

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DE CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS DE FONTES
RENOVÁVEIS EM COMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E
CASCA DE NOZ-PECÃ

Matheus de Prá Andrade

MATHEUS DE PRÁ ANDRADE

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS DE FONTES
RENOVÁVEIS EM COMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E
CASCA DE NOZ-PECÃ**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado pelo professor Dr. Matheus Poletto e co-orientado pelo professor Dr. Diego Piazza

Caxias do Sul, 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

A553a Andrade, Matheus de Prá

Avaliação da utilização de aditivos de fontes renováveis em compósitos de poli(ácido láctico) e casca de noz-pecã [recurso eletrônico] / Matheus de Prá Andrade. – 2021.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2021.

Orientação: Matheus Poletto.

Coorientação: Diego Piazza.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Compósitos poliméricos. 2. Nogueira-pecã. 3. Aditivos. 4. Polímeros.
I. Poletto, Matheus, orient. II. Piazza, Diego, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 678.582

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

Matheus de Prá Andrade

**AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS DE FONTES
RENOVÁVEIS EM COMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) E
CASCA DE NOZ-PECÃ**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientado por Matheus Poletto e co-orientado por Diego Piazza.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28 DE MAIO DE 2021

Orientador:

Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Co-Orientador:

Dr. Diego Piazza
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Banca Examinadora:

Dr. Ademir Zattera
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Dr^a. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Dr. Rudinei Fiorio
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - IFRS

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Ana e Romeu pelo apoio incondicional que sempre me proporcionaram.

Ao professor, Dr. Matheus Poletto pela orientação e apoio durante a realização do trabalho e pela amizade construída. Reconheço todo o esforço imprimido durante a realização deste trabalho principalmente pela realização durante a pandemia com todas as dificuldades impostas.

Ao professor, Dr. Diego Piazza, pela co-orientação e apoio na realização deste trabalho.

À professora, Dr. Rosmary Brandalise, pela doação do PLA, para o desenvolvimento deste trabalho e apoio.

A todos os técnicos do LPOL pelo apoio no desenvolvimento do trabalho, no auxílio na obtenção das amostras e em sua caracterização.

À empresa Produtora de Nozes Pitol pela doação da casca de noz-pecã, utilizadas neste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro, na concessão da taxa universitária.

“Cuidado com gente que não tem dúvida. Gente que não tem dúvida não é capaz de inovar, de reinventar, não é capaz de fazer de outro modo. Gente que não tem dúvida só é capaz de repetir.”

- Mario Sergio Cortella

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	OBJETIVO GERAL.....	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	13
2.1.1	Fibras naturais	14
2.2	POLI (ÁCIDO LÁTICO) (PLA)	19
2.3	MATERIAIS COMPÓSITOS	22
2.3.1	Interface em compósitos poliméricos	24
2.3.2	Agentes de Acoplamento	26
2.3.3	Plastificantes	29
2.4	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	31
2.4.1	Análise dinâmico-mecânica em compósitos de PLA	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1	MATERIAIS	35
3.2	MÉTODOS	36
3.2.1	Confecção dos compósitos	36
3.2.2	Caracterização da casca de noz-pecã.....	37
3.2.3	Caracterização dos compósitos.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE NOZ-PECÃ	40
4.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA - FTIR	41
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	45
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	47
4.5	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	50
4.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	56
4.7	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PLA E DOS COMPÓSITOS	62
5	CONCLUSÃO.....	66
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
	REFERÊNCIAS	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura química e características dos compostos utilizados	35
Tabela 2. Codificação e composição das amostras produzidas	36
Tabela 3. Componentes da casca de noz-pecã.....	40
Tabela 4. Atribuição das bandas de FTIR da CNP	42
Tabela 5. Atribuição das bandas de FTIR do PLA.....	42
Tabela 6. Atribuição das bandas de FTIR dos compósitos de PLA e CNP.....	44
Tabela 7. Propriedades mecânicas dos compósitos de PLA com casca de noz-pecã (CNP) ...	47
Tabela 8. Valores de E' , altura de pico de $\tan \delta$, T_g , largura do pico e Fator A para o PLA e compósitos de PLA com CNP	54
Tabela 9. Temperatura de início de degradação ($T_{5\%}$), temperatura da taxa máxima de perda de massa (T_{max}) e resíduo à 600 °C do PLA, da casca e dos compósitos.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação de fibras naturais	15
Figura 2. Estrutura química da celulose	16
Figura 3. Imagem mostrando a noz-pecã com destaque para a casca e o fruto.....	18
Figura 4. Estrutura química do PLA.....	19
Figura 5. Rotas de produção industriais do PLA.....	20
Figura 6. Principais áreas de aplicação do PLA	21
Figura 7. Ilustração da interface em um compósito polimérico	24
Figura 8. Representação da interação entre o agente de acoplamento a matriz e a fibra	25
Figura 9. Óleo de soja e óleo de soja epoxidado	28
Figura 10. Princípio de funcionamento do DMA	32
Figura 11. Fluxo de processamento das amostras	37
Figura 12. FTIR da casca de noz-pecã	42
Figura 13. Espectro de FTIR dos aditivos C6, C8, CC6 e CC8	43
Figura 14. Espectro de FTIR dos compósitos de PLA com CNP	44
Figura 15. Micrografia do PLA (a) e do PLA/CNP (b).....	45
Figura 16. Micrografia do PLA/CNP/C6 (a) e do PLA/CNP/CC6 (b).....	46
Figura 17. Micrografia do PLA/CNP/C8 (a) e do PLA/CNP/CC8 (b).....	46
Figura 18. Resistência à flexão e Módulo de flexão do PLA e dos compósitos de PLA com CNP	48
Figura 19. Resistência ao impacto do PLA e dos compósitos de PLA com CNP.....	50
Figura 20. Módulo de armazenamento (E') das amostras de PLA e compósitos de PLA e CNP	51
Figura 21. Módulo de perda (E'') das amostras de PLA e compósitos de PLA e CNP.....	52

Figura 22. Tan δ das amostras de PLA e compósitos de PLA com CNP.....	53
Figura 23. TGA dos ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos.....	56
Figura 24. TG (a) e DTG (b) do PLA e da CNP	57
Figura 25. TGA (a) e DTG (b) do PLA e dos compósitos de PLA com CNP e agentes de acoplamento.....	58
Figura 26. Módulo de armazenamento do PLA e seus compósitos com CNP.....	62
Figura 27. Módulo de perda do PLA e seus compósitos com CNP	64
Figura 28. Viscosidade complexa do PLA e seus compósitos com CNP.....	65

RESUMO

O desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras naturais geralmente apresenta dificuldades no seu processamento, além de efeitos indesejáveis nas propriedades do compósito, devido a incompatibilidade entre fibra e matriz. Em função destes problemas, alguns aditivos podem ser utilizados para melhorar o processamento do compósito, tais como plastificantes e agentes de acoplamento. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos, como ácido hexanoico (C6), ácido hexanodioico (CC6), ácido octanoico (C8) e ácido octanodioico (CC8) nas propriedades químicas, morfológicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas, térmicas e reológicas de compósitos de poli (ácido lático) com casca de noz-pecã. Os compósitos foram obtidos em uma extrusora duplarrosca e posteriormente amostras foram obtidas via moldagem por injeção. De maneira geral, todos os aditivos utilizados ocasionaram aumento na resistência a flexão dos compósitos, quando comparados a amostra sem aditivo, entretanto os compósitos com C8 como aditivo apresentaram as melhores propriedades, tanto em flexão quanto em tração, chegando a elevar a resistência a flexão em 72%, em relação ao compósito sem aditivos. A análise dinâmico mecânica (DMA) revelou que os compósitos aditivados são mais heterogêneos que o compósito não aditivado, conforme observado pela maior largura na metade da altura do pico de $\tan \delta$. Os compósitos aditivados apresentaram redução na temperatura de transição vítrea (T_g), o que demonstra que os óleos também podem ter agido como plastificantes. Por outro lado, a utilização de C8 no compósito acarretou no aumento da temperatura inicial de degradação, indicando melhor interação entre fibra e matriz, o que pode indicar que o óleo atuou como agente de acoplamento. Os compósitos com aditivos, apresentaram redução na viscosidade complexa, mesmo em baixas frequências, mostrando que esses compostos podem auxiliar no seu processamento. Os compostos utilizados neste trabalho demonstraram potencial como aditivos para compósitos poliméricos com fibras lignocelulósicas, apresentando efeito como plastificantes e como agentes de acoplamento.

Palavras-chave: óleos naturais, compósitos, PLA, casca de noz-pecã, aditivos

ABSTRACT

Polymer based composites with natural fibers as reinforcement generally presents problems in processing and due to the low interaction between polymers and natural fibers, often composite can suffer a downgrade in its properties. To solve that problem, some additives can be used to improve composite processability, such as plasticizers and coupling agents. This work has the objective to evaluate monocarboxylic and dicarboxylic acid, namely hexanoic acid (C6), hexanedioic acid (CC6), octanoic acid (C8) and octanedioic acid (CC8), on the chemical, mechanical, thermal, morphologic and rheologic properties of poli (lactic acid) (PLA) with pecan nutshell composites. Composites were processed in a twin-screw extruder and samples were obtained through injection molding. All additives were capable of improving composites flexural properties, compared to composite with no additive, however C8 composite where the one with the most notable improvement in flexure also in tensile modes, reaching a 72% higher flexural strength. The dynamic mechanical analysis (DMA) revealed the composites with additive were the most heterogenous ones, due to its larger full width half maximum of $\tan \delta$ peak. Composites with additive presented reduction in its glass transition temperature (T_g), demonstrating that the oils may have played a role as plasticizers. However, some oils such as C8, demonstrated an increase on degradation initial temperature, indicating that there was an improvement in matrix-fiber interactions, demonstrating that the oils had a coupling agent behavior as well. Composites with additive presented lower complex viscosity, even in low frequencies, so those compounds may facilitate composite processing. The natural oils used in this work demonstrated potential as additives for polymer composites with lignocellulosic fibers, acting as coupling agent or plasticizer.

Keywords: natural oil, composites, PLA, pecan nutshell, additive

1 INTRODUÇÃO

O provável esgotamento dos combustíveis fósseis, o crescimento da população mundial e conseqüente aumento na geração de resíduos, evidenciam a necessidade de mudança de comportamento do ser humano. Com isso, o desenvolvimento de materiais provenientes de fontes renováveis torna-se ponto de grande importância, tanto para substituir materiais que podem não estar mais disponíveis nos próximos anos, mas principalmente para produção de materiais que não causem danos ao meio ambiente.

Na busca pela sustentabilidade, os polímeros são uma das classes de materiais de grande importância, tanto industrial quanto ambiental, uma vez que a maior parte dos polímeros utilizados são provenientes do petróleo e por seu descarte estar associado constantemente à problemas ambientais. O poli(ácido láctico) (PLA) é um polímero termoplástico que aparece como alternativa à polímeros convencionais. Ele tem origem natural e é proveniente de fontes renováveis, podendo ser obtido de diversas fontes, como o milho e a cana de açúcar, e, além disso, é um polímero biodegradável (FARAH; ANDERSON, 2016).

O PLA é utilizado como matriz para compósitos, e como é um polímero biodegradável, seu uso geralmente é associado a compósitos verde reforçados, com fibras naturais lignocelulósicas, tais como a madeira e casca de nozes. A incorporação de fibras naturais pode trazer alguns benefícios, como a redução do custo e melhorias nas propriedades mecânicas, físicas e químicas do compósito em relação aos materiais de partida isolados (ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al., 2017; MURARIU; DUBOIS, 2016; QUILES-CARRILLO et al., 2018).

Entretanto compósitos com PLA e fibras naturais podem apresentar dificuldades de processamento, alta fragilidade e baixa compatibilidade entre fibra e matriz. Por essa razão, buscam-se formas de melhorar a processabilidade do PLA e também a compatibilidade entre matriz e carga, no caso de compósitos. A adição de plastificantes ou auxiliares de fluxo é a solução usual para melhorar a processabilidade e ductibilidade do PLA. O uso de agentes de acoplamento é a alternativa para melhorar a interação entre fibra e matriz (AVOLIO et al., 2018; CHEN et al., 2020; FRONE et al., 2011).

Desta forma, este trabalho irá avaliar a utilização de ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos como possíveis aditivos em compósitos de PLA reforçado com casca de noz pecã que possam atuar tanto como plastificantes quanto como agentes de acoplamento.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de ácidos monocarboxílicos (hexanoico e octanoico) e ácidos dicarboxílicos (hexanodioico e octanodioico) como aditivos em compósitos de PLA reforçado com resíduos de casca de noz-pecã.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a influência dos ácidos hexanoico, ácido octanoico, ácido hexanodioico e ácido octanodioico como aditivos de fonte renovável nas propriedades mecânicas, reológicas, dinâmico-mecânicas, químicas e térmicas de compósitos de PLA reforçados com casca de noz-pecã;

Verificar o efeito causado pela adição dos ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos na processabilidade do material por meio da avaliação das propriedades mecânicas, reológicas e dinâmico-mecânicas de compósitos de PLA reforçados com casca de noz-pecã;

Verificar a influência dos aditivos na adesão interfacial da fibra com a matriz utilizando microscopia eletrônica de varredura e avaliando suas propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas;

Avaliar a influência da fase de reforço nas propriedades físicas, térmicas, mecânicas, dinâmico-mecânicas e químicas do compósito, em relação ao polímero puro.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

O crescimento populacional e o avanço da tecnologia nas últimas décadas contribuíram para alavancar o setor agroindustrial em função da maior demanda por alimentos (WORLD BANK, 2019). Paralelo ao crescimento da produção de alimentos vem ocorrendo também o aumento da geração de resíduos e subprodutos provenientes do setor agroindustrial tais como, a casca de cereais, bagaço da cana de açúcar e casca de nozes (LIJÓ et al., 2017; SURENDRA et al., 2016).

Alguns tipos de resíduos, como a casca de cereais, batata e vegetais podem ser destinados para a alimentação de animais e geração de energia, ou seja, usos que possuem baixo retorno econômico (NASSARY; NASOLWA, 2019; SAN MARTIN; RAMOS; ZUFÍA, 2016). Entretanto, grande parte dos resíduos gerados não é reaproveitado, sendo descartados na natureza ou em aterros, onde o acúmulo destes materiais e a decomposição descontrolada geram problemas ambientais. A decomposição destes resíduos polui a atmosfera com a geração de gases como NO, NO₂, CH₄ e SO₂, além de produzir chorume que, juntamente com a chuva, pode ser lixiviado e permear no solo contaminando os lençóis freáticos (DAI et al., 2018; HAN et al., 2016; HARRISON et al., 2019).

Além dos problemas causados pelo descarte dos resíduos agrícolas e a necessidade de encontrar melhores alternativas para a sua utilização, o esgotamento dos combustíveis fósseis, bem como a poluição causada pelo seu uso, produz um cenário favorável e necessário à pesquisa de alternativas a esse tipo de combustível. Diversos estudos buscam utilizar resíduos agrícolas como fonte para a produção de biogás e biodiesel, a partir de produtos secundários como o bagaço da cana de açúcar. Estes estudos demonstraram que é possível substituir combustíveis convencionais como o próprio diesel, utilizando materiais de fontes renováveis além de reduzir a poluição gerada pela sua utilização (LIJÓ et al., 2017; SOTO et al., 2019; SURENDRA et al., 2016).

Porém, o potencial deste tipo de resíduo não se resume apenas a estas alternativas. Este tipo de resíduo é constituído por diversos compostos químicos de grande interesse para a indústria, tais como, flavonoides, açúcares, polifenóis, celulose, álcool e antioxidantes.

Alternativas, como a utilização de resíduos decorrentes da produção de vinho como agentes antioxidantes para polímeros vem sendo muito estudadas, como demonstrado no estudo conduzido por Ambrogi et al., (2011), que utilizaram compostos baseados em subprodutos da produção de vinhos como antioxidantes naturais para o polipropileno (PP). Em seu trabalho foi evidenciado que alguns dos antioxidantes produzidos demonstraram bons resultados podendo ser utilizado como antioxidantes para o PP sob condição de degradação oxidativa.

A lignina é um grande exemplo de material com grande flexibilidade de aplicações que constituem esses resíduos. Um material conhecido, entre outras, por suas propriedades antioxidantes, é o segundo polímero natural mais abundante no planeta, caracterizado por ser um biopolímero composto por grupos fenólicos. A lignina pode promover um efeito antioxidante em polímeros, tais como as poliolefinas, protegendo-os contra oxidação via radical livre. Além disto, devido à sua estrutura aromática, a lignina tem potencial para ser utilizada como reforço em compósitos e também pode ser utilizada como um precursor para obtenção de fibra de carbono (AGUSTIN-SALAZAR et al., 2018; COLLINS et al., 2019; KIRSCHWENG et al., 2017).

Muitas vezes a reciclagem dos resíduos agrícolas aponta para materiais compósitos, área na qual estes subprodutos possuem grande potencial, tanto para substituir fibras sintéticas e inorgânicas utilizadas em massa pela indústria, quanto para a criação de compósitos para novas aplicações. Frequentemente pesquisas envolvendo a utilização de resíduos como serragem, casca de arroz e bagaço de cana de açúcar em compósitos com poliolefinas são realizadas. No entanto, este tipo de compósito tem algumas desvantagens, como a fraca interação entre fibra e matriz devido à diferente natureza de seus grupos químicos, dificuldades de processamento devido a elevada viscosidade da mistura e também a maior absorção de água pelo compósito em comparação com o polímero, devido à presença da fibra de origem natural (HAQUE et al., 2019; JIANG et al., 2018; SOTO et al., 2019).

2.1.1 Fibras naturais

Alguns estudos têm mostrado que as fibras naturais vêm substituindo as fibras sintéticas em ramos como a indústria automotiva, seja por benefícios como a redução de custo, redução de peso, ganhos em propriedades mecânicas, mas também por aspectos ambientais, que incluem, por exemplo, sua biodegradabilidade (AHMAD; CHOI; PARK, 2015; SANJAY et al., 2018). Essas fibras naturais geralmente são classificadas em três classes principais:

vegetal, animal e mineral, como mostrado na Figura 1 (AKIL et al., 2011; SANJAY; ARPITHA; YOGESHA, 2015).

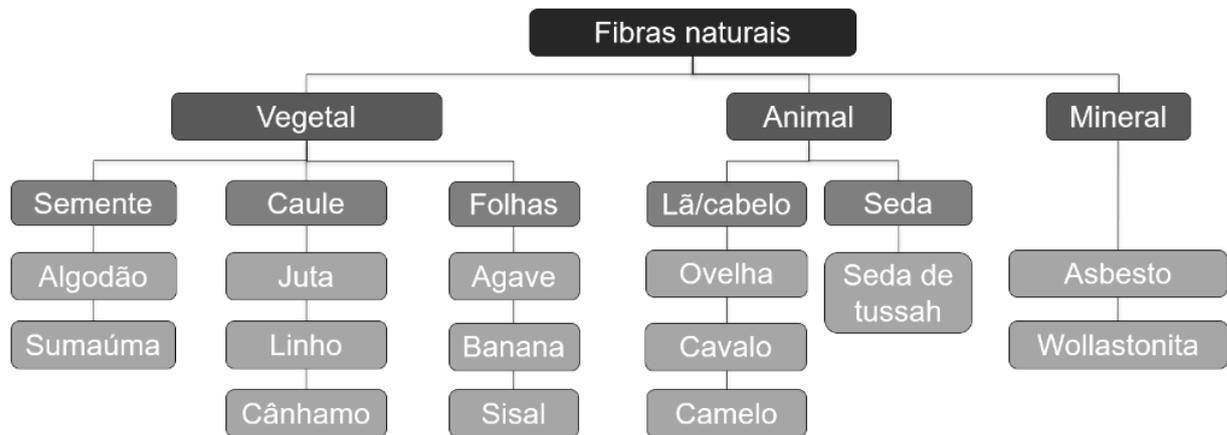


Figura 1. Classificação de fibras naturais (adaptado de SANJAY; ARPITHA; YOGESHA, 2015)

As fibras naturais de origem vegetal, são conhecidas por serem de fontes renováveis e por sua biodegradabilidade, fatores que elevam a sua importância devido a consciência ambiental que vem crescendo e tomando mais forma atualmente. Outras vantagens incluem baixa densidade, baixa abrasividade (vantajoso por reduzir o desgaste do equipamento no processamento) e alta rigidez. As desvantagens para esses materiais são a baixa resistência à temperatura de processamento (o que limita a matriz e processo utilizados), alta absorção de umidade e baixa resistência ao impacto quando comparado com fibras sintéticas (PICKERING; EFENDY; LE, 2016; SHEKAR; RAMACHANDRA, 2018).

Devido às variações na composição química das fibras naturais de origem vegetal, que são influenciadas por fatores como a fonte da fibra (de qual planta é extraída), o local de produção, época do ano em que foi colhida e clima, as propriedades das fibras podem sofrer variações. Geralmente o desempenho destas fibras está ligado à quantidade de celulose presente, principalmente celulose cristalina, então, pode-se dizer que quanto maior o teor de celulose, melhor devem ser as propriedades mecânicas da fibra. Alguns exemplos de fibras com alto desempenho são o linho, cânhamo e sisal, que alcançam propriedades mecânicas comparáveis as da fibra de vidro, em termos de módulo de elasticidade (AHMAD et al., 2014; PICKERING; EFENDY; LE, 2016).

Os materiais lignocelulósicos, são compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, além de outros componentes como pectina e extrativos e cada um dos componentes destes materiais é responsável por um aspecto de suas propriedades (AGUSTIN-SALAZAR et al., 2018; POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2012; ROJAS, 2016). A

estrutura química da celulose é apresentada na Figura 2. A celulose é um polímero natural semicristalino e concede propriedades mecânicas as fibras naturais. Nas fibras a celulose se apresenta na forma de microfibrilas em arranjos helicoidais. Um dos fatores que afeta as propriedades mecânicas da fibra, é o ângulo da microfibrila em relação ao centro da fibra, uma vez que um ângulo menor facilita a orientação da celulose no sentido da sua fibra. Portanto, pode-se inferir que fibras com alto teor de celulose e com um menor ângulo, tendem a exibir propriedades mecânicas superiores as fibras com baixo teor de celulose ou com ângulos elevados (BALLA et al., 2019; SANJAY et al., 2019).

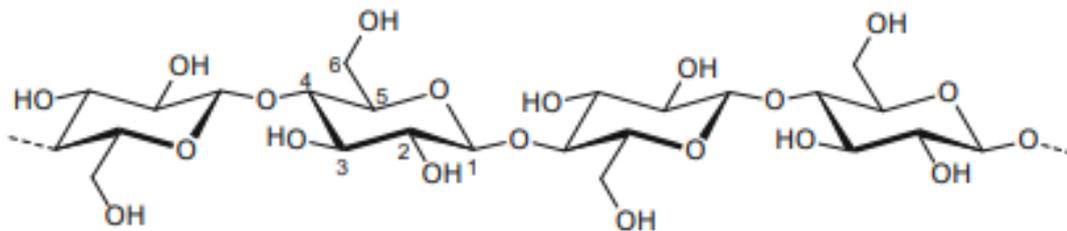


Figura 2. Estrutura química da celulose (ROJAS, 2016)

A lignina e a hemicelulose juntas, formam uma fase amorfa que envolve a celulose. Estes dois componentes, além de auxiliar a dar forma à fibra, são responsáveis por algumas propriedades importantes, como a absorção de água e inchamento. A presença da hemicelulose influencia a resistência térmica da fibra, muito em função de sua baixa massa molecular. Fibras com alto teor de hemicelulose têm tendência a absorver muita umidade, por isso podem degradar em temperaturas menores em relação a fibras com baixo teor de hemicelulose. Assim, em aplicações onde a exigência térmica é maior, é preferível utilizar fibras com menor teor de hemicelulose (AZAMMI et al., 2020; SHEKAR; RAMACHANDRA, 2018).

Em contrapartida, a lignina é um polímero natural complexo, com estrutura química apresentando diversos anéis aromáticos, o que faz com que seja necessária maior energia para romper suas ligações, quando comparado com polímeros mais simples, como a celulose e a hemicelulose e isso pode lhe conferir propriedades antioxidantes (COLLINS et al., 2019). Além disso, alguns estudos demonstram a capacidade da lignina como antioxidante natural não somente enquanto componente de fibras lignocelulósicas, mas também quando adicionada isoladamente em sistemas poliméricos. Gadioli, Waldman e De Paoli (2016) compararam a lignina e o Irganox 1010 como antioxidante para o PP e expuseram a envelhecimento acelerado. Os autores perceberam um melhor comportamento antioxidante da lignina em comparação com

o Irganox 1010, demonstrando que o aparecimento de novas bandas carbonila foi reduzido e assim preservando por mais tempo as propriedades mecânicas do PP.

Trabalhos recentes envolvendo a utilização a casca de frutos secos, como as nozes macadâmia, pecã, argan e caju, enfatizam o potencial da utilização de fibras lignocelulósicas como fase de reforço para compósitos. A utilização deste tipo de material geralmente é associada com polímeros renováveis, como o poli(ácido láctico) (PLA) e o polihidroxibutirato (PHB), mas a utilização de *commodities* como o polietileno de alta densidade (HDPE) e o polipropileno (PP) também são reportadas. A utilização deste tipo de reforço geralmente leva a um aumento no módulo elástico e redução do alongamento, em comparação com o polímero puro, isso é atribuído à fraca interação entre fibra e matriz, típico das fibras naturais (AGUSTIN-SALAZAR et al., 2018; DONG et al., 2017; ESSABIR et al., 2015; GOMES et al., 2018).

2.1.1.1 Casca de noz-pecã

A noz-pecã é um fruto seco originário dos Estados Unidos, na região da Califórnia e também muito cultivado no México, sendo estes os maiores produtores mundiais do fruto, que tem uma produção estimada de mais de 139739 toneladas (INC, 2020). Estima-se que o Brasil seja o sexto maior produtor do fruto, sendo o segundo da América Latina (o primeiro é o Peru) com produção anual de cerca de 2000 toneladas e tendo o Rio Grande do Sul como estado com a maior produção do país (MARTINS, 2018).

A Figura 3 mostra a imagem do fruto de noz-pecã, indicando a sua casca e o seu fruto propriamente dito. A casca de noz-pecã corresponde a cerca de 50% em massa do fruto, sendo geralmente descartada ou incinerada, o que pode levar a problemas ambientais. Apesar de geralmente ser subutilizada, a casca de noz-pecã tem potencial como reforço em compósitos poliméricos, uma vez que é um material fibroso, composto por materiais que podem elevar algumas propriedades em compósitos (AGUSTIN-SALAZAR et al., 2018; ALDANA et al., 2015).



Figura 3. Imagem mostrando a noz-pecã com destaque para a casca e o fruto

Cerca de 90% da casca é composta por celulose, lignina e hemicelulose, o restante da biomassa é composta por cálcio e potássio, lipídios, proteína e umidade e seus extrativos são ricos em polifenóis. O estudo conduzido por Agustin-Salazar et al., (2018) caracterizou a casca de noz-pecã e constatou que em sua composição, 57% em massa é referente à lignina e 39% em massa corresponde à holocelulose, que compreende a celulose e a hemicelulose.

Devido a sua composição, os componentes da casca de noz-pecã podem influenciar na compatibilidade com a matriz, quando utilizada como carga em compósitos devido a presença de hidroxilas em sua superfície. Além disso, a presença de extrativos pode causar problemas no processamento caso a temperatura utilizada seja excessiva para a casca, por isso alguns autores recorrem a tratamentos para retirada dos extrativos ou mesmo para separar os constituintes da casca, como a celulose e a lignina a fim de obter melhor compatibilização entre o reforço e a matriz (AGUSTIN-SALAZAR et al., 2018; SÁNCHEZ-ACOSTA et al., 2019).

Isso foi evidenciado no trabalho conduzido por Sánchez-Acosta et al., (2019), onde compósitos de PLA com casca de noz-pecã foram produzidos. Os compósitos foram produzidos com casca de noz-pecã em proporções de 5 e 7,5% em massa, sendo produzidas amostras com a fibra tratada e sem tratamento, e no tratamento da fibra, foram extraídos os ácidos graxos. Os autores constataram que os compósitos com fibras tratadas apresentaram melhores resultados tanto nas propriedades mecânicas do compósito quanto em propriedades físicas, como a densidade que foi mais elevada. Os autores atribuíram essa melhora justamente a remoção dos ácidos graxos, que devido a sua natureza química, podem atuar como lubrificantes no

compósito. Então a remoção desses compostos pode ter facilitado a interação entre a o PLA e a casca de noz-pecã, o que justificaria o melhor desempenho mecânicos destes compósitos.

2.2 POLI (ÁCIDO LÁTICO) (PLA)

O poli(ácido lático) (PLA) é um polímero proveniente de fontes naturais renováveis, como o amido de milho, trigo e a cana de açúcar. É um dos polímeros biodegradáveis mais estudados e utilizados atualmente em função de seu potencial como substituto a polímeros sintetizados a partir de combustíveis fósseis largamente utilizados, como o polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS) (FARAH; ANDERSON, 2016)

A estrutura química do PLA é representada na Figura 4. Ele caracteriza-se por ser um poliéster alifático obtido a partir do ácido lático, com diversas rotas de obtenção possíveis, sendo que as rotas mais utilizadas atualmente pela indústria, são a policondensação e polimerização por abertura de anéis. Entretanto, todas as formas difundidas de síntese do PLA são de difícil processamento, uma vez que é necessário um controle rigoroso do pH, temperatura e pressão durante a sua polimerização, o que acaba elevando o seu valor de mercado e prejudicando a sua competitividade frente as poliolefinas (JAMSHIDIAN et al., 2010; MARTINS; DE PAOLI, 2002).

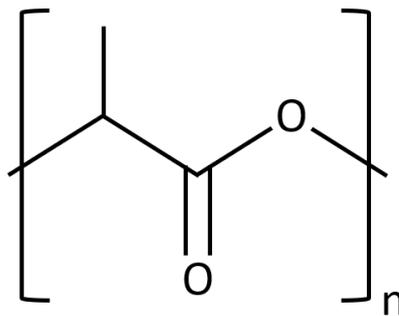


Figura 4. Estrutura química do PLA

O PLA é obtido a partir da síntese do ácido lático, produto este que pode ser fermentado através de açúcares encontrados em materiais provenientes de fontes renováveis e resíduos agroindustriais, tais como o algodão, a cana de açúcar e o amido de milho. Essa é uma das razões que o posicionam entre os biopolímeros mais promissores do mercado, devido à possibilidade de sintetizar um polímero classificado como *commodity* a partir de materiais de fontes naturais que são encontradas em larga escala em muitas regiões do mundo (FAHIM; CHBIB; MAHMOUD, 2019; FARAH; ANDERSON, 2016).

Considerando as rotas mais utilizadas, o PLA pode ser obtido por condensação azeotrópica ou por polimerização por abertura de anel, a partir dos estereoisômeros do ácido láctico, o L-ácido láctico e D-ácido láctico, como apresentado na Figura 5. Dentre esses dois métodos, a polimerização por abertura de anel é a que apresenta melhores resultados, pois o polímero obtido tende a apresentar maior massa molar, o que no caso do PLA geralmente isso é traduzido em melhores propriedades mecânicas. Por outro lado, a rota por condensação por desidratação azeotrópica possui dificuldade quanto a retirada de água e impurezas, e por esta razão, a massa molar alcançada é menor (LIM; AURAS; RUBINO, 2008; MURARIU; DUBOIS, 2016).

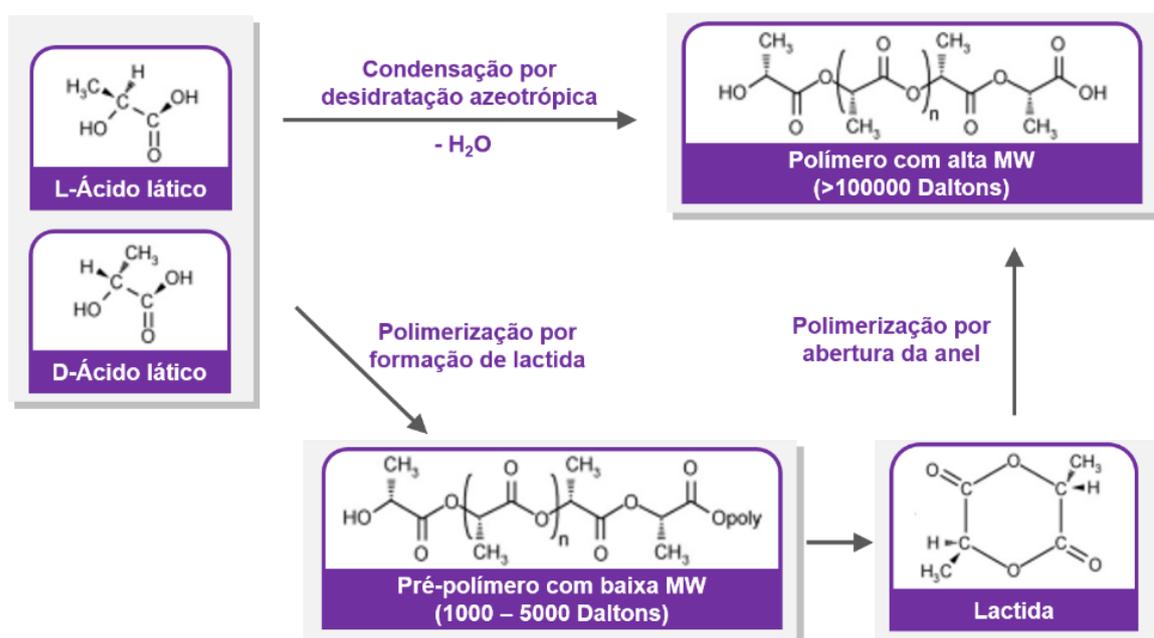


Figura 5. Rotas de produção industriais do PLA (adaptado de LIM; AURAS; RUBINO, 2008; MURARIU; DUBOIS, 2016)

Além do PLA ser obtido a partir de fontes renováveis, a sua produção é mais sustentável, quando comparada aos polímeros derivados do petróleo. Para a sua produção, é necessário utilizar uma quantidade menor de energia (entre 25% e 55%), em consequência há redução também na emissão de gases do efeito estufa, muito disso devido ao consumo de dióxido de carbono (CO₂) necessário para o crescimento dos materiais utilizados em sua produção, como os resíduos agroindustriais (FARAH; ANDERSON, 2016; JAMSHIDIAN et al., 2010).

As aplicações para o PLA são vastas e bastante diversificadas, como ilustrado na Figura 6. O PLA tem aplicação na indústria automotiva, principalmente quando matriz para compósitos poliméricos, com fibras como o kenaf. É um polímero próprio para utilização com

alimentos, sendo possível utilizá-lo na forma de embalagens. Com o crescimento das área de manufatura aditiva o PLA ocupa um papel principal, por ser um dos filamentos mais utilizados nessa área com a impressão 3D. Por fim uma das áreas de maior destaque para esse polímero é na da saúde e farmacêutica. É um polímero bioabsorvível e por isso também é utilizado na fabricação de parafusos, *scaffolds* entre outros produtos utilizados em procedimentos cirúrgicos, sendo uma alternativa não permanente a outros materiais, como o aço inox, poli(éter-éter-cetona) (PEEK) e titânio (FARAH; ANDERSON, 2016; MURARIU; DUBOIS, 2016).

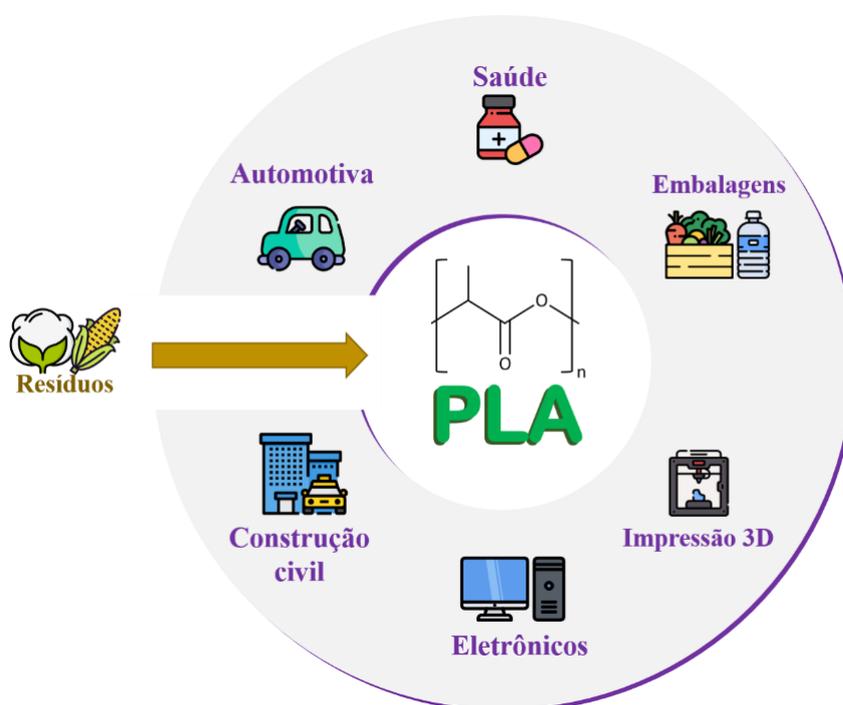


Figura 6. Principais áreas de aplicação do PLA

Quanto ao seu desempenho, o PLA é um polímero de elevado módulo elástico, na faixa de 3500 MPa, quando comparado a outros polímeros termoplásticos, destaca-se por suas propriedades de barreira a gases e ópticas, que lhe qualificam para ser utilizado em embalagens para a indústria alimentícia. A sua temperatura de transição vítrea (T_g) varia entre 50°C e 70°C, com isso, na temperatura ambiente ($\approx 20^\circ\text{C}$) é um polímero frágil, com alongamento na ruptura geralmente abaixo de 10%, e além disso, possui custo elevado em comparação aos *commodities*. Apesar do seu custo mais elevado, é um dos biopolímeros mais atrativos do mercado, por conta de suas propriedades já citadas, por ser um polímero de origem natural e em função de sua biodegradabilidade, o PLA é frequentemente utilizado como matriz polimérica em compósitos verdes, ou seja, em compósitos onde todos os componentes são provenientes de fontes renováveis (CORNEILLIE; SMET, 2015; FARAH; ANDERSON, 2016).

Entretanto, o PLA possui algumas limitações, tanto em sua aplicação quanto em seu processamento. Se por um lado a baixa temperatura para ser processado ($\approx 190^{\circ}\text{C}$) possibilita sua utilização como uma matriz para compósitos poliméricos com fibras naturais, permitindo assim a produção de compósitos verdes, por outro lado não pode ser utilizado em aplicações que exijam resistência a altas temperaturas, sendo usado de forma geral em temperatura ambiente, até cerca de 35°C (GRAUPNER; HERRMANN; MÜSSIG, 2009; KAISER et al., 2013). Do ponto de vista do processamento, o PLA pode apresentar dificuldades em seu processamento uma vez que sua massa molar tende a sofrer grande variação de acordo com o PLA utilizado, o que irá afetar principalmente a sua viscosidade (FARAH; ANDERSON, 2016). As dificuldades de processamento podem ser aumentadas quando são adicionadas cargas ao polímero, visto que estas cargas tendem a aumentar a viscosidade do material. Em ambos os casos, podem ser utilizados plastificantes e agentes de fluxo para facilitar o processamento do compósito (AVOLIO et al., 2018; DARIE-NIȚĂ et al., 2016).

2.3 MATERIAIS COMPÓSITOS

Um material compósito é resultado da mistura de dois ou mais materiais diferentes. Para ser considerado como compósito, um material não pode ser dissolvido no outro. Além disto, as propriedades do compósito devem ser diferentes daquelas dos materiais utilizados. Segundo a norma ASTM D3879-19, compósitos são materiais constituídos por dois ou mais materiais, insolúveis um no outro, geralmente constituídos por uma fase dispersa, envolvida por uma fase chamada de matriz (ASTM INTERNATIONAL, 2009).

A matriz é a fase responsável por dar forma ao material e envolver a fase dispersa, além de proteger e transferir os esforços para o reforço. Essa fase pode ser metálica, cerâmica ou polimérica, a última, porém é a mais comumente utilizada, por sua relativa facilidade de processamento e moldabilidade frente às outras. Ela é responsável pelo acabamento do material, por evitar a propagação de trincas decorrente dos esforços sofridos durante a sua vida útil e também tem o papel de isolar as fibras ou partículas umas das outras, de forma que possam responder individualmente aos esforços (CLYNE; HULL, 2019).

Por outro lado, a fase dispersa, ou reforço, é aquela que geralmente possui as propriedades mecânicas mais elevadas dentro do compósito, tais como módulo de Young e de resistência à tração. Algumas das funções da fase dispersa são de resistir aos esforços aplicados ao material e de conferir rigidez ao mesmo. Esta fase pode se apresentar de diversas formas,

tais como, partículas, fibras, *flakes*, *whiskers* e placas, sendo a forma de fibra uma das mais utilizadas, devido a sua capacidade de resistência mecânica frente às demais. Devido as diferentes propriedades e características dos materiais que o constituem, os compósitos são materiais muito versáteis, que podem ser desenvolvidos para alcançar propriedades superiores àquelas que os mesmos materiais isoladamente não possuem (CLYNE; HULL, 2019; MURARIU; DUBOIS, 2016).

A forma como o reforço está disperso na matriz tem grande influência na resposta mecânica do compósito desenvolvido. Vários são os sistemas apresentados pela fibra e matriz, porém em compósitos poliméricos, usualmente são utilizados os sistemas particulados, com reforço em forma de partículas ou fibras curtas. Já os sistemas com fibras longas, são largamente utilizados em compósitos laminados. A razão de aspecto (comprimento / diâmetro) do reforço é outro fator relevante nas suas propriedades mecânicas. Reforços com elevada razão de aspecto tendem a conferir maior rigidez ao compósito (CHAWLA, 2012; CLYNE; HULL, 2019). Quanto a configuração, compósitos com a fase dispersa particulada, tendem a apresentar propriedades isotrópicas, isso é, propriedades semelhantes tanto no sentido longitudinal quanto no transversal, enquanto que compósitos com fase dispersa em forma de fibras longas, quando orientadas em um sentido específico, apresentam propriedades anisotrópicas, com maior resistência no sentido da longitudinal ao sentido da fibra.

Muitos dos compósitos tradicionais utilizam a fibra de vidro como fase de reforço em matriz polimérica. Este sistema é amplamente explorado no ramo automobilístico, onde a redução da massa do veículo e o desempenho mecânico, quando comparado com outros materiais como alumínio e aço, o favorecem. Outro sistema muito explorado é o sistema com polímeros termorrígidos, como a resina epóxi, e com uma fase dispersa formada por fibra de carbono ou kevlar, que em função de suas elevadas propriedades mecânicas são utilizadas em aplicações que requerem elevado desempenho, como em componentes para a indústria militar e aeroespacial. Além disso, compósitos utilizando fibras naturais estão ganhando espaço na indústria, substituindo aplicações onde até então se utilizava fibra de vidro, em seu lugar utilizando materiais como resíduos de madeira, bambu e sisal (COLLINS et al., 2019; SANJAY et al., 2018). Dentre as características essenciais para se caracterizar um compósito está à existência de uma interface entre os materiais, de forma que não sejam solúveis um no outro.

2.3.1 Interface em compósitos poliméricos

A interface é a região de transição entre uma fase e outra no compósito, pode-se dizer que é uma fronteira formada entre as fases (matriz e reforço). Geralmente ela é descrita como uma região bidimensional, onde ocorrem mudanças nas características dos materiais, como a concentração de alguns elementos químicos, mudança na densidade, módulo elástico, condutividade térmica e estrutura cristalina. Pode-se observar na Figura 7 uma ilustração da interface em um compósito matriz e fibra. A interface se localiza ao redor das fibras, e isso inclui a camada superficial da fibra e a superfície da matriz. Para que o compósito tenha maior êxito, é fundamental que haja interação entre a fibra e a matriz, de forma que a fibra seja aderida, envolvida e protegida pela matriz. Desta forma, a matriz é capaz de transferir os esforços sofridos por ela de forma eficiente para a fibra, que é o material com maior resistência mecânica e assim conferir maior rigidez ao compósito, além de proteger a fibra contra oxidação e degradação, por exemplo. De forma contrária, se não houver adesão, a interface será uma região dominada por vazios, gerando assim maior tendência em ocorrer o descolamento da fibra o que por sua vez irá comprometer o desempenho do compósito (AZAMMI et al., 2020; CHAWLA, 2012).

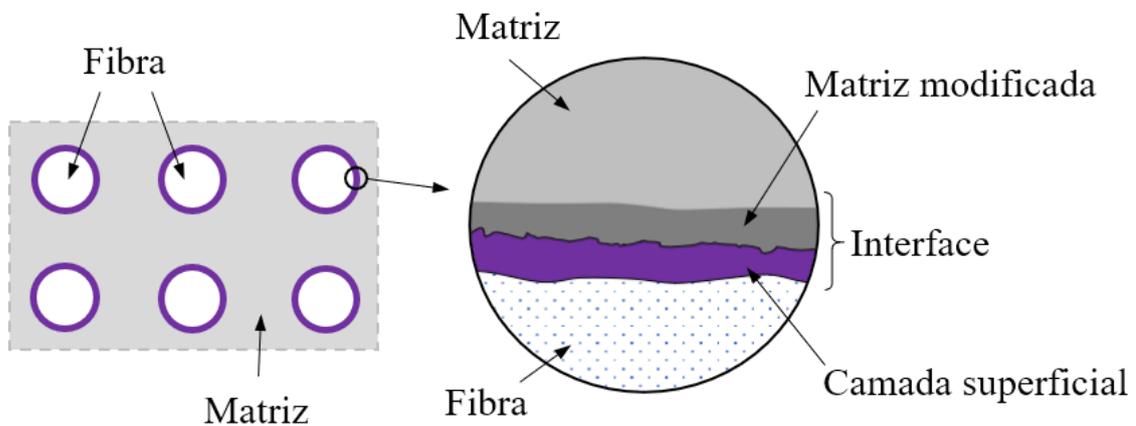


Figura 7. Ilustração da interface em um compósito polimérico (adaptado de AZAMMI et al., 2020)

Mas a interação entre as fases depende muito da afinidade química entre a fibra e a matriz utilizada. Matrizes poliméricas geralmente são hidrofóbicas enquanto fibras lignocelulósicas são materiais hidrofílicos, devido à presença de hidroxilas em sua superfície. Nesses casos a fibra não apresenta molhabilidade em relação a matriz, o que deve resultar em uma ligação fraca entre as fases (SANJAY et al., 2019; SHEKAR; RAMACHANDRA, 2018).

Para melhorar a interação entre as duas fases é possível realizar modificações químicas em suas estruturas. A modificação é responsável por criar um ambiente propício para que as duas fases interajam e para isso podem ser utilizadas algumas técnicas, como o tratamento superficial da fibra, removendo componentes que podem prejudicar a adesão e também a utilização de compostos conhecidos como agentes de acoplamento. Os agentes de acoplamento podem interagir com a superfície hidrofílica da fibra e se entrelaçar com as cadeias poliméricas, criando uma ligação entre as fases (BLEDZKI et al., 2008; POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2014; QUILES-CARRILLO et al., 2018). Diferentes agentes de acoplamento são utilizados nesses casos, como o anidrido maleico, utilizado industrialmente, copolímeros em bloco e óleos naturais modificados quimicamente, como o óleo de soja epoxidado (LIU; XIE; QIU, 2016; QUILES-CARRILLO et al., 2018).

A ilustração da compatibilização entre uma matriz polimérica e uma fibra lignocelulósica pode ser observada na Figura 8.

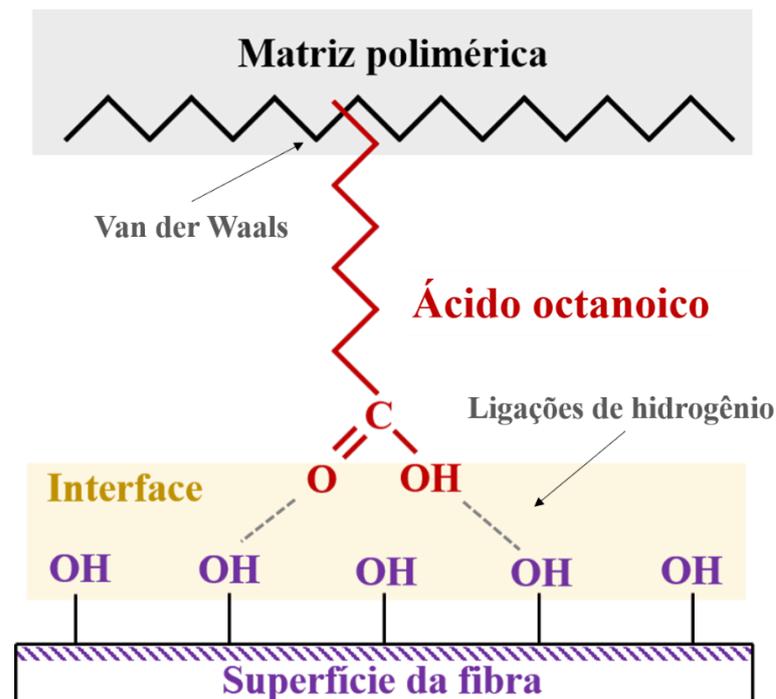


Figura 8. Representação da interação entre o agente de acoplamento a matriz e a fibra (adaptado de POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2014)

O agente de acoplamento, nesse caso o ácido octanoico, possui grupamento polar em uma extremidade enquanto a sua outra extremidade tem caráter apolar. A última pode interagir com a cadeia polimérica, principalmente por forças de Van der Waals, e a sua extremidade polar interage com os grupamentos hidroxilas presentes na superfície da fibra, formando

ligações de hidrogênio. Dessa forma há interação entre a fibra natural e a matriz polimérica, o que deve possibilitar uma maior adesão da fibra na matriz, traduzindo-se em melhores propriedades mecânicas e térmicas, por exemplo, para os compósitos (POLETTTO; ZATTERA; SANTANA, 2014).

2.3.2 Agentes de Acoplamento

Os agentes de acoplamento são compostos químicos que tem a função de melhorar a interação entre as duas fases, melhorando a adesão da matriz com a fibra. Naturalmente, fibras como as de vidro, basalto e as lignocelulósicas, por conterem grupos hidroxilas em sua superfície, não possuem uma boa interação com matrizes poliméricas. Uma forma muito utilizada na indústria para melhorar a interação é o tratamento destas fibras com silano. As moléculas de silano são bifuncionais, reagindo com as hidroxilas presentes nas fibras utilizadas e também com a estrutura apolar da matriz polimérica, dessa forma melhorando a adesão entre as fases (ARSLAN; DOGAN, 2018; XIE et al., 2010).

Porém o tratamento das fibras não é a única alternativa, uma vez que modificação química da matriz polimérica é uma possibilidade. Grupos funcionais polares, como o grupo anidrido, podem ser enxertados no polímero, e como possuem afinidade para interagir com a superfície das fibras, melhoram a interação da matriz polimérica com a fase dispersa (EL-SABBAGH, 2014).

Agentes de acoplamento naturais, como óleos, vem sendo utilizados como alternativa aos agentes de acoplamento sintéticos. Estes óleos geralmente apresentam grupos funcionais polares e regiões apolares em sua estrutura, podendo dessa forma, interagir tanto com o polímero quanto com a fibra natural, da mesma forma que os agentes de acoplamento sintéticos utilizados na indústria (POLETTTO, 2018; QUILES-CARRILLO et al., 2018).

O efeito de óleos naturais como agentes de acoplamento em um compósito de PP reciclado com pó de madeira foram avaliados por Poletto, Zattera e Santana (2014). Foram utilizados ácidos hexanoico (C6), octanoico (C8), decanoico (C10) e dodecanoico (C12) na proporção de 2% em massa. Todos os ácidos foram capazes de promover interação entre o polímero e a madeira, causando o aumento na estabilidade térmica, porém foi com o ácido octanoico o melhor resultado obtido, sendo comparável ao PP graftizado com anidrido maleico, agente esse, que é muito conhecido por ser utilizado com fibras naturais.

Seguindo na mesma linha, Martins e Santana (2016) utilizaram ácidos carboxílicos como agentes de acoplamento, em um compósito de PP com amido termoplástico (TPS), porém esses com tamanho de cadeia maior, de 14 a 18 carbonos, sendo eles, os ácidos mirístico (C14), palmítico (C16) e esteárico (C18). Os óleos foram utilizados em uma proporção de 3% em massa. Para este compósito os ácidos carboxílicos se mostraram eficazes, aumentando a resistência ao impacto, resistência à tração e maior alongamento, quando comparados ao compósito sem óleos. Em ambos os trabalhos, os autores atribuem a interação à reação química entre as hidroxilas da fase dispersa com o grupo carboxila e interação entre as cadeias do polímero e dos ácidos carboxílicos avaliados.

Além dos ácidos carboxílicos, outros óleos vegetais vêm sendo utilizados como agentes de acoplamento. Castro et al., (2017) desenvolveu compósitos a base de biopolietileno de alta densidade (HDBPE) e fibra de curauá, utilizando dois óleos vegetais como agente de acoplamento, o óleo de rícino e o óleo de canola na proporção de 5, 10, 15 e 20% em massa. Segundo os autores, a presença de grupos polares nos óleos faz com que a interação fibra matriz fosse intensificada. Por outro lado, o aumento na proporção de óleo vegetal, fez com que ele atuasse como plastificante, melhorando a processabilidade do compósito. Dessa forma os óleos apresentaram caráter ambíguo, atuando tanto como agentes de acoplamento, devido a sua estrutura química, com hidroxilas e regiões apolares, quanto como plastificantes, devido ao seu grande tamanho de cadeia. Dessa forma as propriedades puderam ser balanceadas ajustando a proporção de óleo utilizada.

Um dos problemas apresentados por óleos naturais quando utilizados como agentes de acoplamento, pode ser o seu tamanho de cadeia, pois eles começam a se comportar como plastificantes, tendo pouco caráter como agentes de acoplamento, dessa forma aumentando a ductibilidade do compósito, mas por outro lado reduzindo propriedades como resistência a flexão e a estabilidade térmica. Para resolver esse problema alguns autores recorrem a modificação química dos óleos, aumentando o número de grupamentos polares em sua estrutura, de forma a facilitar a interação com as fibras, como demonstrado na Figura 9, onde é possível observar o maior número de grupos polares no óleo de soja epoxidado em comparação com o óleo de soja (DAI et al., 2014; POLETTTO, 2018).

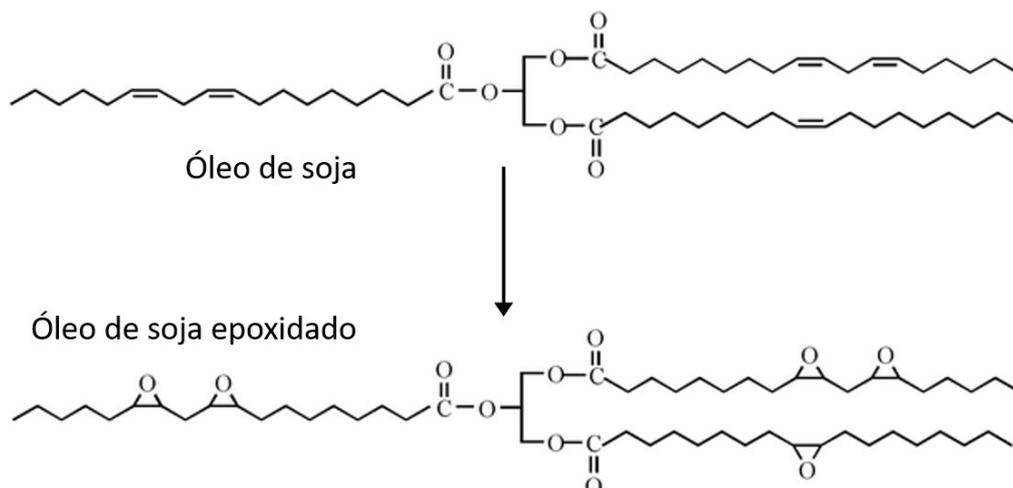


Figura 9. Óleo de soja e óleo de soja epoxidado

Por isso, no trabalho desenvolvido por Poletto (2018), óleo de soja foi modificado quimicamente, utilizando anidrido maleico, e dessa forma utilizado como agente de acoplamento em um compósito de PP reciclado e pó de madeira. Comparando o uso do óleo de soja natural (SO) e do óleo de soja modificado com anidrido maleico (MASO), o autor destacou o aumento nas propriedades mecânicas, com elevação de até 10% na resistência à flexão do compósito. Ainda, o compósito com MASO teve sua estabilidade térmica melhorada, atribuídas pelo autor à melhor interação entre fibra e matriz. Por outro lado, o compósito com SO apresentou redução na estabilidade térmica e também redução do módulo em flexão, agindo como um plastificante e/ou lubrificante.

Liminana et al. (2018) utilizou óleos vegetais modificados em seu trabalho. Foram desenvolvidos compósitos a base de poli(succinato de butileno) (PBS) e casca de amêndoas, utilizando diversos óleos, como óleo de linhaça (ELO) e óleo de soja epoxidados (ESBO) e óleo de linhaça maleinizado (MSO) na proporção de 4,5% em massa. De forma geral, os óleos vegetais não funcionaram apenas como agentes de acoplamento, transferindo a tensão sofrida da matriz para o reforço, mas como extensores de cadeia, proporcionando o aumento da flexibilidade do compósito. O óleo vegetal que alcançou melhor balanço de propriedades foi o MSO, porém todos os óleos obtiveram propriedades superiores para o compósito em relação às alcançadas sem nenhum agente de acoplamento.

Quiles-Carrillo et al. (2018) desenvolveram compósitos de PLA com pó de casca de amêndoa, utilizando óleo de linhaça maleinizado como agente de acoplamento, por extrusão reativa. Os resultados obtidos, demonstraram que as melhores concentrações utilizadas para o compósito foram de 1 e 5 partes por cem (phr). Nestas concentrações foram evidenciadas melhoras nas propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas dos compósitos. A adição do

agente de acoplamento resultou na formação de novas ligações éster. Devido ao tamanho da molécula e da elevada quantidade de grupos hidroxila o óleo agiu tanto como agente de acoplamento quanto plastificante no compósito.

Como pode-se observar na literatura, os óleos vegetais são utilizados como aditivos para compósitos, podendo ser utilizados como agente de acoplamento, principalmente com polímeros biodegradáveis e/ou fase de reforço natural. Seu uso, demonstra potencial para substituir aditivos sintéticos, tendo em vista que em muitos casos o efeito alcançado. Desde a modificação polimérica, enxertando grupos funcionais na estrutura do polímero, modificação da superfície de fibras ou como plastificantes, são diversas as possibilidades para esses materiais (CARBONELL-VERDU et al., 2017; LIU; XIE; QIU, 2016; POLETTO, 2018).

Os ácidos carboxílicos são uma alternativa com potencial para utilização como agentes de acoplamento em compósitos. Porém, ainda são poucos os estudos relacionando a utilização destes ácidos como agentes de acoplamento. Além disto, até o presente momento não foram encontrados trabalhos na literatura, quanto à utilização de ácidos dicarboxílicos como agentes de acoplamento em compósitos poliméricos.

Em termos de compósitos de PLA e casca de noz-pecã, existem poucos estudos recentes sobre o desenvolvimento de compósitos com esta composição. Apesar de essas pesquisas demonstrarem o potencial de um compósito desta natureza, nenhuma delas cita a utilização de agentes de acoplamento para melhorar a interação da fibra com a matriz, muito menos o uso de ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos.

2.3.3 Plastificantes

Além de melhorar as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos, um ponto crucial para o desenvolvimento de compósitos com as propriedades almejadas é a sua processabilidade. Devido à dificuldade de processamento de alguns polímeros e compósitos poliméricos, principalmente quando são utilizadas grandes frações da fase de reforço, aditivos auxiliares de fluxo, como plastificantes podem ser utilizados (AVOLIO et al., 2018). Esses aditivos têm a função de reduzir o cisalhamento da fase de reforço com a matriz e facilitar o escorregamento entre os materiais, de forma a aumentar a fluidez e conseqüentemente reduzir a viscosidade do material. Além disso, eles são responsáveis por conferir maior flexibilidade ao material, facilitam a mobilidade das cadeias dos polímeros, e assim, reduzindo a temperatura de transição vítrea (T_g) (JIA et al., 2018; VIEIRA et al., 2011).

Esse tipo de aditivo pode impactar em algumas propriedades do material. Plastificantes podem causar aumento no alongamento e redução do módulo elástico, permitindo que materiais naturalmente rígidos apresentem maior flexibilidade, podendo responder melhor em propriedades como resistência ao impacto e resistência à flexão (BALART et al., 2016; JIA et al., 2018). Outro efeito desejável no uso deste tipo de aditivo é a dispersão da fase de reforço que tende a ser melhorada em sua presença, o que deve contribuir para uma maior homogeneidade nas propriedades do compósito (VIEIRA et al., 2011; ZHANG et al., 2013).

Alguns autores estudaram o efeito da adição de plastificantes em compósitos de PLA com fibras naturais. Ibrahim et al (2009) produziu compósitos de PLA reforçados com fibra de kenaf e utilizou triacetin como plastificante. Os autores variaram a composição de fibras e do plastificante, chegando em uma proporção ideal de 30 % em massa de fibra de kenaf e 5% em massa de triacetin. O plastificante utilizado foi capaz de elevar a resistência a tração do compósito em cerca de 37% em comparação ao compósito sem triacetin. Apesar disso, devido ao efeito plastificante do aditivo, foi observada redução da estabilidade térmica e também deslocamento da T_g para temperaturas mais baixas (de 58 para 52 °C). Segundo os autores, o triacetin demonstrou um duplo efeito, tendo as características, tanto de compatibilizante e sendo capaz de melhorar a interface fibra/matriz, quanto o efeito de um plastificante, o que justifica a melhoria nas propriedades do compósito em comparação aos compósitos sem plastificante.

No trabalho conduzido por Brambilla et al. (2017), compósitos de PLA com fibra de buriti foram desenvolvidos, utilizando triacetin como plastificante e agente de acoplamento. Os autores obtiveram uma composição ideal do compósito com 20% em massa de fibra de buriti e 5% em massa de triacetin o qual apresentou um aumento de cerca de 25% no módulo em flexão em relação ao compósito sem triacetin. Esse resultado foi relacionado com a melhor transferência de tensões da fibra para a matriz, devido a melhora na interface.

Tsou et al (2014), produziu compósitos de PLA com 60% em massa de tapioca em pó. Foram utilizados um agente de acoplamento (diisocianato de metilendifenil) para melhorar a compatibilidade entre a tapioca e o PLA e um plastificante (acetil tributil citrato) para aumentar a ductilidade do compósito. A adição do plastificante promoveu o aumento do alongamento, melhorando a ductibilidade do compósito. Os melhores resultados alcançados, foram em concentração de 10 e 15% em massa do plastificante e 0,5 % em massa do agente de acoplamento, chegando alcançar alongamento de 357%. Com a adição do plastificante os autores identificaram um aumento da absorção de água no compósito, justificada pelo aumento no volume livre do PLA devido ao efeito causado pelo plastificante. Outro efeito apresentado

foi a redução da T_g com a adição e aumento da concentração do plastificante, que reflete no aumento da mobilidade molecular.

Em outro trabalho envolvendo o uso de plastificantes em compósitos de PLA, Orue, Eceiza e Abelaiz (2018) desenvolveram compósitos com 30% em massa de fibra de sisal tratadas com NaOH e óleo de linhaça epoxidado (OLE) como agente de acoplamento/plastificante. Os compósitos com OLE apresentaram melhor interação entre a fibra de sisal e o PLA, com um aumento de cerca de 80% do módulo de tração em relação ao PLA puro.

O efeito do plastificante nas propriedades térmicas de compósitos de PLA reforçado com carboximetilcelulose foi avaliado por Kamthai e Magaraphan (2015). Os autores utilizaram diésteres de isossorbida como plastificante. Segundo os autores, o plastificante melhorou a dispersão da fase reforço na matriz. Além disso, os autores variaram a concentração do plastificante (5 – 20% em massa), demonstrando que com o aumento da concentração ocorreu redução das propriedades mecânicas com aumento do alongamento, resultando em um compósito mais dúctil. Além disso, houve a redução da estabilidade térmica do compósito com a utilização de plastificante.

2.4 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) tem sido utilizada como uma das principais técnicas para caracterização de polímeros e compósitos poliméricos. A técnica consiste em aplicar tensões oscilatórias a um corpo de prova, o qual responde com uma deformação senoidal, como demonstrado na Figura 10 (MENARD; MENARD, 2015; SHRIVASTAVA, 2018). No DMA parâmetros como a frequência e a temperatura podem variar de acordo com o tipo da amostra e o que se busca analisar. A técnica consiste basicamente em analisar a resposta da amostra a uma tensão ou deformação. Em virtude do comportamento majoritariamente viscoelástico dos polímeros, há uma defasagem da resposta em relação à tensão que foi aplicada, então a deformação sofrida pela amostra é medida, demonstrada na Figura 10 como o ângulo δ . A resposta pode ser expressa em três termos, o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o amortecimento ou fator de amortecimento (*damping*) (CANEVAROLO JR., 2017; SHRIVASTAVA, 2018).

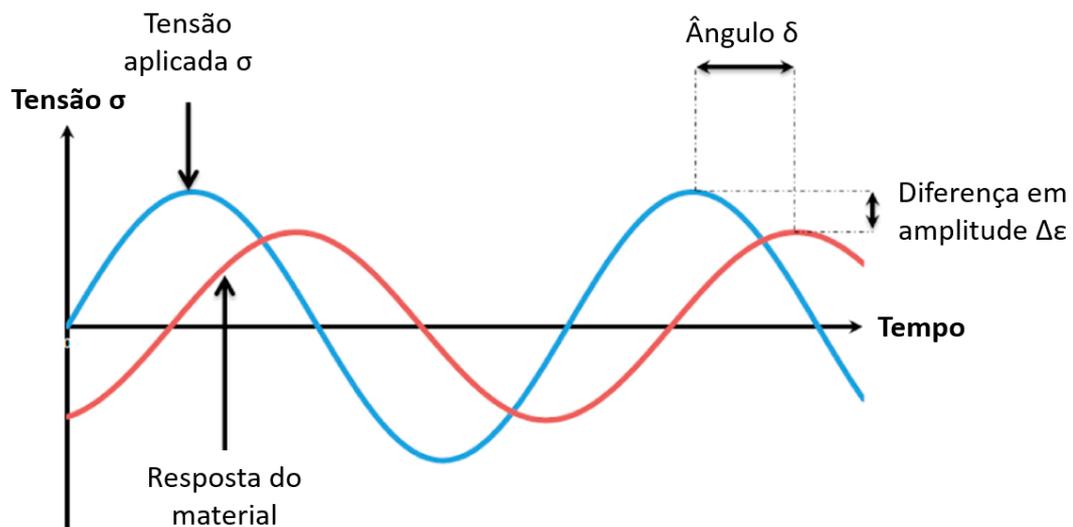


Figura 10. Princípio de funcionamento do DMA (KAWAK; CABON; AGLIETTI, 2017)

O módulo de armazenamento representa a capacidade que o material possui de armazenar energia, sendo ela elástica ou potencial, é o comportamento elástico do material e pode ser também relacionado ao módulo elástico. Enquanto o módulo de perda é relacionado com a capacidade de dissipação de energia do material, é a componente viscosa do material e é diretamente proporcional ao calor dissipado por ciclo. A relação (E''/E') destes dois módulos resulta o fator de amortecimento ($\tan \delta$), como função da temperatura e da frequência. O $\tan \delta$ representa a relação entre a fase elástica e viscosa do polímero. O DMA é sensível as transições internas e relaxações moleculares dos materiais e isso permite a determinação propriedades importantes de polímeros como a transição vítrea (T_g) (MENARD; MENARD, 2015).

A T_g é de grande importância no entendimento do comportamento de polímeros e também para a definição de sua aplicação. É uma transição termodinâmica de segunda ordem, onde ocorre uma transição de comportamento a nível molecular do polímero. Em temperaturas abaixo da T_g , o polímero se comporta como um material vítreo, ele é rígido e quebradiço, as suas cadeias praticamente não possuem mobilidade, devido à baixa energia do sistema. Conforme a temperatura aumenta e passa da T_g , as cadeias da fase amorfa do polímero começam a ganhar mobilidade e conseqüentemente podem se rearranjar. Portanto, nesse ponto o polímero tem maior capacidade de responder a tensões recebidas e potencialmente absorver essa energia sem se romper. Quando a temperatura é maior do que a T_g então o polímero apresenta maior domínio quanto a fase viscoelástica (CANEVAROLO JR., 2006). A T_g pode ser obtida de diversas formas com o DMA. Contudo, algumas das formas mais difundidas são o valor de temperatura associado ao pico da curva E'' e também a temperatura associada ao pico

de $\tan \delta$ (GUPTA; SINGH, 2018; HUDA et al., 2006; MANRAL; AHMAD; CHAUDHARY, 2020).

2.4.1 Análise dinâmico-mecânica em compósitos de PLA

O DMA é muito utilizado para avaliar propriedades em compósitos poliméricos e blendas poliméricas (KUMAR et al., 2010; ZHANG et al., 2012). Para compósitos poliméricos é de grande importância a tangente da perda, pois ela é relacionada com a interface entre matriz e reforço (GUPTA; SINGH, 2018; LU et al., 2014).

Huda et al., (2006) observou em seu trabalho sobre compósitos de PLA com vidro picado e papel de jornal reciclado, o efeito dos reforços na rigidez do compósito. Os valores do módulo de armazenamento são maiores para os compósitos, demonstrando que há transferência dos esforços da matriz para o reforço. Além disso, com a incorporação da fase de reforço, os autores observaram o alargamento da área abaixo do pico de $\tan \delta$ para os compósitos em relação ao PLA puro, que ocorre devido a maior heterogeneidade do compósito em relação ao polímero, uma vez que há a presença de mais uma fase.

A forma como a quantidade de reforço utilizada pode afetar o compósito pode ser também avaliada por meio do DMA. Jonoobi et al., (2010) demonstrou que o aumento na fração de nanofibras de celulose (de 1% para 5% em massa) em compósitos poliméricos com PLA pode elevar o E' . Além disso, também foi observada uma transição do pico de $\tan \delta$ para maiores temperaturas, o que indica que deve ocorrer interação entre o polímero e o reforço, restringindo a mobilidade das cadeias. Esse mesmo efeito foi observado também por (CHENG et al., 2009), que avaliou a rigidez de compósitos de PLA com fibras de pena de galinha em diferentes frações (2% - 10% em massa).

O efeito da adição de agentes de acoplamento em compósitos muitas vezes também é avaliado por meio do DMA. Zhang et al. (2017) desenvolveu um compósito de fibra de madeira com PLA e anidrido maleico como agente de acoplamento. Um aumento no módulo de armazenamento (E') foi observado ao utilizar o agente de acoplamento. Enquanto os compósitos sem agente de acoplamento ocasionaram um deslocamento da T_g para maiores temperaturas em relação ao PLA puro, os compósitos com agente de acoplamento tiveram uma redução da T_g . O aumento observado em suas propriedades, como na E' evidenciaram que os compósitos com anidrido maleico tiveram melhor interação entre a fibra e a matriz.

Em outro trabalho utilizando anidrido maleico como agente de acoplamento, Fowls e Narayan (2010) desenvolveram compósitos de PLA com talco (40% em massa) e anidrido maleico em diferentes concentrações (3, 5 e 10% em massa). Foi observado um aumento do módulo de armazenamento para as amostras com anidrido maleico em comparação com o PLA puro e o compósito sem agente de acoplamento, na região anterior a transição do estado vítreo para elastomérico (até 65°C), o que indica que há transferência do esforço mecânico sofrido pela matriz para o reforço. O aumento do módulo elástico é relacionado com uma melhora na interação do compósito, onde no trabalho em questão, foi no compósito com 5% de agente de acoplamento. Os autores também observaram um aumento a partir de 90 °C no E', o qual foi relacionado com uma cristalização a frio de regiões amorfas do PLA.

Chen et al., (2020) desenvolveu compósitos de PLA com fibra de bambu e aplicou óleo de soja epoxidado como agente de acoplamento. O agente de acoplamento foi utilizado em quatro frações diferentes (0,25 até 1 % em massa), onde os compósitos com 0,25% demonstraram um aumento no E' em relação a amostra de controle (compósito sem agente de acoplamento). Entretanto, quanto maior o percentual do agente de acoplamento foi observado uma redução no E', relacionado pelos autores ao efeito plastificante que esse agente de acoplamento pode apresentar. A redução da T_g com a adição do óleo de soja epoxidado observado pelos autores, ajuda a confirmar o efeito plastificante do mesmo.

No trabalho conduzido por Xiong et al., (2015), compósitos de PLA com nanosilica (5% em massa) e óleo de soja epoxidado (15% em massa) foram desenvolvidos. O aditivo foi capaz de tornar o compósito mais dúctil, elevando o alongamento na ruptura de 3% para 42% e a resistência ao impacto de 2,5 kJ.m⁻² para 11 kJ.m⁻² em relação ao compósito sem óleo de soja epoxidado. Devido ao grande número de grupamentos polares presentes no óleo de soja epoxidado, ele possui capacidade de se ligar quimicamente a superfície da nanosilica, porém devido ao grande volume ocupado pela sua molécula, atua também como plastificante.

Da mesma forma que os agentes de acoplamento, o desenvolvimento de compósitos com aditivos também provenientes de fontes naturais tem ganhado mais espaço em trabalhos científicos. Esse crescimento está intimamente ligado ao desenvolvimento de compósitos onde todos os componentes são oriundos de fontes naturais, a fim de minimizar a pegada ambiental causada pela utilização de materiais sintéticos, sem perder o desempenho requerido pela indústria.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

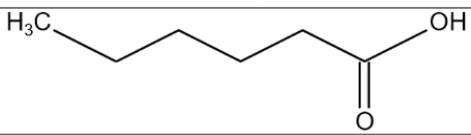
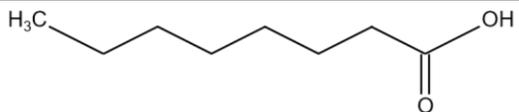
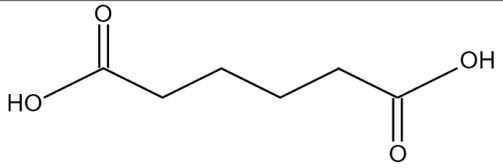
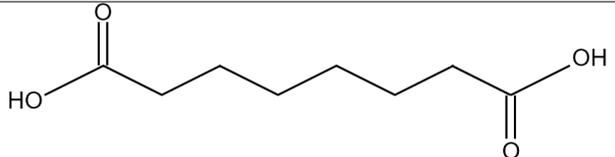
3.1 MATERIAIS

Para este estudo foram utilizadas cascas de noz-pecã (*Carya illinoensis*), proveniente de nozes cultivadas na cidade de Anta Gorda (RS/Brasil) e cedidas pela produtora Agroindústria Pitol.

O PLA utilizado foi o PLA 3001D, com densidade relativa de 1,24 e índice de fluidez de 22g/10 min à 210°C e carga de 2,16 kg, fornecido pela NatureWorks®, Cargill.

Os ácidos monocarboxílicos (ácido hexanoico e ácido octanoico) e os ácidos dicarboxílicos (ácido hexanodioico e ácido octanodioico) foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich. A Tabela 1 exibe a estrutura química e características dos aditivos utilizados.

Tabela 1. Estrutura química e características dos compostos utilizados

Aditivo	Estrutura química	Características
Ácido hexanoico (C6)		Densidade à 20 °C: 0,93 g.cm ⁻³ Ponto de ebulição: 206 °C
Ácido octanoico (C8)		Densidade à 20 °C: 0,91 g.cm ⁻³ Ponto de ebulição: 237 °C
Ácido hexanodioico (CC6)		Densidade à 20 °C: 1,36 g.cm ⁻³ Ponto de ebulição: 265 °C
Ácido octanodioico (CC8)		Densidade à 20 °C: 1,27 g.cm ⁻³ Ponto de ebulição: 229 °C

Fonte: (SIGMA ALDRICH, 2020)

3.2 MÉTODOS

A codificação das amostras desenvolvidas nesse trabalho e sua composição é descrita na Tabela 2.

Tabela 2. Codificação e composição das amostras produzidas

Codificação	Descrição
C6	Ácido hexanoico
C8	Ácido octanoico
CC6	Ácido hexanodioico
CC8	Ácido octanodioico
PLA	100% PLA
PLA/CNP	80% PLA + 20% casca de noz-pecã
PLA/CNP/C6	78% PLA + 20% casca de noz-pecã + 2% ácido hexanóico
PLA/CNP/C8	78% PLA + 20% casca de noz-pecã + 2% ácido octanóico
PLA/CNP/CC6	78% PLA + 20% casca de noz-pecã + 2% ácido hexanodióico
PLA/CNP/CC8	78% PLA + 20% casca de noz-pecã + 2% ácido octanodióico

3.2.1 Confeção dos compósitos

Para a produção dos compósitos, os materiais foram processados conforme exibido na Figura 11. As cascas de noz-pecã (CNP) foram moídas em um moinho de facas e logo após classificadas. As partículas retidas entre as peneiras 80-170 mesh, ou seja, com tamanho de partícula entre 88-177 μm foram utilizadas no desenvolvimento dos compósitos. As CNP e os *pellets* de PLA foram secos em uma estufa marca Quimis a 60 °C por 48 horas para reduzir a umidade do material. O teor de CNP utilizado para o desenvolvimento dos compósitos foi de 20% em massa, enquanto o teor de aditivo foi de 2% em massa. Foram utilizados como aditivos o ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido hexanodioico e ácido octanodioico.

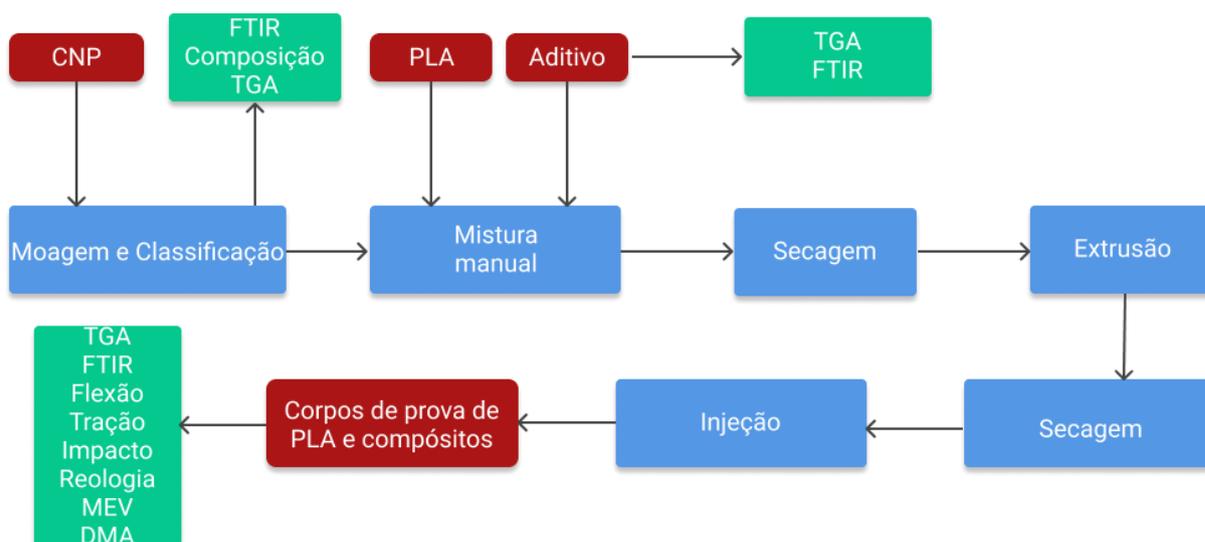


Figura 11. Fluxo de processamento das amostras

Os aditivos foram misturados manualmente a casca de noz-pecã e logo após o PLA foi adicionado a mistura. Os materiais foram extrusados, para incorporação da carga na matriz polimérica, em uma extrusora duplarrosca marca MH modelo MH-COR-20-32, L/D 44 com velocidade de 120 rpm e temperaturas de 100, 160, 175, 175, 175, 175 e 175 °C. O material extrusado foi peletizado em uma peletizadora marca SEIBT, modelo PS 50 a uma frequência de 50 Hz.

Os materiais extrusados foram secos em uma estufa, marca Quimis, por 12 horas a uma temperatura de 60 °C. Após secagem, foram injetados corpos de prova em uma injetora da marca HIMACO, modelo LH150-80 com temperaturas de 165, 165 e 165 °C. Depois de injetados os corpos de prova foram caracterizados por meio de análises térmicas, químicas, reológicas e dinâmico-mecânicas, além da determinação de suas propriedades mecânicas.

3.2.2 Caracterização da casca de noz-pecã

A determinação dos componentes da casca de noz-pecã foi realizada baseada nas normas TAPPI. Foram determinados, em triplicata, os extrativos da casca (TAPPI T204 cm 97), e a lignina insolúvel em ácido (TAPPI T222 om-02). A quantidade de cinzas também foi realizada em triplicata, utilizando uma mufla por 1 h a 600 °C. A quantidade de holocelulose foi calculado pela diferença entre os componentes, de acordo com a Equação 1 (POLETTI; ZATTERA; SANTANA, 2012).

$$\% \text{Holocelulose} = 100 - (\% \text{Lignina} + \% \text{Extrativos} + \% \text{Cinzas}) \quad (\text{Equação 1})$$

Para analisar a estrutura química da CNP, foi realizada a Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Nicolet IS10 Thermo Scientific. O espectro foi obtido pelo método de Refletância Total Atenuada (ATR). A CNP foi previamente seca em estufa por 24h a 60°C.

A análise termogravimétrica (TGA) da CNP foi realizada em equipamento Shimadzu TGA-50 em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em amostras previamente secas em estufa a 60°C por 24h, com massa de 10 mg, com temperatura variando de 25 a 600 °C e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2.3 Caracterização dos compósitos

3.2.3.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizado um equipamento NICOLET iS10, da marca Thermo Scientific. Os espectros foram obtidos na faixa de número de onda compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . A análise foi realizada pelo modo de refletância total atenuada (ATR).

3.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias do PLA e dos compósitos foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura MEV-FEG Mira 3 Tescan, com tensão de aceleração de 15 KV. Foram utilizadas ampliações de 500, 1000, 1500 e 2000 vezes. As amostras foram fraturadas criogenicamente e a superfície das amostras fraturadas foi recoberta com ouro.

3.2.3.3 Ensaio Mecânicos

O ensaio de resistência à tração, foi realizado em um equipamento universal EMIC, modelo DL 3000 com célula de carga de 2 toneladas e velocidade de ensaio de 5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ seguindo a norma ASTM D 638 - 14. Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada uma das amostras.

O ensaio de resistência a flexão foi realizado em 5 corpos de prova, com uma célula de carga de 200 kg e velocidade de 1,5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, seguindo a norma ASTM D 790 – 17.

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado de acordo com o método Izod sem entalhe, em 10 corpos de prova para cada amostra, em equipamento modelo CEAST Resil 25, de acordo com a norma ASTM D 256 - 10. Foi utilizado um martelo de 2,75 J em cinco corpos de prova.

3.2.3.4 Análise dinâmico-mecânica

O PLA e os compósitos desenvolvidos foram caracterizados por análise dinâmico-mecânica em um reômetro Anton Paar, modelo MCR-301 operando no modo de torção. A amplitude de deformação utilizada foi de 0,1%, com frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹. As amostras tinham dimensões de 35 mm x 13 mm x 3,5 mm. A faixa de temperatura avaliada foi de 25° até 120°C. A partir da curva de Tan δ , foram obtidos os parâmetros da altura de pico, temperatura de transição vítrea e largura do pico a meia altura.

De acordo com o que foi utilizado por outros autores, foi calculado o fator de adesão (Fator A) utilizando a Equação 2 (ROMANZINI et al., 2013).

$$\text{Fator A} = \frac{1}{(1 - \phi_f)} \frac{\tan\delta_c}{\tan\delta_p} - 1 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde $\tan\delta_c$ é a tangente de perda do compósito, $\tan\delta_p$ é a tangente de perda do polímero e ϕ_f é a fração de fibras.

3.2.3.5 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Shimadzu TGA-50 com atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL.min⁻¹ de uma temperatura de 25 °C até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e amostra com massa de aproximadamente 10 mg.

3.2.3.6 Reologia

O comportamento reológico do PLA e dos compósitos foi analisado em um reômetro oscilatório com geometria placa-placa. O ensaio foi realizado em um reômetro Anton Paar, modelo MCR-301, a uma temperatura de 175 °C. A distância entre placas foi de 1 mm e a frequência angular variou de 0,1 a 628 rad/s.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE NOZ-PECÃ

Na Tabela 3 é apresentada a composição química da CNP. Observa-se uma elevada quantidade de extrativos, cerca de 13%, que são compostos de baixa massa molar, tais como compostos fenólicos, flavonoides e taninos (FLORES-ESTRADA et al., 2020; HILBIG et al., 2018). Como possuem baixa massa molar, os extrativos tendem a degradar em temperaturas menores que os demais componentes da CNP. Por isso, a adição de materiais lignocelulósicos, como a CNP em compósitos poliméricos pode afetar as propriedades térmicas do material compósito, reduzindo sua estabilidade térmica, visto que a degradação dos extrativos pode acelerar a degradação dos demais compostos presentes na mistura.

Tabela 3. Componentes da casca de noz-pecã

Componente	Fração mássica (%)
Holocelulose	55,7 ± 0,9
Lignina	29,4 ± 1,0
Extrativos	12,6 ± 0,7
Cinzas	2,3 ± 0,1

Agustin Salazar *et al.* (2018), determinaram os componentes da casca de noz-pecã. Os autores obtiveram para a lignina um teor mais elevado (57%) enquanto um menor teor foi encontrado para a holocelulose (37%), em comparação ao presente trabalho. Em outro trabalho, Prado *et al.*, (2013) observaram teor de holocelulose entre 45-50% para a casca de noz-pecã. Esta variação pode estar ligada a fatores como o clima e região, uma vez que Agustin Salazar *et al.* (2018) estudaram uma variedade proveniente do México, enquanto este trabalho utiliza uma variedade cultivada no Brasil. A maior quantidade de holocelulose, pode beneficiar as propriedades mecânicas do compósito polimérico quando da utilização da casca como reforço, pois reflete em maior quantidade também de celulose na constituição da CNP (AHMAD; CHOI; PARK, 2015; SHEKAR; RAMACHANDRA, 2018).

Os resultados da composição química da CNP se assemelham aos encontrados na literatura para outras espécies de noz, como a casca de noz persa/inglesa, que apresentou 10,6%

de extrativos, 29,9% de lignina e 49,7 % de holocelulose, no trabalho realizado por Queirós *et al.*, (2020).

A literatura geralmente apresenta teores de lignina entre 20 e 57%, variando de acordo com a espécie da noz, com a região e clima de onde foi cultivada (AGUSTIN-SALAZAR *et al.*, 2018; DEMIRBAŞ, 2002; QUEIRÓS *et al.*, 2020). Por fim, a CNP apresentou um teor de cinzas de 2,3%. Em comparação com a literatura, a casca de noz-pecã tem seu teor de cinzas variando entre 0,93% até 2,49%, convergindo assim com os resultados encontrados (DÓRAME-MIRANDA *et al.*, 2019; FASINA; LITTLEFIELD, 2012; LOREDO MEDRANO *et al.*, 2016).

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA - FTIR

A Figura 12 mostra o espectro de FTIR da casca de noz-pecã (CNP) e do PLA e a Tabela 4 apresenta as atribuições das principais bandas de absorção. A banda mais larga em 3400 cm^{-1} é relacionada a hidroxilas, característica em materiais lignocelulósicos (PANG *et al.*, 2019; POLETTO; ORNAGHI; ZATTERA, 2014; VAGHETTI *et al.*, 2009). A banda em 2925 cm^{-1} é relacionada com grupamento metileno ($-\text{CH}_2-$) e a banda em 1730 cm^{-1} representa a deformação de $\text{C}=\text{O}$ dos grupos acetil, grupamento presente na hemicelulose (MOCCIA *et al.*, 2020; PRADO *et al.*, 2013). Em 1620 cm^{-1} há uma banda característica de materiais lignocelulósicos, atribuída ao ácido carboxílico e relacionado a grupos funcionais cetona, éster e aldeídos (PANG *et al.*, 2019; VAGHETTI *et al.*, 2009). A banda em 1444 cm^{-1} é relacionada a uma deformação $\text{C}=\text{H}$ que ocorre devido a lignina e carboidratos presentes na CNP (POLETTO; ORNAGHI; ZATTERA, 2014). A banda em 1240 cm^{-1} , também é associada à deformação $\text{C}-\text{O}$, neste caso apenas da lignina (PANG *et al.*, 2019). A banda em 1030 cm^{-1} é associada a deformação $\text{C}-\text{O}$ em alcoóis secundários e éster alifático na celulose (SÁNCHEZ-ACOSTA *et al.*, 2019).

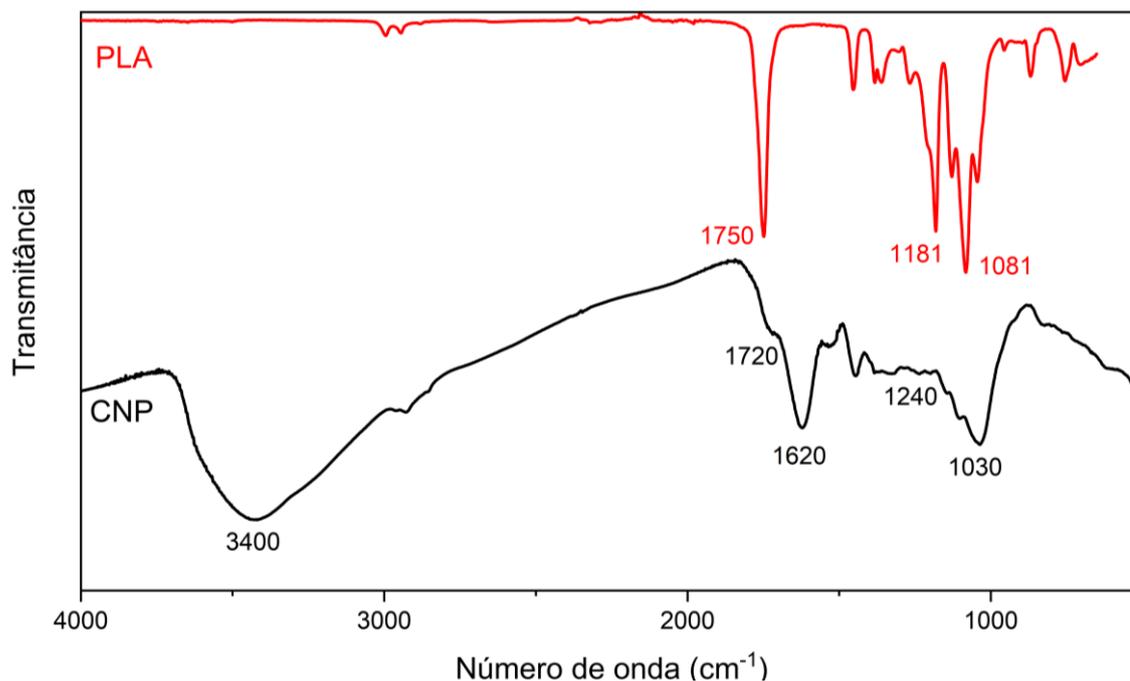


Figura 12. FTIR da casca de noz-pecã e PLA

Tabela 4. Atribuição das bandas de FTIR da CNP

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Referência
3400	O-H – vibração axial	(MOCCIA et al., 2020; PRADO et al., 2013)
1720	C=O – vibração axial	(PRADO et al., 2013; SÁNCHEZ-ACOSTA et al., 2019)
1620	C=C – vibração axial de núcleo aromático	(MOCCIA et al., 2020; ZAZYCKI et al., 2018)
1240	C-O – vibração axial	(PANG et al., 2019)
1030	C-O – vibração axial	(AGUSTIN-SALAZAR et al., 2018; SÁNCHEZ-ACOSTA et al., 2019)

Tabela 5. Atribuição das bandas de FTIR do PLA

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Referência
2995	C-H ₃ – vibração axial assimétrica	(CHIENG et al., 2014)(GORIPARTHI; SUMAN; MOHAN RAO, 2012)
2945	C-H ₃ – vibração axial simétrica	(CHIENG et al., 2014) (GORIPARTHI; SUMAN; MOHAN RAO, 2012)
1750	C=O – vibração axial	(CAI et al., 2014; WANG et al., 2019)
1455	CH ₃ – deformação angular simétrica	(GORIPARTHI; SUMAN; MOHAN RAO, 2012)
1181	C=O – vibração axial	(MOFOKENG et al., 2012)
1080	C-O – vibração axial	(CHIENG et al., 2014)

Como é possível observar na Figura 12 e na Tabela 5, o PLA apresenta bandas características como os estiramentos de grupos CH (CH₃) em 2995 cm⁻¹ e 2945 cm⁻¹. Em cerca de 1750 cm⁻¹ há um estiramento do grupo C=O, enquanto que em 1455 cm⁻¹ a banda é relacionada com o CH₂. Em 1181 cm⁻¹ há outra banda relacionada a vibração de C=O e em 1080 cm⁻¹ banda correspondente ao estiramento de C-O (CHIENG et al., 2014; MOFOKENG et al., 2012).

O espectro dos aditivos utilizados neste trabalho também foram obtidos e estão dispostos na Figura 13. Ácidos carboxílicos apresentam uma banda característica em cerca de 1705 cm⁻¹. Essa banda é facilmente visualizada para todos os aditivos utilizados, estando assim de acordo com o que é apresentado pela literatura (HAN et al., 2014; WANG et al., 2011). Essa banda é associada com a vibração axial de C=O, proveniente do grupamento carboxila.

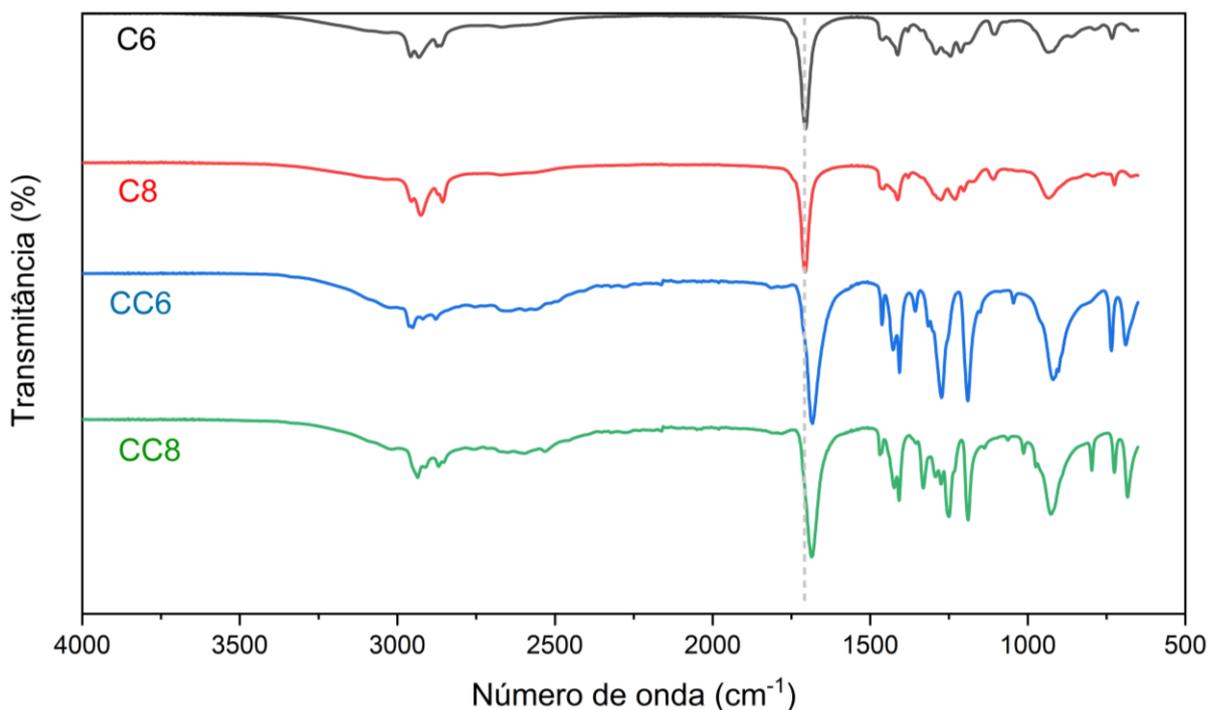


Figura 13. Espectro de FTIR dos aditivos C6, C8, CC6 e CC8

Os compósitos foram avaliados quanto a presença de grupamentos funcionais pelo FTIR e são apresentados na Figura 14 e a atribuição das bandas é detalhada na Tabela 6.

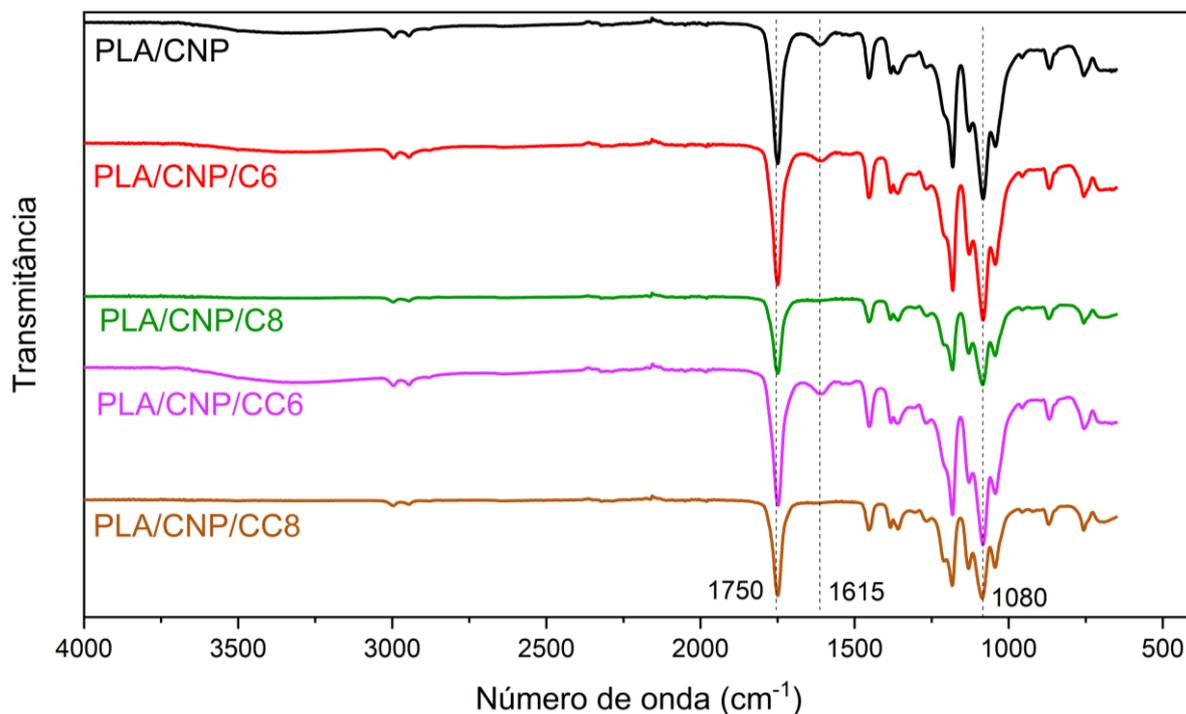


Figura 14. Espectro de FTIR dos compósitos de PLA com CNP

Tabela 6. Atribuição das bandas de FTIR dos compósitos de PLA e CNP

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Referência
3600-3000*	O-H – vibração axial	(MOFOKENG et al., 2012)(CAI et al., 2014) (GORIPARTHI; SUMAN; MOHAN RAO, 2012)
2995	C-H ₃ – vibração axial assimétrica	(CHIENG et al., 2014) (GORIPARTHI; SUMAN; MOHAN RAO, 2012)
2945	C-H ₃ – vibração axial simétrica	(CHIENG et al., 2014) (GORIPARTHI; SUMAN; MOHAN RAO, 2012)
1750	C=O – vibração axial	(CAI et al., 2014; WANG et al., 2019)
1615*	O-H – vibração axial	(FRONE et al., 2011)
1459	CH ₃ – deformação angular simétrica	(ZAFAR; MAITI; GHOSH, 2016)
1080	C-O – vibração axial	(CHIENG et al., 2014)

Em comparação ao PLA puro, é possível observar o aparecimento de uma banda na faixa entre 3600 e 3000 cm⁻¹, atribuída aos grupos hidroxila presentes na CNP ou a presença de água quimicamente ligada. Essa banda não aparece nas amostras dos compósitos PLA/CNP/C8 e PLA/CNP/CC8, diferença essa que pode ter relação com uma melhor interação da fibra com a matriz nestes casos ou simplesmente o melhor condicionamento da amostra antes da análise. Em 2995 cm⁻¹ e 2945 cm⁻¹, duas bandas características já vistas no FTIR do PLA, relativas a estiramentos de grupos C-CH₃. Outra banda característica ocorre em 1750 cm⁻¹, estiramento

do grupo C=O. A banda em 1615 cm^{-1} , também aparece somente em alguns compósitos e geralmente é atribuída a presença de água na amostra e finalmente em 1459 cm^{-1} ocorre estiramento do CH₃. Em 1080 cm^{-1} a banda é relacionada com a vibração axial de C-O, referente ao PLA (CHIENG et al., 2014).

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 15 apresenta a micrografia do PLA e do compósito PLA/CNP com magnificação de 2000x.

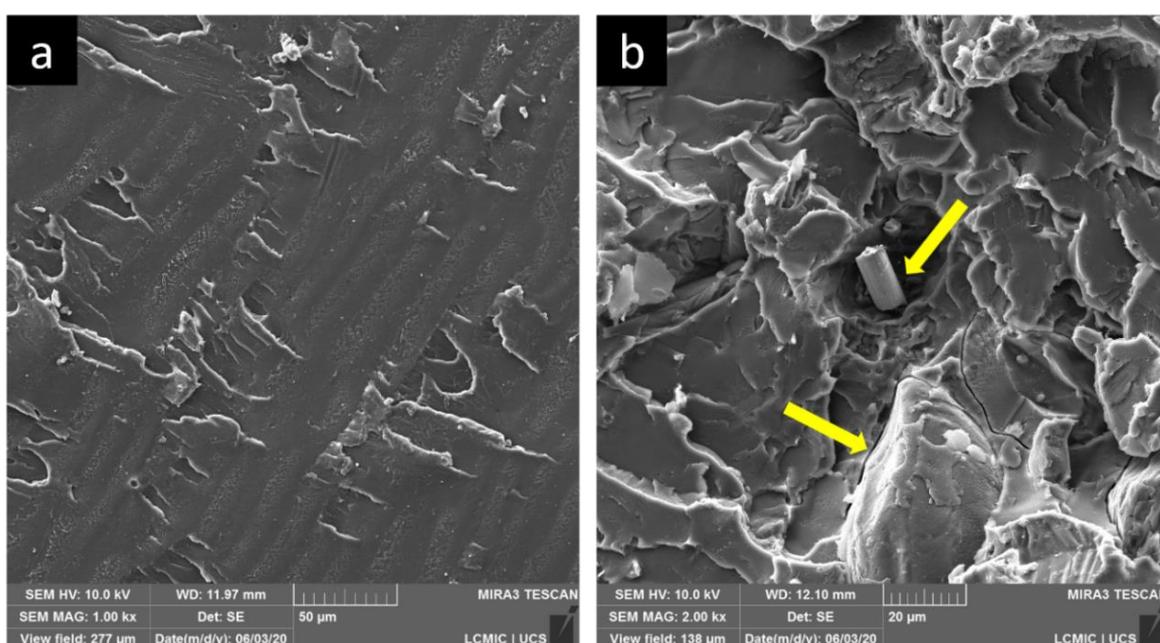


Figura 15. Micrografia da seção transversal do PLA (a) e do PLA/CNP (b)

A morfologia da fratura do PLA demonstra o caráter frágil deste polímero (ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al., 2017), como pode ser observado na Figura 15 (a). A micrografia do compósito PLA/CNP Figura 15 (b), mostra em destaque a fibra e a matriz, onde é possível visualizar a interface entre o PLA e a CNP, demonstrando que a interação entre a fibra e matriz é fraca.

As micrografias do PLA/CNP/C6 e do PLA/CNP/CC6 são exibidas na Figura 16. Na micrografia do PLA/CNP/C6 na Figura 16 (a) pode-se observar que a superfície da fibra apresenta traços de matriz aderida, indicando que ocorre interação da fibra com a matriz (POLETTI, 2020).

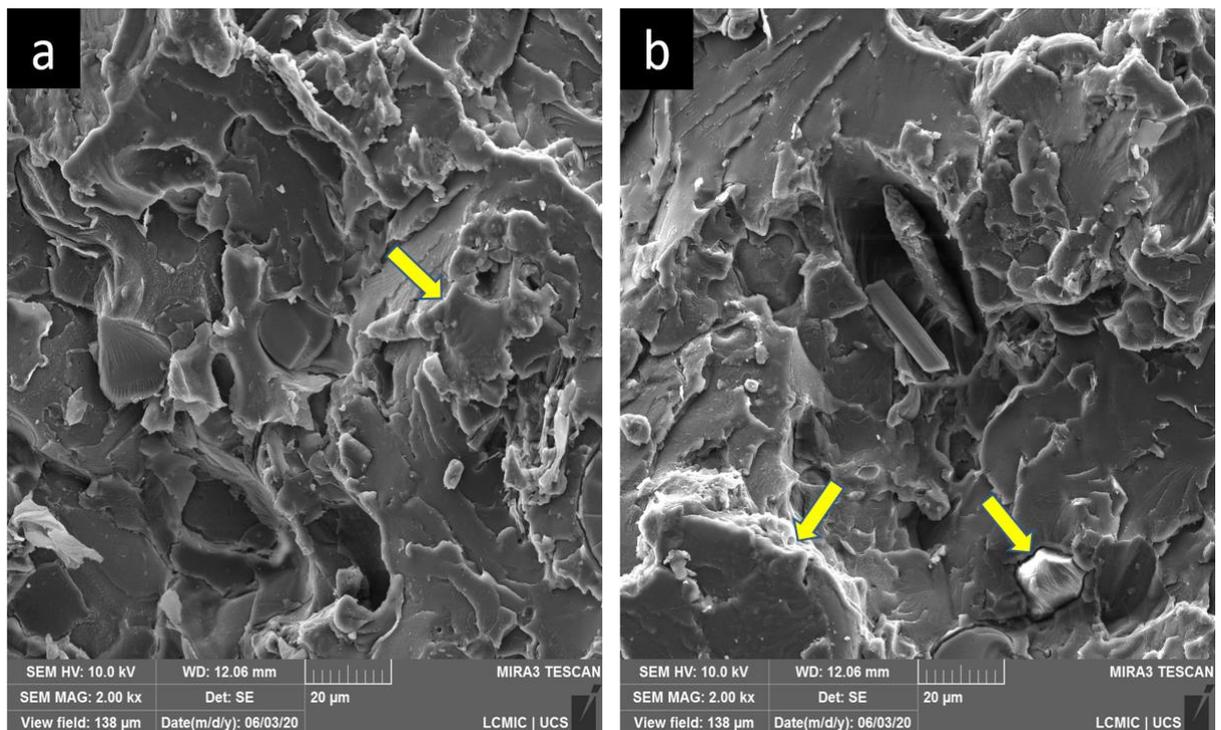


Figura 16. Micrografia da seção transversal do PLA/CNP/C6 (a) e do PLA/CNP/CC6 (b)

No compósito com ácido hexanodioico (PLA/CNP/CC6), Figura 16 (b) a CNP aparece em alguns pontos parcialmente recoberta pela matriz polimérica, porém também se observam fibras não recobertas. Essa diferença pode ocorrer devido a dispersão do aditivo. Contudo, o ácido hexanodioico também apresenta efeito positivo na adesão da casca com a matriz. A Figura 17 exhibe as micrografias dos compósitos PLA/CNP/C8 e PLA/CNP/CC8.

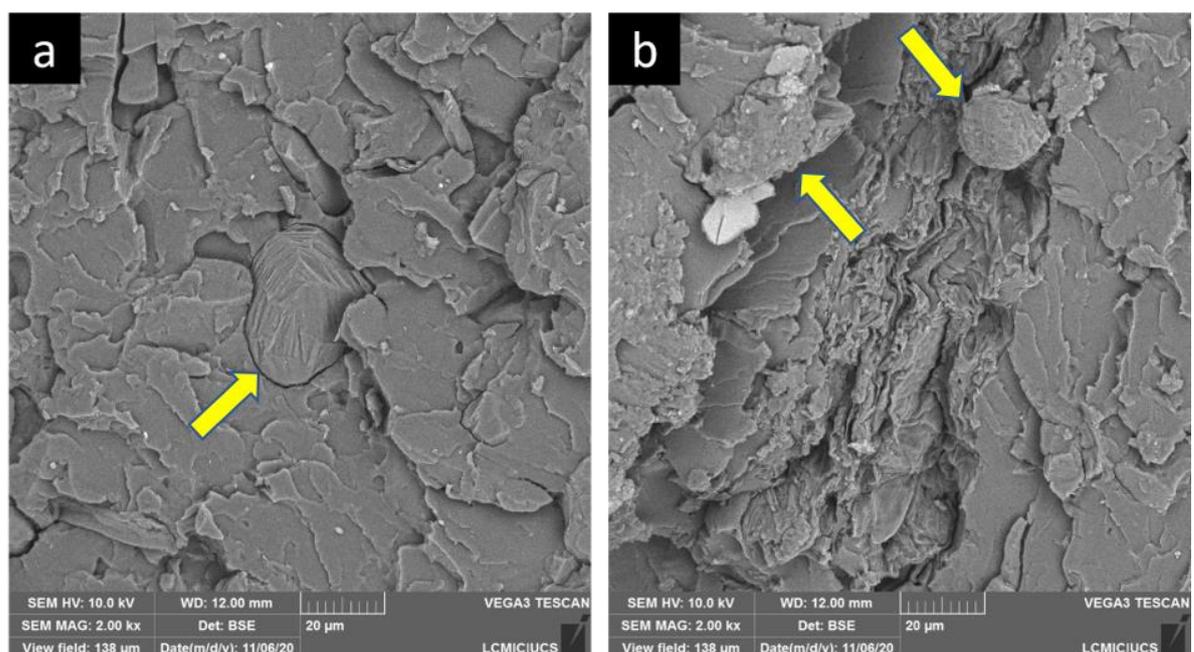


Figura 17. Micrografia da seção transversal do PLA/CNP/C8 (a) e do PLA/CNP/CC8 (b)

Para o PLA/CNP/C8, mostrada na Figura 17 (a), é possível observar a interface entre a fibra e matriz no centro da imagem. Embora haja interface visível a superfície da CNP demonstra traços de PLA aderidos o que sugere que a interação entre a fibra e matriz, embora não deva ser muito elevada. Finalmente a micrografia da amostra PLA/CNP/CC8 mostrada na Figura 17 (b) já demonstra maior dificuldade em identificar interface entre a fibra e a matriz. De mesma forma é possível observar material sobre a casca de noz-pecã demonstrando um certo nível de interação entre a fibra e a matriz.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Tabela 7 apresenta as propriedades mecânicas dos materiais avaliados, referentes ao ensaio de tração. A resistência a tração é reduzida quando a CNP é incorporada ao compósito sem aditivo, efeito esse que deve estar ligado a fraca adesão entre o PLA e a CNP, comportamento esse já observado em outros estudos envolvendo sistemas matriz/fibra natural (SHEKAR; RAMACHANDRA, 2018) e também evidenciado na Figura 15 (b).

Tabela 7. Propriedades mecânicas dos compósitos de PLA com casca de noz-pecã (CNP)

Amostra	Alongamento na ruptura (%)	Resistência a tração (MPa)
PLA	$2,99 \pm 0,28$	$28,34 \pm 0,92$
PLA/CNP	$0,99 \pm 0,30$	$11,96 \pm 0,08$
PLA/CNP/C6	$1,00 \pm 0,47$	$11,57 \pm 0,11$
PLA/CNP/CC6	$1,00 \pm 0,61$	$11,85 \pm 0,15$
PLA/CNP/C8	$2,33 \pm 0,41$	$16,34 \pm 3,15$
PLA/CNP/CC8	$1,24 \pm 0,30$	$13,04 \pm 2,43$

Os compósitos com aditivos seguiram o mesmo comportamento do compósito PLA/CNP quando comparados a amostra de PLA. Além disso, observou-se uma redução no alongamento dos compósitos em relação ao PLA, o que indica um aumento na rigidez do compósito. A incorporação da fase de reforço ao compósito acaba por impactar na redução do alongamento, o que pode ser relacionado à restrição de mobilidade das cadeias de PLA em virtude da presença da CNP (AGUSTIN-SALAZAR et al., 2018; ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al.,

2017). Outra possível explicação para a redução da resistência à tração conforme proposto por Álvarez-Chávez et al., (2017), é relativo à presença de ácidos graxos na composição da CNP, que podem estar atuando como lubrificantes, assim justificando a redução na propriedade mecânica.

Os compósitos com C6 e CC6 apresentaram resultados semelhantes a amostra PLA/CNP, não tendo nenhum efeito nas propriedades de tração do compósito. Por outro lado, PLA/CNP/C8 apresentou resistência a tração 36% superior em comparação ao PLA/CNP. A incorporação de CC8 também foi positiva, com elevação de 9% na resistência a tração quando comparado com o PLA/CNP. Portanto o C8 foi o ácido que impactou no maior ganho de propriedades em relação a tração dos compósitos. Devido a presença das hidroxilas na superfície da CNP, é possível que os grupos carboxila presentes no C8 estejam interagindo, formando ligações por pontes de hidrogênio e/ou ligações éster (POLETTI, 2020). Dessa forma o C8 deve agir como um agente de acoplamento, promovendo maior transferência de tensões da matriz para a fibra.

Como pode-se observar na Figura 18, a adição da casca de noz-pecã (CNP) ao compósito polimérico, causou redução na resistência à flexão em comparação ao polímero puro.

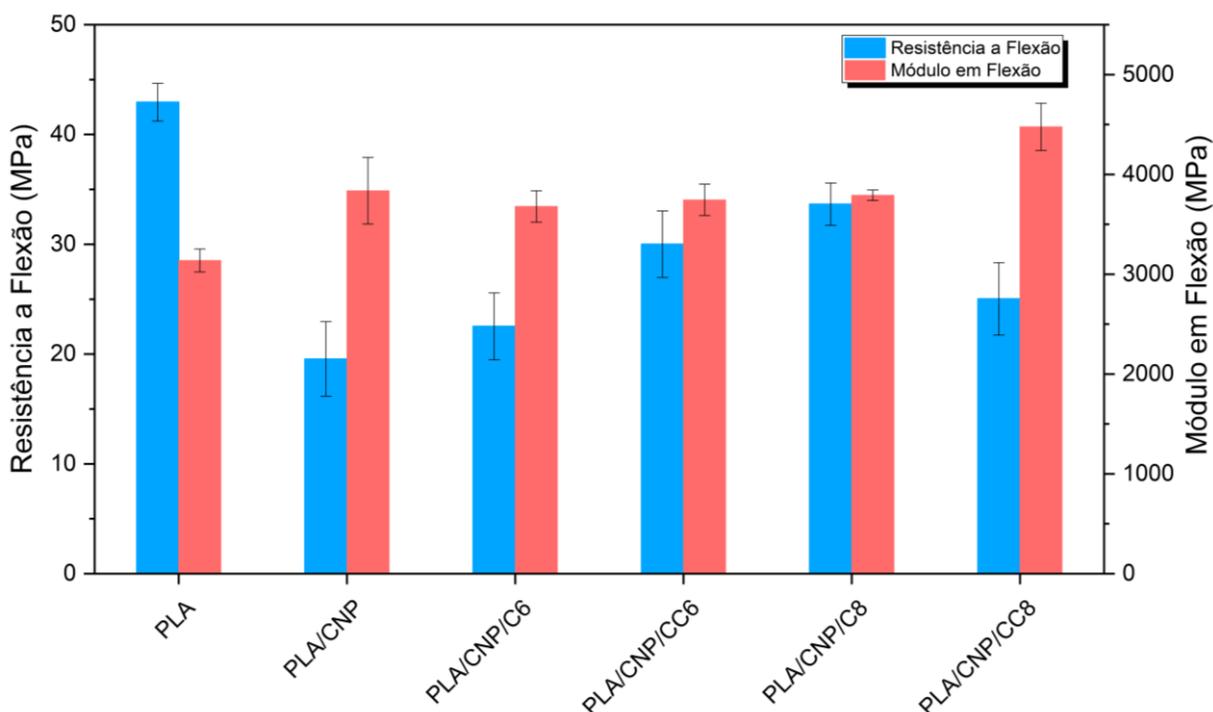


Figura 18. Resistência à flexão e Módulo de flexão do PLA e dos compósitos de PLA com CNP

A adição de um componente rígido, como a CNP, tende a tornar o compósito mais frágil do que o polímero puro, primeiramente pela rigidez da própria fibra que é maior a do

polímero, então quando a matriz polimérica consegue transmitir os esforços para a fibra, é essa quem responde pela rigidez do compósito. Quando não há uma boa interação entre as fases a fragilidade é ainda mais evidenciada, pois a compósito falha com uma tensão aplicada menor do que aquela que seria a esperada (ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al., 2017; QUILES-CARRILLO et al., 2018).

Esse fato pode estar associado com a diferença de polaridade entre os dois materiais, e pode ser um indício de que a fibra não apresentou adesão à matriz, de forma que a transmissão de esforços de uma fase para a outra não é eficiente. Nesses casos, geralmente o compósito apresenta fragilidade mais elevada (ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al., 2017). Diferentemente do que foi apresentado em termos de resistência à tração, a adição C6 ao compósito aumentou resistência a flexão em 15%, quando comparado ao PLA/CNP, enquanto que a incorporação de CC6 acarretou em um ganho de 53% em comparação ao mesmo compósito. Ambos os aditivos apresentam grupos carboxila, que conforme já foi dito em relação ao C8, pode estar formando com a superfície da CNP interações moleculares do tipo ligações de hidrogênio e possivelmente assim agindo como um agente de acoplamento (LIMINANA et al., 2018; POLETTO; ZATTERA; SANTANA, 2014). O uso de C8 e CC8 também trouxe benefícios para o comportamento mecânico dos compósitos. O PLA/CNP/CC8 apresentou resistência a flexão 28% maior que o compósito sem agentes de acoplamento enquanto que o PLA/CNP/C8 ocasionou em aumento de 72%, sendo o compósito com os melhores resultados. A adição dos aditivos pode ter corroborado para a melhor transferência de esforços da matriz para a fibra (AGUSTIN-SALAZAR et al., 2018; SPIRIDON et al., 2016). Os resultados encontrados corroboram com o que foi apresentado no MEV, uma vez que todas micrografias dos compósitos com aditivo, demonstraram melhora na interação matriz-fibra em relação ao PLA/CNP. No caso do PLA/CNP/C8 o resultado das propriedades de flexão, são melhores do que o esperado com o que foi encontrado no MEV, a pesar de ser melhor do que o PLA/CNP ainda há uma interface com vazios visível.

A Figura 19 apresenta a resistência ao impacto do PLA e dos compósitos de PLA e CNP. Há uma redução na resistência ao impacto do PLA/CNP em comparação com o PLA, convergindo com o que foi observado quanto a flexão e tração, evidenciando a maior fragilidade e rigidez dos compósitos. O PLA/CNP/C6 apresentou resultados muito similares ao do PLA/CNP, demonstrando que o C6 não teve praticamente nenhum efeito no compósito. Por outro lado, o PLA/CNP/CC6 foi o compósito que apresentou maior resistência ao impacto, com

aumento de cerca de 9%. O CC6, por ter dois grupos carboxila no lugar de apenas um como o C6 e o C8, tem maior probabilidade de se ligar com a superfície da CNP, nesse caso possivelmente o CC6 tem atuado como um plastificante, melhorando a ductilidade do compósito (QUILES-CARRILLO et al., 2018).

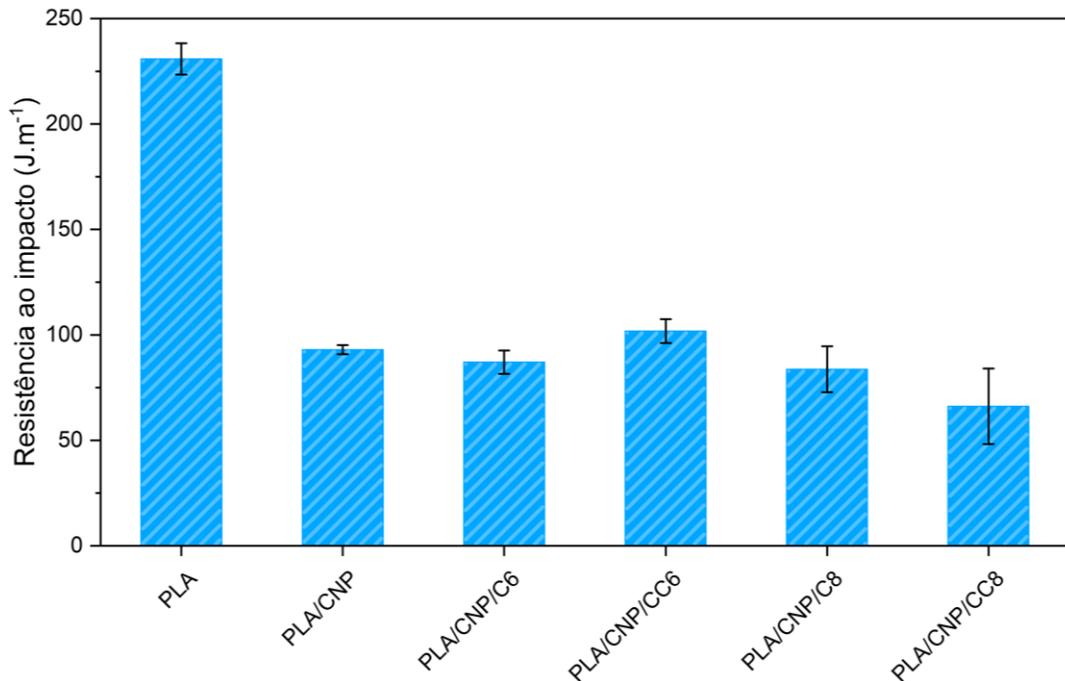


Figura 19. Resistência ao impacto do PLA e dos compósitos de PLA com CNP

O PLA/CNP/C8 também apresentou resultados semelhantes ao PLA/CNP e PLA/CNP/C6, enquanto o PLA/CNP/CC8 apresentou a menor resistência ao impacto, demonstrando que o CC8 conferiu alta rigidez e conseqüentemente aumentou a fragilidade do compósito.

4.5 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

O efeito da temperatura no módulo de armazenamento (E') do PLA e dos compósitos de PLA com CNP é apresentado na Figura 20.

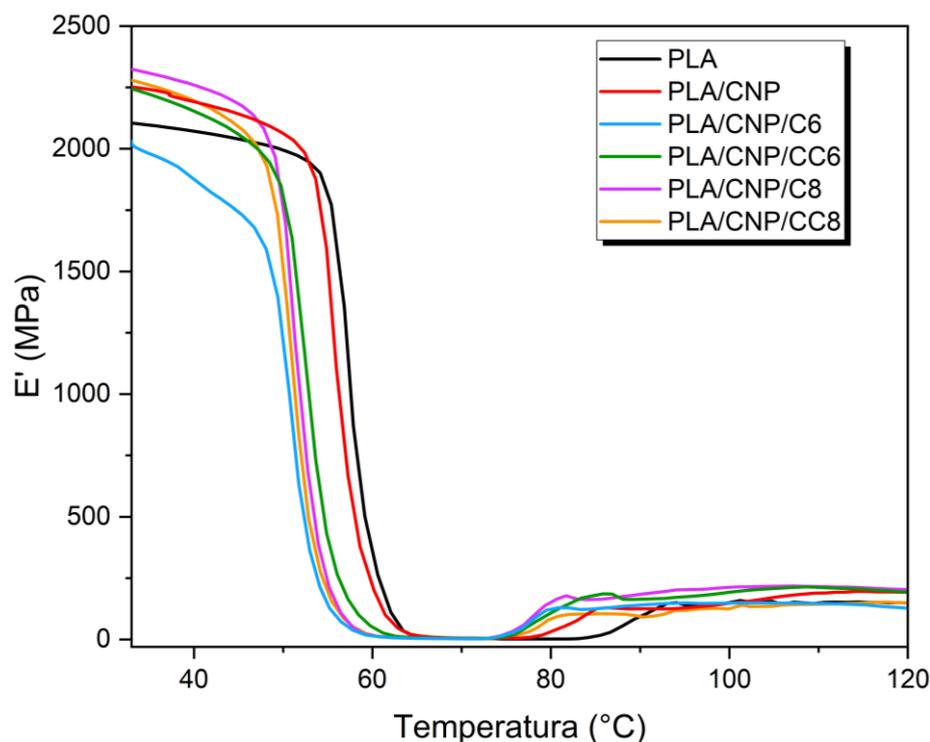


Figura 20. Módulo de armazenamento (E') das amostras de PLA e compósitos de PLA e CNP

É possível observar a elevação do E' para o compósito sem aditivos, na região abaixo da T_g , abaixo de 50 °C. Esse comportamento geralmente é associado a restrição molecular imposta pela presença de um material de origem lignocelulósica no compósito polimérico e transferência de tensão da matriz para fibra através da interface (WAY et al., 2013). Para os compósitos com aditivos, ainda na região vítrea é observado um aumento do módulo de armazenamento em relação ao PLA puro para todos os compósitos com exceção apenas do PLA/CNP/C6 que apresentou redução do E' em relação ao PLA. Os compósitos com ácido octanóico (PLA/CNP/C8) e ácido octanodióico (PLA/CNP/CC8) alcançaram os maiores valores para E' indicando melhor interação entre fibra e matriz o que poderia aumentar a rigidez do compósito. Em todas as amostras é possível observar uma queda brusca do módulo de armazenamento com o aumento da temperatura após T_g , que é atribuído ao aumento mobilidade das cadeias e relaxação das regiões amorfas do PLA (MOFOKENG et al., 2012).

A partir de 75 °C há uma rápida elevação do E' , que pode ser relacionado com a cristalização a frio do PLA (GUPTA et al., 2017; LU et al., 2014; SURYANEGARA; NAKAGAITO; YANO, 2009). Esse comportamento é típico do PLA e já foi observado por outros autores como no trabalho de Suryanegara et al (2009), onde compósitos de PLA com celulose microfibrilada foram desenvolvidos. Foi observado um rápido aumento para os valores de E' a partir de cerca de 80 °C, com maiores variações para o PLA puro e conforme os

compósitos tiveram aumento na fração da fase de reforço, o efeito observado ficou menos evidente. Em outro trabalho, Gupta et al., (2017) desenvolveram compósitos de PLA com nano cristais de celulose revestidos com lignina e observaram o mesmo efeito. Neste caso os autores observaram o início do aumento do E' a 100°C e somente para o PLA, os compósitos não apresentaram o mesmo comportamento. Em ambos os casos os autores atribuíram esse efeito ao fenômeno de cristalização a frio da fase amorfa do PLA, típico desse polímero.

O módulo de perda (E'') do PLA e de seus compósitos é apresentado na Figura 21.

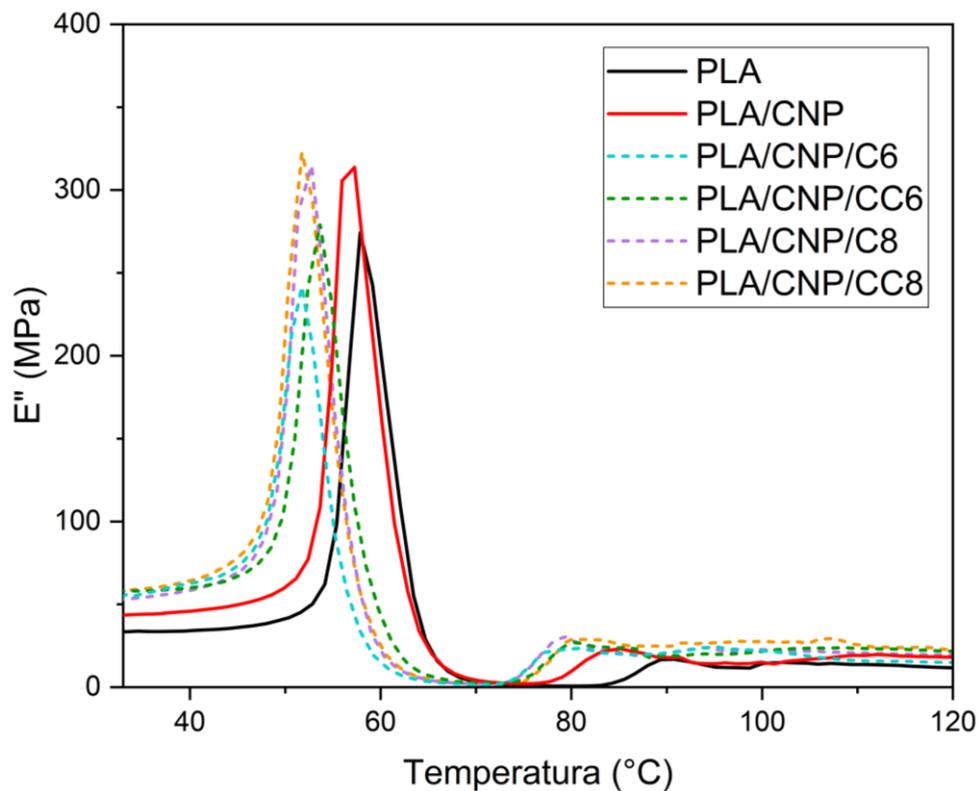


Figura 21. Módulo de perda (E'') das amostras de PLA e compósitos de PLA e CNP

É possível observar um aumento nos valores de E'' para a amostra PLA/CNP. Esse comportamento se deve a inibição do processo de relaxamento das cadeias devido a incorporação da fase de reforço. A CNP aumenta a heterogeneidade do compósito, o que é confirmado pelo aumento na largura do pico em relação ao PLA, isso causa uma inibição no processo de relaxação do polímero, justificando assim o aumento na altura de pico, isso significa que o compósito pode dissipar mais energia do que o PLA, sem que haja deformação (ORNAGHI et al., 2011; ROMANZINI et al., 2013; SÁNCHEZ-ACOSTA et al., 2019). Outra correlação possível, seria a transferência de esforços da fibra para a matriz, porém devido a fraca interação observada no MEV do PLA/CNP, isso não deve estar ocorrendo.

O PLA/CNP/C6 apresenta uma queda na altura do pico de E'' em relação ao PLA/CNP/C6, da mesma forma que os resultados encontrados para o E' , é o compósito com maior redução nos valores de E' , uma vez que a altura do pico é relacionada a capacidade do compósito em dissipar energia sem deformar, poderia se dizer que esse é o compósito com menor capacidade de dissipação de energia. Alguns autores relacionam essa capacidade com a resistência ao impacto, no caso do PLA/CNP/C6 isso não é tão evidente, por não ter sido também o compósito com menor resistência ao impacto (ORNAGHI et al., 2011). O PLA/CNP/CC6 por outro lado apresentou valores semelhantes ao PLA, ainda abaixo do resultado obtido para o PLA/CNP. Apenas o PLA/CNP/C8 e o PLA/CNP/CC8 apresentaram E'' máximo um pouco acima do encontrado para PLA/CNP, com aumento de cerca de 3%.

A tangente de perda é definida pela razão entre o módulo elástico e o módulo de armazenamento, e está representada na Figura 22.

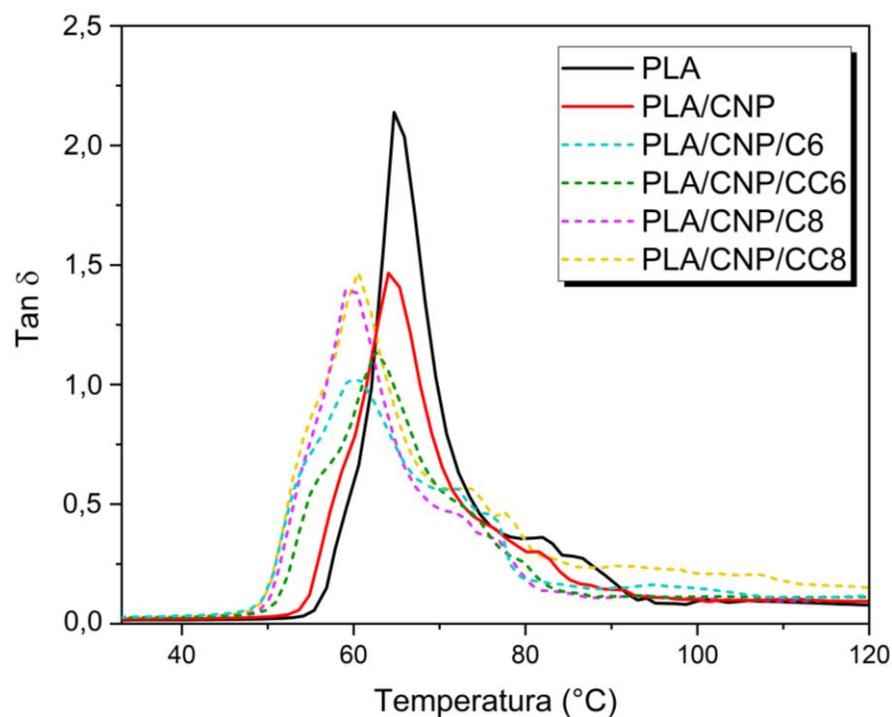


Figura 22. Tan δ das amostras de PLA e compósitos de PLA com CNP

É possível observar redução na altura do pico do PLA/CNP quando comparado ao PLA puro, devido a presença da fase de reforço. Isso ocorre, pois a altura do pico de tan δ é relacionada com a dissipação de energia do material e quanto maior for a capacidade da matriz polimérica transferir os esforços para a fase de reforço, maior deve ser a redução da altura do pico, uma vez que o reforço possui propriedades mecânicas mais elevadas (NYAMBO; MOHANTY; MISRA, 2011). Em relação a amostra PLA/CNP, todos os compósitos

apresentaram redução na altura do pico, com exceção do PLA/CNP/CC8, que apresentou o mesmo resultado, como é possível observar com maior clareza na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de E' , altura de pico de $\tan \delta$, T_g , largura do pico e Fator A para o PLA e compósitos de PLA com CNP

Amostra	E' a 35°C (MPa)	E' a 70°C (MPa)	Altura do pico de $\tan \delta$	T_g (°C)	Largura do pico na metade da altura	Fator A
PLA	2099	31	2,13	65	6,47	-
PLA/CNP	2245	60	1,47	64	8,75	-1,83
PLA/CNP/C6	1984	29	1,01	61	11,56	-2,41
PLA/CNP/CC6	2223	44	1,13	63	10,54	-2,26
PLA/CNP/C8	2313	41	1,39	59	8,92	-1,93
PLA/CNP/CC8	2264	35	1,47	61	10,10	-1,83

Os compósitos com ácidos compostos por seis carbonos foram os que apresentaram menores alturas de pico, indicando que possivelmente C6 e o CC6 tiveram melhor efeito quanto a dissipação de energia em seus compósitos. Por outro lado, os ácidos de oito carbonos apresentaram alturas semelhantes ao PLA/CNP, tendo pouco efeito sob esse aspecto.

Outro dado importante relacionado com as curvas apresentadas na Figura 22 é quanto a largura a meia altura do pico de $\tan \delta$. A largura encontrada para PLA/CNP é mais elevada do que a do PLA, demonstrando que a incorporação da CNP no sistema levou a um alargamento do pico de $\tan \delta$. A adição de mais fases ao compósito tende a causar um alargamento do pico, devido à maior heterogeneidade do sistema. Além disso, esta região é associada ao processo de relaxação do material, e quanto maior a largura, maior deve ser a mobilidade das cadeias poliméricas, portanto, melhores devem ser as propriedades de amortecimento do compósito (MOFOKENG et al., 2012). O PLA/CNP/C6 novamente apresentou a maior variação nesse quesito, significando que esse ácido foi capaz de provocar maior heterogeneidade do que qualquer outro, e também possivelmente aumentou a mobilidade molecular do sistema. A aditivação com CC6 também provocou o alargamento do pico, ainda que de forma mais moderada. De outra forma o PLA/CNP/C8 não teve mudanças significativas, enquanto que o PLA/CNP/CC8 teve resultado bastante similar ao PLA/CNP/CC6, provavelmente devido à similaridade da estrutura química entre os dois compostos.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi definida pelo pico de $\tan \delta$ para o PLA e seus compósitos, de acordo com o que já foi demonstrado por outros autores (GUPTA; SINGH, 2018; HUDA et al., 2006; MANRAL; AHMAD; CHAUDHARY, 2020). É observada uma redução da T_g para todos os compósitos em relação ao PLA, demonstrando que apesar da introdução da fase de reforço, houve aumento na mobilidade molecular dos compósitos. O compósito PLA/CNP/C8 apresentou o menor valor de T_g entre todas as amostras. É possível que isso tenha relação ao maior tamanho de cadeia do C8 em comparação aos ácidos de seis carbonos, que poderia facilitar a mobilidade molecular do compósito. Dessa forma, o aditivo poderia estar atuando tanto como um plastificante quanto um agente de acoplamento, já que a amostra PLA/CNP/C8 apresentou a maior resistência a flexão, como mostrado na Figura 18. Por outro lado, em comparação ao CC8 esse comportamento poderia ser justificado pela fraca adesão fibra matriz como observado na Figura 17 (b) e na redução da resistência a flexão mostrada na Figura 18.

O fator de adesão (Fator A) também foi calculado, como disposto na Tabela 8. O Fator A é relacionado com a adesão entre a fibra e a matriz e há uma tendência em quanto menor for o valor para o Fator A, melhor seja a interação entre fibra e matriz (FOWLKS; NARAYAN, 2010; GUPTA; SINGH, 2018). O PLA/CNP/C6 apresenta redução no Fator A em comparação com o PLA/CNP, demonstrando que o C6 possivelmente foi capaz de melhorar a interação entre o PLA e a CNP, provavelmente devido a presença do grupo carboxila que deve formar ligações de hidrogênio com as hidroxilas na superfície da CNP. Os resultados alcançados para o PLA/CNP/CC6 também foram melhores do que o PLA/CNP, da mesma forma que o C6, o CC6 apresenta carboxilas em sua estrutura. Os ácidos de oito carbonos apresentaram resultados inferiores, onde o PLA/CNP/C8 alcançou um Fator A levemente menor que o PLA/CNP enquanto o PLA/CNP/CC8 atingiu o mesmo resultado que o compósito sem aditivos. Embora o PLA/CNP/C6 tenha o melhor resultado para o Fator A, isso não se refletiu em suas propriedades mecânicas. Como foi observado nos ensaios de flexão na Figura 18, há um aumento em suas propriedades quando comparado com o PLA/CNP, entretanto os outros compósitos ainda alcançaram melhores resultados, apesar do Fator A não refletir esse ponto.

4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A Figura 23 mostra a curva termogravimétrica dos ácidos utilizados como aditivos nos compósitos de casca de noz-pecã de PLA.

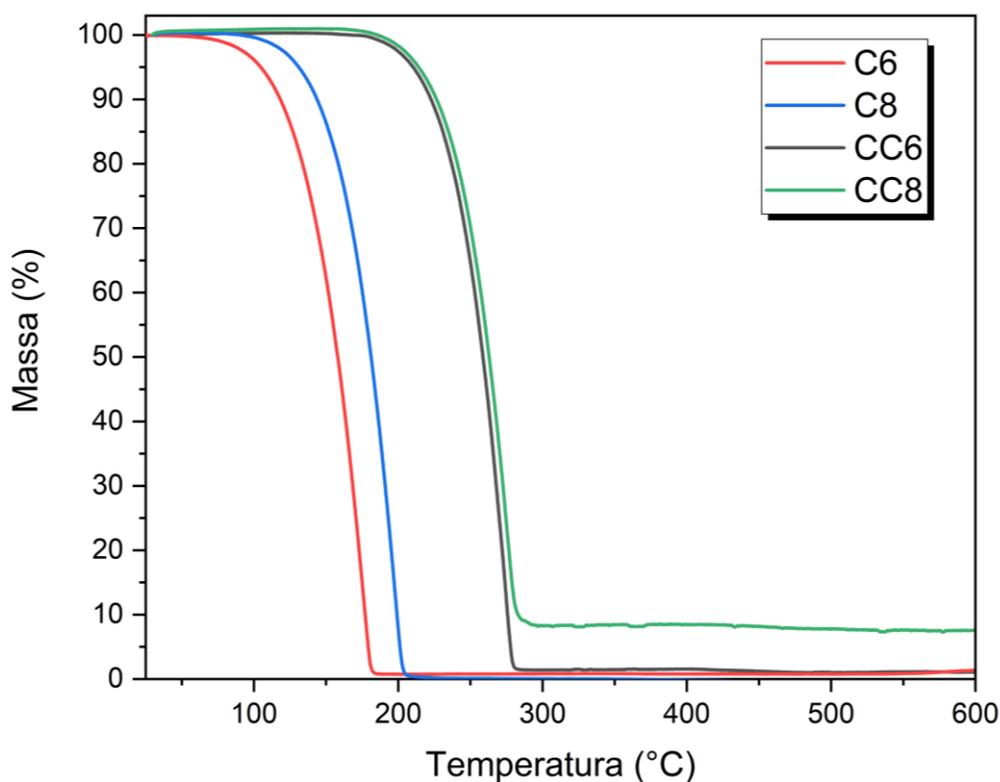


Figura 23. TGA dos ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos

Para melhor compreensão dos efeitos dos ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos na estabilidade térmica dos compósitos de PLA com CNP, suas curvas termogravimétricas foram obtidas. Tanto para estes materiais quanto para as amostras de PLA e seus compósitos, foi considerada a temperatura de início de degradação do material, a temperatura onde o material apresenta perde de 5% em massa ($T_{5\%}$). O C6 apresenta degradação em uma etapa, com $T_{5\%}$ a 104 °C e temperatura da taxa máxima de perda de massa (T_{max}) em 177 °C. Com o aumento de dois carbonos na sua cadeia em relação ao C6, o C8 necessita de maior energia para começar o seu processo de degradação e apresenta $T_{5\%}$ em 131 °C e o mesmo ocorre com a sua T_{max} , que chega 199 °C. Da mesma forma que o C6, o C8 tem sua degradação em apenas uma etapa.

Os ácidos dicarboxílicos apresentaram um deslocamento das suas curvas de degradação a temperaturas mais elevadas do que os ácidos monocarboxílicos. Os ácidos dicarboxílicos também apresentam apenas uma etapa de degradação térmica, tal como

observado para os ácidos monocarboxílicos. A presença do grupamento carboxila extra na estrutura química do CC6, faz com que sua $T_{5\%}$ chegue a 210 °C e sua T_{max} a 275 °C. Já o CC8 devido à presença de dois carbonos extras em sua molécula, tem um aumento em suas temperaturas, chegando 214°C a sua $T_{5\%}$ e a 275 °C a sua T_{max} .

A curva termogravimétrica e a primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) do PLA e da CNP são apresentados na Figura 24.

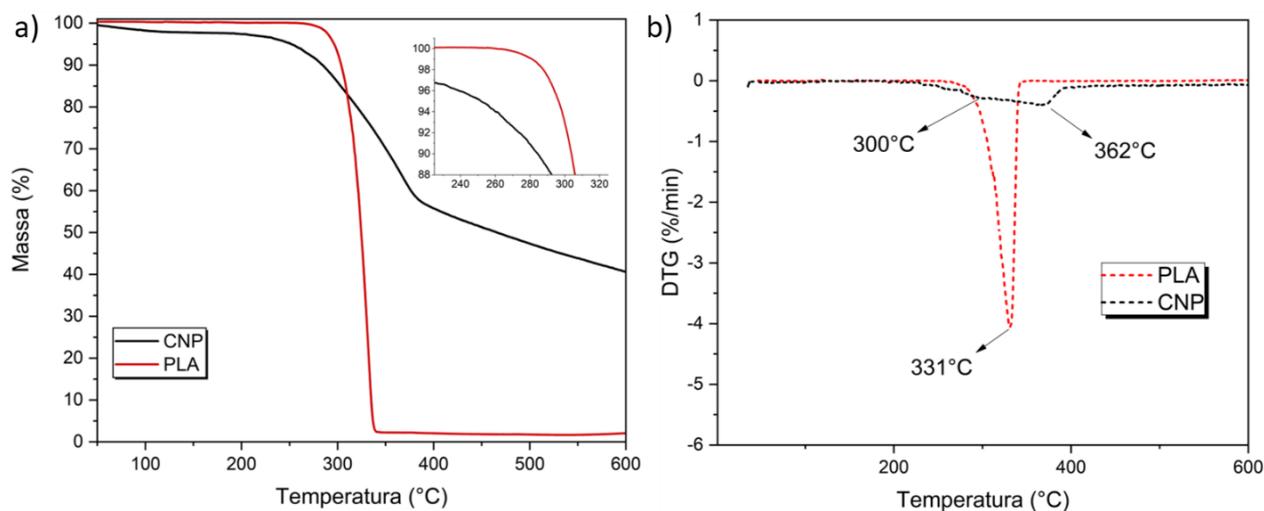


Figura 24. TG (a) e DTG (b) do PLA e da CNP

A CNP apresentou $T_{5\%}$ a 152 °C e T_{max} a 366 °C e possui sua degradação em três etapas principais. A primeira perda de massa observada ocorre até cerca de 100°C, geralmente atribuída água quimicamente ligada (LOREDO MEDRANO et al., 2016) e a degradação dos extrativos. Posteriormente ocorre a degradação da hemicelulose e o início da degradação da lignina. A degradação da hemicelulose é evidenciada por um pico apresentado na DTG (Figura 21 b) em 300°C. A degradação da celulose, componente que é o maior responsável pelas propriedades mecânicas de fibras lignocelulósicas, ocorre em aproximadamente 366°C. Por fim, ocorre a degradação final da lignina que devido a sua estrutura mais complexa e que possui anéis aromáticos, que demandam maior energia para serem degradados em comparação com a estrutura química mais simples da celulose e hemicelulose (FASINA; LITTLEFIELD, 2012; YAO et al., 2008).

A degradação do PLA ocorre de forma mais simples, em apenas uma etapa com $T_{5\%}$ em 296 °C. Além disso, o PLA apresenta T_{max} em 331 °C. A degradação do PLA é regida principalmente pelo mecanismo de cisão de cadeia (CUADRI; MARTÍN-ALFONSO, 2018).

A Figura 25 apresenta a curva termogravimétrica e a sua DTG do dos compósitos de PLA e CNP com e sem aditivos.

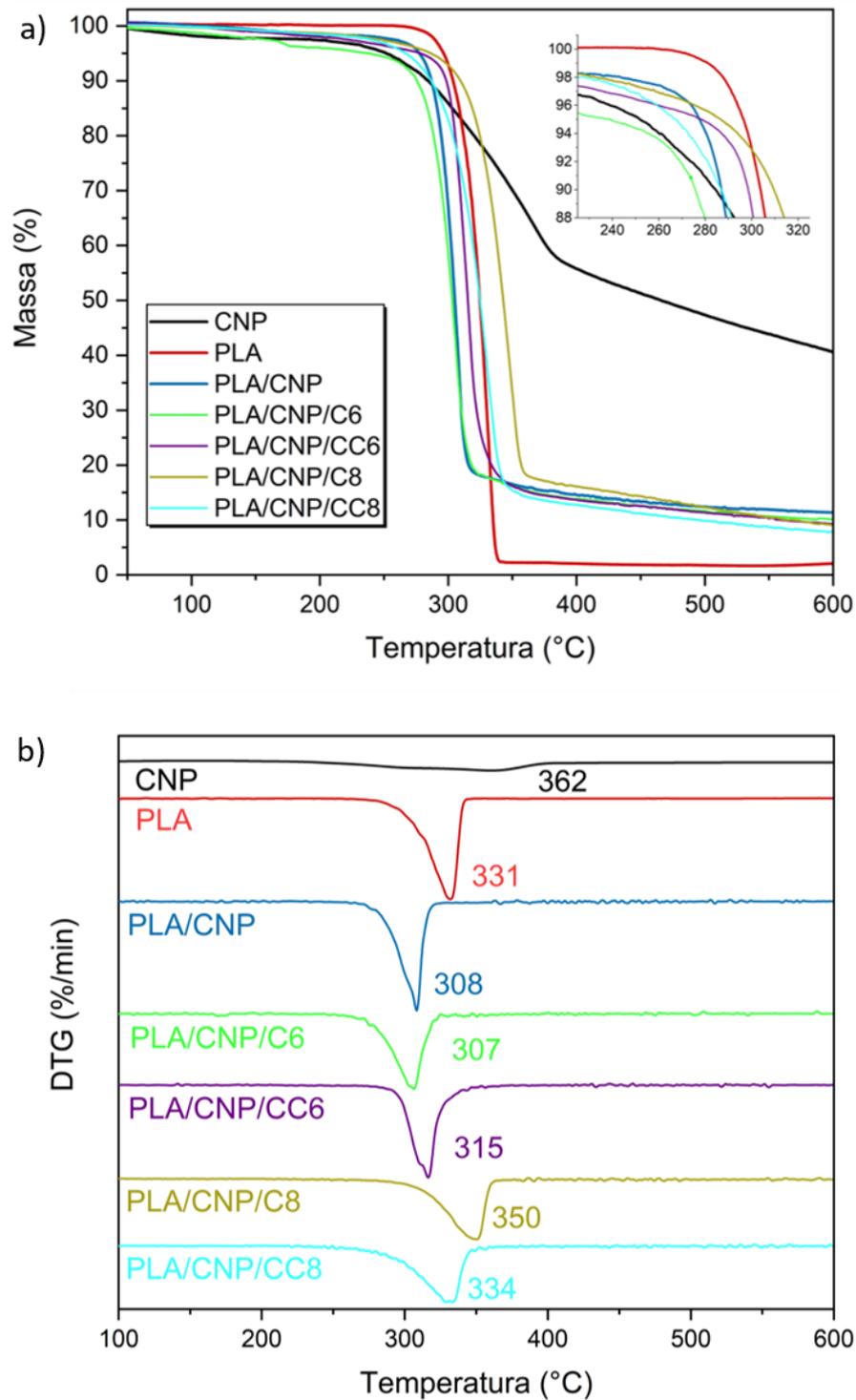


Figura 25. TGA (a) e DTG (b) do PLA e dos compósitos de PLA com CNP e agentes de acoplamento

A Tabela 9 apresenta a temperatura em que a perda de massa é de 5 % ($T_{5\%}$), juntamente com a temperatura da taxa máxima de perda de massa (T_{max}) e resíduo à 600 °C.

Tabela 9. Temperatura de início de degradação ($T_{5\%}$), temperatura da taxa máxima de perda de massa (T_{\max}) e resíduo à 600 °C do PLA, da casca e dos compósitos

Amostra	$T_{5\%}$ (°C)	T_{\max}	Resíduo à 600 °C (%)
C6	104	176	1,4
C8	131	198	0
CC6	210	275	1
CC8	214	275	1
CNP	252	366	40,6
PLA	296	331	2,2
PLA/CNP	277	308	11,4
PLA/CNP/C6	235	307	10,1
PLA/CNP/CC6	277	315	9,3
PLA/CNP/C8	286	350	9,1
PLA/CNP/CC8	268	334	7,8

Quando comparado ao PLA puro, o compósito PLA/CNP apresentou redução de 20% em sua $T_{5\%}$. O PLA/CNP tem sua degradação ocorrendo em duas etapas, sendo a primeira etapa, próxima a 100 °C. Esta primeira etapa, pode estar associada com a perda de umidade residual da CNP. A segunda etapa ocorre entre 250 e 330 °C. No início ocorre a degradação da hemicelulose, componente menos estável termicamente da CNP, quando comparado a celulose e lignina. Em seguida, ocorre a degradação térmica do PLA juntamente com a degradação da celulose e lignina, componentes da CNP (CHAITANYA; SINGH; SONG, 2019; FORUZANMEHR et al., 2016). Geralmente em compósitos poliméricos reforçados com cargas naturais são observados dois picos de degradação, entretanto no caso dos compósitos de PLA com CNP, observaram-se apenas um pico. Esse fato pode ter ocorrido em função da faixa da temperatura de degradação do PLA e da CNP serem muito próximas, e acabam se juntando em apenas um evento. Portanto, em comparação com o PLA puro, é possível observar que a adição da CNP ao compósito, desloca sua curva de degradação para menores temperaturas, caracterizando que o compósito é menos estável termicamente do que o polímero puro.

A degradação do compósito PLA/CNP/C6 também ocorre em dois eventos, porém apresenta redução na $T_{5\%}$ em relação ao PLA/CNP. Essa mudança pode estar associada a volatilização do aditivo. O C6 como já visto na Figura 23, apresenta temperatura de início de degradação muito abaixo da temperatura de processamento do compósito e temperatura máxima de degradação em temperatura similar ao processamento, juntamente com o cisalhamento gerado durante a extrusão e injeção pode ter contribuído para uma volatilização deste aditivo. O segundo evento de degradação ocorre na faixa de temperatura entre 235 e 355°C, com comportamento muito semelhante ao PLA/CNP. Apresenta T_{max} e resíduo a 600 °C muito similar ao PLA/CNP, o que reforça que o ácido hexanóico, pode ter sido volatilizado durante o processamento. Comportamento semelhante foi observado por (Poletto, Zattera e Santana (2014) avaliando a degradação térmica de compósitos de polipropileno (PP) reciclado com pó de madeira, utilizando ácidos carboxílicos como possíveis agentes de acoplamento. Foi observado que os compósitos com C6 tiveram os piores resultados, sendo os únicos com temperatura de início de degradação inferior ao do compósito sem agente de acoplamento, atribuindo esse comportamento a baixa temperatura de ebulição do C6, que pode ter acelerado a degradação do compósito.

O compósito PLA/CNP/CC6 novamente apresenta dois eventos de degradação. Neste caso, a temperatura de início de degradação ($T_{5\%}$) ocorre na mesma faixa de temperatura do PLA/CNP. A $T_{5\%}$ é cerca de 15% mais elevada do que o PLA/CNP/C6 e, portanto, o ácido hexanodióico atua como agente de acoplamento conferindo maior estabilidade térmica ao compósito. Além disso, houve um deslocamento da curva para temperaturas mais altas, elevando a T_{max} em relação aos outros compósitos, isso pode sugerir que o PLA/CNP/CC6 é o compósito com maior estabilidade térmica entre os quatro testados. Essa diferença pode indicar que o ácido hexanodióico, promoveu melhor interação entre a CNP e o PLA, devido ao maior número de grupos polares presentes em sua estrutura, quando comparado ao ácido hexanoico. Esse resultado corrobora com o que foi observado nas propriedades mecânicas, visto que a resistência a flexão e resistência ao impacto do PLA/CNP/CC6 são mais elevados do que as apresentadas pelo PLA/CNP/C6, evidenciado na Figura 18 e na Figura 19, respectivamente. Além disso, o Fator A do PLA/CNP/CC6 também foi o maior entre todos os compósitos, demonstrando que devido a alta polaridade desse composto, ele pode ter sido capaz de proporcionar a melhor adesão entre fibra e matriz.

O comportamento observado nos compósitos com C6 e com CC6 se repete nos compósitos com C8 e CC8. No compósito PLA/CNP/C8 o segundo evento de degradação

ocorre na faixa compreendida entre 290 e 365 °C já indicando uma mudança na estabilidade térmica do compósito. Além disso, a $T_{5\%}$ do PLA/CNPC/C8 é mais alta do que todos os compósitos previamente analisados. A maior mudança é observada na T_{max} , onde a temperatura é 13% maior do que o PLA/CNP e 11% mais alta do que a do PLA/CNP/CC6, indicando que o ácido octanóico ajuda a promover sinergia de uma forma mais eficiente do que os ácidos com 6 carbonos, no que tange a estabilidade térmica do compósito de PLA e CNP.

Por fim o compósito com ácido hexanodioico também demonstrou melhoras na estabilidade térmica em relação ao compósito PLA/CNP. O seu segundo evento de degradação ocorre em uma faixa um pouco abaixo do PLA/CNP/C8, mas ainda acima dos demais compósitos (250-350 °C). A sua $T_{5\%}$ acontece em 268 °C, temperatura um pouco abaixo dos demais compósitos (com exceção do PLA/CNP/C6). Entretanto, a sua T_{max} trouxe ganhos ao compósito, chegando a 334 °C, abaixo apenas do compósito com C8. De forma geral, é possível observar que o compósito com ácido octanodioico é mais estável termicamente do que o compósito sem aditivos e do que os compósitos com C6 e CC6 como aditivos. Uma das possíveis explicações é baseada na estrutura química do CC8. Este apresenta dois carbonos a mais em sua estrutura, além de possuir dois grupos carboxila, da mesma forma que o CC6, por isso é necessária mais energia para que esse composto degrade, o que é possível observar na Figura 23, onde demonstrou a maior estabilidade térmica entre todos os ácidos.

As amostras que continham aditivo em sua formulação, de forma geral, aumentaram a estabilidade térmica dos compósitos, com exceção do PLA/CNP/C6. Dentre os compósitos desenvolvidos, o PLA/CNP/C8 teve maior destaque, com temperaturas comparáveis até ao do PLA puro, conseguiu deslocar as curvas de TG e DTG, a ponto de minimizar o efeito da CNP frente ao comportamento térmico do compósito.

A maior quantidade de grupos polares em agentes de acoplamento, muitas vezes, é o um dos fatores principais para que ocorra uma interação mais forte entre a matriz e a fibra. Além disso, o grupo carboxílico presente nos ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos, pode formar ligações hidrogênio com as hidroxilas presentes na casca, melhorando com desta forma a interação fibra matriz. Por outro lado, entrelaçamentos e/ou interações secundárias podem ocorrer entre a cadeia carbônica dos ácidos testados com as cadeias do material polimérico (POLETTO; ZATTERA; SANTANA, 2014; QUILES-CARRILLO et al., 2018).

4.7 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO PLA E DOS COMPÓSITOS

O módulo de armazenamento (G') do PLA e dos compósitos de PLA e CNP em função da frequência angular é apresentado na Figura 26.

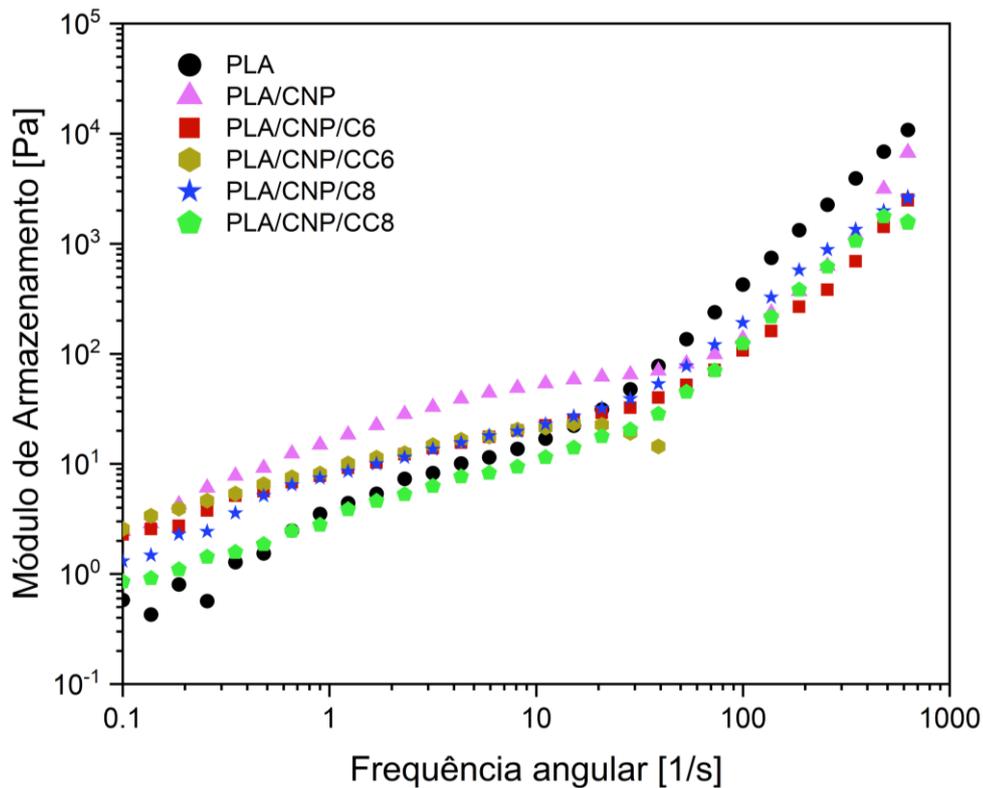


Figura 26. Módulo de armazenamento do PLA e seus compósitos com CNP

É possível observar que a baixas frequências (< 1) o compósito PLA/CNP apresenta um G' mais alto do que o do PLA, é observado um aumento do G' em função da frequência angular. O efeito observado a baixas frequência é devido a rigidez da CNP, sendo uma fase mais rígida, tem capacidade de restringir a deformação da matriz polimérica. Esse resultado pode ser correlacionado com o aumento do módulo elástico em tração e do módulo em flexão, onde os compósitos apresentaram maiores valores do que o PLA, como demonstrado na Tabela 7 e na Figura 18. Isso está de acordo com o relatado por Spiridon, Darie-Nita e Kangas (2016) que desenvolveram compósitos de PLA com fibras de celulose, modificadas superficialmente. Os autores observaram o aumento do G' para todos os compósitos em comparação com o PLA puro. Esse comportamento foi relacionado com a rigidez das fibras de celulose, que restringem a deformação do PLA. Além disso os autores justificaram que esse comportamento a baixas

frequência se deve as fibras estarem desalinhadas e não dispersas a baixas frequências, o que deve elevar o efeito de restrição molecular imposta pela celulose.

Com o aumento da frequência a G' do PLA ultrapassa o PLA/CNP, que demonstra redução da inclinação da curva com o aumento da temperatura. Com o aumento da frequência e com o ganho de energia, as fibras tendem a se organizar melhor e também a se orientar na matriz no estado fundido. Dessa forma o efeito restritivo imposto pela CNP é reduzido, deixando de ser dominante. Efeito similar foi descrito por Mukherjee et al (2013), que desenvolveram compósitos de PLA com micro cristais de celulose, tratados superficialmente por acetilação. Os autores observaram que em frequências um pouco maiores do que 1 rad.s^{-1} , o G' dos compósitos é mais baixo do que o do PLA. Os autores justificaram esse comportamento a alta deformabilidade da celulose em altas frequências.

O PLA/CNP/C6 demonstrou aumento no G' em relação ao PLA/CNP a baixas frequências. A maior rigidez e restrição de mobilidade molecular causada pela adição do C6 é corroborada pelos resultados de módulo em tração e em flexão, também superiores ao PLA/CNP. O C6, devido a sua polaridade, pode estar formando ligações de hidrogênio com a CNP e facilitando a interação entre CNP e PLA. A maior interação entre as fases aumenta a restrição molecular e também auxilia na dispersão da CNP na matriz polimérica (MUKHERJEE et al., 2013). O mesmo comportamento foi constatado para o PLA/CNP/CC6, onde mais uma vez o G' é mais alto do que o PLA/CNP e também do que o PLA/CNP/C6. O CC6 é mais polar do que o C6, possivelmente isso faz com que a dispersão seja ainda mais facilitada.

Os compósitos com C8 e CC8 demonstraram comportamento semelhante a baixas frequências. Seguindo o mesmo comportamento do PLA/CNP/C6 e do PLA/CNP/CC6, demonstraram G' mais elevado do que o PLA/CNP, porém mais baixo do que os compósitos compostos de seis carbonos. Como o módulo de flexão é mais baixo para os compósitos com C6 e C8 e ainda assim demonstram G' mais elevado, é possível que essa diferença seja em relação ao mais comprimento do C8 e CC8 e que a dispersão seja menos efetiva nesses compósitos. Da mesma forma que visto no PLA/CNP em comparação com o PLA, a baixas frequências a presença da CNP tem dominância sobre a matriz no comportamento, em contrapartida, com o aumento da frequência as contribuições da matriz acabam dominando.

O módulo de perda (G'') do PLA e dos compósitos de PLA e CNP são apresentados na Figura 27.

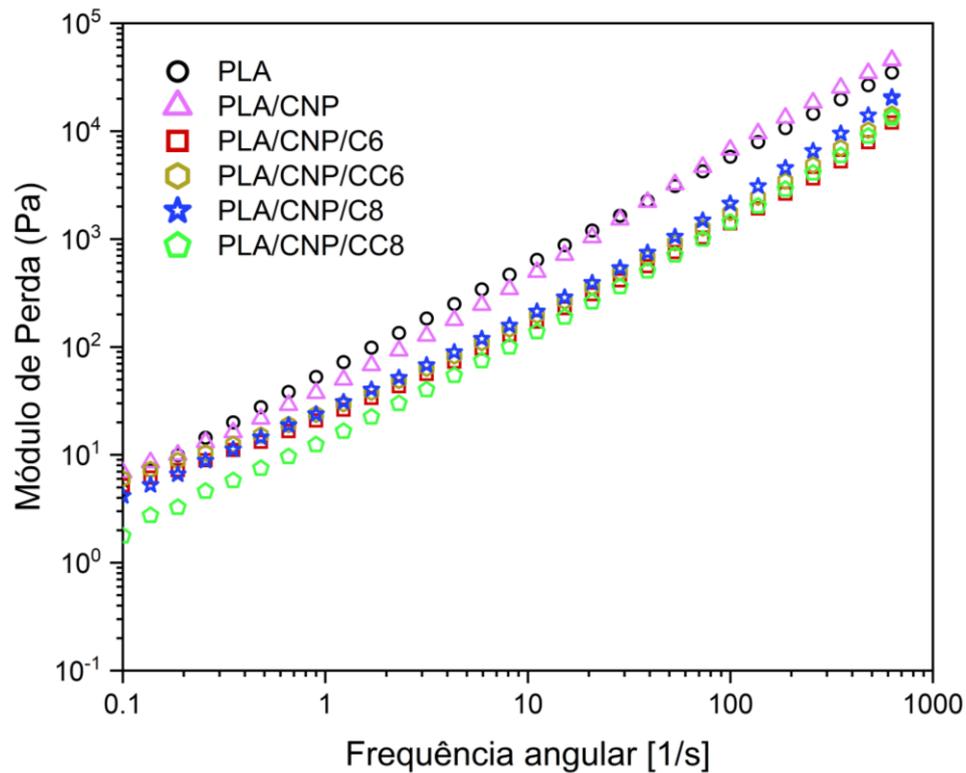


Figura 27. Módulo de perda do PLA e seus compósitos com CNP

É possível observar que o G'' PLA e do PLA/CNP apresentam comportamento e resultados muito similares, onde a baixas frequências o PLA/CNP apresenta G'' um pouco mais baixo do que o PLA, e com o aumento da frequência pode-se observar o aumento do G'' do PLA em relação ao PLA/CNP. Resultados similares foram relatados por Mukherjee (2013), justificando que valores de G'' mais baixo pode significar que a fibra não tem efeito como reforço. Isso está de acordo quando analisamos os compósitos em relação ao PLA, devido a algumas propriedades mecânicas serem afetadas, como o módulo em flexão, em relação aos compósitos. Entretanto o foco do presente trabalho é que os aditivos proporcionem ganhos em relação ao compósito sem aditivo, PLA/CNP. Tendo em vista esse fator, a redução do G'' dos compósitos aditivados em relação ao PLA/CNP não justificaria um menor efeito da fibra nestes casos, uma vez que as propriedades mecânicas dos compósitos aditivados foram superiores ao PLA/CNP.

Em toda a faixa de frequência observada, o G' , tanto do PLA quanto dos compósitos, não cruza com o G'' , ou seja, em nenhum momento foi observada a transição do comportamento viscoso para o comportamento elástico, a pesar de que com o aumento da frequência foi observada uma aproximação entre os dois valores.

A Figura 28 apresenta a viscosidade complexa (η^*) do PLA e de seus compósitos.

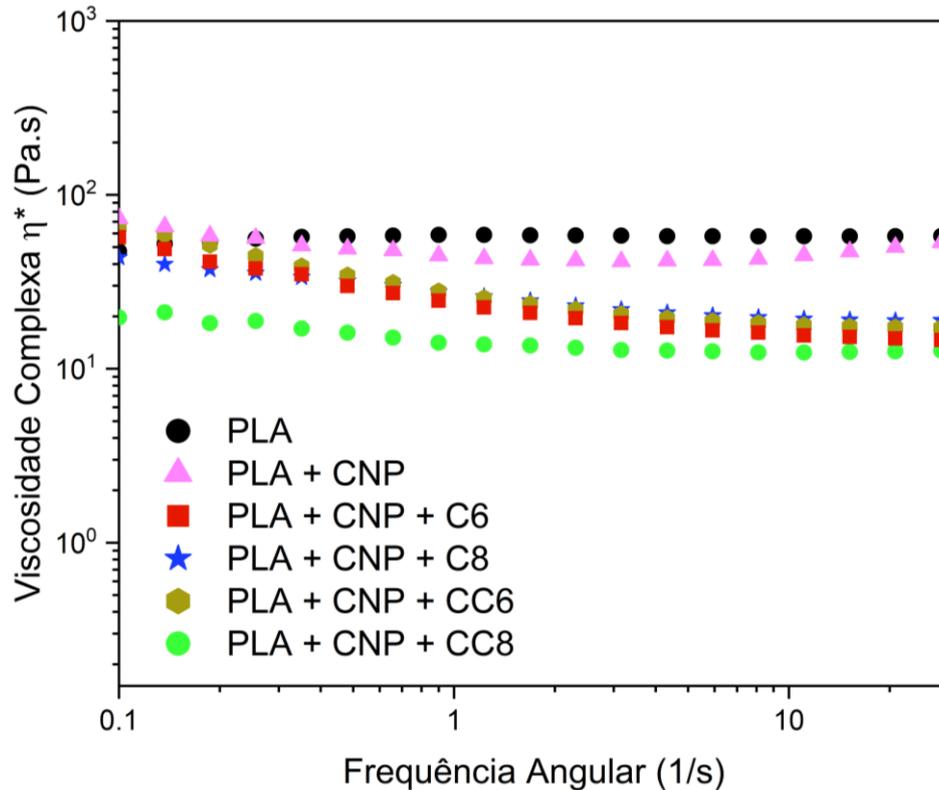


Figura 28. Viscosidade complexa do PLA e seus compósitos com CNP

Pode-se observar que o PLA apresenta um comportamento quase linear em toda a faixa da frequência angular, demonstrando comportamento newtoniano e de mesma forma o PLA/CNP apresentou comportamento muito similar, o que indica que a presença da CNP teve pouco impacto na η^* do compósito.

O PLA/CNP/C6 a baixas frequências apresenta η^* pouco superior ao PLA e com o aumento da frequência angular é possível observar mudança em seu comportamento, comparativamente ao PLA/CNP. Essa mudança de comportamento e a redução do η^* , pode relacionada ao mesmo efeito observado no G' . Com a adição do C6 e devido a sua polaridade, ocorrem ligações de hidrogênio entre a CNP e o aditivo, facilitando a dispersão e organização das fibras na matriz. Com isso, se torna mais fácil o escoamento e movimentação das moléculas com o aumento da frequência, demonstrado pela queda na η^* . Mesmo efeito é observado no PLA/CNP/CC6 e no PLA/CNP/C8, tendo resultados muito próximos. Por outro lado, o PLA/CNP/CC8, como o PLA/CNP demonstrou comportamento próximo ao newtoniano, porém com redução na η^* em baixas frequências em comparação a todos os compósitos. Nesse caso, é possível que o CC8 tenha agido mais similar a um plastificante, facilitando desde o início o escoamento.

5 CONCLUSÃO

A adição da CNP ao PLA, impactou negativamente nas propriedades mecânicas apresentando resultados inferiores ao PLA em quase todas as propriedades. Por outro lado, todos os compósitos com ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos demonstraram melhora nas propriedades mecânicas. O PLA/CNP/C8 apresentou os maiores valores para resistência em flexão, chegando a um aumento de 72% em relação ao PLA/CNP e para resistência em tração, com aumento de 36%. Quanto a resistência ao impacto, o PLA/CNP/CC6 foi o melhor entre os compósitos, 9% mais resistente do que o PLA/CNP.

Os resultados do DMA demonstraram o aumento do E' na região vítrea para todos compósitos com exceção do PLA/CNP/C6. Esse comportamento é devido à restrição da mobilidade causada pela presença da fibra e quanto melhor a interação entre fibra e matriz, maior tende a ser o E' . De forma geral os compósitos com aditivo apresentaram redução da altura do pico de $\tan \delta$, devido à melhor interação fibra-matriz. A temperatura de transição vítrea (T_g) dos compósitos aditivados foi menor que a da amostra PLA/CNP, indicando que além do efeito compatibilizante, os aditivos podem ter efeito plastificante, reduzindo a T_g .

A estabilidade térmica dos compósitos também foi reduzida, com exceção do PLA/CNP/C8, compósito com melhor estabilidade térmica entre os desenvolvidos. A redução é devido a possibilidade dos aditivos agirem como plastificantes ou lubrificantes, podendo acelerar a degradação dos compósitos. No caso do PLA/CNP/C8, a melhor estabilidade térmica desse compósito pode ser devida a melhor interação proporcionada pelo C8 entre fibra e matriz, de forma que a fibra fica protegida, desacelerando a degradação da mesma, dessa forma o C8 teve papel como agente de acoplamento nesse caso.

Por fim, o comportamento reológico apresentado, demonstra que a presença da CNP pode dificultar inicialmente o processamento, com aumento do módulo de armazenamento e da viscosidade complexa. Entretanto os aditivos foram capazes de reduzir a viscosidade da mistura, demonstrando que podem facilitar o fluxo e processamento do compósito.

Os resultados obtidos, demonstram o potencial dos ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos como aditivos para compósitos de PLA/CNP. Esses aditivos se comportaram de diferentes formas, como agentes de acoplamento, como plastificantes ou lubrificantes. Portanto são aditivos flexíveis e potenciais substitutos a aditivos utilizados na indústria, também em decorrência de serem provenientes de fontes renováveis.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no que foi observado durante o desenvolvimento deste estudo, recomenda-se as seguintes abordagens para trabalhos futuros:

- Desenvolvimento de formulações com maior percentual dos aditivos (ex: 5, 10 e 15%). Devido ao comportamento dos ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos oscilar entre agente de acoplamento e plastificante, o aumento no teor de incorporação dos aditivos poderia indicar de forma mais incisiva o efeito plastificante causado pela sua incorporação, uma vez que plastificante são geralmente utilizados em proporções mais elevadas, que aquelas adotadas neste estudo.

- O desenvolvimento de compósitos com CNP, com a remoção dos extrativos presentes no material lignocelulósico. Devido ao alto percentual de extrativos encontrados na CNP, estes podem afetar diretamente as propriedades do compósito e dificultar o efeito dos aditivos utilizados como agentes de acoplamento. A remoção dos extrativos pode facilitar e intensificar o efeito dos aditivos na compatibilização do compósito aumentando principalmente suas propriedades mecânicas.

REFERÊNCIAS

- AGUSTIN-SALAZAR, S. et al. Lignin and holocellulose from pecan nutshell as reinforcing fillers in poly (lactic acid) biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 115, p. 727–736, 2018.
- AHMAD, F.; CHOI, H. S.; PARK, M. K. A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 300, n. 1, p. 10–24, 2015.
- AHMAD, I. et al. Reaction model describing antioxidant depletion in polyethylene - Clay nanocomposites under thermal aging. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 110, p. 318–335, 2014.
- AKIL, H. M. et al. Kenaf fiber reinforced composites: A review. **Materials & Design**, [s. l.], v. 32, n. 8, p. 4107–4121, 2011.
- ALDANA, H. et al. Thermogravimetric characterization and gasification of pecan nut shells. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 198, p. 634–641, 2015.
- ÁLVAREZ-CHÁVEZ, C. R. et al. Characterization of Extruded Poly(lactic acid)/Pecan Nutshell Biocomposites. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], 2017.
- AMBROGI, V. et al. Natural antioxidants for polypropylene stabilization. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 96, n. 12, p. 2152–2158, 2011.
- ARSLAN, C.; DOGAN, M. The effects of silane coupling agents on the mechanical properties of basalt fiber reinforced poly(butylene terephthalate) composites. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 146, p. 145–154, 2018.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D 3879-07 Standard Terminology for Composite Materials**, 2009.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D 638 - 14: Standard test method for tensile properties of plastics** ASTM Standards. [s.l: s.n.].
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D790 - 17: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. [s.l: s.n.].
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D256 -10: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. [s.l: s.n.].
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D3878-19 Standard Terminology for Composite Materials** ASTM standards. West Conshohocken, PA.
- AVOLIO, R. et al. PLA-based plasticized nanocomposites: Effect of polymer/plasticizer/filler interactions on the time evolution of properties. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 152, p. 267–274, 2018.
- AZAMMI, A. M. N. et al. 3 - Characterization studies of biopolymeric matrix and cellulose fibres based composites related to functionalized fibre-matrix interface. In: GOH, K. L. et al. (Eds.). **Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering**. [s.l.] : Woodhead Publishing, 2020. p. 29–93.
- BALART, J. F. et al. Processing and characterization of high environmental efficiency

- composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 86, p. 168–177, 2016.
- BALLA, V. K. et al. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], p. 106956, 2019.
- BLEDZKI, A. K. et al. The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites. **Express Polymer Letters**, [s. l.], 2008.
- BRAMBILLA, V. C. et al. Development and Characterization of PLA/Buriti Fibre Composites – Influence of Fibre and Coupling Agent Contents. **Polymers and Polymer Composites**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 143–152, 2017.
- CAI, N. et al. Preparation and properties of nanodiamond/poly(lactic acid) composite nanofiber scaffolds. **Fibers and Polymers**, [s. l.], 2014.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. [s.l: s.n.].
- CARBONELL-VERDU, A. et al. Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECSO) on poly(lactic acid). **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 104, p. 278–286, 2017.
- CASTRO, D. O. et al. Use of castor and canola oils in “biopolyethylene” curauá fiber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 95, p. 22–30, 2017.
- CHAITANYA, S.; SINGH, I.; SONG, J. II. Recyclability analysis of PLA/Sisal fiber biocomposites. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 173, p. 106895, 2019.
- CHAWLA, K. K. **Composite materials: Science and engineering, third edition**. [s.l: s.n.].
- CHEN, T. et al. Interfacial compatibilization via in-situ polymerization of epoxidized soybean oil for bamboo fibers reinforced poly(lactic acid) biocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 138, p. 106066, 2020.
- CHENG, S. et al. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 650–654, 2009.
- CHIENG, B. W. et al. Effects of graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide on poly(lactic acid) and plasticized poly(lactic acid): A comparative study. **Polymers**, [s. l.], 2014.
- CLYNE, T. W.; HULL, D. **An Introduction to Composite Materials**. Third ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2019.
- COLLINS, M. N. et al. Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications – A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 131, p. 828–849, 2019.
- CORNEILLIE, S.; SMET, M. PLA architectures: The role of branching. **Polymer Chemistry**, [s. l.], 2015.
- CUADRI, A. A.; MARTÍN-ALFONSO, J. E. Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 150, p. 37–45, 2018. D
- DAI, X. et al. How does epoxidized soybean oil improve the toughness of microcrystalline cellulose filled polylactide acid composites? **Composites Science and Technology**, [s. l.], v.

90, p. 9–15, 2014.

DAI, Y. et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 211, p. 235–253, 2018.

DARIE-NIȚĂ, R. N. et al. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 133, n. 13, 2016.

DEMIRBAŞ, A. Fuel Characteristics of Olive Husk and Walnut, Hazelnut, Sunflower, and Almond Shells. **Energy Sources**, [s. l.], v. 24, n. 3, p. 215–221, 2002.

DONG, C. et al. Mechanical properties of Macadamia nutshell powder and PLA bio-composites. **Australian Journal of Mechanical Engineering**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 150–156, 2017.

DÓRAME-MIRANDA, R. F. et al. Bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter entanii* using pecan nutshell as carbon source and its chemical functionalization. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 207, p. 91–99, 2019.

EL-SABBAGH, A. Effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/polypropylene composites on mechanical and thermal behaviour. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 57, p. 126–135, 2014.

ESSABIR, H. et al. Morphological, Structural, Thermal and Tensile Properties of High Density Polyethylene Composites Reinforced with Treated Argan Nut Shell Particles. **Journal of Bionic Engineering**, [s. l.], 2015.

FAHIM, I. S.; CHBIB, H.; MAHMOUD, H. M. The synthesis, production & economic feasibility of manufacturing PLA from agricultural waste. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [s. l.], 2019.

FARAH, S.; ANDERSON, D. G. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [s. l.], v. 107, p. 367–392, 2016.

FASINA, O.; LITTLEFIELD, B. TG-FTIR analysis of pecan shells thermal decomposition. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 102, p. 61–66, 2012.

FLORES-ESTRADA, R. A. et al. Chemical Composition, Antioxidant, Antimicrobial and Antiproliferative Activities of Wastes from Pecan Nut [*Carya illinoensis* (Wagenh) K. Koch]. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 3419–3432, 2020.

FORUZANMEHR, Mr. et al. Physical and mechanical properties of PLA composites reinforced by TiO₂ grafted flax fibers. **Materials & Design**, [s. l.], v. 106, p. 295–304, 2016.

FOWLKS, A. C.; NARAYAN, R. The effect of maleated polylactic acid (PLA) as an interfacial modifier in PLA-talc composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 118, n. 5, p. 2810–2820, 2010.

FRONE, A. N. et al. Cellulose fiber-reinforced polylactic acid. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 976–985, 2011.

GADIOLI, R.; WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. Lignin as a green primary antioxidant for polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 133, n. 45, 2016.

GOMES, V. N. C. et al. Characterization of wood plastic composite based on HDPE and cashew nutshells processed in a thermokinetic mixer. **Polymer Composites**, [s. l.], 2018.

GORIPARTHI, B. K.; SUMAN, K. N. S.; MOHAN RAO, N. Effect of fiber surface treatments

on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 43, n. 10, p. 1800–1808, 2012.

GRAUPNER, N.; HERRMANN, 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**, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 810–821, 2009.

GUPTA, A. et al. Rheological and Thermo-Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Lignin-Coated Cellulose Nanocrystal Composites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 1711–1720, 2017.

GUPTA, M. K.; SINGH, R. Flexural and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polylactic Acid (PLA) Coated Sisal Fibre Reinforced Polyester Composite. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 5, n. 2, Part 1, p. 6109–6114, 2018.

HAN, S. J. et al. Graphene Modified Lipophilically by Stearic Acid and its Composite With Low Density Polyethylene. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, [s. l.], v. 53, n. 7, p. 1193–1204, 2014.

HAN, Z. et al. A review of groundwater contamination near municipal solid waste landfill sites in China. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 569–570, p. 1255–1264, 2016.

HAQUE, M. M.-U. et al. Melt-viscosity and mechanical behaviour of polypropylene (PP)/wood flour composites: Effect of pulverization of wood flour with and without water. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 42–50, 2019.

HARRISON, S. et al. The problem of agricultural ‘diffuse’ pollution: Getting to the point. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 677, p. 700–717, 2019.

HILBIG, J. et al. Ultrasonic-assisted extraction combined with sample preparation and analysis using LC-ESI-MS/MS allowed the identification of 24 new phenolic compounds in pecan nut shell [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch] extracts. **Food Research International**, [s. l.], v. 106, p. 549–557, 2018.

HUDA, M. S. et al. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 66, n. 11, p. 1813–1824, 2006.

IBRAHIM, N. A. et al. Poly(Lactic Acid) (PLA)-reinforced Kenaf Bast Fiber Composites: The Effect of Triacetin. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [s. l.], v. 29, n. 7, p. 1099–1111, 2009.

INC. **Nuts and Dried Fruits - Statistical Yearbook 2019/2020**. Reus. Disponível em: <https://www.nutfruit.org/files/tech/1587539172_INC_Statistical_Yearbook_2019-2020.pdf>.

JAMSHIDIAN, M. et al. Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [s. l.], 2010.

JIA, P. et al. **Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review**, 2018.

JIANG, D. et al. Flame retardancy of rice straw-polyethylene composites affected by in situ polymerization of ammonium polyphosphate/silica. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 109, p. 1–9, 2018.

JONOBI, M. et al. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v.

70, n. 12, p. 1742–1747, 2010.

KAISER, M. R. et al. Effect of processing routes on the mechanical, thermal and morphological properties of PLA-based hybrid biocomposite. **Iranian Polymer Journal**, [s. l.], v. 22, n. 2, p. 123–131, 2013.

KAMTHAI, S.; MAGARAPHAN, R. Thermal and mechanical properties of polylactic acid (PLA) and bagasse carboxymethyl cellulose (CMCB) composite by adding isosorbide diesters. **AIP Conference Proceedings**, [s. l.], v. 1664, n. 1, p. 60006, 2015.

KAWAK, B. J.; CABON, B. H.; AGLIETTI, G. S. Innovative viscoelastic material selection strategy based on dma and mini-shaker tests for spacecraft applications. **Acta Astronautica**, [s. l.], v. 131, p. 18–27, 2017.

KIRSCHWENG, B. et al. Natural antioxidants as stabilizers for polymers. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 145, p. 25–40, 2017.

KUMAR, M. et al. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 21, p. 8406–8415, 2010.

LIJÓ, L. et al. The environmental effect of substituting energy crops for food waste as feedstock for biogas production. **Energy**, [s. l.], v. 137, p. 1130–1143, 2017.

LIM, L. T.; AURAS, R.; RUBINO, M. **Processing technologies for poly(lactic acid)**, 2008.

LIMINANA, P. et al. Development and characterization of environmentally friendly composites from poly(butylene succinate) (PBS) and almond shell flour with different compatibilizers. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], 2018.

LIU, W.; XIE, T.; QIU, R. Improvement of properties for biobased composites from modified soybean oil and hemp fibers: Dual role of diisocyanate. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 90, p. 278–285, 2016.

LOREDO MEDRANO, J. A. et al. Particle pyrolysis modeling and thermal characterization of pecan nutshell. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [s. l.], 2016.

LU, H. et al. Biodegradation Behavior of Poly(lactic acid) (PLA)/Distiller's Dried Grains with Solubles (DDGS) Composites. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 2, n. 12, p. 2699–2706, 2014.

MANRAL, A.; AHMAD, F.; CHAUDHARY, V. Static and dynamic mechanical properties of PLA bio-composite with hybrid reinforcement of flax and jute. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 25, p. 577–580, 2020.

MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], 2016.

MARTINS, C. R. Pesquisa, Produção e Mercado noz-pecã no Brasil. In: I SIMPÓSIO SULAMERICANO DA CULTURA DA NOZ-PECÃ V SEMINÁRIO DA CULTURA DA NOZ-PECÃ 2018, Anta Gorda. **Anais...** Anta Gorda

MARTINS, M. H.; DE PAOLI, M. A. Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 78, n. 3, p. 491–495, 2002.

MENARD, K. P.; MENARD, N. R. **Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers**, 2015.

- MOCCIA, F. et al. Pecan (*Carya illinoensis* (Wagenh.) K. Koch) Nut Shell as an Accessible Polyphenol Source for Active Packaging and Food Colorant Stabilization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 17, p. 6700–6712, 2020.
- MOFOKENG, J. P. et al. Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [s. l.], 2012.
- MUKHERJEE, T. et al. Improved dispersion of cellulose microcrystals in polylactic acid (PLA) based composites applying surface acetylation. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 101, p. 655–662, 2013.
- MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: From production to properties. **Advanced Drug Delivery Reviews**, [s. l.], 2016.
- NASSARY, E. K.; NASOLWA, E. R. Unravelling disposal benefits derived from underutilized brewing spent products in Tanzania. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 242, p. 430–439, 2019.
- NYAMBO, C.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Effect of Maleated Compatibilizer on Performance of PLA/Wheat Straw-Based Green Composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 296, n. 8, p. 710–718, 2011.
- ORNAGHI, H. L. et al. Hybridization effect on the mechanical and dynamic mechanical properties of curaua composites. **Materials Science and Engineering: A**, [s. l.], v. 528, n. 24, p. 7285–7289, 2011.
- ORUE, A.; ECEIZA, A.; ARBELAIZ, A. The effect of sisal fiber surface treatments, plasticizer addition and annealing process on the crystallization and the thermo-mechanical properties of poly(lactic acid) composites. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 118, p. 321–333, 2018.
- PANG, X. et al. Adsorption of crystal violet on biomasses from pecan nutshell, para chestnut husk, araucaria bark and palm cactus: Experimental study and theoretical modeling via monolayer and double layer statistical physics models. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 378, p. 122101, 2019.
- PICKERING, K. L.; EFENDY, M. G. A.; LE, T. M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 83, p. 98–112, 2016.
- POLETTI, M. Maleated soybean oil as coupling agent in recycled polypropylene/wood flour composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [s. l.], 2018.
- POLETTI, M. Natural oils as coupling agents in recycled polypropylene wood flour composites: Mechanical, thermal and morphological properties. **Polymers and Polymer Composites**, [s. l.], v. 28, n. 7, p. 443–450, 2020.
- POLETTI, M.; ORNAGHI, H. L.; ZATTERA, A. J. **Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties**, 2014.
- POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 126, n. S1, p. E337–E344, 2012.
- POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Effect of natural oils on the thermal stability and degradation kinetics of recycled polypropylene wood flour composites. **Polymer Composites**, [s. l.], 2014.
- PRADO, A. C. P. Do et al. Relationship between antioxidant properties and chemical

composition of the oil and the shell of pecan nuts [Caryaillinoensis (Wangenh) C. Koch]. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 45, p. 64–73, 2013.

QUEIRÓS, C. S. G. P. et al. Characterization of walnut, almond, and pine nut shells regarding chemical composition and extract composition. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 175–188, 2020.

QUILES-CARRILLO, L. et al. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], 2018.

ROJAS, O. J. **Cellulose Chemistry and Properties : Fibers , Nanocelluloses and Advanced Materials**. [s.l: s.n.].

ROMANZINI, D. et al. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials & Design**, [s. l.], v. 47, p. 9–15, 2013.

SAN MARTIN, D.; RAMOS, S.; ZUFÍA, J. Valorisation of food waste to produce new raw materials for animal feed. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 198, p. 68–74, 2016.

SÁNCHEZ-ACOSTA, D. et al. Physicochemical Characterization and Evaluation of Pecan Nutshell as Biofiller in a Matrix of Poly(lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], 2019.

SANJAY, M. R. et al. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 172, p. 566–581, 2018.

SANJAY, M. R. et al. **A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization**, 2019.

SANJAY, M. R.; ARPITHA, G. R.; YOGESHA, B. Study on Mechanical Properties of Natural - Glass Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites: A Review. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 2959–2967, 2015.

SHEKAR, H. S. S.; RAMACHANDRA, M. Green Composites: A Review. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 5, n. 1, Part 3, p. 2518–2526, 2018.

SHRIVASTAVA, A. 3 - Plastic Properties and Testing. In: SHRIVASTAVA, A. B. T.-I. to P. E. (Ed.). **Plastics Design Library**. [s.l.] : William Andrew Publishing, 2018. p. 49–110.

SIGMA ALDRICH. **No Title**. 2020.

SOTO, F. et al. A comparative study of performance and regulated emissions in a medium-duty diesel engine fueled with sugarcane diesel-farnesane and sugarcane biodiesel-LS9. **Energy**, [s. l.], v. 176, p. 392–409, 2019.

SPIRIDON, I. et al. New opportunities to valorize biomass wastes into green materials. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 133, p. 235–242, 2016.

SPIRIDON, I.; DARIE-NITA, R.; KANGAS, H. Influence of fiber modifications on PLA/fiber composites. Behavior to accelerated weathering. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 92, 2016.

SURENDRA, K. C. et al. Bioconversion of organic wastes into biodiesel and animal feed via insect farming. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 98, p. 197–202, 2016.

SURYANEGARA, L.; NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 69, n. 7, p. 1187–1192, 2009.

- TSOU, C.-H. et al. **Preparation and Characterization of Bioplastic-Based Green Renewable Composites from Tapioca with Acetyl Tributyl Citrate as a Plasticizer**, 2014.
- VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 162, n. 1, p. 270–280, 2009.
- VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 254–263, 2011.
- WANG, X. et al. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 173, p. 107028, 2019.
- WANG, Y. et al. Stearic acid/silica fume composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. **Energy and Buildings**, [s. l.], v. 43, n. 9, p. 2365–2370, 2011.
- WAY, C. et al. Processing Stability and Biodegradation of Polylactic Acid (PLA) Composites Reinforced with Cotton Linters or Maple Hardwood Fibres. **Journal of Polymers and the Environment**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 54–70, 2013.
- WORLD BANK. **Population, total**. 2019. Disponível em: <<https://databank.worldbank.org/data/reports.aspx?source=2&series=SP.POP.TOTL&country=WLD>>. Acesso em: 23 maio. 2019.
- XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 41, n. 7, p. 806–819, 2010.
- XIONG, Z. et al. A toughened PLA/Nanosilica composite obtained in the presence of epoxidized soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 132, n. 1, 2015.
- YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], 2008.
- ZAFAR, M. T.; MAITI, S. N.; GHOSH, A. K. Effect of surface treatments of jute fibers on the microstructural and mechanical responses of poly(lactic acid)/jute fiber biocomposites. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 77, p. 73373–73382, 2016.
- ZAZYCKI, M. A. et al. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 171, p. 57–65, 2018.
- ZHANG, C. et al. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber. **Materials & Design**, [s. l.], v. 45, p. 198–205, 2013.
- ZHANG, H. et al. Toughening of polylactide by melt blending with methyl methacrylate–butadiene–styrene copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 125, n. S2, p. E550–E561, 2012.