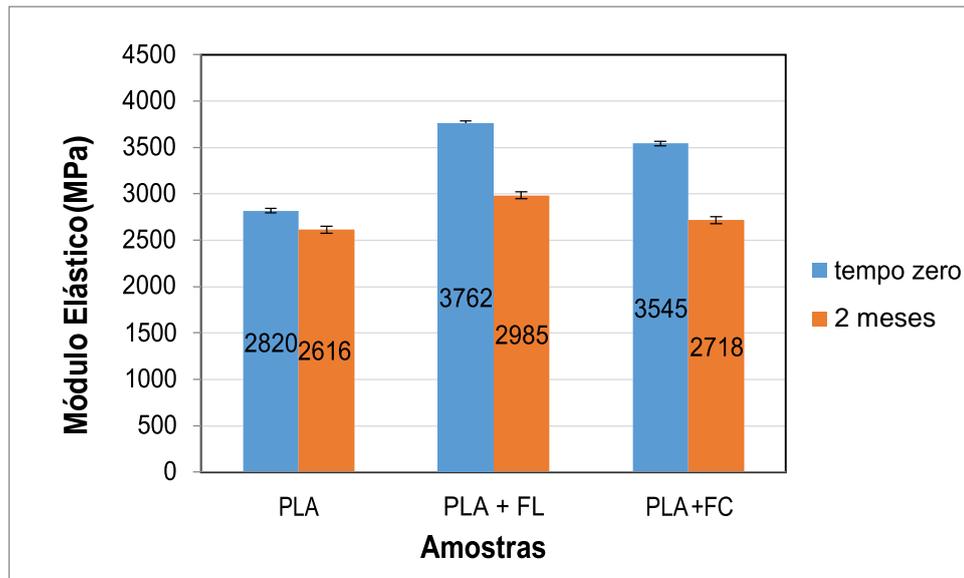


Figura 40 - Módulo elástico das amostras antes e após envelhecimento natural.

4.4.2 Resistência ao Impacto

Na figura 41 é apresentado os resultados do ensaio de resistência ao impacto das amostras avaliadas. Observa-se que a resistência diminuiu entre as amostras, devido ao aumento do módulo elástico, onde se comprova também pelos demais resultados de suas propriedades mecânicas.

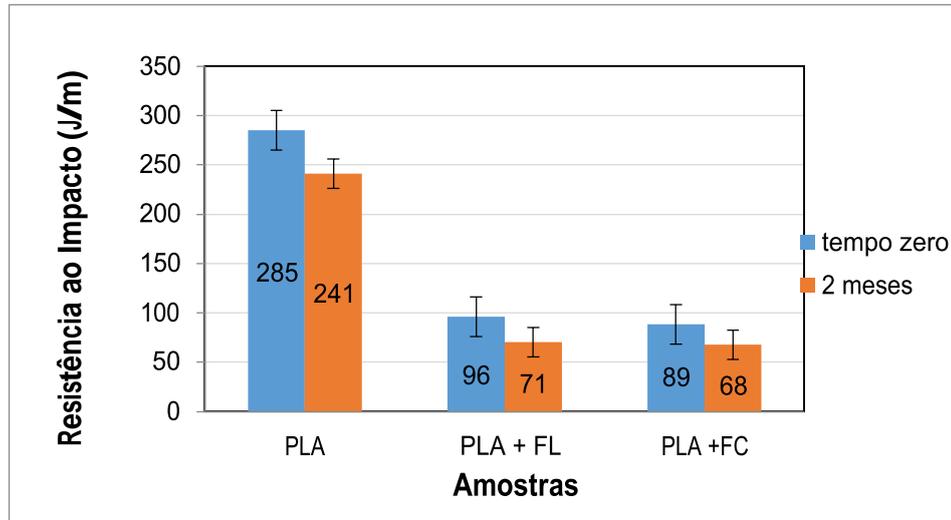


Figura 41 - Resistência ao impacto das amostras.

4.5 PROPRIEDADES FÍSICAS

Na figura 42 é apresentado a densidade das amostras de tempo zero e após intemperismo de 2 meses, esta densidade foi calculada para posteriormente se calcular o teor de vazios dos compósitos (Figura 43). No gráfico de teor de vazios as amostras de compósitos após intemperismo apresentaram um aumento no seu teor de vazios, pois as amostras foram colocadas em um ambiente externo e ocorreu Stress-cracking, processo de degradação que associa dois efeitos: tensão mecânica e contato com um fluido (impacto da chuva na superfície dos corpos de prova), e poderão ser vistos melhor, no item 4.9, nas imagens de MEV, isso indica que ocorreu absorção de água pelas amostras mostrando degradação. Segundo Kuruvilla (1999)⁽⁸⁰⁾ o teor de vazios pode estar relacionado com a presença de umidade na etapa de preparação dos compósitos ou também pela absorção de água depois de algum procedimento ou exposição ao ambiente natural, gerando espaços entre as macromoléculas, além da falta de adesão entre a fibra e a matriz, durante o processamento⁽⁸⁰⁾.

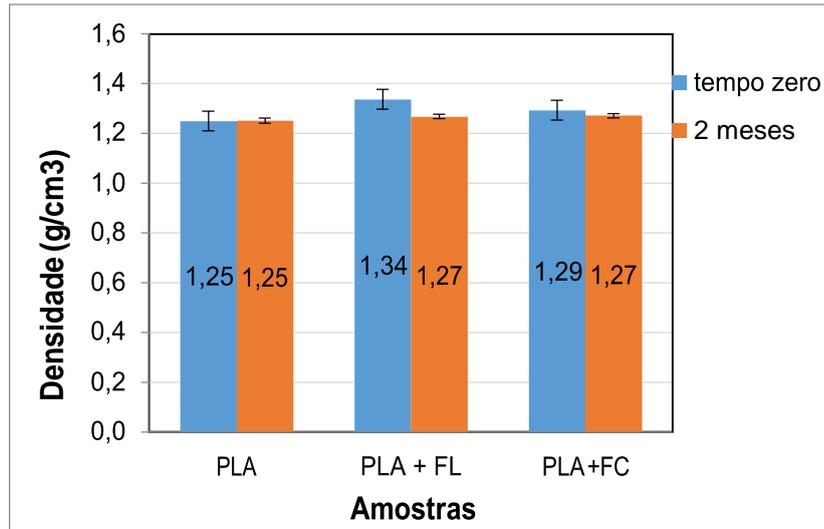


Figura 42 - Densidade das amostras em tempo zero e após 2 meses de intemperismo.

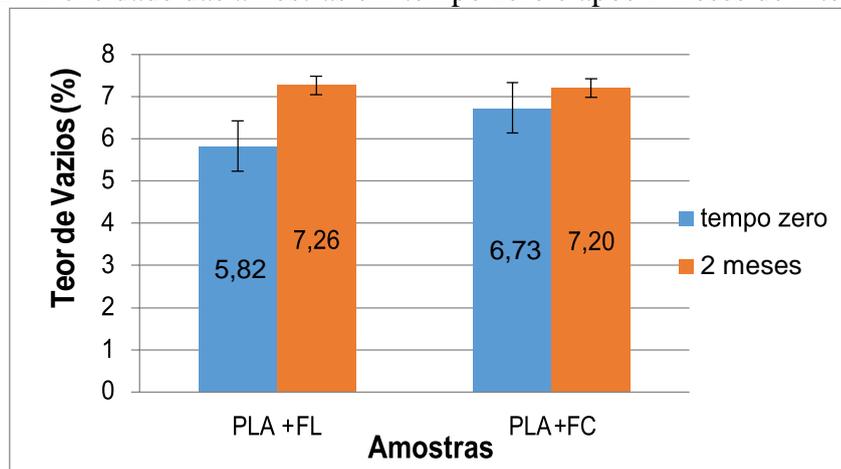


Figura 43 - Teor de vazios das amostras de compósitos antes e após intemperismo natural de 2 meses.

4.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Na figura 44 são apresentados os resultados do índice de fluidez das amostras. Observa-se que todas as amostras tanto a matriz quanto os compósitos sofreram degradação após a exposição ao intemperismo. O PLA sofre degradação hidrolítica. O período o qual o polímero foi exposto ao intemperismo, ocorreu um alto índice de precipitação atingindo valores acima de 60 mm em alguns dias, contribuindo assim com a degradação. Dentre os compósitos o de fibra longa apresentou um maior índice de fluidez após o intemperismo, como comprovado anteriormente com o teor de vazios, o que pode ter favorecido a degradação por Stress-cracking. Segundo Bataliotti (2016) que avaliou a degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões afirma que o aumento do valor do índice de fluidez é devido a diminuição da massa molecular do material, indicando a cisão das macromoléculas e degradação ⁽⁸¹⁾.

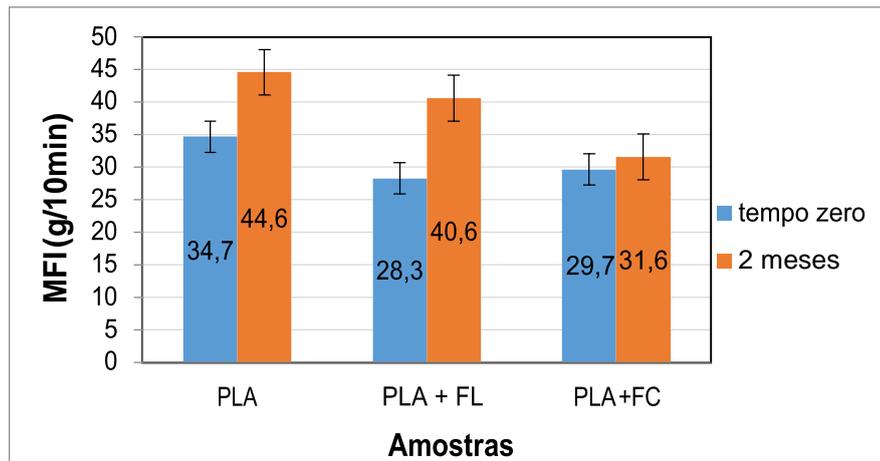


Figura 44 - Índice de fluidez das amostras em tempo zero e após 2 meses de intemperismo natural.

4.7 PROPRIEDADES COLORIMÉTRICAS DO PLA VIRGEM E DOS COMPÓSITOS

Nas figuras 46 e 47 e na tabela 11 são apresentados os resultados colorimétricos das amostras no tempo zero e após 2 meses de intemperismo. Os parâmetros variam conforme o esquema da figura 45 e o parâmetro “g” indica mais brilho. Observa-se na tabela 11 que o parâmetro L do PLA virgem é alto, justificado pela sua transparência do material, e esse parâmetro nos compósitos de tempo zero é menor, pois a sua cor era mais escura, semelhante a cor de madeira, e após os dois meses de intemperismo este parâmetro diminuiu, pois os corpos de prova ficaram mais claros após o intemperismo natural, o que pode ser melhor visualizado na figura 45. Em relação aos parâmetros de cor “a” e “b”, observa-se que as amostras apresentaram uma forte diminuição da cor avermelhada (“+a”) o que confirma o aumento de L. O brilho após o intemperismo foi reduzido como mostrado na Figura 47, justificado pelo aparecimento de fissuras devido ao Stress Cracking nas amostras.

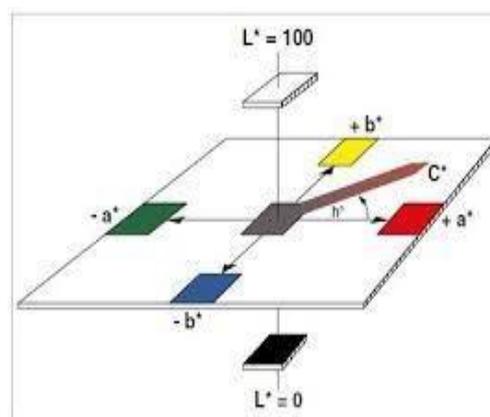


Figura 45 - Variação dos parâmetros de calorimetria

Tabela 1 - Dados de calorimetria das amostras de tempo zero e após 2 meses de intemperismo.

AMOSTRA	L	a	b	g
PLA virgem t0	78,43 ± 0,27	0,51 ± 0,01	2,73 ± 0,17	60,55 ± 0,64
PLA virgem 2 meses	76,38 ± 0,27	0,49 ± 0,07	3,17 ± 0,34	31,51 ± 0,85
PLA/FL t0	29,26 ± 0,35	6,48 ± 0,67	7,02 ± 0,78	11,12 ± 0,42
PLA/FL 2 meses	65,35 ± 0,63	1,69 ± 0,21	7,50 ± 0,69	2,53 ± 0,12
PLA/FC t0	29,99 ± 0,63	6,21 ± 0,39	7,22 ± 0,46	8,97 ± 0,83
PLA/FC 2 meses	61,43 ± 0,73	2,33 ± 0,23	8,38 ± 0,73	3,92 ± 0,73

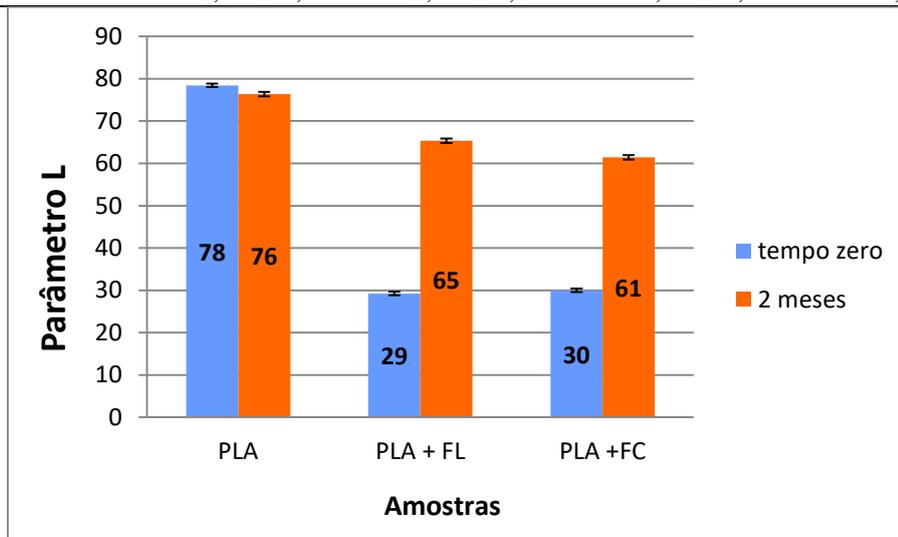


Figura 1 - Parâmetro L das amostras de tempo zero e após intemperismo natural.

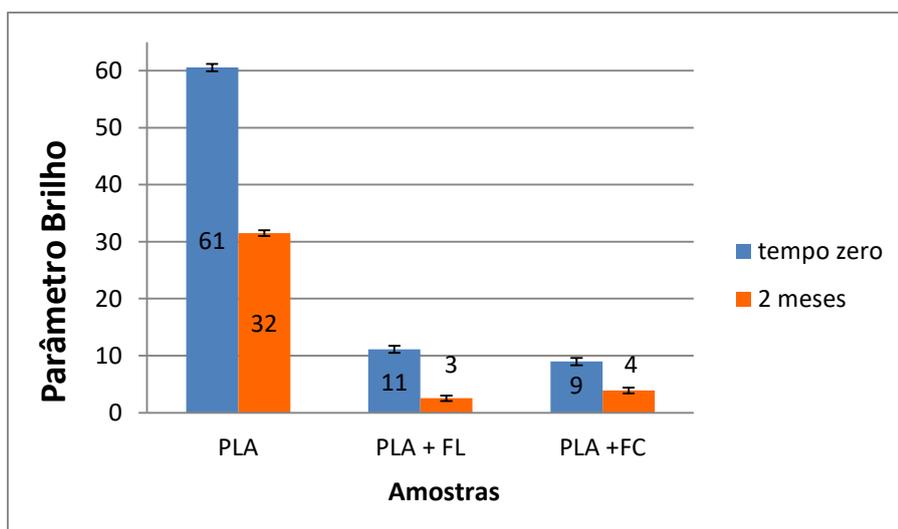


Figura 2 - Parâmetro brilho das amostras de tempo zero e após intemperismo natural.

Para uma melhor visualização do aspecto físico das amostras, na figura 48 mostra os corpos de prova de tempo zero (48-a- PLA virgem, 48-d- PLA/FC e 48-g- PLA/FL), após intemperismo natural de 2 meses (48-b- PLA virgem, 48-e- PLA/FC e 48-h- PLA/FL) e após compostagem de 3 meses (48-c- PLA virgem, 48-f- PLA/FC e 48-i- PLA/FL). Observa-se a mudança de coloração entre os compósitos (branqueamento), já o PLA um leve amarelamento após as condições de exposição ao intemperismo natural. Catto (2015) estudo a resistência ao intemperismo natural com amostras de compósito de PP com madeira e afirma que alterações na superfície como perda de consistência e brilho evidencia a degradação das amostras ⁽⁸²⁾. Observa-se também que todas as amostras não apresentaram mudanças drásticas na cor e sim na topografia quando submetidos a compostagem.

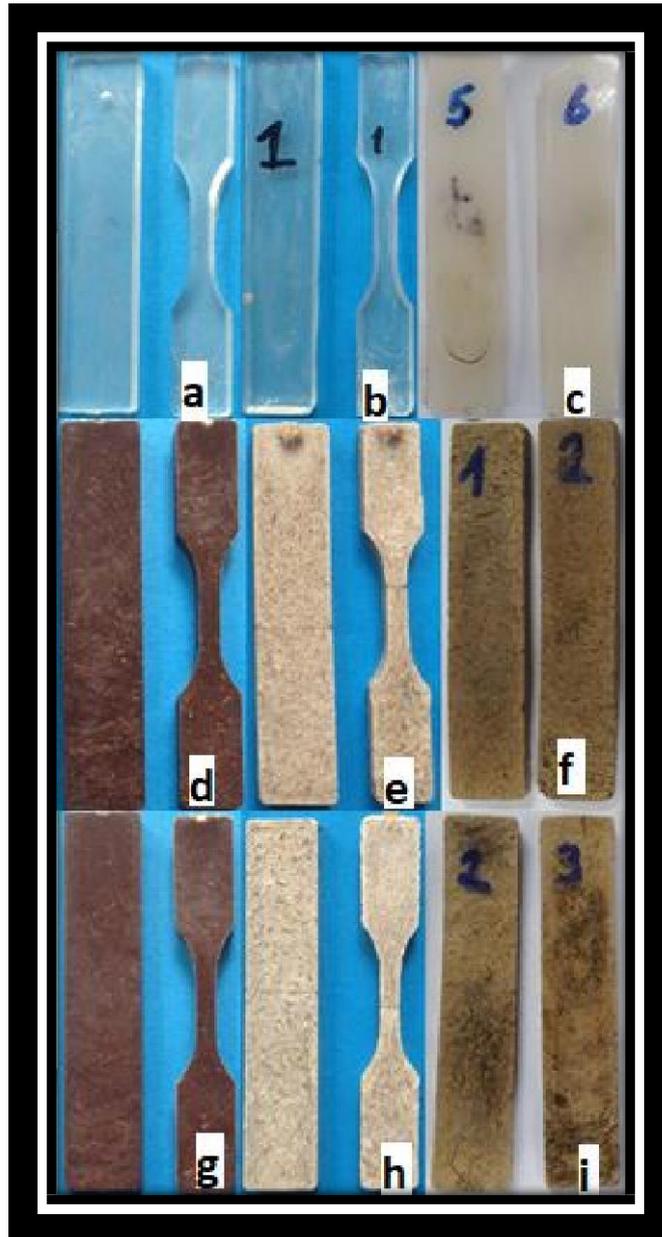


Figura 48 - Amostras em tempo zero, depois de sofrer intemperismo de 2 meses e após compostagem de 3 meses; a- PLA virgem tempo zero, b- PLA virgem intemperismo, c- PLA virgem compostagem, d- PLA/FC tempo zero, e- PLA/FC intemperismo, f- PLA/FC compostagem, g- PLA/FL tempo zero, h- PLA/FL intemperismo, i- PLA/FL compostagem.

4.8 PERDA DE MASSA DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS A COMPOSTAGEM

Na figura 49 e tabela 12 é apresentado a perda de massa das amostras de PLA virgem, PLA com fibra longa e PLA com fibra curta. Observa-se que após 1 mês de ensaio, em solo compostado, o PLA virgem não apresentou perda de massa significativa em comparação a massa inicial. No entanto, os compósitos 3 meses de ensaio houve variação significativa, principalmente do compósito de fibra longa, pois foi o que apresentou maior perda de massa ao longo dos 3 meses de ensaio, com aproximadamente 9%. Hoque et al (2013) realizaram um estudo com polietileno de baixa densidade (PEBD) e avaliaram a degradação de suas amostras pela perda de massa, afirmando que com perda de massa ocorre degradação das cadeias poliméricas⁽⁶⁵⁾.

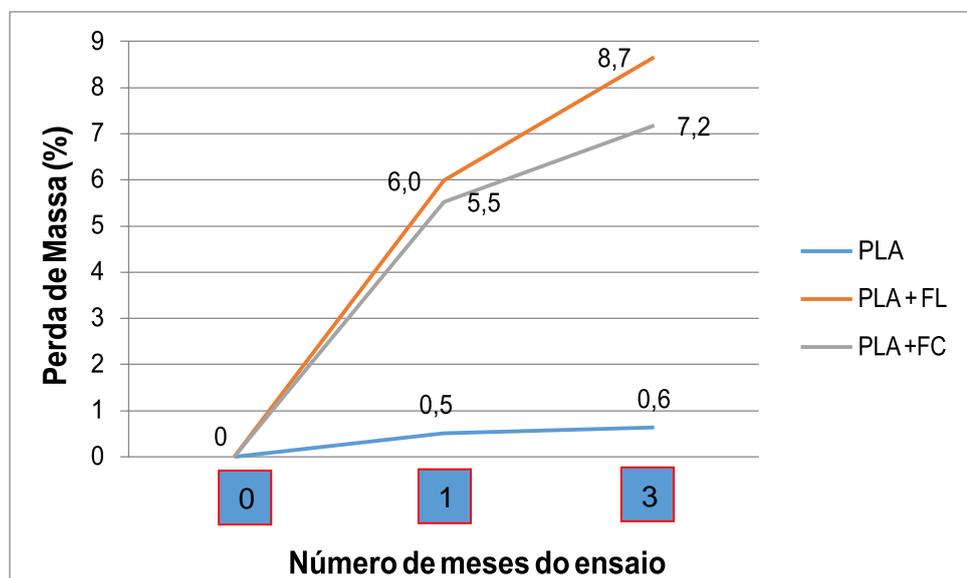


Figura 49 - Perda de massa das amostras após 3 meses de compostagem.

Tabela 12 - Massa das amostras antes do ensaio de degradação em compostagem, após 1 mês de ensaio e após 3 meses de ensaio.

Amostra	0 mês Massa (antes da degradação) (g) 9/02/18	1 mês Massa (depois da degradação) (g) 9/03/18	3 mês Massa (depois da degradação) (g) 9/05/18	Perda de massa TOTAL (%)
PLA	3,17 ± 0,03	3,16 ± 0,05	3,15 ± 0,04	0,6
PLA + FL	3,35 ± 0,06	3,15 ± 0,02	3,06 ± 0,05	8,7
PLA + FC	3,23 ± 0,07	3,05 ± 0,07	2,94 ± 0,08	9,0

4.9 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE TEMPO ZERO, SUBMETIDAS AO INTEMPERISMO E SUBMETIDAS A COMPOSTAGEM

Nas figuras 50 são mostradas as imagens de MEV das amostras de PLA virgem (50- a e 50-b PLA virgem tempo zero, 50-c e 50-d PLA virgem após 2 meses de intemperismo, 50- e 50-f PLA virgem após 3 meses de compostagem).

A figura 50-d não apresenta indícios muito significativos de degradação após a exposição no intemperismo, assim como a figura 50-f, mostrando apenas alguns pontos de erosão superficial após o período de 3 meses em solo simulado. Podemos ver também que a figura 50-a e 50-b mostram uma superfície lisa, amostras injetadas de tempo zero, e esta superfície não teve grandes diferenças em comparação com a figura 50-c e 50-e.

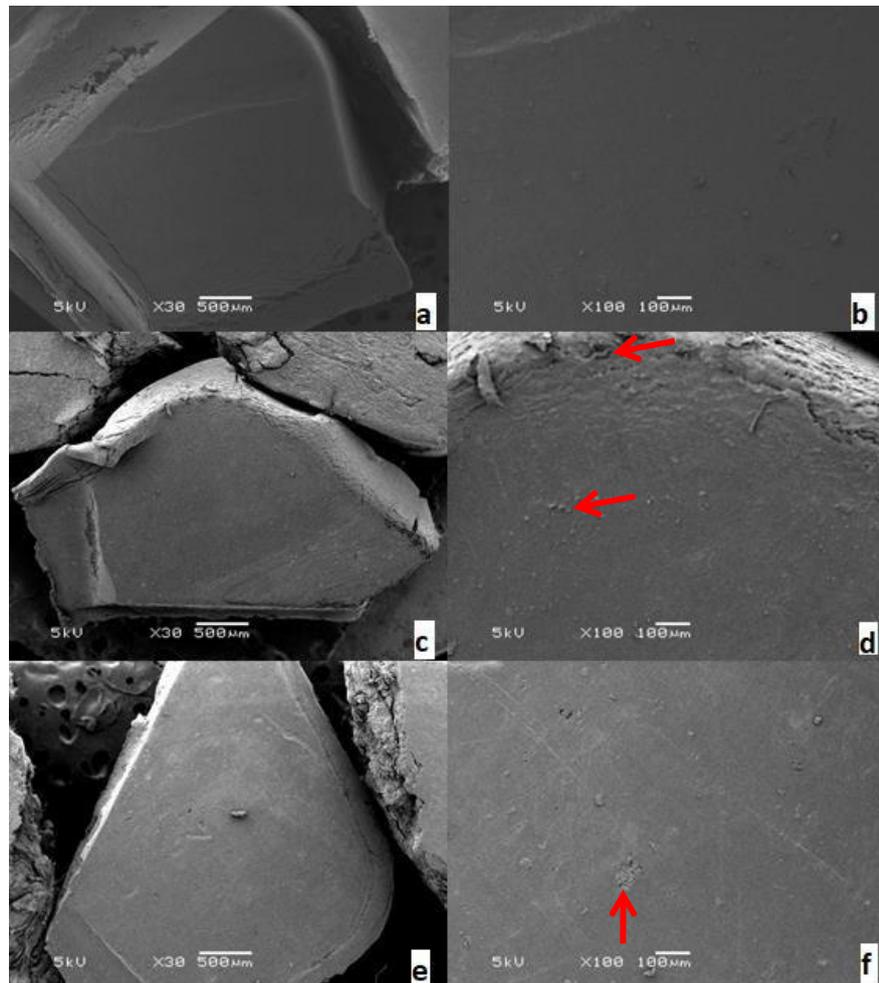


Figura 50 – Micrografias obtidas por MEV das amostras, a- PLA virgem tempo zero com 30x de aumento, b- PLA virgem tempo zero com 100x de aumento, c- PLA virgem intemperismo com 30x de aumento, d- PLA virgem intemperismo com 100x de aumento, e- PLA virgem compostagem com 30x de aumento, f- PLA virgem compostagem com 100x de aumento.

Na figura 51 são mostradas as imagens da superfície do compósito de PLA/FL (51-a e 51-b PLA/FL tempo zero, 51-c e 50-d PLA/FL após 2 meses de intemperismo, 51-e e 51-f - PLA/FL após 3 meses de compostagem) respectivamente.

Já na figura 51-d é visto uma grande erosão na superfície, indicando stress cracking e na figura 51-e e 51-f apresentam fendas de degradação, após o período de compostagem, indicando que a degradação hidrolítica foi mais favorecida pela presença das fibras em um solo compostado. Fica claro a degradação superficial das amostras depois de sofrerem intemperismo e após o período de solo compostado quando comparamos estas imagens com a figura 51-a e 51-b, pois a sua superfície está completamente lisa e sem defeitos.

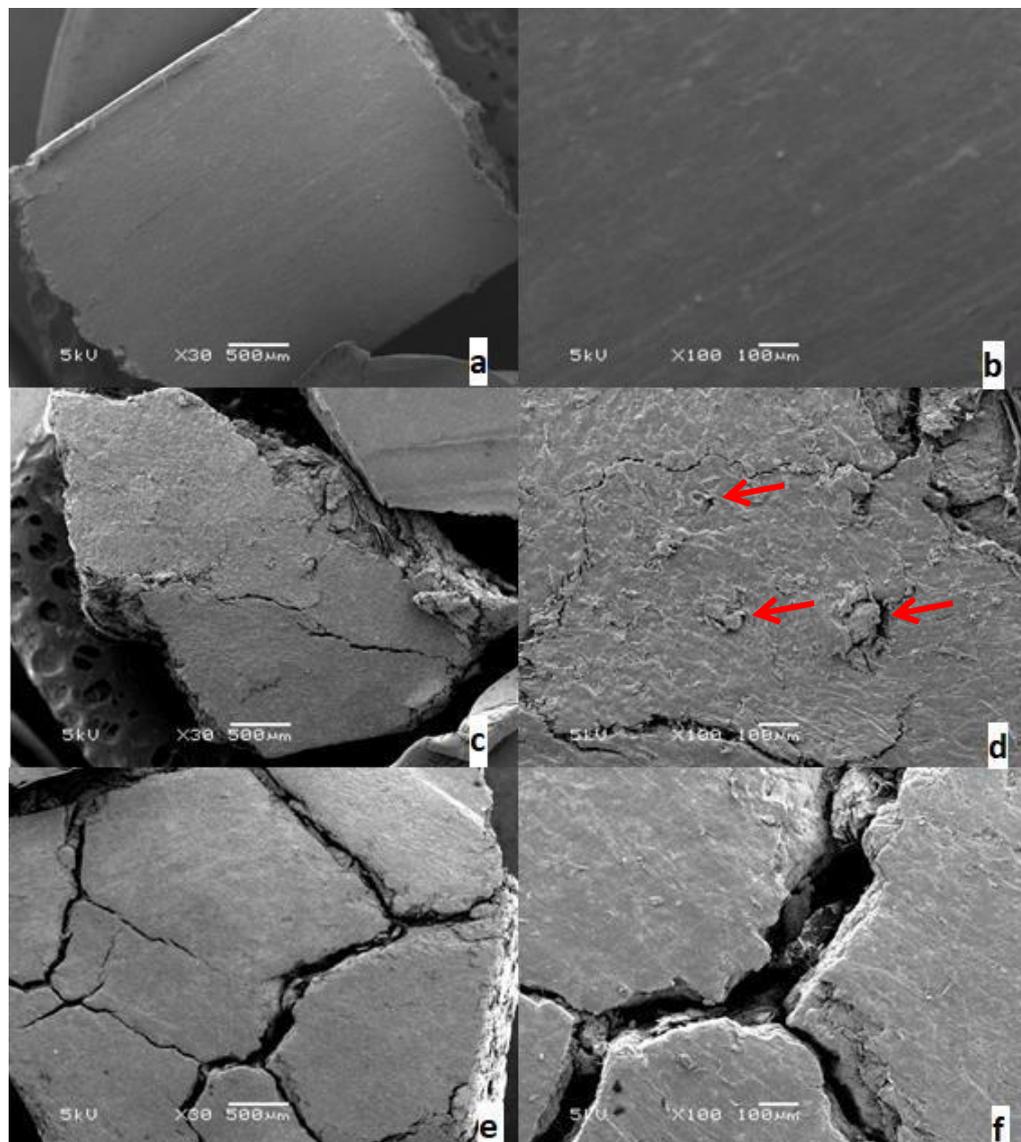


Figura 51 - Micrografias obtidas por MEV das amostras, a- PLA/FL tempo zero com 30x de aumento, b- PLA/FL tempo zero com 100x de aumento, c- PLA/FL intemperismo com 30x de aumento, d- PLA/FL intemperismo com 100x de aumento, e- PLA/FL compostagem com 30x de aumento, f- PLA/FL compostagem com 100x de aumento.

Na figura 52 são mostradas as imagens da superfície do compósito de PLA/FC (52-a e 52-b PLA/FC tempo zero, 52-c e 52-d PLA/FC após 2 meses de intemperismo, 52-e e 52-f-PLA/FC após 3 meses de compostagem), respectivamente. As imagens 52-c e 52-d das amostras expostas ao intemperismo mostram um maior grau de stress cracking já na compostagem, figuras 52-e e 52-f, apresentaram aparentemente uma menor agressão em comparação com o compósito de fibra longa (figuras 51-e e 51-f), provavelmente as fibras curtas estavam melhor encapsuladas na matriz, dificultando a permeabilidade da água. Segundo Sousa et al (2007) ⁽⁸³⁾ no seu estudo com polimetil-metacrilato (PMMA) ressaltam que o aparecimento de stress cracking indica a degradação das cadeias poliméricas após sofrerem algum tipo de exposição⁽⁸³⁾.

Nas imagens de MEV fica evidenciado a maior degradação dos compósitos em comparação com o PLA virgem, como comprovado anteriormente nos ensaios físicos, reológicos e calorimétricos.

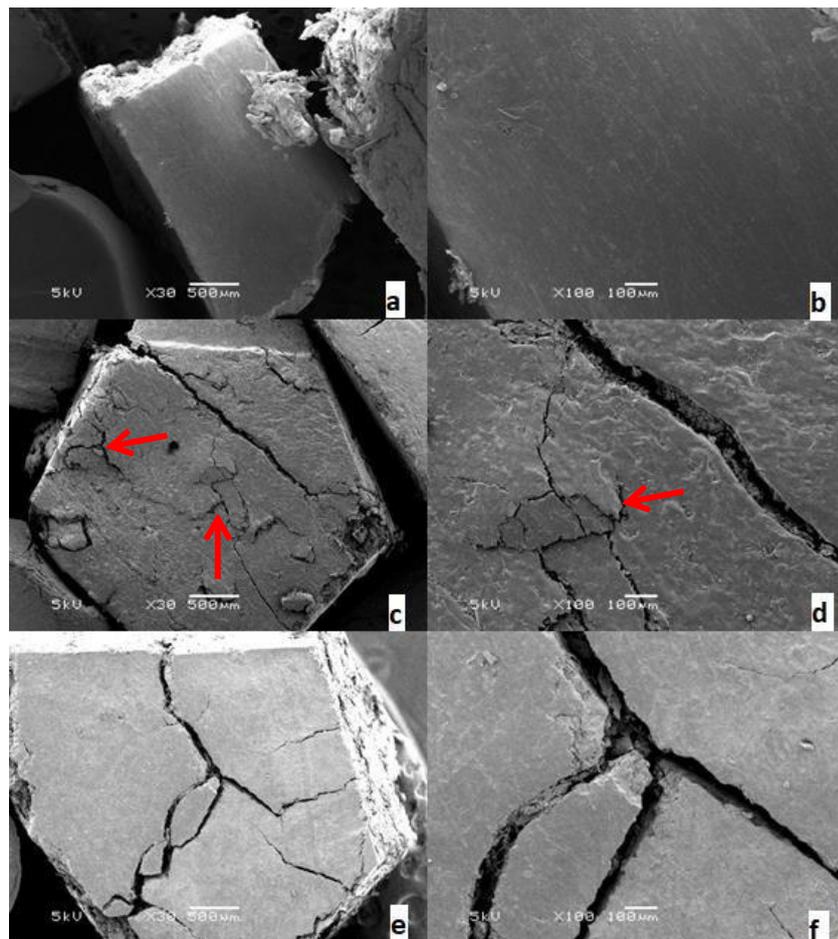


Figura 52 - Micrografias obtidas por MEV das amostras, a- PLA/FC tempo zero com 30x de aumento, b- PLA/FC tempo zero com 100x de aumento, c- PLA/FC intemperismo com 30x de aumento, d- PLA/FC intemperismo com 100x de aumento, e- PLA/FC compostagem com 30x de aumento, f- PLA/FC compostagem com 100x de aumento.

5 CONCLUSÃO

Com relação aos resultados obtidos neste trabalho, o qual se estudou não só a degradação das amostras sob intemperismo natural e solo compostado, mas também foram avaliadas as propriedades mecânicas, térmicas das amostras e químicas da fibra para analisar o potencial da fibra vegetal estudada em atuar como reforço em compósitos termoplásticos. Foram extraídas as seguintes conclusões:

- Com a análise química da fibra vegetal foi encontrado um valor de 52% de celulose, acima de várias outras fibras naturais já estudadas, mostrando que esse alto teor influenciará na grande resistência à tração da fibra.
- Foi possível identificar pela análise de TGA a estabilidade térmica do compósito de fibra longa, assim como avaliar os teores de hemicelulose, celulose e lignina, relacionando com os valores encontrados na análise química da fibra.
- Pela análise de DSC foi possível mostrar que a cristalinidade do PLA no compósito diminuiu, pois a fibra vegetal impede que as cadeias do PLA se cristalizem.
- Resultados do ensaio de tração identificou um alto módulo elástico no compósito de fibra longa de 3,8 GPa, indicando que esta fibra estudada atua como reforço em matriz termoplástica.
- Tanto a deformação na ruptura quanto a resistência ao impacto dos compósitos deram valores inferiores aos do PLA virgem, isso já era esperado, pois com a adição de carga na matriz o compósito fica mais rígido.
- Os ensaios de MFI e colorimétricos indicaram uma maior degradação dos compósitos em relação ao PLA virgem, após o intemperismo natural.
- Pelo cálculo de teor de vazios ficou evidente que os compósitos sofreram degradação após a exposição ao intemperismo natural.
- O PLA virgem após o ensaio de compostagem não apresentou perda de massa significativa. Já os compósitos apresentaram uma maior perda de massa.

- As micrografias obtidas por MEV mostram uma superfície mais modificada dos compósitos em comparação com o PLA virgem.

- Finalmente conclui-se que a incorporação da fibra longa de Embirra em matriz de PLA, resultou em um compósito de alto módulo, resultado promissor, pois supera ao módulo de outras fibras vegetais comumente usadas em compósitos termoplásticos estudados na literatura, e que por sua vez, relacionando os resultados de MFI, colorimétricos, teor de vazios com as imagens de MEV podemos deduzir que os compósitos sofrerão uma degradação mais acelerada em comparação com o PLA virgem.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização da resistência mecânica da fibra vegetal estudada.
- Emprego de agente compatibilizante nos compósitos para melhorar a adesão entre fibra e matriz para obter melhores propriedades mecânicas.
- Emprego de um polímero biodegradável, no compósito de PLA com fibra, com maior alongamento na ruptura para obter uma blenda com melhores propriedades mecânicas.
- Variação nos parâmetros de injeção dos compósitos, a fim de evitar a fragilidade e melhorar a adesão entre fibra/matriz.

7 REFERÊNCIAS

1. SANTOS, R. C. et al. Usinas de Compostagem de lixo como alternativa viável à problemática dos lixões no meio urbano. **Enciclopédia Biosfera**, [S.l.], n. 2, 2006. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Marta_Baracho/publication/228453981_Usinas_de_Compostagem_de_Lixo_como_alternativa_viavel_a_problematic_a_dos_lixoes_no_meio_urbano/links/54188eb10cf203f155adb159.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2018.
2. SILVEIRA, E. Mais de 95% do lixo nas praias brasileiras é plástico, indica estudo. **BBC Brasil**, São Paulo, 23 jan. 2018. Disponível em: <<http://www.bbc.com/portuguese/brasil-42779388>>. Acesso em: 15 mar. 2018.
3. CEMPRE. cempre Review 2015. São Paulo, 2015. Disponível em: <<Http://Cempre.Org.Br/Artigo-Publicacao/Artigos>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
4. DICKER, Michael P. M. et al. Green composites: A review of material attributes and complementary applications. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, [S.l.], v. 56, p. 280–289, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.10.014>>. Acesso em: 6 jun. 2018.
5. MOON, S. et al. Synthesis and properties of high-molecular-weight poly(L-Lactic Acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions. **High Performance Polymers**, [S.l.], v. 13, n. 2, p. S189–S196, 2001. Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1088/0954-0083/13/2/317>>. Acesso em: 15 mar. 2018.
6. CHEN, C. C. et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**, [S.l.], v. 24, n. 7, p. 1167–73, 2003. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12527257>>. Acesso em: 15 mar. 2018.
7. RATANAWILAI, T.; TANEERAT, K. Alternative polymeric matrices for wood-plastic composites: Effects on mechanical properties and resistance to natural weathering. **Construction and Building Materials**, [S.l.], v. 172, p. 349–357, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818307761>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
8. ROSA, D. S. et al. Avaliação da biodegradação de Poli-beta-(Hidroxibutirato), Poli-beta-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-épsilon-(caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 12, n. 4, p. 311–317, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282002000400015&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 24 abr. 2018.
9. SÁNCHEZ, Ó. J.; OSPINA, D. A.; MONTOYA, S. Compost supplementation with nutrients and microorganisms in composting process. **Waste Management**, [S.l.], v. 69, p. 136–153, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X17305846>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
10. LEITÃO, Eduardo da Silva. **Caracterização mecânica de compósitos poliméricos bobinados em diversas orientações do reforço**. 2007. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em:

- <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Eduardo%20da%20Silva%20Leitao_M.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2018.
11. MALLICK, P. K. **Composites engineering handbook**. [S.l.]: M. Dekker, 1997. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=e1id9bKG100C&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ViewAPI&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 13 mar. 2018.
 12. BITENCOURT, S. S. et al. Desenvolvimento de biocompósitos de poli(L-ácido láctico) (PLLA) com serragem de madeira. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 4, 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762017000400422&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 9 abr. 2018.
 13. NIELSEN, L.; LANDEL, R. **Mechanical properties of polymers and composites**. [S.l.]: CRC Press, 1993. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cbdv.200490137/abstract%5Cnhttp://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=Q-d50ibrGiUC&oi=fnd&pg=PR3&dq=Mechanical+Properties+of+Polymers+and+Composites&ots=aExAhnQ7n7&sig=RigAXnFq5rjqG_EuQ9ZGymzEIq0>. Acesso em: 17 abr. 2018.
 14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 15448-1: Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis - Parte 1: Terminologia**. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<https://www.target.com.br/previewer/Viewer.asp?nbr=40321&token=48fe440f-6f67-4c83-84c3-1f7a0d79feae&sid=hqvgmrwms210keena1rqrwq&email=rafaelsilvestrim%40gmail.com>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
 15. EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management**, [S.l.], v. 59, p. 526–536, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1630561X>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
 16. BALAJI, A. B. et al. Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers. In: SHIMPI, N. G. **Biodegradable and biocompatible polymer composites**. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 3-32.
 17. RAZZA, F. et al. Environmental profile of a bio-based and biodegradable foamed packaging prototype in comparison with the current benchmark. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 102, p. 493–500, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615003868>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
 18. PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e intermediários químicos**. São Paulo: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, out. 2015.
 19. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM D6400-12: standard specification for labeling of plastics designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities 1**. West Conshohocken (PA), 2012.
 20. MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. [S.l.]: Taylor & Francis, 2005.
 21. WANG, L.-F.; RHIM, J.-W.; HONG, S.-I. Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food

- packaging application. **Food Science and Technology**, [S.l.], v. 68, p. 454-461, May 2016. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0023643815304199/1-s2.0-S0023643815304199-main.pdf?_tid=cb44932a-7575-4475-bdde-98a917f0e073&acdnat=1525717469_73e26caa7652d9b102ca0702ad27aa57>. Acesso em: 7 maio. 2018.
22. RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in Materials Science**, [S.l.], v. 50, p. 962–1079, 2005.
 23. EUROPEAN BIOPLASTICS. **Biodegradable plastics**. Berlin, 2017. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/biodegradable/>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
 24. AVÉROUS, L. Polylactic acid : synthesis, properties and applications. In: BELGACEM, Mohamed; GANDIN, Alessandro (Ed.). **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. [S.l.]: Elsevier Science, 2008. p. 433-450.
 25. JOHN, R. P.; NAMPOOTHIRI, K. M.; PANDEY, A. Solid-state fermentation for l-lactic acid production from agro wastes using *Lactobacillus delbrueckii*. **Process Biochemistry**, [S.l.], v. 41, n. 4, p. 759–763, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359511305003922>>. Acesso em: 10 abr. 2018.
 26. NAMPOOTHIRI, K.; NAIR, N. R.; JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 101, n. 22, p. 8493–8501, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
 27. MOTTA, A. C. **Síntese e caracterização de poli(L-ácido láctico)-PLLA e Poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico)-PLGA e estudo da degradação “in vitro”**. 2002. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) -- Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002, Campinas, SP. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/263892/1/Monteiro_AdrianaCristinaMottadeMenezes_M.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2018.
 28. JAHNO, V. D. **Síntese e caracterização do poli (l-ácido láctico) para uso como biomaterial**. 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6945/000492758.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2018.
 29. CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [S.l.], v. 107, p. 333–366, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
 30. NAKATSUKA, T. Polylactic acid-coated cable. **Fujikura Technical Review**, [S.l.], p. 39–46, 2011. Disponível em: <http://www.fujikura.co.jp/eng/rd/gihou/backnumber/pages/icsFiles/afieldfile/2011/04/19/40e_09_1.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2018.
 31. GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: an overview. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 32, n. 4, p. 455–482, 2007.

32. CALLISTER Jr.; W. D. **Ciência e engenharia dos materiais**. [S.l.]: LTC, 2008.
33. BEGUM K; ISLAM MA. Natural fiber as a substitute to synthetic fiber in polymer composites: a review. **Research Journal of Engineering Sciences**, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 2278–9472, Apr., 2013. Disponível em: <<http://www.isca.in/IJES/Archive/v2/i4/10.ISCA-RJEngS-2013-010.pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2018.
34. FINKLER, M. **Desenvolvimento de compósitos com base em rejeitos de tecidos de algodão e acrílico em matriz de polietileno de alta densidade**. 2005. 127 f. . Dissertação (Mestrado em Materiais) -- Programa de Pós-Graduação de Mestrado em Materiais Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/147>>. Acesso em: 20 abr. 2018.
35. ROMERO, L. L. et al. **Fibras artificiais e sintéticas**. [S.l.]: BNDES, 1995. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/4241/1/BS01FibrasArtificiaiseSinteticas_P.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2018.
36. BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Prog. Polym. Sci**, [S. l.], v. 24, p. 221–274, 1999. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0079670098000185/1-s2.0-S0079670098000185-main.pdf?_tid=c0406933-79dc-4101-8844-1edc689d3618&acdnat=1523987545_5f94303644cc32f2fcbbfa27ba25c5e3>. Acesso em: 17 abr. 2018.
37. OKSMAN, K.; SKRIFVAR, M.; SELIN, J. F. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 63, n. 9, p. 1317–1324, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353803001039>>. Acesso em: 17 abr. 2018.
38. ROSSI, L. Thymelaeaceae. In: WANDERLEY, M.G.L. et al. (Ed.). **Flora fanerogâmica do Estado de São Paulo**. São Paulo: Instituto de Botânica, 2005. v. 4, p. 343-350. Disponível em: <<http://botanica.sp.gov.br/files/2016/02/Thymelaeaceae.pdf>>. Acesso em: 18 abr. 2018.
39. JARDIM BOTÂNICO DO RIO DE JANEIRO (JBRJ). **Herbário virtual**: consulta herbário virtual=por listagem, gênero=*Daphnopsis*. Disponível em: <<http://reflora.jbrj.gov.br/reflora/herbarioVirtual/ConsultaPublicoHVUC/BemVindoConsultaPublicaHVConsultar.do?modoConsulta=LISTAGEM&d-16544-t=testemunhos&genero=Daphnopsis&d-16544-p=1&quantidadeResultado=20&http://reflora.jbrj.gov.br/reflora/herbarioVirtua>>. Acesso em: 18 abr. 2018.
40. YAHYA OUI, Maroua et al. The impact of regional locality on chemical composition, antioxidant and biological activities of *Thymelaea hirsuta* L. extracts. **Phytomedicine**, [S.l.], v. 41, p. 13–23, 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0944711318300102>>. Acesso em: 18 abr. 2018.
41. KLITGAARD, B.B.; BARACAT, A. Neotropical Thymelaeaceae. In: MILLIKEN, W.; KLITGAARD, B.; BARACAT, A. **Neotropikey - Interactive key and information resources for flowering plants of the Neotropics**. 2014. Disponível em: <<https://www.kew.org/science/tropamerica/neotropikey/families/Thymelaeaceae.htm>>. Acesso em: 18 abr. 2018.

42. MOTA, N. F. O. et al. Flora das cangas da Serra dos Carajás, Pará, Brasil: Thymelaeaceae. **Rodriguésia**, Rio de Janeiro, v. 67, n. 5spe, p. 1481–1484, 2016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2175-78602016000501481&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 18 abr. 2018.
43. BOTREL, Rejane T. et al. Uso da vegetação nativa pela população local no município de Ingaí, MG, Brasil 1. **Acta Botanica Brasilica**, Belo Horizonte, v. 20, n. 1, p. 143–156, 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/abb/v20n1/14.pdf>>. Acesso em: 19 abr. 2018.
44. FLORA digital do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina: *Daphnopsis racemosa* Griseb. Fotógrafo: Martin Molz. [S.l.], 13 jan. 2009. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/fitoecologia/florars/open_sp.php?img=913>. Acesso em: 19 abr. 2018.
45. FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670012000391>>. Acesso em: 20 abr. 2018.
46. MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. (Embrapa Algodão. Documentos, 236).
47. SPINACÉ, M. A. S. et al. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal × curauá. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 21, n. 3, p. 168–174, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282011000300003&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 20 abr. 2018.
48. SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol35No5_1004_24-RV11835_cor.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2018.
49. ALBINANTE, S. R. et al. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, p. 114–122, 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v36n1/v36n1a21.pdf>>. Acesso em: 20 abr. 2018.
50. TANOBE, V. O. A. **Caracterização de fibras de esponjas de *luffa cylindrica* para utilização em compositos com matriz polimerica**. 2003. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003. Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/043.pdf>>. Acesso em: 15 maio. 2018.
51. PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 2, p. 78–87, 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14281999000200016&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 23 abr. 2018.
52. KLOCK, U. et al. **Química da madeira: manual didático**. Curitiba: Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal - Fupef do Paraná, 2005.

53. MIRAoui, I.; HASSIS, H. Mechanical model for vegetal fibers-reinforced composite materials. **Physics Procedia**, [S.l.], v. 25, p. 130–136, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389212004774>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
54. KLYOSOV, A. **Wood-plastic composites**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2007.
55. BOURMAUD, A. et al. Observation of the structure of a composite polypropylene/flax and damage mechanisms under stress. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 43, p. 225–236, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669012004050>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
56. CORREA, C. A. et al. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 13, n. 3, p. 154–165, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v13n3/v13n3a05.pdf>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
57. LEMOS, A. L.; MARTINS, R. M. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos à base de poli(Ácido Lático) e fibras naturais. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 24, n. 2, p. 190-197, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.047>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
58. GRIGIANTE, M.; BRIGHENTI, M. An improved predictive model to determine the thermal degradation of lignocellulosic materials at low temperature (Torrefaction) ranges. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 256, p. 431–437, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852418300798>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
59. VERHEYEN, S. et al. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 76, n. 2, p. 395–404, 2004. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/B:JTAN.0000028020.02657.9b>>. Acesso em: 23 abr. 2018.
60. HARDING, K. G.; GOUNDEN, T.; PRETORIUS, S. “Biodegradable” plastics: a myth of marketing? **Procedia Manufacturing**, [S.l.], v. 7, p. 106–110, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2351978916301901>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
61. LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques: a review. **Chemosphere**, [S.l.], v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508008333>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
62. LAYCOCK, B. et al. Lifetime prediction of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 71, p. 144–189, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670017300540>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
63. LEÃO, R. M. **Análise ambiental e técnica para a obtenção de nanocristais de celulose de bagaço da cana-de-açúcar aplicados em nanocompósitos**. 2016. 176 f. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas) -- Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/22149>>. Acesso em: 23 abr. 2018.

64. CARVALHO, J. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos biodegradáveis para aplicação em sacolas descartáveis e sua análise de ecoeficiência.** 2017. 199 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental) -- Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, Programa de pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal do ABC – UFABC, Santo André, 2017. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/318543210>>. Acesso em: 13 maio. 2018.
65. HOQUE, M. E. et al. Sago starch-mixed low-density polyethylene biodegradable polymer: synthesis and characterization. **Journal of Materials**, [S.l.], v. 2013, p. 1–7, June, 2013. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/jma/2013/365380/>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
66. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM D2244-16:** standard practice for calculation of color tolerances and color differences from instrumentally measured color coordinates. West Conshohocken (PA), 2016.
67. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM D1003-13:** standard test method for haze and luminous transmittance of transparent plastics. measurement, theta metrisis LLC. West Conshohocken (PA), 2013.
68. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM D638-10:** standard test method for tensile properties of plastics. West Conshohocken (PA), 2010. Disponível em: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Standard+Test+Method+for+Tensile+Properties+of+Plastics#0>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
69. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM D256-10:** standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken (PA), 2010. Disponível em: <<https://compass-astm-org.ezaccess.libraries.psu.edu/download/D7582.4244.pdf>>. Acesso em: 9 abr. 2018.
70. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM D2240-10:** standard test method for rubber property—durometer hardness. Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken (PA), Reapproved, 2010.
71. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM E1131-08:** standard test method for compositional analysis by thermogravimetry. West Conshohocken (PA), Reapproved 2014.
72. PEREIRA, R. B.; MORALES, Ana Rita. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 24, n. 2, p. 198–202, 2014.
73. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM D3417-99:** standard test method for enthalpies of fusion and crystallization of polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC). West Conshohocken (PA), 1999. Disponível em: <<http://209.195.157.104/DOWNLOAD/D3418.1075804-1.pdf>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

74. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM D1238-13**: standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. West Conshohocken (PA), Aug., 2013.
75. PEREIRA, E. R. **Viabilidade técnica do reaproveitamento e valorização das borras de PEAD proveniente do processo de injeção de termoplásticos**. 2015. 172 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Escola de Engenharia. Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/132638>>. Acesso em: 24 abr. 2018.
76. STRINGARI, L. **Extração e caracterização da fibra do pecíolo do butiá- anão (Butia lallemantii)**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Pampa, Alegrete, 2016. Disponível em: <[http://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/rii/788/1/Extração e caracterização da fibra do pecíolo do Butiá Anão %28Butia Lallemantii%29.pdf](http://dspace.unipampa.edu.br/bitstream/rii/788/1/Extração_e_caracterização_da_fibra_do_pecíolo_do_Butiá_Anão_%28Butia_Lallemantii%29.pdf)>. Acesso em: 15 maio. 2018.
77. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). **ASTM D2734-16**: standard test methods for void content of reinforced plastics. West Conshohocken (PA), n. Reapproved, 2016.
78. CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros, [S.l.]: Artliber, 2002.
79. CATTO, A. L. **Estudo da compatibilização da matriz poliolefínica em compósitos termoplásticos a partir de resíduos pós-uso**. 2012. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
80. JOSEPH, K.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, L. H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros**: ciência e tecnologia, São Carlos, p. 136-141, out./dez. 1999. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v9n4/6195.pdf>>. Acesso em: 7 jun. 2018.
81. BATALIOTTI, M. D. **Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante**. 2016. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduado em Engenharia de Materiais) --Curso de Engenharia de Materiais, Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/6184/1/LD_COEMA_2016_1_07.pdf>. Acesso em: 6 jun. 2018.
82. CATTO, André Luis. **Resistência ao intemperismo natural e ataque fúngico de compósitos polímero-madeira**. 2015. 225 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/118838/000969186.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

83. SOUSA, A. et al. The stress cracking behaviour of poly(methyl methacrylate) after exposure to gamma radiation. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 92, n. 8, p. 1465-1475, Aug. 2007. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S0141391007001644/1-s2.0-S0141391007001644-main.pdf?_tid=d8805cd8-80c9-47b6-b25e-c7864b7c29cb&acdnat=1528377170_8e740aa01b71ba4c93d8d6bfa1a96ed6>. Acesso em: 7 jun. 2018.