

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**ALESSANDRA LUIZA DE LEMOS**

Engenheira Química

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA E BIÓTICA DE BIOCAMPÓSITOS  
PRODUZIDOS A PARTIR DE BIOBLENDAS DE PCL/PLA COM FIBRAS  
VEGETAIS – MADEIRA DE PINUS, CANA-DE-AÇÚCAR E BABAÇU**

Porto Alegre  
2017

**ALESSANDRA LUIZA DE LEMOS**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA E BIÓTICA DE BIOCAMPÓSITOS  
PRODUZIDOS A PARTIR DE BIOBLENDAS DE PCL/PLA COM FIBRAS  
VEGETAIS – MADEIRA DE PINUS, CANA-DE-AÇÚCAR E BABAÇU**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial ao título de Doutor em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre  
2017

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Dr. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitor: Dra Jane Fraga Tutikian

## ESCOLA DE ENGENHARIA

Diretor: Dr. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho

Vice-Diretora: Dra. Carla Schwengber Ten Caten

## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Vice-Coordenador: Dr. Afonso Reguly

LEMOS, ALESSANDRA LUIZA DE  
AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA E BIÓTICA DE  
BIOCOMPÓSITOS PRODUZIDOS A PARTIR DE BIOBLENDAS DE  
PCL/PLA COM FIBRAS VEGETAIS – MADEIRA DE PINUS, CANA-DE-  
AÇÚCAR E BABAÇU / ALESSANDRA LUIZA DE LEMOS  
/ ALESSANDRA LUIZA DE LEMOS. -- 2017.  
148 f. Il, 30 cm

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.  
Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2017.

Orientadora Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

1. Bioblendas. 2. Biocompósitos. 3. Fibras vegetais. 4. Degradação  
abiótica. 5. Degradação biótica.

**ALESSANDRA LUIZA DE LEMOS**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO ABIÓTICA E BIÓTICA DE BIOCAMPÓSITOS  
PRODUZIDOS A PARTIR DE BIOBLENDAS DE PCL/PLA COM FIBRAS  
VEGETAIS – MADEIRA DE PINUS, CANA-DE-AÇÚCAR E BABAÇU**

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

---

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

---

Coordenador: Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovada em:

**BANCA EXAMINADORA:**

Dr. André Luis Catto

Dra. Carmen Iara Walter Calcagno

Dra. Geovana de Avila Bockorny.

## AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial a minha mãe Imelda Noeli de Lemos e ao meu pai Alcides de Lemos (*in memoriam*), pelo sempre incentivo aos estudos, apoio, compreensão e companheirismo.

À minha orientadora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pela disposição, ideias criativas, estímulo, suporte, assessoramento e amizade.

Aos amigos e colegas do LAPOL-UFRGS que de alguma forma auxiliaram o desenvolvimento desta Tese, em especial a Andrea, Arthur, Gabrielle, Luana, Mariana e Micaela pelo apoio e realização de várias análises.

À empresa Artecola pela oportunidade ímpar e aos colegas de trabalho do laboratório de pesquisa e desenvolvimento de Laminados e Adesivos pelo suporte, discussões e apoio.

## TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTAS CIENTÍFICAS

Lemos, Alessandra Luiza de, Cristiane Jaqueline Mauss, Ruth Marlene Campomanes Santana. Characterization of natural fibers: wood, sugarcane and babassu for use in biocomposites. **Cellulose Chemistry and Technology** 51 (7-8), 711-718, 2017.

Lemos, Alessandra Luiza de, André Luis Catto, Nei Sebastião Domingues Jr, Ruth Marlene Campomanes Santana. Mechanical, morphological and thermal properties of PCL/PLA biocomposites reinforced with wood flour, sugarcane and babassu fibers. **Journal of Polymers and the Environment** (aceito com correção em agosto de 2017).

## TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS

Alessandra Luiza de Lemos, Ruth Marlene Campomanes Santana, Geovana Avila Bockorny, André Luis Catto, Nei Sebastião Domingues Junior. Estudo da biodegradabilidade de blendas contendo PCL, PLA e PHB. In: **13º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2015, Natal (Rio Grande do Norte).

## RESUMO

Os poliésteres alifáticos, como poli(caprolactona) (PCL) e poli(ácido láctico) (PLA), são comumente usados em produtos biodegradáveis. Esses materiais são ecológicos e o uso de fibras vegetais com estes polímeros corrobora em uma alternativa de lidar com os resíduos da agroindústria e da indústria madeireira. O objetivo deste estudo foi de investigar as propriedades resultantes da degradação abiótica e biótica das bioblendas de PCL/PLA e seus biocompósitos com fibras vegetais. As fibras vegetais avaliadas foram a de babassu (*Orbignya phalerata*), de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp) e farinha de madeira (*Pinus Ellioti*). A bioblenda de PCL/PLA foi utilizada como referência na proporção de 70/30, 50/50 e 30/70 (m/m) e para cada biocompósito foi utilizado 20% de fibra vegetal com duas granulometrias, de 35 e 45 mesh. As misturas foram processadas via extrusão e moldados por compressão térmica em formato de fitas. As amostras foram expostas a intemperismo natural por um período total de 120 dias e avaliadas as mudanças de suas propriedades mecânicas, físicas, químicas, morfológicas e térmicas a cada 30 dias. Evoluções das superfícies deterioradas das amostras foram observadas por MEV e demonstraram que foram ocasionadas pelas condições climáticas severas e confirmadas por FTIR através de uma diminuição considerável dos grupos ésteres. A incorporação de maior quantidade PLA ao PCL nas bioblendas aumentou o módulo de elasticidade e resistência à tração. Os biocompósitos reforçados com fibras vegetais com granulometria de 45 mesh destacaram-se em maior resistência à tração, e, após envelhecimento natural de 30 dias apresentaram menor decaimento assim como o módulo elástico. A estabilidade térmica dos biocompósitos com farinha de madeira de *Pinus* e fibras de cana-de-açúcar foi maior do que as de babaçu. O biocompósito reforçado com fibras de cana-de-açúcar destacou-se com maior desempenho mecânico indicando que houve uma melhor interação entre fibra e matriz polimérica. Resultados do monitoramento da degradação biótica avaliados em câmara respirométrica indicaram que o PCL apresentou menor velocidade de biodegradação em relação ao PLA. As bioblendas e biocompósitos com maior teor de PCL mostraram menor produção de CO<sub>2</sub> ao longo do período avaliado. O biocompósito com menor teor de PCL e reforçado com fibra de cana-de-açúcar destacou-se com uma maior velocidade de biodegradação e pela maior produção de CO<sub>2</sub>. As propriedades resultantes da degradação abiótica e biótica destes materiais auxiliam no desenvolvimento de produtos de vida útil curta, bem como, na preservação do meio ambiente.

Palavras chaves: biocompósitos; bioblendas; fibras vegetais; degradação abiótica, degradação biótica.

## ABSTRACT

Aliphatic polyesters, such as poly(caprolactone) (PCL) and poly(lactic acid) (PLA) have been commonly used in biodegradable products. These materials are ecological and use of vegetal fibers in these composites also provides an alternative way to deal with agricultural residues. This study aims to evaluate the properties resulting from the abiotic and biotic degradation of PCL/PLA bioblends and their biocomposites. The vegetal fibers evaluated were babassu (*Orbignya phalerata*), sugarcane (*Saccharum* spp) and wood flour (*Pinus Ellioti*). PCL/PLA bioblends were used as reference with 70/30, 50/50 and 30/70 (w/w) ratio and each biocomposite had 20% of vegetal fiber content with 35 and 45 mesh granulometry was used. The bioblends were processed by extrusion and molded in tape format. The samples were exposed to natural weathering for 120 days and the changes in their mechanical, physical, chemical, morphological and thermal properties were evaluated every 30 days. Damaged surface evolution was performed by SEM and showed that they were caused by the severe climatic conditions and confirmed by FTIR through a considerable decrease of the ester groups. Addition of PLA to the PCL in the bioblends increased the modulus of elasticity and tensile strength. Reinforcements with vegetable fibers with 45 mesh granulometry increased tensile strength, and, after natural aging of 30 days, showed lower decrease as well as the modulus. Thermal stability of the biocomposites with wood flour and sugarcane fibers was higher than babassu. Biocomposites reinforced with sugarcane fibers highlighted in the higher mechanical performance indicating that there was a better interaction between fiber and polymer matrix. Results of the monitoring of biotic degradation indicated that PCL presented a lower rate of biodegradation in relation to PLA. Bioblends and biocomposites with higher PCL content showed lower CO<sub>2</sub> generation over the period evaluated. Biocomposites with lower content of PCL and reinforced with sugarcane fiber stood out in the greater speed of biodegradation and the greater production of CO<sub>2</sub>. Properties resulting from the abiotic and biotic degradation prompted changes in its structures and to facilitate its degradation in times lower than conventional and aid in the development of short-lived products as well as in the preservation of the environment.

Key words: biocomposites; bioblends; vegetal fibers; abiotic degradation, biotic degradation.



## Lista de Figuras

Figura 1: Grupo de poliésteres biodegradáveis.....	26
Figura 2: Representação da estrutura química da unidade repetitiva de PCL .....	27
Figura 3: Representação da estrutura química da unidade repetitiva do PLA .....	28
Figura 4: Representação esquemática da avaliação de miscibilidade de um par polimérico (A e B) baseado na medida de Tg (a) e medida dos estágios de degradação dos materiais por termogravimetria (b).....	31
Figura 5: Estrutura de uma fibra vegetal .....	33
Figura 6: Representação esquemática da molécula de celulose .....	34
Figura 7: Representação esquemática da hemicelulose .....	35
Figura 8: Representação esquemática da lignina de eucalipto .....	35
Figura 9: Processo de degradação de polímeros.....	39
Figura 10: Representação esquemática das fases da fratura frágil: a) lamelas começam a se afastar; b) as moléculas de interligação lamelar são afastadas e c) fratura na lamela. ....	42
Figura 11: Fotodegradação do mecanismo de reação tipo Norrish I.....	45
Figura 12: Fotodegradação do mecanismo de reação tipo Norrish II.....	45
Figura 13: Fotodegradação do mecanismo de reação tipo Norrish III.....	45
Figura 14: Representação das etapas de biodegradação de polímeros .....	47
Figura 15: Representação das etapas do mecanismo de degradação biótica de polímeros.....	48
Figura 16: Representação da hidrólise em um poliéster .....	49
Figura 17: Reação de hidrólise do PLA.....	51
Figura 18: Reação de hidrólise do PCL.....	51
Figura 19: Fluxograma dos experimentos de acordo com as etapas do trabalho. ....	52
Figura 20: Imagens das fibras de madeira Pinus (a), babaçu (b) e cana-de-açúcar (c). ....	53
Figura 21: a) Extrusora dupla rosca corrotante de laboratório; b) perfil esquemático da dupla rosca utilizado no processamento das formulações. ....	56
Figura 22: Imagens das amostras das bioblendas (PCL/PLA) e dos biocompósitos expostos ao intemperismo natural.....	59
Figura 23: Diagrama de cromaticidade no espaço CIELAB. ....	61
Figura 24: Corpos de prova dos biocompósitos confeccionados para o ensaio mecânico.....	62
Figura 25: Imagens das amostras das blendas poliméricas PCL/PLA – 70/30 m/m, PCL/PLA – 50/50 m/m e PCL/PLA – 30/70 m/m, para o ensaio de biodegradação em câmara respirométrica.....	65
Figura 26: Distribuição granulométrica das partículas retidas nas peneiras das fibras vegetais.....	68

Figura 27: Curvas comparativas de TGA de perda de massa das fibras vegetais de madeira Pinus, babaçu e cana-de-açúcar.....	70
Figura 28: Curvas DTG das fibras vegetais estudadas (madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar). .....	71
Figura 29: Espectro de FTIR-ATR das fibras vegetais de madeira Pinus, babaçu e cana-de-açúcar. ....	73
Figura 30: Micrografias das amostras de: a) fibra de madeira de Pinus, b) babaçu e c) cana-de-açúcar. ....	74
Figura 31: Micrografias da superfície da amostra de fibra de madeira Pinus com aumento de (a) 100x, (b) 250x, (c) 550x e (d) 1000x. O círculo vermelho indica a fibra que está ampliada nas imagens (b), (c) e (d). ....	74
Figura 32: Micrografias da superfície da amostra de fibra de babaçu com aumento de (a) 80x, (b) e (c) 250x e (d) 1000x. O círculo vermelho indica a fibra que está ampliada nas imagens (b) e as figuras (c) e (d) se tratam da mesma fibra com diferentes aumentos. ....	75
Figura 33: Micrografias da superfície da amostra de fibra de cana-de-açúcar com aumento de (a) 100x, (b) 250x, (c) e (d) 500x. O círculo verde está ampliado em (c) e o amarelo em (d). ....	77
Figura 34: Condições climáticas da cidade de Novo Hamburgo, RS, no período de dezembro de 2014 a abril de 2015   2ª Etapa: (a) índice de IUV, (b) precipitação (mm); (c) temperaturas médias; e, d) umidade (%). ....	78
Figura 35: Condições climáticas da cidade de Novo Hamburgo, RS, no período de dezembro de 2015 a abril de 2016   3ª Etapa: (a) índice de IUV, (b) precipitação (mm); (c) temperaturas médias; e, d) umidade (%). ....	79
Figura 36: Perda de massa acumulada da bioblenda PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos de madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar com tamanho de fibras de 35 de 45 mesh, durante o período de intemperismo natural de dezembro de 2014 a abril de 2015. ....	80
Figura 37: Perda de massa acumulada da bioblenda e dos biocompósitos de madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar; sendo: a) PCL/PLA 50/50; e, b) PCL/PLA 30/70, durante o período de intemperismo natural de dezembro de 2015 a abril de 2016. ....	81
Figura 38: Imagens de MEV da superfície amostras PCL/PLA 70/30, PCL/PLA 70/30 MP20-45, PCL/PLA 70/30 BB20-45 e PCL/PLA 70/30 CN20-45, em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 30 e 120 dias), (50x, 500µm). ....	83
Figura 39: Imagens de MEV da superfície amostras PCL/PLA 50/50, PCL/PLA 50/50 MP20-45, PCL/PLA 50/50 BB20-45 e PCL/PLA 50/50 CN20-45, em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 30 e 120 dias), (50x, 500µm). ....	84
Figura 40: Imagens de MEV da superfície amostras PCL/PLA 30/70, PCL/PLA 30/70 MP20-45, PCL/PLA 30/70 BB20-45 e PCL/PLA 30/70 CN20-45, em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 30 e 120 dias), (50x, 500µm). ....	85
Figura 41: Resistência à tração da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias); sendo a) tamanho de fibras de 35 mesh; e, b) tamanho de fibras de 45 mesh. ....	86

Figura 42: Módulo elástico da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias); sendo a) tamanho de fibras de 35 mesh; e, b) tamanho de fibras de 45 mesh. ....	87
Figura 43: Resistência à tração das amostras em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias); sendo a) PCL/PLA 50/50 e biocompósitos; e, b) PCL/PLA 30/70 e biocompósitos. ....	90
Figura 44: Módulo elástico das amostras em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias); sendo a) PCL/PLA 50/50 e biocompósitos; e, b) PCL/PLA 30/70 e biocompósitos. ....	90
Figura 45: Resistência à flexão das amostras da bioblenda de PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos com tamanho de fibras com 35 e 45 mesh. ....	92
Figura 46: Resistência à flexão das amostras das bioblendas PCL/PLA 50/50 e PCL/PLA 30/70 e seus respectivos biocompósitos. ....	93
Figura 47: Temperatura de amolecimento Vicat das amostras da bioblenda de PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos com tamanho de fibras de 35 e 45 mesh. ....	94
Figura 48: Temperatura de distorção térmica HDT das amostras da bioblenda de PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos com tamanho de fibras de 35 e 45 mesh. ....	95
Figura 49: Temperatura de amolecimento Vicat das amostras das bioblendas PCL/PLA 50/50 e PCL/PLA 30/70 e dos respectivos biocompósitos. ....	95
Figura 50: Temperatura de distorção térmica HDT das amostras das bioblendas PCL/PLA 50/50 e PCL/PLA 30/70 e dos respectivos biocompósitos. ....	96
Figura 51: Resistência ao impacto Charpy das amostras da bioblenda de PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos com tamanho de fibras com 35 e 45 mesh. ....	96
Figura 53: Espectro de FTIR das amostras da Etapa 2 em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibra de 35 mesh, sendo a) PCL/PLA 70/30, b) madeira de Pinus, c) babaçu, e d) cana-de-açúcar. ....	100
Figura 54: Espectro de FTIR da superfície das amostras da Etapa 2 de biocompósitos de PLC/PLA 70/30 em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibra de 45 mesh, sendo a) PCL/PLA 70/30, b) madeira de Pinus, c) babaçu, e d) cana-de-açúcar. ....	101
Figura 55: Espectro de FTIR da superfície da bioblenda e das amostras da Etapa 3 de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias), sendo a) PCL/PLA 50/50, b) madeira de Pinus, c) babaçu, e d) cana-de-açúcar. ....	102
Figura 56: Espectro de FTIR da superfície da bioblenda e das amostras de biocompósitos da Etapa 3 em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias), sendo a) PCL/PLA 30/70, b) madeira de Pinus, c) babaçu, e d) cana-de-açúcar. ....	103
Figura 57: Curvas de DSC para a bioblenda PCL/PLA 70/30, expostos ao intemperismo natural. ....	104
Figura 58: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 MP20-45, expostos ao intemperismo natural. ....	105

Figura 59: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 MP20-35, expostos ao intemperismo natural.....	105
Figura 60: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 BB20-45, expostos ao intemperismo natural.....	105
Figura 61: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 BB20-35, expostos ao intemperismo natural.....	106
Figura 62: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 CN20-45, expostos ao intemperismo natural.....	106
Figura 63: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 CN20-35, expostos ao intemperismo natural.....	106
Figura 64: Curvas de DSC para a bioblenda PCL/PLA 50/50, expostos ao intemperismo natural.....	107
Figura 65: Curvas de DSC para a bioblenda PCL/PLA 30/70, expostos ao intemperismo natural.....	107
Figura 66: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 50/50 MP20-45, expostos ao intemperismo natural.....	107
Figura 67: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 30/70 MP20-45, expostos ao intemperismo natural.....	108
Figura 68: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 50/50 BB20-45, expostos ao intemperismo natural.....	108
Figura 69: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 30/70 BB20-45, expostos ao intemperismo natural.....	108
Figura 70: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 50/50 CN20-45, expostos ao intemperismo natural.....	109
Figura 71: Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 30/70 CN20-45, expostos ao intemperismo natural.....	109
Figura 72: Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz polimérica PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos a) madeira Pinus, b) babaçu e c) cana-de-açúcar ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural, em relação ao PLA. ....	110
Figura 73: Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz polimérica PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos a) madeira Pinus, b) babaçu e c) cana-de-açúcar ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural, em relação ao PCL. ....	110
Figura 74: Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz polimérica PCL/PLA 50/50 e dos biocompósitos, sendo a) em relação ao PLA e b) em relação ao PCL, ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural. ....	112
Figura 75: Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz polimérica PCL/PLA 30/70 e dos biocompósitos, sendo a) em relação ao PLA e b) em relação ao PCL, ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural. ....	113
Figura 76: Parâmetro de cor “L” medido da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh. ....	114

Figura 77: Parâmetro de cor “L” medido da bioblenda PCL/PLA 50/50 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias). .....	114
Figura 78: Parâmetro de cor “L” medido da bioblenda PCL/PLA 30/70 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias). .....	114
Figura 79: Parâmetro de cor “a” medido da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh. ....	115
Figura 80: Parâmetro de cor “a” medido da bioblenda PCL/PLA 50/50 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias). .....	115
Figura 81: Parâmetro de cor “a” medido da bioblenda PCL/PLA 30/70 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias). .....	116
Figura 82: Parâmetro de cor “b” medido da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh. ....	116
Figura 83: Parâmetro de cor “b” medido da bioblenda PCL/PLA 50/50 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias). .....	117
Figura 84: Parâmetro de cor “b” medido da bioblenda PCL/PLA 30/70 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias). .....	117
Figura 85: Brilho ( <i>Gloss</i> ) medido da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh. ....	118
Figura 86: Brilho ( <i>Gloss</i> ) medido da bioblenda PCL/PLA 50/50 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias). ....	118
Figura 87: Brilho ( <i>Gloss</i> ) medido da bioblenda PCL/PLA 30/70 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias). ....	119
Figura 88: Análise visual das amostras dos biocompósitos PCL/PLA 70/30 de fibra de madeira Pinus, de babaçu e cana-de-açúcar, 35 mesh, expostas em ambiente natural, durante o período de 0 dias, 60 dias e 120 dias. ....	119
Figura 89: Análise visual das amostras dos biocompósitos PCL/PLA 70/30 de fibra de madeira Pinus, de babaçu e cana-de-açúcar, 45 mesh, expostas em ambiente natural, durante o período de 0 dias, 60 dias e 120 dias. ....	120
Figura 90: Liberação de CO <sub>2</sub> proveniente da biodegradação dos polímeros PCL e PLA em solo simulado sem exposição prévia ao intemperismo natural. ....	121
Figura 91: Liberação de CO <sub>2</sub> proveniente da biodegradação das blendas poliméricas (PCL/PLA – 70/30 m/m, PCL/PLA – 50/50 m/m e PCL/PLA – 30/70 m/m) em solo simulado com exposição prévia ao intemperismo natural de 120 dias. ....	122

- Figura 92: Liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação dos biocompósitos de PCL/PLA 70/30 em solo simulado com exposição prévia ao intemperismo natural de 120 dias..... 123
- Figura 93: Liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação dos biocompósitos de PCL/PLA 50/50 em solo simulado com exposição prévia ao intemperismo natural de 120 dias..... 123
- Figura 94: Liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação dos biocompósitos de PCL/PLA 30/70 em solo simulado com exposição prévia ao intemperismo natural de 120 dias..... 124

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição dos biocompósitos utilizando a bioblenda de PCL/PLA, com proporção mássica de 70/30, reforçadas com as fibras vegetais de tamanho 35 e 45 mesh de madeira Pinus (MP), fibra de babaçu (BB) e cana-de-açúcar (CN).....	54
Tabela 2: Composição dos biocompósitos utilizando a bioblenda de PCL/PLA, com proporção mássica de 50/50, reforçadas com as fibras vegetais de tamanho 45 mesh de madeira Pinus (MP), fibra de babaçu (BB) e cana-de-açúcar (CN).....	55
Tabela 3: Composição dos biocompósitos utilizando a bioblenda de PCL/PLA, com proporção mássica de 30/70, reforçadas com as fibras vegetais de tamanho 45 mesh de madeira Pinus (MP), fibra de babaçu (BB) e cana-de-açúcar (CN).....	55
Tabela 4: Temperaturas de processamento utilizadas na extrusão. ....	56
Tabela 5: Teor de umidade das fibras vegetais madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar. ....	67
Tabela 6: Dados extraídos das curvas de TGA e DTG das fibras de madeira Pinus, babaçu e cana-de-açúcar.....	71
Tabela 7: Classificação do Índice Ultravioleta (IUV).....	78
Tabela 8: Propriedades mecânicas da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh.....	88
Tabela 9: Propriedades mecânicas das bioblendas PCL/PLA 70/30, 50/50 e 30/70 (m/m) e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias). ....	91
Tabela 10: Propriedades mecânicas e térmicas das bioblendas PCL/PLA 70/30, 50/50 e 30/70 (m/m) e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias). ....	98

## LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing Materials
BB	Fibra de babaçu
CIELAB	Diagrama de cromaticidade composto por 3 eixos (a, b e L)
CN	Fibra de cana-de-açúcar
DIN	German Institute for Standardization
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Temperatura da derivada da perda de massa
EN.	European Standardization Committee
EPS	Extracelular Polymeric Substances (matriz exopolissacarídica)
ESC	Environmental Stress Cracking
EUA	Estados Unidos
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada
HDT	Temperatura de deflexão térmica
ISO	International Organization for Standardization
IUV	Índice de radiação UV
L/D	Relação comprimento x diâmetro da extrusora
mesh	Tabela para peneiras de classificação de materiais
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Melt Flow Index - Índice de fluidez
MP	Fibra de madeira Pinus
NBR	Associação Brasileira de Normas Técnicas
PCL	Poli ( $\epsilon$ -caprolactona)
PDLLA	Poli (D,L láctico)
PLA	Poli (ácido láctico)
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Radiação ultravioleta ou luz ultravioleta
UV/vis	Espectroscopia ultravioleta/visível
X <sub>c</sub>	Grau de Cristalinidade
$\Delta a$	Parâmetro colorimétrico "a"
$\Delta b$	Parâmetro colorimétrico "b"
$\Delta H_{cm}$	Entalpia de fusão do polímero puro
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão
$\Delta L$	Parâmetro colorimétrico de luminosidade
% m/m	Quantidade dos componentes presentes na amostra



## SUMÁRIO

Resumo.....	7
Abstract.....	8
Lista de Figuras.....	9
Lista de Tabelas.....	15
Lista de símbolos e abreviaturas.....	16
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>23</b>
2.1 Geral .....	23
2.2 Específicos .....	23
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>24</b>
3.1 Novos Materiais .....	24
3.2 Biopolímeros.....	25
3.2.1 PCL.....	26
3.2.2 PLA .....	27
3.3 Blendas Poliméricas .....	28
3.4 Fibras vegetais .....	31
3.4.1 Fibra Lignocelulósica .....	32
3.5 Degradação de polímeros.....	37
3.5.1 Degradação abiótica de polímeros .....	42
3.5.1.1 Reações de Norrish .....	44
3.5.1.2 Ensaios de degradação abiótica.....	46
3.5.2 Degradação biótica de polímeros .....	47
3.5.3 Degradação hidrolítica PCL e PLA .....	49
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>52</b>
4.1 Materiais .....	53
4.2 Metodologia .....	54
4.2.1 Formulação e Processamento .....	54
4.3 Caracterização dos Materiais .....	57
4.3.1 Fibras Vegetais .....	57
4.3.1.1 Teor de umidade.....	57
4.3.1.2 Distribuição do tamanho de partícula.....	57
4.3.1.3 Análise Termogravimétrica – TGA.....	57
4.3.1.4 Microscopia Óptica.....	58
4.3.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	58

4.3.1.6 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i> .....	58
4.3.2 <i>Bioblendas e Biocompósitos</i> .....	59
4.3.2.1 <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	59
4.3.2.2 <i>Envelhecimento natural</i> .....	59
4.3.2.3 <i>Análise Gravimétrica – Perda de Massa</i> .....	60
4.3.2.4 <i>Propriedades Ópticas – Colorimetria</i> .....	60
4.3.2.5 <i>Ensaio Mecânicos</i> .....	61
4.3.2.6 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura das Bioblendas e Biocompósitos – MEV</i> .....	62
4.3.2.7 <i>Amolecimento Vicat e temperatura de deflexão HDT</i> .....	62
4.3.2.8 <i>Resistência ao impacto – CHARPY</i> .....	63
4.3.2.9 <i>Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	63
4.3.2.10 <i>Teste de biodegradação por respirometria</i> .....	64
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	67
5.1 <i>Propriedades das Fibras Vegetais</i> .....	67
5.1.1 <i>Teor de umidade</i> .....	67
5.1.2 <i>Distribuição do Tamanho de Partícula</i> .....	67
5.1.3 <i>Propriedades Térmicas das fibras vegetais</i> .....	68
5.1.4 <i>Avaliação química da superfície das fibras vegetais</i> .....	72
5.1.5 <i>Análises das Fibras via Microscopia Ótica</i> .....	73
5.2.1 <i>Análises Morfológicas das Fibras Vegetais</i> .....	74
5.2 <i>Propriedades das Bioblendas e dos Biocompósitos</i> .....	77
5.2.1 <i>Condições climáticas</i> .....	77
5.2.2 <i>Análise Gravimétrica</i> .....	79
5.2.3 <i>Avaliação da degradação pela análise morfológica das bioblendas e dos biocompósitos</i> .....	82
5.2.4 <i>Avaliação da degradação pelas propriedades mecânicas</i> .....	85
5.2.5 <i>Propriedades termomecânicas</i> .....	92
5.2.6 <i>Avaliação da degradação através da análise química da superfície das bioblendas e dos biocompósitos</i> .....	98
5.2.7 <i>Avaliação da cristalinidade dos materiais</i> .....	103
5.2.8 <i>Colorimetria – Índices luminosidade, cor e brilho</i> .....	113
5.2.9 <i>Avaliação da degradação biótica - Geração de CO<sub>2</sub> por respirometria</i> .....	120
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	125
<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	127
<b>ANEXO I</b> .....	128
<b>ANEXO II</b> .....	129

ANEXO III.....	130
ANEXO IV .....	131
ANEXO V .....	132
ANEXO VI .....	133
REFERÊNCIAS.....	134

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das maiores reflexões na sociedade refere-se ao desenvolvimento sustentável e muito tem sido discutido sobre as principais políticas de gestão de resíduos de materiais utilizados na indústria em geral. A importância em se viabilizar a continuidade do desenvolvimento, de aperfeiçoar o consumo, de eleger rotas e produtos sustentáveis para todo o seu ciclo de vida e buscar o equilíbrio entre o homem e a natureza são considerações fundamentais no desenvolvimento de produtos. Diversos materiais têm sido pesquisados em busca de soluções ambientalmente favoráveis, como podem ser destacados em alguns trabalhos dispostos na literatura (Fukushima *et al.*, 2013; Weng *et al.*, 2013; JM-Raquez *et al.*, 2010; Cheung *et al.*, 2009; Graupner *et al.*, 2009). Neste contexto e como alternativa aos polímeros convencionais os compósitos biodegradáveis vêm se destacando.

Inúmeras pesquisas estão sendo coordenadas para o desenvolvimento desta nova categoria de compósitos verdes, combinando fibras vegetais com polímeros biodegradáveis. A maior notoriedade destes compósitos é o caráter ecologicamente correto, totalmente degradável e sustentável. No final de seu ciclo de vida, podem ser descartados ou sofrerem compostagem sem prejudicar o meio ambiente. Dentre os materiais lignocelulósicos mais utilizados para este fim podem ser citados a serragem (resíduo da indústria madeireira), as fibras vegetais e os resíduos lignocelulósicos agrícolas e agroindustriais (Faruk *et al.*, 2014). Tanto a pesquisa acadêmica quanto as indústrias exploram novas formas de desenvolver produtos mais ecologicamente corretos para uma variedade de aplicações. E as fibras vegetais oferecem a possibilidade de entregar maior valor agregado ao produto final em razão da diminuição de custos de sua fabricação, sustentabilidade e renovação (Fukushima *et al.*, 2013; Weng *et al.*, 2013; JM-Raquez *et al.*, 2010; Cheung *et al.*, 2009; Graupner *et al.*, 2009; Sykacek *et al.*, 2009).

Variados produtos utilizam fibras vegetais e estão sendo desenvolvidos como peças internas de veículos, no setor de embalagens, na indústria de móveis e da construção (KC *et al.*, 2015). Entre os benefícios do uso de fibras vegetais, além do fácil processamento e da possibilidade de ser feito em parcerias com outros cultivos em áreas de reflorestamento, está o fato de ser uma relevante fonte de renda e

emprego em regiões mais carentes, provendo assim uma oportunidade para famílias e pequenos agricultores (Santos *et al.*, 2010).

Os bioplásticos são geralmente mais caros do que seus contratipos convencionais e as empresas enfrentam desafios da cadeia de abastecimento quando decidem mudar de uma matéria-prima para outra. No entanto, o mercado de bioplásticos continua a crescer.

A produção do PLA esperado até 2020 é superior a 800.000 toneladas (Karamanlioglu *et al.*, 2017). Vinte e cinco empresas vêm ampliando sua capacidade de produção, em 30 locais em todo o mundo, em mais de 180 mil toneladas de PLA. O maior produtor é a NatureWorks, uma empresa que atua nos Estados Unidos e na Tailândia, a qual possui uma capacidade de 140 mil toneladas/ano. Os outros produtores tem uma capacidade atual entre 1.500 e 10 mil toneladas/ano. Conforme Carus (2012), estas previsões mostram que o PLA é um dos polímeros do futuro.

Entre as vantagens do PLA está o fato de ser facilmente processável em todos os equipamentos de processamento e de ser adequado para aplicações em embalagens de contato com alimentos e cosméticos, com uso potencial em embalagens, itens descartáveis e fibras para vestuário e forrações. As suas desvantagens, no entanto, são igualmente bem conhecidos: o PLA tem fracas propriedades mecânicas e térmicas. Sua baixa resistência ao impacto, fragilidade e baixa temperatura de degradação térmica por muito tempo serviu para dificultar seu uso em aplicações mais sofisticadas (Hakim *et al.*, 2017).

O Poli(caprolactona) (PCL) é um polímero biodegradável com aplicações tecnológicas, de grande interesse para a área de biomateriais devido às suas propriedades mecânicas e sua biocompatibilidade. Atualmente, é utilizado em revestimentos superficiais, adesivos, indústria automotiva, indústria calçadista, e embalagens biodegradáveis. Possui características de tenacidade, flexibilidade e boa compatibilidade com vários polímeros (Leite *et al.*, 2010). Por não possuir um preço competitivo, em relação aos polímeros convencionais, uma opção eficaz é a produção em forma de blendas de PCL com polímeros de baixo custo (Neto, 2011).

Em 2016, a produção mundial de caprolactona foi aproximadamente de 30.000 toneladas e vem crescendo lentamente (Bioplastics, 2017). Ela ocorre, basicamente, em quatro locais: EUA (duas plantas), Japão e Inglaterra. Metade desta produção é usada para a produção de polímeros, o restante é utilizado para

modificações de resinas (acrílicas, poliésteres, resinas epóxi e poliuretanos) e polímeros a fim de melhorar o desempenho de outros produtos (Lakhanisky, 2004).

Neste panorama a importância deste estudo está na análise dos efeitos causados pela degradação abiótica e biótica das bioblendas formadas de PCL e PLA, bem como, dos biocompósitos oriundos destas matrizes poliméricas com as fibras vegetais de madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar através da avaliação de suas propriedades e o direcionamento para a melhor aplicação final para estes compósitos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Avaliar a resistência à degradação abiótica e biótica de biocompósitos a partir de bioblendas de PCL/PLA reforçadas com fibras vegetais de madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar provenientes dos resíduos do setor madeireiro e da agroindústria.

### **2.2 Específicos**

- Elaborar diferentes composições das bioblendas contendo PCL/PLA.
- Avaliar as propriedades das fibras vegetais usadas como reforço no biocompósito.
- Avaliar a influência do tamanho de partícula das fibras madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar nas propriedades dos biocompósitos.
- Analisar a resistência das bioblendas de PCL/PLA e dos biocompósitos à degradação abiótica via intemperismo natural (exposta às variações das condições climáticas).
- Avaliar a resistência à degradação biótica das bioblendas de PCL/PLA e dos biocompósitos através de compostagem em solo simulado via câmara respirométrica.
- Avaliar as propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, reológicas e morfológicas das bioblendas e dos biocompósitos nos diferentes estágios e formas de degradação.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Novos Materiais

Novas pesquisas e desenvolvimentos sobre polímeros biodegradáveis surgem ao longo dos anos com intuito de diminuir a quantidade de resíduos plásticos nos lixões. O desenvolvimento na área de embalagens *fast food* e sacolas plásticas estão em alta no mercado. Os polímeros sintéticos, em particular, os formados por hidrocarbonetos, são considerados resistentes ao ataque imediato de microrganismos (como bactérias e/ou fungos) e provocam sérios problemas ambientais, pois após seu descarte demoram mais de uma centena de anos para se decomporem e a quantidade de resíduo plástico descartado no meio ambiente aumenta consideravelmente (Castro-Aguirre *et al.*, 2017; Badia *et al.*, 2017; Way *et al.*, 2011).

Os compósitos são materiais formados por uma fase contínua (matriz) e por uma fase dispersa, a qual contém o material de reforço (fibras). Uma das principais características dos compósitos é a versatilidade de aplicações em função do largo espectro de propriedades físicas, químicas e mecânicas que podem ser obtidas pela combinação de diferentes tipos de matriz e pelas várias opções de forma e tipo de reforço (Fortunati *et al.*, 2010).

Os compósitos de polímeros biodegradáveis e fibras vegetais podem ser considerados como uma possibilidade de reduzir os impactos ambientais, sendo necessário um estudo mais aprofundado sobre a biodegradabilidade desses materiais e seu ciclo de vida útil. Esses biocompósitos são geralmente considerados para componentes não estruturais e aplicações internas (*indoor*), bem como produtos ao ar livre (*outdoor*), como *decking* e pavimentos (Pandey *et al.*, 2017). Propriedades das fibras como razão de aspecto e adesão interface fibra-matriz exercem influência na transmissão de tensão da fibra matriz. Outro aspecto importante é a estabilidade térmica das fibras vegetais por serem materiais lignocelulósicos. As paredes das células das fibras sofrem pirólise com o aumento da temperatura de processamento e contribui para a sua carbonização (Paoli, 2010; Maya e Sabu, 2008).



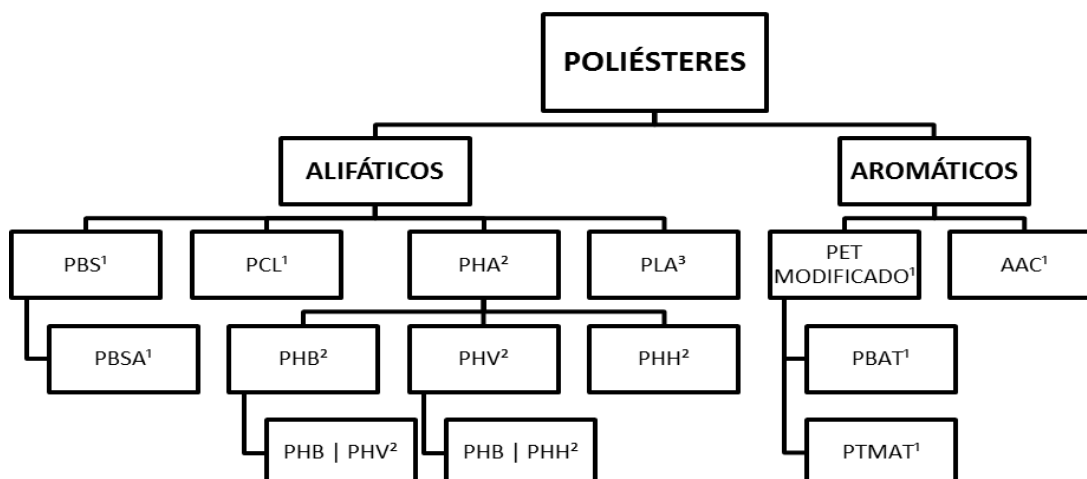
### 3.2 Biopolímeros

Biopolímeros são materiais poliméricos em que, pelo menos em uma etapa, o processo de degradação ocorre através do metabolismo natural de organismos sem deixar resíduos tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente (Rhima *et al.*, 2013; Sorrentino *et al.*, 2007).

Os biopolímeros têm atraído cada vez mais interesse devido à crescente preocupação ambiental e diminuição dos recursos fósseis. Esta evolução motiva a pesquisa acadêmica e industrial para desenvolver novos materiais rotulados como “*environmentally-friendly*” (amigáveis ao meio do ambiente), ou seja, os materiais produzidos a partir de fontes alternativas, com menor consumo de energia, biodegradável e não tóxico para o meio ambiente. Estes polímeros são biodegradáveis e as principais produções são obtidas a partir de recursos renováveis, como agro-recursos. No entanto a maioria destes polímeros é cara em comparação com termoplásticos convencionais. Alguns pesquisadores como Cai *et al.* (2014) e Xiong *et al.* (2008) têm se dedicado a encontrar formas inovadoras de utilizar polímeros naturais eficientes em áreas técnicas e industriais. Além disso, esses estudos envolvem investigações teóricas, cujo objetivo principal é o de resolver esses problemas na indústria de polímeros.

Os métodos para descartes desses materiais são limitados e o aumento da demanda por materiais biodegradáveis, a partir de fontes renováveis, principalmente como alternativas a materiais de curto prazo e aplicações descartáveis (tais como talheres, pratos, copos e utensílios descartáveis, etc.) vem crescendo nos últimos anos (Rhima *et al.*, 2013; Bordes *et al.*, 2009).

Um grande número desses polímeros biodegradáveis (Figura 1) está disponível comercialmente (Jamshidian *et al.*, 2010). Tais materiais mostram uma grande gama de propriedades, sendo possível competir com os polímeros não biodegradáveis em diferentes campos industriais. Muitos deles têm sido utilizados de forma eficaz em muitas aplicações como produtos de consumo com ciclos de vida curtos ou produtos destinados a pouco tempo de uso antes do descarte apropriado (Paoli, 2010b; John, 2010).

**Figura 1:** Grupo de poliésteres biodegradáveis.

1 – Sintético – Fonte Não Renovável    2 – Produzido Naturalmente – Fonte Renovável    3 – Sintético – Fonte Renovável

**PHA** – Poli(hidroxicanoato)

**PHH** – Poli(hidroxihexanoato)

**PLA** – Poli(ácido láctico)

**PBS** – Poli(butileno succinato)

**AAC** – Copoliéster Alifático-Aromático

**PBAT** – Polibutadileno adipato/terfatato

**PHB** – Poli(hidroxi butirato)

**PHV** – Poli(hidroxi valerato)

**PCL** – Poli(caprolactona)

**PBSA** – Poli(butileno succinato adipato)

**PET** – Poli(tereftalato de etileno)

**PTMAT** – Poli(metileno adipato/tereftalato)

Fonte: adaptado de PTY, 2002.

Os candidatos mais promissores atualmente disponíveis no mercado para o desenvolvimento de compósitos ambientalmente amigáveis são o PCL e o PLA, especialmente no setor de embalagens. Atualmente, aplicações mais vantajosas também estão em desenvolvimento para a biomedicina, indústria automotiva e peças de computador (Cipriano *et al.*, 2014; Rhima *et al.*, 2013).

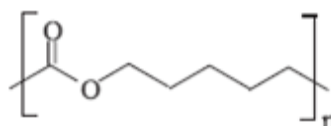
### 3.2.1 PCL

O PCL (Figura 2) foi um dos primeiros polímeros sintetizados na década de 30. Tornou-se disponível comercialmente a partir da necessidade de identificar polímeros sintéticos capazes de serem degradados por microrganismos.

O PCL é produzido através da polimerização de abertura de anel da  $\epsilon$ -caprolactona (Malinowski, 2016). Considerado hidrofóbico, possui grau de cristalinidade na ordem de 50%, sendo que a cristalinidade tende a diminuir com o aumento da massa molar. É um poliéster alifático linear semicristalino, o qual é amplamente utilizado em biomedicina devido à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade lenta (Gil-Castell *et al.*, 2017).

Apresenta-se tenaz e flexível, possui baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $-60^\circ\text{C}$  e funde-se aproximadamente em  $60^\circ\text{C}$ . Apresenta boas propriedades mecânicas e grandes potenciais para uso como biomaterial. Apesar de a imiscibilidade ser previamente relatada entre o PCL e PLA, a ductilidade do PCL faz com que ele seja um componente de mistura desejável para o PLA (Ostafinska *et al.*, 2017; Murphy *et al.*, 2017; Esmaeilzadeh *et al.*, 2017).

**Figura 2:** Representação da estrutura química da unidade repetitiva de PCL



Fonte: Adaptado de Vogel e Grewell, 2010

### 3.2.2 PLA

O PLA apresenta-se também como uma grande alternativa na substituição dos polímeros derivados do petróleo. Sua aceitação tanto no meio científico como mercadológico é um fator encorajador para o desenvolvimento de novos produtos biodegradáveis, tornando-se competitivo para aplicações em produtos descartáveis, como embalagens para alimentos, garrafas e filmes (Ostafinska *et al.*, 2017; Murariu e Dubois, 2016; Kucharczyk *et al.*, 2016).

É um poliéster biodegradável e hidrofóbico sintetizado a partir do ácido láctico, o qual pode ser obtido a partir de fontes renováveis como milho, batata, beterraba e cana-de-açúcar. No meio ambiente, o tempo total da degradação do PLA varia de 6 meses a 2 anos e depende da condição em que ele está exposto. Sua degradação ocorre em um processo de duas etapas. Primeiro, a água penetra no PLA e hidrolisa os grupos ésteres. A hidrólise ataca os segmentos amorfos do polímero, reduzindo as cadeias em fragmentos menores e mais solúveis com as de massa mais baixa. Em seguida, as enzimas atacam, metabolizam os fragmentos e decompõem o material polimérico (Badia *et al.* 2017; Zimmermann *et al.* 2013; Wang *et al.* 2011).

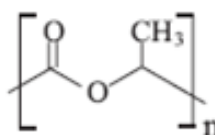
A produção do PLA apresenta inúmeras vantagens, entre elas: ser obtido de fontes agrícolas renováveis, sua produção consome quantidades consideráveis de dióxido de carbono, ser reciclável e compostável, ser uma alternativa do ponto de

vista ambiental e apresentar potencial para melhorar a economia nas propriedades agrícolas (Cipriano *et al.* 2014; Pereira *et al.* 2014; Hassouna *et al.* 2012).

Suas aplicações são limitadas pela sua alta Tg de 60°C e temperatura de fusão (Tm) de 180°C. Desta forma, são encontrados na literatura estudos para melhorar suas propriedades físicas e mecânicas tais como flexibilidade, resistência ao impacto e processamento através de aditivação, da preparação de blendas com outros polímeros ou através de reticulação. A produção de um PLA altamente cristalino ainda é um desafio (Cipriano *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2010; Pantani *et al.*, 2010).

Na Figura 3 é mostrada a representação da estrutura química da unidade repetitiva do PLA.

**Figura 3:** Representação da estrutura química da unidade repetitiva do PLA



Fonte: Adaptado de Vogel e Grewell, 2010

Como forma de aumentar a empregabilidade do PLA e diminuir seu custo de produção, a formação de blendas é uma alternativa interessante e, dependendo dos constituintes, um caminho viável para a produção de novos materiais (Roa *et al.*, 2010). Segundo Lemos & Martins (2014), a blenda é provavelmente a metodologia mais utilizada para melhorar as propriedades mecânicas do PLA. Ele vem sendo combinado com diferentes plastificantes e polímeros (biodegradáveis ou não) para serem alcançadas as propriedades mecânicas desejadas.

O PLA é um termoplástico com vida útil razoável para a maioria das aplicações, como por exemplo, para a fabricação de embalagens de uso único e com pouco tempo de prateleira.

### 3.3 Blendas Poliméricas

O investimento no desenvolvimento de novos polímeros é alto e demanda muito tempo. Uma alternativa importante para minimizar esses custos é a modificação de polímeros já existentes como a preparação de blendas e

copolímeros. As blendas poliméricas despontam no viés dos desenvolvimentos de rotas sintéticas para a obtenção de novos materiais poliméricos, sendo as pesquisas direcionadas a estudos de misturas físicas de dois ou mais polímeros (Esmaeilzadeh *et al.*, 2017; Navarro-Baena *et al.*, 2016).

Uma blenda polimérica pode ser definida como uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros. A preparação de blendas por mistura termomecânica apresenta custo relativamente baixo para obter novos materiais poliméricos a partir de polímeros já existentes. A síntese de novos monômeros, a polimerização e o projeto de novos reatores certamente teria um custo mais elevado do que o desenvolvimento de uma blenda e investimento nos equipamentos para a sua produção. Existem blendas para as mais variadas aplicações no mercado, desde elastômeros até plásticos de engenharia (Ostafinska *et al.*, 2017; Mantia *et al.*, 2017).

As blendas podem ser classificadas em miscíveis ou imiscíveis. Um sistema incompatível é aquele cujas propriedades desejadas estão abaixo dos valores de ambos os polímeros separados. O grau de interação química entre os seus componentes pode ser controlado através do uso de agentes compatibilizantes. Tais agentes, que auxiliam na formação de uma interfase entre os componentes da blenda, são copolímeros ou moléculas de baixa massa molar (Staszal *et al.*, 2017; Paoli, 2008a).

As blendas miscíveis retratam uma fase, ou seja, os polímeros combinam-se unidamente não apresentando qualquer desmembramento entre as partes. A miscibilidade ou o grau de interação entre as fases presentes no sistema estipulam o desempenho do novo material desenvolvido. O valor da variação da energia livre molar de Gibbs da mistura, dada pela Equação 1, pode representar a combinação espontânea dos componentes da blenda polimérica. Para que seja termodinamicamente favorável, ou seja, blenda miscível, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) deve ser menor que zero (Mahmoodi *et al.*, 2014; Bassani *et al.*, 2002).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Sendo:

$\Delta G$ : variação da energia livre de Gibbs;

$\Delta H$ : variação da entalpia (quantidade de energia de cada polímero participante da reação);

$\Delta S$ : variação da entropia (associada ao grau de desordem; ela mede a parte da energia que não pode ser transformada em trabalho);

T: temperatura absoluta.

A condição necessária para que a miscibilidade se comprove é  $\Delta G < 0$ . Como o termo entrópico para polímeros com massa molar elevada é muito pequeno, a variação da entalpia de mistura predominará na obtenção do valor da energia livre de Gibbs. A miscibilidade é favorecida em misturas nas quais os componentes apresentam estruturas químicas similares. Desta maneira, interações intermoleculares tais como: ligações de hidrogênio e forças dipolo - dipolo favorecem a miscibilidade da mistura (Quental *et al.*, 2010; Bassani *et al.*, 2002).

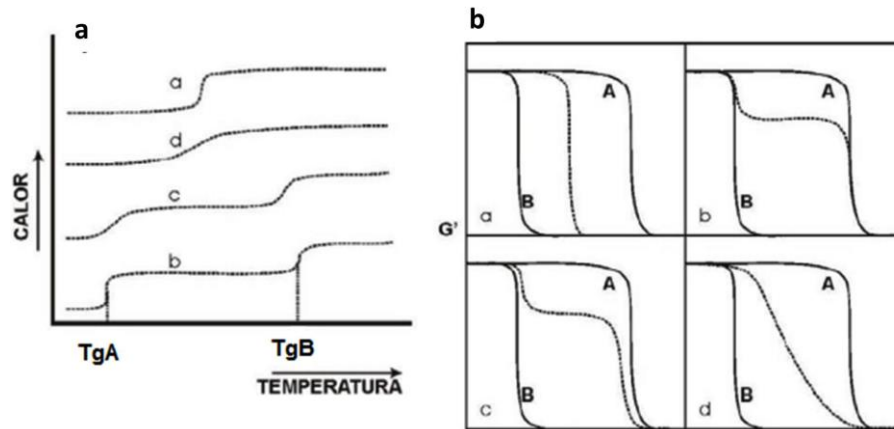
A miscibilidade de blendas poliméricas pode ser avaliada mediante a variação da temperatura de transição vítrea dos materiais (Figura 4.a). A presença de uma única temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) caracteriza a blenda polimérica como um sistema miscível. Já quando são imiscíveis, as blendas apresentam separação de fases, permitindo que se observe a presença de duas  $T_g$ 's, exatamente iguais às  $T_g$ 's dos homopolímeros que compõe a mistura (Fuzari-Jr, 2008; Passador *et al.*, 2006). Existe ainda um terceiro grupo de blendas, chamadas de parcialmente miscíveis, em que se observam duas  $T_g$ 's, porém deslocadas, o que é característico de uma miscibilidade apenas parcial (Figura 4.a – casos c e d).

Através da determinação dos estágios de perda de massa de blendas poliméricas também é possível avaliar a miscibilidade destes materiais (Figura 4.b). A verificação de apenas um estágio de perda de massa intermediário aos estágios de perda de massa característicos dos homopolímeros constituintes do sistema caracteriza a blenda polimérica como um sistema miscível (Figura 4.b – caso a). Já quando se observa a presença de dois estágios de perda de massa, exatamente iguais aos estágios de perda de massa dos homopolímeros, a blenda é classificada como imiscível (Figura 4.b – caso b).

Para as blendas parcialmente miscíveis são verificados dois estágios de perda de massa, porém deslocados no sentido de um estágio de perda de massa

intermediário aos estágios apresentados pelos homopolímeros constituintes do sistema (Figura 4.b – casos c e d) (Torres, 2014; Oliveira *et al.*, 2013; Libio, 2011).

**Figura 4:** Representação esquemática da avaliação de miscibilidade de um par polimérico (A e B) baseado na medida de Tg (a) e medida dos estágios de degradação dos materiais por termogravimetria (b).



Fonte: adaptado de Torres, 2014.

Por meio do efeito dos agentes compatibilizantes o aumento da interação entre os componentes da blenda ocorre por redução do tamanho médio dos domínios da fase dispersa e aumento da área interfacial. É frequente tentar-se melhorar a resistência ao impacto de polímeros rígidos, dispersando-os em um componente macio, borrachoso, cujas partículas atuam como regiões de distribuição de tensões. Isso evita que as fraturas maiores se propaguem, aumentando assim a resistência ao impacto (Lemos e Martins, 2014; Freitas, 2004).

### 3.4 Fibras vegetais

Com a crescente conscientização sobre o aquecimento global e os problemas ambientais muita atenção vem sendo dada à substituição de materiais convencionais por de fontes renováveis. Durante as últimas décadas as fibras sintéticas são predominantemente usadas em compósitos e o uso de fibras vegetais como reforço em compósitos apresenta um grande potencial. Isto terá impacto tanto na redução da dependência de materiais oriundos de fontes não renováveis quanto em aspectos ambientais e econômicos (Rubio-López *et al.*, 2017; Sanyang *et al.*, 2016; Almeida *et al.*, 2016; Motaung e Anandjiwala, 2015).

O Brasil possui um alto potencial para a produção de fibras vegetais e de diferentes fibras lignocelulósicas. O uso de fibras vegetais em relação às sintéticas

tradicionais como reforço em compósitos mostram vantagens como: ser produzido a partir de fontes renováveis, apresentar baixa densidade, não ter característica de abrasividade em equipamentos de processamento e serem biodegradáveis (Tomczak *et al.*, 2007).

O horizonte de utilização das fibras vegetais é bastante amplo, abrangendo desde as aplicações clássicas na indústria têxtil até o reforço de matrizes poliméricas termoplásticas e termofixas. As fibras lignocelulósicas são excelentes matérias-primas para a química de polímeros e compósitos, o que pode ser comprovado pelo elevado número de patentes nacionais e internacionais e o elevado número de produtos já comercializados (Lemos e Martins, 2014; Sanchez *et al.*, 2010).

Os compósitos reforçados com fibras vegetais apresentam boas propriedades mecânicas, baixo custo e baixa densidade. São termicamente estáveis, no entanto, como as fibras de vidro comerciais sem tratamento, as fibras vegetais apresentam baixa compatibilidade com os polímeros não polares e uma alta absorção de água. Tais características induzem aos compósitos uma perda das propriedades mecânicas (Taylor *et al.*, 2017; Castro *et al.*, 2013; Spinacé *et al.*, 2011).

As fibras vegetais são renováveis e demonstram um impacto ambiental reduzido durante o processamento. Estas fibras misturadas aos biopolímeros resultam em um material 100% renovável, que pode ser reciclada ou compostada ao final de sua vida. Na seleção de fibras para reforço em compósitos é imprescindível a consideração de vários fatores como: custo e disponibilidade; efeito sobre as características de fluidez do polímero; propriedades físicas; estabilidade térmica; resistência química; abrasividade ou desgaste; toxicidade, reciclabilidade, molhabilidade e compatibilidade com a matriz polimérica (Lemos & Martins, 2014).

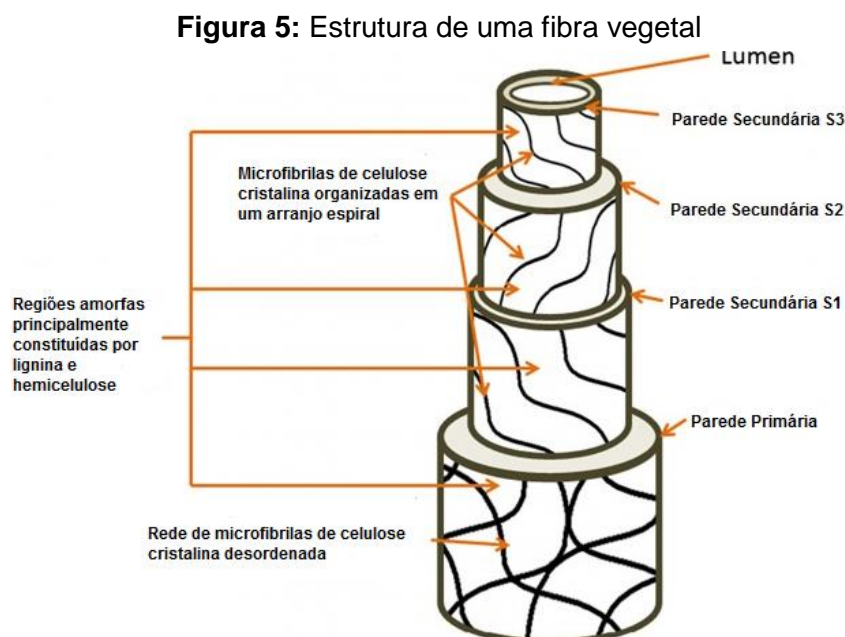
#### **3.4.1 Fibra Lignocelulósica**

O Brasil é um país privilegiado geograficamente e possui condições climáticas e solo fértil para o cultivo de uma extensa variedade de espécies de plantas. O investimento no emprego de fibras vegetais contribui com a economia, com a geração de renda, ameniza poluições ambientais e substitui e/ou diminui a utilização de recursos de fontes não renováveis e não biodegradáveis.



Entre as vantagens da utilização das fibras vegetais no reforço de compósitos estão: possibilidade de fabricação de peças mais leves e de manuseio mais seguro já que não formam arestas cortantes ao ser quebradas, baixo custo, menor densidade, utilização de pouca quantidade de energia derivada de combustíveis fósseis considerando que sua produção depende da energia da luz solar (Spiridon *et al.*, 2016; Fidelis *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2008).

Na Figura 5 é apresentada a estrutura de uma fibra vegetal. As fibras lignocelulósicas são constituídas de celulose, hemicelulose (ou polioses), lignina, pectina, cera e substâncias solúveis em água, sendo os três primeiros componentes majoritários e os responsáveis pelas propriedades físicas das fibras, além de terem forte influência sobre as propriedades mecânicas dos compósitos (Taylor *et al.*, 2017; Sanyang *et al.*, 2016).



Fonte: Adaptado de Ramamoorthy *et al.*, 2015.

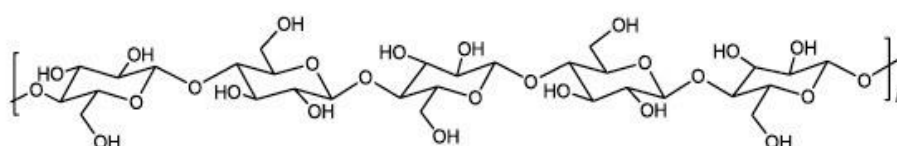
A composição química das fibras lignocelulósicas consiste principalmente por microfibrilas (células com alto teor de celulose) envolvidas por uma matriz amorfa de hemicelulose e lignina. A função da matriz é proteger a celulose do ataque de microrganismos e enzimas fazendo com que a estrutura do material seja rígida e pouco reativa. A proporção entre os componentes varia conforme a espécie vegetal, em média os teores encontrados são 40-50 % de celulose, 20-30 % de hemicelulose e 20-28 % de lignina. Em menores valores são encontradas substâncias como

compostos inorgânicos, carboidratos simples, pectinas, alcaloides, gorduras e resinas, entre outras (Silva *et al.*, 2008).

A celulose é o polímero natural de maior ocorrência no mundo. A sua estrutura pode ser classificada em três níveis organizacionais. O primeiro é definido pela sequência de resíduos  $\beta$ -D-glicopiranosídicos unidos por ligações covalentes, formando o homopolímero de anidroglicose, de fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . O segundo descreve a conformação molecular, ou seja, a organização espacial das unidades repetitivas e é caracterizado pelas distâncias das ligações e respectivos ângulos e pelas ligações de hidrogênio intramoleculares. O terceiro nível define a associação das moléculas formando agregados com uma determinada estrutura cristalina, conferindo elevada resistência à tração, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de outros solventes (Neto *et al.*, 2013; Aguiar *et al.*, 2011; Arantes *et al.*, 2010).

Conforme mostrado na Figura 6, os feixes de cadeias moleculares são unidos por ligações de hidrogênio (força de van der Waals) intermoleculares. Assim, o arranjo é compacto e as regiões cristalinas, devido ao grande número de ligações, resultando em uma forte interação entre as moléculas de celulose. As estruturas primárias formadas pelas ligações de hidrogênio são as fibrilas, as quais formam por sua vez as camadas da parede celular. As ligações de hidrogênio não ocorrem somente com as hidroxilas da cadeia celulósica, mas também com a hidroxila da água.

**Figura 6:** Representação esquemática da molécula de celulose



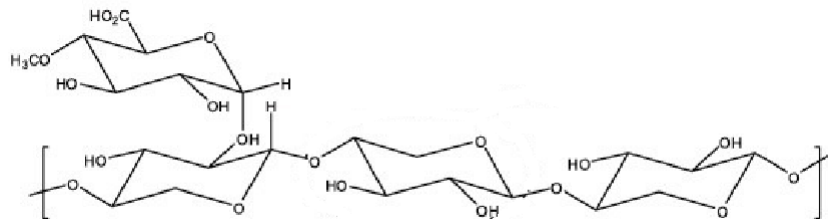
Fonte: Adaptado de Santos, *et al.*, 2012

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos complexos compostos por D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico (Figura 7). São estruturalmente mais semelhantes à celulose do que a lignina. Sua estrutura apresenta ramificações que interagem facilmente com a celulose, dando estabilidade e flexibilidade ao agregado. Comparadas com a celulose, as hemiceluloses apresentam maior susceptibilidade à hidrólise ácida, pois

oferecem uma maior acessibilidade aos ácidos minerais comumente utilizados como catalisadores. Esta reatividade é usualmente atribuída ao caráter amorfo destes polissacarídeos (Neto *et al.*, 2013; Sanchez *et al.*, 2010).

As cadeias moleculares são muito mais curtas que a celulose podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos. De maneira geral, as folhosas contem maior teor de polioses que as coníferas e composição diferenciada (Walker, 2006).

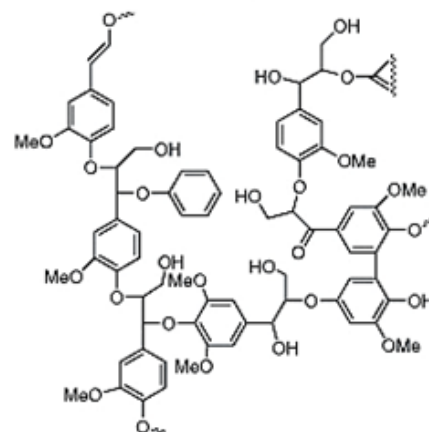
**Figura 7:** Representação esquemática da hemicelulose



Fonte: Adaptado de Santos *et al.*, 2012

A lignina, depois da celulose, é a macromolécula mais abundante dentre as biomassas lignocelulósicas (Figura 8). É a terceira substância macromolecular componente da madeira.

**Figura 8:** Representação esquemática da lignina de eucalipto



Fonte: Adaptado de Zanuncio e Colodette, 2011

No processo de hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos, a lignina atua como uma barreira física para as enzimas que podem ser irreversivelmente capturadas por ela e, conseqüentemente, influenciar na quantidade de enzima requerida para a hidrólise. Assim como dificultar a recuperação da enzima após a

hidrólise. Sendo essencialmente fenólica, ela age como um fungicida, protegendo contra microrganismos (Lima *et al.*, 2013; Zanuncio *et al.*, 2011).

As propriedades dos materiais compósitos fibrosos são fortemente dependentes das propriedades da fibra, bem como, sobre os seus parâmetros micro estruturais tais como: o diâmetro, comprimento, distribuição, fração de volume, arranjo e orientação das fibras. Tais quais as propriedades de interface entre o polímero e a fibra (Azwa *et al.*, 2013).

Os compósitos reforçados com fibras vegetais enfrentam um risco maior de degradação quando sujeita a aplicações externas comparadas aos compósitos de fibras sintéticas. Isto é atribuído às fibras vegetais, as quais são suscetíveis à biodegradação. A biodegradação de um compósito ocorre com a degradação dos seus constituintes individuais, bem como, com a perda da resistência interfacial entre eles (Azwa *et al.*, 2013).

O uso de fibras vegetais (hidrofílicas) em compósitos poliméricos de matriz (hidrofóbica) pode resultar em baixo desempenho na interface entre a matriz e a fibra. Associada a isto à baixa polaridade e afinidade química entre a matriz e a fibra vegetal, ocasionando a formação de vazios na interface e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico dos compósitos (Becker *et al.*, 2011; Júnior *et al.*, 2012; Sanchez *et al.*, 2010).

O aperfeiçoamento da interface polímero-fibra pode ser aprimorado com o uso de agentes compatibilizantes ou de acoplamento, que tem como função promover ligações químicas covalentes e/ou ligações secundárias do tipo ácido-base ou pontes de hidrogênio entre as fases da matriz e da fibra e podem ainda alterar a energia superficial do reforço para permitir um molhamento eficiente da fibra pela matriz polimérica (John *et al.*, 2010).

A palmeira de babaçu é amplamente cultivada no Nordeste e Centro-Oeste do Brasil. Esta palma produz frutos que são compostos por uma casca protetora rica em lignina e material celulósico e suas nozes ricas em óleo vegetal. A coleta e processamento dos frutos do babaçu é uma fonte tradicional de renda para a população mais pobres dessas regiões. Suas principais aplicações são para as indústrias cosméticas e o uso do seu óleo no biodiesel (Vitorino *et al.*, 2016; Maniglia e Tapia-Blácido, 2016; Cinelli *et al.*, 2014). Santos *et al.* (2017) analisaram as plantações da Amazônia e a palmeira de babaçu foi considerada como terceiro

produto não-madeireiro mais importante do extrativismo vegetal no Brasil. Segundo levantamento realizado pelo órgão IBGE (2014), a produção de amendoas de babaçu apresentou um total de 83.917 toneladas (com um valor da extração vegetal de R\$ 123,1 milhões) alavancado, principalmente, pelo estado do Maranhão (94,5%) e do Piauí (4,5%).

As propriedades das fibras vegetais, geralmente, variam de acordo com suas espécies, condições de crescimento, localização geográfica, método de preparações de fibras e muitos outros fatores (Sanyang *et al.*, 2016). A composição química e as proporções da celulose, hemicelulose e lignina diferem conforme a parte do babaçu utilizado (epicarpo e mesocarpo) (Almeida *et al.*, 2016) e da folha de babaçu (Moreira *et al.*, 2016). Babaçu mesocarpo é composto de 45% de celulose, 34% de hemicelulose e 18% de lignina com 3% de cinzas; o epicarpo apresenta menor teor de celulose - 30%, e mais lignina - 33%, com apenas 1% de cinzas. Já a composição das folhas da palmeira apresentam 35% de celulose, 22% de hemicelulose e 3% de lignina.

A cana-de-açúcar, abundante na região Sudeste do Brasil, fornece aproximadamente 16% da necessidade energética a partir do bioetanol e outros produtos de cana-de-açúcar e lidera o mundo na produção de energia de biocombustíveis (Silva *et al.*, 2017). O Brasil se destaca como o maior produtor de cana-de-açúcar, seguido pela Índia, China e Tailândia. A área total plantada em todo o mundo é cerca de 26 milhões de hectares, produzindo 1,83 bilhões de toneladas (Silva *et al.*, 2017). Na produção de etanol um dos principais resíduos gerados é o bagaço de cana-de-açúcar (300 kg por cada tonelada de cana-de-açúcar processada), em grandes quantidades e, se descartado de forma inadequada, pode causar sérios danos ao meio ambiente. Trata-se de um material fibroso, composto principalmente de celulose (26,6 - 54,3%), hemicelulose (14,3 - 24,4%) e lignina (22,7 - 29,7%) (Silva *et al.*, 2017).

### **3.5 Degradação de polímeros**

A degradação de um polímero é um processo ocasionado por vários fatores, que o levam a perder algumas de suas propriedades físico-químicas. Nesse processo, em geral, ocorre a cisão da cadeia polimérica e também a modificação do retículo cristalino. As condições que podem estimular a degradação de um polímero

podem ser oriundas do processamento e dos efeitos ambientais sobre o mesmo. Isso depende da natureza química do polímero e das condições a que é submetido, podendo variar desde fatores abióticos (sol, calor e umidade) até a assimilação por microrganismos (bactérias e fungos), chamados de degradação biológica ou biótica (Azwa *et al.*, 2013; Ammala *et al.*, 2011).

Os principais tipos de degradação em polímero são:

- Degradação abiótica

A degradação na qual não se faz necessária a presença de seres vivos, e, portanto é influenciada por fatores externos como:

Degradação térmica: refere-se à reação de degradação em temperatura superiores as suportadas pelas estruturas poliméricas, podendo induzir mudanças químicas nos polímeros.

Degradação Mecânica: devido a uma tensão, compressão ou forças de cisalhamento. Ao nível macroscópico, os danos não são visíveis imediatamente, mas ao nível molecular a degradação pode iniciar. Fatores mecânicos não são predominantes, mas podem ativar ou acelerar a degradação biótica (biodegradação).

Degradação Termoxidativa: refere-se à degradação de polímeros pela ação da luz, do calor, do ataque químico ou cisalhamento. A exposição de polímeros à luz solar envolve um mecanismo de oxidação térmica e fotodegradativa.

Fotoxidação: na presença de oxigênio pode ser promovida ou acelerada pela ação de luz ultravioleta (UV). É um processo limitado à superfície.

Degradação por Stress-cracking: processo de degradação associando dois efeitos: tensão mecânica e contato com um fluido. O fluido é adsorvido nos sítios do polímero sob tensão dilatacional, tais como: sítios com tensão residual resultante do processamento, fissuras ou a extremidade de uma fratura.

Degradação Hidrolítica: a hidrólise é uma das maneiras através da qual os polímeros podem ser submetidos à degradação química. O polímero deve conter ligações covalentes hidrolisáveis. Dependente de parâmetros como a atividade da água, a temperatura, o pH e o tempo.

- Degradação biótica ou biodegradação

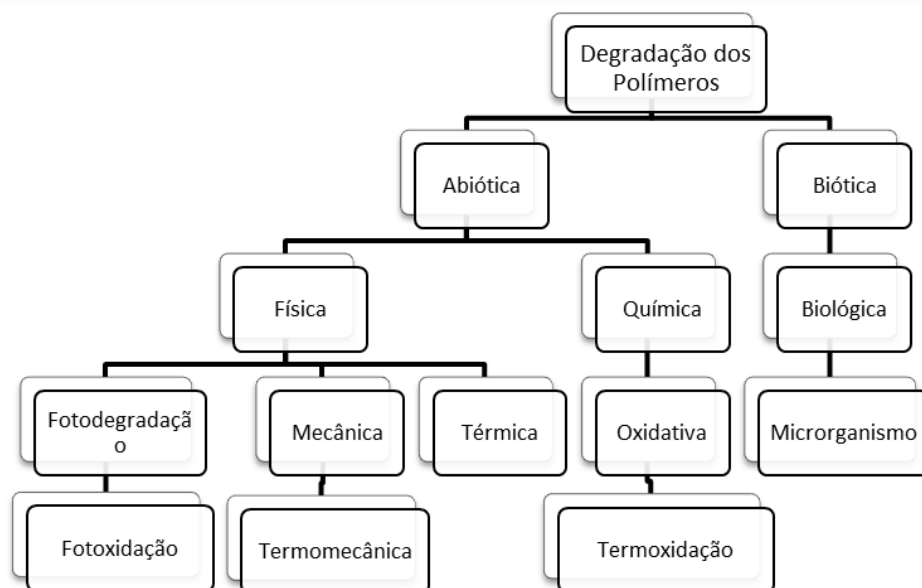
A degradação biológica é de natureza química, mas a fonte dos produtos químicos que atacam é de microrganismos. Estes produtos químicos são de natureza catalítica, por exemplo, enzimas.

Degradação por macro organismos: quando o polímero é ingerido por um ser vivo, as reações mecânicas decorrentes da mastigação provocam a quebra de cadeias poliméricas, acelerando o processo de degradação;

Degradação microbiológica (biodegradação): ocorre em polímeros, os quais, em contato com o meio ambiente, são atacados por microrganismos (fungos e/ou bactérias), degradando o material polimérico e transformando-o em materiais mais simples.

Na Figura 9 são apresentados os principais processos de degradação de polímeros e podendo ser classificados como degradação térmica, mecânica e química (fotodegradação, termoxidação e fotoxidação), também chamadas de degradação abiótica e pela degradação biológica (biótica).

**Figura 9:** Processo de degradação de polímeros



Fonte: Adaptado de Menegotto, 2014.

Diferentes parâmetros podem ser utilizados para analisar os aspectos de degradação dos polímeros, tais como: severidade da degradação (superficial ou estrutural); mecanismos das reações de degradação (com ou sem cisão da cadeia principal dos polímeros); atuação de agentes de degradação; agentes ou fatores de degradação polimérica, sendo físicos (radiação solar, temperatura e atrito

mecânico), químicos (água, ácidos, bases, oxigênio, solventes, ozônio e outros poluentes atmosféricos); e, por fim, biológicos (microrganismos como fungos e bactérias) (Costa *et al.*, 2015).

O processo de degradação pode ser decorrente do processamento e dos efeitos ambientais sobre eles (Vieira *et al.* 2011). O conceito de degradação é mais amplo e pode também abranger efeitos físicos que conduzirão à perda de função do produto polimérico. Segundo a ASTM D6400-99, o termo polímero biodegradável é aquele em que a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas. Os materiais são capazes de sofrerem decomposição em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa, sendo a ação enzimática de microrganismos o mecanismo predominante de decomposição (Meyer *et al.*, 2006).

Vários métodos para avaliar a biodegradação têm sido descritos na literatura. Em linhas gerais eles se baseiam em monitorar o crescimento de microrganismos, consumo do substrato (polímero), liberação de CO<sub>2</sub> e mudanças nas propriedades do polímero. Dependem da natureza do polímero e do meio: hidrólise biológica e oxidação biológica. Para quantificar a biodegradação/biodeterioração têm sido empregados vários métodos físico-químicos, os quais ainda não estão totalmente padronizados, pois em se tratando de interações entre microrganismos e substratos poliméricos, que são processos complexos, se torna difícil a padronização (Badia *et al.*, 2017; Vieira *et al.*, 2011). Em algumas outras normas encontram-se definições, testes e condições para biodegradação e compostagem e estão reconhecidas por diferentes organizações (Badia *et al.*, 2017). Abaixo alguns exemplos:

- Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 15448–1 e 15448–2
- American Society for Testing and Materials: ASTM D6400 e D5338
- European Standardization Committee: EN 13432. EN 14046
- International Standards Organization: ISO 14852, ISO 14855 e ISO 20200
- German Institute for Standardization: DIN 54900

Os materiais poliméricos sofrem uma série de reações químicas oxidativa através da ação da radiação solar, as quais também levam à degradação do material, conseqüentemente a fragilização mecânica, perda de brilho, alteração na cor, formação de fissuras e perda de transparência. Várias mudanças químicas



ocorrem nas moléculas durante a exposição à radiação UV, como redução na massa molar resultando na formação de novos grupos químicos (Pradhan *et al.*, 2010; Franchetti e Marconato, 2006). Aspectos como a profundidade da degradação, deterioração superficial e presença de estabilizantes também impactam na durabilidade de compósitos termoplásticos além do nível de degradação química presente no material (Huang *et al.*, 2012).

Estudos referentes à degradação de blendas e compósitos biodegradáveis é um campo de vastas oportunidades de pesquisa devido à variedade de interações que podem ocorrer entre os componentes, no que diz respeito à análise das propriedades mecânicas, térmicas, variações na massa molar, efeito do tipo de matriz e da carga vegetal no mecanismo de fotodegradação do compósito (Paoli, 2008a; Franchetti e Marconato, 2006).

A degradação hidrolítica é o processo que mais ocorre para os poliésteres. A umidade penetra no material descartado e o hidrolisa, através de uma ligação éster, levando a cisão da cadeia do polímero. A degradação hidrolítica é explicada como uma série de etapas sobrepostas incluindo (Souza, 2012; Rosa, 2003):

- Difusão da água no material;
- Hidrólise inicial com redução da massa molar (conversão do polímero a oligômero);
- Perda contínua da massa molar e perda gradual de plastificantes incorporados no material;
- Perda inicial das propriedades físicas;
- Perda das outras propriedades resultando em materiais opacos;
- Perda maior no desempenho mecânico, tais como resistência a tração e deformação;
- Perda de massa;
- Perda de volume com o material essencialmente degradado a monômero ou oligômero.

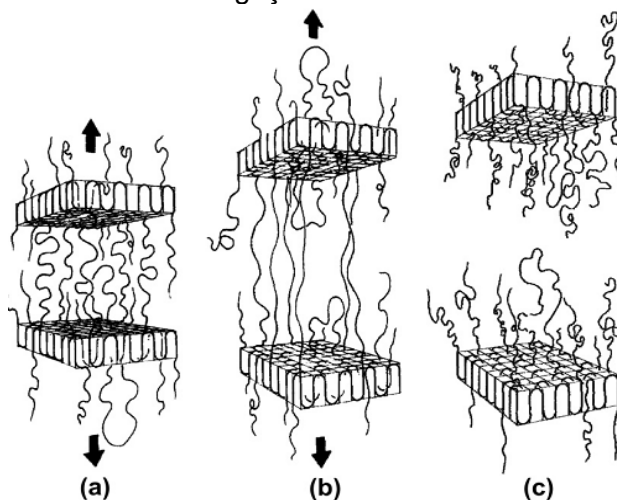
### 3.5.1 Degradação abiótica de polímeros

As degradações de materiais podem ocorrer durante seu processamento, estocagem, aplicação ou, preferencialmente, no seu descarte. Fatores mecânicos não são predominantes durante o processo de biodegradação, mas, podem ser ativados ou acelerados por danos mecânicos. As tensões mecânicas, em condições externas, agem em sinergia com outros parâmetros abióticos como temperatura, radiações solares e fatores químicos (Badia *et al.*, 2017).

As falhas decorrentes de solicitações diversas como o estímulo mecânico, umidade, temperatura, radiação solar e poluição, propiciam a formação de fissuras, inicialmente microscópicas, podendo se propagar até a ruptura das peças. A fissuração por solicitação mecânica e ambiental (*Environmental Stress Cracking – ESC*) é um método lento de crescimento de fissuras que resulta da contínua aplicação de pequenas cargas, em temperatura próxima da ambiente, na presença de um agente ambiental agressivo (Laycock *et al.*, 2017; Almeida *et al.*, 2009).

Na Figura 10 estão apresentados os passos iniciais do ESC. Nas primeiras etapas da fratura frágil, o material amorfo começa a estender ante uma pequena força. Durante longo período de tempo as ligações interlamelares, sob tensão, começam a relaxar e se desprenderem umas das outras, assim a quantidade de ligações se torna pequena. Quando as poucas ligações interlamelares são estressadas ao seu limite, elas deslizam e conseqüentemente ocorre a fratura frágil do polímero (Cheng *et al.*, 2011; Teófilo *et al.*, 2009).

**Figura 10:** Representação esquemática das fases da fratura frágil: a) lamelas começam a se afastar; b) as moléculas de interligação lamelar são afastadas e c) fratura na lamela.



Fonte: adaptado de Cheng *et al.* 2011

Tanto os polímeros amorfos quanto os cristalinos mostram susceptibilidade ao ESC, porém, na maioria das vezes, os polímeros amorfos mostram uma maior tendência a esse tipo de falha. A maior incidência de falha de polímeros amorfos ao *stress cracking* em relação aos semicristalinos é atribuída ao maior volume livre, facilitando a difusão do agente químico para as regiões intermoleculares. Muitas destas falhas envolvem contato do produto com fluidos (tintas, adesivos, agentes de limpeza, aerossóis, lubrificantes, óleos vegetais) (Teófilo *et al.*, 2013).

O mecanismo de falha por ESC é baseado na suposição de que o fluido ativo, na presença de tensões mecânicas internas ou externas, penetra em algum defeito microscópico, plastificando localmente o polímero e acarretando a formação de *crazing* (microfibrilamento), com subsequente desenvolvimento de trincas que propagam até a fratura grave. Uma importante diferenciação é quanto ao ESC e o ataque químico. Ambos podem apresentar as mesmas características visuais no produto danificado, mas o ataque químico envolve reações químicas entre o fluido e o polímero (podendo inclusive resultar em degradação molecular), enquanto que o ESC é um fenômeno considerado como meramente físico (Almeida *et al.*, 2016; Teófilo *et al.*, 2009).

A termoxidação pode ocorrer quando o material polimérico é submetido a uma temperatura elevada pela ação da luz, calor, do ataque químico ou cisalhamento, provocando perda das propriedades, pela reação com o oxigênio e a formação de produtos da oxidação e CO<sub>2</sub> (Chiellini *et al.*, 2003).

A exposição de polímeros a luz solar envolve mecanismos de oxidação térmica e fotodegradativa. A fotoxidação é um processo muito mais comum para as mais diversas aplicações de peças plásticas sejam elas afetadas pela luz solar (natural), ou por lâmpadas incandescentes ou fluorescentes (luz artificial) (Azwa *et al.*, 2013; Ammala *et al.*, 2011).

As alterações mais relevantes dos materiais degradados pela radiação solar são o amarelecimento do material e modificação no aspecto da superfície, tais como: descoloração, superfícies quebradiças, enrijecimento superficial e diminuição das propriedades mecânicas (Catto, 2015).

Ao contrário da termoxidação, a qual ocorre na superfície e em regiões abaixo dela, a fotoxidação é um processo limitado à superfície. Devido à cisão das ligações químicas e aumento da área superficial por fragilização são gerados fragmentos

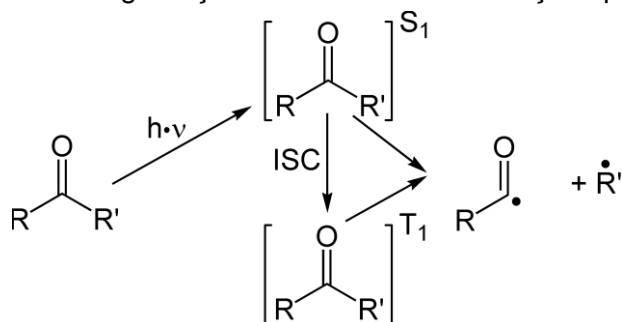
poliméricos de tamanhos cada vez menores com a evolução do processo (Ammala *et al.*, 2011; Chiellini *et al.* 2003).

A hidrólise é outro processo de degradação para iniciar a biodegradação (em especial em poliésteres). O polímero deve conter ligações covalentes hidrolisáveis como grupo éster, éter, anidrido, entre outros. Degradações oxidativas e hidrolíticas são mais facilmente realizadas dentro de regiões moleculares desorganizadas (domínio amorfos), enquanto que estruturas moleculares bem organizadas (domínios cristalinos) impedem a difusão de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, limitando a degradação química (Costa *et al.*, 2015; Bikiaris, 2013).

### 3.5.1.1 Reações de Norrish

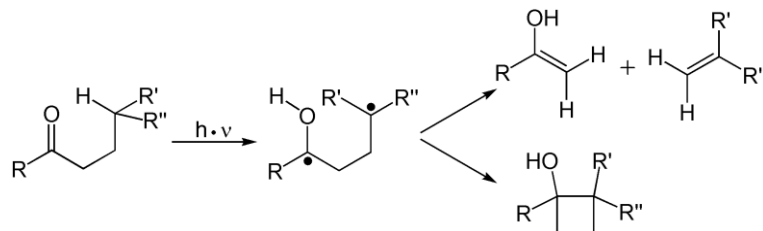
Além dos peróxidos e hidroperóxidos, os grupos carbonilas formados durante a síntese e processamento do polímero também absorvem a luz UV gerando cisões da cadeia pelas reações de Norrish do tipo I e II, os quais seguem mecanismos reativos até a decomposição em gás carbônico. Esses grupos, denominados cromóforos, agem como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem a radiação UV, causando a fotodegradação. Outros cromóforos importantes nos processos de fotodegradação são as insaturações ( $-C=C-$ ) e os anéis aromáticos presentes em polímeros, como nos poliésteres insaturados. Esses grupos excitados se decompõem via reações fotoquímicas classificadas de reações do tipo Norrish I, II e III. Pela capacidade dos cromóforos incorporados nos polímeros absorverem mais luz UV que o polímero original, o processo de fotoxidação tem característica auto acelerativa mais acentuada (Pandey, *et al.*, 2017; Ammala *et al.*, 2011).

No mecanismo de reação Norrish do tipo I (Figura 11), a ligação entre um grupo carbonila e um hidrogênio do carbono  $\alpha$ -adjacente é rompida por cisão homolítica, gerando radicais livres. Esta reação é evidenciada usualmente pela formação de monóxido de carbono (CO) (Badia *et al.*, 2017; Catto, 2015).

**Figura 11:** Fotodegradação do mecanismo de reação tipo Norrish I

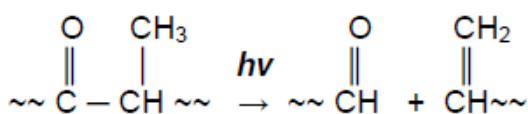
Fonte: Adaptado de Ammala *et al.*, 2011.

No mecanismo de degradação da reação do tipo Norrish II (Figura 12), a formação de um intermediário cíclico de seis membros ocorre com abstração de hidrogênio e formação de uma metil-cetona e uma olefina. Os radicais formados pela decomposição fotolítica dos hidroperóxidos são as espécies propagantes no processo. Desta forma, poliolefinas oxidadas possuem hidroperóxidos em pequenas quantidades, uma vez que estes intermediários reagem muito rapidamente (Badia *et al.*, 2017; Catto, 2015).

**Figura 12:** Fotodegradação do mecanismo de reação tipo Norrish II

Fonte: Adaptado de Tsuji *et al.*, 2006.

Nas reações de fotodegradação tipo Norrish III, Figura 13, ocorre a cisão intramolecular não radicalar da ligação C – C adjacente à carbonila, envolvendo a transferência de um átomo de hidrogênio do carbono β, e conduzindo à formação de uma olefina e de um grupo aldeídico (Catto, 2015).

**Figura 13:** Fotodegradação do mecanismo de reação tipo Norrish III

Fonte: Adaptado de Catto, 2015.

A presença de ozônio no ar, mesmo em pequenas concentrações, também acelera o envelhecimento dos materiais poliméricos. A exposição de polímeros ao ozônio gera a formação rápida e consistente de uma variedade de carbonilas e produtos com carbonilas insaturadas baseados em ésteres alifáticos, cetonas, lactonas, assim como carbonilas aromáticas associadas com a fase de estireno. Este processo em polímeros saturados é acompanhado pela formação intensiva de compostos oxigenados, por uma alteração na massa molecular e pela diminuição das propriedades mecânicas e elétricas das espécies. Essas reações do ozônio com polímeros ocorrem principalmente com cadeias contendo ligações C – C, anéis aromáticos ou ligações de hidrocarbonetos saturados (Ozen *et al.*, 2003).

### **3.5.1.2 Ensaio de degradação abiótica**

Conforme a literatura (Catto *et al.* 2014; Allena *et al.*, 2003; Arandes *et al.*, 2003) abrange-se três métodos de degradação abiótica, podendo ser citadas abaixo:

- Envelhecimento natural: consiste na exposição das amostras ao ar livre presas em suportes para testes e orientadas sob condições padrão para expor o material ao espectro total de radiação além da temperatura e umidade do local. Observa-se o envelhecimento do material avaliando suas propriedades mecânicas e características visíveis (formação de fissuras, escamação e mudança de cor). As alterações nos materiais poliméricos, em exposição, podem ser caracterizadas com espectroscopia de FTIR e ultravioleta/visível (UV/vis).

- Envelhecimento acelerado (artificial - teste de laboratório): consiste no uso de câmaras ambientais e fonte de luz artificial a fim de reproduzir condições externas com um tempo de ensaio muito reduzido e condições altamente controladas. O teste de laboratório pode avaliar rapidamente a estabilidade dos polímeros, mas apresenta como desvantagem a menor correlação com o comportamento real em campo.

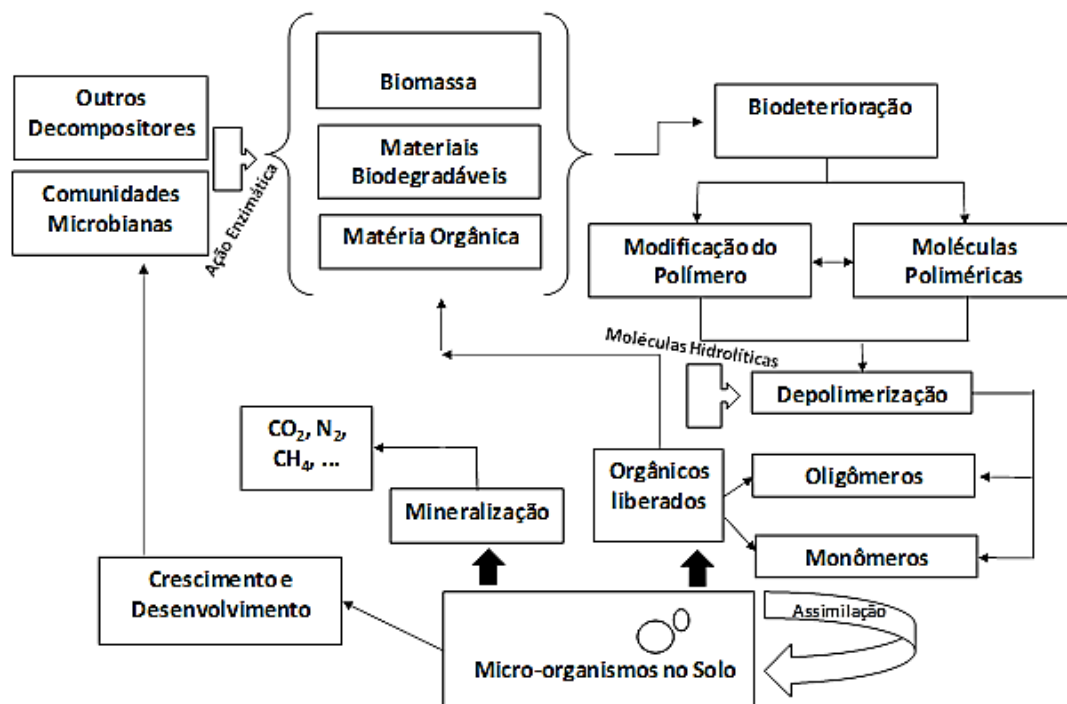
- Exposição ao ozônio: utiliza-se uma câmara de ozônio, com condições controladas, na qual as amostras, após sofrerem uma deformação de 20% por 72 horas e ausência de luz, são avaliadas visualmente e são classificadas em “amostras resistentes ao ozônio” ou “amostras não resistentes ao ozônio”, quando apresentarem qualquer fissura mínima ou mesmo superficial. As amostras também

podem ser avaliadas com FTIR para estudar a formação de novos radicais funcionais na amostra.

### 3.5.2 Degradação biótica de polímeros

A degradação acontece pela ação de enzimas produzidas por microrganismos encontrados no meio ambiente ou em órgãos de animais. A biodegradação converte compostos orgânicos em estruturas mais simples, mineralizados e redistribuídos em ciclos elementares, como a do carbono, do nitrogênio e do enxofre. A resultante deste processo tem-se o dióxido de carbono, o metano e os componentes celulares microbianos, entre outros (Chandra & Rustgi, 1998). A biodegradação de materiais poliméricos ocorre em várias etapas e o processo pode parar em cada fase (Figura 14).

**Figura 14:** Representação das etapas de biodegradação de polímeros

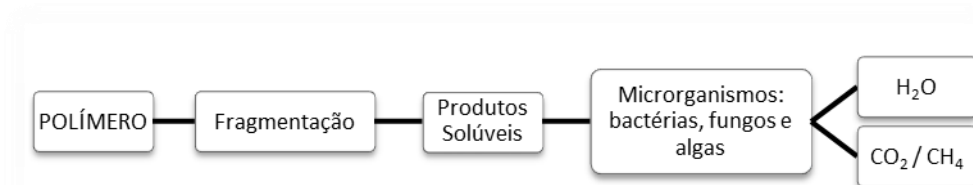


Fonte: Adaptado de Lucas *et al.*, 2008.

Por isso, a biodegradabilidade também é definida como a inclinação de um material em sofrer desagregação em suas moléculas constituintes por processos naturais (digestão microbiana). Ela pode ocorrer em diferentes níveis estruturais: macromolecular, molecular, microscópico e macroscópico dependendo do mecanismo (Lucas *et al.* 2008; Marongiu *et al.* 2003).

Na Figura 15, podem ser observadas as etapas de degradação biótica de materiais poliméricos. Inicialmente o material é impactado pela ação de microrganismos e do meio em que se encontra, fragmentando-se em estruturas menores aumentando a superfície de contato entre os microrganismos e o polímero. As enzimas secretadas pelos microrganismos são capazes de catalisar a quebra das moléculas do polímero através de hidrólise, diminuindo sua massa molar e gerando oligômeros, dímeros e monômeros. Desta forma, são formados produtos solúveis em água e estes são assimilados (absorvidos) pelos microrganismos. No interior das células destes, são metabolizados gerando  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , e/ou  $CH_4$ , água, sais e outros que são eliminados no ambiente (Phang *et al.*, 2011; Lucas *et al.*, 2008).

**Figura 15:** Representação das etapas do mecanismo de degradação biótica de polímeros.



Fonte: Adaptado de Bardi, 2014.

A biodeterioração é a degradação na superfície que altera as propriedades mecânicas, físicas e químicas de um dado material. É principalmente o resultado da atividade do crescimento de microrganismos na superfície ou no interior de um material.

O processo de degradação biológica, decorrente da ação de microrganismos tais como bactérias e fungos, em determinadas condições, coloniza a superfície do material, formando biofilmes. Estes biofilmes são constituídos por microrganismos que, em contato com os polímeros, causam mudanças químicas e/ou morfológicas. A estrutura final e a composição do biofilme são determinadas pelas características do ambiente onde foi desenvolvido (Sen & Raut, 2015).

Geralmente, a dinâmica de formação de um biofilme ocorre em etapas distintas. Inicialmente temos os organismos denominados colonizadores primários, que se adere a uma superfície, geralmente contendo proteínas ou outros compostos orgânicos. As células aderidas passam a se desenvolver, originando micro colônias que sintetizam uma matriz exopolissacarídica (EPS), que passam a atuar como substratos para a aderência de microrganismos denominados colonizadores

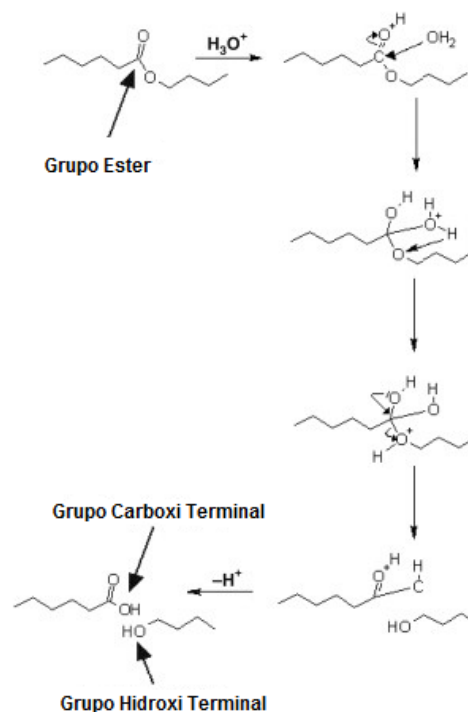


secundários. Estes colonizadores secundários podem se aderir diretamente aos primários, ou promoverem a formação de coagregados com outros microrganismos e então se aderirem aos primários (Catto, 2015; Chaves, 2004).

### 3.5.3 Degradação hidrolítica PCL e PLA

A reação de hidrólise é comum em poliésteres, sendo que o mecanismo de degradação hidrolítica ocorre com a difusão da água para o interior do polímero promovendo quebra de ligações éster, como apresentado na reação da Figura 16:

**Figura 16:** Representação da hidrólise em um poliéster



Fonte: Adaptado de Vieira *et al.*, 2011

Nestes polímeros a hidrólise ocorre em etapas. Na primeira das etapas, a água difunde para as regiões amorfas, as quais são menos empacotadas, por conseguinte, mais acessíveis à água. Na segunda etapa, inicialmente ocorre a degradação hidrolítica das regiões amorfas do polímero. Ainda neste segundo estágio, apesar de ser verificada uma queda na massa molar do polímero, muitas vezes é verificado o aumento do grau de cristalinidade, pois a hidrólise ocorre com maior facilidade nas regiões amorfas, que são mais acessíveis pelas moléculas de água (Finotti, 2014; Hakkarainen *et al.*, 1996).

Após as regiões amorfas terem sido degradadas, a água começa a penetrar lentamente nas regiões cristalinas do polímero, marcando o início da próxima fase da hidrólise, implicando em perda de cristalinidade juntamente com perda das propriedades mecânicas.

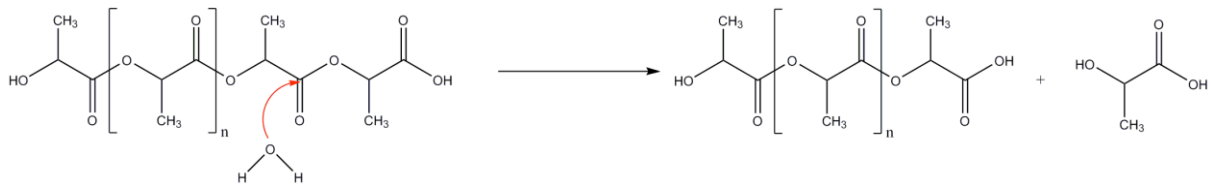
Na próxima etapa, começa a haver perda de massa na peça, juntamente a perda de sua coesão estrutural e mais uma perda significativa das propriedades mecânicas. Observa-se, então, a conversão do polímero em monômero, após a total hidrólise do material (Hakkarainen *et al.*, 1996).

O PLA reage com a água e é convertido em ácido láctico, sendo este degradado por ação microbiana. Na sequência, ocorre o ataque enzimático pela ação dos microrganismos, que metabolizam os fragmentos, levando à decomposição do material polimérico (Gorrasi & Pantani, 2013; Barbant *et al.*, 2006).

Na Figura 17 é apresentada a degradação do PLA, a qual ocorre em duas etapas importantes. A primeira por meio da penetração e difusão das moléculas de água nas regiões amorfas do material causando cisão hidrolítica das ligações ésteres das cadeias poliméricas transformando longas cadeias em cadeias menores e fragmentos solúveis. Como consequência, tem-se a redução da massa molar sem diminuir as propriedades físicas, pois ocorre na fase amorfa e a matriz polimérica continua unida devido às regiões cristalinas. Em sequência ocorre uma queda das propriedades físicas e a água inicia o processo de fragmentação do material (Elsawy, *et al.*, 2017; Barbant *et al.*, 2006).

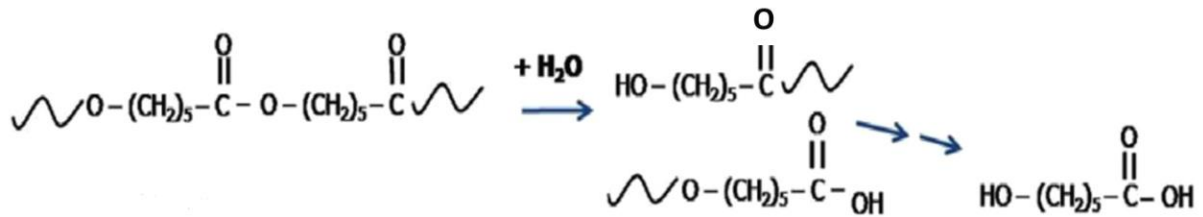
Por fim, já com grande parte da região amorfa degradada por hidrólise, ocorre ataque enzimático pela ação dos microrganismos, que por meio da metabolização dos fragmentos gera a decomposição do polímero (Barbant *et al.*, 2006).

Nas reações de hidrólise, os segmentos amorfos são preferencialmente atacados pelos microrganismos devido à menor interação e energia entre as moléculas, sendo que posteriormente a fase cristalina é afetada. Quanto maior for o grau de cristalinidade, menor será a possibilidade de degradação do material (Paoli, 2008a).

**Figura 17:** Reação de hidrólise do PLA

Fonte: Adaptado de Lunt, 1998.

A degradação hidrolítica do PCL sugerida por Gonçalves (2015) e Pantano *et al.*, 2009 é apresentada na Figura 18. O processo se dá por meio da hidrólise das ligações ésteres com a presença das moléculas de água. A perda de massa inicia-se pela difusão de pequenos fragmentos. Embora lentamente, comparado a outros poliésteres alifáticos, o PCL possui vantagens tais como: alta permeabilidade a moléculas pequenas de fármacos, facilidade de formação de blendas com outros polímeros, e adequação para liberação de longo prazo devido à cinética lenta de erosão, quando comparado ao PLA (Gonçalves, 2015; Pantano *et al.*, 2009).

**Figura 18:** Reação de hidrólise do PCL

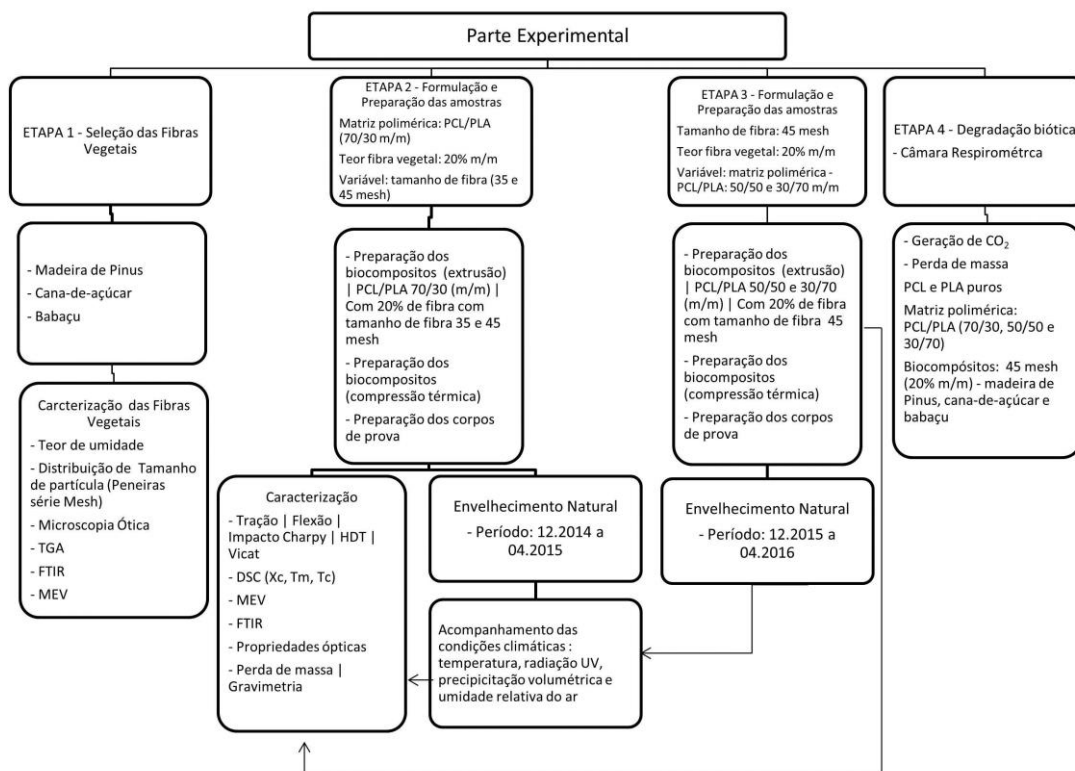
Fonte: Adaptado de Gonçalves, 2015.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Materiais Poliméricos / Departamento de Materiais / Escola de Engenharia Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAPOL/DEMAT/UFRGS) e nos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento (P&D) e Laboratório de Aplicação (LAP) das Empresas Arteccla SA.

Na Figura 19 é apresentado o fluxograma dos materiais utilizados, metodologia, processamento e caracterização de cada etapa do trabalho.

**Figura 19:** Fluxograma dos experimentos de acordo com as etapas do trabalho.



Neste capítulo serão descritos os materiais, bem como, os métodos utilizados durante a realização desta tese. Para o desenvolvimento desta pesquisa, este trabalho foi realizado em quatro etapas:

1. Seleção das fibras vegetais e sua caracterização.
2. Preparação das amostras PCL/PLA (70/30 m/m) com teor de fibra de 20% m/m – tamanho de fibra de 35 e 45 mesh, caracterização e envelhecimento natural no período de dezembro de 2014 a abril de 2015.

3. Preparação das amostras PCL/PLA (50/50 e 30/70 m/m) com teor de fibra de 20% m/m – tamanho de fibra de 45 mesh, caracterização e envelhecimento natural no período de dezembro de 2015 a abril de 2016.
4. Exposição à degradação biótica, em câmara respirométrica.

#### 4.1 Materiais

Foram utilizados dois polímeros termoplásticos e três tipos de fibras vegetais cujas características encontram-se a seguir:

- PLA: forma física grão, fornecido pela empresa Corbion Purac (nome comercial CP-A) e índice de fluidez (MFI) de 30 g/10min (210°C/2.16 kg).
- PCL: forma física grão, fornecido pela empresa Perstorp (nome comercial Capa 6500) e MFI de 6-8 g/10 min (160°C/2,16 kg); Mw: 50.000 g/mol;.
- Fibra de Madeira (*Pinus Ellioti*): granulometria: 35 e 45 mesh; umidade: 7%; fornecida pela empresa Inbrasfama.
- Fibra de Babaçu (*Orbignya phalerata*): granulometria: 35 e 45 mesh; umidade: 7%; fornecida pela empresa Inbrasfama.
- Fibra de Cana-de-Açúcar (*Saccharum spp*): granulometria: 35 e 45 mesh; umidade: 12%; fornecida pela empresa Inbrasfama.

As distribuições granulométricas das amostras de fibras vegetais foram obtidas através do método de pesagem de massa residual ou percentagem retida em peneiras de mesh 35 e 45 e após caracterizadas. As amostras de fibras vegetais podem ser visualizadas na Figura 20.

**Figura 20:** Imagens das fibras de madeira Pinus (a), babaçu (b) e cana-de-açúcar (c).



Na segunda etapa, os compósitos foram preparados com 20% em massa de fibra vegetal em relação à bioblenda de PCL/PLA (na proporção mássica de 70/30),

e granulometria com tamanho de 35 e 45 mesh. Na terceira etapa, manteve-se a relação de 20% em massa de fibra vegetal em relação à bioblenda de PCL/PLA (na proporção mássica de 50/50 e 30/70), porém com granulometria de tamanho de 45 mesh. Todas as fibras foram secas previamente em estufa a 120°C por 1 hora.

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Formulação e Processamento

Após a caracterização das fibras vegetais foram avaliados três tipos de formulações com a matriz polimérica PCL/PLA.

No primeiro experimento, a composição (Etapa 2) foi a bioblenda de PCL/PLA 70/30 % m/m com teor de fibra vegetal de 20% m/m, valores baseados em estudo anterior (Lemos & Martins), e tendo como variável o tamanho das fibras vegetais, sendo as usadas de 35 e 45 mesh. Na Tabela 1, encontram-se a composição em massa dos biocompósitos obtidos das bioblendas reforçadas com fibra vegetal, para cada amostra de 500 gramas, sendo a nomenclatura utilizada nos biocompósitos baseado no tipo de fibra vegetal usado: MP – fibra de madeira de Pinus; BB – fibra de babaçu e CN – fibra de cana-de-açúcar; 35 – representa o tamanho da fibra com granulometria de 35 mesh; 45 – representa o tamanho da fibra com granulometria de 45 mesh. Deve-se salientar que as formulações não apresentam mistura das duas fibras.

**Tabela 1:** Composição dos biocompósitos utilizando a bioblenda de PCL/PLA, com proporção mássica de 70/30, reforçadas com as fibras vegetais de tamanho 35 e 45 mesh de madeira Pinus (MP), fibra de babaçu (BB) e cana-de-açúcar (CN).

<b>Materiais</b>	<b>PCL/PLA- 70/30 (% m/m)</b>	<b>70/30- MP20-35 (% m/m)</b>	<b>70/30- MP20-45 (% m/m)</b>	<b>70/30- BB20-35 (% m/m)</b>	<b>70/30- BB20-45 (% m/m)</b>	<b>70/30- CN20-35 (% m/m)</b>	<b>70/30- CN20-45 (% m/m)</b>
PCL	70	56	56	56	56	56	56
PLA	30	24	24	24	24	24	24
Madeira Pinus (35 mesh)	-	20	-	-	-	-	-
Madeira Pinus (45 mesh)	-	-	20	-	-	-	-
Babaçu (35 mesh)	-	-	-	20	-	-	-
Babaçu (45 mesh)	-	-	-	-	20	-	-
Cana-de-açúcar (35 mesh)	-	-	-	-	-	20	-
Cana-de-açúcar (45 mesh)	-	-	-	-	-	-	20

Após a caracterização com a matriz polimérica PCL/PLA 70/30 (% m/m), dos biocompósitos e dos resultados obtidos com os ensaios mecânicos foram definidos e

avaliados as formulações do segundo e terceiro experimento, com o teor de fibra vegetal de 20% m/m e o tamanho das fibras de 45 mesh, sendo variada, nesta terceira etapa do estudo, a matriz polimérica PCL/PLA: 50/50 % m/m e 30/70 - % m/m - conforme Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2:** Composição dos biocompósitos utilizando a bioblenda de PCL/PLA, com proporção mássica de 50/50, reforçadas com as fibras vegetais de tamanho 45 mesh de madeira Pinus (MP), fibra de babaçu (BB) e cana-de-açúcar (CN).

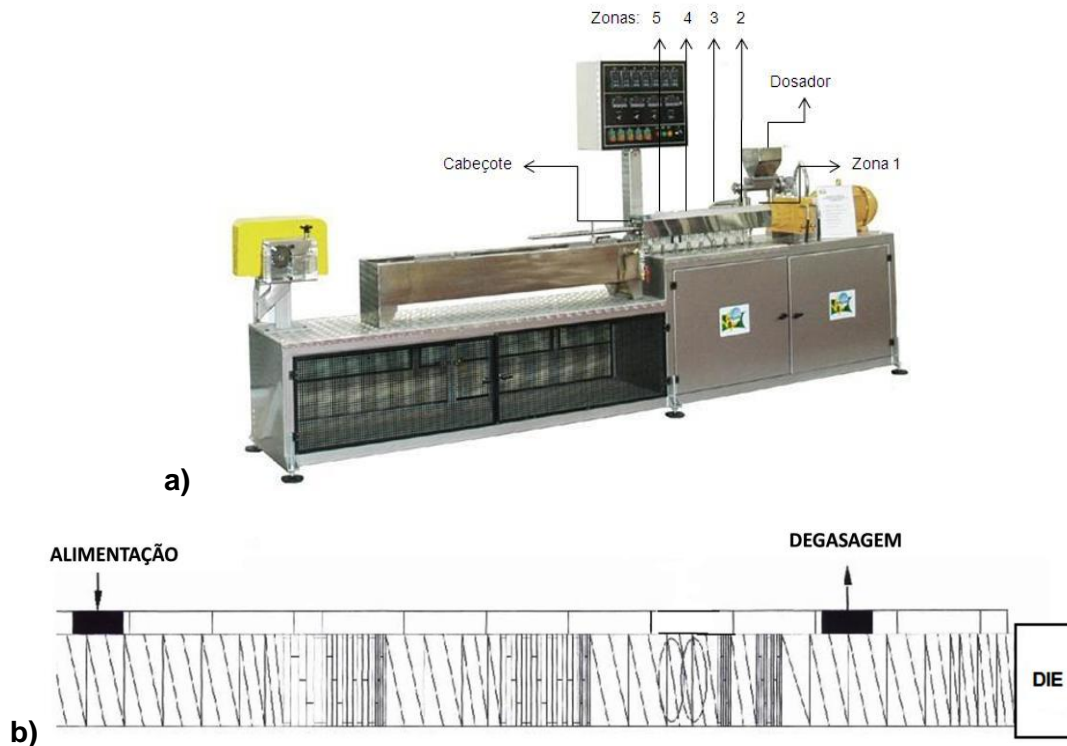
<b>Materiais</b>	<b>PCL/PLA- 50/50 (% m/m)</b>	<b>50/50- MP20-45 (% m/m)</b>	<b>50/50- BB20-45 (% m/m)</b>	<b>50/50- CN20-45 (% m/m)</b>
PCL	50	40	40	40
PLA	50	40	40	40
Madeira Pinus (45 mesh)	-	20	-	-
Babaçu (45 mesh)	-	-	20	-
Cana-de-açúcar (45 mesh)	-	-	-	20

**Tabela 3:** Composição dos biocompósitos utilizando a bioblenda de PCL/PLA, com proporção mássica de 30/70, reforçadas com as fibras vegetais de tamanho 45 mesh de madeira Pinus (MP), fibra de babaçu (BB) e cana-de-açúcar (CN).

<b>Materiais</b>	<b>PCL/PLA- 30/70 (% m/m)</b>	<b>30/70- MP20-45 (% m/m)</b>	<b>30/70- BB20-45 (% m/m)</b>	<b>30/70- CN20-45 (% m/m)</b>
PCL	30	24	24	24
PLA	70	56	56	56
Madeira Pinus (45 mesh)	-	20	-	-
Babaçu (45 mesh)	-	-	20	-
Cana-de-açúcar (45 mesh)	-	-	-	20

As composições foram preparadas a partir da medida particular de seus componentes com posterior mistura e homogeneização manual dos mesmos. Após, as referidas formulações foram processadas em uma extrusora dupla rosca corrotante de laboratório, modelo CDR 22 – LD 40, da empresa Extrusão Brasil (Figura 21-a) com o perfil de rosca mostrado na Figura 21-b.

**Figura 21:** a) Extrusora dupla rosca corrotante de laboratório; b) perfil esquemático da dupla rosca utilizado no processamento das formulações.



A variação das temperaturas nas diferentes zonas de aquecimento da extrusora usada está descritas na Tabela 4. Entende-se por zona 1 o local do canhão logo após a entrada do material no dosador/alimentação e zona 5 a saída do material próximo ao cabeçote da máquina (die).

**Tabela 4:** Temperaturas de processamento utilizadas na extrusão.

Zonas	Temperatura (°C)
1	50 – 55
2	70 – 75
3	90 – 95
4	120 – 125
5	160 – 170
Cabeçote	160 – 170

Após a extrusão, os compósitos obtidos, em formatos de fitas, foram pré-aquecidos (150°C) em uma prensa quente (Hidraumak) por 1min, em seguida prensados por 30s e pressão de 50 kgf/cm<sup>2</sup>. Na sequência, foram resfriados em uma prensa (Eletrovale) em temperatura ambiente, sob pressão de 5 kgf/cm<sup>2</sup> durante 30s. Desta forma, após esse processo, os corpos de prova foram confeccionados para as



análises na máquina de preparação de amostras Ceast (Contour Cut Model) para testes mecânicos e térmicos.

### **4.3 Caracterização dos Materiais**

#### **4.3.1 Fibras Vegetais**

##### **4.3.1.1 Teor de umidade**

O teor de umidade foi determinado, em duplicata, pela gravimetria da amostra de fibra vegetal (Equação 2). As amostras foram colocadas em uma estufa a 105°C durante 5 h.

$$P_m (\%) = [(m_i - m_f)/m_i] \times 100 \quad (2)$$

Onde:

$m_i$  = massa inicial, antes da secagem (g)

$m_f$  = massa final, após a secagem (g)

Observação: Esta mesma metodologia e equação de cálculo foram utilizadas também para avaliar a perda de massa das amostras após cada intervalo de avaliação do ensaio de intemperismo natural.

##### **4.3.1.2 Distribuição do Tamanho de Partícula**

Cada tipo de fibra vegetal passou por separação granulométrica. Foi utilizado um agitador eletromagnético marca Bertel e modelo de peneiras Tamis. As peneiras utilizadas foram dispostas na ordem do maior para o menor: 35, 45, 60, 80, 170 e 325 mesh, respectivamente. A fibra vegetal (100 g) foi colocada sobre a peneira de malha 35 com vibração de potencial 8 por 20 min. A quantidade de fibra vegetal em cada peneira, após a vibração, foi determinada gravimetricamente. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicação (LAP) das Empresas Arteccla SA.

##### **4.3.1.3 Análise Termogravimétrica – TGA**

A análise termogravimétrica das fibras vegetais de madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar foram realizados no equipamento da marca TGA-50H Shimadzu, utilizaram-se amostras com massa de 8,3 mg (Pinus) 10,6 mg (babaçu), 8,8 mg (cana-de-açúcar), e adicionadas em porta amostra de platina. Realizaram-se em rampa de aquecimento no intervalo de 20 a 1.000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min.

A análise termogravimétrica é importante para determinar as propriedades térmicas de fibras vegetais, analisar sua estabilidade térmica e temperatura onde a cinética de degradação é máxima. Segundo Chen & Kuo (2011) e Yang, *et al.* (2007), com o uso da análise TGA identificam-se os três principais componentes principais das fibras lignocelulósicas (hemicelulose, celulose e lignina), assim como suas composições. Estas análises foram utilizadas para qualificar o conteúdo dos componentes voláteis, como solventes e/ou água, sobre o comportamento de decomposição e conteúdo de cinzas, bem como, determinar o valor de temperatura para qual a amostra apresenta maior degradação ou onde há maior taxa de perda de massa.

#### **4.3.1.4 Microscopia Óptica**

As fibras vegetais foram analisadas por microscopia óptica (Leitz Laborlux 12MES – Leica). As imagens obtidas foram tratadas em um software de análise de imagens (Axio Vision 4.8 Zeiss) no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais CCDM – DEMa / UFSCar.

#### **4.3.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

As fibras vegetais foram analisadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, utilizando o acessório ATR (FTIR-ATR), em um equipamento Shimadzu Prestige-21. As amostras foram analisadas diretamente em forma de pó. As leituras foram realizadas por transmitância na faixa de 800 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Este ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicação (LAP) das Empresas Arteccla SA.

#### **4.3.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV**

A análise foi realizada em um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) modelo Quanta LX 400 da FEI. Esta análise foi realizada na superfície das amostras no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais CCDM – DEMa / UFSCar, utilizando 15 kV, ampliação de 80 – 1.000x e sem tratamento superficial prévio.

## 4.3.2 Bioblendas e Biocompósitos

### 4.3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As bioblendas de PCL/PLA e dos respectivos biocompósitos foram analisadas pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, utilizando o acessório ATR (FTIR-ATR), sendo realizados os ensaios em um equipamento Shimadzu Prestige-21. Foram cortadas lâminas da superfície dos corpos de prova para o ensaio. As leituras foram realizadas por transmitância na faixa de 700 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Este ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicação (LAP) das Empresas Arteccla SA.

### 4.3.2.2 Envelhecimento natural

Na Figura 22 são apresentadas as amostras no sistema de exposição ao intemperismo natural (degradação abiótica) na cidade de Novo Hamburgo, RS, Brasil, com ângulo de inclinação de 45°, conforme a norma ASTM D1435. Para avaliar a estabilidade ou mesmo a eficiência de determinados componentes de uma formulação, é necessário submeter o material a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil.

**Figura 22:** Imagens das amostras das bioblendas (PCL/PLA) e dos biocompósitos expostos ao intemperismo natural.



Os corpos de provas foram expostos ao envelhecimento natural para avaliação da perda de sua massa ao longo do período avaliado.

O teste referente à Etapa 2 (bioblenda PCL/PLA 70/30 e respectivos biocompósitos) foi iniciado em dezembro de 2014, quando as amostras foram

colocadas ao intemperismo natural. A cada período de 30 dias os corpos de prova eram retirados e preparados para avaliação de suas propriedades. A retirada das últimas amostras ocorreram em abril de 2015 (120 dias de exposição).

As amostras da Etapa 3 deste estudo (matriz polimérica PCL/PLA: 50/50 % m/m e 30/70 - % m/m e seus biocompósitos) foram submetidas ao envelhecimento natural no período de dezembro de 2015 a abril de 2016 (120 dias de exposição). A cada período de 30 dias os corpos de prova eram retirados e preparados para avaliação de suas propriedades.

Foram monitoradas as condições climáticas da cidade de Novo Hamburgo, RS, tais como: o índice UV média, temperatura máxima e precipitação, informações que foram obtidos a partir CPTED – INPE (Centro de Tempo e Clima Estudos – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). As amostras, antes e após o envelhecimento natural, foram caracterizadas por meio de análises mecânicas e térmicas.

#### **4.3.2.3 Análise Gravimétrica – Perda de Massa**

A perda de massa dos compósitos foi obtida por meio da pesagem dos corpos de prova antes e após o ensaio de degradação abiótica (120 dias). Foram avaliadas as amostras sem exposição ao intemperismo natural e a cada 30 dias de intemperismo. A cada período avaliado no ensaio, os corpos de prova foram secos em estufa até atingirem massa constante, a partir da qual os valores de perda de massa foram obtidos, de acordo com a Equação 2.

#### **4.3.2.4 Propriedades Ópticas – Colorimetria**

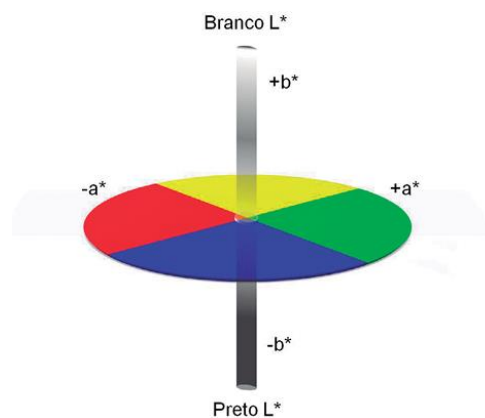
O ensaio de colorimetria foi realizado para avaliação das mudanças de cor das amostras. O ensaio gera três diferentes informações relativas à cor da amostra. O espaço CIELAB é composto por três eixos. O vertical, que representa a luminosidade variando do nível zero (preto) a 100 (branco). Já o eixo a varia de +a (vermelho) até -a (verde), e o eixo b indo de +b (amarelo) ao -b (azul).

Em relação às propriedades ópticas dos materiais foram analisadas as propriedades de luminosidade, brilho e amarelamento dos biocompósitos, através dos parâmetros de cor L, a e b, via espectrofotômetro Spectro-Guide, BYK, em concordância das normas ASTM D2467 e ASTM D1003, com feixe luminoso incidindo em ângulo de 60°. Os ensaios de colorimetria foram realizados para as

todas as amostras antes e após intemperismo natural ao longo do tempo. O experimento foi realizado a 23°C e umidade relativa de 55%, sendo feitas quatro medidas para cada amostra.

O Diagrama de Cromaticidade do sistema CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), ilustrado na Figura 23, mostra os limites de todas as cores visíveis que representam as combinações de cores monocromáticas do espectro.

**Figura 23:** Diagrama de cromaticidade no espaço CIELAB.



Fonte: Adaptado de Souto, 2003

#### **4.3.2.5 Ensaios Mecânicos**

Todos os ensaios mecânicos foram realizados em triplicata e os corpos de prova dos ensaios foram acondicionados por 48h na temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa do ar, segundo recomendação da norma ASTM D638-2008. Os ensaios mecânicos foram realizados em temperatura ambiente e no Laboratório de Aplicação (LAP) das Empresas Arteccla SA.

##### **4.3.2.5.1 Tração**

O ensaio foi realizado segundo a norma ISO 527-4:1997, tipo V. Foi utilizada uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 500 BF com célula de carga de 500 kgf e uma velocidade de 50 mm/min. Foram registradas a força e a deformação, de forma que se possam obter a tensão e deformação, assim como o módulo elástico (Figura 24).

**Figura 24:** Corpos de prova dos biocompósitos confeccionados para o ensaio mecânico.



#### 4.3.2.5.2 Flexão

O ensaio de flexão foi realizado de acordo com a norma ISO 178:2010, com três pontos de apoio e com 5% de deformação. O corpo de prova foi flexionado a uma velocidade constante e registrou-se a força *versus* a deformação. A flexão das amostras foi determinada pela máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 500BF, com célula de carga de 500 kgf, distância de 64 mm entre os suportes e uma velocidade de 10 mm/min.

#### 4.3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura das Bioblendas e Biocompósitos - MEV

A morfologia da superfície das matrizes poliméricas e dos biocompósitos antes e após os processos de degradação abiótica foi realizada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com o uso do microscópio eletrônicos modelo JEOL JSM-6060, utilizando 5 kV, sendo as amostras metalizadas com ouro. Este ensaio foi realizado no Lapol UFRGS.

#### 4.3.2.7 Amolecimento Vicat e temperatura de deflexão HDT

A temperatura de amolecimento Vicat é aquela onde uma agulha de ponta chata, sob uma carga fixa, penetra até a profundidade de  $1,00 \pm 0,01$  mm, durante o aquecimento de um corpo de prova termoplástico, a uma taxa constante. Este ensaio tem por finalidade estabelecer um parâmetro para avaliar a resistência térmica de materiais (Lemos & Martins, 2014).

O ensaio para determinação da temperatura de amolecimento Vicat foi realizado de acordo com a norma ISO 306:2013 método B50. Tanto o ensaio de Vicat quanto o de HDT foram executado em um equipamento HDT/VICAT Júnior modelo Ceast. Os corpos de prova foram cortados em quadrados de uma polegada. Aguardou-se a estabilização da temperatura em aproximadamente 38°C (temperatura programada), após iniciou-se a análise através da leitura da temperatura de amolecimento no apalpador digital após 1 mm de penetração da agulha. A temperatura de deflexão HDT tem como objetivo registrar o comportamento do material à deformação sob flexão quando submetida ao aquecimento a uma taxa constante (Lemos & Martins, 2014).

O ensaio para determinação da temperatura de deflexão HDT foi realizado seguindo a norma ISO 75:2013. Os corpos de prova foram cortados em formatos retangulares de 5 x ½ polegada. Aguardou-se a estabilização da temperatura em aproximadamente 38°C (temperatura programada), após iniciou-se a análise através da leitura da temperatura de amolecimento no display digital. Este ensaio foi realizado no LAP das empresas Artecola SA.

#### **4.3.2.8 Resistência ao impacto – CHARPY**

O ensaio para determinação da resistência ao impacto Charpy foi realizado seguindo a norma ISO 179:2010, tendo sido executado em um equipamento para Ensaio Charpy marca CEAST modelo Resil 5,5 e pêndulo de 0,5 J. Os corpos de prova foram cortados em formatos retangulares de 60 x 8 mm. Após iniciou-se a análise através da leitura do resultado do ensaio em kJ/m<sup>2</sup>. Este ensaio foi realizado no LAP das empresas Artecola SA.

#### **4.3.2.9 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

A análise foi realizada em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Jade DSC e utilizado *software* Pyris Series para o tratamento dos dados. A faixa de temperatura da análise está descrita a seguir: primeiro aquecimento de 25°C a 250°C a uma taxa de 40°C por minuto. Após, um patamar isotérmico de 250°C por um minuto; na sequência, resfriamento de 250°C a 0°C a uma taxa de 10°C/min. E novamente um patamar isotérmico por 1 minuto a 0°C; novo aquecimento até 250°C a uma taxa de 10°C/min, e isoterma de 1 minuto a 250°C, seguido de um segundo resfriamento até 0°C e taxa de 10°C/min. A massa de amostra utilizada foi em torno de 10 mg.

A partir da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e da entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ), obtidas das curvas de DSC calculou-se o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) através das Equações 3 e 4 para o PLA e PCL respectivamente, sendo considerado a entalpia de fusão do PLA cristalino puro de  $[93,1 \text{ Jg}^{-1}]$ ; (Hughes, *et al.* 2012; Lemmouchi, *et al.* 2009), e para o PCL cristalino puro  $[136 \text{ Jg}^{-1}]$ ; (Pérez, *et al.*, 2014; Gonçalves, *et al.* 2011). O grau de cristalinidade de uma blenda de PLA com outro polímero deve levar em consideração a fração em massa do percentual do PLA na blenda ( $X_{PLA}$ ), da mesma forma com o PCL ( $X_{PCL}$ ). Este ensaio foi realizado no LAP das empresas Arteccla SA.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^c_m \times X_{PLA}} \times 100 \quad (3)$$

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^c_m \times X_{PCL}} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

$X_c$  Grau de cristalinidade [%];

$\Delta H_m$  Entalpia de fusão [ $\text{Jg}^{-1}$ ];

$\Delta H^c_m$  Entalpia de fusão padrão para o PLA e PCL cristalino puro;

$X_{PLA}$  Fração, em massa, do PLA na blenda polimérica.

$X_{PCL}$  Fração, em massa, do PCL na blenda polimérica.

#### **4.3.2.10 Teste de biodegradação por respirometria**

A metodologia utilizada foi baseada em parâmetros já avaliados por Catto (2015) e Montagna (2014) de acordo com as normas ASTM D 5338-11 e ASTM D-5988-12.

O ensaio foi realizado pela medida da liberação de  $\text{CO}_2$  através da captura deste gás por substância alcalina (normalmente hidróxido de potássio - KOH ou hidróxido de sódio - NaOH) e posterior precipitação na forma de carbonato de bário –  $\text{BaCO}_3$  e pela adição de solução saturada de cloreto de bário -  $\text{BaCl}_2$ . A soda excedente é, então, titulada com ácido clorídrico - HCl, permitindo o cálculo da produção de gás carbônico.

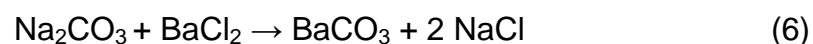
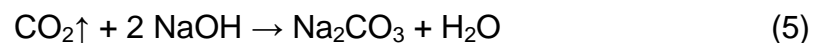
As amostras das biblendas, dos biocompósitos e do PCL e do PLA puros foram preparadas conforme a Figura 25.



**Figura 25:** Imagens das amostras das blendas poliméricas PCL/PLA – 70/30 m/m, PCL/PLA – 50/50 m/m e PCL/PLA – 30/70 m/m, para o ensaio de biodegradação em câmara respirométrica.



O teor de carbono ( $\text{CO}_2$ ) gerado a partir do metabolismo de espécies vivas presentes no meio e em contato com a solução básica ( $\text{NaOH}$ ) presente no interior do frasco (célula respirométrica), forma o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (um carbonato instável), o qual é precipitado com uma solução aquosa de  $\text{BaCl}_2$  formando o  $\text{BaCO}_3$  (reações 5 e 6).



O  $\text{NaOH}$  da solução do frasco que não reagiu com o produto gasoso ( $\text{CO}_2$ ) reagem em igual parte de  $\text{HCl}$  da solução ácida na titulação, conforme reação 7.



O cálculo da massa de  $\text{CO}_2$  liberado nos ensaios é determinado pela Equação 5, conforme a norma DIN EN ISO 17556/2005.

$$m = \left( \frac{(2CS \times VSO)}{CA} - (VA \times \frac{VST}{VSZ}) \right) \times CS \times 22 \quad (5)$$

Sendo:

$m$  = massa de  $\text{CO}_2$  liberado no teste (mg)

$CA$  = concentração exata da solução de  $\text{HCl}$  ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$CS$  = exata concentração da solução de hidróxido de sódio ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$VSO$  = volume da solução de hidróxido de sódio no início do teste (mL)

$VST$  = volume da solução de hidróxido de sódio no tempo  $t$  antes da titulação (mL)

$VSZ$  = volume da alíquota da solução de hidróxido de sódio usada na titulação (mL)

$VA$  = volume da solução de  $\text{HCl}$  usada na titulação (mL)

22 = metade da massa molar do  $\text{CO}_2$ .

Para determinar a quantidade de CO<sub>2</sub> liberado de cada amostra se utiliza a massa de CO<sub>2</sub> gerado pelas amostras avaliadas (mg) – massa de CO<sub>2</sub> gerado pelos frascos de controle (branco).

As amostras das blendas avaliadas PCL/PLA – 70/30 m/m, PCL/PLA – 50/50 m/m e PCL/PLA – 30/70 m/m foram realizadas em duplicata, não sendo possível teste em triplicata devido ao pouco espaço físico da estufa utilizada.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa referente às etapas de 1 a 4 (Figura 19) descritos na parte experimental são apresentados e discutidos em dois subitens, sendo consideradas as propriedades das fibras vegetais (5.1) e as propriedades das bioblendas e biocompósitos (5.2).

### 5.1 Propriedades das Fibras Vegetais

#### 5.1.1 Teor de umidade

Na Tabela 5 são apresentados os valores de umidade das fibras vegetais analisadas. É possível observar que a amostra das fibras de babaçu apresentou maior teor de umidade (água) quando comparadas as demais. A fibra que mostrou o menor teor de umidade corresponde à da madeira de Pinus.

Conforme os pesquisadores Onuaguluchi & Banthia (2016) e Masseteau *et al.* (2014) as fibras naturais são hidrofílicas devido ao grupo hidroxila presente nas paredes celulares correspondentes à celulose e hemicelulose, todavia pode haver diferenças na composição dos componentes das fibras estudadas e também sobre a morfologia dos mesmos. Presumivelmente, a fibra de babaçu pode apresentar uma quantidade maior de grupos funcionais (hidroxila) e/ou maior área de superfície.

**Tabela 5:** Teor de umidade das fibras vegetais madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar.

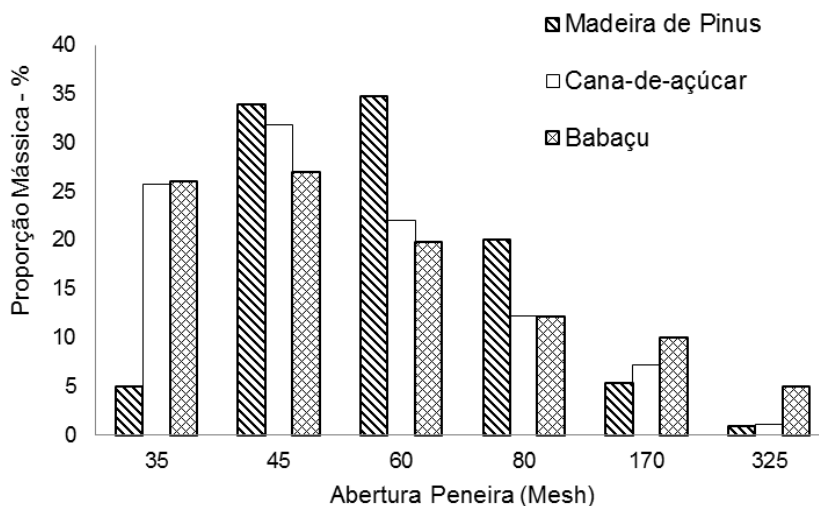
Tempo (h)	Teor de Umidade (%)		
	Madeira de Pinus	Babaçu	Cana-de-açúcar
1	8,25 ± 0,15	9,25 ± 0,49	8,00 ± 0,15
2	8,50 ± 0,11	9,25 ± 0,34	8,95 ± 0,13
3	8,55 ± 0,15	9,25 ± 0,14	8,95 ± 0,11
4	8,55 ± 0,07	9,85 ± 0,05	8,95 ± 0,06
5	8,55 ± 0,05	9,85 ± 0,03	8,95 ± 0,04

#### 5.1.2 Distribuição do tamanho de partícula

Um parâmetro importante na tecnologia dos compósitos é o tamanho da fibra utilizada. As distribuições do tamanho de partícula obtidas são mostradas na Figura 26. É importante salientar que as fibras de babaçu e cana-de-açúcar possuem distribuição mais ampla em relação à de madeira de Pinus. Como pode ser visualizada a maior proporção das fibras da madeira de Pinus está distribuída entre

as peneiras 45 a 80 mesh. Já as fibras de babaçu e de cana-de-açúcar apresentaram uma distribuição ampla entre as peneiras de 35 a 80 mesh e uma pequena proporção nas peneiras inferiores a 170 mesh.

**Figura 26:** Distribuição granulométrica das partículas retidas nas peneiras das fibras vegetais.



### 5.1.3 Propriedades térmicas das fibras vegetais

Nas Figuras 27 e 28 são mostradas as curvas termogravimétricas (TGA) e as curvas derivadas (DTG) respectivamente das fibras de madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar.

Pela análise dos resultados apresentados na Figura 27 observa-se que as amostras apresentaram três eventos térmicos de decomposição e, somados a estes, um evento inicial no intervalo de 50 – 120°C, o qual é atribuído à perda de umidade e alguns possíveis extrativos, que para a madeira de Pinus foi de 6,31%, para a de cana-de-açúcar de 7,34% e uma perda um pouco maior na de babaçu 9,80% condizente com o caráter hidrofílico destas fibras.

No caso da fibra de Pinus o início da decomposição é em aproximadamente 260°C (23,10%) correspondente à hemicelulose, e um segundo estágio de perda de massa em 360°C (40,95%) associado com a degradação da celulose. Acima dos 400°C ocorre a degradação da lignina (15,23%) e a evaporação dos componentes voláteis formados (Poletto, *et al.*, 2012; Bianchi, *et al.* 2010). Os resultados obtidos

vão ao encontro com os obtidos pela literatura Santos *et al.* (2011); Franco (2010) e Redighieri & Costa (2008).

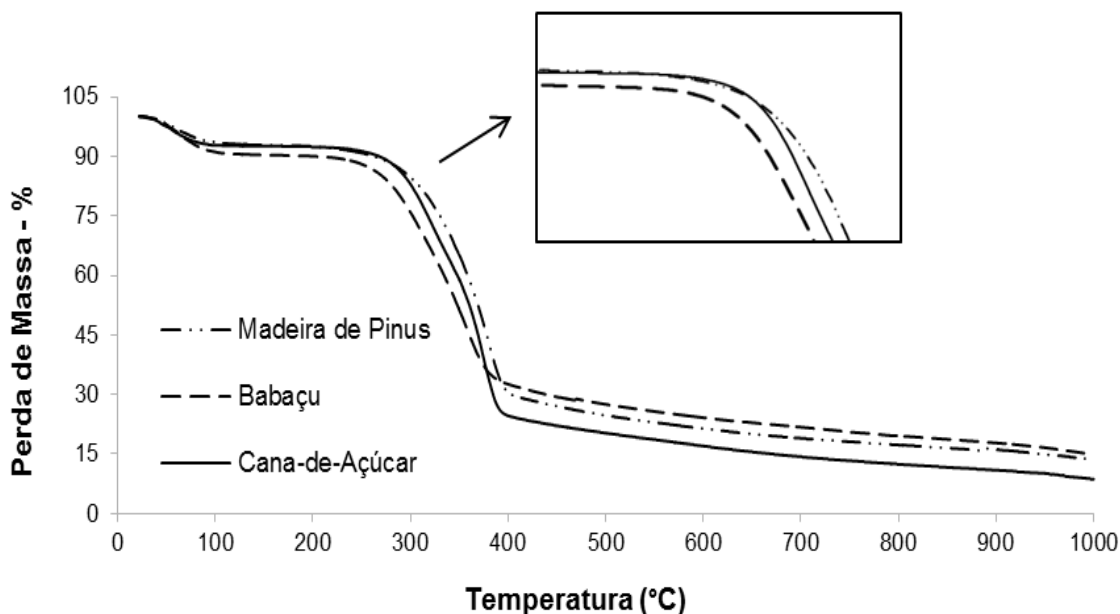
Para a fibra de cana-de-açúcar a decomposição inicia em 220°C e seu término em 405°C. A região com início em 260°C e término em 340°C é referente, possivelmente, à decomposição da hemicelulose (28,67%). Após, em 350°C ocorre uma perda de massa referente à celulose (39,69%) similar ao encontrado na literatura por Edreis *et al.* (2013) e Georges (2011).

A fibra de babaçu apresentou início de decomposição em 200°C (22,21%), referente à decomposição da hemicelulose, inferior ao encontrado nas fibras de Pinus e cana-de-açúcar. Devido a este fator a fibra de babaçu só pode ser adequadamente utilizada com polímeros que possam ser processados abaixo desta temperatura. Já para as fibras de madeira de Pinus e cana-de-açúcar a estabilidade térmica é mais elevada, acima de 250°C, ampliando seu leque de utilização em temperaturas de processamento superiores. No segundo evento de decomposição observa-se uma perda de massa das fibras atribuída à decomposição da celulose (38,65%) presente na fibra de babaçu com velocidade máxima de perda de massa (Tp2) observadas pela curva DTG em 360°C. No próximo estágio, em 510°C, a perda de massa é atribuída à lignina – 14,73%, (Santos *et al.* 2011; Franco, 2010).

Um terceiro estágio é observado de decomposição, o qual inicia, para as fibras de Pinus e cana-de-açúcar, em 420°C e para o babaçu em 410°C. Isto pode ser atribuído à decomposição da lignina e similar ao encontrado na literatura (Edreis *et al.*, 2013; Georges, 2011).

Observa-se que entre as três fibras avaliadas, a de madeira de Pinus e a de cana-de-açúcar foram as que apresentaram maior estabilidade térmica como mostrado no primeiro evento de decomposição das curvas de TGA. Foi verificado, também, que as fibras de Pinus e babaçu apresentaram um maior teor de resíduo a 1.000°C quando comparados à cana-de-açúcar: 13,82%, 14,61% e 9,50% respectivamente. Este fato pode estar associado à presença de componentes inorgânicos de maior temperatura de decomposição (Luz *et al.*, 2008).

**Figura 27:** Curvas comparativas de TGA de perda de massa das fibras vegetais de madeira Pinus, babaçu e cana-de-açúcar.

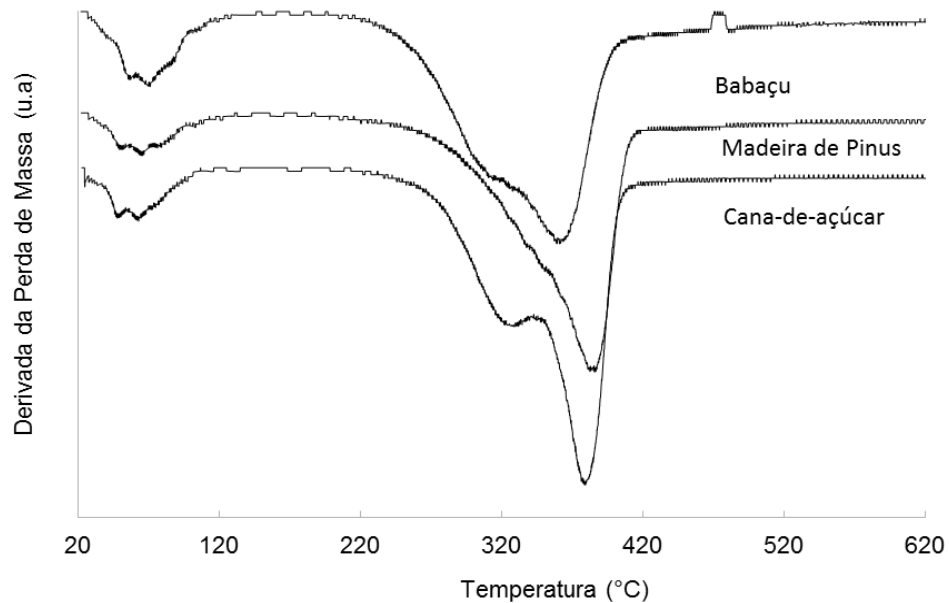


Na Figura 28 são apresentados os resultados das curvas da derivada de perda de massa (DTG) em função da temperatura das fibras vegetais madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar.

O pico máximo do primeiro estágio de decomposição observado (pertencente à hemicelulose) foi menor para a fibra de babaçu (300°C). Para as fibras de madeira de Pinus e de cana-de-açúcar as temperaturas foram semelhantes (350°C e 340°C respectivamente). Na decomposição da celulose verifica-se o mesmo comportamento para a fibra de babaçu, a qual apresenta uma perda de massa atribuída à decomposição da celulose com temperatura máxima de perda de massa (Tp2) próxima a 360°C. A perda de massa que ocorre nas fibras de madeira de Pinus e de cana-de-açúcar, as quais apresentaram perfis de curvas semelhantes, ocorre em 395°C e 390°C, respectivamente. O final da cinética de decomposição observado foi mais lento e correspondente à lignina, sendo que todas ficaram próximas a 500°C (Santos *et al.* 2011; Franco, 2010), apresentando aproximadamente 14% de resíduo.

A fibra de babaçu apresentou pico máximo de decomposição inferior às demais fibras vegetais (Pinus e cana-de-açúcar), indicando sua menor estabilidade térmica.

**Figura 28:** Curvas DTG das fibras vegetais estudadas (madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar).



A caracterização térmica de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais é um parâmetro muito importante a ser determinado, pois a quantidade de reforço na matriz irá influenciar diretamente as propriedades finais do compósito (Müller *et al.* 2009; Choudhury, 2008).

Na Tabela 6 é apresentado um resumo das propriedades térmicas das fibras vegetais (madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar). As fibras vegetais avaliadas apresentaram três etapas de decomposição (perda de massa), como já detalhado nas Figuras 27 e 28.

**Tabela 6:** Dados extraídos das curvas de TGA e DTG das fibras de madeira Pinus, babaçu e cana-de-açúcar.

Fibras Vegetais	TGA						DTG		
	Perda de Massa Inicial (%)	Estágio I Hemicelulose		Estágio II Celulose	Estágio III Lignina	Resíduo (%)	Tp1 °C	Tp2 °C	Tp3 °C
		T (°C)	%	%	%				
Madeira de Pinus	6,91	262	23,10	40,95	15,23	13,82	350	395	480
Babaçu	9,80	197	22,21	38,65	14,73	14,61	300	360	510
Cana-de-açúcar	7,34	268	28,67	39,69	14,82	9,50	340	390	520

Tp1, Tp2 e Tp3 = temperaturas dos picos 1º, 2º e 3º correspondentes à derivada da perda de massa de cada estágio de decomposição.

#### 5.1.4 Avaliação química da superfície das fibras vegetais

A técnica de FTIR-ATR foi utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras e as principais diferenças na estrutura química de cada fibra vegetal. Na Figura 29 é apresentado o espectro no FTIR das fibras de madeira de Pinus, de babaçu e de cana-de-açúcar com os grupos funcionais típicos.

A estrutura química das três fibras foi analisada e bandas típicas foram identificadas com as principais mudanças relacionadas aos grupos funcionais mostrados na Figura 29. Uma banda mais pronunciada foi observada referente ao alargamento de hidroxila (OH) na região em torno de  $3320\text{ cm}^{-1}$ , enquanto que o pico em  $2890\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a vibrações simétricas de CH. Resultados similares foram obtidos pelos autores Ridzuan *et al.* (2016), Yang *et al.* (2007) e Tshwafo & Anandjiwala (2015). De acordo com Bedane *et al.*, (2015), a presença de bandas características em torno de  $3320\text{ cm}^{-1}$  pode indicar especialmente perda de água, isto é, perda de massa, como também foi evidenciada na Tabela 6 e na Figura 28, a qual apresenta perda de massa nas curvas TGA das fibras. As características básicas do espectro de água adsorvido são muito semelhantes e foram observadas na banda de estiramento de OH nas três fibras vegetais, com ênfase na fibra de cana-de-açúcar seguida da fibra de babaçu. Conforme Catto (2015) um número maior de grupos hidroxila das fibras vegetais (celulose e hemicelulose) podem ser associados com um aumento do número de ligações de hidrogênio formadas.

As amostras de babaçu e de cana-de-açúcar apresentaram bandas na região de  $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas a insaturação (C=C) nas moléculas, que podem estar relacionadas às ceras, extrativos e lignina e está de acordo com o aspecto lignocelulósico das fibras vegetais. As bandas de  $860$ ,  $765$  e  $710\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a vibrações éster e anéis aromáticos devido à fração de lignina na fibra.

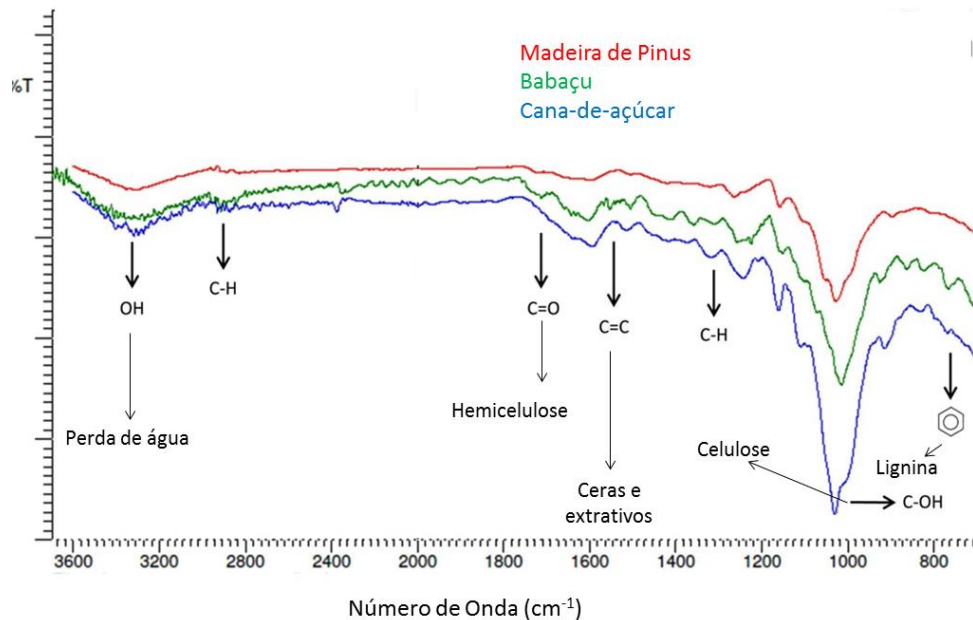
O pico em  $1320\text{ cm}^{-1}$  representa as vibrações de flexão C-H e as faixas de  $1375\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de flexão do grupo  $\text{CH}_3$ . A banda de absorção na região de  $1720\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao grupo carbonila (C=O) com vibração de estiramento de grupos acetila da hemicelulose. O pico intenso próximo de  $1030\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao pico de carbonila relativo à estrutura da celulose. Essas bandas foram mais intensas para fibras de cana-de-açúcar e babaçu.

Esses resultados demonstram alta semelhança entre as fibras naturais. No entanto, o uso dessas fibras na fabricação de biocompósitos e essas pequenas



variações em suas estruturas podem influenciar porque dependendo do teor de cada fibra utilizada podem ser alteradas significativamente suas características, especialmente como envelhecimento e degradação.

**Figura 29:** Espectro de FTIR-ATR das fibras vegetais de madeira Pinus, babaçu e cana-de-açúcar.

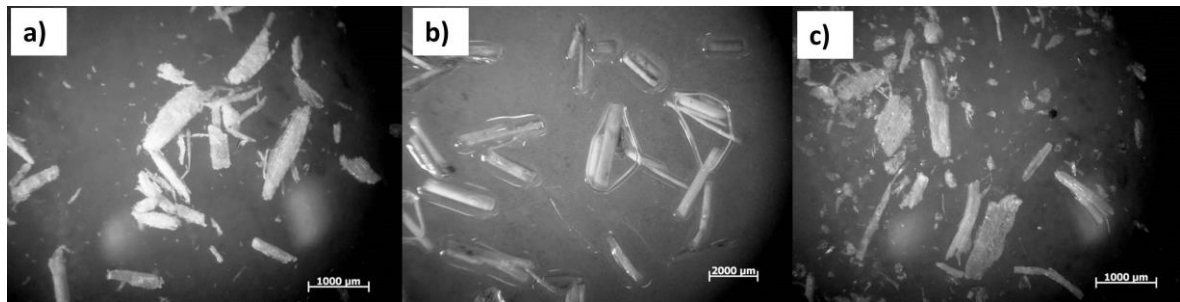


### 5.1.5 Análises das fibras via microscopia óptica

Na Figura 30 são mostradas as imagens de microscopia óptica das amostras das fibras vegetais estudadas, sendo possível observar uma grande heterogeneidade nas dimensões das fibras, as quais apresentam diferenças quanto ao comprimento, diâmetro e granulometria (uma parcela na forma de pós). Isso pode ser observado principalmente na cana-de-açúcar e na madeira de Pinus, e muito pouco no babaçu. O babaçu tem um aspecto físico mais fibrilar e estas características também foram observadas por Ishizaki *et al.* (2006).

Conforme Sanchez *et al.* (2010) as fibras vegetais são, geralmente, um resíduo lignocelulósico fibroso obtido de uma moagem anterior nas usinas de beneficiamento, as quais são formadas por um conjunto de partículas heterogêneas (grãos e fibras) com tamanhos variados. Os tamanhos das partículas destas fibras dependem principalmente do tipo de equipamento utilizado no processamento e, de uma maneira menos significativa, da variedade da planta. Isto também pode ser observado nas micrografias mostradas nas Figuras 31 e 33.

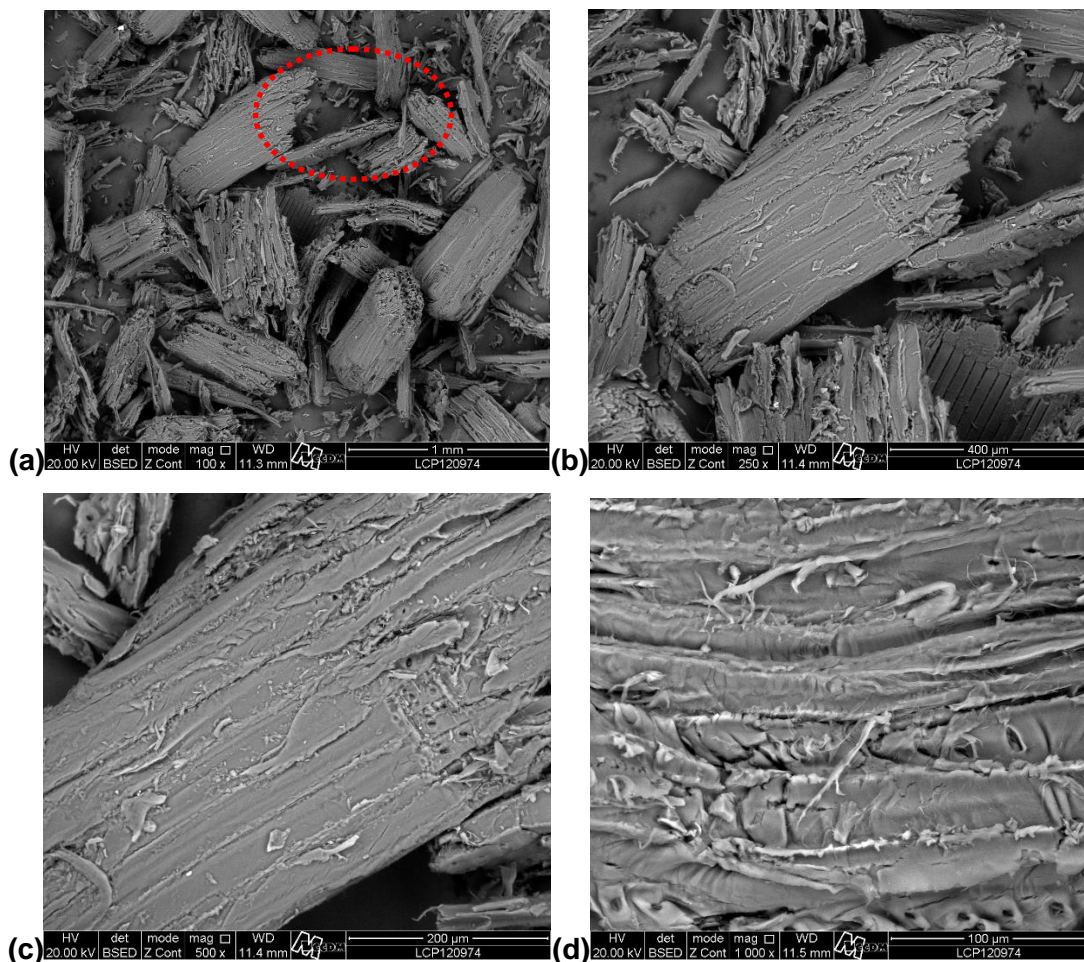
**Figura 30:** Micrografias das amostras de: a) fibra de madeira de Pinus, b) babaçu e c) cana-de-açúcar.



### 5.2.1 Análises Morfológicas das Fibras Vegetais

As superfícies, formatos e distribuição de tamanho das amostras foram visualizados por meio da técnica de MEV (Figura 31 a Figura 33), as quais apresentam as micrografias das fibras vegetais de madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar respectivamente.

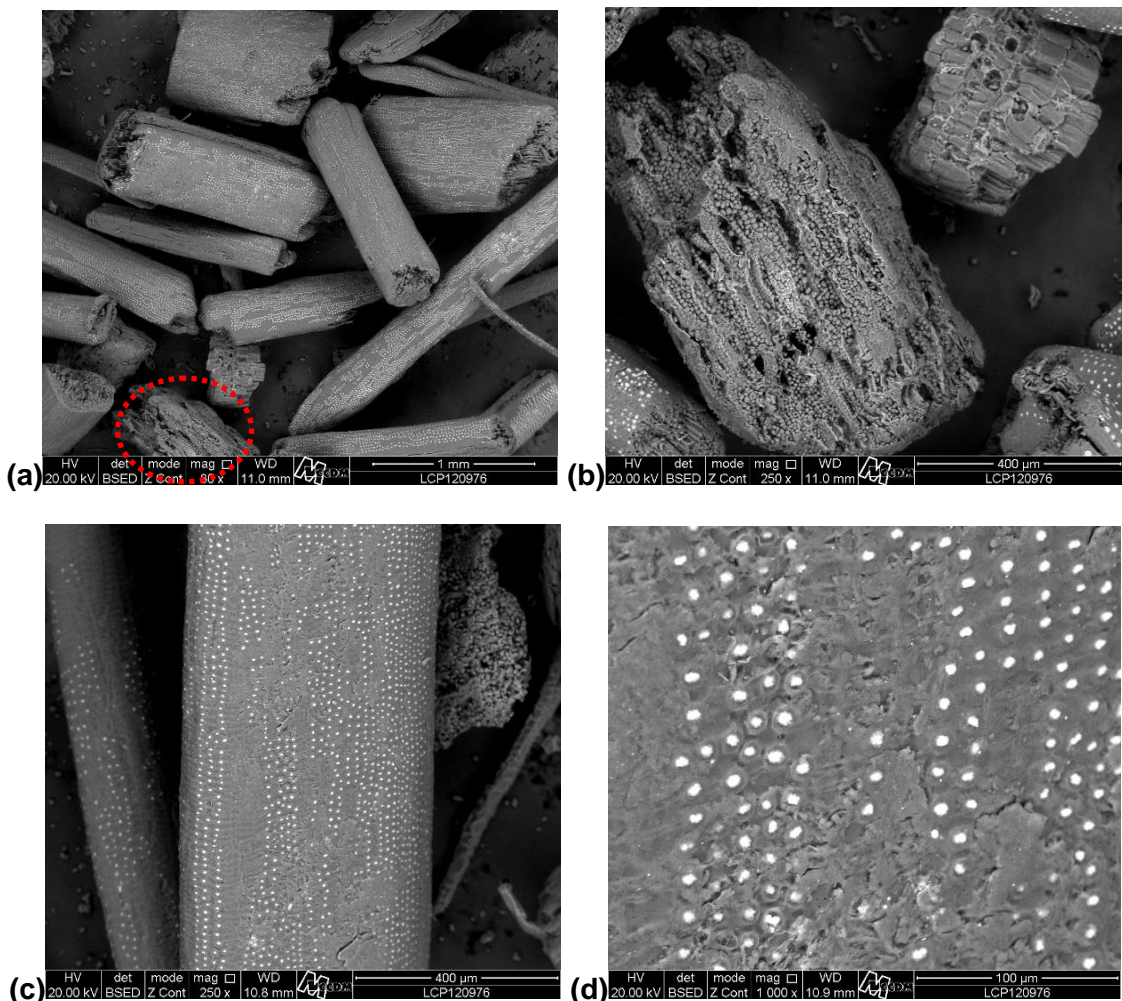
**Figura 31:** Micrografias da superfície da amostra de fibra de madeira Pinus com aumento de (a) 100x, (b) 250x, (c) 550x e (d) 1000x. O círculo vermelho indica a fibra que está ampliada nas imagens (b), (c) e (d).



Com as micrografias foi possível observar que a fibra madeira de Pinus possui uma superfície irregular, como já evidenciado na microscopia óptica da Figura 30. Na ampliação da Figura 31 (100x e 250x) podem ser observadas as superfícies de fratura das fibras, ocasionadas provavelmente pelo cisalhamento mecânico do processo da moagem da madeira assim como o direcionamento das fibras (monorientadas). Silva (2013) avaliou as imagens de MEV do resíduo de Pinus e evidenciou, também, o perfil irregular desta fibra devido ao seu processamento. Nas ampliações de 550x (c) e 1000x (d) notam-se a presença de sulcos vazios na superfície.

As micrografias da fibra vegetal de babaçu são apresentadas na Figura 32.

**Figura 32:** Micrografias da superfície da amostra de fibra de babaçu com aumento de (a) 80x, (b) e (c) 250x e (d) 1000x. O círculo vermelho indica a fibra que está ampliada nas imagens (b) e as figuras (c) e (d) se tratam da mesma fibra com diferentes aumentos.



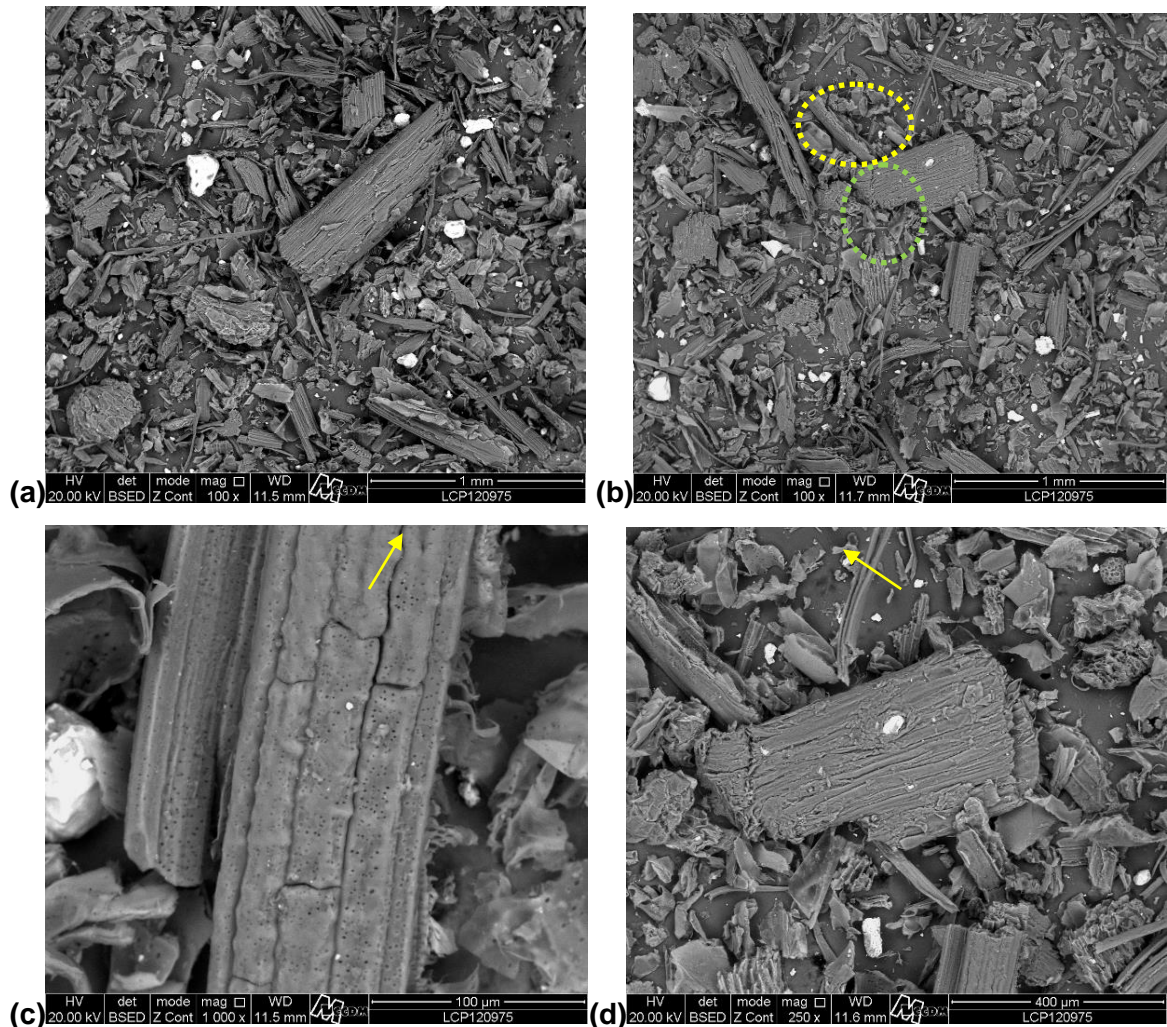
Pode ser observado na Figura 32-a que o formato destas fibras são cilíndricas, porém de diferentes diâmetros. Na Figura 32-b, a qual é uma ampliação

da superfície de fratura de uma fibra, é possível observar que o interior da fibra é porosa. Para a Figura 32-c e sua ampliação na Figura 32-d, foi possível verificar que a superfície da fibra apresenta uma série de partículas globulares distribuídos homogeneamente. Segundo os autores Fonteles (2013) e Prasad *et al* (1983) este aspecto irregular pode ser devido a presença de tilose, que é um revestimento de uma camada de cera composta por partículas aderidas à superfície da fibra.

As imagens da fibra de cana-de-açúcar (Figura 33) apresentaram uma distribuição irregular de tamanhos e formatos como já evidenciado na Figura 30-c. Comportamento similar também pode ser observado nas micrografias apresentadas nas Figuras 33-a e b. Observa-se na Figura 33-c uma superfície irregular fibrosa monoroientada. Na Figura 33-d é percebido na fibra um aparente revestimento ceroso, provavelmente sejam extrativos da fibra. Cabe mencionar que todas as imagens apresentaram algumas partículas brancas sinalizadas nas imagens (flechas) e que podem ser cristais. Conforme os autores Pereira *et al.*, (2015), Campos *et al.*, (2011), Santos *et al.*, (2010) e Silva *et al.*, (2000), as superfícies das fibras vegetais podem se apresentar recobertas por ceras e outros tipos de ácidos graxos, naturais das próprias fibras, uma vez que elas não sofreram nenhum tipo de tratamento químico. Cunha *et al.*, (2011) realizou o MEV para amostras de bagaço de cana-de-açúcar com ampliação de 3000x e observou a presença de cristais de açúcar sobre a superfície do material, o que corresponde, segundo os autores, ao processo extrativo do material.

Além disso, foi possível observar a presença de “*pits*” (Figura 33-c), que são pequenos orifícios distribuídos ao longo das fibras vegetais, dispostos ao longo de toda a parede celular. Tem como finalidade auxiliar no crescimento e manutenção da planta, ou seja, transportar água e nutrientes ao longo das várias células até as raízes e folhas. A presença dos “*pits*” auxilia na ancoragem mecânica da fibra com a matriz polimérica (Beninia *et al.*, 2011 e Luz *et al.*, 2008).

**Figura 33:** Micrografias da superfície da amostra de fibra de cana-de-açúcar com aumento de (a) 100x, (b) 250x, (c) e (d) 500x. O círculo verde está ampliado em (c) e o amarelo em (d).



## 5.2 Propriedades das Bioblendas e dos Biocompósitos

### 5.2.1 Condições climáticas

Durante o período de exposição das amostras à degradação abiótica avaliou-se o nível de radiação global, através do Índice UV (IUV) incidente na cidade de Novo Hamburgo, e os demais parâmetros ambientais (temperaturas médias diárias, precipitações e umidade). Os dados foram obtidos através do CPTED – INPE (Centro de Tempo e Clima Estudos – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

Na Figura 34 é mostrado as condições climáticas durante o período avaliado (Etapa 2), onde verifica-se que o mês de janeiro 2015 foi bastante chuvoso, atingindo valores altos de precipitação acumulada de 320 mm. Entre os meses de dezembro 2014 a fevereiro 2015 foi o período de maior incidência de raios UV,

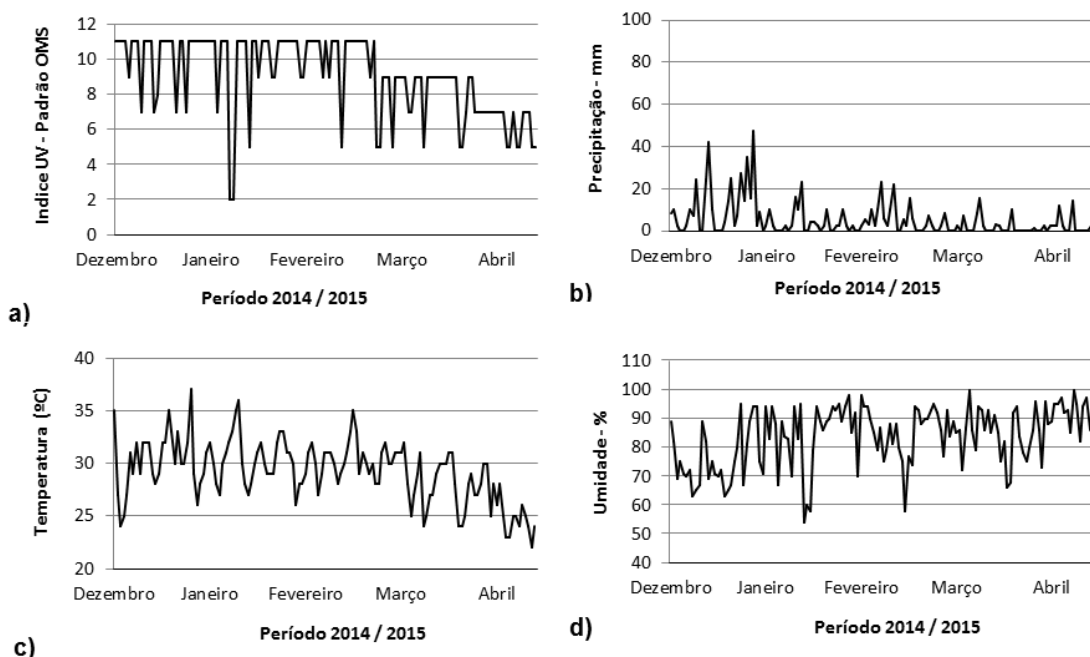
chegando a valores do índice IUV acima da classificação extrema (Tabela 7), com valores típicos da estação verão. A partir do mês de março os valores de IUV diminuíram, mas se mantiveram dentro da categoria como muito alto.

**Tabela 7:** Classificação do Índice Ultravioleta (IUV).

Categoria	Índice Ultravioleta
Baixo	< 2
Moderado	3 a 5
Alto	6 a 7
Muito Alto	8 a 10
Extremo	> 11

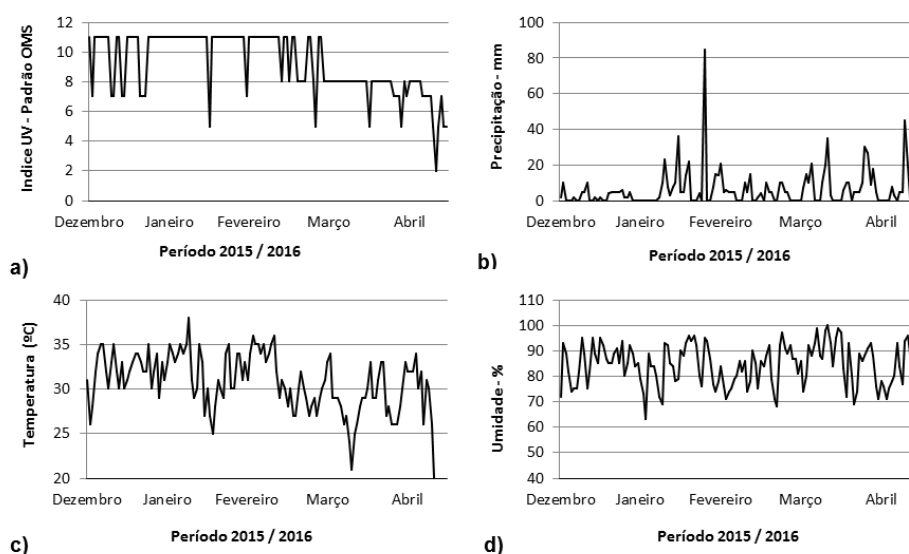
A precipitação também teve um declínio a partir de março de 2015, apresentando um acumulado de 86 mm sendo a primeira quinzena do mês de março com um acumulado de 49 mm (28 mm apenas nos primeiros cinco dias do mês de março). A temperatura média entre os meses de dezembro de 2014 a março de 2015 foi bastante elevada, típicos da estação de verão, se mantendo acima dos 25°C, apresentando no mês de janeiro temperaturas acima de 35°C. Valores altos de IUV, precipitação e umidade contribuíram para a degradação das amostras.

**Figura 34:** Condições climáticas da cidade de Novo Hamburgo, RS, no período de dezembro de 2014 a abril de 2015 | 2ª Etapa: (a) índice de IUV, (b) precipitação (mm); (c) temperaturas médias; e, d) umidade (%).



Pode ser verificado que as condições climáticas da Etapa 3 para o período de dezembro de 2015 a abril de 2016 (Figura 35) foram mais severas do que a Etapa 2 (dezembro de 2014 a abril de 2015 – Figura 34). O acumulado de chuva (precipitação) foi maior, 830 mm, bem como, a temperatura e a umidade relativa com vários dias acima de 35°C e 85%, respectivamente. O índice de radiação UV foi similar entre os períodos, todavia para os três primeiros meses de avaliação a Etapa 3 apresentou índices acima de 11 com menores variações do que a Etapa 2.

**Figura 35:** Condições climáticas da cidade de Novo Hamburgo, RS, no período de dezembro de 2015 a abril de 2016 | 3ª Etapa: (a) índice de IUUV, (b) precipitação (mm); (c) temperaturas médias; e, d) umidade (%).



### 5.2.2 Análise Gravimétrica

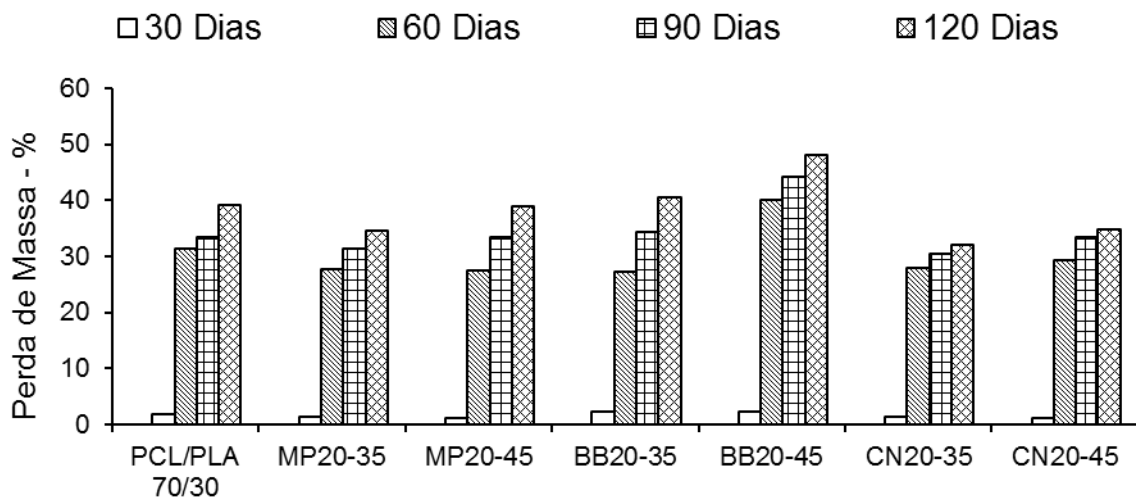
Na Figura 36 são mostrados os resultados da análise gravimétrica das amostras da bioblenda e dos biocompósitos da Etapa 2, o qual é verificado o aumento da perda de massa de todas as amostras quando expostos ao envelhecimento natural no período de dezembro entre 2014 a abril de 2015. Todas as amostras apresentaram degradação no período de 120 dias, sendo observada uma pequena diferença de perda de massa entre as amostras nos 30 primeiros dias.

Conforme analisado, os meses de dezembro de 2014 a fevereiro de 2015 foram bastante chuvosos e também os que tiveram os maiores valores de incidência de raios UV, (conforme Figura 34-a e b), estes altos valores encontrados de IUUV e precipitação devem ter contribuído para a degradação das amostras.

Essa perda de massa pode ser atribuída tanto à degradação abiótica (radiação UV, hidrólise, oxidação e térmica) como biótica, tanto das bioblendas como dos biocompósitos (Karamanlioglu *et al.*, 2013 e Leite *et al.*, 2010). Foi observado que a perda de massa durante o ensaio de envelhecimento natural aumentou com o passar das semanas e, principalmente, no período de maior precipitação, IUUV e temperaturas mais elevadas (Figura 34) na qual as condições climáticas foram as mais críticas possíveis.

Os biocompósitos com fibras vegetais de granulometria 45 mesh apresentaram uma perda de massa maior do que os biocompósitos com fibra vegetal de 35 mesh, possivelmente pela maior área de contato. Os biocompósitos com 45 mesh de granulometria das fibras atingiram valores de 40% sendo que com 35 mesh foi próximo de 30%. Após os 30 dias de exposição ao envelhecimento natural houve uma perda de massa pronunciada para todas as amostras estudadas, em média 30%, e após os 120 dias, a perda de massa foi aproximadamente de 40%.

**Figura 36:** Perda de massa acumulada da bioblenda PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos de madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar com tamanho de fibras de 35 de 45 mesh, durante o período de intemperismo natural de dezembro de 2014 a abril de 2015.



As condições de intemperismo (Figura 34) durante o envelhecimento natural, principalmente com os maiores valores de precipitação acumulada (350 mm) podem ter causados pequenas rachaduras na superfície (*stress cracking*) permitindo a entrada de chuva e somado ao IUUV (medida como extrema para este período – Etapa 2), nos primeiros 30 dias, iniciou a hidrólise da matriz após a absorção de água. No caso dos biocompósitos contendo fibras vegetais esse efeito foi mais relevante. Bajwa *et al.* (2015) observaram o efeito do UV (intemperismo) nas

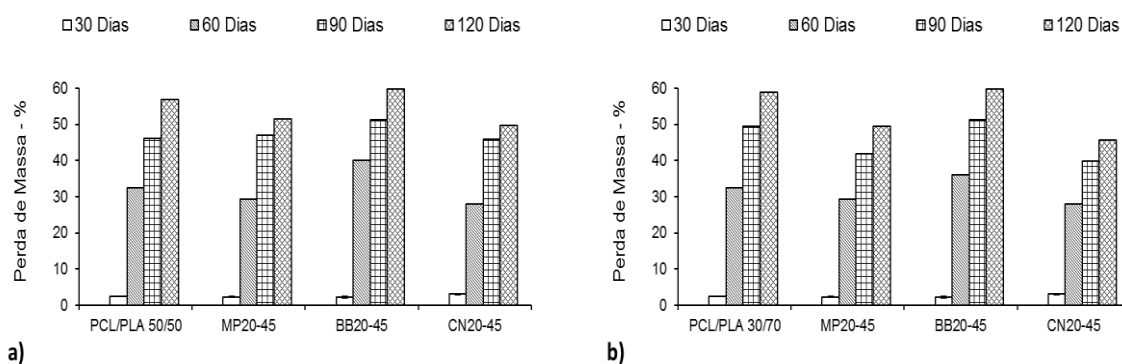


propriedades de resistência dos compósitos, segundo estes autores a diminuição das propriedades mecânicas pode ser atribuída à degradação da adesão interfacial e aumento do tamanho dos poros.

Na Figura 37 são apresentados os resultados de perda de massa referente à Etapa 3 para o período de dezembro de 2015 a abril de 2016. Conforme verificado nos resultados com as amostras da Etapa 2 (Figura 36), tanto as bioblendas PCL/PLA 50/50 e 30/70, bem como, os seus biocompósitos demonstraram comportamento similar quanto a análise de gravimetria. Nos primeiros 30 dias de exposição natural todas as amostras tiveram baixa perda de massa (inferior a 3%), mas já levemente degradadas, e um aumento substancial após 60 dias (de 28 a 40% de perda de massa). Ao final do período de exposição (120 dias) tanto as misturas de PCL/PLA 50/50 e 30/70 quanto os biocompósitos apresentaram degradação acentuada e perda de massa acima dos 50%, se aproximando a 60%. Já em relação às amostras de PCL/PLA 70/30 e seus biocompósitos ficaram entre 35 a 48%. Os mesmos compósitos apresentaram perda de massa final próximo a 40%. Conforme Figura 35, as condições climáticas para este período foram mais severas do que a Etapa 2 (Figura 34); onde o acumulado de precipitação chegou a 945 mm contra a 679 mm do primeiro período.

Assim como na Etapa 2, na Etapa 3 as bioblendas e os biocompósitos com as fibras de babaçu apresentaram os maiores valores de perda de massa, seguidos dos biocompósitos de madeira de Pinus e da cana-de-açúcar.

**Figura 37:** Perda de massa acumulada da bioblenda e dos biocompósitos de madeira de Pinus, babaçu e cana-de-açúcar; sendo: a) PCL/PLA 50/50; e, b) PCL/PLA 30/70, durante o período de intemperismo natural de dezembro de 2015 a abril de 2016.



### 5.2.3 Avaliação da degradação pela análise morfológica das bioblendas e dos biocompósitos

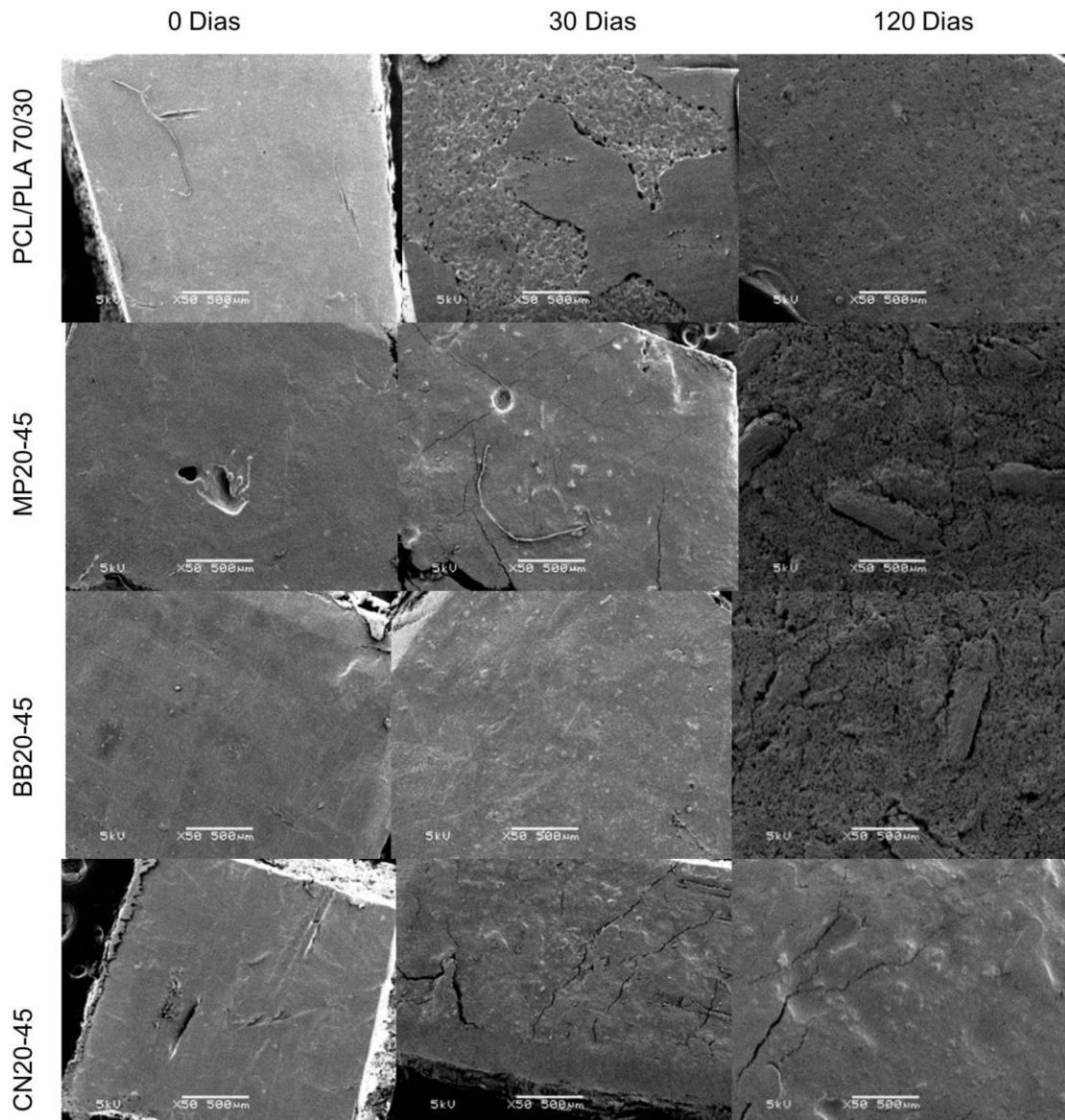
As mudanças na morfologia das amostras podem ser observadas nas Figuras 38 a 40 por MEV. Foram analisadas as regiões da superfície dos materiais antes e após a exposição ao intemperismo natural. Na Figura 38 são apresentadas as micrografias da superfície da mistura PCL/PLA 70/30 e seus biocompósitos antes e após o envelhecimento natural - 0, 30 e 120 dias (Etapa 2). Para as Figuras 39 e 40 são mostradas as amostras da Etapa 3 - PCL/PLA 50/50, 30/70 e seus respectivos biocompósitos.

Para os materiais não envelhecidos (0 dias), as bioblendas de PCL/PLA mostraram uma superfície aparentemente lisa enquanto que para biocompósitos a presença das fibras vegetais apresentaram uma superfície diferente caracterizada por algumas irregularidades. Após o envelhecimento natural, as bioblendas e os biocompósitos apresentaram texturas mais ásperas, sendo mais intensas nas amostras após 120 dias de exposição, destacando os biocompósitos com fibra de babaçu e de madeira de Pinus. Essa mudança na textura polimérica está de acordo com o princípio da cristalização ocorrida durante o envelhecimento natural, influenciada pela maior incidência de temperaturas mais elevadas e maiores chuvas permitindo que as cadeias fossem clivadas por hidrólise e facilitando o rearranjo de cadeias menores e, assim, aumentando a cristalinidade do PLA nos biocompósitos de madeira de Pinus e babaçu (Lemos & Martins).

O aumento das dimensões das fibras causado pelo inchaço (alto teor de umidade nos primeiros 60 dias), como evidenciado na Figura 34, pode deteriorar a interface, influenciando nas propriedades mecânicas e resultando em rachaduras e fraturas em torno das fibras.

Gil-Castell *et al.*, (2016) e Bayerl *et al.* (2014) analisaram a biodegradabilidade do biopolímero em combinação com fibras vegetais (fibras de linho e sisal, respectivamente). Eles perceberam uma fragilidade crescente para amostras onde os compósitos estavam em um ambiente úmido. As fibras atuaram como canais para a água e para os microrganismos que promoveram a formação de rachaduras e poros na superfície dos materiais em exposição.

**Figura 38:** Imagens de MEV da superfície amostras PCL/PLA 70/30, PCL/PLA 70/30 MP20-45, PCL/PLA 70/30 BB20-45 e PCL/PLA 70/30 CN20-45, em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 30 e 120 dias), (50x, 500µm).



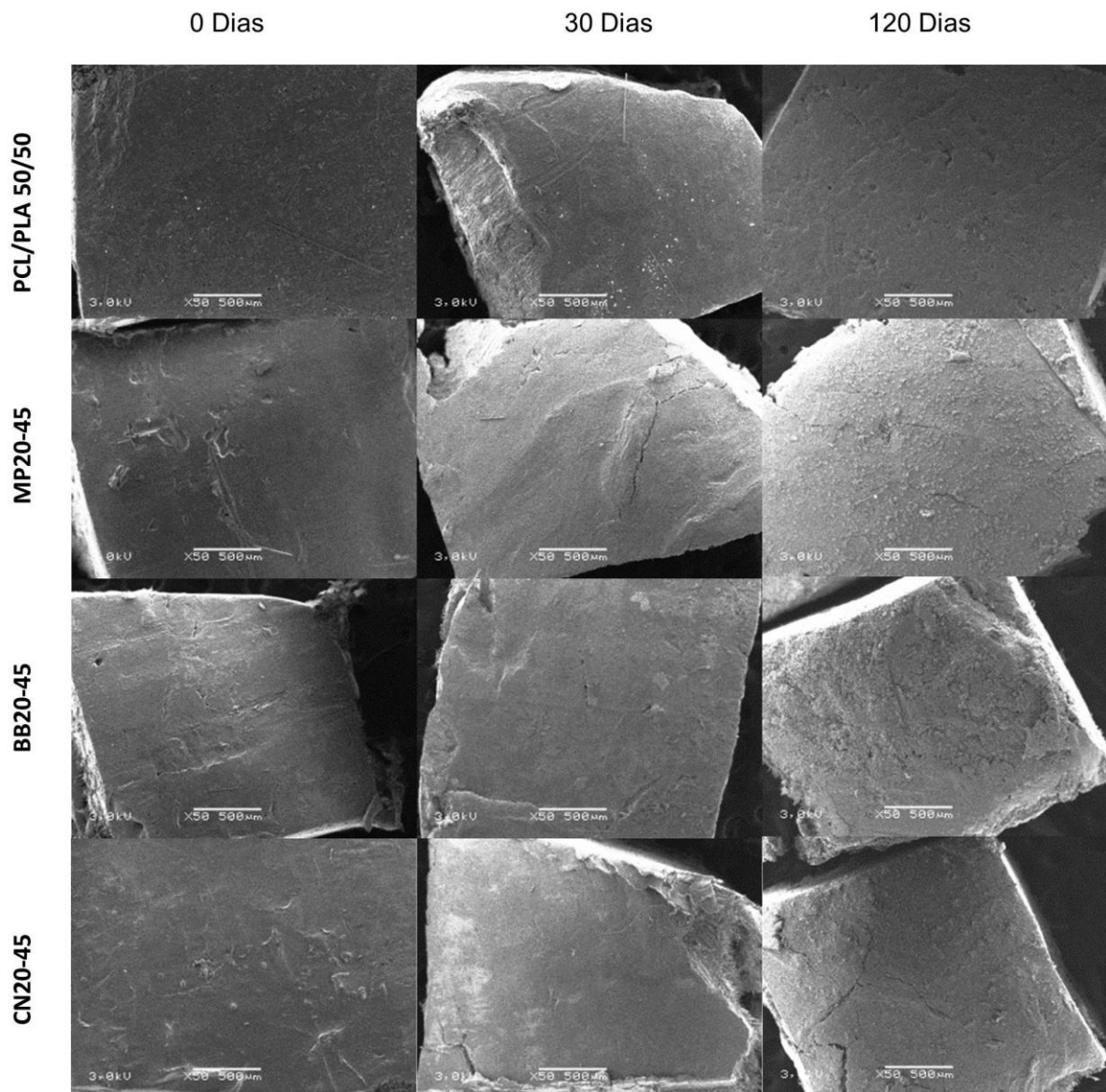
A redução de massa (Figura 36 e Figura 37) juntamente com a evidência de perda de material das imagens de MEV pode ser utilizada como indicador de degradação neste caso.

A quantidade e a profundidade das rachaduras por *stress-cracking* parecem aumentar com o tempo, confirmando que a presença de fibras vegetais enfraqueceram os biocompósitos em condições extremas relacionadas ao intemperismo natural (chuva forte, sol e alta umidade).

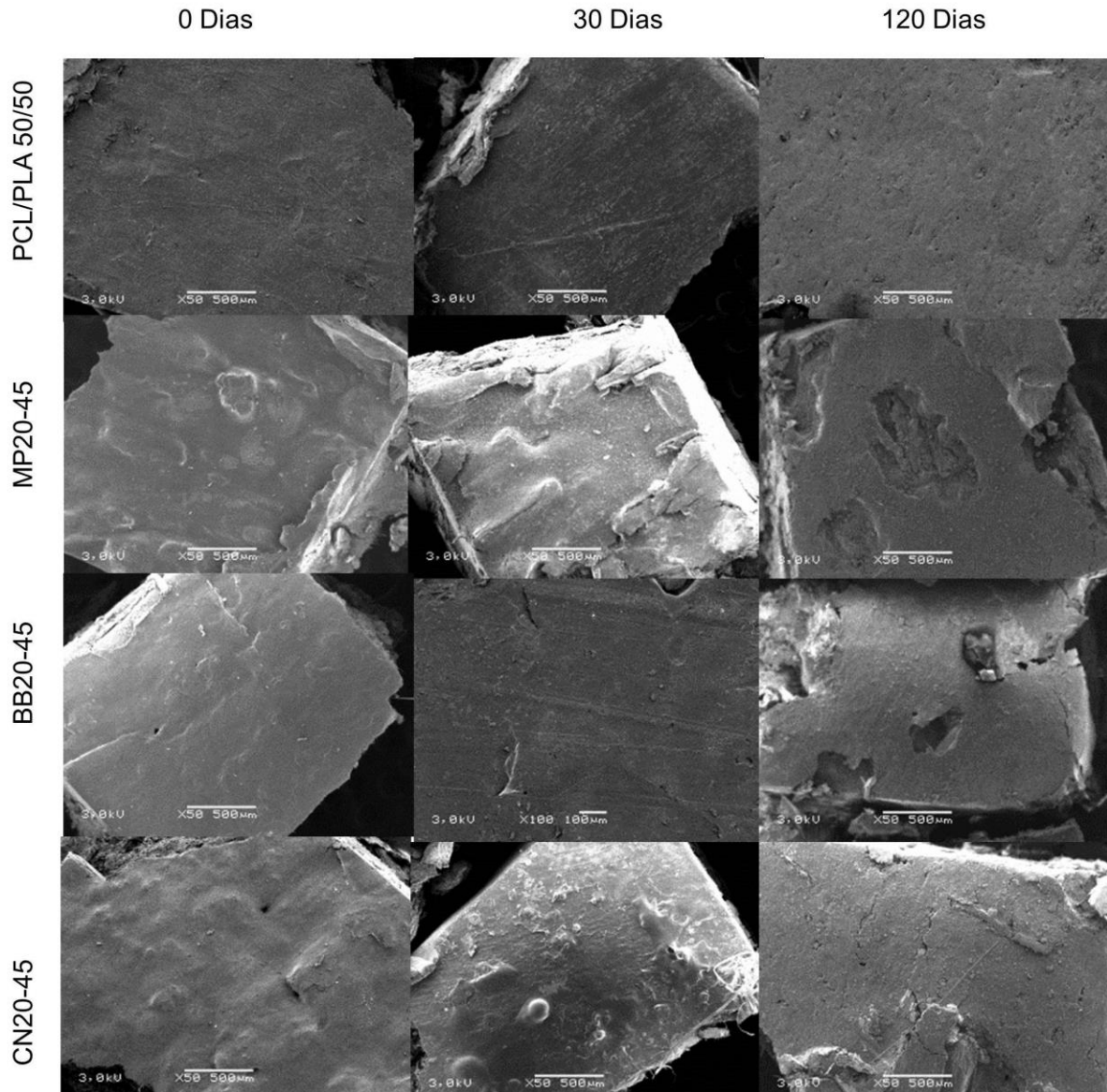
Uma maior deterioração foi observada na superfície dos biocompósitos de madeira de Pinus e babaçu do que da cana-de-açúcar, mostrando que a degradação por rachaduras contra o estresse ambiental foi maior nessas superfícies. Isto se

deve provavelmente à distribuição não homogênea e aleatória das fibras vegetais e por conter a presença de poros e rachaduras como “*pits*” (fibra de cana-de-açúcar) e tilose (fibra de babaçu) (Pereira *et al.*, 2015).

**Figura 39:** Imagens de MEV da superfície amostras PCL/PLA 50/50, PCL/PLA 50/50 MP20-45, PCL/PLA 50/50 BB20-45 e PCL/PLA 50/50 CN20-45, em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 30 e 120 dias), (50x, 500µm).



**Figura 40:** Imagens de MEV da superfície amostras PCL/PLA 30/70, PCL/PLA 30/70 MP20-45, PCL/PLA 30/70 BB20-45 e PCL/PLA 30/70 CN20-45, em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 30 e 120 dias), (50x, 500µm).



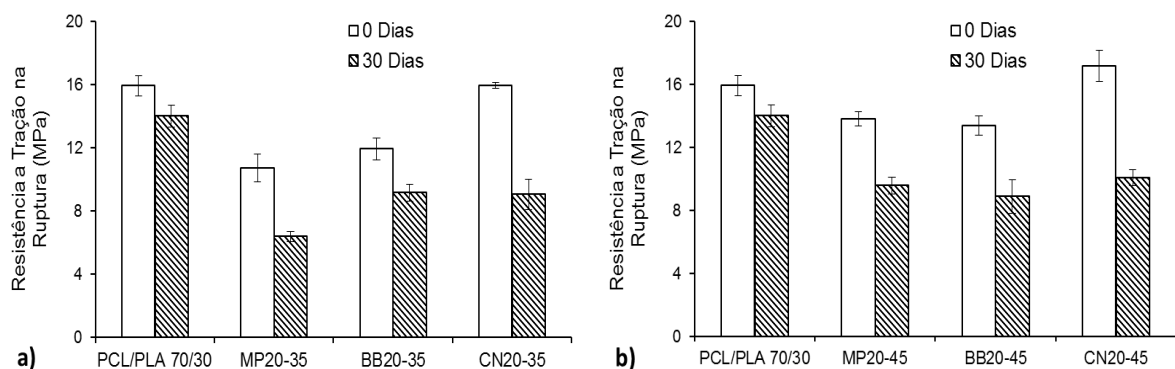
#### 5.2.4 Avaliação da degradação pelas propriedades mecânicas

Na Figura 41 são apresentados os resultados do ensaio de resistência à tração da matriz polimérica PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos com fibras vegetais nas duas granulometrias (35 e 45 mesh) ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural no período avaliado (Etapa 2). Não foi possível realizar os ensaios para as amostras acima de 30 dias de exposição, pois as mesmas já apresentam muita fragilidade.

Observa-se que todas as amostras apresentaram decréscimo no desempenho mecânico, com diferentes respostas dependendo da composição, após 30 dias de exposição ao meio externo. Os compósitos com fibra de cana-de-açúcar demonstraram desempenho similar ao da matriz (bioblenda PCL/PLA 70/30), enquanto que os demais biocompósitos (madeira de Pinus e de babaçu) apresentaram valores inferiores a ela. Estes resultados inferem que as amostras analisadas estão sujeitas a vários tipos de degradação: hidrolítica, fotoxidativa, térmica e por cisão de algumas cadeias (*stress cracking*), afetando, desta forma, as propriedades mecânicas e fragilizando as amostras (Catto *et al.*, 2014; Azwa *et al.*, 2013 e Leite *et al.*, 2010).

O biocompósito com fibra de cana-de-açúcar se destacou entre os demais, sendo que com o tamanho de fibra 45 mesh apresentou os maiores valores de resistência à tração antes de serem expostos ao intemperismo (tempo zero). Porém, após 30 dias de exposição natural, houve uma queda pronunciada na sua resistência. Os biocompósitos com as fibras de madeira de Pinus e de babaçu demonstraram uma queda menor de resistência e não proporcionaram melhorias desta propriedade mecânica. Constata-se assim que estas fibras vegetais não apresentaram comportamento de reforço, agindo como carga na fase dispersa, não proporcionando melhoria nas propriedades mecânicas dos biocompósitos. Um comportamento semelhante foi encontrado por Pérez-Fonseca *et al.* (2016) onde o uso das fibras vegetais (agave, coco e pinho) causaram uma diminuição das propriedades mecânicas em compósitos de PLA.

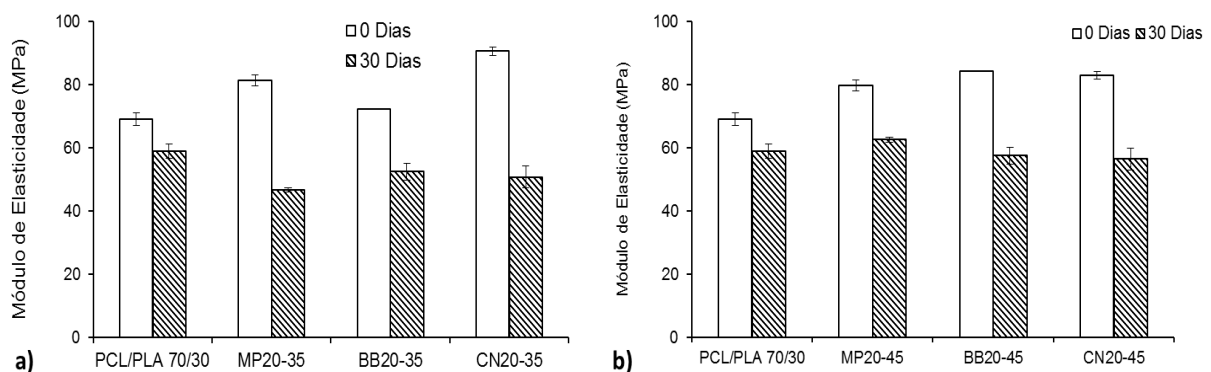
**Figura 41:** Resistência à tração da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias); sendo a) tamanho de fibras de 35 mesh; e, b) tamanho de fibras de 45 mesh.



Wang *et al.* (2015) avaliaram as propriedades de tração do PCL puro e seus compósitos com lignossulfonato (um subproduto da indústria de fabricação de papel). Essas amostras foram caracterizadas através da resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de Young e o desempenho foi similar ao apresentado aqui. No entanto, após o envelhecimento natural (30 dias), todas as amostras mostraram uma diminuição da sua força aos valores de ruptura.

Na Figura 42 é mostrado o módulo de elasticidade das amostras estudadas da Etapa 2. Observa-se que tanto na bioblenda (PCL/PLA 70/30) quanto nos biocompósitos, às condições climáticas influíram nos resultados, demonstrando queda gradativa nos valores de módulo elástico assim como no alongamento (Tabela 8). Os materiais se tornaram mais frágeis com o tempo de exposição natural, certamente devido às condições do clima nos 30 dias de exposição, onde a chuva, a temperatura e a radiação UV se mantiveram elevados, causando degradações tanto hidrolítica quanto térmicas e fotoxidativas. A frequência e intensidade da chuva (atingiram valores acima de 400 mm de precipitação, como mostrado na Figura 34) também podem ter acelerado ainda mais o processo degradativo resultando na degradação hidrolítica especialmente na fibra vegetal e por meio de fissuras formadas na superfície corroborando na degradação por *stress cracking* (Teófilo e Rabello, 2013; Michel & Billington, 2012; Teófilo *et al.*, 2009).

**Figura 42:** Módulo elástico da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias); sendo a) tamanho de fibras de 35 mesh; e, b) tamanho de fibras de 45 mesh.



Analisando o desempenho entre as amostras, os biocompósitos de babaçu e de cana-de-açúcar apresentaram maior módulo do que o de madeira de Pinus, sendo o valor mais elevado para o compósito com fibra de babaçu. Evidenciou-se o aumento do módulo elástico (Figura 42), conforme a adição de fibra vegetal no

biocompósito. Sanchez *et al.*, (2010) atribuem a este comportamento o fato de que as fibras, com maior rigidez que a matriz polimérica, pode aumentar o módulo de elasticidade, embora, geralmente, diminuam o alongamento. Tal ocorrência foi evidenciada tanto nas formulações com fibras de madeira de Pinus quanto nas formulações com fibras de babaçu e cana-de-açúcar.

O efeito do envelhecimento natural nas propriedades mecânicas do ensaio de tração é apresentado na Tabela 8.

**Tabela 8:** Propriedades mecânicas da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh.

Amostras	Tempo de exposição (dias)	Módulo Elástico (MPa)	Resistência a Tração na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PCL/PLA 70/30	0	69,07 ± 1,96	15,93 ± 0,67	31,25 ± 2,22
	30	58,93 ± 2,17	14,01 ± 0,71	25,60 ± 2,07
PCL/PLA 70/30-MP20-35	0	81,23 ± 1,72	10,70 ± 0,88	21,25 ± 2,22
	30	46,65 ± 0,78	6,37 ± 0,32	19,00 ± 2,00
PCL/PLA 70/30-MP20-45	0	79,85 ± 1,34	13,80 ± 0,46	26,40 ± 0,89
	30	62,60 ± 1,98	9,57 ± 0,55	18,60 ± 0,92
PCL/PLA 70/30-BB20-35	0	72,40 ± 0,14	11,93 ± 0,68	22,75 ± 1,89
	30	52,43 ± 2,67	9,15 ± 0,53	16,00 ± 1,41
PCL/PLA 70/30-BB20-45	0	84,35 ± 3,32	13,41 ± 0,61	26,50 ± 1,00
	30	57,45 ± 1,23	8,88 ± 1,07	17,20 ± 1,72
PCL/PLA 70/30-CN20-35	0	90,60 ± 1,27	15,95 ± 0,21	26,33 ± 2,08
	30	50,75 ± 3,46	9,03 ± 0,96	20,50 ± 0,71
PCL/PLA 70/30-CN20-45	0	82,90 ± 1,87	17,20 ± 0,99	26,25 ± 0,96
	30	56,47 ± 2,27	10,07 ± 0,51	19,20 ± 2,28

Para a bioblenda PCL/PLA 70/30, a resistência à tração e o alongamento na ruptura apresentaram uma redução de desempenho para os biocompósitos com fibras, exceto para a cana-de-açúcar que apresentou resultado ligeiramente superior à matriz no tempo zero. Todos os biocompósitos com fibras vegetais resultaram em um módulo de Young mais alto quando comparado com a bioblenda PCL/PLA 70/30, indicando que as fibras utilizadas contribuíram para um maior reforço, aumentando sua performance nesse esforço.

A perda de massa das amostras dos testes iniciais em relação ao tempo (gravimetria – Figura 36) também refletiu nas mudanças estruturais dos materiais testados. Após 30 dias de exposição natural, todas as amostras estavam



quebradiças durante sua secagem, indicando propriedades mecânicas heterogêneas entre a superfície e o interior dos materiais.

A adição das fibras vegetais nas matrizes poliméricas apresentou um efeito positivo no módulo elástico dos biocompósitos, enquanto que as outras propriedades ficaram comprometidas (resistência à tração na ruptura e alongamento) quando comparadas as respectivas bioblendas. Comportamento similar foi encontrado por Spiridon *et al.* (2016) no estudo sobre a influência da adição de fibras de celulose (30%) em matriz de PLA, onde o módulo de Young aumentou com a adição das fibras (46,2%) enquanto a resistência à tração registrou uma queda de 12,8%.

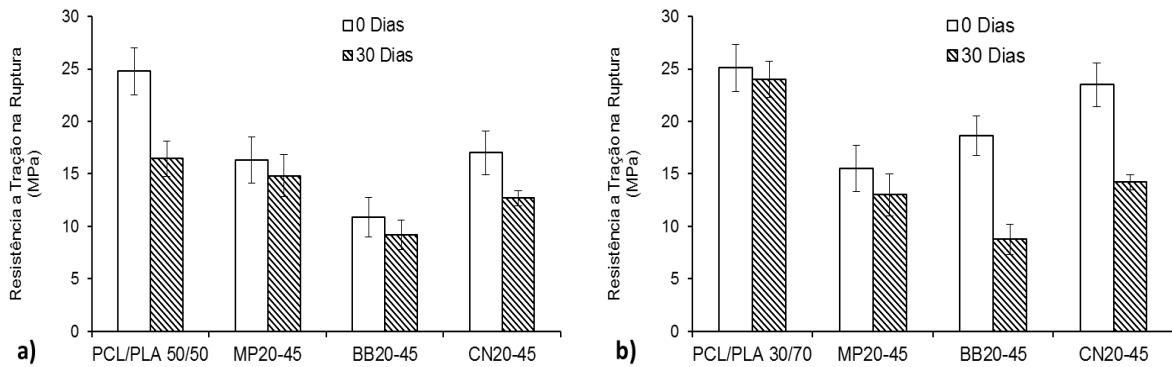
A exposição ao intemperismo natural também levou a queda destas propriedades mecânicas. No entanto, a adição de fibras vegetais as bioblendas resultaram em melhor preservação das propriedades mecânicas (especialmente no módulo elástico) em relação às bioblendas após a exposição natural. As fibras de cana-de-açúcar e madeira de Pinus apresentaram maior módulo do que as fibras de babaçu e as bioblendas. As condições climáticas deste período (Figura 35) influenciaram os resultados após os 30 dias de exposição ao intemperismo natural e também apresentaram comportamento similares ao da Etapa 2 com queda em seus valores após este período.

Conforme as Figuras 36 e 37 referente à análise gravimétrica tanto as bioblendas quanto os biocompósitos com fibras de babaçu foram os que apresentaram maior perda de massa em relação ao demais e isso refletiu nas análises das propriedades mecânicas.

Na Figura 43 são apresentados os resultados de resistência à tração referente à Etapa 3 deste trabalho concernente as bioblendas PCL/PLA 50/50 e 30/70 (% m/m) e seus respectivos biocompósitos.

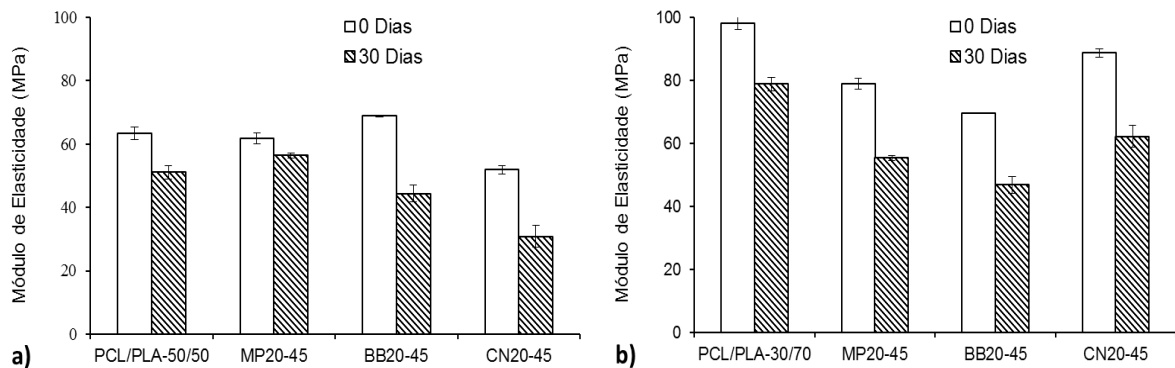
Estas amostras também não foram possíveis de realizar os ensaios após a exposição natural de 30 dias devido à alta fragilidade apresentada pelo corpo-de-prova e pelas condições climáticas deste período (Figura 35). Os materiais também apresentaram comportamento similares ao da Etapa 2 com queda em seus valores após 30 dias de exposição ao intemperismo natural.

**Figura 43:** Resistência à tração das amostras em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias); sendo a) PCL/PLA 50/50 e biocompósitos; e, b) PCL/PLA 30/70 e biocompósitos.



Na Figura 44 são mostrados os resultados de módulo elástico referente à Etapa 3 deste trabalho referente as bioblendas PCL/PLA 50/50 e 30/70 (% m/m) e seus respectivos biocompósitos ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural no período avaliado.

**Figura 44:** Módulo elástico das amostras em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias); sendo a) PCL/PLA 50/50 e biocompósitos; e, b) PCL/PLA 30/70 e biocompósitos.



Na Tabela 9 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas das Etapa 2 e 3 deste trabalho referente as bioblendas PCL/PLA 70/30, PCL/PLA 50/50 e PCL/PLA 30/70 (% m/m) e seus respectivos biocompósitos no tempo zero e após 30 dias de exposição ao intemperismo natural.

Os desempenhos obtidos com as amostras da Etapa 3 demonstraram que o efeito da incorporação do PLA ao PCL com 30, 50 e 70% em massa nas bioblendas sobre estas propriedades mecânicas corroboraram no aumento do módulo elástico (Figuras 42 e 44), na tração de ruptura (Figuras 41 e 43) e a na diminuição do alongamento (Tabela 9). O PCL propiciou um efeito benéfico na ductilidade do PLA.

Esmaeilzadeh *et al.* (2017) constataram comportamento similar em blendas de PDLLA com PCL de 0 – 30% não compatibilizadas. Os resultados mostraram que ao se adicionar o PCL a tensão no escoamento diminui enquanto que o alongamento na ruptura aumenta. O mesmo foi percebido por Wachirahuttapong *et al.* (2016) onde a resistência a tração diminuiu nas blendas PLA/PCL as quais foram incorporadas o PCL, bem como, o módulo elástico, apresentando a mesma tendência de diminuição com o aumento do teor de PCL. Estes avaliaram o efeito no comportamento do PLA com a adição do PCL (0, 10, 15, 20, 25 e 30% em massa).

**Tabela 9:** Propriedades mecânicas das bioblendas PCL/PLA 70/30, 50/50 e 30/70 (m/m) e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias).

Amostras	Tempo de exposição (dias)	Módulo Elástico (MPa)	Resistência a Tração na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PCL/PLA 70/30	0	69,07 ± 1,96	15,93 ± 0,67	31,25 ± 2,22
	30	58,93 ± 2,17	14,01 ± 0,71	25,60 ± 2,07
PCL/PLA 50/50	0	63,47 ± 1,50	24,77 ± 0,98	14,67 ± 1,15
	30	51,07 ± 2,22	16,45 ± 1,77	12,50 ± 0,71
PCL/PLA 30/70	0	98,21 ± 0,28	25,10 ± 2,12	11,33 ± 0,71
	30	78,78 ± 1,67	24,00 ± 0,14	9,12 ± 0,35
PCL/PLA 70/30-MP20-45	0	79,85 ± 1,34	13,80 ± 0,46	26,40 ± 0,89
	30	62,60 ± 1,98	9,57 ± 0,55	18,60 ± 0,92
PCL/PLA 50/50-MP20-45	0	61,77 ± 2,04	16,30 ± 1,84	11,00 ± 1,41
	30	56,47 ± 0,52	14,80 ± 0,57	8,01 ± 0,31
PCL/PLA 30/70-MP20-45	0	78,93 ± 0,81	15,50 ± 1,10	12,03 ± 1,41
	30	55,35 ± 1,53	13,00 ± 1,27	7,03 ± 1,39
PCL/PLA 70/30-BB20-45	0	84,35 ± 3,32	13,41 ± 0,61	26,50 ± 1,00
	30	57,45 ± 1,23	8,88 ± 1,07	17,20 ± 1,72
PCL/PLA 50/50-BB20-45	0	68,85 ± 0,72	10,87 ± 0,47	9,50 ± 0,91
	30	44,33 ± 3,02	9,20 ± 0,71	6,50 ± 0,64
PCL/PLA 70/30-BB20-45	0	69,57 ± 0,81	18,65 ± 1,20	10,50 ± 1,41
	30	46,77 ± 0,33	8,75 ± 0,21	8,50 ± 0,71
PCL/PLA 70/30-CN20-45	0	82,90 ± 1,87	17,20 ± 0,99	26,25 ± 0,96
	30	56,47 ± 2,27	10,07 ± 0,51	19,20 ± 2,28
PCL/PLA 50/50-CN20-45	0	51,93 ± 1,46	17,00 ± 2,97	9,00 ± 1,31
	30	30,81 ± 1,61	12,70 ± 0,42	6,50 ± 0,81
PCL/PLA 30/70-CN20-45	0	88,74 ± 2,21	23,50 ± 1,49	11,50 ± 1,39
	30	62,18 ± 1,91	14,20 ± 0,85	9,67 ± 0,58

Após os 30 dias de exposição natural foram observados uma redução das propriedades das bioblendas, sendo que as bioblendas de PCL/PLA 50/50 e 30/70 apresentaram percentuais de decréscimo de desempenho similares entre si e maiores do que a bioblenda PCL/PLA 70/30. Embora nos trinta primeiros dias de exposição da Etapa 2 a quantidade acumulada de chuva tenha sido de 340mm e

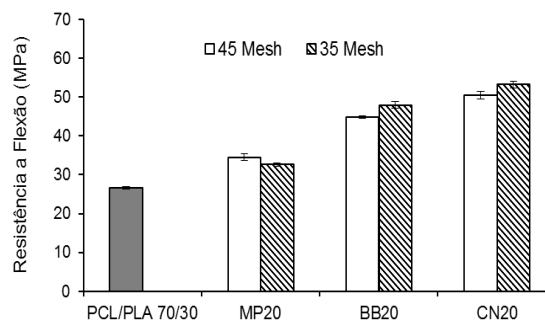
temperatura média de 30°C (Figura 34) e na Etapa 3 de 77mm e 32°C (Figura 35) a queda mais pronunciada nas propriedades mecânicas foram das bioblendas com maior percentual de PLA.

### 5.2.5 Propriedades termomecânicas

Na Figura 45 é apresentada a resistência à flexão tanto da bioblenda PCL/PLA 70/30 como dos biocompósitos com tamanho de fibra de 35 e 45 mesh avaliados na Etapa 2. Assim como no ensaio de resistência à tração (Figura 41), os resultados de flexão são muito sensíveis à adesão interfacial fibra/matriz, o que não ocorre com o módulo de elasticidade obtido no ensaio de tração. Na verdade, a interface desempenha um papel crucial na transferência da tensão da matriz à fase fibrosa.

Analisando-se as propriedades mecânicas de resistência à flexão obtidas na Figura 45, observa-se que a matriz PCL/PLA 70/30 apresentou valor inferior quando comparado aos biocompósitos. Ao se inserir fibras vegetais na matriz houve um aumento na resistência à flexão, quando comparado a matriz sem fibra.

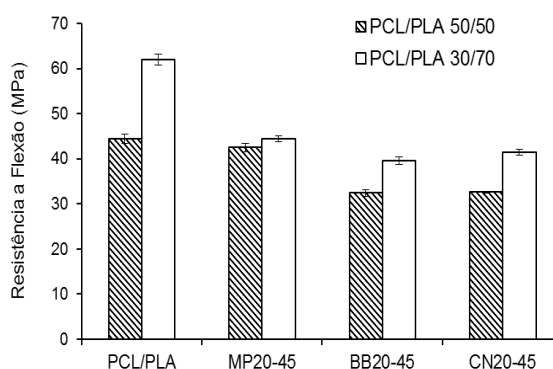
**Figura 45:** Resistência à flexão das amostras da bioblenda de PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos com tamanho de fibras com 35 e 45 mesh.



Analisando as propriedades mecânicas de flexão dos biocompósitos reforçados com diferentes tipos de fibras, observa-se que os reforçados com fibras de cana-de-açúcar apresentaram maior resistência. Isto pode ter ocorrido, conforme já discutido, devido à fibra de cana-de-açúcar apresentar a presença de “*pits*” (conforme observado na micrografia da superfície da Figura 33-c), o que auxilia na ancoragem mecânica da fibra com a matriz polimérica (Ligowski *et al.*, 2015; Beninia *et al.*, 2011; Sanchez *et al.*, 2010). Por outro lado, observou-se uma diferença maior entre a resistência à flexão e à tração no biocompósito com madeira de Pinus.

Na Figura 46 são apresentados os resultados de resistência a flexão obtidos com as amostras da Etapa 3. A adição do PLA ao PCL de 30, 50 e 70% em massa demonstrou influência no desempenho do material, sendo a bioblenda de PCL/PLA 30/70 a que apresentou maior resistência à flexão (133% em relação ao PCL/PLA 70/30 e 40% ao PCL/PLA 50/50). O aumento nesta propriedade foi progressivo conforme a incorporação do PLA a bioblenda.

**Figura 46:** Resistência à flexão das amostras das bioblendas PCL/PLA 50/50 e PCL/PLA 30/70 e seu respectivos biocompósitos.



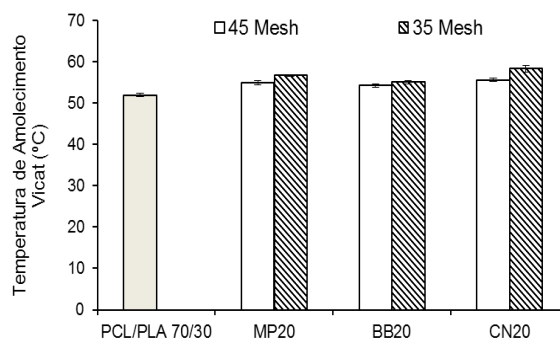
Com a adição das fibras vegetais, ao contrário do que ocorreu com os biocompósitos de PCL/PLA 70/30, Figura 45, os quais apresentaram valores superiores ao da respectiva bioblenda e tendo a cana-de-açúcar como melhor desempenho, isso não foi observado nas amostras da Etapa 3. Embora os biocompósitos apresentem uma tendência em melhorar o reforço conforme a adição do PLA nas respectivas bioblendas observa-se, porém que os biocompósitos, com exceção dos resultantes da bioblenda PCL/PLA 70/30, apresentaram valores inferiores as bioblendas originados (Tabela 10). Awal *et al.* (2015) avaliaram o reforço da matriz polimérica de PLA com fibras de madeira (80/20 m/m) com e sem o uso de um bio-aditivo. Os resultados de resistência à flexão tanto sem quanto com o uso deste aditivo ficaram inferiores ao resultados obtidos com o PLA puro, sendo atribuído isso a fraca interação entre as fibras de madeira e o PLA. Torres *et al.* (2017), em outro estudo, avaliaram o uso de fosfato de calcio e haloísita em PCL. Quando comparado a resistência a flexão do polímero puro com 20% em massa do fosfato de cálcio foi percebido uma melhora significativa de desempenho sendo superior com o uso de 2,5, 5 e 7,5% de haloísita. Porém, quando avaliado o seu desempenho apenas com o PCL e a haloísita o desempenho fica similar ao PCL puro.

São apresentados nas Figuras 47 a 50 os resultados obtidos para os ensaios de amolecimento Vicat e de HDT respectivamente.

Na Etapa 2 pode ser observado que a adição de 20% em massa de todas as fibras vegetais apresentaram um acréscimo na temperatura Vicat (Figura 47), em média 7%, e do HDT (Figura 48) em 4%, em relação à bioblenda (PCL/PLA 70/30).

Estes resultados demonstram que as fibras vegetais aumentaram a estabilidade dimensional da bioblenda. Isto possibilita o uso dos biocompósitos com temperatura um pouco mais elevada sem ocorrer distorção térmica da peça (Bezerra *et al.*, 2015; Santos *et al.* 2009).

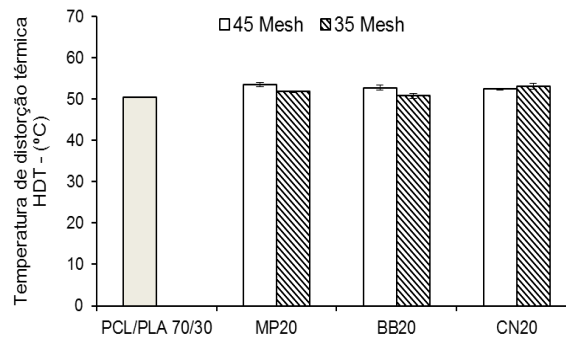
**Figura 47:** Temperatura de amolecimento Vicat das amostras da bioblenda de PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos com tamanho de fibras de 35 e 45 mesh.



Estes resultados sugerem que a granulometria das fibras vegetais também influenciaram estes resultados. Com a diminuição da granulometria houve um decréscimo na temperatura Vicat, porém com todos os valores superiores ao da bioblenda.

Na temperatura de HDT, a granulometria apresentou resultados variados em relação à bioblenda de PCL/PLA, sendo que nos biocompósitos de madeira de Pinus e de babaçu o aumento de granulometria acarretou em um leve aumento na temperatura de distorção térmica destes biocompósitos. Para a cana-de-açúcar ocorreu um comportamento contrário.

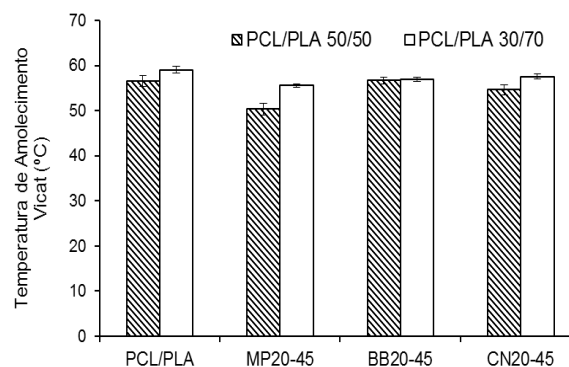
**Figura 48:** Temperatura de distorção térmica HDT das amostras da bioblenda de PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos com tamanho de fibras de 35 e 45 mesh.



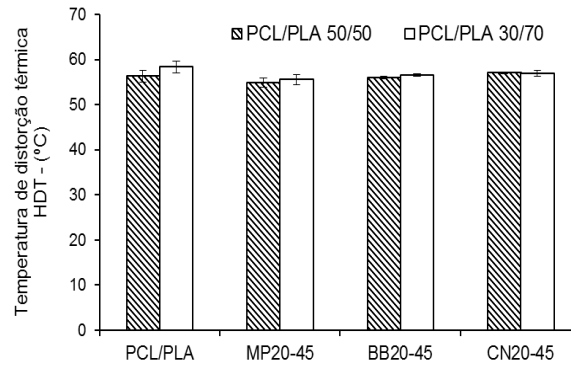
As amostras avaliadas na Etapa 3 apresentaram valores de Vicat (Figura 49) e HDT (Figura 50) superiores a bioblenda de PCL/PLA 70/30 e aos seus respectivos biocompósitos. Isso refletiu a adição do PLA em relação ao PCL nas bioblendas de PCL/PLA 50/50 e de 30/70.

A temperatura de amolecimento VICAT e o HDT comumente se aproximam do ponto de amolecimento dos polímeros e são propriedades de interesse entre os fabricantes de plástico de peças injetadas que desejam alcançar um processo de moldagem muito mais rápido (Râpa *et al.*, 2016). Awal *et al.* (2015) avaliaram o HDT do PLA reforçados com fibras de madeira e não perceberam alterações significativas quando comparados ao polímero puro.

**Figura 49:** Temperatura de amolecimento Vicat das amostras das bioblendas PCL/PLA 50/50 e PCL/PLA 30/70 e dos respectivos biocompósitos.

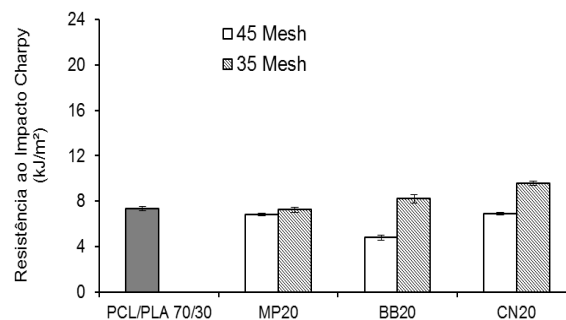


**Figura 50:** Temperatura de distorção térmica HDT das amostras das bioblendas PCL/PLA 50/50 e PCL/PLA 30/70 e dos respectivos biocompósitos.



Nas Figuras 51 e 52 são apresentados os resultados da resistência à absorção ao impacto Charpy dos materiais avaliados, ou seja, a energia requerida para romper os mesmos. Na Etapa 2, apenas os biocompósitos reforçados com a fibra de cana-de-açúcar e de babaçu com tamanho de partícula de 35 mesh apresentaram resultados superiores à bioblenda PCL/PLA 70/30. Os demais biocompósitos apresentaram resultados similares a bioblenda ou inferiores a esta. Na maior parte dos casos a incorporação de fibra vegetal levou a uma redução da resistência ao impacto Charpy independente do tipo de fibra vegetal (Figura 51). Todavia, foi observado que o tamanho da fibra tem influência na capacidade de absorção de energia ao impacto, sendo mais expressivo para os biocompósitos com tamanho de partícula de 35 mesh.

**Figura 51:** Resistência ao impacto Charpy das amostras da bioblenda de PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos com tamanho de fibras com 35 e 45 mesh.



Os pesquisadores Fernandes *et al.* (2017) e Encalada *et al.* (2016) observaram que fibras mais longas resultam em uma maior absorção de energia no impacto, pois possibilitam maior dissipação de energia ao longo de seu comprimento, porém estes compósitos podem apresentar desvios maiores em seus

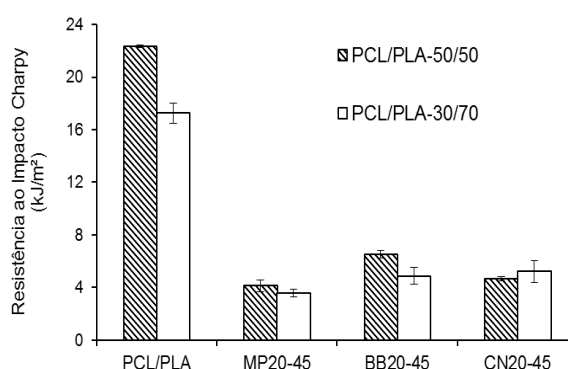


valores provavelmente devido à dificuldade de distribuição e homogeneização destas fibras na matriz polimérica.

As amostras de PCL/PLA 50/50 e 30/70 apresentaram valores superiores à bioblenda PCL/PLA 70/30. No entanto, quando avaliados os biocompósitos resultantes da Etapa 3 pode ser observado o mesmo comportamento (Figura 52) das amostras com fibras analisadas na Etapa 2 (Figura 51), uma redução nos valores da resistência ao impacto. A capacidade dos biocompósitos em absorver energia em condições de impacto está diretamente relacionada à presença de uma matriz contínua que permite deformações e subseqüentemente absorção de energia. Nesse sentido, a energia de impacto das bioblendas diminuiu com a incorporação das fibras vegetais, ou seja, nos biocompósitos.

Como podem ser observadas na Tabela 10 as bioblendas avaliadas apresentaram valores superiores aos seus biocompósitos. Segundo Valdés *et al.* (2016), eles avaliaram o uso de casca de amendôas (um sub produto agrícola) em PCL e verificaram que a incorporação desta fibra no composto criou regiões de concentração de tensão, devido à alta proporção de partículas das fibras e requereram menor energia para iniciar uma fratura no compósito. O resíduo limitou a mobilidade da cadeia polimérica e, por conseguinte, sua capacidade de absorver energia durante a propagação da fratura.

Charpy das amostras das bioblendas PCL/PLA 50/50 e PCL/PLA 30/70 e dos respectivos biocompósitos.



Na Tabela 10 são detalhados os resultados das propriedades mecânicas (resistência a flexão e ao impacto Charpy) e térmicas (Vicat e HDT) das bioblendas de PCL/PLA 70/30, 50/50 e 30/70 (m/m) e dos respectivos biocompósitos da Etapa 2 e Etapa 3.

**Tabela 10:** Propriedades mecânicas e térmicas das bioblendas PCL/PLA 70/30, 50/50 e 30/70 (m/m) e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0 e 30 dias).

Amostras	Resistência a Flexão (MPa)	Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )	Temperatura de Amolecimento Vicat (°C)	Temperatura de distorção térmica HDT (°C)
PCL/PLA 70/30	26,63 ± 0,38	7,34 ± 0,21	51,93 ± 0,40	50,43 ± 0,15
PCL/PLA 50/50	44,40 ± 0,96	22,32 ± 0,10	56,53 ± 1,25	56,30 ± 1,37
PCL/PLA 30/70	62,02 ± 1,27	17,27 ± 0,77	59,07 ± 0,75	58,40 ± 1,28
PCL/PLA 70/30-MP20-45	34,47 ± 0,89	6,81 ± 0,12	54,95 ± 0,49	53,43 ± 0,49
PCL/PLA 50/50-MP20-45	42,50 ± 0,96	4,12 ± 0,45	50,33 ± 1,27	54,93 ± 0,98
PCL/PLA 30/70-MP20-45	44,40 ± 0,71	3,57 ± 0,30	55,57 ± 0,32	55,57 ± 1,10
PCL/PLA 70/30-BB20-45	44,85 ± 0,35	4,79 ± 0,21	54,27 ± 0,42	52,80 ± 0,62
PCL/PLA 50/50-BB20-45	32,40 ± 0,79	6,51 ± 0,30	56,70 ± 0,79	56,07 ± 0,25
PCL/PLA 30/70-BB20-45	39,55 ± 0,78	5,22 ± 0,65	56,97 ± 0,40	56,63 ± 0,25
PCL/PLA 70/30-CN20-45	50,53 ± 1,04	6,89 ± 0,12	55,63 ± 0,35	52,40 ± 0,26
PCL/PLA 50/50-CN20-45	32,60 ± 0,17	4,66 ± 0,16	54,63 ± 1,15	57,07 ± 0,25
PCL/PLA 30/70-CN20-45	41,50 ± 0,66	5,22 ± 0,85	57,57 ± 0,55	56,90 ± 0,61

### 5.2.6 Avaliação da degradação através da análise química da superfície das bioblendas e dos biocompósitos

As verificações de mudanças estruturais das bioblendas e dos biocompósitos antes e após o envelhecimento natural foram analisadas por análise FTIR-ATR e os espectros são mostrados nas Figuras 53 a 56.

O PCL e o PLA são poliésteres alifáticos e a degradação hidrolítica provoca a cisão dos grupos ésteres destes polímeros resultando na formação de álcool e grupos de ácido carboxílico (Fukushima *et al.*, 2013). No tempo zero, picos característicos do PCL foram observados em 2945 e 2864 cm<sup>-1</sup> correspondentes ao alargamento assimétrico do CH<sub>2</sub> alifático e simétrico do CH<sub>2</sub> respectivamente. Também os grupo carbonila C=O com alargamento em 1722 cm<sup>-1</sup> e os grupos funcionais C-O e C-C que se estendem na fase cristalina em 1293 e 1240 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estiramento assimétrico C-O-C, alargamento O-C-C, alargamento simétrico C-O-C e vibrações de alargamento C-O e C-C na fase amorfa em 1198, 1163 e 1105 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, também foram observados.

Referente ao PLA foi identificado bandas de absorção características a 1722, 1163 cm<sup>-1</sup> e um triplo a 1108, 1093, 1043 cm<sup>-1</sup> correspondente à vibração de estiramento do C=O e do grupo CO-O; alargamento em -CO- do CH-O e as vibrações de estiramento de CO. Marei *et al.* (2016) e Mofokeng *et al.* (2016) observaram picos semelhantes para o PLA e PCL os quais foram retratados em seus estudos. Beltrán *et al.* (2016) estudaram o processo de reciclagem e seus

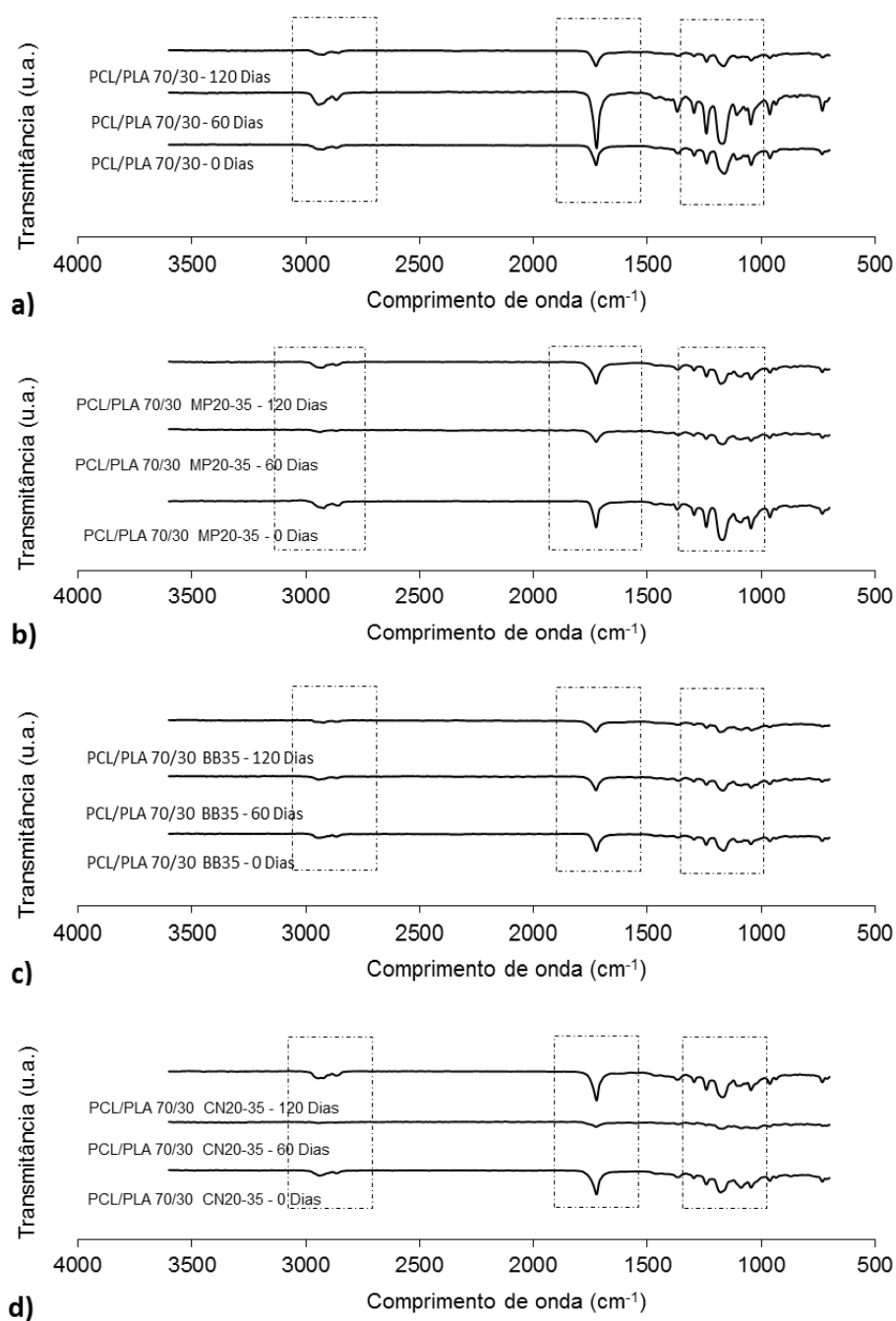
efeitos sobre a degradação hidrolítica de PLA e observaram que, uma vez que as amostras foram expostas à umidade durante o envelhecimento natural, a absorção de água é o estágio inicial da degradação hidrolítica. Uma das desvantagens do PLA é a sua sensibilidade às condições atmosféricas (irradiação UV, umidade e temperatura). Na intempérie natural, o sol é a radiação UV e a fonte de temperatura enquanto a chuva e a umidade atmosférica são a fonte de umidade. Kaynak e Sari (2016) estudaram o desempenho do intemperismo acelerado de nanocompósitos de PLA e também observaram em seus espectros de FTIR que a irradiação UV deteriora a estrutura do PLA através de fotoclivagem tipo Norrish II, fotólise e fotoxidação. Os resultados demonstraram que as condições do intemperismo natural favoreceram na fotoxidação e na hidrólise dos biocompósitos resultando em cisão das cadeias e conseqüentemente diminuíram as propriedades mecânicas das amostras.

Após 120 dias foi observada uma diminuição considerável nos picos dos grupos ésteres exibindo inicialmente duas bandas de estiramento de carbonila a  $1722\text{ cm}^{-1}$  (PLA) e a  $1725\text{ cm}^{-1}$  (PCL) e bandas de alargamento C-H em  $2957$  (PLA), em  $2922$  e  $2864\text{ cm}^{-1}$  (PLA e PCL). Após este período de exposição natural, a banda em  $1722\text{ cm}^{-1}$  diminuiu ligeiramente indicando a perda do componente PLA. Huang *et al.* (2004) avaliaram o copolímero PLA-PCL-PLA em condições de envelhecimento. Os espectros aos 120 dias não mostraram os picos de PLA, indicando a perda deste material.

Foi observada uma pequena diferença na região entre  $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  entre as amostras expostas ao intemperismo natural. Esta região é caracterizada pela presença de grupos OH, com bandas mais pronunciadas para as amostras da Etapa 3 com 60 dias (Figura 55). Isto pode ter ocorrido devido à presença de umidade nas amostras, possivelmente influenciado pela maior precipitação acumulada ocorrida neste período, como mostrado nas Figuras 34 e 35. Diferenças mais expressiva ocorreram, em todas as amostras, na região das bandas das ligações C=O, em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , com estreitamento e variações dos picos com o aumento do tempo das amostras em exposição ao intemperismo.

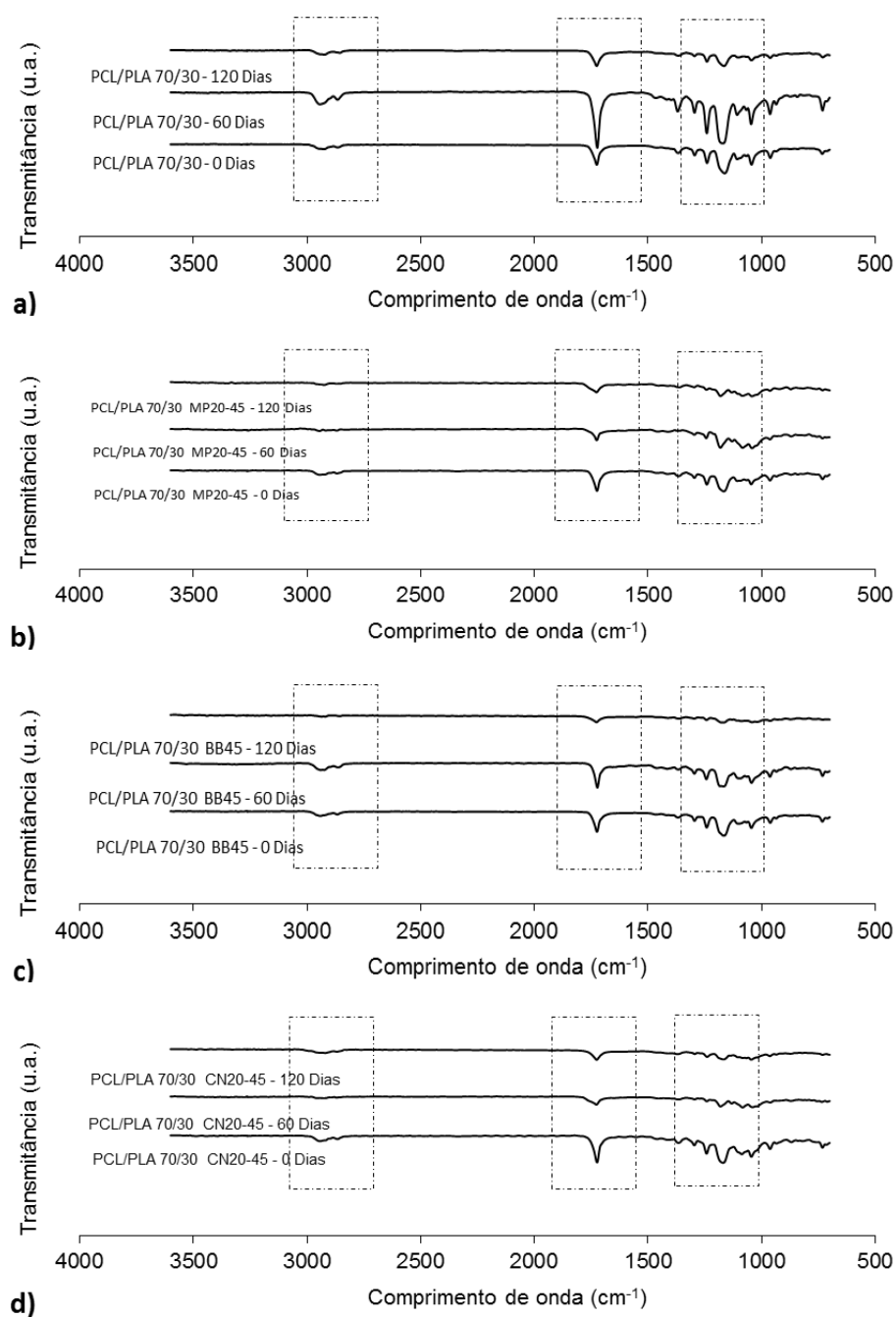
Variações nas regiões entre  $1250\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  foram observadas entre estas bandas com aumento ou diminuição referentes a várias ligações e estruturas das bioblendas e as fibras vegetais utilizadas, como celulose e lignina (Figura 29), indicando uma mudança na estrutura e degradação dos biocompósitos.

**Figura 52:** Espectro de FTIR das amostras da Etapa 2 em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibra de 35 mesh, sendo a) PCL/PLA 70/30, b) madeira de Pinus, c) babaçu, e d) cana-de-açúcar.

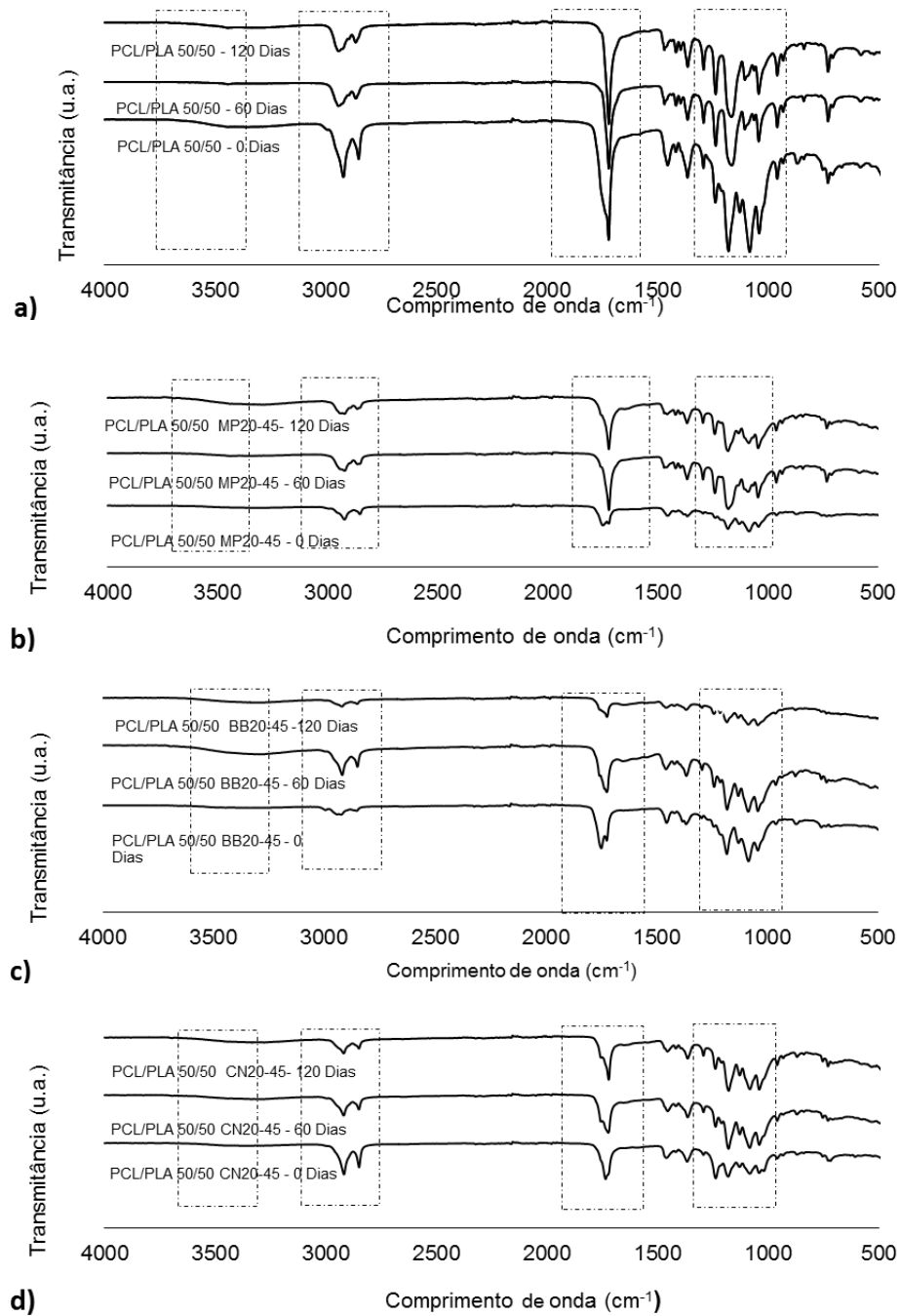


Pode ser observado em praticamente todos os espectros, no tempo zero, que todas as amostras são semelhantes. Ao longo do tempo, nos biocompósitos, as mudanças são mais visíveis e influenciadas pelas condições climáticas. Para estas amostras as condições climáticas degradaram mais a superfície exposta das mesmas e na interface fibra-matriz do que para as bioblendas de PCL/PLA, promovendo descamação e delaminação, expondo as fibras vegetais ao ambiente (Figura 38).

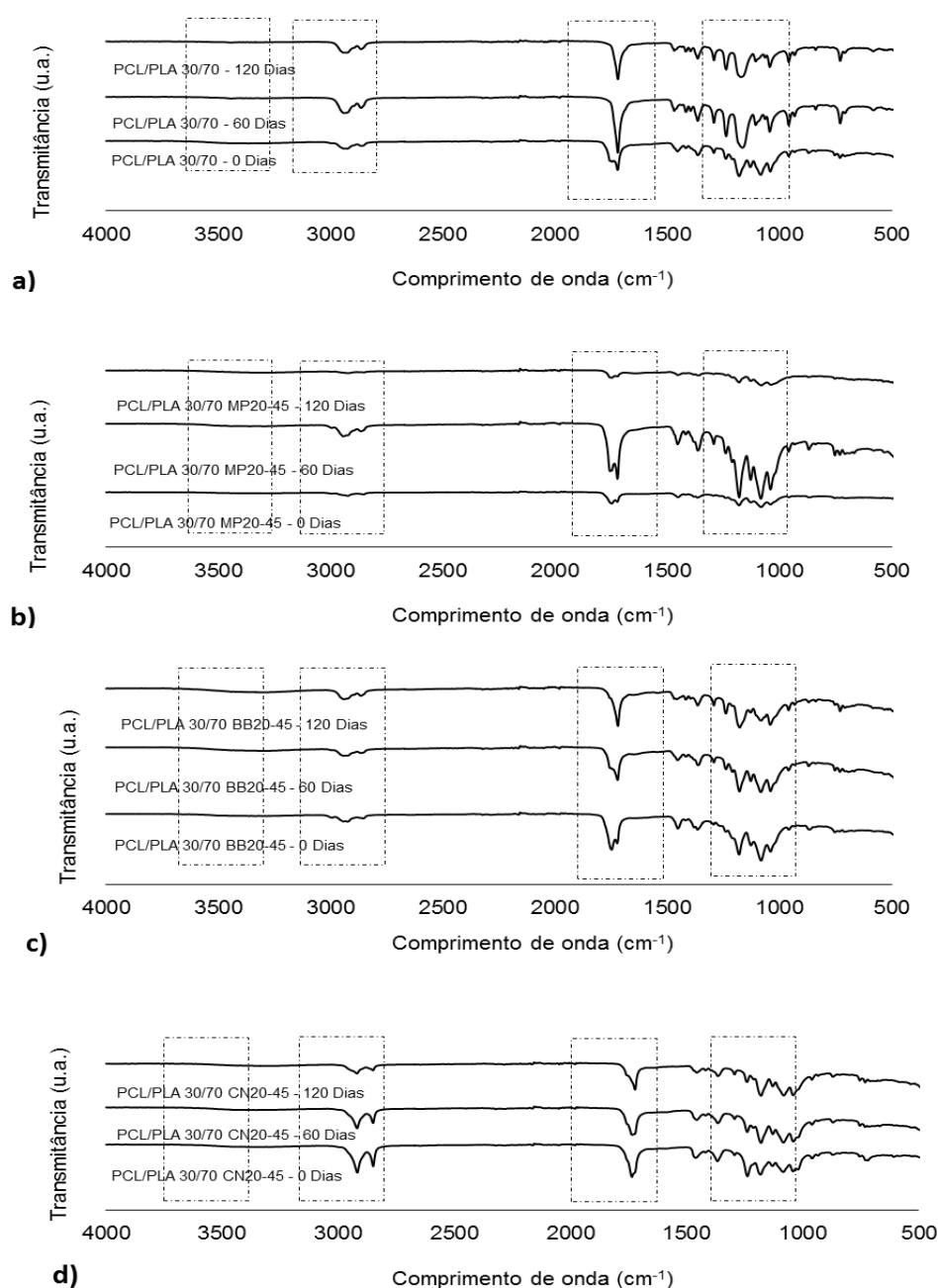
**Figura 53:** Espectro de FTIR da superfície das amostras da Etapa 2 de biocompósitos de PLC/PLA 70/30 em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibra de 45 mesh, sendo a) PCL/PLA 70/30, b) madeira de Pinus, c) babaçu, e d) cana-de-açúcar.



**Figura 54:** Espectro de FTIR da superfície da bioblenda e das amostras da Etapa 3 de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias), sendo a) PCL/PLA 50/50, b) madeira de Pinus, c) babaçu, e d) cana-de-açúcar.



**Figura 55:** Espectro de FTIR da superfície da bioblenda e das amostras de biocompósitos da Etapa 3 em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias), sendo a) PCL/PLA 30/70, b) madeira de Pinus, c) babaçu, e d) cana-de-açúcar.



### 5.2.7 Avaliação da cristalinidade dos materiais

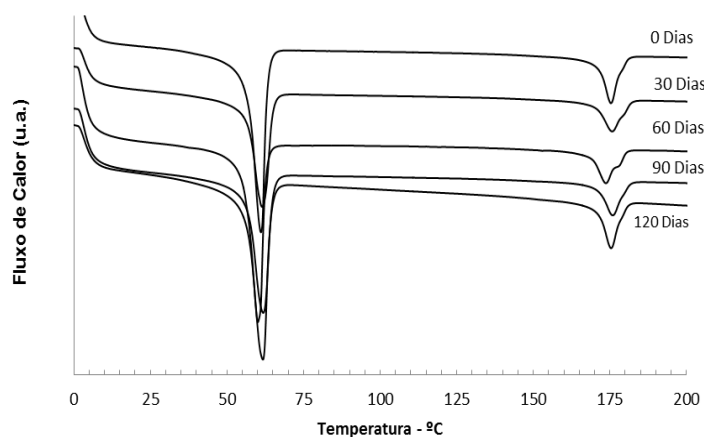
Foram analisadas as curvas de DSC das amostras estudadas (Figuras 57 a 71) ao longo do tempo de exposição (avaliações mensais). Pode ser observado que as amostras apresentaram, em sua maioria, picos endotérmicos de fusão mais largos (correspondente à fase cristalina), referentes aos materiais avaliados nos primeiros 60 dias de exposição natural. Posteriormente ocorreu o estreitamento

destes picos (empacotamento maior) no período de avaliação 60 a 120 dias influenciados pelas condições climáticas.

De um modo geral, as curvas de DSC das amostras avaliadas durante o tempo de exposição apresentaram picos endotérmicos maiores correspondentes à temperatura de fusão, comparáveis aos materiais avaliados nos primeiros 60 dias de exposição natural. Após, foi observado o estreitamento desses picos no período de avaliação de 60 a 120 dias influenciado pelas condições climáticas (Figuras 34 e 35). Observa-se que os picos de fusão do PLA no biocompósito babaçu são muito menores quando comparados ao de madeira de Pinus. Também pode ser observado que os picos de fusão de PCL são menores nos compósitos de cana-de-açúcar. Mecanismo de degradação semelhante também foi relatado em Rodenas-Rochina, *et al.* (2015) e Fukushima *et al.* (2013). Esses comportamentos podem ser explicados assumindo um mecanismo de erosão superficial pela degradação dos compósitos. Em princípio, em ambiente abiótico, as moléculas de água são pequenas o suficiente para penetrar a matriz de polímero e iniciar uma clivagem auto catalítica das ligações de éster, e isto pode levar a uma clivagem aleatória das cadeias do polímero.

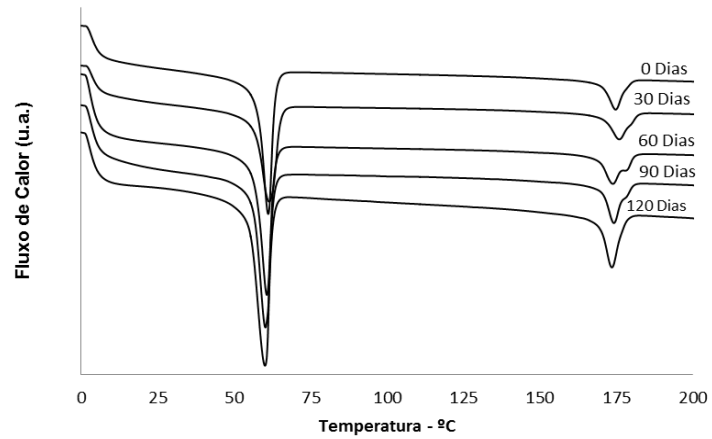
Nos anexos de 1 a 6 são apresentados um resumo dos dados obtidos das curvas de DSC das amostras expostas ao intemperismo natural. Percebe-se uma tendência na diminuição da  $T_f$  dos materiais com o maior tempo de exposição ao intemperismo natural, bem como, as variações no índice de cristalinidade ( $X_c$ ) das bioblendas e seus biocompósitos estudados.

**Figura 56:** Curvas de DSC para a bioblenda PCL/PLA 70/30, expostos ao intemperismo natural.

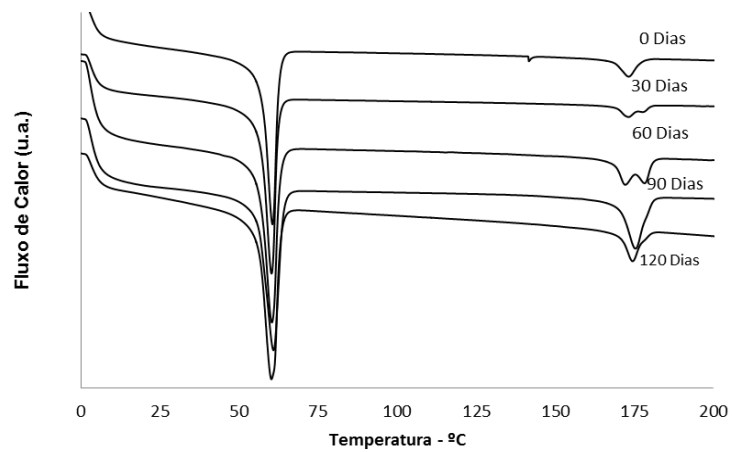




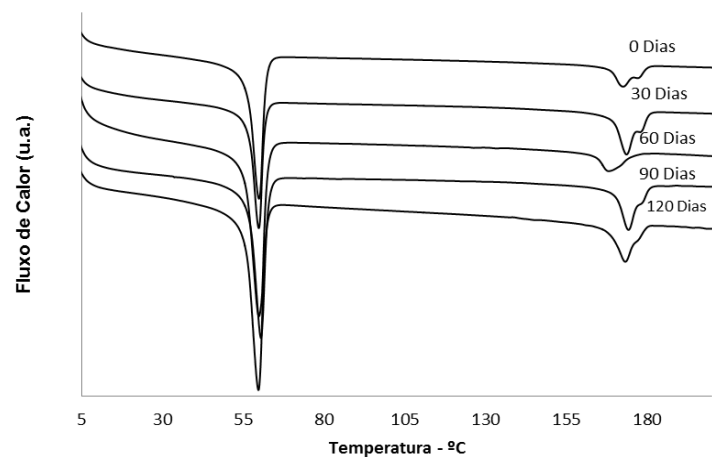
**Figura 57:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 MP20-45, expostos ao intemperismo natural.



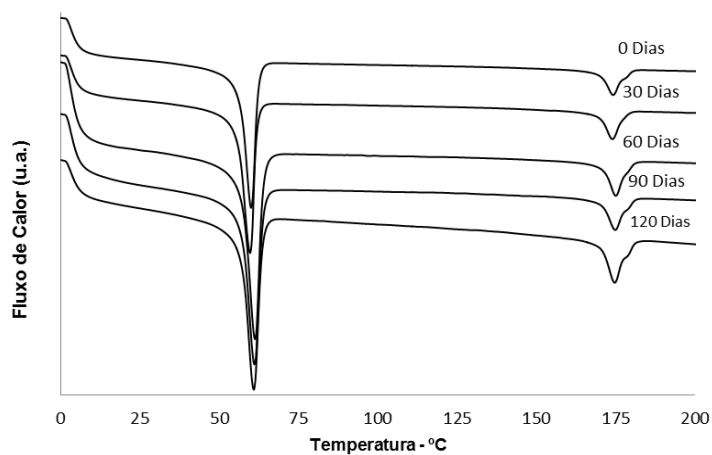
**Figura 58:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 MP20-35, expostos ao intemperismo natural.



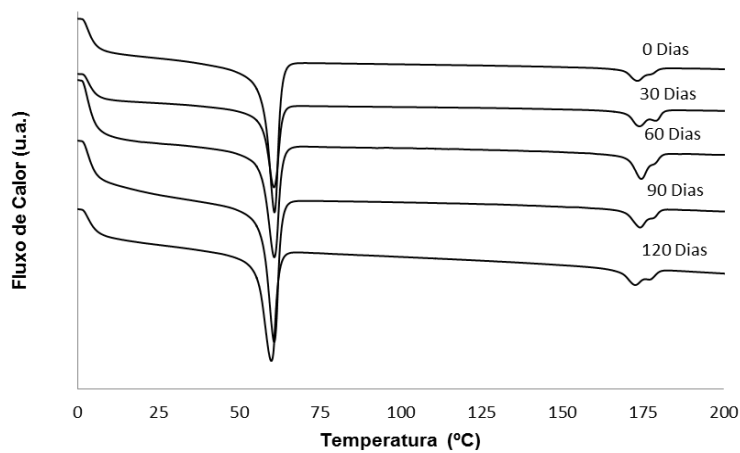
**Figura 59:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 BB20-45, expostos ao intemperismo natural.



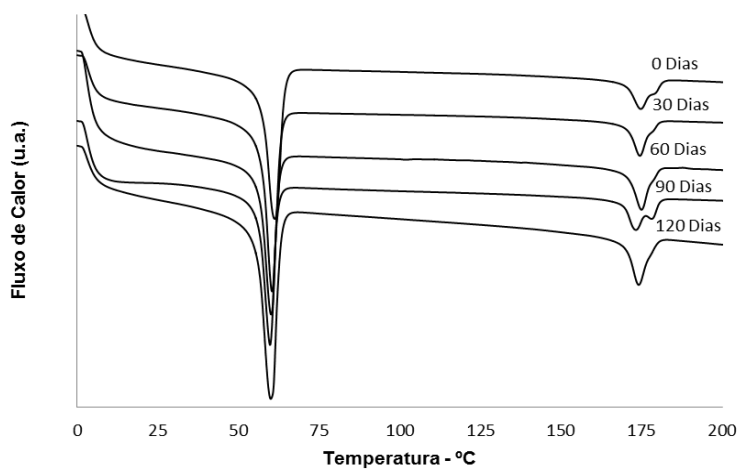
**Figura 60:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 BB20-35, expostos ao intemperismo natural.



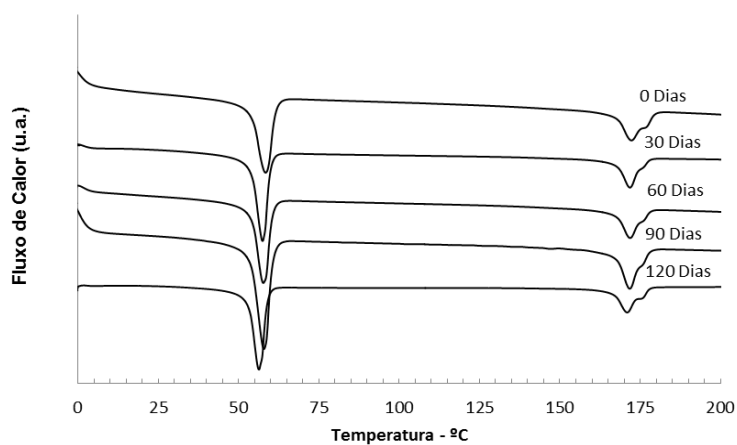
**Figura 61:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 CN20-45, expostos ao intemperismo natural.



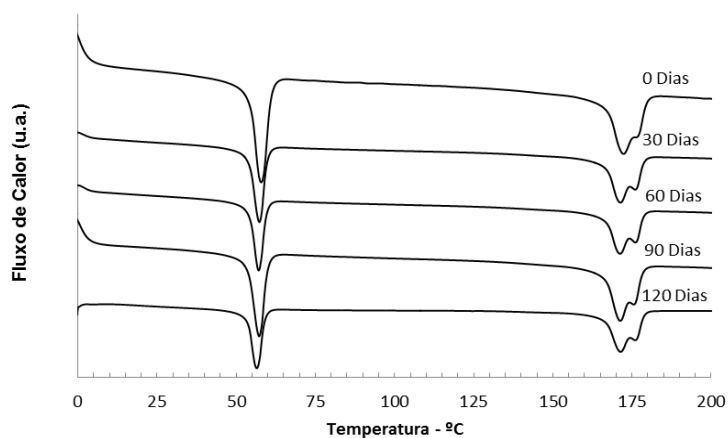
**Figura 62:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 70/30 CN20-35, expostos ao intemperismo natural.



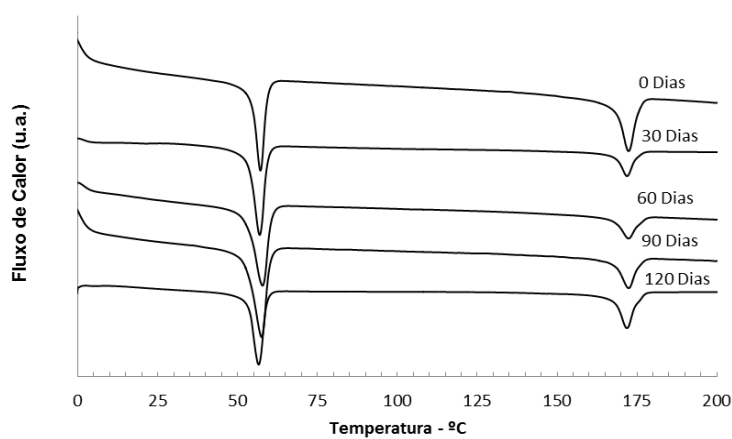
**Figura 63:** Curvas de DSC para a bioblenda PCL/PLA 50/50, expostos ao intemperismo natural.



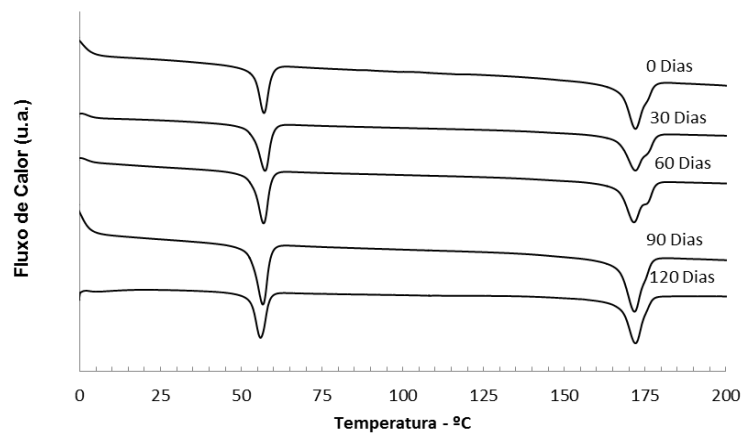
**Figura 64:** Curvas de DSC para a bioblenda PCL/PLA 30/70, expostos ao intemperismo natural.



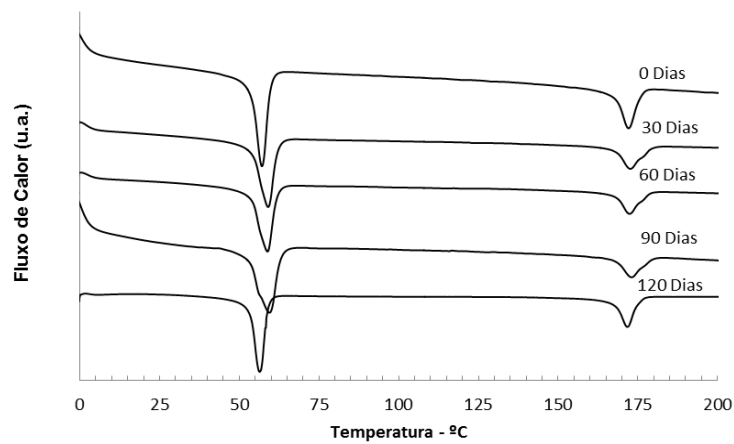
**Figura 65:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 50/50 MP20-45, expostos ao intemperismo natural.



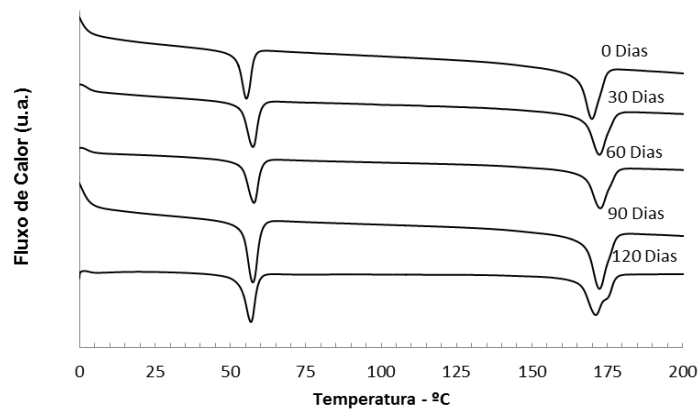
**Figura 66:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 30/70 MP20-45, expostos ao intemperismo natural.



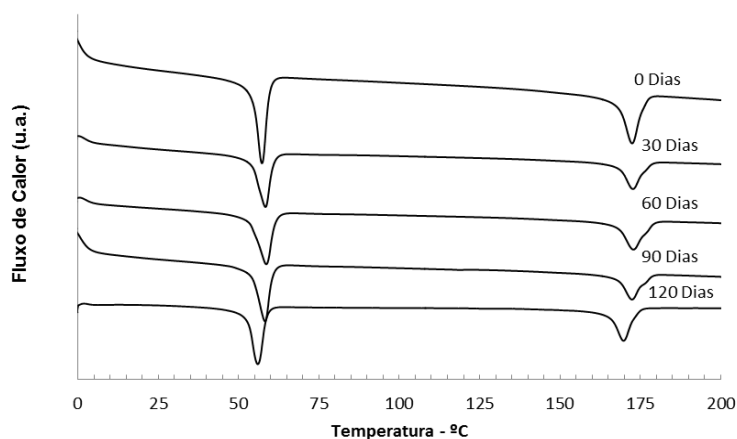
**Figura 67:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 50/50 BB20-45, expostos ao intemperismo natural.



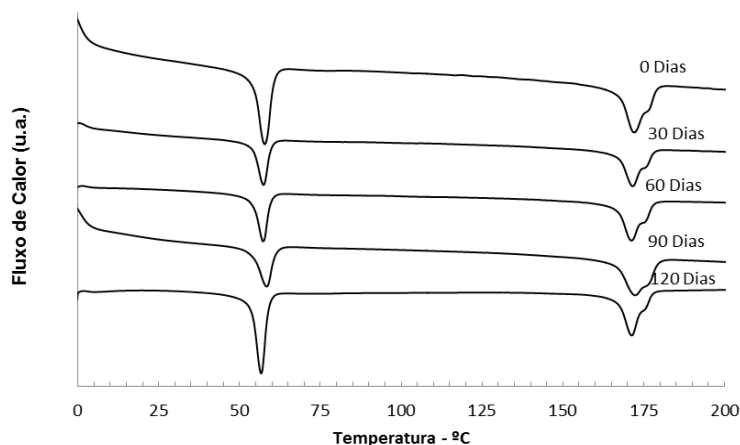
**Figura 68:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 30/70 BB20-45, expostos ao intemperismo natural.



**Figura 69:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 50/50 CN20-45, expostos ao intemperismo natural.



**Figura 70:** Curvas de DSC para o biocompósito PCL/PLA 30/70 CN20-45, expostos ao intemperismo natural.

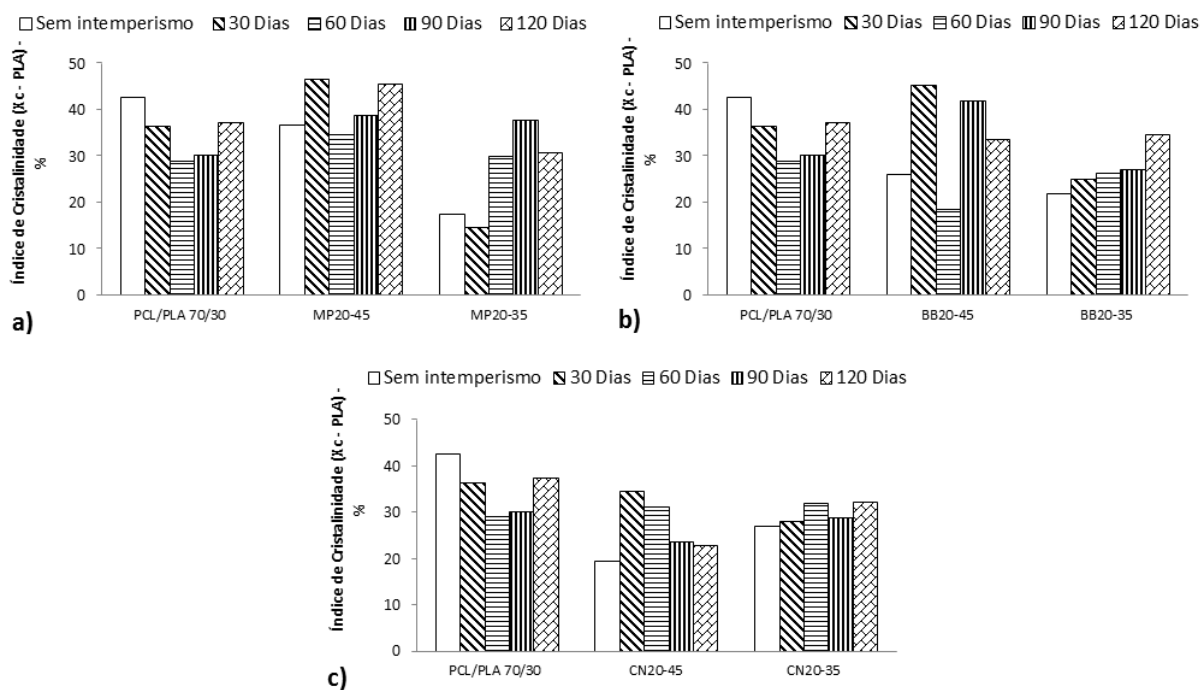


Com os valores das temperaturas e das entalpias de fusão obtidas por meio de DSC para cada evento ocorrido foi determinado o grau de cristalinidade, conforme as Equações 3 e 4. Foram avaliadas as amostras expostas ao intemperismo natural entre 0 e 120 dias (Figura 34 – Etapa 2), sendo que no período de 0 e 60 dias foi o de maior precipitação de chuva, da incidência de IUV e das temperaturas mais elevadas resultando em várias formas de degradação das amostras como hidrolítica, fotoxidação e termoxidação (Waldman e Paoli, 2008).

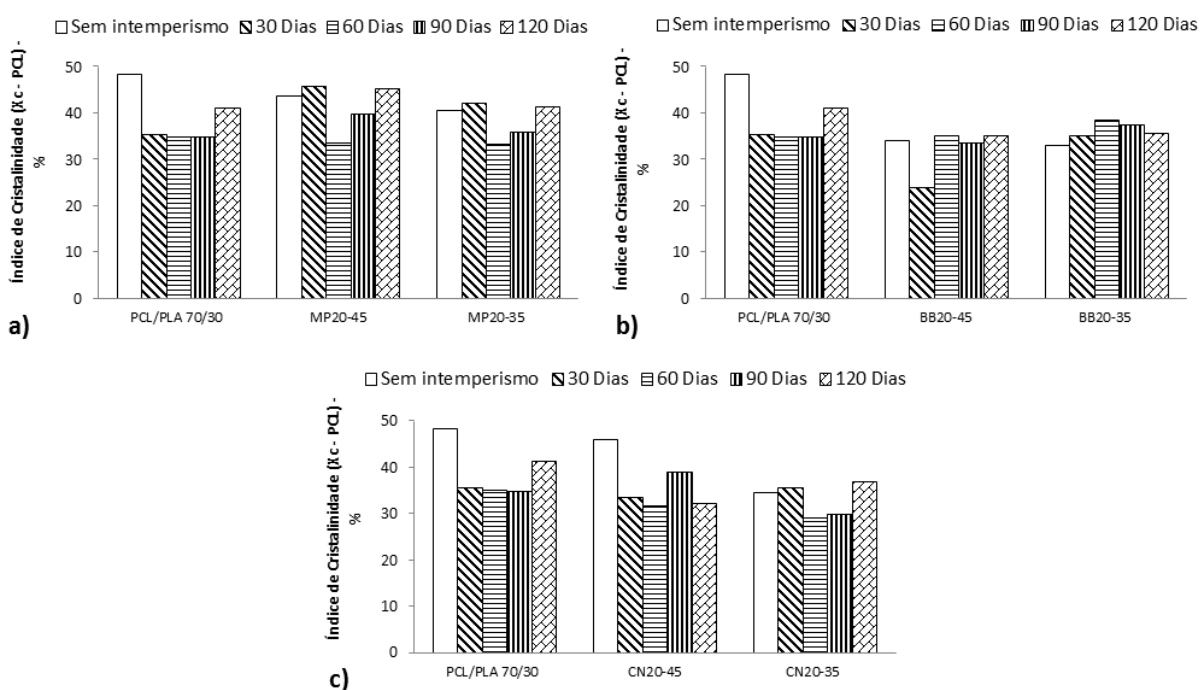
Confrontando os valores do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) da bioblenda PCL/PLA 70/30 com os valores obtidos dos biocompósitos preparados (Figuras 72 e 73), observa-se que a incorporação das fibras vegetais na matriz de PCL/PLA podem ter influenciado na diminuição da cristalinidade para os biocompósitos com

granulometria maior (35 mesh) nos primeiros 60 dias de exposição em relação às mesmas amostras sem intemperismo.

**Figura 71:** Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz polimérica PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos a) madeira Pinus, b) babaçu e c) cana-de-açúcar ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural, em relação ao PLA.



**Figura 72:** Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz polimérica PCL/PLA 70/30 e dos biocompósitos a) madeira Pinus, b) babaçu e c) cana-de-açúcar ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural, em relação ao PCL.



A presença das fibras vegetais pode ter acarretado em uma desorganização dificultando o empacotamento das cadeias poliméricas da matriz (PCL/PLA) fato que já foi observado em outros compósitos citados na literatura por Oliveira *et al.*, (2011), Leite *et al.*, (2010) e Ishizaki *et al.*, (2006). Todavia, observa-se um aumento no  $X_c$  tanto nas amostras dos biocompósitos de madeira de Pinus e de cana-de-açúcar (com tamanho de fibra de 35 como de 45 mesh) como nas bioblendas, com exposição natural de 60 a 120 dias. Isso pode estar relacionado com as condições climáticas.

A literatura (Ning *et al.* 2014; Baena *et al.* 2014 e Xu *et al.* 2006) tem atribuído o aumento do grau de cristalinidade dos polímeros bioreabsorvíveis semicristalinos à influência da disposição das cadeias poliméricas na taxa de absorção de água pelo material. O primeiro estágio de degradação consiste na penetração e difusão das moléculas de água nas regiões amorfas do material, e subsequente cisão hidrolítica das ligações ésteres das cadeias poliméricas. O segundo estágio se dá quando parte considerável da região amorfa está degradada e prossegue no centro dos domínios cristalinos. Dessa forma, há um aumento porcentual da porção cristalina e pela formação de novos cristais, através do rearranjo das cadeias de menor massa molar, originadas no processo de degradação (Cai *et al.*, 2014; Leite *et al.*, 2010; Barbant *et al.*, 2006).

Uma maior tendência na diminuição do  $X_c$  foi observada nas amostras com fibras vegetais com tamanho de partícula de 35 mesh em relação à de 45 mesh. Esses resultados ressaltam a importância da classificação granulométrica nas propriedades dos compósitos. Por outro lado, a presença de uma maior quantidade de partículas finas, 45 mesh, pode acelerar o processo de degradação do compósito conforme também já avaliado na Figura 36 – análise gravimétrica (Leite *et al.*, 2010; Correa *et al.*, 2003).

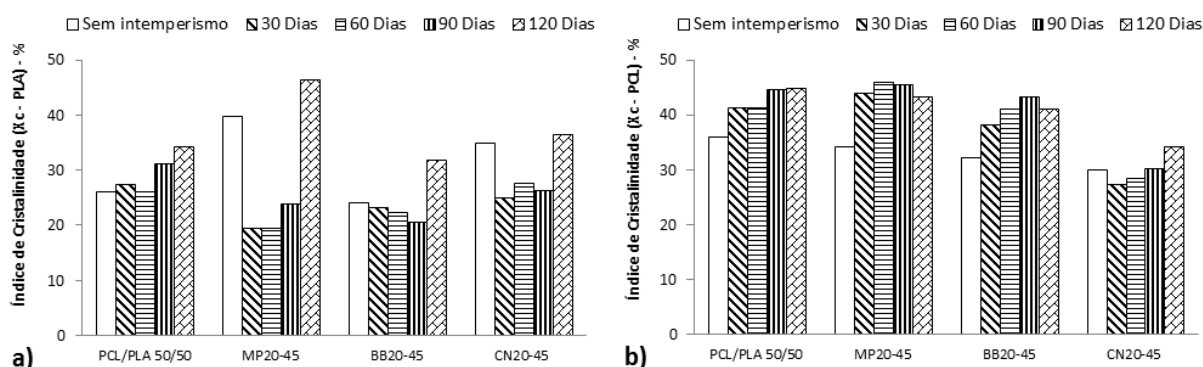
Karamanlioglu e Robson, 2013 avaliaram a degradação de filmes comerciais de PLA em diferentes temperaturas em solo simulado e em imersão em água estéril. Fukushima *et al.*, 2012 e Pezzin *et al.* (2002) verificaram o efeito da degradação hidrolítica no PDDLA e PCL e suas blendas em um período de 18 semanas. Ambos os estudos observaram um aumento de cristalinidade após a degradação hidrolítica. O aumento da entalpia de fusão com o tempo de degradação foi atribuído a cisões hidrolíticas dos segmentos das cadeias e conseqüente diminuição da massa molar.

Tais cisões resultam em um menor envelhecimento dos segmentos de cadeia localizados nas regiões amorfas. Dessa forma, há um aumento porcentual da porção cristalina e pela formação de novos cristais, através do rearranjo das cadeias de menor massa molar, originadas no processo de degradação.

Segundo Gonçalves *et al.* (2011), os quais analisaram a influência de fatores abióticos na degradação de filmes de PCL; Vanin *et al.* (2004), que avaliaram o aumento no grau de cristalização nas blendas de PHB/PLA em função da degradação; e, Pezzin *et al.* (2002), através das técnicas de DSC e TGA, verificaram que a degradação *in vitro* acarreta em um aumento da cristalinidade das blendas avaliadas de PLA e poli(p-dioxanona) (PPD). Devido as cisões hidrolíticas dos segmento das cadeias os aumentos do grau de cristalinidade e da temperatura de fusão indicam reorganização das cadeias poliméricas remanescentes após o consumo da fase amorfa e aumento de espessura das lamelas, respectivamente, diferentemente do que ocorre, por exemplo, no caso da degradação do PLA por hidrólise, em que há quemi-cristalização de segmentos de cadeia, e a formação de novos cristais com  $T_f$  menor.

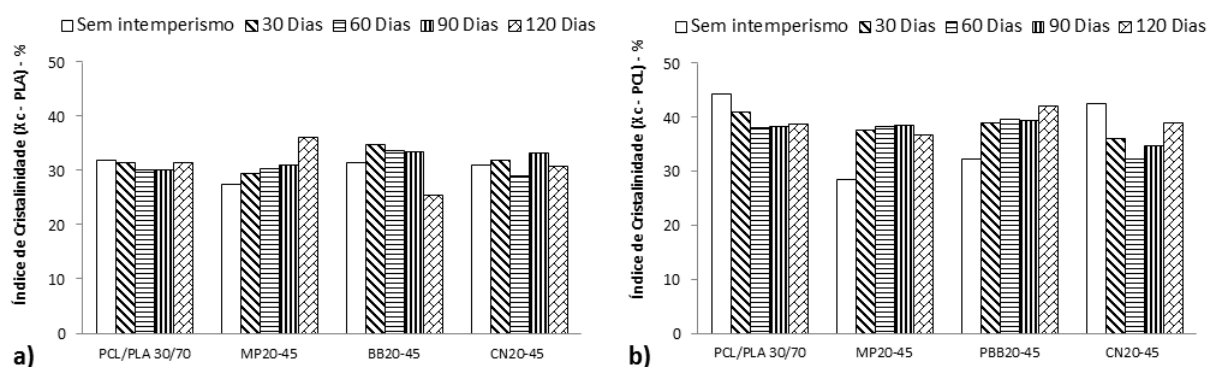
Os valores do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) da bioblanda PCL/PLA 50/50 e PCL/PLA 30/70, bem como, dos respectivos biocompósitos são apresentados nas Figuras 74 e 75.

**Figura 73:** Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz polimérica PCL/PLA 50/50 e dos biocompósitos, sendo a) em relação ao PLA e b) em relação ao PCL, ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural.





**Figura 74:** Índice de cristalinidade ( $X_c$ ) da matriz polimérica PCL/PLA 30/70 e dos biocompósitos, sendo a) em relação ao PLA e b) em relação ao PCL, ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural.



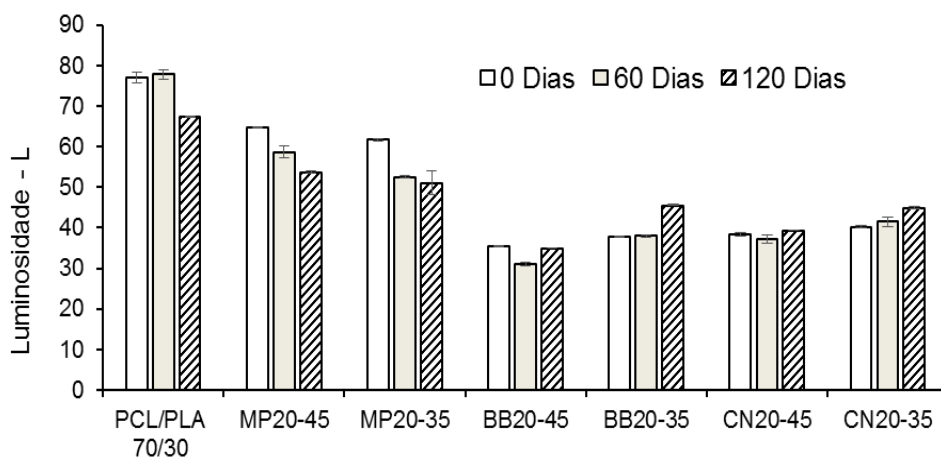
### 5.2.8 Colorimetria – Índices de luminosidade, cor e brilho

Nas aplicações de compósitos ao ar livre (*outdoor*), a variação de cor dos materiais pode ser um problema importante (Kaynak e Sari, 2016). Em vista disso, a variação de cor das amostras foi avaliada antes e após a exposição ao intemperismo natural. Nas Figuras 76 a 87 são apresentados os resultados dos parâmetros de cor, luminosidade e brilho das bioblendas e dos biocompósitos submetidos ao envelhecimento natural no período de 0, 60 e de 120 dias.

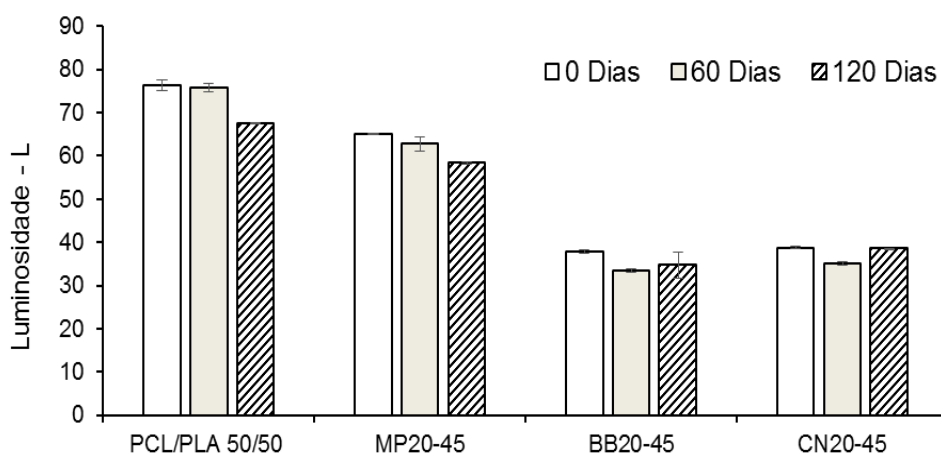
Nas Figuras 76 a 78 foi observada uma diminuição gradual do parâmetro “L”, a qual caracteriza a luminosidade das amostras, indicando perda de sua cor ao longo da exposição natural. Os maiores valores para luminosidade foram obtidos para as amostras da bioblenda PCL/PLA, enquanto os menores para as amostras com a adição das fibras vegetais, tendo a fibra de madeira de *Pinus* com maiores valores do que para as fibras de babaçu e de cana-de-açúcar. Conforme Debiagi *et al.* (2010) e Famá *et al.* (2009) a adição de fibras vegetais causa o escurecimento de materiais extrusados e com isso o decréscimo da luminosidade. Pode ser observado que os biocompósitos apresentaram, em alguns casos, pouca variação no parâmetro de luminosidade durante a exposição natural, principalmente com as fibras de babaçu e cana-de-açúcar.

Pode ser observado um leve aumento neste parâmetro, com a coloração das amostras mais claras (esbranquiçadas), sendo possível verificar este comportamento nas Figuras 77 e 78.

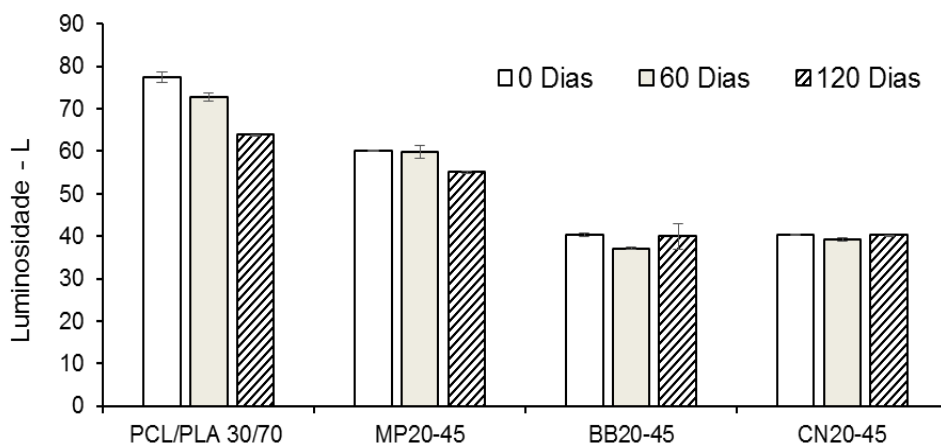
**Figura 75:** Parâmetro de cor “L” medido da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh.



**Figura 76:** Parâmetro de cor “L” medido da bioblenda PCL/PLA 50/50 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias).

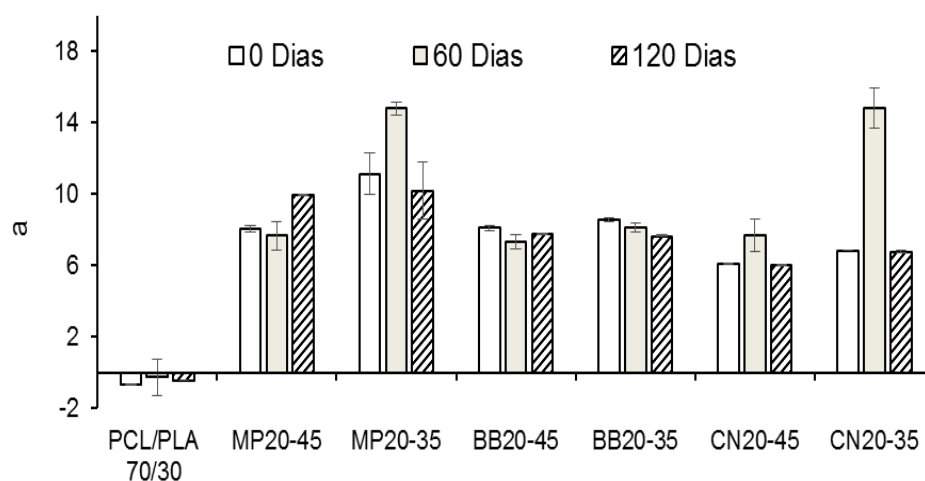


**Figura 77:** Parâmetro de cor “L” medido da bioblenda PCL/PLA 30/70 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias).

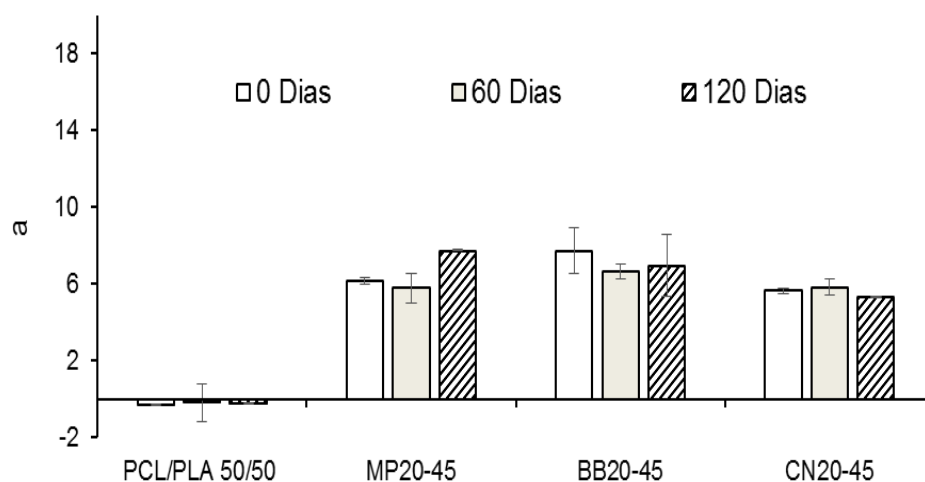


O parâmetro de cor “a” pode ser visualizado pelas Figuras 79 a 81. Foi observado que as amostras dos biocompósitos apresentaram valores significativamente superiores (avermelhamento) do que as bioblendas de PCL/PLA (mais esverdeada “a-“) pela adição das fibras vegetais. Os biocompósitos avaliados não apresentaram decréscimo acentuado com o passar do tempo de exposição natural de 120 dias, mantendo-se dentro da faixa de cor mais avermelhada (a+). Os biocompósitos com granulometria de 45 mesh apresentaram maior avermelhamento “a+” do que as de 35 mesh (Debiagi *et al.*, 2010).

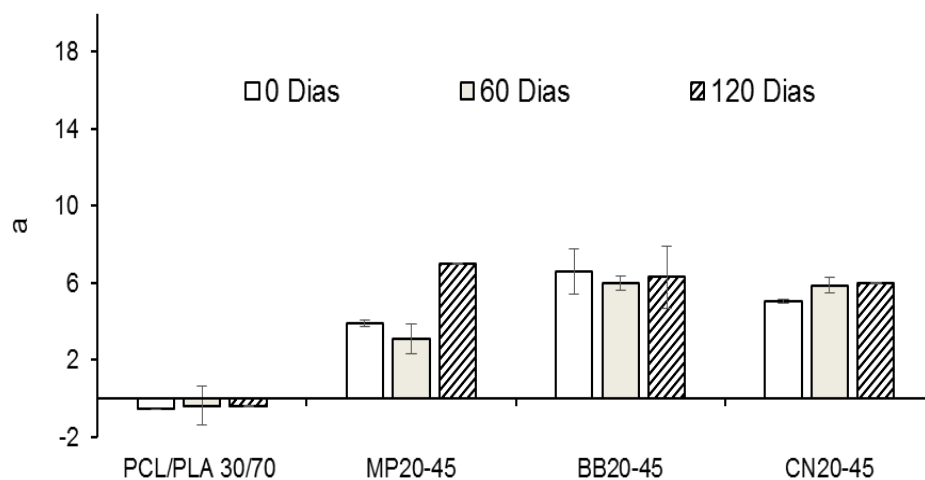
**Figura 78:** Parâmetro de cor “a” medido da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh.



**Figura 79:** Parâmetro de cor “a” medido da bioblenda PCL/PLA 50/50 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias).



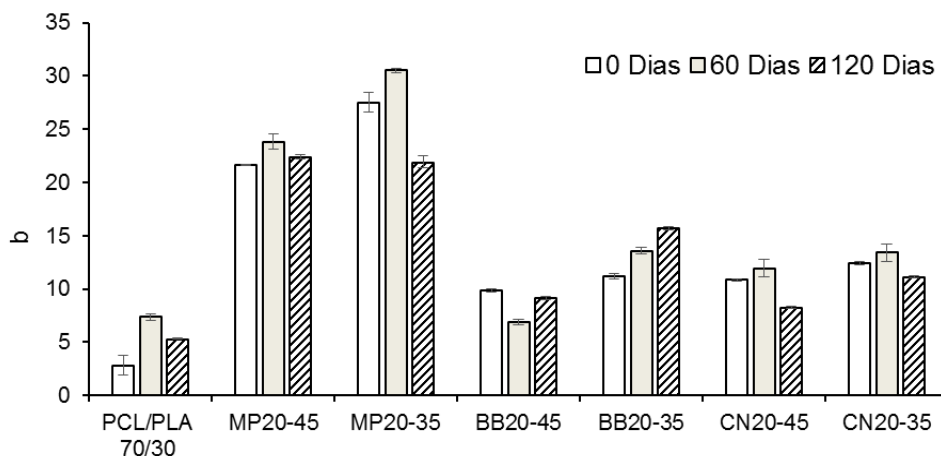
**Figura 80:** Parâmetro de cor “a” medido da bioblenda PCL/PLA 30/70 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias).



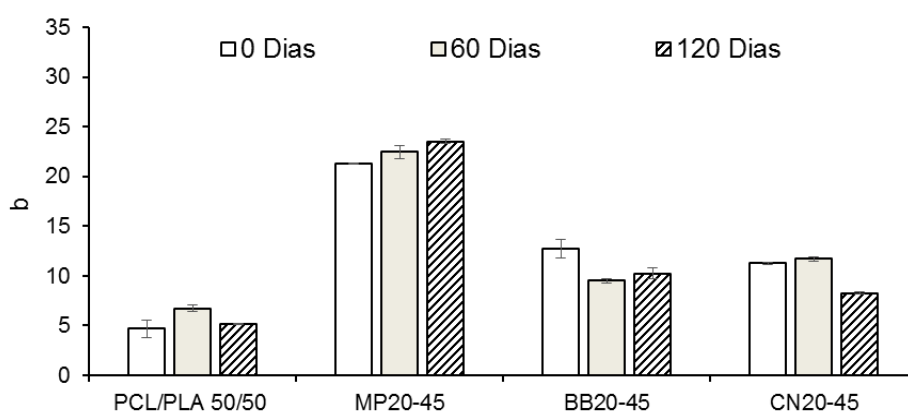
Nas Figuras 82 a 84 observa-se o mesmo comportamento com o parâmetro “b” (amarelamento). Entretanto, com o aumento do tempo de exposição ao intemperismo natural houve um declínio nos valores destes parâmetros. Todos os biocompósitos quando confrontados à bioblenda apresentaram tendência ao amarelamento, sendo mais evidente na madeira de Pinus. Cabe ressaltar, como no parâmetro “a”, o aumento da granulometria torna-os mais amarelados.

A incorporação das fibras possivelmente tenha acarretado no escurecimento das amostras em relação à bioblenda PCL/PLA, com decréscimo na luminosidade e aumento dos parâmetros “a” e “b” (Figuras 79 a 82), em função do aumento do teor de açúcares livres associados a estas fibras, especialmente no caso da cana-de-açúcar, que podem conter resíduos de sacarose livre (Debiagi *et al.*, 2010).

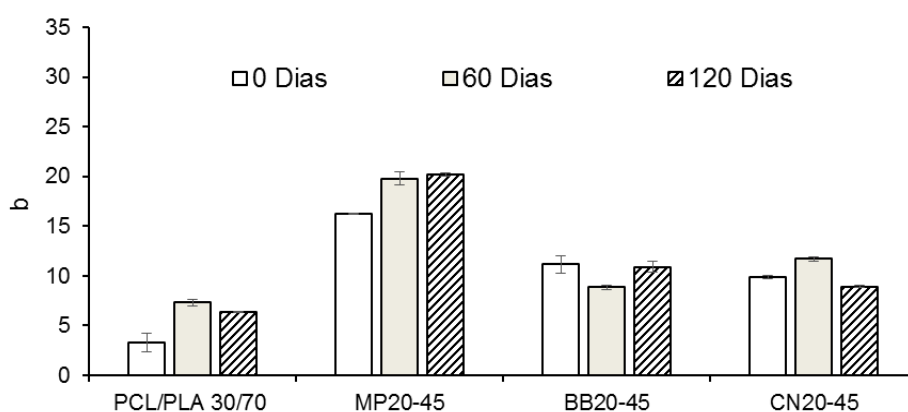
**Figura 81:** Parâmetro de cor “b” medido da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh.



**Figura 82:** Parâmetro de cor “b” medido da bioblenda PCL/PLA 50/50 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias).



**Figura 83:** Parâmetro de cor “b” medido da bioblenda PCL/PLA 30/70 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias).

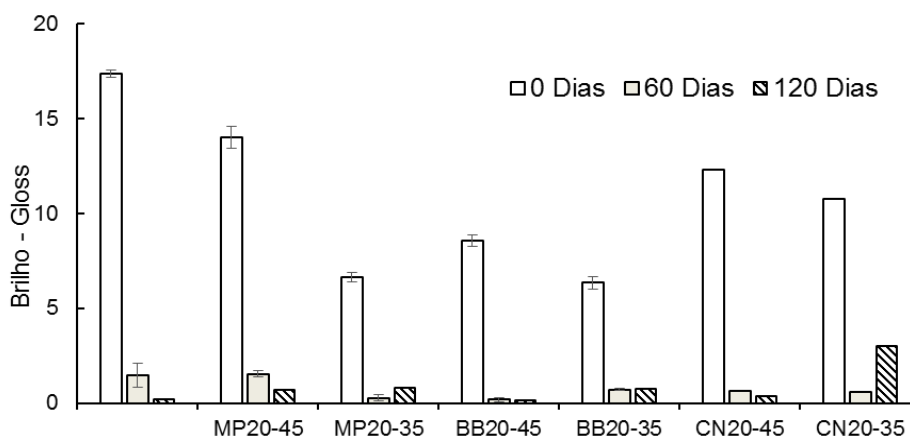


Os resultados de brilho (*gloss*) das amostras estudadas são apresentados nas Figuras 85 a 87. Foi verificada uma significativa redução do brilho ao longo do tempo de exposição. Isso se deve, provavelmente, à degradação da sua superfície pelo intemperismo natural, conforme evidenciado pela perda de massa das amostras durante o período de envelhecimento natural (Figuras 36 e 37). Isto gerou rugosidades na superfície das amostras por *stress cracking* sendo evidenciadas essas mudanças na superfície dos materiais (Figuras 88 e 89), tornando-as mais foscas e ásperas e influenciando diretamente no brilho ao longo da exposição.

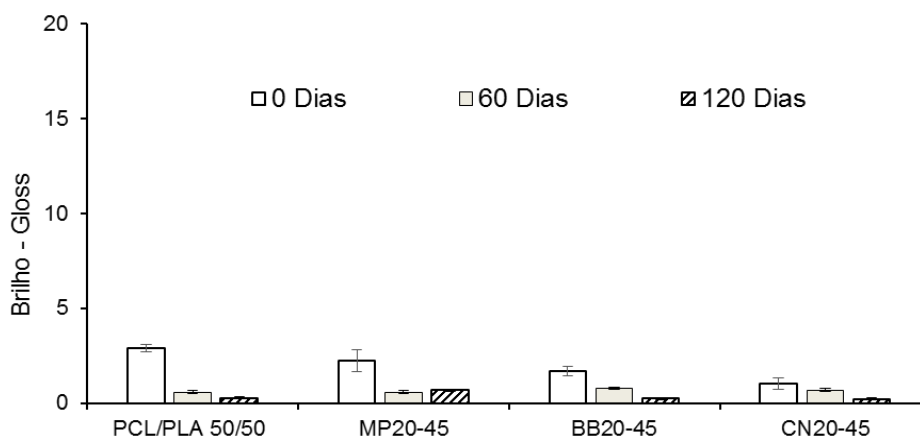
Durante a realização das medidas desse ensaio, verificou-se o desprendimento de pó da superfície dos corpos de prova (esfarelamento), denotando que houve intensa degradação na superfície, iniciado pela ação

fotoquímica da radiação UV (elevado IUV mostrado na Figura 34-a e Figura 35-a) e hidrolítica pela frequência elevada de chuvas. A perda de brilho ocorre principalmente pelo aumento da porosidade do material tornando, assim, a superfície tanto das bioblendas de PCL/PLA quanto dos biocompósitos mais porosos e irregulares. O maior impacto na redução do brilho foi percebido nas bioblendas de PCL/PLA.

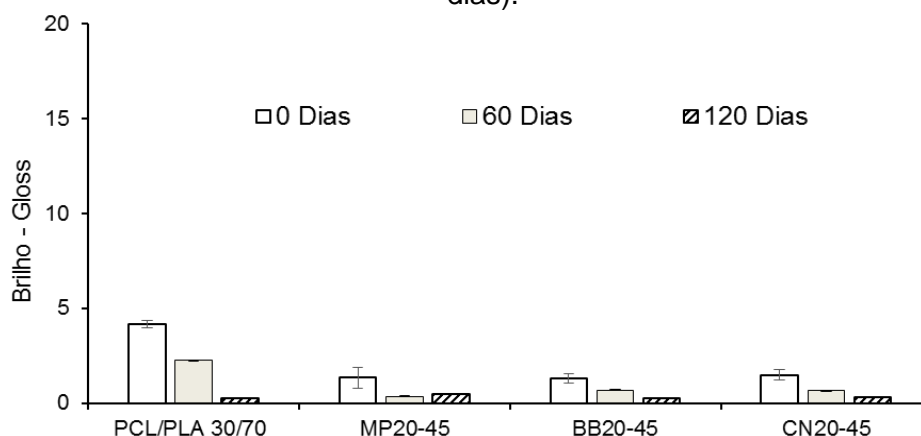
**Figura 84:** Brilho (*Gloss*) medido da bioblenda PCL/PLA 70/30 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias) com tamanho de fibras de 35 mesh e de 45 mesh.



**Figura 85:** Brilho (*Gloss*) medido da bioblenda PCL/PLA 50/50 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias).



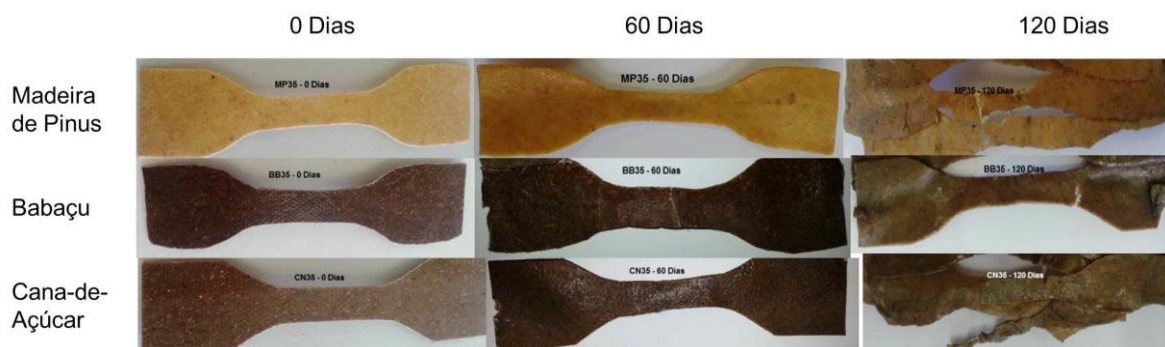
**Figura 86:** Brilho (*Gloss*) medido da bioblenda PCL/PLA 30/70 e das amostras de biocompósitos em função do tempo de exposição ao intemperismo natural (0, 60 e 120 dias).



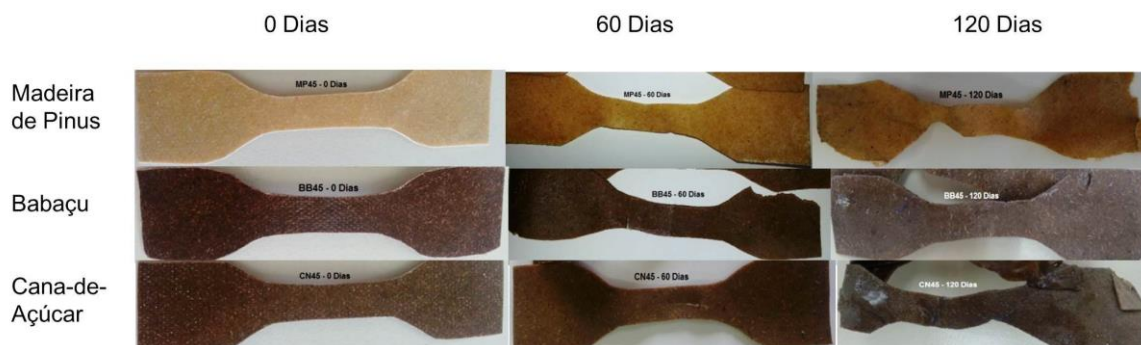
Fotoreações que ocorrem durante o intemperismo natural do polímero normalmente causam fragilização e mudança de cor. A presença de grupos funcionais cromóforos em polímeros e fibras vegetais, como a madeira, geralmente aumentam a absorção de radiação ultravioleta (UV), que mais tarde provoca fotodegradação dos biocompósitos (Figuras 88 e 89) (Ammala *et al.*, 2011; Fernando *et al.*, 2007). O amarelamento e/ou descoloração da fibra vegetal envelhecida tem sido atribuída à perda da fração da lignina em produtos solúveis em água, que eventualmente conduz à formação destes grupos cromóforos tais como ácidos carboxílicos, quinonas e radicais hidroperóxidos. A mudança de coloração da madeira também pode ser influenciada pelo teor de extrativos (Fabiyyi *et al.*, 2008).

Nas Figuras 88 e 89 são apresentados os corpos de prova antes e após o intemperismo natural no período de 0, 60 e 120 dias, nos quais foram realizadas as medições de cor. Podem-se visualizar as grandes mudanças de cor e dimensão das amostras após ficarem expostas às condições climáticas.

**Figura 87:** Análise visual das amostras dos biocompósitos PCL/PLA 70/30 de fibra de madeira Pinus, de babaçu e cana-de-açúcar, 35 mesh, expostas em ambiente natural, durante o período de 0 dias, 60 dias e 120 dias.



**Figura 88:** Análise visual das amostras dos biocompósitos PCL/PLA 70/30 de fibra de madeira Pinus, de babaçu e cana-de-açúcar, 45 mesh, expostas em ambiente natural, durante o período de 0 dias, 60 dias e 120 dias.



A evolução da degradação fica evidente quando se observa a alteração dimensional dos corpos de provas quando relacionados ao tempo zero de exposição natural. Na primeira avaliação (30 dias) eles já apresentaram alteração, tanto no comprimento quanto na largura. Ademais, a textura do corpo de prova passou de lisa para rugosa.

### 5.2.9 Avaliação da degradação biótica - Geração de CO<sub>2</sub> por respirometria

Os resultados da liberação de CO<sub>2</sub> provenientes da biodegradação das amostras dos polímeros puros de PCL e de PLA, sem exposição ao intemperismo natural para o período de 100 dias de análise em câmara respirométrica, podem ser visualizados na Figura 90.

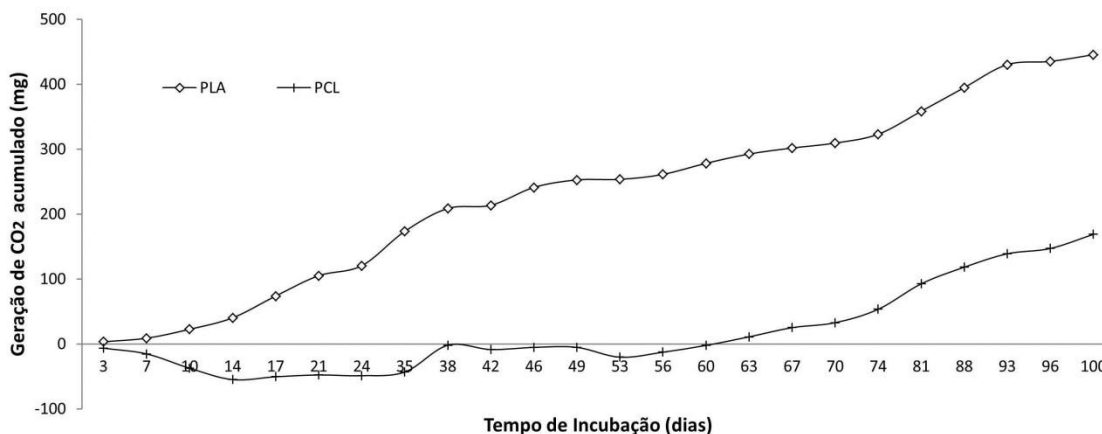
O polímero que apresentou uma maior liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação da amostra foi o PLA - 445 mg, enquanto que para o PCL foi de 169 mg. Observa-se que o polímero PLA pode ter favorecido o processo degradativo das bioblendas e demonstrado maior potencial de metabolização em contato com o solo conforme também pode ser observado na Figura 91.

Rosa *et al.* (2003) avaliaram a biodegradação do PHB, do PHB-V e PCL em solo compostado através do técnica de Sturm por um período de 54 dias. O PCL apresentou a menor velocidade média de degradação em relação ao PHB. As diferenças na biodegradação foram atribuídas aos diferentes valores de cristalinidade dos polímeros e as estruturas químicas dos mesmos. Provavelmente refletiu as fortes forças interatômicas que mantêm os átomos juntos na estrutura química da molécula de PCL, o que dificultou a cisão das cadeias poliméricas e consequentemente a biodegradação foi limitada. O PCL tem sua estrutura formada



por CH<sub>2</sub>, a qual apresenta uma maior força de ligação e ausência de carbonos terciários.

**Figura 89:** Liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação dos polímeros PCL e PLA em solo simulado sem exposição prévia ao intemperismo natural.



Outro resultado relevante observado neste ensaio foi referente às amostras das bioblendas, após exposição ao intemperismo natural de 120 dias e incubada em solo simulado por 100 dias, as quais podem ser visualizadas na Figura 91.

Observa-se que todas as bioblendas de PCL/PLA apresentaram liberação de CO<sub>2</sub> elevadas e desempenhos semelhantes. A amostra de PCL/PLA 30/70 apresentou maior geração de CO<sub>2</sub> (608 mg) enquanto que as amostras de PCL/PLA 50/50 e 70/30 apresentaram valores de 478 e 377 mg de CO<sub>2</sub>, respectivamente. As curvas referente a biodegradação das bioblendas não apresentaram tendência a estabilização e possivelmente a degradação biótica destas amostras continuarão para tempo maiores de incubação. Nota-se que a incorporação do PLA ao PCL corroborou no processo de degradação das bioblendas avaliadas.

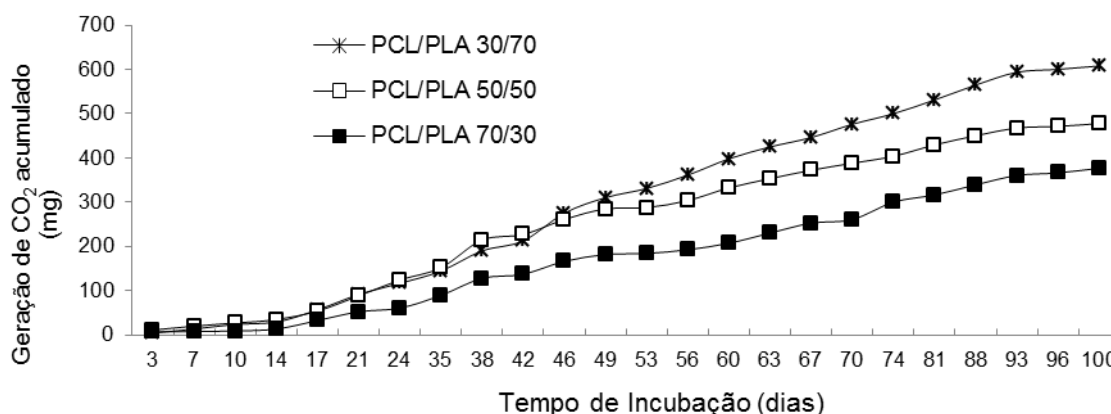
Castro-Aguirre *et al.*, (2016) avaliaram a biodegradação do filme PLA na compostagem seguindo a metodologia em que foram testados biorreatores contendo PLA, branco (apenas composto) e celulose (referência positiva). Os resultados mostraram que o filme de PLA produziu uma quantidade significativamente maior de CO<sub>2</sub> do que o branco, inferindo que os microrganismos conseguiram usar o carbono do polímero para seus processos metabólicos.

A degradação biótica do poliéster ocorre, inicialmente, por hidrólise química indicada por diminuição da massa molecular e, quando este diminui significativamente, os microrganismos são capazes de assimilar os produtos do

grupo carboxílico final e promovem a biodegradação. Por conseguinte, o principal mecanismo de degradação de um poliéster é a hidrólise, catalisada pela temperatura, seguida de ataque bacteriano sobre os resíduos fragmentados (Rudnik e Briassoulis, 2011).

Os períodos de exposição das bioblendas à intempérie natural demonstraram que as condições climáticas afetaram na biodegradação das amostras (Figuras 34 e 35). Os índices UV atingiram valores máximos de exposição em praticamente em todo o período de exposição natural. As temperaturas ficaram próximas ou acima de 30°C, com períodos atingindo os 33°C. Eventos significativos de precipitação acumulada (chuvas) ocorreram em ambas as etapas de exposição mantendo-se acima de 600 mm (Etapa 2) e 800 mm (Etapa 3). Isso indica que ao longo destes períodos e sob a influência das condições climáticas, há uma redução na resistência dos biocompósitos, mostrando assim que as condições externas, como temperatura, umidade e radiação UV, demonstraram influência na biodegradação das amostras estudadas.

**Figura 90:** Liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação das blendas poliméricas (PCL/PLA – 70/30 m/m, PCL/PLA – 50/50 m/m e PCL/PLA – 30/70 m/m) em solo simulado com exposição prévia ao intemperismo natural de 120 dias.



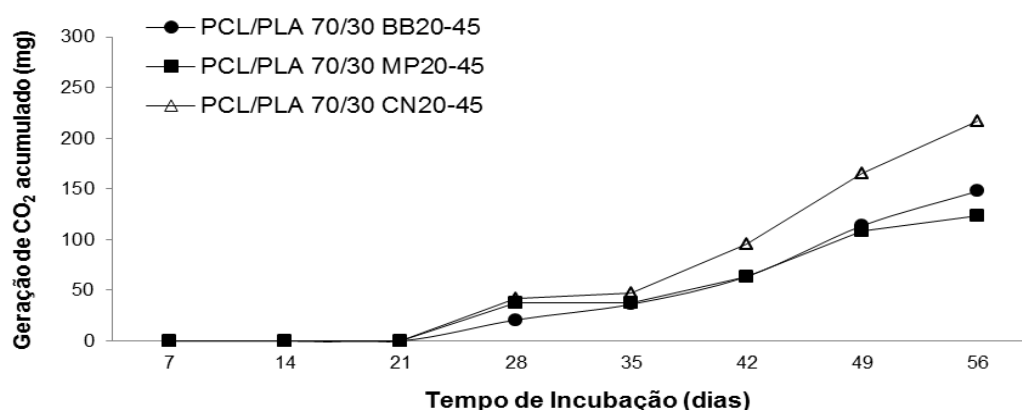
Da mesma forma, o ensaio respirométrico foi realizado com as amostras dos biocompósitos oriundos das bioblendas de PCL/PLA e previamente expostos a 120 dias ao intemperismo natural. Estes materiais foram incubados em solo simulado por um período de 56 dias e os resultados da geração de CO<sub>2</sub> do ensaio de biodegradação são apresentados nas Figuras 92 a 94.

Observa-se que os valores de CO<sub>2</sub> liberados se mostraram semelhantes ao longo dos 56 dias de incubação entre os biocompósitos avaliados, sendo que as amostras com a fibra de cana-de-açúcar apresentaram maior geração de CO<sub>2</sub> do

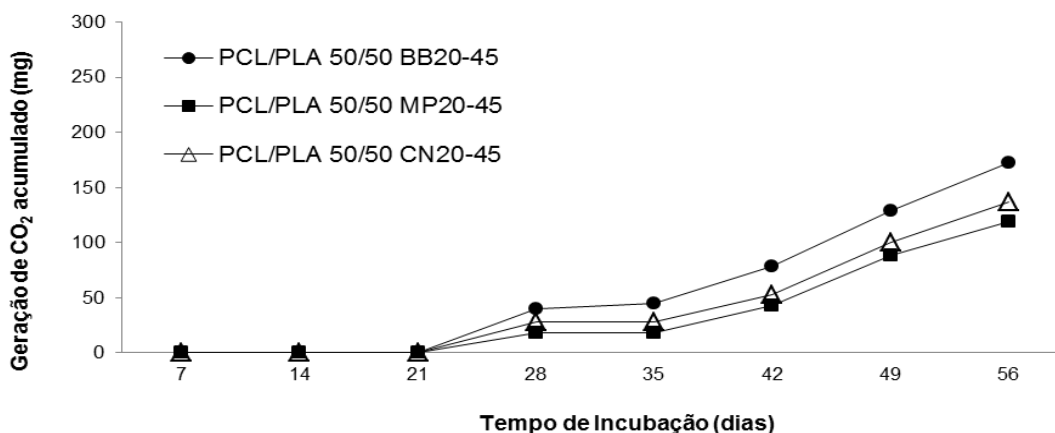
que as amostras com fibra de madeira de Pinus e de babaçu. Isso denota que os biocompósitos com fibra de cana-de-açúcar são mais predispostos a biodegradação. Verifica-se, também, um comportamento equivalente aos das bioblendas com o aumento da incorporação do PLA ao PCL (Figura 91). Nota-se uma tendência nos biocompósitos da bioblenda de PCL/PLA 30/70 a uma maior biodegradação deste materiais em relação as demais amostras.

As curvas decorrente da biodegradação dos biocompósitos após os 120 dias expostos ao intemperismo natural não demonstraram predisposição a estabilização, inferindo-se, assim, que a degradação biótica continuará para tempos maiores de incubação. Comportamento similar foi visualizado na Figura 90 com as bioblendas de PCL/PLA – 70/30 m/m, PCL/PLA – 50/50 m/m e PCL/PLA – 30/70 m/m.

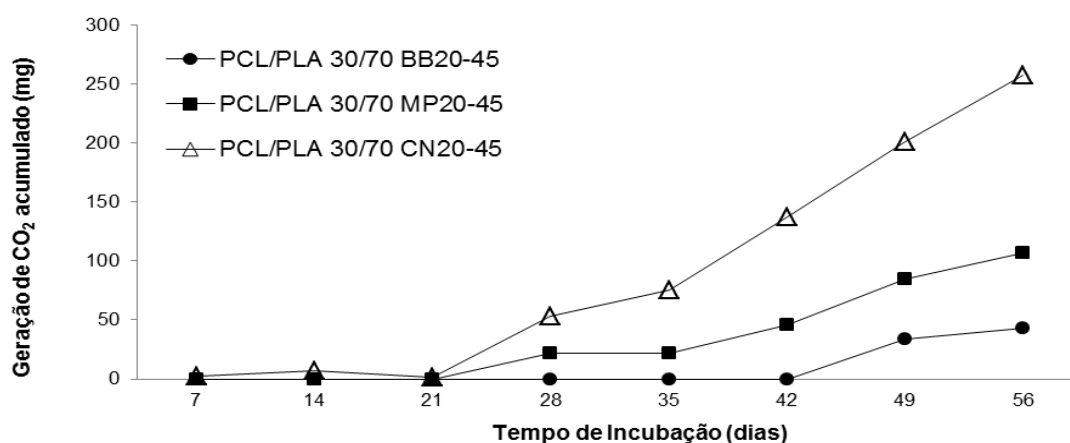
**Figura 91:** Liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação dos biocompósitos de PCL/PLA 70/30 em solo simulado com exposição prévia ao intemperismo natural de 120 dias.



**Figura 92:** Liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação dos biocompósitos de PCL/PLA 50/50 em solo simulado com exposição prévia ao intemperismo natural de 120 dias.



**Figura 93:** Liberação de CO<sub>2</sub> proveniente da biodegradação dos biocompósitos de PCL/PLA 30/70 em solo simulado com exposição prévia ao intemperismo natural de 120 dias.



Constata-se, de um modo geral, que estas mineralizações foram dependentes tanto das condições prévias de exposição ao intemperismo natural quanto das formulações empregadas.

Entre os biocompósitos avaliados, o reforçado com cana de açúcar destacou-se com maior taxa de biodegradação quando comparado aos demais, provavelmente pela natureza química da fibra (Beninia *et al.*, 2011 e Luz *et al.*, 2008).

## 6 CONCLUSÃO

Esta tese teve como proposta avaliar a degradação das bioblendas de PCL/PLA e seus biocompósitos reforçados com fibras vegetais provenientes dos resíduos do setor madeireiro e da agroindústria, por meio da análise das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e químicas após serem submetidas a dois tipos de processo de degradação (intemperismo natural e compostagem em solo simulado em câmara respirométrica). As principais conclusões deste trabalho são apresentadas a seguir.

Os resultados mostrados por termogravimetria indicam que as fibras vegetais de Pinus e de cana-de-açúcar foram as de maior estabilidade térmica, assinalando que a temperatura segura de processamento para estas fibras é de 250°C enquanto que para o babaçu é de 200°C.

Os resultados dos ensaios mecânicos demonstraram que o efeito da incorporação do PLA ao PCL de 30, 50 e 70% em massa nas bioblendas induziram no aumento do módulo elástico e da tração de ruptura e a na diminuição do alongamento.

A adição das fibras vegetais às bioblendas apresentou um efeito positivo no módulo elástico dos biocompósitos, enquanto que as propriedades de resistência à tração na ruptura e no alongamento foram comprometidas, porém destacaram-se os biocompositos reforçados com granulometria de 45 mesh.

As condições climáticas influenciaram nas propriedades e características das bioblendas de PCL/PLA e dos biocompósitos avaliados antes e após exposição natural resultando em elevada degradação abiótica das amostras.

A perda de massa das amostras também refletiram as mudanças estruturais dos materiais. As bioblendas de PCL/PLA 50/50 e 30/70 e os biocompósitos apresentaram degradação acentuada e perda de massa próxima a 60%. Em relação às amostras de PCL/PLA 70/30 e seus biocompósitos apresentaram valores entre 35 a 50%.

As alterações das características visuais e nas estruturas químicas foram influenciadas pelas condições climáticas. O ensaio de FTIR-ATR demonstrou a fotoxidação e a hidrólise das bioblendas e biocompósitos.

Os biocompositos com maior teor de PCL apresentaram maior grau de cristalinidade, que influenciou na menor biodegradação destes.

As condições climáticas influenciaram a degradação hidrolítica, fotoquímica e *stress cracking* das bioblendas e biocompósitos.

A produção de CO<sub>2</sub> liberado ao longo do período de incubação (100 dias) no ensaio de degradação biótica para o PLA puro foi 263% maior do que o PCL. Desta forma, o PCL apresentou a menor velocidade de degradação em relação ao PLA. Nas bioblendas foi semelhante, porém a amostra de PCL/PLA de composição 30/70 apresentou maior geração de CO<sub>2</sub> (608 mg) do que as amostras de PCL/PLA 50/50 (478 mg) e 30/70 (377 mg), respectivamente. Os biocompósitos com fibras de cana-de-açúcar apresentaram maior produção de CO<sub>2</sub> do que as com fibra de madeira de Pinus e de babaçu (incubação de 56 dias). Isso demonstra que os biocompósitos com fibra de cana-de-açúcar são mais predispostos a biodegradação.

Constata-se que estas mineralizações foram dependentes tanto das condições prévias de exposição ao intemperismo natural quanto das formulações empregadas. Apesar de todos os materiais avaliados terem sido degradados os maiores percentuais foram referentes às amostras com maiores teores de PLA e fibra de cana-de-açúcar.

Os resultados deste estudo demonstram a aplicabilidade na produção de biocompósitos com as fibras vegetais oriundas de subprodutos do setor madeireiro e da agroindústria oportunizando a agregação de valor para estes resíduos e fomentando e beneficiando a comunidade local. A redução do tempo de degradação dos biocompósitos com utilização dos polímeros biodegradáveis apresenta assim potencial em minimizar as quantidades de resíduos pós-consumo desses materiais e proporcionar soluções tecnológicas para o desenvolvimento sustentável em nossa sociedade.

## **TRABALHOS FUTUROS**

- Analisar e identificar os tipos de microrganismos presentes nas amostras avaliadas, responsáveis pela biodegradação dos materiais, bem como, a cinética de crescimentos destes fungos e bactérias.
- Avaliar espécies de fungos para análise do potencial de biodeteriorização fúngica e sua cinética de crescimento.

## ANEXO I

**Anexo 1:** Resultados de DSC das amostras composições da blenda PCL/PLA 70/30 com fibras de madeira Pinus, babaçu e cana de açúcar expostas ao intemperismo natural, em relação ao PLA.

DSC - 2º Aquecimento						
Amostras	Dias	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PCL/PLA 70/30	0	117,28	-13,66	172,44	11,93	42,72
	30	122,84	-11,13	172,98	10,18	36,45
	60	122,76	-8,76	172,44	8,12	29,07
	90	125,34	-9,00	173,03	8,44	30,20
	120	125,38	-9,97	172,42	10,42	37,31
PCL/PLA 70/30 MP20-45	0	125,98	-9,01	171,79	8,23	36,84
	30	123,45	-11,50	172,98	10,43	46,68
	60	121,90	-8,54	170,83	7,74	34,63
	90	124,82	-10,24	171,15	8,72	39,04
	120	122,54	-11,08	170,44	10,22	45,72
PCL/PLA 70/30 MP20-35	0	115,69	-4,31	170,34	3,90	17,45
	30	114,49	-3,63	170,27	3,31	14,79
	60	114,12	-7,43	169,18	6,72	30,09
	90	127,17	-9,99	172,41	8,48	37,97
	120	127,14	-7,77	171,54	6,90	30,87
PCL/PLA 70/30 BB20-45	0	114,36	-6,52	169,67	5,84	26,13
	30	120,91	-11,58	170,63	10,16	45,48
	60	120,91	-11,58	165,09	4,13	18,48
	90	123,34	-10,81	171,19	9,42	42,15
	120	113,18	-8,39	170,18	7,51	33,61
PCL/PLA 70/30 BB20-35	0	124,30	-6,16	171,33	4,93	22,08
	30	125,83	-6,71	171,07	5,59	25,03
	60	126,37	-6,24	172,08	5,89	26,35
	90	125,89	-6,88	171,93	6,08	27,21
	120	124,16	-8,85	171,77	7,76	34,73
PCL/PLA 70/30 CN20-45	0	114,80	-4,36	170,49	4,32	19,35
	30	114,56	-8,46	171,09	7,71	34,51
	60	123,97	-7,63	171,58	6,94	31,07
	90	124,52	-5,90	171,27	5,26	23,55
	120	113,03	-5,35	169,71	5,08	22,72
PCL/PLA 70/30 CN20-35	0	122,76	-6,90	171,90	6,05	27,08
	30	126,03	-7,26	171,65	6,29	28,14
	60	127,57	-8,67	172,08	7,16	32,05
	90	114,47	-7,50	170,40	6,42	28,75
	120	124,41	-8,80	171,19	7,18	32,12



## ANEXO II

**Anexo 2:** Resultados de DSC das amostras composições da blenda PCL/PLA 70/30 com fibras de madeira Pinus, babaçu e cana de açúcar expostas ao intemperismo natural, em relação ao PCL.

DSC – 2º Aquecimento						
Amostras	Dias	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tf (°C)	ΔHm (J/g)	Xc (%)
PCL/PLA 70/30	0	26,22	-53,48	58,00	46,07	48,39
	30	29,25	-37,63	58,54	33,80	35,50
	60	25,76	-38,04	56,96	33,34	35,02
	90	27,51	-38,41	58,89	33,28	34,96
	120	25,91	-43,71	58,64	39,35	41,34
PCL/PLA 70/30 MP20-45	0	30,74	-35,75	58,04	33,36	43,80
	30	28,58	-38,83	58,47	35,01	45,97
	60	32,25	-28,44	57,56	25,64	33,66
	90	31,11	-32,99	57,05	30,45	39,99
	120	31,53	-37,07	56,92	34,49	45,29
PCL/PLA 70/30 MP20-35	0	31,26	-34,92	57,46	31,05	40,77
	30	31,67	-37,09	57,21	32,16	42,23
	60	31,59	-29,19	57,22	25,50	33,48
	90	30,89	-30,13	57,77	27,46	36,06
	120	30,64	-35,20	57,09	31,63	41,54
PCL/PLA 70/30 BB20-45	0	28,55	-30,71	56,84	25,95	34,07
	30	31,14	-21,57	56,79	18,25	23,96
	60	29,04	-30,66	56,64	26,89	35,31
	90	32,01	-29,23	57,29	25,56	33,56
	120	31,90	-29,51	56,47	26,83	35,23
PCL/PLA 70/30 BB20-35	0	28,71	-30,44	57,01	25,21	33,10
	30	25,61	-31,48	56,67	26,87	35,28
	60	31,18	-33,26	58,13	29,33	38,51
	90	30,40	-32,24	57,92	28,70	37,69
	120	30,37	-29,91	57,76	27,28	35,82
PCL/PLA 70/30 CN20-45	0	30,90	-41,39	57,74	35,08	46,06
	30	32,20	-28,28	57,82	25,63	33,66
	60	31,57	-26,25	57,76	24,08	31,62
	90	31,27	-33,67	57,71	29,62	38,89
	120	29,24	-26,95	56,88	24,53	32,20
PCL/PLA 70/30 CN20-35	0	31,23	-30,25	58,29	26,30	34,53
	30	31,04	-31,35	57,43	27,17	35,67
	60	28,37	-25,85	57,05	22,18	29,12
	90	28,00	-26,63	56,77	22,67	29,76
	120	28,07	-31,35	56,96	28,04	36,81

## ANEXO III

**Anexo 3:** Resultados de DSC das amostras composições da blenda PCL/PLA 50/50 com fibras de madeira Pinus, babaçu e cana de açúcar expostas ao intemperismo natural, em relação ao PLA.

DSC – 2º Aquecimento						
Amostras	Dias	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PCL/PLA 50/50	0	119,42	-14,04	172,33	12,15	26,11
	30	124,39	-14,64	171,83	12,81	27,52
	60	123,48	-14,82	171,89	12,14	26,08
	90	123,69	-15,61	171,71	14,53	31,21
	120	120,63	-15,36	170,97	15,94	34,23
PCL/PLA 50/50 MP20-45	0	128,26	-17,03	172,35	14,82	39,78
	30	128,92	-8,40	171,87	7,28	19,56
	60	126,77	-8,62	172,33	7,24	19,44
	90	129,45	-9,89	172,43	8,87	23,83
	120	126,63	-15,17	171,79	17,25	46,32
PCL/PLA 50/50 BB20-45	0	126,93	-10,38	172,14	9,01	24,19
	30	123,80	-9,67	172,68	8,66	23,25
	60	124,58	-9,71	172,68	8,33	22,37
	90	124,59	-8,12	173,02	7,70	20,69
	120	126,79	-11,98	171,81	11,88	31,89
PCL/PLA 50/50 CN20-45	0	127,74	-14,93	172,45	12,98	34,86
	30	125,05	-10,40	172,67	9,30	24,98
	60	123,25	-12,05	172,84	10,32	27,72
	90	122,96	-11,29	172,38	9,79	26,28
	120	123,97	-12,48	169,80	13,62	36,58

## ANEXO IV

**Anexo 4:** Resultados de DSC das amostras composições da blenda PCL/PLA 50/50 com fibras de madeira Pinus, babaçu e cana de açúcar expostas ao intemperismo natural, em relação ao PCL.

DSC - 2º Aquecimento						
Amostras	Dias	Tc (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tf (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	Xc (%)
PCL/PLA 50/50	0	27,71	-28,23	58,41	24,52	36,06
	30	27,24	-32,63	57,44	28,10	41,32
	60	27,48	-31,84	57,69	28,15	41,40
	90	27,93	-32,99	57,90	30,36	44,64
	120	34,07	-33,08	56,33	30,54	44,91
PCL/PLA 50/50 MP20-45	0	31,81	-20,86	57,13	18,64	34,26
	30	32,21	-25,96	56,91	23,91	43,95
	60	30,83	-27,19	57,81	25,02	45,98
	90	31,74	-26,52	57,49	24,75	45,49
	120	33,01	-21,94	56,54	23,53	43,25
PCL/PLA 50/50 BB20-45	0	29,20	-20,84	57,06	17,53	32,23
	30	30,58	-23,00	59,02	20,78	38,20
	60	30,35	-25,19	58,78	22,38	41,14
	90	29,06	-27,05	59,53	23,60	43,39
	120	28,54	-23,34	56,39	22,32	41,03
PCL/PLA 50/50 CN20-45	0	31,70	-19,15	57,24	16,31	29,98
	30	32,20	-15,59	58,38	14,83	27,27
	60	32,33	-16,36	58,56	15,44	28,38
	90	32,71	-17,86	58,16	16,49	30,32
	120	31,02	-16,75	55,92	18,66	34,31

## ANEXO V

**Anexo 5:** Resultados de DSC das amostras composições da blenda PCL/PLA 30/70 com fibras de madeira Pinus, babaçu e cana de açúcar expostas ao intemperismo natural, em relação ao PLA.

DSC - 2º Aquecimento						
Amostras	Dias	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PCL/PLA 30/70	0	118,25	-21,99	176,77	20,92	32,10
	30	115,82	-21,94	171,30	20,69	31,74
	60	115,16	-21,77	171,21	19,82	30,42
	90	119,04	-20,89	175,45	19,71	30,24
	120	117,29	-21,21	171,28	20,61	31,63
PCL/PLA 30/70 MP20-45	0	125,44	-16,11	171,99	14,45	27,72
	30	123,20	-16,68	171,91	15,48	29,68
	60	123,35	-17,59	171,56	15,87	30,45
	90	126,90	-17,44	171,71	16,29	31,25
	120	126,66	-17,31	171,94	17,90	34,32
PCL/PLA 30/70 BB20-45	0	126,22	-17,76	169,94	16,46	31,58
	30	126,42	-19,03	172,43	18,26	35,02
	60	126,41	-19,07	172,43	17,68	33,90
	90	126,65	-18,78	172,44	17,53	33,62
	120	121,82	-21,44	171,12	18,89	36,24
PCL/PLA 30/70 CN20-45	0	123,01	-19,03	171,99	16,28	31,22
	30	122,73	-17,21	171,57	16,70	32,03
	60	122,67	-16,01	171,25	15,18	29,12
	90	120,45	-15,16	177,03	17,47	33,50
	120	124,83	-16,36	171,29	16,19	31,04

## ANEXO VI

**Anexo 6:** Resultados de DSC das amostras composições da blenda PCL/PLA 30/70 com fibras de madeira Pinus, babaçu e cana de açúcar expostas ao intemperismo natural, em relação ao PCL.

DSC - 2º Aquecimento						
Amostras	Dias	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PCL/PLA 30/70	0	28,07	-23,76	57,84	18,19	44,57
	30	31,67	-18,43	57,33	16,76	41,09
	60	31,87	-17,07	57,10	15,56	38,13
	90	32,02	-17,56	57,26	15,68	38,42
	120	32,82	-15,97	56,42	15,91	39,00
PCL/PLA 30/70 MP20-45	0	30,93	-10,77	56,95	9,38	28,73
	30	32,89	-12,94	57,33	12,33	37,79
	60	33,12	-13,26	56,89	12,57	38,51
	90	33,25	-12,90	56,64	12,66	38,78
	120	32,48	-11,62	55,95	12,01	36,81
PCL/PLA 30/70 BB20-45	0	28,50	-12,36	55,24	10,62	32,54
	30	29,91	-13,61	57,39	12,79	39,19
	60	31,29	-13,35	57,74	13,02	39,88
	90	30,86	-13,91	57,36	12,95	39,67
	120	32,66	-14,57	56,76	13,80	42,27
PCL/PLA 30/70 CN20-45	0	30,49	-19,11	57,74	13,92	42,65
	30	32,22	-12,60	57,40	11,85	36,30
	60	32,96	-10,84	57,34	10,60	32,47
	90	32,81	-11,40	58,36	11,42	35,00
	120	31,20	-15,29	56,71	12,80	39,21

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulosicos e aplicações tecnologicas correlatas. *Quimica Nova*, v. 34, p. 1729-1738, 2011.
- ALLENA, N. S.; EDGE, M.; MOURELATOU, D.; WILKINSON, A.; LIAUW, C. M.; PARELLADA, M. D.; BARRIO, J. A.; QUITERIA, V. R. S.. Influence of ozone on styrene–ethylene–butylene–styrene (SEBS) copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, p. 297-307, 2003.
- ALMEIDA, T. G.; NETO, J. E. S.; COSTA, A. R. M.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation during processing in poly(butylene adipate-coterephthalate) / vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. *Polymer Testing*, v.55, p. 204-211, 2016.
- AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUAN, Q.; YU, L.; PATRICK, C.; LEONG, K.H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, v. 36, p. 1015-1049, 2011.
- ARANDES, J. M; EREÑA, J.; AZKOITI, M. J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J.. Thermal recycling of polystyrene and polystyrene-butadiene dissolved in a light cycle oil. *Journal of Analytical an Applied Pyrolysis*, v. 70, p. 747-760, 2003.
- ARANTES, V.; SADDLER, J. N. Access to Cellulose Limits the Efficiency of Enzymatic Hydrolysis: The Role of Amorphogenesis. *Biotechnology for Biofuels*, p. 145-156, 2010.
- AZWA, Z.N.; YOUSIF, B.F.; MANALO, A.C.; KARUNASENA, W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design*, v. 47, p. 424-442, 2013.
- BADIA, J. D.; GIL-CASTELL, O.; RIBES-GREUS, A. Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources. *Polymer Degradation and Stability*, v. 137, p. 35-57, 2017.
- BAENA, I. N.; KENNY, J. M.; PEPONI, L. Crystallization and thermal characterization of biodegradable tri-block copolymers and poly(ester-urethane)s based on PCL and PLLA. *Polymer Degradation and Stability*, v. 108, p. 140-150, 2014.
- BAJWA, D. S.; BAJWA, S. G.; HOLT, G. A. Impact of biofibers and coupling agents on the weathering characteristics of composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 120, p. 212-219, 2015.
- BARBANT, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Degradação Acelerada de Suportes de Poli(ε-Caprolactona) e Poli(D,L-Ácido Láctico-co-Ácido Glicólico) em Meio Alcalino. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 141-148, 2006.
- BARDI, M. A. G. *Avaliação do impacto ambiental gerado por tintas gráficas curadas por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons em materiais para embalagens plásticas convencionais ou biodegradáveis pós-consumo*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 340. 2014. Tese de Doutorado.
- BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, E. H. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, p. 102-108, 2002.

- BAYERL, T.; GEITH, M.; SOMASHEKAR, A. A.; BHATTACHARYYA, D. Influence of fibre architecture on the biodegradability of FLAX/PLA composites. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 96, p. 18-25, 2014.
- BECKER, D.; KLEINSCHMIDT, A. C.; BALZER, P. S.; SOLDI, V. Influência da sequência de mistura do PP-MA nas propriedades dos compósitos de PP e fibra de bananeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 21, p. 7-12, 2011.
- BEDANE, A. H.; XIAO, H.; EIC, M.; FARMAHINI-FARAHANI, M. Structural and thermodynamic characterization of modified cellulose fiber-based materials and related interactions with water vapor. *Applied Surface Science*, v. 351, p. 725-737, 2015.
- BELTRÁN, F.R.; LORENZO, V.; ORDEN, M.U.; MARTÍNEZ-URREAGA, J. Effect of different mechanical recycling processes on the hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, v. 133, p. 339-348, 2016.
- BENINIA, K. C. C. C.; VOORWALD, D, H.J.C.; CIOFFI, M.O.H. Mechanical properties of HIPS/sugarcane bagasse fiber composites after accelerated weathering. *Procedia Engineering*, v. 10, p. 3246-3251, 2011.
- BEZERRA, E. B.; FRANÇA, D. C.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; ROSA, M. F.; OLIVEIRA, A. D.. Estudo das propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos de Poli( $\epsilon$ -caprolactona)/Nanolíter. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 10, p. 16-20, 2015.
- BIANCHI, O.; CASTEL, C. D.; OLIVEIRA, R. V. B.; BERTUOLI, P. T.; HILLING, E.. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria-TGA. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 395-400, 2010.
- BIKIARIS, D. N. Nanocomposites of aliphatic polyesters: An overview of the effect of different nanofillers on enzymatic hydrolysis and biodegradation of polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, p. 1908-1928, 2013.
- BIOPLASTICS, E. Bioplastic market data 2016 - Global production capacities of bioplastics 2016 - 2021. European Bioplastics. [S.l.], p. 4. 2017.
- BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, v. 34, p. 125-155, 2009.
- CAI, J.; XIONG, Z.; ZHOU, M.; TAN, J.; ZENG, F.; MEIHU M.; LIN, S.; XIONG, H.. Thermal properties and crystallization behavior of thermoplastic starch/poly( $\epsilon$ -caprolactone) composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 102, p. 746-754, 2014.
- CAMPOS, A.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M.. Efeito do Tratamento das Fibras nas Propriedades do Biocompósito de Amido Termoplástico/Policaprolactona/Sisal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 21, p. 217-222, 2011.
- CARUS, M. Growth in PLA bioplastics: a production capacity of over 800,000 tonnes expected by 2020. *bioplasticsmagazine.com*, 06 ago. 2012. Disponível em: <[http://www.bioplasticsmagazine.com/en/news/meldungen/PLA\\_Growth.php](http://www.bioplasticsmagazine.com/en/news/meldungen/PLA_Growth.php)>. Acesso em: 11 mar. 2015.
- CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLO-FILHO, A.. Preparação e caracterização de biocompósitos baseados em fibra de curauá, biopolietileno

- de alta densidade (BPEAD) e polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 23, p. 65-73, 2013.
- CASTRO-AGUIRRE, E.; IÑIGUEZ-FRANCO, F.; SAMSUDIN, H.; FANG, X.; AURAS, R. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 333-366, 2016.
- CASTRO-AGUIRRE, E.; AURAS, R.; SELKE, S.; RUBINO, M.; MARSH, T.. Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, v. 137, p. 251-271, 2017.
- CATTO, A. L. *Resistência ao Intemperismo Natural e Ataque Fúngico de Compósitos Polímero-Madeira*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 1-225. 2015. Tese de Doutorado.
- CATTO, A. L.; ALMEIDA, S. H. D.; SANTANA, R. M. C. Abiotic Degradation of Recycled Polymer/Wood Composites Exposed to Outdoor Applications. *Journal of Materials Science and Engineering A*, v. 11, p. 321-329, 2014.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 23, p. 1273-1335, 1998.
- CHAVES, L. D. C. D. *Estudo da Cinética de Formação de Biofilmes em Superfícies em Contacto com Água Potável*. Universidade do Minho. Portugal, p. 1-186. 2004. Dissertação de Mestrado.
- CHEN, B-K.; SHEN, C-H.; CHEN, S-C; CHEN, A. F. Ductile PLA modified with methacryloyloxyalkyl isocyanate improves mechanical properties. *Polymer*, v. 51, p. 4667-4672, 2010.
- CHEN, W-H.; KUO, P-C. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy*, v. 36, p. 6451-6460, 2011.
- CHENG, J. J.; POLAK, M. A.; PENLIDIS, A. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. *Tunnelling and Underground Space Technology*, v. 26, p. 582-593, 2011.
- CHEUNG, H-Y.; HO, M-P.; LAU, K-T.; CARDONA, F.; HUI, D.. Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. *Composites: Part B*, p. 655-663, 2009.
- CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, v. 81, p. 341-351, 2003.
- CHOUDHURY, A. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. *Materials Science and Engineering: A*, v. 491, p. 492-500, 2008.
- CINELLI, B. A.; LÓPEZ, J.; CASTILHO, L. R.; FREIRE, D. M.G.; CASTRO, A. M. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: A bioprocess within the context of biorefinery. *Fuel*, v. 124, p. 41-48, 2014.
- CIPRIANO, T. F.; SILVA, A. L. N.; SILVA, A. H. M. F. T.; SOUZA, A. M. F.; SILVA, G. M.; ROCHA, M. G.. Thermal, rheological and morphological properties of poly (Lactic Acid) (PLA) and talc composites. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 24, p. 276-282, 2014.



- CORREA, C. A.; FONSECA, C. N.P.; NEVES, S.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E. JR. Compósitos Termoplásticos com Madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. 154-165, 2003.
- COSTA, C. Z.; ALBUQUERQUE, M. C. C.; BRUMB, M. C.; CASTRO, A. M.. Degradação Microbiológica e Enzimática de Polímeros: Uma Revisão. *Química Nova*, v. 38, n. 2, p. 259-267, 2015.
- CUNHA, J. A.; PEREIRA, M. M.; VALENTE, L.M.M.; PISCINA, P.R.; HOMS, N.; SANTOS, M.R.L.. Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 2106-2116, 2011.
- DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F.. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 34, p. 1522-1529, 2010.
- EDREIS, E.M.A.; LUO, G.; LI, A.; CHAO, C.; HU, H.; ZHANG, S.; GUI, B.; XIAO, L.; XU, K.; ZHANG, P.; YAO, H. CO<sub>2</sub> co-gasification of lower sulphur petroleum coke and sugar cane bagasse via TG-FTIR analysis technique. *Bioresource Technology*, v. 136, p. 595-603, 2013.
- ELSAWY, M.A.; KIM, K-H.; PARK, J-W.; DEEP, A.. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 1346-1352, 2017.
- ENCALADA, A.M.I.; BASANTA, M.F.; FISSORE, E.N.; DE'NOBILI, M.D.; ROJAS, A.M. Carrot fiber (CF) composite films for antioxidant preservation: Particle size effect. *Carbohydrate Polymers*, v. 136, p. 1041-1051, 2016.
- ESMAEILZADEH, J.; HESARAKI, S.; HADAVI, S.M-M; ESFANDEH, M.; EBRAHIMZADEH, M.H.. Microstructure and mechanical properties of biodegradable poly (D/L) lactic acid/polycaprolactone blends processed from the solvent-evaporation technique. *Materials Science and Engineering: C*, v. 71, p. 807-819, 2017.
- FABIYI, J.S.; McDONALD, A.G.; WOLCOTT, M.P.; GRIFFITHS, P.R.. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 8, p. 1405-1414, 2008.
- FAMÁ, L.; GERSCHENSON, L.; GOYANES, S. Starch-vegetable fibre composites to protect food products. *Carbohydrate Polymers*, v. 75, n. 2, p. 230-235, 2009.
- FARUK, O.; BLEDZKI, A.K.; FINK, H-P; SAIN, M. Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites. *Macromolecular, Materials and Engineering*, p. 9-26, 2014.
- FERNANDES, J. R.; MOISÉS, M. P.; GIROTTO, E. M.; FAVARO, S.L.; RADOVANOVIC, E.. Nanopartículas de sílica silanizada como compatibilizante em compósitos de fibras de sisal/polietileno. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 27, p. 61-69, 2017.
- FERNANDO, S.S.; CHRISTENSEN, P.A.; EGERTON, T. A.; WHITE, J.R. Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, p. 2163-2172, 2007.

- FIDELIS, M.E.A.; PEREIRA, T.V.C.; GOMES, O.F.M.; SILVA, F.A.; ROMILDO D.T.F. The Effect of Fiber Morphology on the Tensile Strength of Natural Fibers. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 2, p. 149-157, 2013.
- FINOTTI, P. F. M. *Estudo do comportamento mecânico e biocompatibilidade de blendas PLA/PCL compatibilizadas ou não-compatibilizadas*. Universidade de São Carlos. São Carlos, p. 1-207. 2014. Dissertação de Mestrado.
- FONTELES, C. A. L. *Compósitos poliméricos à base de matriz termofixa e coco babaçu (Orbignya phalerata): análise por sorção de água e propriedades mecânicas*. Universidade Federal do Piauí. Teresina, p. 93. 2013. Dissertação de Mestrado.
- FORTUNATI, E.; ARMENTANO, I.; IANNONI, A.; KENNY, J.M. Development and thermal behaviour of ternary PLA matrix composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 2200-2206, 2010.
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova*, v. 29, p. 811-816, 2006.
- FRANCO, F. J. P. *Aproveitamento da fibra do epicarpo do coco babaçu em compósito com matriz de epóxi: estudo do efeito do tratamento da fibra*. Universidade do Rio Grande do Norte. Natal, p. 1-77. 2010. Dissertação de Mestrado.
- FREITAS, N. D. F. D. *Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de PCL com amido de milho natural e modificado*. Departamento de Faculdade de Engenharia Química. Campinas, p. 90. 2004. Dissertação de Mestrado.
- FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; ARENA, M.; GENNARI, M.; CAMINO, G. Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Reactive and Functional Polymers*, v. 73, p. 540-549, 2013.
- FUKUSHIMA, K.; FEIJO, J. L.; YANG, M-C. Abiotic degradation of poly(DL-lactide), poly( 3-caprolactone) and their blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 2347-2355, 2012.
- FUKUSHIMA, K.; FEIJO, J. L.; YANG, M-C. Comparison of abiotic and biotic degradation of PDLLA, PCL and partially miscible PDLLA/PCL blend. *European Polymer Journal*, v. 3, p. 706-717, 2013.
- FUZARI-JR, G. C. *Obtenção e caracterização de filmes de PHB e de blendas de PHB com borracha natural*. Universidade Estadual Paulista. p. 72. 2008. Dissertação de mestrado.
- GEORGES, F. *Caracterização da palha de cana-de-açúcar do Rio Grande do Sul me de seus produtos de pirólise*. Universidade Federal do Rio de Grande do Sul. Porto Alegre, p. 1-120. 2011. Dissertação de Mestrado
- GIL-CASTELL, O.; BADI, J.D.; KITTIKORN, T.; STRÖMBERG, E.; EK, M.; KARLSSON, S.; RIBES-GREUS, A. Impact of hydrothermal ageing on the thermal stability, morphology and viscoelastic performance of PLA/sisal biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 132, p. 87-96, 2016.
- GIL-CASTELL, O.; BADIA, J.D.; STRÖMBERG, E.; KARLSSON, S.; RIBES-GREUS, A. Effect of the dissolution time into an acid hydrolytic solvent to tailor

- electrospun nanofibrous polycaprolactone scaffolds. *European Polymer Journal*, v. 87, p. 174-187, 2017.
- GONÇALVES, N. A. *Nanofibras de poli(ε-caprolactona) e poli(óxido de etileno): fabricação pela técnica de eletrospiação e efeitos radiolíticos*. Universidade Federal de Pernambuco. Pernambuco, p. 132. 2015. Dissertação de Mestrado.
- GONÇALVES, S. P. C.; CAMPOS, A. D.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Influência da Geometria e Umidade de Colunas de Solo na Biodegradação de Filmes de PCL. *Polimeros: Ciência e Tecnologia*, v. 21, p. 107-111, 2011.
- GORRASI, G.; PANTANI, R. Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, p. 1006-1014, 2013.
- GRAUPNER, N.; HERMANN, A. S.; MÜSSIG, J. Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 40, p. 810-821, 2009.
- HAKIM, R. H.; CAILLOUX, J.; SANTANA, O. O.; BOU, J.; SANCHEZ-SOTO, M.; ODENT, J.; RAQUEZ, J. M.; DUBOIS, P.; CARRASCO, F.; MASPOCH, M. LI. PLA/SiO<sub>2</sub> composites: Influence of the filler modifications on the morphology, crystallization behavior, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, p. 1 - 12, 2017.
- HAKKARAINEN, M.; ALBERTSSON, A-C.; Karlsson, S. Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of hydroxyacids in simulated in vivo degradation of homo- and copolymers of PLA and PGA. *Polymer Degradation and Stability*, v. 52, n. 3, p. 283-291, 1996.
- HASSOUNA, F.; RQUE, J-M; ADDIEGO, F.; TONIAZZO, V.; DUBOIS, P.; RUCH, D.. New development on plasticized poly(lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. *European Polymer Journal*, v. 48, p. 404-415, 2012.
- HUANG, M-H.; LI, S.; VERT, M. Synthesis and degradation of PLA–PCL–PLA triblock copolymer prepared by successive polymerization of 3-caprolactone and DL-lactide. *Polymer*, v. 45, p. 8675-8681, 2004.
- HUANG, Y.; ZHANG, C.; PAN, Y.; ZHOU, Y.; JIANG, L.; DAN, Y.. Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, p. 943-950, 2012.
- HUGHES, J.; THOMAS, R.; BYUN, Y.; WHITESIDE, S. Improved flexibility of thermally stable poly-lactic-acid (PLA). *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 165-172, 2012.
- IBGE. *Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2014*. IBGE. Rio de Janeiro, p. 1-56. 2014.
- ISHIZAKI, M.H.; VISCONTE, L.L.Y.; FURTADO, C.R.G.; LEITE, M.C.A.M.; LEBLANC, J.L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 182-186, 2006.

- JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E.A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M.; DESOBRY, S.. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, p. 552-571, 2010.
- J-M. R; DELÉGLISE, M.; LACRAMPE, M-F.; KRAWCZAK, P.. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Progress in Polymer Science*, v. 35, p. 487-509, 2010.
- JOHN, M. J.; BELLMANN, C.; ANANDJIWALA, R.D. Kenaf–polypropylene composites: Effect of amphiphilic coupling agent on surface properties of fibres and composites. *Carbohydrate Polymers*, v. 82, p. 549-554, 2010.
- JÚNIOR, J.H.S. A.; ORNAGHI, H.L.Jr; AMICO, S.C.; AMADO, F.D.R. Study of hybrid intralaminar curaua/glass composites. *Materials and Design*, v. 42, p. 111-117, 2012.
- KARAMANLIOGLU, M.; PREZIOSI, R.; ROBSON, G. D. Abiotic and biotic environmental degradation of the bioplastic polymer poly(lactic acid): A review. *Polymer Degradation and Stability*, v. 137, p. 122-130, 2017.
- KARAMANLIOGLU, M.; ROBSON, G. D. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, p. 2063-2071, 2013.
- KAYNAK, C.; SARI, B. Accelerated weathering performance of polylactide and its montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, v. 121-122, p. 86-94, 2016.
- KC, B.; FARUK, O.; AGNELLI, J.A.M.; LEÃO, A.L.; TJONG, J.; SAIN, M. Sisal-glass fiber hybrid biocomposite: Optimization of injection molding parameters using Taguchi method for reducing shrinkage. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing*, v. 83, 2015.
- KUCHARCZYK, P.; PAVELKOVÁ, A.; STLOUKAL, P.; SEDLARÍK, V.. Degradation behaviour of PLA-based polyesterurethanes under abiotic and biotic environments. *Polymer Degradation and Stability*, v. 129, p. 222-230, 2016.
- LAKHANISKY, T. SIDS Initial Assessment Report For SIAM 19. Scientific Institute of Public Health – Division Toxicology. Bruxelas, p. 1-84. 2004.
- LAYCOCK, B.; NIKOLIC, M.; COLWELL, J.M.; GAUTHIER, E.; HALLEY, P.; BOTTLE, S.; GEORGE, G. Lifetime prediction of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 71, p. 144-189, 2017.
- LEITE, M.C.A.M.; FURTANO, C.R.G.; COUTO, L.O.; OLIVEIRA, F.L.B.O.; CORREIA, T.R. Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli(ε-Caprolactona)/Fibra de Coco Verde. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 339-344, 2010.
- LEMMOUCHI, Y.; MURARIU, M.; SANTOS, A.M.; AMASS, A.J.; SCHACHT, E.; DUBOIS, P. Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(d,l-lactide)-b-poly(ethylene glycol) copolymers. *European Polymer Journal*, v. 45, p. 2839-2848, 2009.
- LEMOS, A. L. D.; MARTINS, R. M. D. Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos Poliméricos à Base de Poli(Ácido Lático) e Fibras Naturais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 24, p. 190-197, 2014.

- LIBIO, I. C. *Efeito de agentes de compatibilização em blendas de PS/EPDM*. UFRGS, p. 92. 2011. Dissertação de Mestrado.
- LIGOWSKI, E.; SANTOS, B. C. D.; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 25, n. 1, p. 70-75, 2015.
- LIMA, M. A.; LAVORENTE, G. B.; SILVA, H. K.P.; BRAGATTO, J.; REZENDE, C. A.; BERNARDINELLI, O. D.; AZEVEDO, E. R.; GOMEZ, L. D.; McQUEEN-MASON, S. J.; LABATE, C. A.; POLIKARPOV, I.. Effects of pretreatment on morphology, chemical composition and enzymatic digestibility of eucalyptus bark: a potentially valuable source of fermentable sugars for biofuel production – part 1. *Biotechnology for Biofuels*, p. 52-62, 2013.
- LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVASAUCCEDO, J-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere*, v. 73, p. 429-442, 2008.
- LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, n. 1-3, p. 145-152, 1998.
- LUZ, S.M.; TIO, J. D.; ROCHA, G.J.M.; GONÇALVES, A.R.; Jr., A.P. DEL'ARCO. Cellulose and cellulignin from sugarcane bagasse reinforced polypropylene composites: Effect of acetylation on mechanical and thermal properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 39, n. 9, p. 1362-1369, 2008.
- MAHMOODI, N.M.; SADEGHI, U.; MALEKI, A.; HAYATI, B.; NAJAFI, F.. Synthesis of cationic polymeric adsorbent and dye removal isotherm, kinetic and thermodynamic. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 2745-2753, 2014.
- MALINOWSKI, R. Mechanical properties of PLA/PCL blends crosslinked by electron beam and TAIC additive. *Chemical Physics Letters*, v. 662, p. 91-96, 2016.
- MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. *Food Hydrocolloids*, v. 55, p. 47-55, 2016.
- MANTIA, F.P.La; MORREALE, M.; BOTTA, L.; MISTRETTA, M.C.; SCAFFARO, R. Degradation of polymer blends: A brief review. *Polymer Degradation and Stability*, p. 1-14, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.011>.
- MAREI, N.H.; EL-SHERBINY, I.M.; LOTFY, A.; EL-BADAWY, A. Mesenchymal stem cells growth and proliferation enhancement using PLA vs PCL based nanofibrous scaffolds. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 93, p. 9-19, 2016.
- MARONGIU, A.; FARAVELLI, T.; BOZZANO, G.; DENTE, M.; RANZI, E. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 70, p. 519-553, 2003.
- MASSETEAU, B.; MICHAUD, F.; IRLE, M.; ROY, A.; ALISE, G. An evaluation of the effects of moisture content on the modulus of elasticity of a unidirectional flax fiber composite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 60, p. 32-37, 2014.
- MAYA, J. J.; SABU, T. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p. 343-364, 2008.

- MENEGOTTO, M. *Avaliação da degradação biótica do poli(ácido láctico), do polipropileno e suas misturas pela ação de fungos basidiomicetos*. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, p. 102. 2014. Dissertação de Mestrado.
- MEYER, G.; PERROT, C.; GEBEL, G.; GONON, L.; MORLAT, S.; GARDETTE, J-L. Ex situ hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells. *Polymer*, p. 5003-5011, 2006.
- MICHEL, A.T; BILLINGTON, S.L. Characterization of poly-hydroxybutyrate films and hemp fiber reinforced composites exposed to accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 870-878, 2012.
- MOFOKENG, J. P.; KELNAR, I.; LUYT, A. S. Effect of layered silicates on the thermal stability of PCL/PLA microfibrillar composites. *Polymer Testing*, v. 50, p. 9-14, 2016.
- MONTAGNA, L. S. *Desenvolvimento de polipropileno ambientalmente degradável*. UFRGS. Porto Alegre, p. 1-183. 2014. Tese de doutorado.
- MOREIRA, A. L.; ALVES, A. A.; FILHO, M.A.M.; SILVA, D.C.; GARCEZ, B.S.; VASCONCELOS, V.R.. Ammoniated babassu palm hay in anglo-nubian goat diets. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 40, n. 6, p. 688-697, 2016.
- MOTAUNG, T. E.; ANANDJIWALA, R. D. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 472–477, 2015.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, p. 293-299, 2009.
- MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 107, p. 17-46, 2016.
- MURPHY, S.H.; MARSH, J.J.; KELLY, C.A.; LEEKE, G.A.; JENKINS, M.J.. CO<sub>2</sub> assisted blending of poly(lactic acid) and poly( $\epsilon$ -caprolactone). *European Polymer Journal*, v. 88, p. 34-43, 2017.
- NAVARRO-BAENA, I.; SESSINI, V.; DOMINICI, F.; TORRE, L.; PEPONI, L. Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior. *Polymer Degradation and Stability*, v. 132, p. 97-108, 2016.
- NETO, A.R.S.; ARAUJO, M.A.M.; SOUZA, F.V.D.; MATTOSO, L.H.C.; MARCONCINI, J.M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 529-537, 2013.
- NETO, T. A. *Estudo de compósitos poliméricos biodegradáveis de poli-hidroxibutirato (PHB), poli  $\epsilon$ -caprolactona (PCL) e pó de madeira*. Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC. Salvador, p. 1-116. 2011. Dissertação de Mestrado.
- NING, Z.; JIANG, N.; GAN, Z. Four-armed PCL-b-PDLA diblock copolymer: 1. Synthesis, crystallization and degradation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 107, p. 120-128, 2014.

- OLIVEIRA, M. F. L. D.; OLIVEIRA, M.G.D.; LEITE, M.C.A.M. Nanocompósitos de Poliamida 6 e Argila Organofílica: Estudo da Cristalinidade e Propriedades Mecânicas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 21, n. 1, p. 78-82, 2011.
- ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review. *Cement and Concrete Composites*, v. 68, p. 96-108, 2016.
- OSTAFINSKA, A.; FORTELNÝ, I.; HODAN, J.; KREJCIKOVA, S.; NEVORALOVA, M.; KREDATISOVA, J.; KRULIS, ZDENEK; K.J.; SLOUF, M.. Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: Impact of PLA matrix viscosity. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 69, p. 229-241, 2017.
- OZEN, B. F.; MAUER, L.J.; FLOROS, J. D. Effects of ozone exposure on the structural, mechanical and barrier properties of select plastic packaging films. *Packaging Technology and Science*, v. 15, p. 301-311, 2003.
- PANDEY, P.; BAJWA, S.G.; BAJWA, D.S.; ENGLUND, K. Performance of UV weathered HDPE composites containing hull fiber from DDGS and corn grain. *Industrial Crops and Products*, In Press, 2017.
- PANTANI, R.; SANTIS, F.D; SORRENTINO, A.; MAIO, F. D; TITOMANLIO, G. Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, p. 1148-1159, 2010.
- PANTANO, P. M.; ROSA, D. D. S.; FILHO, R. P. Alteração das propriedades mecânicas do poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) com a adição de um agente expansor. *Intellectus Revista Acadêmica Digital*, p. 125 a 134, 2009.
- PAOLI, M-A. D. Degradação e Estabilização de Polímeros - 2ª versão on-line (revisada). Campinas: Chemkeys, 2008a.
- PAOLI, M-A. D. Substituição das fibras curtas de vidro por fibras vegetais em termoplásticos reforçados. São Paulo. 2010b.
- PAOLI, M-A. D. Workshop sobre Fibras Naturais. Campinas. 2010c.
- PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 174-181, 2006.
- PEREIRA, P. H. FERNANDES; R.M.F.; CIOFFI, M.O.H.; B., K. C.C.C.; MILANESE, A.C.; VOORWALD, H. J. C.; MULINARI, D.R. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 25, p. 9-22, 2015.
- PEREIRA, R. B.; MORALES, A. R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 24, p. 198-202, 2014.
- PÉREZ, R.A.; CÓRDOVA, M.E.; LÓPEZ, J.V.; HOSKINS, J.N.; ZHANG, B.; GRAYSON, S.M.; MÜLLER, A.J. Nucleation, crystallization, self-nucleation and thermal fractionation of cyclic and linear poly( $\epsilon$ -caprolactone)s. *Reactive & Functional Polymers*, v. 80, p. 71-82, 2014.
- PÉREZ-FONSECA, A. A.; ROBLEDO-ORT, J.R.; GONZALEZ-NUNEZ, R.; RODRIGUES, D. Effect of thermal annealing on the mechanical and thermal properties of polylactic acid–cellulosic fiber biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, p. 1-9, 2016.

- PEZZIN, A. P. T.; ZAVAGLIA, C.A.C.; DUEK, E. A. R. Estudo da Degradação In Vitro de Blendas de Poli(p-dioxanona)/Poli(l-Ácido Láctico) (PPD/PLLA) Preparadas por Evaporação de Solvente. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, p. 285-294, 2002.
- PHANG, Y-N; CHEE, S-Y; LEE, C-O; TEH, Y-L. Thermal and microbial degradation of alginate-based superabsorbent polymer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, p. 1653-1661, 2011.
- POLETTO, M.; ZATTERA, A.J.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, v. 109, p. 148-153, 2012.
- PRADHAN, R.; MISRA, M.; ERICKSON, L.; MOHANTY, A. Compostability and biodegradation study of PLA–wheat straw and PLA–soy straw based green composites in simulated composting bioreactor. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 8489-8491, 2010.
- PRASAD, S. V.; PAVITHRAN, C.; ROHATGI, P.K. Alkali treatment of coir fibres for coir-polyester composites. *Journal of Materials Science*, v. 18, p. 1443-1454, 1983.
- PTY, N-I. Biodegradable Plastics – Developments and Environmental Impacts. *Environment Australia*, p. 1-66, 2002.
- QUENTAL, A.C.; CARVALHO, F.P.; TADA, E.S.; FELISBERTI, M.I. Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e Compatibilidade. *Química Nova*, v. 33, p. 438-446, 2010.
- RAMAMOORTHY, S. K.; SKRIFVARIS, M.; PERSSON, A. A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers. *Polymer Reviews*, v. 55, p. 107-162, 2015.
- RÂPA, M.; MITELU, A.C.; TANASE, E.E.; GROSU, E.; IPOPECU, P.; POPA, M. E.; ROSNES, J.T.; SIVERTSVIK, M.; DARIE-NITA, R.N.; VASILE, C. Influence of chitosan on mechanical, thermal, barrier and antimicrobial properties of PLA-biocomposites for food packaging. *Composites Part B: Engineering*, v. 102, p. 112-121, 2016.
- REDIGHIERI, K. I.; COSTA, D. A. Compósitos de Polietileno Reciclado e Partículas de Madeira de Reflorestamento Tratadas com Polietileno Modificado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 18, p. 5-11, 2008.
- RHIMA, J-W.; PARK, H-M.; Ha, C-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1629-1652, 2013.
- RIDZUAN, M.; MAJID, MS A.; AFENDI, M.; KANAFIAH, S.N.A.; ZAHRI, J.M; GIBSON, A.G. Characterisation of natural cellulosic fibre from Pennisetum purpureum stem as potential reinforcement of polymer composites. *Materials & Design*, v. 89, p. 839-847, 2016.
- ROA, J.P.B.; MANO, V.; FAUSTINO, P.B.; FELIX, E.B.; SILVA, M.E.S.R.; FILHO, J.D.S.. Síntese e caracterização do copolímero poli(3-hidroxi-butirato-co- $\epsilon$ -caprolactona) a partir de poli (3-hidroxi-butirato) e poli( $\epsilon$ -caprolactona). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 221-226, 2010.
- RODENAS-ROCHINA, J.; VIDAURRE, A.; CORTÁZAR, I.C.; LEBOURG, M.. Effects of hydroxyapatite filler on long-term hydrolytic degradation of PLLA/PCL porous scaffolds. *Polymer Degradation and Stability*, v. 119, p. 121-131, 2015.



- ROSA, D.D.S. *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Campinas: Universidade São Francisco, 2003.
- ROSA, D.S.; CHUI, Q.S.H.; FILHO, R.P.; CALIL, M.R.; GUEDES, C.G.F. The biodegradation of poly-b-(hydroxybutyrate), poly-b-(hydroxybutyrate-co-b-valerate) and poly(e-caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. *European Polymer Journal*, v. 39, p. 233-237, 2003.
- RUBIO-LÓPEZ, A.; ARTERO-GUERRERO, J.; PERNAS-SÁNCHEZ, J.; SANTITUSTE, C. Compression after impact of flax/PLA biodegradable composites. *Polymer Testing*, v. 59, p. 127-135, 2017.
- RUDNIK, E.; BRIASSOULIS, D. Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing. *Industrial Crops and Products*, v. 33, p. 648-658, 2011.
- SALAZAR, V.L.P.; LEÃO, A.L.; ROSA, D.S.; GOMEZ, J.G.C.; ALLI, R.C.P. Biodegradation of Coir and Sisal Applied in the Automotive Industry. *Journal of Polymers and the Environment*, p. 677-688, 2011.
- SANCHEZ, E.M.S.; CAVANI, C.S.; LEAL, C.V.; SANCHEZ, C.G. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 194-200, 2010.
- SANTOS, A.M.; MITJA, D.; DELAITRE, E.; DEMAGISTRÍ, L.; MIRANDA, I.S.; LIBOUREL, T.; PETIT, M.. Estimating babassu palm density using automatic palm tree detection with very high spatial resolution satellite images. *Journal of Environmental Management*, v. 193, p. 40-51, 2017.
- SANTOS, E.F.; MORESCO, M.; ROSA, S.M.L.; NACHTIGALL, S.M.B. Extrusão de compósitos de PP com fibras curtas de coco: efeito da temperatura e agentes de acoplamento. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, p. 215-220, 2010.
- SANTOS, F.A.; QUEIRÓZ, J.H.; COLODETTE, J.L.; FERNANDES, S.A.; GUIMARÃES, V.M.; REZENDE, S.T.. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova*, v. 35, p. 1004-1010, 2012.
- SANTOS, Moacyr L. dos; Lima, Omar J. de; Nassar, Eduardo J.; Ciuffi, Katia J.; Calefi, Paulo S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. *Química Nova*, v. 34, p. 507-511, 2011.
- SANTOS, P.A.; SPINACÉ, M.A.S.; FERMOSELLI, K.K.G.; PAOLI, M-A.. Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, p. 31-39, 2009.
- SANYANG, M.L.; SAPUAN, S.M.; JAWAID, M.; ISHAK, M.R.; SAHARI, J. Recent developments in sugar palm (*Arenga pinnata*) based biocomposites and their potential industrial applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 54, p. 533-549, 2016.
- SEN, S. K.; RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 462-473, 2015.
- SILVA, A. A. D. *Aproveitamento de resíduos de madeira (Maravalha) de Pinus e bagaço de cana de açúcar para a produção de chapas de madeira aglomerada*. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, p. 73. 2013. Dissertação de mestrado.

- SILVA, C.C.; MELO, C.A.; JUNIOR, F.H.S.; MOREIRA, A.B.; FERREIRA, O.P.; BISINOTI, M.C.. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. *Bioresource Technology*, v. 237, p. 213-221, 2017.
- SILVA, G.G.; SOUZA, D.A.; MACHADO, J.C.; HOURSTON, D.J. Mechanical and Thermal Characterization of Native Brazilian Coir Fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 76, p. 1197-1206, 2000.
- SILVA, J.F.; CARVALHO, A.M.; REIN, T.A.; COSER, T.R.; JÚNIOR, W.Q.R.; VIEIRA, D.L.; COOMES, D.A. Nitrous oxide emissions from sugarcane fields in the Brazilian Cerrado. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 246, p. 55-65, 2017.
- SILVA, R. V.; AQUINO, E.M.F. Curaua fiber: a new alternative to polymeric composites. *Journal of reinforced Plastics and Composites*, v. 27, p. 103-112, 2008.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, v. 18, p. 84-95, 2007.
- SOUTO, R.P. *Segmentação de Imagem Multiespectral Utilizando-se o Atributo Matiz*. INPE. São José dos Campos, p. 173. 2003. Dissertação de Mestrado.
- SOUZA, J.A.D.; JUNIOR, E.H. *Compósitos de Termoplásticos*. São Carlos: UFSCar-DEMa, 2012. p. 1-27.
- SOUZA, R.P. *Avaliação da biodegradação de compósitos de poliéster e amido com fibra de coco verde em solo simulado e ambiente marinho*. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 1-124. 2012. Dissertação de Mestrado.
- SPINACÉ, M.A.S.; JANEIRO, L.G.; BERNARDINO, F.C.; GROSSI, T.A.; PAOLI, M-A. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisal x curauá. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 21, p. 168-174, 2011.
- SPIRIDON, I.; DARIE, R.N.; KANGAS, H. Influence of fiber modifications on PLA/fiber composites. Behavior to accelerated weathering. *Composites Part B: Engineering*, v. 92, p. 19-27, 2016.
- STASZEL, C.; SINHA-RAY, S.; YARIN, A.L.; Pourdeyhimi, Behnam. Adhesion of blended polymer films. *Polymer*, v. 112, p. 92-101, 2017.
- SYKACEK, E.; HRABALOVA, M.; FRECH, H.; NORBERT, M.. Extrusion of five biopolymers reinforced with increasing wood flour concentration on a production machine, injection molding and mechanical performance. *Composites: Part A*, p. 1272-1282, 2009.
- TAYLOR, Christopher; Amiri, Ali; Paramarta, Adlina; Ulven, Chad; Webster, Dean. Development and weatherability of bio-based composites of structural quality using flax fiber and epoxidized sucrose soyate. *Materials & Design*, v. 113, p. 17-26, 2017.
- TEÓFILO, E.T.; MELO, R.N.; SILVA, S.M.L.; RABELLO, M.S. Stress cracking e ataque químico do PET em diferentes agentes químicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, p. 202-211, 2009.

- TEÓFILO, E.T.; RABELLO, M.S. Stress cracking e ataque químico do poli(tereftalato de etileno) em soluções alcalinas - influência da forma de aplicação da solução. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, n. 3, p. 141-147, 2013.
- TOMCZAK, F.; SATAYANARAYANA, K.G.; SYDENSTRICKER, T.H.D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, p. 2227-2236, 2007.
- TORRES, E.; FOMBUENA, V.; VALLÉS-LLUCH, A.; ELLINGHAM, T. Improvement of mechanical and biological properties of Polycaprolactone loaded with Hydroxyapatite and Halloysite nanotubes. *Materials Science and Engineering: C*, v. 75, p. 418-424, 2017.
- TORRES, L.M.F.C. *Caracterização dos materiais e estudo do processamento de blendas PHB/PCL na forma de microesferas para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos*. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, p. 1-101. 2014. Dissertação de Mestrado.
- TSHWAFO, M.; ANANDJIWALA, R.D. Effect of alkali and acid treatment on thermal degradation kinetics of sugar cane bagasse. *Industrial Crops and Products*, v. 74, p. 472-477, 2015.
- TSUJI, H.; ECHIZEN, Y.; NISHIMURA, Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(3-caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 1128-1137, 2006.
- VALDÉS, A.; FENOLLAR, O.; BELTRÁN, A.; BALART, R.; FORTUNATI, E.; KENNY, J.M.; GARRIGÓS, M.C.. Characterization and enzymatic degradation study of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based biocomposites from almond agricultural by-products. *Polymer Degradation and Stability*, v. 132, p. 181-190, 2016.
- VANIN, M.; SANTANA, C.C.; TORRIANI, Í.L.; PRIVELIC, T.; DUEK, E.A.R. Estudo da Degradação “In Vitro” de Blendas de Poli( $\beta$ -Hidroxibutirato) (PHB) / Poli(L-Ácido Lático) (PLLA) na Forma de Filmes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, p. 187-193, 2004.
- VELDE, K.V.D.; KIEKENS, P. Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. *Composite Structures*, v. 54, p. 355-360, 2001.
- VIEIRA, A.C.; VIEIRA, J.C.; FERRA, J.M.; MAGALHÃES, F.D.; GUEDES, R.M.; MARQUES, A.T. Mechanical study of PLA–PCL fibers during in vitro degradation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 4, p. 451-460, 2011.
- VITORINO, M.B.C.; CIPRIANO, P.B.; WELLEN, R.M.R.; CANEDO, E.L.; CARVALHO, L.H. Nonisothermal melt crystallization of PHB/babassu compounds: Kinetics of crystallization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 126, p. 755-769, 2016.
- VOGEL, J.; GREWEL, D. *Diferentes técnicas de soldagem de resinas de origem vegetal*. Tradução de Antonio Augusto Gorni. Orlando: Iowa State University, 2010.
- WACHIRAHUTTAPONG, S.; THONGPIN, C.; SOMBATSOMPOP, N. Effect of PCL and compatibility contents on the morphology, crystallization and mechanical properties of PLA/PCL blends. *Energy Procedia*, v. 89, p. 198-206, 2016.

- WAL, A.; RANA, M.; SAIN, M. Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites. *Mechanics of Materials*, v. 80, p. 87-95, 2015.
- WALDMAN, W.R.; PAOLI, M-A. Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene–butadiene–styrene compatibilisation effect. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 1, p. 273-280, 2008.
- WALKER, J.C.F. *Primary Wood Processing: Principles and Practice*. 2<sup>a</sup>. ed. Netherlands: Springer, 2006.
- WANG, F.; YANG, X.; ZOU, Y. Effect of the maleation of lignosulfonate on the mechanical and thermal properties of lignosulfonate/poly(e-caprolactone) blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 133, p. 42925-42932, 2015.
- WANG, Y.; TONG, B.; HOU, S.; LI, M.; SHEN, C.. Transcrystallization behavior at the poly(lactic acid)/sisal fibre biocomposite interface. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, p. 66-74, 2011.
- WAY, C.; DEAN, K.; WU, D.Y.; PALOMBOB, E.. Biodegradation of sequentially surface treated lignocellulose reinforced polylactic acid composites: Carbon dioxide evolution and morphology. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 430-438, 2011.
- WENG, Y-X; MENG, Q-Y; WANG, L.; ZHANG, M. Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing*, v. 32, p. 918-926, 2013.
- XIONG, H-G; TANG, S-W; TANG, H-L; ZOU, P. The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p. 263-268, 2008.
- XU, H.; TENG, C.; YU, M. Improvements of thermal property and crystallization behavior of PLLA based multiblock copolymer by forming stereocomplex with PDLA oligomer. *Polymer*, v. 47, p. 3922-3928, 2006.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, 2007.
- ZANUNCIO, A.J.V.; COLODETTE, J.L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de Eucalipto. *Revista Árvore*, v. 35, p. 341-347, 2011.
- ZIMMERMANN, M.V.G.; BRAMBILLA, V.C.; BRANDALISE, R.N.; ZATTERA, A.J. Observations of the effects of different chemical blowing agents on the degradation of poly(lactic acid) foams in simulated soil. *Materials Research*, v. 16, p. 1266-1273, 2013.