



**NAYRA DINIZ NOGUEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO A BASE DE AMIDO  
TERMOPLÁSTICO (TPS) REFORÇADO COM FIBRAS DE  
AÇÁÍ E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)**

**LAVRAS - MG  
2023**

**NAYRA DINIZ NOGUEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO A BASE DE AMIDO TERMOPLÁSTICO  
(TPS) REFORÇADO COM FIBRAS DE AÇÁI E POLIETILENO DE BAIXA  
DENSIDADE (PEBD)**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos Lignocelulósicos para a obtenção do título de Doutor.

**PROF. DR. RAFAEL FARINASSI MENDES  
ORIENTADOR**

**DRA. JULIANA FARINASSI MENDES  
COORIENTADORA**

**LAVRAS - MG  
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Nogueira, Nayra Diniz.

Desenvolvimento de compósito a base de amido termoplástico (TPS) reforçado com fibras de açaí e polietileno de baixa densidade (PEBD) / Nayra Diniz Nogueira. - 2022.

88 p.: il.

Orientador(a): Rafael Farinassi Mendes.

Coorientador(a): Juliana Farinassi Mendes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Resíduo agroindustrial. 2. Compósitos. 3. Material lignocelulósico. I. Mendes, Rafael Farinassi. II. Mendes, Juliana Farinassi. III. Título.

**NAYRA DINIZ NOGUEIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO A BASE DE AMIDO TERMOPLÁSTICO  
(TPS) REFORÇADO COM FIBRAS DE AÇAÍ E POLIETILENO DE BAIXA  
DENSIDADE (PEBD)**

**DEVELOPMENT OF A COMPOSITE BASED ON THERMOPLASTIC STARCH  
(TPS) REINFORCED WITH AÇAÍ FIBERS AND LOW-DENSITY POLYETHYLENE  
(LDPE)**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos Lignocelulósicos para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 31 de agosto de 2022  
Dr. Rafael Farinassi Mendes - UFLA  
Dr. Tiago Jose Pires De Oliveira - UFLA  
Dra. Luana Elis De Ramos E Paula - UFLA  
Dr. Raphael Nogueira Rezende - IFSMG  
Dra. Tattiane Gomes Costa - IFNMG

Documento assinado digitalmente



RAFAEL FARINASSI MENDES

Data: 06/02/2023 17:11:12-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

**PROF. DR. RAFAEL FARINASSI MENDES  
ORIENTADOR**

**DRA. JULIANA FARINASSI MENDES  
COORIENTADORA**

**LAVRAS - MG  
2023**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus pela força, coragem e determinação.

Aos meus queridos pais, por todo amor, carinho e dedicação, por toda alegria nas horas boas e por todo o apoio nas horas mais difíceis. Sem vocês nada disso seria possível.

À minha irmã por todo carinho, apoio e incentivo.

Ao meu noivo pela compreensão, paciência e apoio durante todos os momentos.

Ao professor e orientador Dr. Rafael Farinassi Mendes por todo conhecimento transmitido, orientação, ajuda e paciência.

À minha coorientadora Juliana Farinassi Mendes por todo apoio, ensinamentos repassados, colaboração, amizade e paciência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais (PPGBiomat) e a Universidade Federal de Lavras (UFLA), onde adquiri conhecimentos necessários à obtenção do título de Doutora.

Aos amigos da pós-graduação e funcionários da UFLA, em especial Bruna, Carol e Queilla, por todos os momentos vivenciados, por toda ajuda, amizade e companheirismo.

A FAPEMIG e a CAPES pelo apoio financeiro e concessão da bolsa de estudos, contribuindo com a realização deste trabalho.

Aos membros da banca de defesa pelas contribuições neste trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram com a realização deste trabalho, muito obrigada!

## RESUMO

Nos últimos anos um grande interesse mundial tem surgido pelo desenvolvimento de novos produtos que possibilitem a utilização de matéria-prima de fontes renováveis. Neste contexto, os materiais poliméricos têm recebido atenção especial por apresentarem desvantagens como a não biodegradabilidade, a dificuldade de reciclagem e por serem provenientes de fonte não renovável. Diante disso, surge a oportunidade de buscar desenvolver compósitos poliméricos à base de amido termoplástico reforçados com fibra de açaí e polietileno de baixa densidade. O amido termoplástico tem se mostrado promissor na substituição aos polímeros derivados do petróleo, porém, apresenta limitações quanto ao seu uso, como alta absorção de água e baixa resistência mecânica, e com isso, surge a ideia de utilizar a fibra de açaí, resíduo com grande disponibilidade e muitas vezes sem destinação adequada, com o objetivo de melhorar as propriedades do compósito polimérico diante das limitações do amido termoplástico, além de agregar valor ao resíduo lignocelulósico. Este trabalho foi realizado em duas etapas, sendo que na primeira foram avaliados seis tratamentos, com três variações nas porcentagens de fibras de açaí (0, 10 e 20%) e duas do polietileno de baixa densidade (PEBD) (20 e 30%). Já na segunda etapa do trabalho, foram avaliados quatro tratamentos, com porcentagens de substituições de 0, 20, 80 e 100% do compósito PEBD/TPS/FA pelo polietileno de baixa densidade reciclado (PEBDr). Foi realizada uma caracterização química, física e anatômica das fibras de açaí. Os compósitos obtidos foram avaliados através da difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, ensaio de tração, fotodegradação, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e densidade. Na primeira etapa, associando um produto com baixo custo e bom desempenho mecânico, o tratamento TPS<sub>60</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>20</sub> se destacou entre os demais, tanto pelo incremento nas propriedades mecânicas, como também, na menor utilização de PEBD. Já na segunda etapa, o tratamento PEBDr<sub>20</sub>TPF<sub>80</sub> apresentou melhores resultados, também pela melhoria nas propriedades mecânicas e pela menor porcentagem de PEBD utilizada.

**Palavras – chave:** Biocompósitos. Recursos renováveis. Resíduo agroindustrial. Material lignocelulósico.

## ABSTRACT

In recent years, a great worldwide interest has arisen in the development of new products that allow the use of raw materials from renewable sources. In this context, polymeric materials have received special attention because they raise several issues such as non-biodegradability, the difficulty of recycling and because they come from a non-renewable source. Therefore, the opportunity arises to seek to develop polymeric composites based on thermoplastic starch reinforced with açai fiber and low density polyethylene. Thermoplastic starch has shown promise in replacing petroleum-derived polymers, however, it has limitations in its use, such as high water absorption and low mechanical strength, and with that, the idea of using açai fiber, a residue with high availability and without adequate destination, with the objective of improving the properties of the polymeric composite in the face of the limitations of thermoplastic starch, in addition to adding value to the lignocellulosic residue. This work was carried out in two stages, with six treatments being evaluated in the first, with three variations in the percentage of açai fibers (0, 10 and 20%) and two of LDPE (20 and 30%). In the second stage of the work, four treatments were evaluated, with substitution percentages of 0, 20, 80 and 100% of the LDPE/TPS/FA composite by the LDPEr. A chemical, physical and anatomical characterization of the açai fibers was carried out. The composites obtained were evaluated through X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, tensile test, photodegradation, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and density. In the first stage, combining a product with low cost and good mechanical performance, the  $TPS_{60}PE_{20}F_{20}$  treatment stood out among the others, both due to the increase in mechanical properties, as well as the lower use of LDPE. In the second stage, the  $LDPE_{r20}TPF_{80}$  treatment showed better results, also due to the improvement in mechanical properties and the lower percentage of PEDB used.

**Keywords:** Biocomposites. Renewable resources. Agro-industrial residue.

## SUMÁRIO

<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	<b>9</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>11</b>
2.1. Compósitos poliméricos.....	11
2.2. Amido termoplástico (TPS) .....	13
2.3. Polietileno (PE) .....	15
2.4. Fibra de açaí (FA) .....	17
2.4.1. Estudos com fibras de açaí .....	20
<b>3. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>22</b>
<b>4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>23</b>
<b>SEGUNDA PARTE</b> .....	<b>30</b>
<b>Artigo 1 - Desenvolvimento de compósito a base de amido termoplástico (TPS) e polietileno de baixa densidade (PEBD) reforçados com fibras de açaí</b> .....	<b>30</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>30</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>30</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
2.1. Obtenção do material.....	33
2.2. Caracterização das fibras de açaí.....	33
2.3. Amido termoplástico (TPS) .....	33
2.4. Compósito TPS / PEBD / FA .....	34
2.5. Termoformagem .....	34
2.6. Caracterização dos compósitos .....	35
2.6.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IRTF).....	35
2.6.2. Difração de raios X (DRX).....	35
2.6.3. Densidade .....	35
2.6.4. Propriedades mecânicas .....	36
2.6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
2.6.6. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG).....	37
2.6.7. Degradação fotocatalítica.....	37
2.6.8. Análise estatística .....	37
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
3.1. Caracterização química das fibras de açaí .....	37
3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	39
3.3. Difração de Raios-X (DRX).....	41
3.3. Análise termogravimétrica (ATG/DTG).....	43

3.4. Propriedades físico-mecânicas dos compósitos .....	45
4. CONCLUSÕES .....	51
5. AGRADECIMENTOS .....	52
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	52
Artigo 2: Propriedades de compósitos produzidos com resíduos de polietileno de baixa densidade, fibra de açaí e amido termoplástico.....	59
RESUMO.....	59
1. INTRODUÇÃO .....	59
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	61
2.1 Obtenção do material.....	61
2.2 Caracterização física e química das fibras de açaí .....	62
2.3. Amido termoplástico (TPS) .....	62
2.4. Compósito TPS / PEBD / FA (TPF) / PEBDr.....	63
2.5. Termoformagem .....	63
2.6. Caracterização dos compósitos .....	64
2.6.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IRTF).64	
2.6.2. Difração de raios X (DRX).....	64
2.6.3. Densidade dos compósitos .....	64
2.6.4. Propriedades mecânicas .....	64
2.6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
2.6.6. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG).....	65
2.6.7. Degradação fotocatalítica.....	65
2.7. Análise estatística .....	65
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	66
3.1. Caracterização física e química das fibras de açaí .....	66
3.2. Caracterização dos compósitos .....	67
3.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).67	
3.2.2. Difração de raios X (DRX).....	70
3.2.3. Densidade dos compósitos .....	71
3.2.4. Propriedades mecânicas .....	72
3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	73
3.2.6. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG).....	76
4. CONCLUSÕES .....	79
5. AGRADECIMENTOS.....	79
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

## PRIMEIRA PARTE

### 1. INTRODUÇÃO

O aumento da poluição ambiental e a redução de recursos não renováveis disponíveis oportunizam demandas mundiais de substituição de matérias-primas derivadas do petróleo por recursos renováveis para a produção de materiais biodegradáveis (PLACKETT et al., 2003; FRANCUCCI; RODRIGUEZ, 2016; MENDES et al., 2016; ZHANG et al., 2018). Além disso, materiais a base de petróleo, como poliestireno e polietileno, ocupam grande parte dos resíduos em todo o mundo e sua falta de biodegradabilidade ocasiona grandes problemas ambientais (WILCOX et al., 2015; MADADIAN et al., 2017).

Diversas pesquisas têm demonstrado interesse no desenvolvimento de materiais biodegradáveis para substituir parcialmente os polímeros a base de petróleo (THAKUR et al., 2014; KHAN et al., 2010). Polímeros naturais como a quitina, lignina, celulose, amido e proteínas são matérias-primas que já estão sendo pesquisadas para a preparação de compósitos biodegradáveis e têm apresentado resultados satisfatórios (GARLOTTA, 2001; YU et al., 2005; AKIL et al., 2011; SEKHAR, 2017). Em especial, o amido é um dos materiais biodegradáveis mais promissores, por ser produzido em grandes quantidades como um produto da fotossíntese vegetal, e possuir uma larga disponibilidade (YU et al., 2005; MADADIAN et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

No entanto, o amido nativo ocorre principalmente em forma de grânulos semicristalinos (LE ; BRAS, 2010; LIU et al., 2009; ARIJAJE et al., 2017) e dependendo da natureza botânica, o grau de cristalinidade do amido pode variar de 20% a 45% (JENKINS; DONALD, 1995, 1996). Em função disso, o amido nativo exibe alta sensibilidade a água e baixa resistência mecânica e, medidas tem sido estudadas para contornar tais problemas; como incluir o amido em outros polímeros (ROUILLY et al., 2004; SHIN et al., 2004), modificar o amido (BEHALI et al., 1988; WOLLERDORFER, 1998), reforça-lo com fibras (KAEWTATIP; THONGME, 2012; ZHANG et al., 2017) e argilas (HUANG et al., 2005; WANG et al., 2002) e usar compatibilizantes para aumentar a adesão interfacial do amido (WANG et al., 2002; ZUO et al., 2015).

As fibras vegetais têm se destacado como reforços em compósitos poliméricos, por serem um recurso renovável, de baixo custo, menos abrasivas que as fibras artificiais, possuírem grande diversidade e disponibilidade, além de apresentarem baixa densidade e alta deformabilidade (MARINELLI et al., 2008; ZHANG et al., 2017; CAMPOS et al., 2011; ZHANG et al., 2018). Diversos produtos que empregam fibras naturais vegetais estão sendo desenvolvidos, principalmente para indústria de embalagens, automobilísticas, construção civil e indústrias aeronáuticas, nas quais propriedades mecânicas, térmicas e acústicas são relevantes (MARINELLI et al., 2008; MADADIAN et al., 2017).

Aliando ao uso de fibras vegetais, a utilização de matrizes poliméricas biodegradáveis, como o amido, desponta como uma possibilidade de fabricação de compósitos biodegradáveis (MOHANTY et al., 2018). O amido é um dos polímeros naturais mais promissores devido à sua biodegradabilidade, grande abundância e por ser renovável. Entretanto, ele puro não é considerado uma boa escolha para substituir plástico derivados do petróleo, por ser difícil de processar e muito frágil mecanicamente, além da alta sensibilidade à umidade (YU et al., 2006; ZHANG et al., 2018). Diante disso, torna necessário misturá-lo a outros componentes, como as fibras vegetais (YU et al., 2006; ALBINANTE et al., 2013; ADENIYI et al., 2019; MAZEROLLES et al., 2019).

Diversos pesquisadores têm utilizado fibras vegetais junto com polímeros, como polipropileno, polietileno, epóxi, vinil, resina, poliéster e amido, para produzir compostos biodegradáveis e tem apresentado resultados satisfatórios (AKIL et al., 2011; SEKHAR, 2017).

Assim, a busca por um novo material a partir de fontes renováveis, como o amido de milho e fibras vegetais, torna-se muito promissora. Uma vez que este estudo visa a melhoria das propriedades do amido termoplástico pela adição das fibras de açaí, ainda não estudada. Além disso, a substituição parcial do polietileno de baixa densidade (PEBD) pelo amido termoplástico (TPS), contribuindo para o desenvolvimento de novas formulações de compósitos biodegradáveis com propriedades físicas e mecânicas satisfatórias.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Compósitos poliméricos

Os materiais compósitos a cada dia ganham mais importância tecnológica no sentido de promover melhorias nas propriedades dos materiais ou até mesmo novas propriedades. O termo compósito é definido como uma classe de materiais que apresentam como característica a combinação macroscópica de pelo menos dois constituintes de natureza distinta, sendo denominadas por matriz e reforço. Cada fase pode ser identificada física e/ou quimicamente e existe uma interface entre elas, sendo a função da matriz distribuir a carga pelo compósito enquanto o reforço tem função de resistir aos esforços sofridos (NETO; PARDINI, 2006; BLEDZKI; ZHANG, 2001).

Polímero se origina do grego “*poli*” – muitas, e “*mero*” – parte, ou seja, um composto que se origina devido as ligações de várias unidades repetidas de moléculas, chamadas monômeros. Na grande maioria das vezes, os polímeros são formados através de sucessivas reações entre monômeros que podem ser da mesma espécie química ou diferentes (PINTO, 2016).

Os compósitos poliméricos podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos. A principal diferença está no comportamento do material quando é submetido ao aquecimento. Os termoplásticos são polímeros que podem ser moldados e têm características de se tornarem fluídos sob ação de temperatura e depois se solidificarem quando a temperatura diminui. Enquanto, os termorrígidos não apresentam em seu comportamento a mesma fluidez devido à presença de ligações cruzadas entre suas cadeias (ALBINANTE et al., 2013).

Industrialmente, as matrizes mais viáveis são as termoplásticas, devido ao número de peças que podem ser produzidas em um menor espaço de tempo e com reduzido número de mão de obra. Os polímeros termoplásticos, são fundidos durante o processamento e podem ser reciclados, pois retornam ao estado anterior sem degradação. Além disso, os compósitos termoplásticos podem ser moldados por injeção, extrusão ou por outras técnicas de moldagem por aquecimento, o que conferem uma produção em rápida escala (ALBINANTE et al., 2013).

A escolha da matriz para compor um material compósito polimérico depende, principalmente, da aplicabilidade do compósito, das propriedades desejadas e do custo (ROCHA; MULINAR, 2017). Geralmente, a matriz é um material contínuo que

envolve a fase dispersiva e as propriedades do compósito estão relacionadas a fatores como a geometria da fase dispersa, distribuição, orientação e compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura (NETO et al., 2007).

Outro aspecto importante na produção de compósitos é a obtenção adequada da adesão entre fibra e matriz. O comprimento crítico de fibras para determinada matriz, fração volumétrica de fibra nos compósitos tem influência na estabilidade adequada na interação entre fibra e matriz (NETO et al., 2007).

A adesão de um material a outro tem associação com as interações que podem ser dos tipos: ligações covalentes, forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. A natureza destas interações está associada à afinidade química entre a matriz e a fase dispersa. A fase dispersa, normalmente, apresenta natureza hidrofílica, enquanto a matriz polimérica tem natureza hidrofóbica (ALBINANTE et al., 2013).

Porém, a compatibilidade de uma matriz hidrofílica e uma fibra hidrofóbica ou vice-versa, possui um papel importante na determinação das propriedades dos compósitos, podendo haver a formação de aglomerados de fibras (ROCHA; MULINAR, 2017). Os materiais lignocelulósicos possuem grupos hidroxila polares na superfície, devido a celulose e a lignina, além de polioses. Assim estes grupos, em princípio, interagem facilmente com matrizes poliméricas polares, como é o caso do polietileno (PE) utilizado neste estudo (ALEXANDRE, 2006).

A incorporação de fibras em uma matriz polimérica pode ocorrer de duas formas distintas, sendo uma delas com uma ou mais fases que tenham a finalidade de reforçar, provocando um aumento na resistência mecânica e na rigidez; e outra é o material incorporado atuando como carga, neste caso o reforço adicionado à matriz é utilizado com objetivo principal de reduzir o peso do compósito e diminuir o custo final (NETO; PARDINI, 2006).

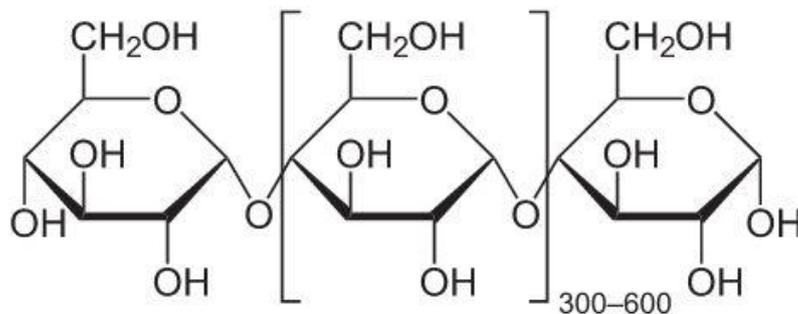
Os compósitos de matrizes poliméricas termoplásticas reforçadas com fibras naturais têm despertado grande interesse nas pesquisas e na indústria (KHALID et al., 2008; PASQUINI et al., 2008; LI; HU; YU, 2008; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005) em que compósitos de polietileno/fibras naturais são utilizados principalmente na indústria automotiva, na fabricação de painéis, consoles e outras partes com finalidade de uso interno, substituindo os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de vidro (ALVES et al., 2010).

## 2.2. Amido termoplástico (TPS)

O amido ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> (Figura 1) é um polissacarídeo encontrado naturalmente nos vegetais superiores, como meio de armazenamento de energia, em quantidades significativas nas sementes, raízes e tubérculos, tais como milho, mandioca, batata, dentre outros produtos agrícolas. Pode ser encontrado na forma de grânulos e com variações de tamanho, forma, associações e composição (glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos, proteínas e minerais) que são dependentes de sua origem botânica (JAYAKODY et al., 2009; TESTER; KARKALAS, 2001; VAN DE VELDE; KIEKENS, 2002).

O amido constitui, assim como a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos encontradas na natureza. Além disso, é um dos polímeros biodegradáveis mais atrativos para o desenvolvimento de novos materiais, devido a sua grande disponibilidade e versatilidade de utilização (BEMILLER; WHISTLER, 2009).

**Figura 1:** Fórmula estrutural do amido de milho.



**Fonte:** infoescola.com. Janeiro, 2020.

Uma das características mais atrativas do amido para a área de materiais é a sua capacidade de conseguir se comportar como termoplástico em condições específicas de processamento (LIU et al., 2009; CORRADINI et al., 2007).

O emprego de cisalhamento, energia térmica e plastificantes (água, glicerol, sorbitol, ureia, entre outros), promovem a desestruturação do grão e a formação de uma fase homogênea no estado fundido. Esse amido desestruturado é o conhecido amido termoplástico (TPS), que apresenta propriedades que permitem o seu processamento e conformidade em equipamentos de extrusão, injeção e moldagem

por compressão, ou até mesmo em misturadores de câmara interna, de forma similar aos polímeros *commodities* e de engenharia (BEMILLER; WHISTLER, 2009; CORRADINI et al., 2007).

A desestruturação do amido e a formação do amido termoplástico (TPS) ocorre em um processo com diversas etapas. Tal evento é similar ao processo de geleificação do amido que ocorre em situações onde há excesso de água. Contudo, a formação do TPS por extrusão ocorre em condições de baixo teor de umidade, sendo que as frações de amilopectina amolecem devido a combinação de temperatura e cisalhamento suportada pelo efeito plastificante (SHANKS; KONG, 2012). De acordo com este processo de desestruturação, o estado natural semicristalino do amido é alterado para uma fase polimérica amorfa, que apresenta uma tendência de recristalizar, induzida principalmente pelo arranjo das cadeias de amilose no material sólido termoplastificado (SHANKS; KONG, 2012; CORRADINI et al., 2007).

A temperatura, cisalhamento e a quantidade de plastificante adicionados no processo são parâmetros que podem influenciar diretamente na cristalinidade do grânulo de amido, ocorrendo a formação de amido termoplástico com cristalinidade do tipo A, B ou C decorrente da fusão incompleta dos grânulos, ou formação dos cristais tipo Vh, no qual são cristais induzidos pelo processamento termomecânico, em razão da formação do complexo entre amilose e glicerol (RAQUEZ et al., 2008).

Cristalinos tipo A são encontrados nos amidos de cereais e possuem cadeias externas relativamente curtas de moléculas de amilopectina (entre 19 e 28 unidades de glicose). Já as cadeias externas maiores das moléculas de amilopectina de tubérculos (entre 30 e 44 unidades de glicose) favorecem a formação de cristalinos do tipo B, encontrados em amido de banana, amidos retrogradados e amidos ricos em amilose. O polimorfo tipo C é composto por moléculas de amilopectina de cadeias com 26 a 29 moléculas de glicose, é considerado um intermediário entre os tipos A e B, sendo característico de amido de leguminosas e sementes (ELIASSON; GUDMUNDSSON, 2006).

Os plastificantes empregados durante o processamento do TPS são polióis de baixa massa molar, como por exemplo, formamida, acetamida, ureia e o glicerol. Apesar de os polióis promoverem uma boa desestruturação dos grãos de amido e aumentar a flexibilidade do TPS, eles induzem ao fenômeno de retrogradação, que

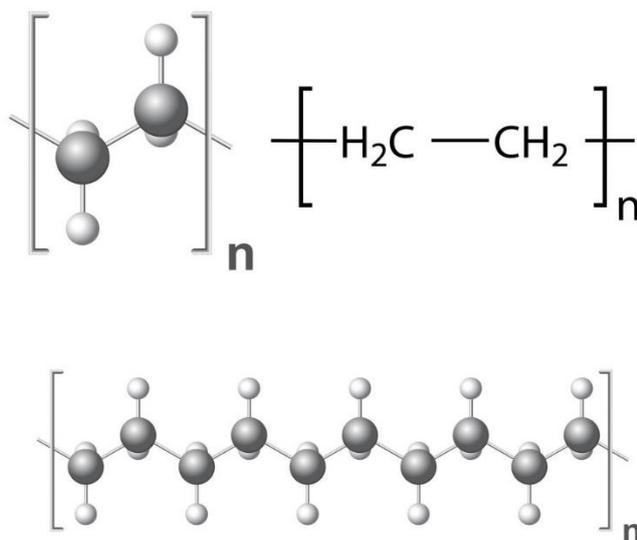
torna o TPS mais quebradiço ao longo do tempo de armazenamento (GIROTO et al., 2015; ZULLO; IANNACE, 2009).

O amido termoplástico apresenta vários atributos favoráveis como fonte para a obtenção de polímeros, pois pode ser empregado como matéria prima para a síntese de polímeros sintéticos ou diretamente como polímero termoplástico. A utilização direta do amido permite a obtenção de materiais de baixo custo, e de grande interesse, contudo para uma maior utilização desse material são necessários maiores estudos. As principais limitações do amido são a sua elevada hidrofiliçidade, baixa resistência mecânica e baixa miscibilidade com outros polímeros (JACOBS; DELCOUR, 1998).

### 2.3. Polietileno (PE)

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfas e cristalinas. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15nm. Este hidrocarboneto tem suas propriedades relacionadas a densidade, distribuição de massa molar e presença de insaturações ou ramificações, sendo essas características determinadas pelo meio reacional. O PE é obtido através da polimerização do eteno, obtendo uma cadeia, que pode ou não conter ramificações, variando as propriedades do polímero obtido (COUTINHO et al., 2003; MARK et al., 1986). Na Figura 2 está representada a estrutura química do polietileno.

**Figura 2:** Estrutura química do polietileno.



**Fonte:** Vectorstock. Janeiro, 2020.

De acordo com Coutinho et al. (2003), dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, existem diferentes tipos de polietileno que podem ser produzidos e a classificação é feita de acordo com as propriedades físico-químicas, sendo: polietileno de baixa densidade (PEBD); polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno linear de baixa densidade (PELBD); polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM); e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD).

O PEBD é um polímero parcialmente cristalino (50-60%), cuja temperatura de fusão está na região de 110 a 115°C. A espectroscopia na região do infravermelho revela que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas (BILLMEYER, 1984).

Quando se trata da estrutura cristalina, o PEBD quando comparado ao polietileno linear, apresenta cristalitos menores, menor cristalinidade e maior desordem cristalina, já que as ramificações longas não podem ser bem acomodadas na rede cristalina (PEREIRA et al., 1997).

As propriedades que o PEBD apresenta são: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas, que segundo Coutinho et al. (2003) são consideravelmente importantes.

São materiais altamente resistentes a água e algumas soluções aquosas, inclusive quando estão em altas temperaturas. O PEBD é atacado lentamente por agentes oxidantes e pouco solúvel em solventes polares como álcool, éster e cetonas (COUTINHO et al., 2003; BELLMEYER, 1984).

Quando esse material é comparado a outros polímeros, sua permeabilidade a água é baixa e a permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares como por exemplo, o éter dietílico (COUTINHO et al., 2003).

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes para embalagens de alimentos líquidos e sólidos, embalagens de produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos, utensílios domésticos e, revestimento de fios e cabos (COUTINHO et al., 2003; ADENIYI et al., 2019).

## 2.4. Fibra de açaí (FA)

Atualmente tem surgido um grande interesse no desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem a utilização de produtos que causem menor impacto ao meio ambiente. Os materiais poliméricos sintéticos têm recebido grande atenção por tratarem de questões que envolvem a biodegradação e a reciclagem, o que pode resultar em acúmulo de material e resíduo (MARINELLI et al., 2008; MATTOSO et al., 1999).

Em busca de soluções para essas questões, pesquisas e trabalhos na área de compósitos poliméricos estão sendo realizados para garantir a preservação ambiental e proporcionar melhoria na qualidade e nas propriedades dos produtos (MENDES et al., 2016; ADENIYI et al., 2019; MAZEROLLES et al., 2019; JUMAIDIN et al., 2020). Devido a esse grande apelo ambiental para utilização de fontes renováveis, o uso de fibras naturais em diferentes aplicações tem crescido constantemente. Dentre as alternativas que a indústria e os pesquisadores têm buscado, existe a reciclagem, o reaproveitamento, a melhoria das propriedades finais dos produtos e redução dos custos de produção (KUCIEL et al., 2009; KOROL et al., 2015; SABA et al., 2016; JUMAIDIN et al., 2018). No entanto ainda existe necessidade de estudo e desenvolvimento de novos materiais que supram essas condições, como é o caso dos polímeros biodegradáveis, dos biopolímeros e dos compósitos biodegradáveis (DEGHANI; HOSSEINI; REGENSTEIN, 2018; MARTINELLI e t al., 2008).

Fibras vegetais são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina e são fibras de grande importância comercial, que podem ser aplicadas como reforço em materiais compósitos, em produtos da construção civil e como filtro para a retenção de metais pesados. Os principais componentes das fibras lignocelulósicas estão arranjados em uma complexa estrutura física. O conhecimento de cada um desses componentes e a forma como estes estão dispostos na estrutura da fibra é de extrema necessidade no desenvolvimento do uso de fibras como reforço em compósitos (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005; ALVES et al., 2010).

A utilização de fibras naturais, como alternativa às fibras sintéticas, na confecção de produtos comerciais contribui com a agregação de valor e com a redução do impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo, já que são materiais abundantes, de fonte renovável e que contribuem com

o melhor aproveitamento do potencial agroindustrial brasileiro (SPINACÉ et al., 2009; ZHANG et al., 2017; KUMAR et al., 2018).

As fibras vegetais podem ser utilizadas como reforços em polímeros termoplásticos devido às suas inúmeras vantagens frente às fibras sintéticas como baixo custo, baixa densidade, biodegradabilidade, baixa abrasividade e não toxicidade. Como reforço de polímeros termoplásticos, as fibras naturais conferem melhoria nas propriedades mecânicas, quando comparado ao polímero puro, além da redução de custo do compósito associada a menor densidade do material (SALEEM et al., 2008; MAZEROLLES et al., 2019; JUMAIDIN et al., 2020).

Dentre as fibras naturais com potencial de aplicação na produção de compósitos poliméricos, destaca-se o açaí (*Euterpe oleraceae Martius*) uma espécie tropical, típica da Amazônia que ocorre espontaneamente em toda essa região, abrangendo os estados da região Norte, nos Estados do Pará, Amazonas, Maranhão e Amapá, e estende-se para as Guianas e Venezuela (SOUZA et al., 2011). Porém, estudos de fibra de açaí em compósitos poliméricos ainda não foram publicados.

*Euterpe oleraceae Martius*, popularmente conhecido como açaí, é uma palmeira que alcança em torno de 15 a 20m de altura e 12 a 18cm de diâmetro. Esta planta prefere os terrenos alagados e áreas úmidas, por isso sua ocorrência é mais frequente às margens dos rios. Dela são extraídos o palmito e o fruto para o consumo alimentar (SOUZA et al., 2011; LORENZI et al., 1996; SOUZA et al., 1996). O fruto da palmeira açaí é arredondado (Figura 3) e pesa cerca de dois gramas, sendo somente 17% dele comestível (polpa com casca), sendo necessários cerca de 2kg de frutos para produzir um litro de suco. O restante representa o caroço, contendo a semente oleaginosa. A cor do fruto maduro é púrpura a quase preta e podem ser obtidos por todo o ano, com alta estação entre agosto a dezembro (OLIVEIRA; CARVALHO; NASCIMENTO, 2000; ROGEZ, 2000).

**Figura 3:** Açaizeiro

Fonte: fiepr.org.br. Setembro, 2019.

Apesar do açaizeiro também ser encontrado em outros estados, o Pará é o maior produtor nacional, seguramente com mais de 90% do que é consumido no país. A capital paraense é o local que mais consome açaí no Brasil, possuindo cerca de 3 mil pontos-de-venda onde o suco é comercializado (IBGE, 2019; CARVALHO et al., 2018). São produzidos em torno de 440 mil litros por dia, processados com frutos provenientes das ilhas ao redor da cidade, como por exemplo, Ilha do Marajó e na Região Metropolitana. É considerada a 5ª espécie mais dominante da Amazônia, dentre as 16 mil espécies estimadas de plantas arbóreas amazônicas, de acordo com uma pesquisa de 1.170 parcelas espalhadas pelos 6 (seis) milhões de km<sup>2</sup> da floresta amazônica (HANS TER STEEGE, 2013).

O açaí é constituído morfologicamente pela polpa, endocarpo, pericarpo/tegumento, endosperma, embrião e hilo. As fibras do fruto do açaizeiro encontram-se fixadas ao redor da semente do fruto, e após o beneficiamento, elas se localizam no mesocarpo do fruto, justamente onde se localiza a polpa. Sendo, portanto, um subproduto da extração do suco ou polpa do açaí. A porção comestível do açaí (polpa) constitui cerca de 32% da massa total do fruto em relação aos 68% ocupados pela semente ou caroço, depois de desidratadas naturalmente podem ser facilmente removidas com as mãos (YUYAMA et al., 2011; ROGEZ, 2000).

Segundo dados do IBGE (2019), em 2017 foi realizado o último levantamento de dados da exploração dos recursos florestais nativos, denominado extrativismo vegetal, no qual está inserido o açaí, o Brasil produziu 219.885 toneladas do fruto, sendo o estado do Pará, responsável por 95% do total da produção, seguido pelo

Amazonas e Roraima. Somente o estado do Pará, gera em média, 149 mil toneladas de resíduos de açaí por ano (IBGE, 2019).

**Figura 4:** Descarte de açaí após retirar a polpa.



**Fonte:** Diário online. Fevereiro, 2020.

Devido à grande quantidade de resíduo gerado após o beneficiamento do açaí (Figura 4) e ao grande volume de fibras que isso representa, existe um crescente interesse em encontrar novas aplicações para este abundante recurso natural.

#### **2.4.1. Estudos com fibras de açaí**

Diversas pesquisas vêm sendo desenvolvidas utilizando as fibras de açaí, para artesanato, fabricação de papel, produção de fertilizantes, extração de oxidantes, substrato enzimático e geração de energia (SATO et al., 2019; CASTRO et al., 2010; WEI et al., 2015; DE AZEVEDO et al., 2021). Porém, ainda é escasso os estudos que utilizam essas fibras aplicadas em compósitos poliméricos. De Azevedo et al (2021) avaliaram o efeito da incorporação de fibras de açaí moídas in natura e quimicamente tratadas com NaOH e HCl, em substituição de 5 a 10% em peso do cimento Portland na reologia, hidratação e microestrutura de compósitos cimentícios. Os autores obtiveram resultados satisfatórios com tratamento combinado NaOH/HCl das fibras de açaí, podendo ser utilizadas em compósitos cimentícios (DE AZEVEDO et al., 2021).

Da Silva et al. (2019) desenvolveram em seu estudo sensores de pH produzidos com fibras ultrafinas de açaí para aplicação na indústria alimentícia. Esse novo material desenvolvido, apresentou resultados positivos, podendo ser usado como sensor de pH para alimentos como carne de porco e peixe, garantindo qualidade

e segurança para o consumidor, que pode verificar visualmente o estado dos produtos (DA SILVA et al., 2019).

De Azevedo et al. (2021) avaliaram o comportamento tecnológico da adição de diferentes proporções de fibra natural de açaí, com e sem tratamento, em argamassas à base de cimento e cal e sua aplicação em revestimentos com pequenos esforços estruturais. Os autores obtiveram bons resultados, afirmando que utilização da fibra natural do açaí em compósitos cimentícios é viável, principalmente para aplicações em argamassas de revestimento de paredes e locais com pequenos esforços estruturais.

De Lima et al. (2021) caracterizam o resíduo da agroindústria do açaí, abrangendo a determinação das concentrações dos diferentes açúcares, poder calorífico, grau de recalcitrância e morfologia da biomassa, para indicar possíveis tratamentos e aplicações para esta biomassa. Após os resultados, os autores afirmam que a biomassa residual do açaí pode ser uma fonte potencial para uma ampla gama de aplicações, principalmente biotecnológicas, como processos de fermentação em estado sólido e produção de açúcares fermentáveis, como matéria-prima para indústrias alimentícias, farmacêuticas e outras.

Castro et al. (2010) avaliaram a influência da fibra de açaí como elemento de reforço em compósitos termoplásticos reciclados de uso cotidiano por meio de metodologia simples e de baixo custo. Foram utilizadas matrizes recicladas de poliestireno (PS) e polipropileno (PP) que foram moldadas por compressão a quente a partir das quais foram obtidos os compósitos de fibras. A influência da fibra no comportamento mecânico das matrizes recicladas foi investigada por imagens microscópicas de ensaios de compressão e impacto. Os resultados mostraram um melhor desempenho de impacto para os compósitos que apresentaram fibras de açaí em sua composição.

O estudo de Braga et al. (2021) buscou avaliar as modificações da superfície das fibras de açaí submetidas a etapas de pré-tratamento químico e comparar o desempenho mecânico e de barreira de filmes nanoestruturados produzidos com diferentes ciclos de nanofibrilação mecânica. Como resultados desse estudo, os filmes de resíduos de açaí produzidos com fibras submetidas a 3 ciclos de moagem podem ser recomendados para aplicações de embalagens que demandam fácil dissolução, como alimentos instantâneos. Ao contrário, as fibras de açaí submetidas a 21 ciclos

em moedor fornecem filmes adequados para embalagens impermeáveis, ideais para revestimentos secundários de papéis e cartões. Os autores relataram que as fibras de açai são versáteis o suficiente para fornecer filmes de embalagem para diferentes aplicações ajustando o nível de nanofibrilação, ou seja, o número de passagens em um moedor (BRAGA et al., 2021).

### **3. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

A partir do apresentado, esta pesquisa é importante uma vez que a necessidade de preservação ambiental e a tendência de escassez dos recursos naturais estão fazendo com que a indústria desenvolva novos produtos, através de soluções técnicas que visam à sustentabilidade.

Uma das soluções remete-se ao amido termoplástico, que utiliza como base o amido que pode ser proveniente de diversos vegetais, matéria-prima abundante, renovável e de baixo custo em todo o planeta. Outro tipo de matéria-prima com uma alta disponibilidade e variedade no país, são os resíduos agroindustriais, que podem ser incorporados aos compósitos poliméricos com a finalidade de melhorar algumas propriedades mecânicas, promover interesse econômico e social, além de agregar valor ao produto final, garantindo sua qualidade e aproveitando resíduos que antes seriam descartados de maneira inadequada, diminuindo assim o impacto ambiental.

Diante do exposto, se torna necessário e viável o desenvolvimento um novo produto sustentável, que possa substituir os produtos já comercializados que são provenientes, na maioria das vezes, de fontes não renováveis.

## REFERÊNCIAS

- ALBINANTE, S. R., PACHECO, É. B. A. V., VISCONTE, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 114-122, 2013.
- ALVES, C.; FERRÃO, P. M. C.; SILVA, A. J.; REIS, L. G.; FREITAS, M.; RODRIGUES, L. B.; ALVES, D. E. Ecodesign of automotive components making use of natural jute fiber composites. **Journal of Cleaner Production**, v.18, p.313-327, 2010.
- AKIL, H.M.I. et al. Kenaf fiber reinforced composites: A review. **Materials & Design**, v. 32, n. 8-9, p. 4107-4121, 2011.
- ARIJAJE, E. O.; WANG, Y. Effects of chemical and enzymatic modifications on starch-linoleic acid complex formation. **Food chemistry**, v. 217, p. 9-17, 2017.
- BEHALL, K. M.; SCHOLFIELD, D. J.; CANARY, J. Effect of starch structure on glucose and insulin responses in adults. **The American journal of clinical nutrition**, v. 47, n. 3, p. 428-432, 1988.
- BEMILLER, J.; WHISTLER, R. Starch: chemistry and technology. 3rd ed. [S.l.]: **Elsevier**, 2009.
- BILLMEYER, F. W. J. – “Textbook of Polymer Science” – **WileyInterscience**, USA, 1984.
- BLEDZKI, A. K.; ZHANG, W.; CHATE, A. **Composite Science and Technology**, v. 61, p. 2405, 2001.
- BRAGA, D. G. et al. Cellulose nanostructured films from pretreated açai mesocarp fibers: physical, barrier, and tensile performance. **Cerne**, v. 27, 2021.
- BRASIL. Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística - IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2017>. Acesso em: 21 jul. 2019.
- BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S.H. Enhancing the reactivity and strength of cottons fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.45, n.6, p. 967-979, 1992.
- CAMPOS, A. et al. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, p. 217-222, 2011.
- CARVALHO, G. L. B., DA SILVA GALDINO, R., DE ARAÚJO CAVALCANTE, W. M., & DE AQUINO, D. S. Doença e Chagas: Sua transmissão através do consumo de açai. **Acta de Ciências e Saúde**, v. 1, n. 1, p. 1-13, 2018.
- CASTRO, C. D. P. C.; DIAS, C. G. B. T.; FARIA, J. A. F. Production and evaluation of recycled polymers from açai fibers. **Materials Research**, v. 13, p. 159-163, 2010.

- CORRADINI, E.; DE MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 4133–4139, 2007.
- DA SILVA, C. K. et al. Innovative pH sensors developed from ultrafine fibers containing açai (Euterpe oleracea) extract. **Food chemistry**, v. 294, p. 397-404, 2019.
- DE AZEVEDO, A. et al. Rheology, hydration, and microstructure of portland cement pastes produced with ground açai fibers. **Applied Sciences**, v. 11, n. 7, p. 3036, 2021.
- DE AZEVEDO, A. R.G. et al. Technological performance of açai natural fibre reinforced cement-based mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 33, p. 101675, 2021.
- DEHGHANI, S.; HOSSEINI, S. V.; REGENSTEIN, J. M. Edible films and coatings in seafood preservation: A review. **Food Chemistry**, v. 240, p.505-513, 2018.
- DE LIMA, A. C. P. et al. Physicochemical characterization of residual biomass (seed and fiber) from açai (Euterpe oleracea) processing and assessment of the potential for energy production and bioproducts. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 11, n. 3, p. 925-935, 2021.
- ELIASSON, A. Starch: physicochemical and functional aspects. In: **Carbohydrates in food**. CRC Press, p. 501-600, 2017.
- FRANCUCCI, G.; RODRIGUEZ, E. Processing of plant fiber composites by liquid molding techniques: An overview. **Polymer Composites**, v. 37, n. 3, p. 718-733, 2016.
- GARLOTTA, D. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2001.
- GIROTO, A. S.; DE CAMPOS, A.; PEREIRA, E. I.; RIBEIRO, T. S.; MARCONCINI, J. M.; RIBEIRO, C. Photoprotective effect of starch/montmorillonite composites on ultraviolet-induced degradation of herbicides. **Reactive and Functional Polymers**, v. 93, p. 156–162, 2015.
- HUANG, M. et al. High performance biodegradable thermoplastic starch—EMMT nanoplastics. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 3157-3162, 2005.
- JACOBS, H.; DELCOUR, J. A. Hydrothermal modifications of granular starch, with retention of the granular structure: a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, n. 8, p. 2895–2905, 1998.
- JAYAKODY, L. et al. Studies on tuber starches III. Impact of annealing on the molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea*

sp.) starches grown in Sri Lanka. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 1, p. 145–153, 2009.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. The influence of amylose on starch granule structure. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 17, n. 6, p. 315-321, 1995.

JENKINS, P. J.; DONALD, A. M. Application of small-angle neutron scattering to the study of the structure of starch granules. **Polymer**, v. 37, n. 25, p. 5559-5568, 1996.

JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch-Stärke**, v. 57, n. 10, p. 494-504, 2005.

JUMAIDIN, R.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R. 9 Thermoplastic Sugar Palm Starch Composites. **Sugar Palm Biofibers, Biopolymers, and Biocomposites**, v. 97, p. 606-615, 2018.

JUMAIDIN, R., KHIRUDDIN, M. A. A., SAIDI, Z. A. S., SALIT, M. S., & ILYAS, R. A. Effect of cogon grass fibre on the thermal, mechanical and biodegradation properties of thermoplastic cassava starch biocomposite. **International journal of biological macromolecules**, v. 146, p. 746-755, 2020.

KAEWTATIP, K.; THONGMEE, J. Studies on the structure and properties of thermoplastic starch/luffa fiber composites. **Materials & Design**, v. 40, p. 314-318, 2012.

KHALID, M.; RATNAM, C.T.; CHUACH, T.G.; ALI, S.; CHOONG, T. S.Y. Comparative study of polypropylene composites reinforced with oil palm empty fruit fiber and oil palm derived cellulose. **Materials and Design**, v. 29, p. 173-178, 2008.

KHAN, J. A. et al. Mechanical, thermal and interfacial properties of jute fabric-reinforced polypropylene composites: effect of potassium dichromate. **Materials Sciences and Applications**, v. 1, n. 06, p. 350, 2017.

KOROL, J.; LENŹA, J.; FORMELA, K. Manufacture and research of TPS/PE biocomposites properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 68, p. 310-316, 2015.

KUCIEL, S.; LIBER-KNEC, A.; ZAJCHOWSKI, S. Biocomposites based on thermoplastic starch or polylactide/starch blends as the matrices filled with natural fibers. **Polimery**, v. 54, n. 10, p. 747-753, 2009.

KUMAR, S. A. et al. Cutting Performance of Luffa Cylindrica Fiber–Reinforced Composite by Abrasive Water Jet. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 48, n. 5, 2018.

LE CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Starch nanoparticles: a review. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 5, p. 1139-1153, 2010.

LI, Y.; HU, C.; YU, Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. **Composites: Part A**, v. 3, p.570–578, 2008.

LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in polymer science**, v. 34, n. 12, p. 1348-1368, 2009.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M.; MEDEIROS COSTA, J. T.; CERQUEIRA, L. S. C.; VAN BEHR, N. **Palmeiras no Brasil: nativas e exóticas**. [S.l.]: Ed. Plantarum, 1996.

MADADIAN, E.; CROWE, C.; LEFSRUD, M. Evaluation of composite fiber-plastics biomass clinkering under the gasification conditions. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 137-145, 2017.

MARTINELLI, A. L.; MONTEIRO, M. R.; AMBRÓSIO, J. D.; BRANCIFORTI, M. C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A. D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. **John-Wiley & Sons**, v. 6, 1986.

MARINELLI, A. L. et al. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MATTOSO, L. H. C.; PEREIRA, N. C.; SOUZA, M. L.; AGNELLI, J. A. M. Brasília: EMBRAPA: Produção e Informação. **O Agronegócio do Sisal no Brasil**, v.1, p.161, 1999.

MAZEROLLES, T. et al. Development of co-continuous morphology in blends of thermoplastic starch and low-density polyethylene. **Carbohydrate polymers**, v. 206, p. 757-766, 2019.

MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate polymers**, v. 137, p. 452-458, 2016.

MOHANTY, A. K. et al. Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. **Science**, v. 362, n. 6414, p. 536-542, 2018.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Natural Fibers, Biopolymers, and biocomposites. **Taylor & Francis Group**, v. 2, p. 39-97, 2005.

MUÑIZ, G.I.B.; CORADIN, V. R. Normas de procedimentos em estudo de anatomia da Madeira. I–Angiospermae, II-Gimnospermae. Brasília: Laboratório de Produtos Florestais. **Série Técnica**, n. 15, 1991.

NETO, J. R. A.; CARVALHO, L. H.; ARAÚJO, E. M. Influência da Adição de uma Carga Nanoparticulada no Desempenho de Compósitos Poliuretano/Fibra de Juta. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 10-15, 2007.

NETO; P. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgard Blucher, p. 313, 2006.

OLIVEIRA, M. S. P.; CARVALHO, J. E. U.; NASCIMENTO, W. M. O. **Açaí (*Euterpe oleraceae Mart.*)**. Jaboticabal: FUNEP, p. 52, 2000.

PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterization of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, p.193-201, 2008.

PEREIRA, R. A.; MANO, E. B.; DIAS, M. L.; ACORDI, E. B. **Polymer Bulletin**, v. 38, p. 707, 1997.

PINTO, M. A. de C. **Estudo da Utilização de Filmes Automontados de Polianilina e Nanotubos de Carbono em Sensores para Detecção de Fenóis**. 91f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) UNESP, Campus de Sorocaba, 2016.

PLACKETT, D. et al. Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres. **Composites science and technology**, v. 63, n. 9, p. 1287-1296, 2003.

PRACHAYAWARAKORN, J.; POMDAGE, W. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers. **Materials & Design**, v. 61, p. 264-269, 2014.

RAQUEZ, J. M. et al. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 2, p. 159–169, 2008.

ROCHA, J.G.; MULINAR, D.R. Caracterização mecânica dos compósitos de PEBD reforçados com fibras da palmeira. **Cadernos UniFOA**, v. 9, n. 1, p. 45-53, 2017.

ROGEZ, H. **Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação**. Belém, Brasil: **EDUFPA**, p. 313, 2000.

ROUILLY, A.; RIGAL, L.; GILBERT, R. G. Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. **Polymer**, v. 45, n. 23, p. 7813-7820, 2004.

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

SALEEM, Z.; RENNEBAUM, H.; PUDEL, F.; GRIMM, E. Treating bast fibres with pectinase improves mechanical characteristics of reinforced thermoplastic composites. **Composites Science and Technology**, v.68, p. 471-476, 2008.

- SATO, M. K. et al. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158-167, 2019.
- SEKHAR D. Mechanical properties of waste paper/jute fabric reinforced polyester resin matrix hybrid composites. **Carbohydrate polymers**, v. 172, p. 60-67, 2017.
- SHANKS, R.; KONG, I. **Thermoplastic elastomers**. Mansoura: InTech, 2012.
- SHIN, B.Y. et al. Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. **Polymer Engineering & Science**, v. 44, n. 8, p. 1429-1438, 2004.
- SOUZA, M. O.; SANTOS, R. C.; SILVA, M. E.; PEDROSA, M. L. Açai como alimento funcional. *Nutrire: rev. Soc. Bras. Alim. Nutr. J. Brazilian Soc. Food Nutr.*, São Paulo, SP, v. 36, n. 2, p. 161-169, 2011.
- SOUZA, A.; SOUZA, N. R.; SILVA, S. E. L.; NUNES, C. D. M.; CANTO, A. C.; CRUZ, L. A. A. **Fruteiras da Amazônia**. Brasília: Embrapa-SPI, p. 204, 1996.
- SPINACÉ, M. A. S.; LAMBERT, C. S.; FERMOSELLI, K. K. G.; DE PAOLI, M-A. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p.47-53, 2009.
- THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. **Carbohydrate polymers**, v. 109, p. 102-117, 2014.
- TESTER, R. F.; KARKALAS, J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. **Starch - Stärke**, v. 53, n. 10, p. 513–519, 2010.
- VAN DE VELDE, K.; KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. **Polymer Testing**, v. 21, n. 4, p. 433–442, 2002.
- WANG, H.; SUN, X.; SEIB, P. Mechanical properties of poly (lactic acid) and wheat starch blends with methylenediphenyl diisocyanate. **Journal of applied polymer science**, v. 84, n. 6, p. 1257-1262, 2002.
- WEI, J.; MEYER, C. Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites. **Cement and concrete Research**, v. 73, p. 1-16, 2015.
- WILCOX, C.; VAN SEBILLE, E.; HARDESTY, B. D. Threat of plastic pollution to seabirds is global, pervasive, and increasing. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 38, p. 11899-11904, 2015.
- WOLLERDORFER, M.; BADER, H. Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 8, n. 2, p. 105-112, 1998.

YU J.; NING, W.; XIAOFEI, M. The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. **Starch-Stärke**, v. 57, n. 10, p. 494-504, 2005.

YUYAMA, L. K. O.; AGUIAR, L.J.P.; FILHO, S.D.F.; YUYAMA, K.; VAREJÃO M.J.; FÁVARO, T.D.I., VASCONCELLOS, A.M.B.; PIMENTEL, S.A.; CARUSO F.M.S. Caracterização físico-química do suco de açaí de *Euterpe oleatoria* Mart. oriundo de diferentes ecossistemas amazônicos. **Acta Amaz.** [online], v. 41, n. 4, p. 545-552, 2011.

ZHANG, C. et al. A new biodegradable composite with open cell by combining modified starch and plant fibers. **Materials & Design**, v. 120, p. 222-229, 2017.

ZHANG, C. et al. Novel treatments for compatibility of plant fiber and starch by forming new hydrogen bonds. **Journal of cleaner production**, v. 185, p. 357-365, 2018.

ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers, Barking**, v. 77, n. 2, p. 376–383, 2009.

ZUO, Y. F. et al. Effects of dry method esterification of starch on the degradation characteristics of starch/polylactic acid composites. **International journal of biological macromolecules**, v. 72, p. 391-402, 2015.

## SEGUNDA PARTE

### Artigo 1 - Desenvolvimento de compósito a base de amido termoplástico (TPS) e polietileno de baixa densidade (PEBD) reforçados com fibras de açaí

#### RESUMO

O amido termoplástico (TPS) tem se mostrado um material alternativo promissor para substituir os polímeros à base de petróleo não biodegradáveis, devido a sua disponibilidade, ser sustentável, reciclável e biodegradável. No entanto, o TPS apresenta algumas limitações, como baixa resistência mecânica e alta absorção de água. Portanto, em busca de solucionar essas limitações, o presente trabalho buscou desenvolver um compósito polimérico a base de TPS e polietileno de baixa densidade (PEBD) reforçado com fibras de açaí. Foram avaliados seis tratamentos, variando o teor de fibras em 10 e 20%, o PEBD nas proporções de 20 e 30% e o TPS nas proporções de 50, 60, 70 e 80%. Foi realizada uma caracterização físico-química das fibras de açaí. Para a caracterização dos compósitos, foram realizados testes físicos e mecânicos, além da difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e infravermelho com transformada de Fourier. Os resultados demonstraram que o aumento dos teores de PEBD com acréscimo de fibras diminuiu a cristalinidade dos compósitos, melhorou a compatibilidade entre o TPS e o PEBD, e a interação fibra/matriz, resultando em aumento da resistência mecânica e da afinidade com a água. Os resultados demonstram o potencial uso do TPS e das fibras de açaí na produção de materiais compósitos poliméricos resistentes e mais susceptíveis a biodegradação.

**Palavras – chave:** Compósito polimérico. Extrusão. Resíduo de açaí. Sustentabilidade.

#### 1. INTRODUÇÃO

A busca de tecnologias voltadas à preservação do ambiente e à utilização de matérias-primas provenientes de fontes renováveis vêm motivando pesquisadores do mundo todo a estudar a utilização de recursos naturais e subprodutos agroindustriais (JUMAIDIN et al., 2017; KEENER; STUART; BROWN, 2004; KHALID et al., 2022;

SABA et al., 2016; WAMBUA; IVENS; VERPOEST, 2003). É considerada como urgente a necessidade de desenvolver materiais compósitos baseados em constituintes de origem natural, visando a redução da dependência de materiais provenientes de fontes não renováveis, e assim, contribuir com a economia circular desse importante setor industrial (DEHGHANI; HOSSEINI; REGENSTEIN, 2018; THAKUR; THAKUR, 2014).

O amido termoplástico tem se destacado como um polímero biodegradável obtido a partir da gelatinização de amido juntamente com a utilização de um plastificante (ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al., 2012; ASROFI et al., 2020; GIROTO et al., 2015; JI et al., 2021; KHALID et al., 2022; RODRIGUEZ-GONZALEZ; RAMSAY; FAVIS, 2004). Uma das principais vantagens desse polímero consiste em sua origem natural, abundância e biodegradabilidade, podendo ser um aliado na busca de embalagens sustentáveis, com menor ciclo de vida, e conseqüentemente, menores impactos ambientais (JI et al., 2021). No entanto, o amido termoplástico possui alta absorção de água, e baixas propriedades mecânicas (ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al., 2012; ASROFI et al., 2020).

Uma alternativa na busca de melhorar as propriedades do amido termoplástico é o desenvolvimento de blendas poliméricas, onde são realizadas misturas de polímeros convencionais (geralmente de origem petrolífera, processáveis e resistentes) com polímeros biodegradáveis (normalmente de origem renovável, difícil processamento e baixa resistência mecânica), a fim de se produzir uma blenda polimérica com menor afinidade com a água, resistência mecânica intermediária e que seja biodegradável em um período substancialmente menor que os polímeros convencionais (PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016).

Muitos estudos mostram o potencial das blendas de amido termoplástico com o polietileno de baixa densidade (PEBD), indicando um certo ganho em resistência mecânica, uma menor afinidade com a água em comparação com o amido, e sua susceptibilidade a biodegradação com agentes bióticos e abióticos, quando comparado aos polímeros convencionais (DATTA et al., 2019; DATTA; SAMANTA; HALDER, 2019; KORMIN; KORMIN; DALOUR HOSSEN BEG, 2018; RADFAR et al., 2020).

Ainda se tem a opção de reforçar essas blendas polimérica de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade com fibras naturais, formando assim,

os compósitos poliméricos, buscando ganhos de resistência mecânica nas blendas. A utilização de fibras lignocelulósicas como alternativa às fibras sintéticas, na confecção de materiais compósitos poliméricos contribui com a agregação de valor e com a redução do impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo, já que são materiais abundantes, de fonte renovável e que contribuem com o melhor aproveitamento do potencial agroindustrial brasileiro (ASROFI et al., 2020; JI et al., 2021; KALUSURAMAN et al., 2020; SPINACÉ et al., 2009; ZAINUDDIN et al., 2013; ZHANG et al., 2017).

Compósitos poliméricos, envolvendo matrizes poliméricas e fase dispersa de fibras naturais, são interessantes devido aos fatores como baixo custo, biodegradabilidade, aparência visual, melhoria das propriedades mecânicas, aumento da resistência à absorção de água, e isso ocorre devido à boa interação das fibras com o amido termoplástico (ASROFI et al., 2020; FARUK et al., 2012; JI et al., 2021; SANTOS et al., 2012; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; SILVA; AQUINO, 2008).

Especificamente na Amazônia, a agroindústria do açaí representa 93% da produção extrativista vegetal não madeireira do Brasil, sendo o Pará e o estado do Amazonas os dois principais produtores, o Pará como o responsável por 95% da produção (IBGE, 2022). Ainda de acordo com o IBGE (2022), em 2020 foram produzidas cerca de 220 mil toneladas de açaí, e após a remoção da polpa, estima-se que 149 mil toneladas de resíduos foram descartadas, uma vez que 68% do fruto é composto de fibras e caroço (BARBOSA et al., 2019; YUYAMA et al., 2011). Apesar da possível potencialidade das fibras de açaí como reforço em matrizes poliméricas, são escassas as informações quanto ao uso dessas fibras nesses compósitos, sendo necessário o desenvolvimento de pesquisas que busquem a geração de novas aplicações para essas fibras, e que impulsionem a economia circular (BARBOSA et al., 2019; ITO et al., 2007; ASROFI et al., 2020). Alguns trabalhos já apresentam resultados satisfatórios em que as fibras de açaí são utilizadas como reforço em compósitos cimentícios (AZEVEDO et al., 2021; BARBOSA et al., 2019), compósitos que utilizaram embalagens alimentícias pós consumo (CASTRO et al., 2010), na produção de briquetes (REIS et al., 2002) e argamassa (MARVILA et al., 2020; DE AZEVEDO et al., 2021). Neste contexto, o presente estudo visou avaliar o efeito das fibras de açaí como reforço em blendas poliméricas de amido

termoplástico/polietileno(PE) a partir das propriedades físico-mecânicas e microestruturais, assim como avaliar o efeito dessas fibras como possível facilitador da biodegradação desses compósitos.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

Neste estudo foram realizadas avaliações das propriedades físico-mecânicas, térmicas, fotodegradação e microestruturais de compósitos poliméricos produzidos com diferentes porcentagens de amido termoplástico/polietileno reforçados com fibras de açai.

### **2.1. Obtenção do material**

O polietileno de baixa densidade utilizado neste estudo foi adquirido na empresa Braskem (São Paulo, Brasil). O amido de milho, contendo 70% de amilose e 30% de amilopectina (Amidex® 3001), foi produzido pela Corn Products Brasil (Paraná, Brasil). O glicerol, ácido cítrico e anidrido maléico foram adquiridos da Synth (Rio de Janeiro, Brasil).

### **2.2. Caracterização das fibras de açai**

Para a caracterização química, as amostras foram transformadas em partículas por meio de um moinho de facas do tipo Willy, modelo STAR FT50/1 (Fortinox, São Paulo, Brasil). As partículas foram classificadas em peneiras de 40 e 60 mesh, sendo utilizada a fração que ficou retida na peneira de 60 mesh. As análises químicas do material foram realizadas conforme metodologias apresentadas a seguir: Extrativos totais segundo a NBR 14853 (ABNT, 2010a), lignina segundo a NBR 7989 (ABNT, 2010), teor de cinzas segundo a NBR 13999 (ABNT, 2017), holocelulose por diferença (100- (LT + ET + CZ)), celulose de acordo com Kennedy, Phillips e Willians (1987) e a hemicelulose também por diferença (holocelulose – celulose).

Foi realizada também a densidade básica da fibra de açai, de acordo com a NBR 11941 (ABNT, 2003).

### **2.3. Amido termoplástico (TPS)**

O amido termoplástico foi obtido utilizando amido de milho comercial: glicerol: água (60:24:15% em massa). Foi realizada uma pré-mistura manual do amido com o

glicerol e em seguida adicionada a água, juntamente com 1% m/m o ácido cítrico e 1% m/m do ácido esteárico. Após, essa mistura foi extrudada em uma extrusora do tipo dupla-rosca co-rotante modelo SJS-20 (Nz Philpolymer, São Paulo, Brasil), com L/D = 40 equipada com sete zonas de aquecimento. O perfil de temperatura (do alimentador para a matriz) e a velocidade do parafuso adotados foram: 90/95/100/105/110/115/120°C e 124rpm. Essas condições foram estabelecidas com base na literatura (MAZEROLLES et al., 2019; MENDES et al., 2020; PRACHAYAWARAKORN; POMDAGE, 2014; ZHANG et al., 2018, 2017). Após a extrusão, o amido termoplástico (TPS) foi peletizado usando um granulador automático, que produziu pellets de aproximadamente 2mm de comprimento.

#### 2.4. Compósito TPS / PEBD / FA

Os compósitos TPS/PEBD/FA foram obtidos pelo método de extrusão, após a realização de uma pré-mistura manual do amido termoplástico com o polietileno de baixa densidade e a fibra de açaí (FA), juntamente com o anidrido maléico (5% em massa de plastificante) de acordo com a metodologia de Mendes et al. (2016). As proporções utilizadas de cada material estão apresentadas na Tabela 1. Cada um dos tratamentos foram extrudados usando as mesmas condições de processamento adotadas para a obtenção do TPS.

**Tabela 1:** Plano experimental para produção dos compósitos

TRATAMENTO	TPS (%)	PEBD (%)	FA (%)
TPS <sub>80</sub> PE <sub>20</sub>	80	20	0
TPS <sub>70</sub> PE <sub>30</sub>	70	30	0
TPS <sub>70</sub> PE <sub>20</sub> F <sub>10</sub>	70	20	10
TPS <sub>60</sub> PE <sub>20</sub> F <sub>20</sub>	60	20	20
TPS <sub>60</sub> PE <sub>30</sub> F <sub>10</sub>	60	30	10
TPS <sub>50</sub> PE <sub>30</sub> F <sub>20</sub>	50	30	20

#### 2.5. Termoformagem

Após o processamento, os polímeros extrudados foram termoformados para a obtenção dos corpos de prova. Para isso, foi utilizado um molde de aço entre duas películas de poliéster, para evitar a aderência do compósito com as placas metálicas,

que foram colocadas externamente as películas, com o objetivo de garantir a regularidade da espessura final dos corpos de prova. As misturas foram depositadas de forma homogênea sobre o molde vazado. Após, o conjunto foi levado a uma termo-prensa, previamente aquecida à 140°C, e então submetido às cargas de 1ton por 3 minutos, 1,5ton por 1,5 minutos e 2ton por 2 minutos, conforme procedimentos descritos por Dorez et al. (2014); Korol; Lenza; Formela (2015); Mendes et al. (2016). Em seguida, o conjunto foi retirado da termo-prensa e resfriado até que atingisse temperatura ambiente.

## **2.6. Caracterização dos compósitos**

### **2.6.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IRTF)**

Mediante a utilização de um espectrofotômetro no infravermelho próximo, modelo Vertex 70 (Bruker, Alemanha), foram obtidas as medidas de espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram registrados na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  na taxa de 32 varreduras e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  no modo refletância total atenuada (ATR). As análises de FTIR foram realizadas para determinar as características estruturais das fibras de açaí, do PEBD, do TPS e dos compósitos TPS/PEBD/FA e as possíveis interações entre os materiais.

### **2.6.2. Difração de raios X (DRX)**

As estruturas cristalinas de TPS e misturas com PEBD e FA foram analisadas a partir de padrões de difração obtidos em um difratômetro de Raios-X, modelo XRD-6000 (Shimadzu, Quioto, Japão). As amostras foram escaneadas de 5° a 40° usando uma taxa de varredura de 1°  $\text{min}^{-1}$  em geometria Bragg-Brentano. Para a determinação do Índice de Cristalinidade ( $I_c$ ), foi utilizada a equação abaixo, descrita por Buschle-Diller; Zeronian (1992):

$$I_c = 1 - \frac{I_1}{I_2} \quad (1)$$

Onde:  $I_1$  é a intensidade de difração mínima, referente à região não cristalina e  $I_2$  é a intensidade de difração máxima, referente à região cristalina.

### **2.6.3. Densidade**

A determinação da densidade ( $\rho$ ) foi realizada conforme adaptação da norma D792 (ASTM, 2020), utilizando três amostras de compósitos para cada tratamento, as

quais foram pesadas em balança de precisão ( $\pm 0,1$  mg). As medidas de espessura (e), largura (l) e comprimento (c) de cada compósito foram determinadas por um paquímetro. A densidade foi calculada dividindo-se a massa m (g) pelo volume da amostra ( $\text{cm}^3$ ), de acordo com a equação abaixo.

$$\rho = \frac{m \text{ (g)}}{e.l.c \text{ (cm}^3\text{)}} \quad (2)$$

#### 2.6.4. Propriedades mecânicas

A resistência a tração ( $\sigma_{\max}$ ), o alongamento máximo na ruptura ( $\epsilon$ ) e o módulo de elasticidade (E) foram mensurados com a utilização de uma máquina de teste universal modelo DL3000 (EMIC, São Paulo, Brasil). Os testes foram realizados de acordo com a norma D882 (ASTM, 2018). Os corpos de prova apresentaram medidas aproximadas de 15 mm de largura; 100 mm de comprimento e 0,8 mm de espessura. Foram avaliadas seis amostras para cada tratamento. A resistência à tração ( $\sigma_{\max}$ ) e a porcentagem de alongamento ( $\epsilon\%$ ), foram calculadas utilizando as equações 3 e 4, respectivamente.

$$\sigma_{\max} = \frac{F \text{ (N)}}{A_0 \text{ (mm}^2\text{)}} \quad (3)$$

$$\epsilon\% = \frac{d-d_0}{d_0} \times 100 \quad (4)$$

Onde: F é a carga máxima suportada pelo corpo de prova,  $A_0$  é a área inicial do corpo de prova,  $d$  é o deslocamento final,  $d_0$  é a distância inicial entre os grampos. O módulo de elasticidade foi obtido a partir da inclinação linear das curvas de tensão x deformação.

#### 2.6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A avaliação qualitativa do grau de distribuição e dispersão da fase TPS e da FA nos compósitos foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 6510 (JEOL, Alemanha), operando a 5kV. Foram utilizadas seções transversais de amostras fraturadas em nitrogênio líquido, com a seção transversal

posicionada para cima no porta-amostra. As análises microscópicas foram realizadas antes e após o ensaio de fotodegradação.

#### **2.6.6. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)**

A fim de avaliar a estabilidade e a decomposição térmica dos compósitos, as amostras foram inseridas em um analisador termogravimétrico, modelo TGA Q500 (TA Instruments, EUA). As curvas termogravimétricas foram obtidas em atmosfera de ar sintético. Aproximadamente 6 mg de amostras foram colocadas em um cadinho de platina, e posteriormente, inseridas no equipamento, que utilizou uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$  de 25 a  $600^{\circ}\text{C}$ .

#### **2.6.7. Degradação fotocatalítica**

Os corpos de prova foram expostos à irradiação UV (ultravioleta) em uma câmara de fotodegradação. Na câmara, as lâmpadas estavam localizadas a 20cm da superfície das amostras, e foram irradiadas continuamente por 168 horas. O ensaio foi realizado a temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de 65% constantes. Após o teste, os corpos de prova foram avaliados quanto ao comportamento dos grupos químicos, utilizando Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), ambas, nas mesmas condições realizadas antes da degradação fotocatalítica.

#### **2.6.8. Análise estatística**

Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) para determinar as diferenças estatísticas e ao teste de Tukey, ambos a 5% de significância utilizando o software estatístico Sisvar<sup>®</sup> (FERREIRA, 2019).

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1. Caracterização química das fibras de açaí**

Na Tabela 2 estão apresentados os valores obtidos para cada constituinte químico analisado nas fibras de açaí utilizadas neste trabalho, assim como a comparação com alguns estudos da literatura.

**Tabela 2:** Análise química das fibras de açaí e valores encontrados na literatura

<b>PREFERÊNCIA</b>	<b>EXTRATIVOS (%)</b>	<b>LIGNINA (%)</b>	<b>CINZAS (%)</b>	<b>HOLOCELULOSE (%)</b>	<b>CELULOSE (%)</b>	<b>HEMICELULOSE (%)</b>
Presente trabalho	4,75 ± 0,92	29,68 ± 1,67	2,68 ± 0,89	62,89 ± 3,27	38,63 ± 2,11	24,26 ± 1,98
Barbosa et al. (2019)	16,64	47,92	1,57	-	36,13	-
Martins et al. (2008)	-	33,00	-	69,00	33,00	37,00
Pessoa et al. (2010)	7,00	-	-	69,00	33,00	37,00

As fibras lignocelulósicas quando comparadas com a literatura, apresentam elevadas variações em sua composição química mesmo sendo oriundas da mesma espécie (GOMES; VISCONTE; PACHECO, 2013; KÜRSCHNER, 1966). De acordo com Santos et al. (2012) os principais componentes são microfibrilas de celulose revestidas por matriz amorfa de lignina e hemiceluloses.

Em relação ao teor de extrativos encontrados nas fibras de açaí utilizadas neste trabalho, elas apresentaram um valor abaixo do encontrado em literatura. O que pode ser interessante, uma vez que o teor de extrativos poderá interferir na adesão entre a fibra de açaí e a matriz polimérica e na reação de polimerização, logo, quanto menor o teor de extrativos, melhor será a adesão (CUI et al., 2019).

O teor de lignina encontrado nas fibras de açaí está abaixo dos valores encontrados na literatura, e isso pode ser explicado devido aos componentes presentes nas fibras variarem conforme as condições de cultivo, solo e clima (GOMES; VISCONTE; PACHECO, 2013). O teor de lignina é um fator importante, uma vez que a mesma apresenta uma estrutura amorfa polimérica que contribui não só para a proteção a ataques químicos, mas também pode proporcionar uma maior vida útil para o material compósito (DOREZ et al., 2014). Por ser uma estrutura polimérica hidrofóbica, que provém rigidez e resistência a compressão nas fibras lignocelulósicas, pode auxiliar na compatibilidade das fibras com a matriz, aumentar a rigidez e a resistência mecânica do compósito (WEARN; MONTAGNA; PASSADOR, 2020).

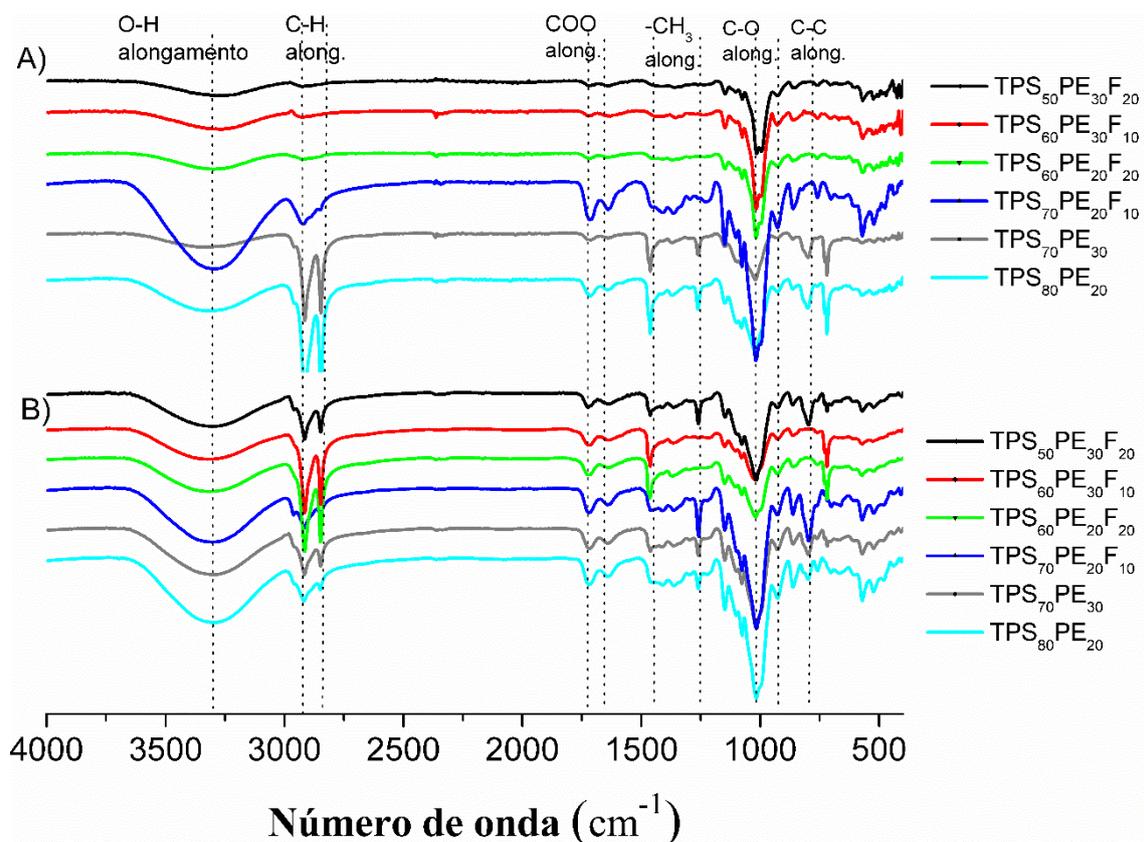
Quanto ao percentual de celulose encontrado (38,63%), foi superior aos valores encontrados na literatura. Um percentual alto de celulose é desejável, uma vez que

sua principal característica é conferir maior rigidez e resistência à tração ao compósito (CUI et al., 2019; YAN; KASAL; HUANG, 2016). O percentual de hemiceluloses (24,26%) foi inferior ao relatado em literatura, o que pode ser interessante, uma vez que as hemiceluloses são as principais responsáveis pela afinidade das fibras lignocelulósicas com a água, apresentando baixa compatibilidade com a matriz, o que pode prejudicar a aderência da fibra e consequentemente, prejudicar a resistência mecânica do compósito (CUI et al., 2019; SARIFUDDIN; ISMAIL, 2018).

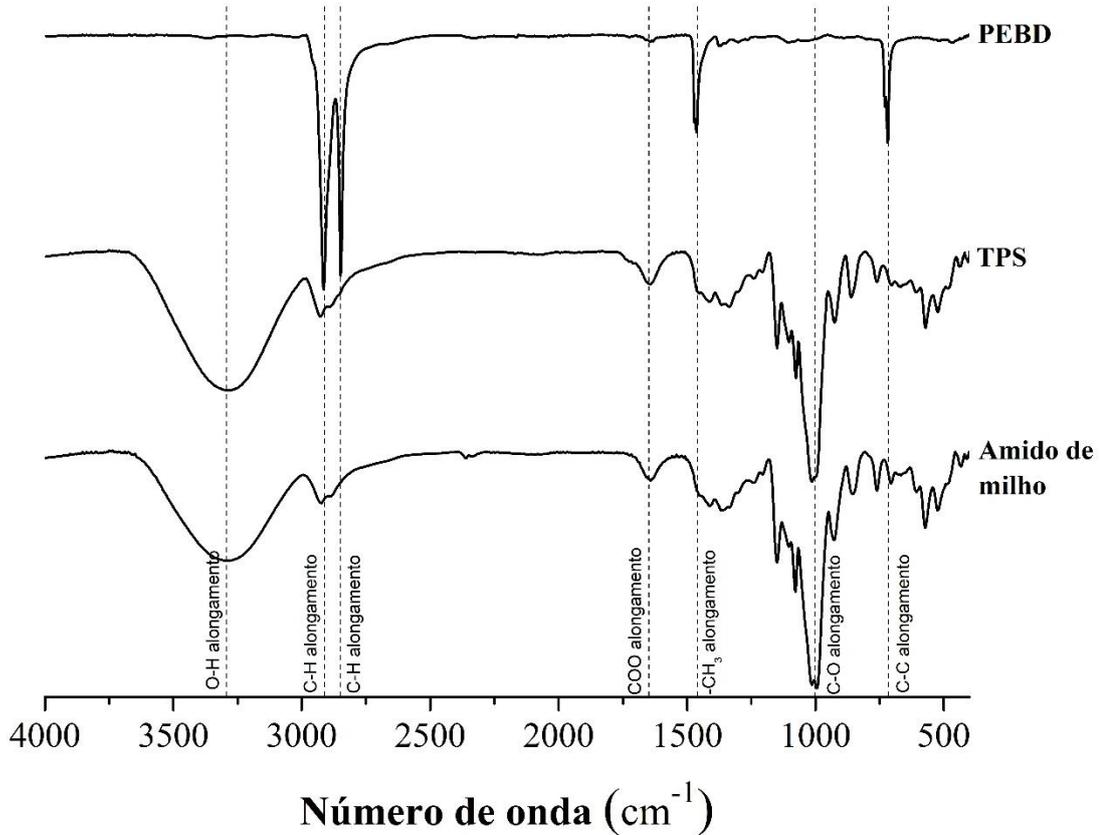
### 3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 1 estão apresentados os espectros FTIR obtidos para os tratamentos avaliados, antes e após a fotodegradação. E na Figura 2 estão apresentados os espectros FTIR obtidos para o PEBD, o TPS e o amido de milho.

**Figura 1:** Espectros FTIR dos tratamentos avaliados (A) antes e (B) após fotodegradação.



**Figura 2:** Espectros FTIR do PEBD, TPS e amido de milho.



O espectro FTIR dos compósitos TPS/PEBD sem e com utilização de agentes de reforço de fibras de açaí e compatibilizantes apresentaram bandas de absorção correspondentes aos grupos funcionais de amido, glicerol, anidrido maléico, ácido esteárico e material lignocelulósico. Pode ser observado picos em  $3663\text{-}3010\text{cm}^{-1}$  (grupos -OH) característicos das vibrações dos grupos OH presente na celulose, hemicelulose, glicerol e amido, apresentando sobreposição de bandas e aumento do pico com a utilização do reforço com as fibras vegetais (MENDES et al., 2016, 2020), no entanto, no presente estudo apenas o TPS<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>10</sub> dos tratamentos com fibras de reforço apresentou aumento no pico, provavelmente devido a diminuição da porcentagem de PE. Além disso, o aumento do pico também pode estar relacionado ao aumento da formação de fortes ligações de hidrogênio entre o TPS e as fibras, auxiliando no ganho de resistência mecânica (JI et al., 2021).

Os picos referentes a  $2914$  e  $2847\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a vibrações de alongamento assimétricas e simétricas das ligações -CH e são características dos grupos CH<sub>2</sub> de amido (MENDES et al., 2020), tais grupos praticamente desaparecem devido ao rearranjo das ligações de hidrogênio entre o TPS e a fibra de açaí

(PRACHAYAWARAKORN; SANGNITIDEJ; BOONPASITH, 2010), no entanto, no TPS<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>10</sub> ainda foi possível observar o pico, provavelmente devido à alta concentração de TPS em comparação aos demais compósitos com reforço fibroso. Enquanto isso, existe um aumento acentuado nos picos na faixa de 940 a 1110cm<sup>-1</sup> que corresponde ao grupo CO presente nas fibras de açaí, principalmente na celulose e hemicelulose (JUMAIDIN et al., 2020; RASHID et al., 2016), e portanto apresentaram aumento dos picos com a adição na matriz de TPS.

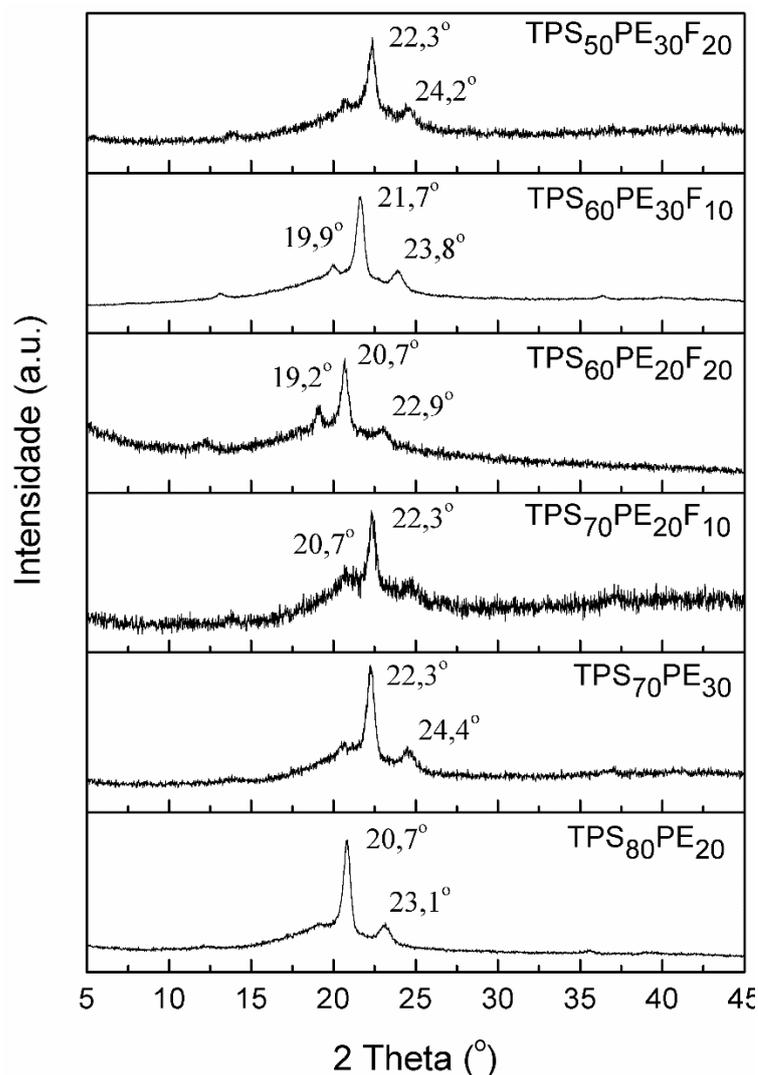
Os picos em 1423cm<sup>-1</sup>; 1717cm<sup>-1</sup>; 1950-1600cm<sup>-1</sup> (atribuída ao alongamento de CO), indicam os picos de glicerol, ácido esteárico e carbonila, respectivamente. Além disso, o pico de vibração em aproximadamente 1200 cm<sup>-1</sup> foi atribuído à vibração de alongamento de CO do grupo acetil no componente lignina (JUMAIDIN et al., 2020; LIU et al., 2004).

Os espectros FTIR foram usados para examinar a fotodegradação dos compósitos estudados. O polietileno é uma resina petroquímica com ausência de grupos funcionais, tais como carbonila e hidroxilas, o que dificulta a sua degradação (GHAREHDASHLI; MORTAZAVI; RASHIDI, 2020). Após a fotodegradação, de acordo com os espectros do FTIR apresentados na Figura 1(b), pode se observar um aumento dos picos referentes a 2914 e 2847cm<sup>-1</sup> que são atribuídos a vibrações de alongamento assimétricas e simétricas das ligações –CH, presentes no amido. Na prática, esses alongamentos observados podem indicar uma quebra das ligações de hidrogênio entre as fibras e o TPS, indicando possível degradação dos compósitos, mesmo que pouco evidente (JI et al., 2021). Não houve o surgimento de nenhum pico que não estava presente nos comprimentos de ondas apresentados na Figura 1a, o que pode ser explicado pela ausência de grupos funcionais no PEBD.

### **3.3. Difração de Raios-X (DRX)**

Os difratogramas de Raios-X dos compósitos avaliados estão apresentados na Figura 3.

**Figura 3:** Difratoograma de Raios-X dos compósitos TPS/PEBD/FA.



É possível notar que o padrão de difração de Raios-X se altera significativamente. Os difratogramas de Raios-X dos tratamentos avaliados apresentam comportamento típico de estrutura semicristalina, o qual evidencia picos definidos referentes às fases amorfa e cristalina dos materiais.

Os alongamentos referentes à fase amorfa se encontram próximos de  $2\theta = 23-24^\circ$ , já os picos estão relacionados à fração cristalina e estão próximos de  $2\theta = 20-22^\circ$ , e são referentes aos planos cristalinos (200) da celulose e dos cristais tipo V do TPS (JI et al., 2021; MENDES et al., 2020).

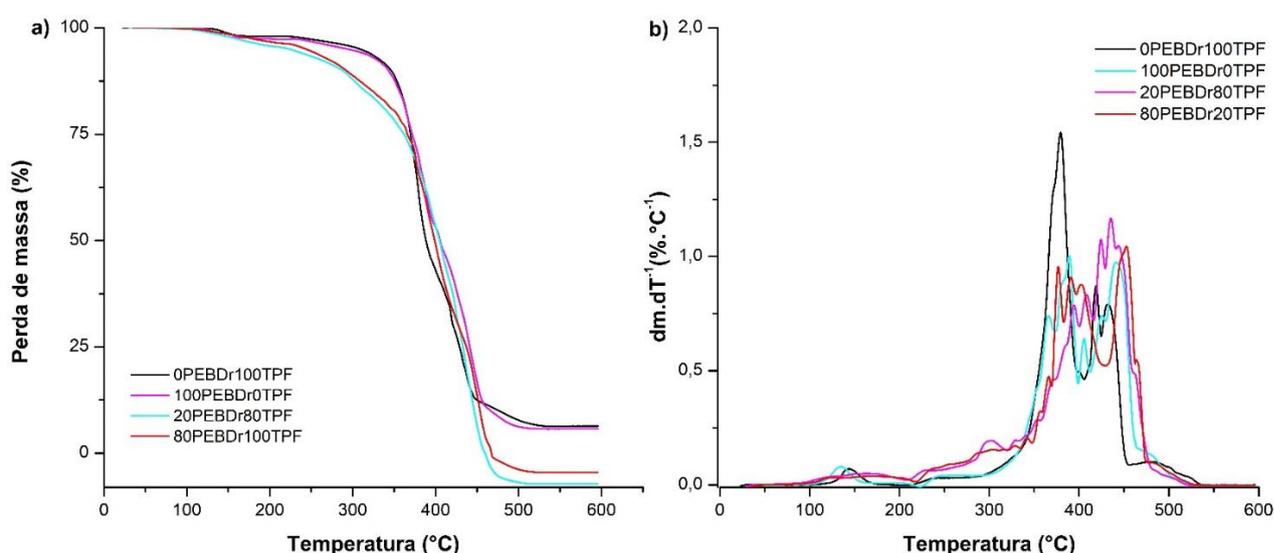
A perda de intensidade nos picos  $2\theta = 20-22^\circ$ , como observado nos tratamentos: TPS<sub>70</sub>P<sub>30</sub>, TPS<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>10</sub>, TPS<sub>60</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>20</sub> e TPS<sub>50</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>20</sub>; pode ter ocorrido devido a uma gelatinização bem sucedida do amido, indicando que as estruturas dos cristalinos foram destruídas durante o processamento (MAZEROLLES

et al., 2019; VAN SOEST et al., 1996), o que corrobora com os maiores picos dos grupos -OH e com a diminuição dos picos -CH observados a partir da FTIR (Fig.1). Já os picos encontrados entre  $2\theta = 18^\circ$  e  $2\theta = 20^\circ$  podem ser interpretados como uma cristalinidade induzida pelo processo, onde uma nova estrutura cristalina é formada após o processamento, e isso ocorre pois a amilose possui uma cinética de cristalização, devido à sua estrutura linear, levando a formação de estruturas cristalinas no TPS (MAZEROLLES et al., 2019). Normalmente na literatura, compósitos de TPS com menor cristalinidade no geral, apresentam maior resistência mecânica influenciada por uma melhor ancoragem das fibras na matriz e uma interface fibra matriz forte (CUI et al., 2019; JI et al., 2021).

### 3.3. Análise termogravimétrica (ATG/DTG)

Na Figura 4 estão apresentadas as propriedades térmicas dos compósitos estudados. As temperaturas correspondentes ao início ( $T_{onset}$ ) e término ( $T_{offset}$ ) da degradação térmica estão apresentadas na Tabela 3.

**Figura 4:** Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria derivada (b) das amostras medidas na atmosfera oxidativa.



**Tabela 3:** Parâmetros térmicos - temperaturas de degradação inicial ( $T_{onset}$ ) e final ( $T_{offset}$ ), massa residual a 600°C ( $R_{600}$ ), temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ) e  $\Delta H_m$  a entalpia de fusão dos diferentes compósitos PEBD/TPS reforçados por fibras de aço.

<b>Tratamento</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{offset}</math> (°C)</b>	<b><math>R_{600}</math> (wt. %)</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J.g<sup>-1</sup>)</b>
TPS <sub>80</sub> PE <sub>20</sub>	311	454	7	98	109	131
TPS <sub>70</sub> PE <sub>30</sub>	307	464	0.8	98	109	149
TPS <sub>70</sub> PE <sub>20</sub> F <sub>10</sub>	311	437	7	98	110	149
TPS <sub>60</sub> PE <sub>20</sub> F <sub>20</sub>	302	432	1	98	111	121
TPS <sub>60</sub> PE <sub>30</sub> F <sub>10</sub>	306	432	9	98	110	125
TPS <sub>50</sub> PE <sub>30</sub> F <sub>20</sub>	301	425	1	98	111	174

A partir das curvas TGA e DTG das amostras, a decomposição térmica dos compósitos produzidos ocorreu em três etapas principais, à semelhança de outros compósitos poliméricos. A primeira perda de massa observada ocorreu aproximadamente entre 50°C a 230°C, e pode ser atribuída à evaporação de água livre e compostos voláteis (MENDES et al., 2020; NGUYEN et al., 2016). O segundo estágio de perda de massa (250 - 400°C) pode ser atribuído ao processo de degradação das amostras, sendo que em torno de 303°C ocorre a decomposição do TPS (NGUYEN et al., 2016). Nas temperaturas entre 200-300 e 372°C verifica-se a decomposição da hemicelulose e da celulose, respectivamente (SANCHEZ et al., 2010; WEARN; MONTAGNA; PASSADOR, 2020). Nessas fases, ocorrem reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação, nas quais ocorrem a quebra das ligações C—H, C—O e C—C (MENDES et al., 2020). Finalmente, a carbonização do material foi a principal fonte de perda de massa no estágio 3 (400°C–600°C), juntamente com a degradação da lignina nos compósitos que continham reforço lignocelulósico (JI et al., 2021; MENDES et al., 2020).

As variações dos constituintes (TPS e PEBD) não influenciou na temperatura inicial de degradação ( $T_{onset}$ ), no entanto, é possível observar que com o aumento do teor de fibras, a temperatura inicial de degradação tende a diminuir, o que pode ter sido influenciado pela degradação da holocelulose, uma vez que foi observado a partir do FTIR um aumento das ligações de hidrogênio nos compósitos com fibras. As fibras

também influenciam na temperatura final de degradação ( $T_{offset}$ ), fazendo com que ocorra uma diminuição da temperatura, principalmente devido a menor temperatura de degradação da holocelulose em comparação com a matriz TPS/PE. Os dados de DSC também mostram as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ) das misturas, mas não houve nenhuma mudança significativa após a adição de diferentes quantidades de PEBD e FA nos compósitos. A fase TPS não tem influência sobre o  $T_c$  e  $T_m$  das misturas (NGUYEN et al., 2016; SANTHOSKUMAR, 2015).

### 3.4. Propriedades físico-mecânicas dos compósitos

A Tabela 4 apresenta os valores de densidade dos compósitos avaliados, propriedade que influencia nas propriedades mecânicas.

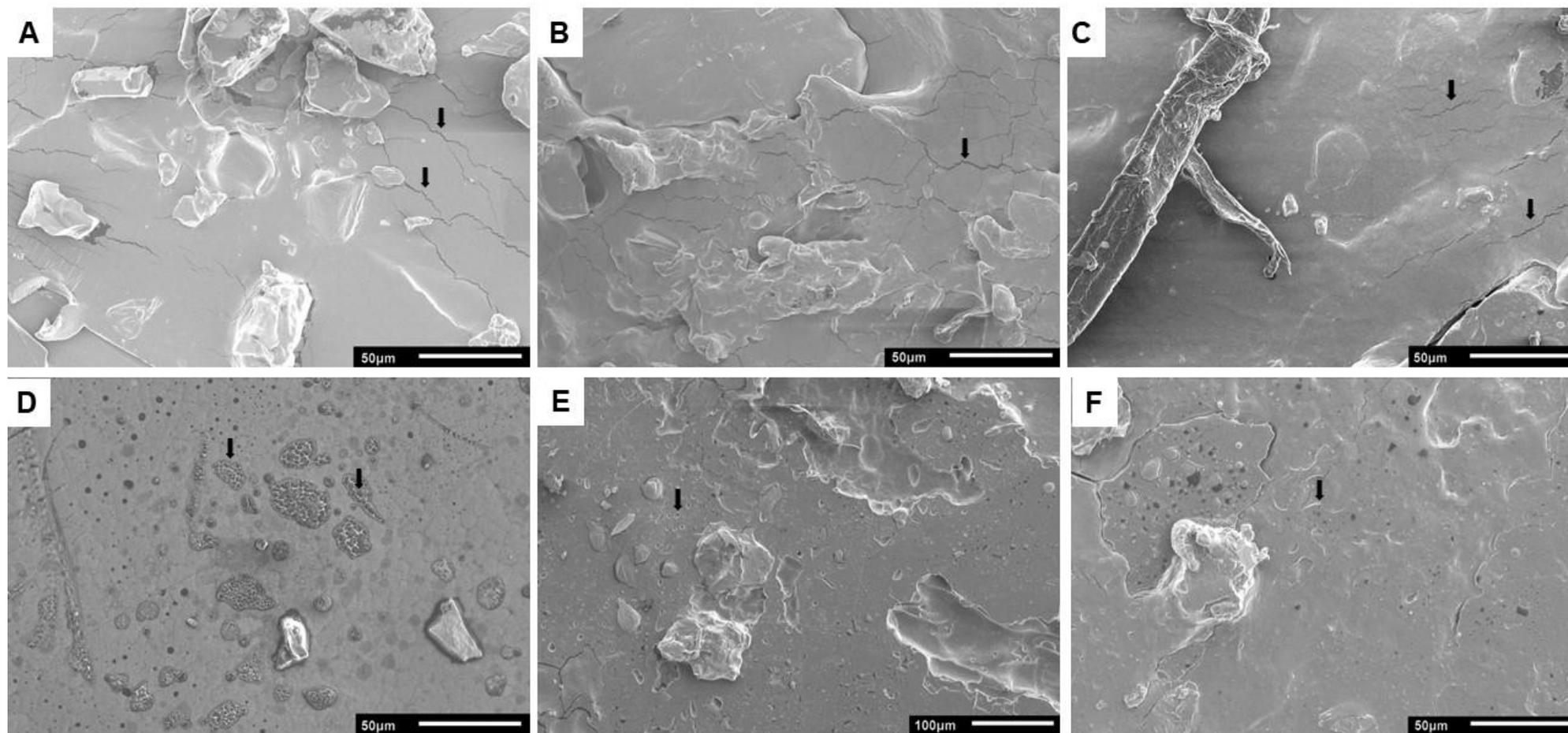
Não houve diferença estatística entre os tratamentos avaliados, evidenciando que o incremento das fibras de açai ( $0,740 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ ) e as variações de PEBD ( $0,923 \text{ g/cm}^3$  conforme o fabricante) nos compósitos de TPS ( $1,612 \text{ g/cm}^3$ ) não afetaram a densidade dos compósitos (Tabela 4). Isso pode estar relacionado com a compatibilidade entre o TPS e o PEBD que afeta a qualidade da moldagem, formação de fissuras nos compósitos sem fibras, e conseqüentemente, a porosidade e rugosidade do material, como pode ser observado na Figura 5.

**Tabela 4:** Densidade dos compósitos.

Tratamento	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
TPS <sub>80</sub> PE <sub>20</sub>	1,21 $\pm$ 0,08 a
TPS <sub>70</sub> PE <sub>30</sub>	1,08 $\pm$ 0,04 a
TPS <sub>70</sub> PE <sub>20</sub> F <sub>10</sub>	1,20 $\pm$ 0,02 a
TPS <sub>60</sub> PE <sub>20</sub> F <sub>20</sub>	1,15 $\pm$ 0,11 a
TPS <sub>60</sub> PE <sub>30</sub> F <sub>10</sub>	1,16 $\pm$ 0,03 a
TPS <sub>50</sub> PE <sub>30</sub> F <sub>20</sub>	1,10 $\pm$ 0,08 a

Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

**Figura 5:** Micrografia da superfície dos compósitos: A) TPS<sub>80</sub>PE<sub>20</sub>; B) TPS<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>; C) TPS<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>10</sub>; D) TPS<sub>60</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>20</sub>; E) TPS<sub>60</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>10</sub>; e F) TPS<sub>50</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>20</sub>.



Assim, mesmo com a diferença entre as densidades aparentes dos materiais utilizados na produção dos compósitos, não foi possível verificar diferença estatística entre os diferentes tratamentos. Em comparação com a literatura, a densidade dos compósitos ( $1,170 \text{ g/cm}^3$ ) apresentaram valores próximos ao do presente trabalho (SANCHEZ et al., 2010). Em comparação com o valor de densidade encontrado para o tratamento TPS<sub>80</sub>PE<sub>20</sub>, houve uma redução de 10% na densidade do tratamento TPS<sub>50</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>20</sub>, que pode estar relacionado a incorporação das fibras de açai.

Na Tabela 5 estão os valores encontrados para as propriedades mecânicas de resistência máxima a tração, alongamento e módulo de elasticidade, respectivamente.

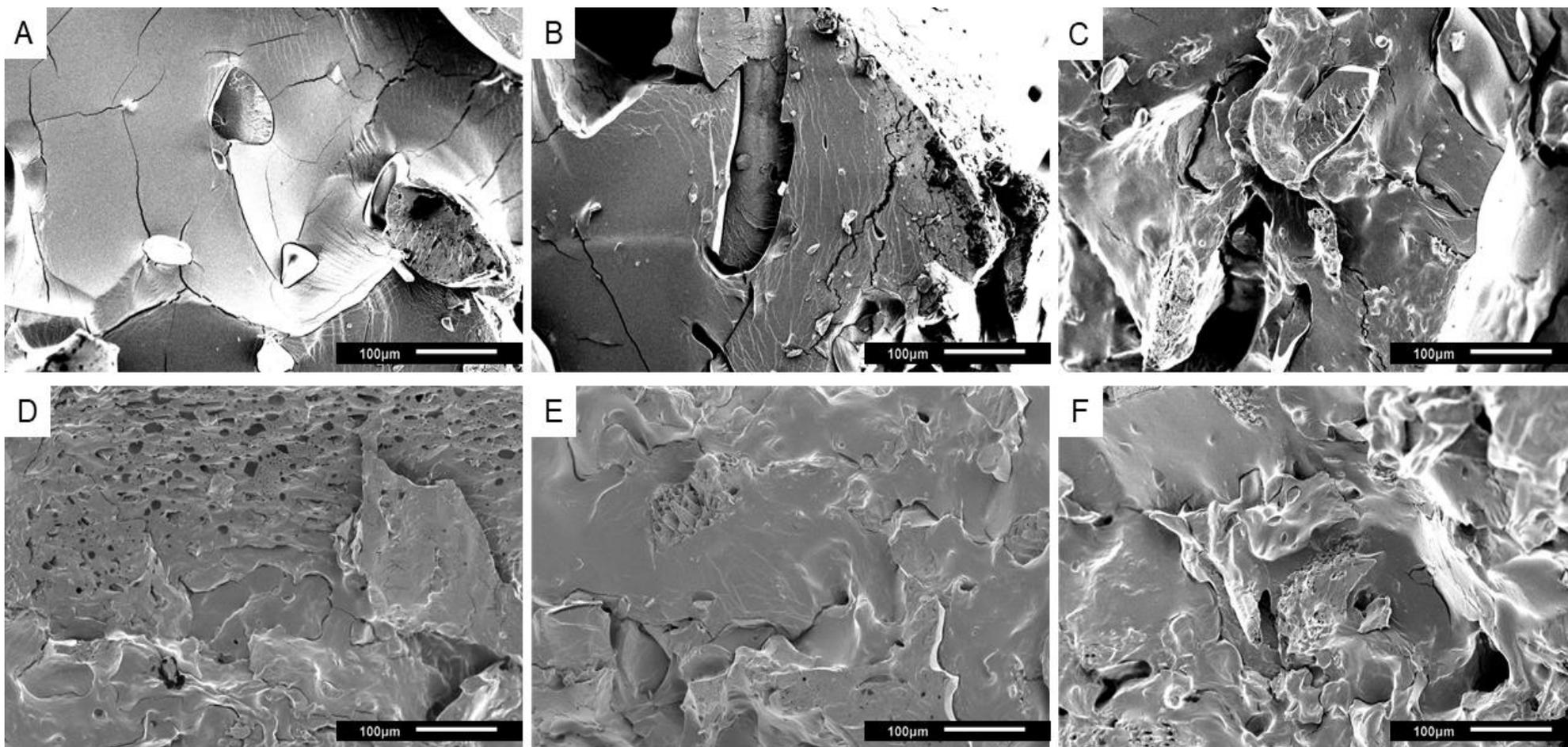
**Tabela 5:** Propriedades mecânicas e ângulo de contato dos compósitos.

Tratamento	$\sigma$ MÁX (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)	Ângulo de contato
TPS <sub>80</sub> PE <sub>20</sub>	$0,86 \pm 0,17$ <sup>b</sup>	$17,4 \pm 1,9$ <sup>b</sup>	$12,1 \pm 1,6$ <sup>c</sup>	$70,53 \pm 6,45$ <sup>a</sup>
TPS <sub>70</sub> PE <sub>30</sub>	$1,20 \pm 0,10$ <sup>b</sup>	$19,2 \pm 8,3$ <sup>ab</sup>	$21,0 \pm 2,2$ <sup>c</sup>	$73,23 \pm 8,09$ <sup>a</sup>
TPS <sub>70</sub> PE <sub>20</sub> F <sub>10</sub>	$1,20 \pm 0,30$ <sup>b</sup>	$21,0 \pm 4,0$ <sup>ab</sup>	$21,2 \pm 3,3$ <sup>c</sup>	$64,67 \pm 7,74$ <sup>a</sup>
TPS <sub>60</sub> PE <sub>20</sub> F <sub>20</sub>	$2,00 \pm 0,40$ <sup>a</sup>	$21,8 \pm 6,4$ <sup>ab</sup>	$72,3 \pm 2,1$ <sup>a</sup>	$33,67 \pm 10,89$ <sup>b</sup>
TPS <sub>60</sub> PE <sub>30</sub> F <sub>10</sub>	$2,00 \pm 0,30$ <sup>a</sup>	$23,3 \pm 6,1$ <sup>a</sup>	$41,6 \pm 14,4$ <sup>b</sup>	$50,06 \pm 10,89$ <sup>b</sup>
TPS <sub>50</sub> PE <sub>30</sub> F <sub>20</sub>	$2,24 \pm 0,20$ <sup>a</sup>	$14,3 \pm 2,8$ <sup>b</sup>	$53,3 \pm 8,0$ <sup>b</sup>	$37,96 \pm 10,89$ <sup>b</sup>

Onde:  $\sigma$  MÁX (MPa)= resistência máxima a tração;  $\epsilon$  (%) = alongamento e E (MPa) = módulo de elasticidade. Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

Em relação a resistência máxima a tração, houve diferença estatística dos tratamentos contendo 80% e 70% de TPS (TPS<sub>80</sub>PE<sub>20</sub>; TPS<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>; e TPS<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>10</sub>) com os demais compósitos reforçados com fibras. Provavelmente, os teores elevados de TPS (70 e 80%) provocaram uma baixa compatibilidade com o PEBD, mesmo com o incremento de 10% de reforço, no caso do TPS<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>10</sub>, como pode ser observado na Fig. 5, a formação de fissuras que acarretam a diminuição da resistência mecânica. Na Figura 6, é possível visualizar a diferença entre as regiões de fratura nos compósitos, deixando evidente essa diferença de compatibilidade entre os constituintes do compósito.

**Figura 6:** Microscopia eletrônica da superfície de fratura dos compósitos: A) TPS<sub>80</sub>PE<sub>20</sub>; B) TPS<sub>70</sub>PE<sub>30</sub>; C) TPS<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>10</sub>; D) TPS<sub>60</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>20</sub>; E) TPS<sub>60</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>10</sub>; e F) TPS<sub>50</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>20</sub>.



Nas micrografias da Fig. 6A; e 6B, a incompatibilidade do TPS com o PEBD fica evidente, sendo possível visualizar inúmeras fissuras, e grãos de amido sem ancoragem no PEBD. Na Fig. 6C ainda é possível visualizar fissuras, mas as fibras acabaram diminuindo a incompatibilidade entre o TPS e o PEBD, o que melhorou a resistência mecânica dos compósitos.

Houve aumento na resistência máxima a tração nos compósitos reforçados com fibras de açaí, que continham teores menores de TPS (50 e 60%), obtendo-se um aumento de 160% no tratamento TPS<sub>50</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>20</sub> em relação ao tratamento controle. De acordo com Adeniyi et al. (2019), fibras vegetais conferem melhoria na resistência mecânica dos compósitos, sendo influenciada pelo comprimento, orientação e concentração das fibras. Isto ocorre devido à adesão da interface fibra-matriz causada pela similaridade química de amido de milho e fibra de açaí, o que resulta em uma transferência efetiva do estresse da matriz-fibra (PRACHAYAWARAKORN; SANGNITIDEJ; BOONPASITH, 2010). Os resultados de tração corroboram com o estudo anterior de Prachayawarakorn; Ruttanabus; Boonsom (2011) que mostra melhoria na resistência à tração, módulo de alongamento do amido de arroz termoplástico após a incorporação da fibra de algodão.

Outro aspecto importante relatado na literatura, que auxilia no entendimento dos resultados observado, é que existe uma correlação positiva com a resistência mecânica e o aumento do teor de PEBD em blendas de TPS/PEBD (PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016), além da diminuição dos picos referentes aos grupos -CH (Fig. 1A) e diminuição da cristalinidade, como observado na difração de Raios-X (Fig. 3) também serem correlacionados com o aumento da resistência mecânica em compósitos poliméricos (JI et al., 2021; MENDES et al., 2020).

Para a propriedade de alongamento máximo na ruptura, houve diferença estatística entre os tratamentos, sendo que o tratamento TPS<sub>60</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>10</sub> apresentou um valor 33% maior que o controle, apresentando o melhor resultado entre os tratamentos. Provavelmente, devido ao elevado teor de PEBD, mais propício ao alongamento (PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016), outro aspecto que pode ter influenciado é a qualidade da mistura, que pode ser observada na Fig. 5E, onde os 10% de fibras auxiliou na homogeneização da mistura e formação do compósito.

Em relação ao módulo de elasticidade, houve diferença estatística entre os tratamentos, e pode ser observada uma melhora nos valores quando incorporado as

fibras de açaí nos compósitos, com exceção do tratamento TPS<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>10</sub>, que devido ao elevado teor de TPS apresentou algumas fissuras e incompatibilidades na matriz TPS/PEBD. Nunes et al. (2018) estudando um compósito de amido termoplástico com adição de fibras de babaçu, também relataram uma melhora significativa no módulo de elasticidade nos compósitos em que foram incorporadas as fibras vegetais. Isso pode ter ocorrido pois a fibra de açaí apresentou um alto teor de celulose e lignina, que conferem maior rigidez e elasticidade ao compósito (ADENIYI et al., 2019; DOREZ et al., 2014; YAN; KASAL; HUANG, 2016). Também foi observado que nos tratamentos TPS<sub>60</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>10</sub> e TPS<sub>50</sub>PE<sub>30</sub>F<sub>20</sub>, o módulo de elasticidade foi menor, evidenciando que o aumento do teor de PEBD diminui essa propriedade, mesmo o compósito contendo fibras como reforço. Na literatura, essa correlação já é elucidada, no entanto, os estudos mostram o comportamento em blendas poliméricas com até 50% de TPS, onde a cristalinidade do amido interfere, aumentando a rigidez do material (PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016).

Os resultados de resistência máxima à tração, alongamento e módulo de elasticidade foram semelhantes com os estudos anteriores de Adeniyi et al. (2019); Jumaidin et al. (2020); Prachayawarakorn; Ruttanabus; Boonsom (2011), que mostram melhorias nos resultados após a incorporação da fibra vegetal. Deste modo, se pode observar o potencial das fibras de açaí como reforço em matrizes poliméricas.

A capacidade que um líquido tem de se espalhar sobre a superfície de um material, ou seja, o grau de molhabilidade, pode ser determinado pelo teste de ângulo de contato encontrado na Tabela 6. Sabe-se que quanto menor o ângulo de contato formado entre a gota do líquido e a superfície do material estudado, maior a capacidade de molhamento, caracterizando um material mais poroso, ou mesmo, que apresenta maior afinidade com a água, como no caso do TPS e das fibras de açaí (PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016; WEARN; MONTAGNA; PASSADOR, 2020). Assim, os resultados indicam que na matriz sem fibras, e com 10% de fibras em substituição ao PEBD, os compósitos apresentam menor afinidade com a água. A possível explicação para isso estaria na maior afinidade do TPS com as fibras de açaí, assim, apesar do caráter hidrofílico dos dois, com a diminuição do teor de PEBD, ocorreu uma superfície menos rugosa (Figura 4c), indicando interface fibra/matriz consistente, e conseqüentemente, uma diminuição do teor ou mesmo dos tamanhos

dos poros no compósito, o que influencia em aumento do ângulo de contato (JI et al., 2021).

As demais misturas dos compósitos com as fibras nas diferentes proporções diminuíram significativamente o ângulo de contato, indicando uma maior hidrofiliabilidade dos compósitos. Apesar do PEDB ser hidrofóbico, mesmo estando em maior teor em comparação com as outras formulações, os compósitos apresentaram maior afinidade com a água, provavelmente, devido a sua baixa afinidade com as fibras, que pode ter aumentado a porosidade, como foi possível notar com a diminuição da densidade. Outro aspecto importante nessa discussão é o fato das fibras também serem hidrofílicas, o que também auxilia no entendimento dessa maior afinidade com a água desses compósitos, sendo possível correlacionar o aumento do teor de fibras com a maior hidrofiliabilidade dos compósitos.

Esses resultados de molhabilidade e afinidade com a água mostram a importância de adicionar as fibras, não somente para melhorar as propriedades mecânicas, como também, como facilitadoras da biodegradação. Quanto menor a cristalinidade dos compósitos, maior a porosidade e sua afinidade com a água, mais propensa a biodegradação, a matriz polimérica pode se tornar (JI et al., 2021; PERES; PIRES; ORÉFICE, 2016).

#### **4. CONCLUSÕES**

Diante da necessidade de desenvolvimento de produtos sustentáveis e que não agridam ao meio ambiente, o amido, que pode ser obtido de diversas fontes vegetais, é um polissacarídeo que pode se transformar em um biopolímero promissor. Com a utilização deste material na indústria de polímeros, torna-se necessário a pesquisa e o conhecimento de suas propriedades.

O presente trabalho contribuiu com a avaliação de diferentes porcentagens de amido termoplástico (TPS) e fibra de açaí (FA) em substituição ao polietileno de baixa densidade (PEBD), visando agregar valor aos resíduos agroindustriais, reduzir a utilização de polietileno de baixa densidade (PEBD) nos compósitos, e ao mesmo tempo contribuir com o meio ambiente, dando uma destinação adequada a um resíduo vegetal, agregando valor a este resíduo, e conseqüentemente, contribuir com o desenvolvimento social e econômico das regiões produtoras de açaí, além de

contribuir com o desenvolvimento de compósitos poliméricos biodegradáveis, de valor agregado e baixo impacto ambiental.

Diante dos resultados obtidos, o uso de fibras de açaí nos compósitos funcionou como reforço, melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos, além de melhorar a compatibilidade do TPS com o PEBD, aumentando as ligações cruzadas de hidrogênio entre os polímeros, assim como a aderência fibra/matriz. Buscando associar o melhor desempenho mecânico a um produto com baixo custo de produção, o tratamento TPS<sub>60</sub>PE<sub>20</sub>F<sub>20</sub> se destacou entre os demais, tanto pelo incremento observado nas propriedades mecânicas, como também, na menor utilização de PEBD, o que possibilita um menor custo e facilita a biodegradação do compósito.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal de Lavras - UFLA, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq – Grants 305214/2017-9; Grants 305662/2020-1), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Grants 305662/2020-1) e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) - Embrapa Instrumentação.

## REFERÊNCIAS

ADENIYI, A. G. et al. A review of coir fiber reinforced polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, n. June, p. 107305, 2019.

ÁLVAREZ-CHÁVEZ, C. R. et al. Sustainability of bio-based plastics: General comparative analysis and recommendations for improvement. **Journal of Cleaner Production**, v. 23, n. 1, p. 47–56, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D792 (2008) - Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement**. West Conshohocken, USA: [s.n.].

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D882 (2012) - Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. West Conshohocken, USA: [s.n.].

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D570 (2018) - Standard test method for water absorption of plastic**. West Conshohocken, USA: [s.n.].

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D167 (2020) - Standard test method for apparent and true specific gravity and porosity of lump coke**. West Conshohocken, USA: [s.n.].

ASROFI, M. et al. Characteristic of composite bioplastics from tapioca starch and sugarcane bagasse fiber: Effect of time duration of ultrasonication (Bath-Type). **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1626–1630, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941 (2003) - Madeira: determinação da densidade básica**. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.].

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853 (2010) - Madeira: determinação do material solúvel em etanol-toluol e em diclorometano e em acetona**. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.].

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989 (2010) - Pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido**. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.].

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999 (2017) - Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 C**. Rio de Janeiro, Brasil: [s.n.].

AZEVEDO, Afonso et al. Rheology, hydration, and microstructure of portland cement pastes produced with ground açai fibers. **Applied Sciences**, v. 11, n. 7, p. 3036, 2021.

AZZINI, A.; SALGADO, A. L. B.; TEIXEIRA, J. P. F. Curva de maturação da Crotalaria juncea L. em função da densidade básica do caule. **Bragantia**, v. 40, n. 1, p. 1–10, 1981.

BARBOSA, A. DE M. et al. Caracterização de partículas de açai visando seu potencial uso na construção civil. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 3, 2019.

BUSCHLE-DILLER, G.; ZERONIAN, S. H. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, n. 6, p. 967–979, 1992.

CASTRO, Clívia Danúbia Pinho da Costa; DIAS, Carmen Gilda Barroso Tavares; FARIA, José de Assis Fonseca. Production and evaluation of recycled polymers from açai fibers. **Materials Research**, v. 13, p. 159-163, 2010.

CUI, J. F. et al. Effects of magnesium hydroxide on the properties of starch/plant fiber composites with foam structure. **RSC Advances**, v. 9, n. 30, p. 17405–17413, 2019.

DATTA, D. et al. Parametric optimization and kinetic elucidation of degradation of starch blended LDPE films through central composite design approach towards application in packaging. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 130, p.

94–114, 2019.

DATTA, D.; SAMANTA, S.; HALDER, G. Surface functionalization of extracted nanosilica from rice husk for augmenting mechanical and optical properties of synthesized LDPE-Starch biodegradable film. **Polymer Testing**, v. 77, n. February, p. 105878, 2019.

DE AZEVEDO, Afonso RG et al. Technological performance of açai natural fibre reinforced cement-based mortars. **Journal of Building Engineering**, v. 33, p. 101675, 2021.

DEHGHANI, S.; HOSSEINI, S. V.; REGENSTEIN, J. M. Edible films and coatings in seafood preservation: A review. **Food Chemistry**, v. 240, n. July, p. 505–513, 2018.

DOREZ, G. et al. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 323–331, 2014.

FARUK, O. et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a Computer Analysis System To Fixed Effects Split Plot Type Designs. **Revista Brasileira De Biometria**, v. 37, n. 4, p. 529–535, 2019.

GHAREHDASHLI, A.; MORTAZAVI, S.; RASHIDI, H. Photodegradation of low-density polyethylene with prooxidant and photocatalyst. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 34, p. 1–9, 2020.

GIROTO, A. S. et al. Photoprotective effect of starch/montmorillonite composites on ultraviolet-induced degradation of herbicides. **Reactive and Functional Polymers**, v. 93, p. 156–162, 2015.

GOMES, T. S.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Mechanical and thermal behavior of composites based on high density polyethylene and banana tree fiber. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 206–211, 2013.

GOVERNO. **IBGE**. Disponível em:  
<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/16/12705>>.

ITO, E. N., MARCONCINI, J. M., PESSOA, J. D. C., RIOS, C. T., MATTOSO, L. H. C., & HAGE JUNIOR, E. (2007). Caracterização de compósitos de poliolefinas recicladas com fibras de açai. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. Anais...[São Carlos: ABPol, 2007.]. Não paginado. 1 CD-ROM.

JI, M. et al. Enhanced mechanical properties, water resistance, thermal stability, and biodegradation of the starch-sisal fibre composites with various fillers. **Materials and Design**, v. 198, p. 109373, 2021.

JUMAIDIN, R. et al. Thermal, mechanical, and physical properties of seaweed/sugar palm fibre reinforced thermoplastic sugar palm Starch/Agar hybrid composites.

**International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 606–615, 2017.

JUMAIDIN, R. et al. Effect of cogon grass fibre on the thermal, mechanical and biodegradation properties of thermoplastic cassava starch biocomposite.

**International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 746–755, 2020.

KALUSURAMAN, G. et al. Cutting performance of luffa cylindrica fiber-reinforced composite by abrasive water jet. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 48, n. 5, 2020.

KEENER, T. J.; STUART, R. K.; BROWN, T. K. Maleated coupling agents for natural fibre composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 3, p. 357–362, 2004.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. Wood and cellulose: industrial utilization, biotechnology, structure and properties, ellishor wood. Chichester: E. Horwood, 1130 p. 1987.

KHALID, M. Y. et al. Recent trends in recycling and reusing techniques of different plastic polymers and their composite materials. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 31, n. September 2021, p. e00382, 2022.

KORMIN, S.; KORMIN, F.; DALOUR HOSSEN BEG, M. Study of natural weathering exposure on properties of lDpe incorporated with sago starch. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 10, p. 21636–21643, 2018.

KOROL, J.; LENZA, J.; FORMELA, K. Manufacture and research of TPS/PE biocomposites properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 68, p. 310–316, 2015.

KÜRSCHNER, K. Kollmann / Côte Solid Wood. [s.d.].

LIU, W. et al. Influence of fiber surface treatment on properties of Indian grass fiber reinforced soy protein based biocomposites. **Polymer**, v. 45, n. 22, p. 7589–7596, 2004.

MARTINS, M. A. et al. Thermal and mechanical properties of the açai fiber/natural rubber composites. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 19, p. 6531–6538, 2008.

MARVILA, Markssuel T. et al. Durability of coating mortars containing açai fibers. **Case Studies in Construction Materials**, v. 13, p. e00406, 2020.

MAZEROLLES, T. et al. Development of co-continuous morphology in blends of thermoplastic starch and low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 757–766, 2019.

MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452–458, 2016.

MENDES, J. F. et al. Development, physical-chemical properties, and

photodegradation of pectin film reinforced with malt bagasse fibers by continuous casting. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 39, p. 1–13, 2020.

NGUYEN, D. M. et al. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 115, p. 257–265, 2016.

NUNES, M. A. B. S. et al. Rheological, mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch blends and its biocomposite with babassu mesocarp. **Polymer Testing**, v. 70, p. 281–288, 2018.

PERES, A. M.; PIRES, R. R.; ORÉFICE, R. L. Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 210–215, 2016.

PESSOA, J. D. C. et al. Characterization of Açaí (*E. oleracea*) fruits and its processing residues. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 6, p. 1451–1460, 2010.

PRACHAYAWARAKORN, J.; POMDAGE, W. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers. **Materials and Design**, v. 61, p. 264–269, 2014.

PRACHAYAWARAKORN, J.; RUTTANABUS, P.; BOONSOM, P. Effect of Cotton Fiber Contents and Lengths on Properties of Thermoplastic Starch Composites Prepared from Rice and Waxy Rice Starches. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 1, p. 274–282, 2011.

PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 425–433, 2010.

RADFAR, R. et al. Optimization of antibacterial and mechanical properties of an active LDPE/starch/nanoclay nanocomposite film incorporated with date palm seed extract using D-optimal mixture design approach. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 158, p. 790–799, 2020.

RASHID, B. et al. Physicochemical and thermal properties of lignocellulosic fiber from sugar palm fibers: effect of treatment. **Cellulose**, v. 23, n. 5, p. 2905–2916, 2016.

REIS, Bruno de Oliveira et al. Produção de briquetes energéticos a partir de caroços de açaí. **Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural**, 2002.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 2, p. 139–147, 2004.

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

2016.

SANCHEZ, E. M. S. et al. Unsaturated polyester resin composite with sugar cane bagasse: Influence of treatment on the fibers properties. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 194–200, 2010.

SANTHOSKUMAR, A. U. Improvement of photo- and biodegradation of LLDPE/LDPE with a novel cobalt (II) 11-(9Z, 12Z-octadeca-9, 12-dihydroxy)-10, 13-dihydroxyoctadecanoate cinnamic dextrose additives. **Polymer Bulletin**, v. 72, n. 7, p. 1563–1593, 2015.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SARIFUDDIN, N.; ISMAIL, H. **Hybridization of Commercial Fillers With Kenaf Core Fibers on the Physical and Mechanical Properties of Low Density Polyethylene/Thermoplastic Sago Starch Composites**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2018.

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

SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F. Curaua fiber: A new alternative to polymeric composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 1, p. 103–112, 2008.

SPINACÉ, M. A. S. et al. Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 1, p. 47–53, 2009.

THAKUR, V. K.; THAKUR, M. K. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 109, p. 102–117, 2014.

VAN SOEST, J. J. G. et al. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 3, p. 225–232, 1996.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 9, p. 1259–1264, 2003.

WEARN, Y. N.; MONTAGNA, L. S.; PASSADOR, F. R. Compósitos de fibra de coco/LDPE: efeito do tratamento superficial das fibras de coco em compósitos verdes. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 1, 2020.

YAN, L.; KASAL, B.; HUANG, L. A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. **Composites Part B: Engineering**, v. 92, p. 94–132, 2016.

YUYAMA, L. K. O. et al. Caracterização físico-química do suco de açaí de euterpe precatoria mart. oriundo de diferentes ecossistemas amazônicos. **Acta Amazonica**,

v. 41, n. 4, p. 545–552, 2011.

ZAINUDDIN, S. Y. Z. et al. Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 2299–2305, 2013.

ZHANG, C. W. et al. Novel treatments for compatibility of plant fiber and starch by forming new hydrogen bonds. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 357–365, 2018.

ZHANG, C. WEI et al. A new biodegradable composite with open cell by combining modified starch and plant fibers. **Materials and Design**, v. 120, p. 222–229, 2017.

## **Artigo 2: Propriedades de compósitos produzidos com resíduos de polietileno de baixa densidade, fibra de açaí e amido termoplástico**

### **RESUMO**

Os resíduos plásticos causam problemas ambientais significativos e a maior parte deles é depositada em aterros ou incinerada com resíduos sólidos urbanos, gerando danos ao meio ambiente. O desenvolvimento de materiais biodegradáveis aliando a reutilização de plásticos à base de petróleo com um polímero biodegradável, tem se mostrado um campo estimulante aos pesquisadores. Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo desenvolver um compósito polimérico utilizando de resíduos de sacolas plásticas, amido termoplástico (TPS) e a fibra de açaí. Foram avaliados quatro tratamentos, variando a proporção de resíduos de sacola plástica. Foi realizada uma caracterização físico-química das fibras de açaí. Para a caracterização dos compósitos, foram realizados testes físicos e mecânicos, além da difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e infravermelho com transformada de Fourier e avaliação da fotodegradação. Os resultados demonstraram que o tratamento com 20% de polietileno de baixa densidade reciclado (PEBD<sub>r</sub>) se destacou entre os demais, tanto pela melhoria observada nas propriedades mecânicas, como também, no uso mínimo de PEBD.

**Palavras – chave:** Compósito polimérico. Fotodegradação. Reciclagem de plástico. Resíduos agroindustriais. Meio ambiente.

### **1. INTRODUÇÃO**

A crescente consciência ambiental aliada aos recursos limitados de petróleo em todo o mundo tem levado a uma mudança no sentido de projetar materiais de melhor desempenho e que colaboram de forma positiva com o ambiente (ZHANG et al., 2018; ZHOU et al., 2020). Recentemente as indústrias em todo o mundo tem exigido materiais com combinações de propriedades que não podem ser atendidas pelos materiais convencionais, como as cerâmicas, metais e polímeros (MAZUMDAR. et al., 2019; JOSE et al., 2020). Esta tem sido a principal razão para o crescente interesse pelo desenvolvimento de materiais compósitos (RAMESH, 2019; AHMED et al., 2021).

O desenvolvimento de materiais biodegradáveis para substituir plásticos à base de petróleo, como polipropileno (PP) e polietileno (PE), tem se mostrado um campo desafiador e estimulante aos pesquisadores (ZHOU et al., 2020; CHOTIPRAYON et al., 2020). Os compósitos poliméricos biodegradáveis estão se tornando uma

alternativa viável aos plásticos tradicionais e seus usos, representando cerca de 1% dos 370 milhões de toneladas de plástico total gerado no mundo (MAZHANDU et al., 2020; MOSHOOD et al., 2022). No entanto, até 2025, espera-se que as taxas de crescimento anual sejam de cerca de 30% (MAZHANDU et al., 2020; MOSHOOD et al., 2022). Plásticos fabricados a partir de matérias-primas renováveis, como celulose, bioetanol, amido e lignina, já estão sendo comumente usados no desenvolvimento de compósitos poliméricos biodegradáveis, estando disponíveis comercialmente, sendo usados efetivamente em várias iniciativas industriais e ambientais (HAIDER et al., 2019; ZHAO et al., 2020; MOSHOOD et al., 2022).

Um dos polímeros biodegradáveis mais importantes, o amido termoplástico (TPS) obtido pela mistura de amido, que é uma matéria-prima amplamente disponível, renovável, de baixo custo e não tóxica, com plastificantes como o glicerol (SHAH et al., 2017; ZHOU et al., 2020), sorbitol (LAGOS et al., 2015) e xilitol (SUN et al., 2014) sob alta temperatura e cisalhamento, tem recebido atenção considerável dos pesquisadores (ZHANG et al., 2018; ZHOU et al., 2020; CHOTIPRAYON et al., 2020; PANRONG et al., 2020). No entanto, a alta absorção de umidade e a baixa resistência mecânica são bem conhecidas como as principais desvantagens do TPS. Misturar TPS com outro polímero e fibras vegetais é uma maneira de superar essas limitações, fornecendo materiais biodegradáveis e que atendam as propriedades físico-mecânicas exigidas na aplicação desses compósitos (ANFU, et al., 2019; DONGDONG et al., 2019; KHAN et al., 2020).

A partir das últimas décadas, os compósitos de matriz polimérica vêm sendo feitos pela combinação com vários agentes de reforço, sejam com as fibras ou partículas (RICO et al., 2016; KHAN et al., 2020). Os agentes de reforço usados em compósitos de matriz polimérica podem ser materiais naturais ou sintéticos (KUMAR et al., 2016; HESS et al., 2020). No entanto, materiais de reforço como fibras e partículas derivadas de plantas, vegetais, frutas e sementes podem substituir e reduzir a utilização de materiais sintéticos (VÄISÄNEN et al., 2016; HESS et al., 2020). Esses resíduos vegetais têm muitas vantagens, como baixo custo, baixo peso, alta tenacidade e dureza, boas propriedades térmicas, menor poluição e biodegradabilidade em relação aos particulados de reforço convencionais (ZHANG et al., 2018; ZHOU et al., 2020; SHARMA et al., 2020). Várias partículas de resíduos vegetais, como casca de amendoim, casca de coco, partículas de pó de madeira,

casca de arroz, fibra de bambu, banana e casca de castanha de caju têm sido usadas como agentes de reforço para os diferentes compósitos termofixos e compósitos termoplásticos (KUMAR et al., 2016; KHAN et al., 2020;). Compósitos de polímero reforçados com fibras naturais ou partículas aumentaram nos últimos anos em várias aplicações de engenharia, como automotiva, estrutural, cosmética e eletrodomésticos (ASHIK et al., 2015; SHARMA et al., 2020).

Outro grande problema enfrentado é a produção e o consumo de plásticos que continuam crescendo em todo o mundo. De acordo com a Plastics Europe (2019) em 2019, quase 360 milhões de toneladas de plásticos foram produzidos no mundo todo. Apesar da falta de degradação ambiental dos plásticos e das conseqüentes preocupações com o acúmulo de resíduos, a produção de componentes plásticos impulsionada pelo aumento da demanda continuou a crescer 3,5% mundialmente (VIDAL, 2020; SAIKRISHNAN et al., 2020). A reciclagem e o reaproveitamento dos plásticos são necessários para a obtenção de soluções sustentáveis, além de reduzir os danos ambientais (SAIKRISHNAN et al., 2020). O processo de reciclagem dos polímeros, especialmente poliolefinas, é de interesse pois a maioria dos resíduos plásticos gerados são dessa família, em destaque o polipropileno (PP), polietileno (PE) e etileno vinil acetato (EVA) (RAGAERT et al., 2017; KULKARNI, 2018; SAIKRISHNAN et al., 2020). Entretanto, ainda não foram encontradas aplicações adequadas ao PEBD reciclado devido às suas baixas propriedades mecânicas (AUMNATE et al., 2019; SAIKRISHNAN et al., 2020).

Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo avaliar o desenvolvimento de compósitos poliméricos utilizando o PEBD reciclado, fibra de açaí e amido termoplástico, visando contribuir com a destinação adequada aos resíduos, além de reduzir o consumo de matérias-primas derivadas do petróleo.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Obtenção do material**

Para o desenvolvimento deste estudo, o polietileno de baixa densidade foi obtido na empresa Braskem (São Paulo, SP), o amido de milho no comércio na cidade de Lavras (MG) e as fibras de açaí coletadas na cidade de Belém (PA). Os plastificantes glicerol, anidrido maléico, ácido cítrico e ácido esteárico foram adquiridos junto a Synth (Rio de Janeiro, RJ). Por fim, o polietileno de baixa densidade

reciclado (PEBDr) foi coletado na empresa Diplapel, localizada na cidade de Divinópolis (MG).

## 2.2 Caracterização física e química das fibras de açaí

As fibras de açaí foram transformadas em partículas por meio de um moinho de facas do tipo Willy, modelo STAR FT50/1 (Fortinox, São Paulo, Brasil). As partículas foram então classificadas em peneiras de 40 e 60 mesh, sendo utilizada a fração que ficou retida na peneira de 60 mesh. Para determinação das propriedades das fibras, os testes foram realizados em triplicata.

A caracterização das fibras de açaí foi realizada através da determinação da densidade básica, de acordo com a norma NBR 11941 (ABNT, 2003).

Para a determinação dos constituintes químicos das fibras de açaí, foram quantificados o teor de extrativos totais, lignina, holocelulose, celulose, hemicelulose e cinzas, conforme as normas destacadas na Tabela 1.

**Tabela 1:** Análises químicas e metodologias que foram utilizadas para caracterização química do material lignocelulósico.

Análises químicas	Metodologias
Extrativos totais	NBR 14853 (ABNT, 2010a)
Lignina	NBR 7989 (ABNT, 2010)
Holocelulose	[100- (LT + ET + CZ)]
Celulose	Kennedy, Phillips e Willians (1987)
Teor de cinza	NBR 13999 (ABNT, 2017)

## 2.3. Amido termoplástico (TPS)

Em uma primeira etapa, foi realizada uma mistura manual do amido de milho comercial (60% em peso), água (24% em peso) e os plastificantes glicerol (15% em peso), juntamente com 1% m/m de ácido cítrico e 1% m/m ácido esteárico, para auxiliar no processamento. Após, essa mistura foi levada a uma extrusora do tipo dupla-rosca co-rotante modelo SJS-20 (Nz Philpolymer, São Paulo, Brasil), com L/D= 40, com sete zonas de aquecimento. Seguindo do alimentador para a matriz, o perfil de temperatura e a velocidade do parafuso adotados foram de 90/95/100/105/115/120°C e 124rpm, respectivamente (MAZEROLLES et al., 2019;

MENDES et al., 2020; PRACHAYAWARAKORN; POMDAGE, 2014; ZHANG et al., 2018, 2017). Após a extrusão, o amido termoplástico (TPS) foi peletizado usando um granulador automático, que produziu pellets de aproximadamente 2mm de comprimento.

#### 2.4. Compósito TPS / PEBD / FA (TPF) / PEBDr

Para a obtenção do compósito TPS/PEBD/FA/PEBDr, primeiramente foi realizada uma mistura manual do amido termoplástico com o polietileno de baixa densidade reciclado e a fibra de açaí, nas proporções de 60:20:20% em peso. Foi adicionado nessa mistura o plastificante anidrido maléico, na proporção de 5% em relação a massa total, seguindo a metodologia descrita por Mendes et al. (2016).

Na Tabela 2 estão apresentados os tratamentos avaliados com as proporções utilizadas de cada material. Todos os tratamentos avaliados foram extrudados utilizando as mesmas condições de processamento empregadas na obtenção do amido termoplástico.

**Tabela 2:** Plano experimental.

TRATAMENTO	PEBDr (%)	PEBD(%)	TPS(%)	FA(%)
<b>100PEBDr0TPF</b>	100	0	0	0
<b>0PEBDr100TPF</b>	0	20	60	20
<b>20PEBDr80TPF</b>	20	16	48	16
<b>20PEBDr80TPF</b>	80	4	12	4

#### 2.5. Termoformagem

Para a obtenção dos corpos de prova, cada tratamento em estudo foi termoprensado. Utilizando duas placas e um molde metálicos, os polímeros foram depositados de forma homogênea sobre o molde vazio. Para evitar a aderência do compósito com as placas metálicas, foram colocadas películas de poliéster. As placas metálicas utilizadas, foram necessárias para garantir a espessura final dos corpos de prova.

Após essa montagem, todo o conjunto foi levado a uma termoprensa, previamente aquecida à 140°C, e então submetido às cargas de 1ton por 3 minutos,

1,5ton por 1,5 minutos e 2ton por 2 minutos. Essas condições de processamento foram estabelecidas com base em trabalhos da literatura (DOREZ et al., 2014; KOROL et al., 2015; MENDES et al., 2016). Em seguida, o conjunto foi retirado da termoprensa e resfriado até que atingisse temperatura ambiente.

## **2.6. Caracterização dos compósitos**

### **2.6.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IRTF)**

As espectroscopias no Infravermelho com Transformada de Fourier foram realizadas para determinar as características estruturais do compósito PEBDr + TPF e as possíveis interações antes e após o ensaio de fotodegradação. Para isso, foi utilizado um espectrofotômetro modelo Vertex 70 Bruker (Bruker, Alemanha), onde foram registrados espectros na faixa de 4000 a 400cm<sup>-1</sup> na taxa de 32 varreduras.

### **2.6.2. Difração de raios X (DRX)**

Os padrões de difração foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X modelo XRD-6000 Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japão), na qual as amostras foram escaneadas de 5° a 40° (2θ), utilizando uma taxa de varredura de 1°min<sup>-1</sup>. A partir dos difratogramas obtidos, foram analisadas as estruturas cristalinas do TPS, PEBD e dos compósitos produzidos.

### **2.6.3. Densidade dos compósitos**

Para a determinação da densidade dos compósitos, foi utilizada uma adaptação da norma ASTM D792 (ASTM, 2020). Para cada tratamento, as amostras foram feitas em triplicatas. Com o auxílio de uma balança de precisão ( $\pm 0,1$ mg) e um paquímetro digital, foram determinados o peso, a largura, o comprimento e a espessura, respectivamente, dos corpos de prova. De posse desses dados, foi realizado o cálculo da densidade, dividindo-se a massa pelo volume.

### **2.6.4. Propriedades mecânicas**

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de testes INSTRON EMIC 23-100 (EMIC, São Paulo, Brasil), onde foi possível determinar a resistência máxima à tração ( $\sigma_{max}$ ), o alongamento máximo na ruptura ( $\epsilon$ ) e o módulo de elasticidade (E), conforme a norma ASTM D882 (ASTM, 2012). Para esse ensaio,

foram avaliados dez corpos de prova para cada tratamento, e estes, apresentaram medidas aproximadas de 15mm de largura, 100mm de comprimento e 0,8mm de espessura.

#### **2.6.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para a realização da microscopia eletrônica de varredura, foram utilizadas seções transversais das amostras, obtidas através de fratura criogênica, onde as amostras ficam imersas em nitrogênio líquido e após foram fraturadas com o auxílio de pinças. Então, as superfícies de fratura e da superfície das amostras, foram metalizadas com uma fina camada de ouro e conduzidas para o MEV. As micrografias foram obtidas através de um microscópio modelo JSM 6510 (JEOL, Japão). Foram realizadas análises microscópicas antes e após o ensaio de fotodegradação.

#### **2.6.6. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)**

A estabilidade e a decomposição térmica dos compósitos obtidos foram analisadas através de ATG e DTG. Para a obtenção da TGA, aproximadamente 6mg de amostras foram colocadas num cadinho de platina aquecido a uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ , na faixa de 25 a  $600^{\circ}\text{C}$ . A análise foi realizada em atmosfera oxidativa usando TGA Q500 (TA Instruments, Inc., New Castle, EUA).

#### **2.6.7. Degradação fotocatalítica**

A fotodegradação foi realizada em uma câmara composta por lâmpadas UV (16W) posicionadas a uma distância de 20cm da superfície dos corpos de prova. O ensaio foi realizado a uma temperatura aproximada de  $25^{\circ}\text{C}$ , onde cada ciclo correspondeu a 168 horas de irradiação UV. Após irradiação, as morfologias de superfície de todos os corpos de prova foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM 6510). Um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (Vertex 70 Bruker) foi usado para estudar o caráter espectral desses filmes após a irradiação de luz UV.

### **2.7. Análise estatística**

Para análise das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos avaliados, foi empregada à análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey, a 5% de significância. através do software de análise estatística Sisvar® (FERREIRA, 2011).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização física e química das fibras de açaí

A densidade das partículas, bem como sua composição, pode influenciar diretamente nas propriedades físicas, químicas e térmicas dos compósitos, além de interferir nas propriedades mecânicas. Isso ocorre principalmente devido à quantidade de vazios existentes nas partículas e de sua área de contato, ou seja, o seu comportamento de adesão e interação com a matriz (Guimarães Jr. et al., 2013; Barbosa et al., 2019).

Para a caracterização física das fibras de açaí, foi encontrado um valor para a densidade básica de  $0,740 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ . Esse valor está condizente com a literatura, que trazem valores entre 0,74 a  $1,48 \text{ g/cm}^3$  para a densidade básica das fibras de açaí (Spinacé et al., 2011; Barbosa et al., 2019; Linan et al., 2021).

Na Tabela 3 estão apresentados os valores encontrados para cada constituinte químico analisado nas fibras de açaí utilizadas neste trabalho e alguns valores encontrados na literatura.

**Tabela 3:** Análise química fibra de açaí e valores encontrados na literatura.

As fibras lignocelulósicas quando comparadas, apresentam elevadas variações em sua composição química mesmo sendo oriundas da mesma espécie (GOMES et al., 2013; KOLLMANN; CÔTÉ, 1984). Segundo De Azevedo et al. (2021) a

REFERÊNCIA	EXTRATIVOS (%)	LIGNINA (%)	CINZAS (%)	HOLOCELULOSE (%)	CELULOSE (%)	HEMICELULOSE (%)
Presente trabalho	$4,75 \pm 0,92$	$29,68 \pm 1,67$	$2,68 \pm 0,89$	$62,89 \pm 3,27$	$38,63 \pm 2,11$	$24,26 \pm 1,98$
Sato et al., 2020	2,30	37,2	2,51			13,9
De Azevedo et al., 2021	-	31;12	-	63,64	46,43	17,21
Pessoa et al.,2010.	7	-	-	69	33	37
Altman, 1956	-	7,72	1,34	46,67	34,41	12,26

composição química varia de acordo com a região de cultivo, o tipo de solo e as condições climáticas. De acordo com SANTOS et al. (2012) e De Azevedo et al. (2021), os principais componentes são microfibrilas de celulose revestidas por matriz

amorfa de lignina e hemiceluloses, e essa composição química influencia as propriedades físicas e mecânicas das fibras lignocelulósicas.

De acordo com a Tabela 3, o alto percentual de celulose encontrado (38%) foi próximo aos valores encontrados na literatura (De Azevedo et al., 2021, Pessoa et al., 2010). Um percentual alto de celulose é desejável, uma vez que sua principal característica é conferir maior rigidez e resistência à tração (YAN et al., 2016).

Em relação ao teor de extrativos encontrados nas fibras de açaí, elas apresentaram um valor abaixo do encontrado em literatura. Esse valor é satisfatório, uma vez que o teor de extrativos interfere na adesão entre a fibra de açaí e a matriz polimérica e na reação de polimerização, logo, melhor será a adesão quanto menor o teor de extrativos presentes nas fibras (CUI et al., 2019; BRAGA et al., 2021).

O teor de lignina encontrado nas fibras de açaí utilizadas neste estudo está abaixo dos valores encontrados na literatura, (GOMES et al., 2013; BUFALINO et al., 2018). O teor de lignina é um fator importante, uma vez que a mesma apresenta uma estrutura amorfa polimérica que contribui não só para a proteção a ataques químicos, mas também pode proporcionar um maior tempo de degradação para o material (DOREZ et al., 2014).

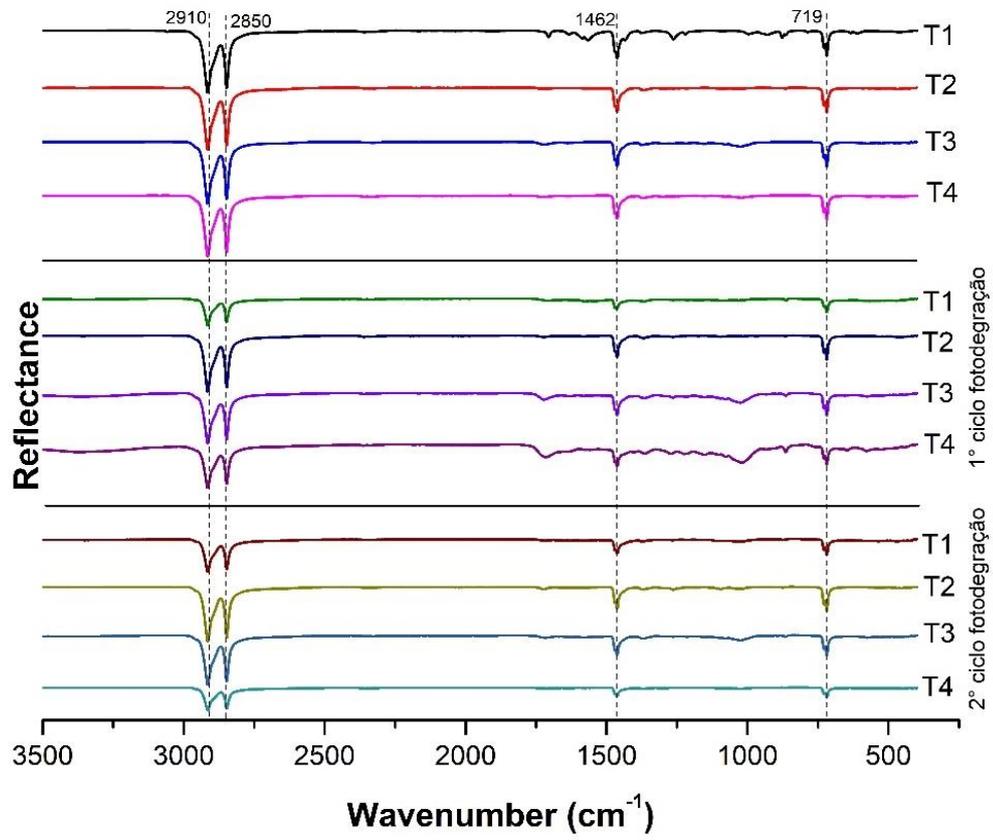
## **3.2. Caracterização dos compósitos**

### **3.2.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

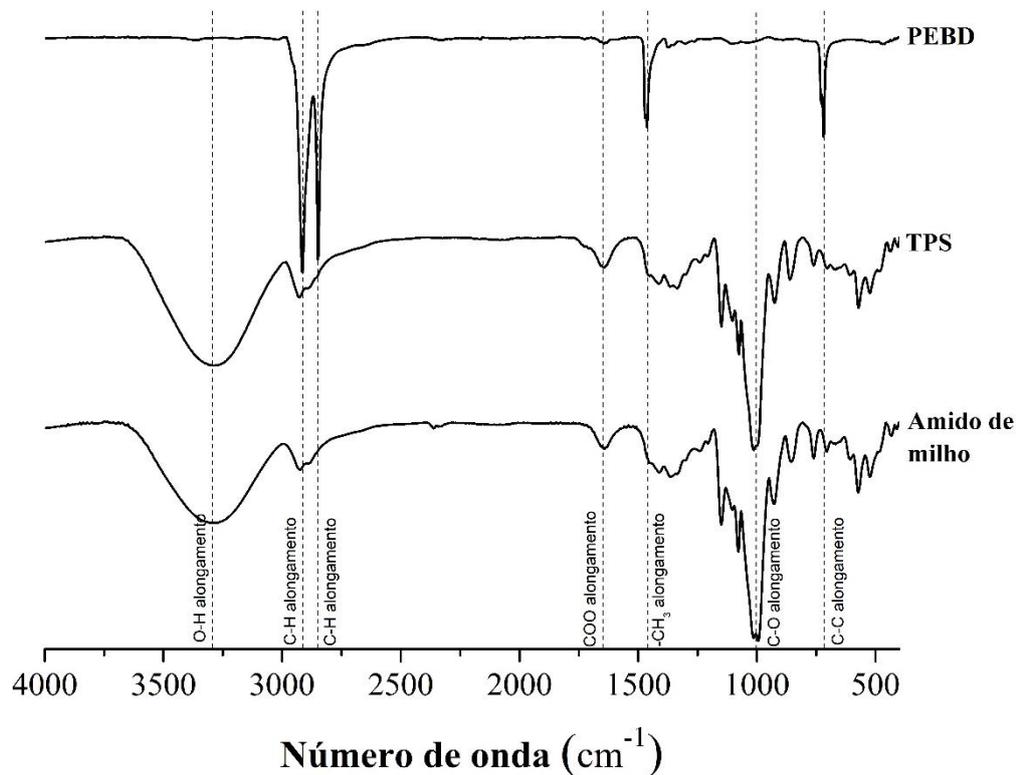
A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de produtos naturais, pois permite identificar os componentes orgânicos da amostra por meio de análise qualitativa (LOPES; FASCIO, 2004).

Na Figura 1 estão apresentados os espectros FTIR obtidos para os quatro tratamentos avaliados neste trabalho, para estudar as interações entre os grupos funcionais dos materiais, antes e após o ensaio de fotodegradação. E na Figura 2 estão apresentados os espectros FTIR do PEBD, TPS e do amido de milho.

**Figura 1:** Espectros FTIR dos tratamentos avaliados, antes e após o ensaio de fotodegradação.



**Figura 2:** Espectros FTIR do PEBD, TPS e amido de milho.



Analisando os espectros FTIR dos tratamentos avaliados (Figura 1) foi possível identificar picos de absorção entre 2850 e 2910  $\text{cm}^{-1}$  característicos das vibrações de alongamento assimétricas e simétricas das ligações C-H (grupo  $\text{CH}_2$ ) presentes em polissacarídeos, nas poliolefinas e característicos de espectros de materiais lignocelulósicos (PRACHAYAWARAKORN et al., 2014; OLIVATO et al., 2012; MENDES et al., 2020).

Em torno de 1462  $\text{cm}^{-1}$  há um pico de absorção característico do estiramento simétrico das ligações C-H (grupo  $\text{CH}_2$ ) presentes na matriz das poliolefinas. Já na banda 719  $\text{cm}^{-1}$  representa a deformação angular de C-H presente na matriz (LIU et al, 2004; JUMAIDIN et al, 2020).

Os espectros FTIR das misturas PEBDr/TPF assemelharam-se ao PEBDr puro e ao TPF puro. Isso pode ser explicado pois uma pequena quantidade de fibra de açaí e amido termoplástico foram adicionadas aos compósitos PEBDr/TPF, e com isso as interações não foram significativas o suficiente para causar desvios de picos (MENDES et al., 2016; SIKORA et al., 2020).

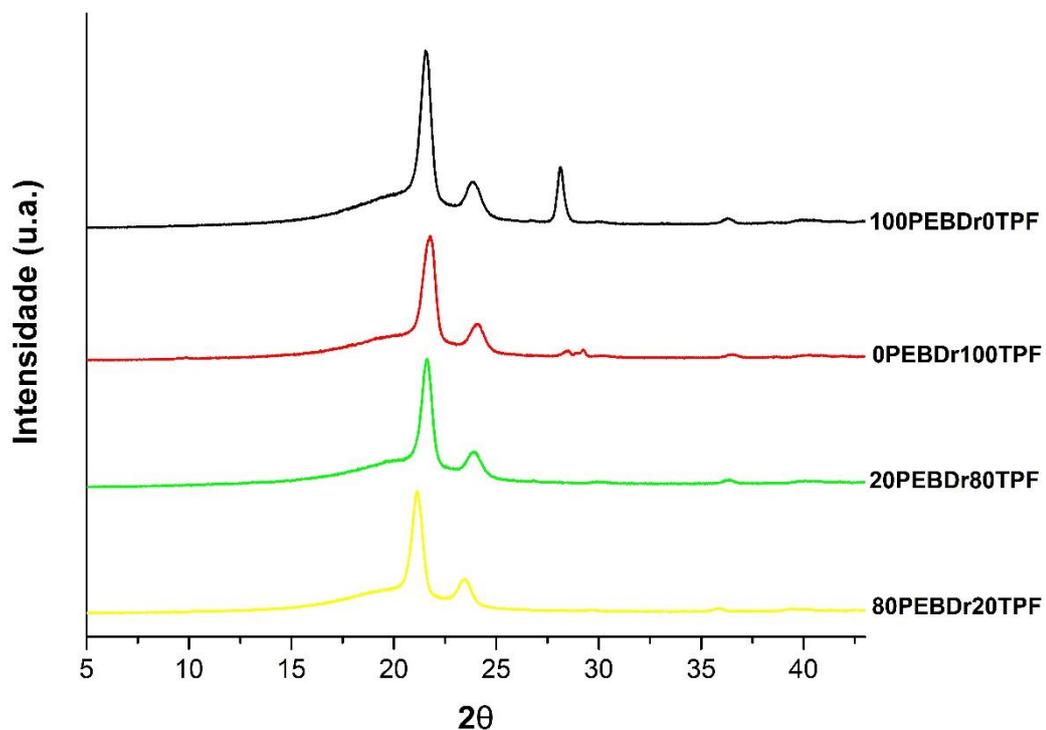
Na Figura 1 é possível analisar os espectros FTIR dos tratamentos avaliados após o ensaio de fotodegradação. Segundo Sato et al. (2020), o alto teor de lignina

encontrado nas fibras de açaí, confere as fibras uma alta resistência a degradação térmica, por apresentarem uma complexa estrutura aromática. O polietileno é uma resina petroquímica com ausência de grupos funcionais, tais como carbonila e hidroxilas, o que dificulta a sua degradação (GHAREHDASHLI; MORTAZAVI; RASHIDI, 2020). Além disso, não houve o surgimento de nenhum pico que não estava presente nos comprimentos de ondas apresentados antes do ensaio de fotodegradação.

### 3.2.2. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permitiu identificar as fases cristalinas dos compósitos obtidos (Oromiehie et al., 2013; Linan et al., 2021). O difratograma de raios X dos compósitos avaliados está apresentado na Figura 3.

**Figura 3:** Padrão de difração de raios X dos diferentes tratamentos avaliados.



É possível notar que o padrão de difração se altera em alguns pontos, contudo algumas observações podem ser feitas. O difratograma de raios X dos tratamentos avaliados apresenta comportamento típico de estrutura semicristalina, o qual

evidencia halos e picos referentes às fases amorfa e cristalina dos materiais. Pode ser observada uma redução na intensidade do pico de difração  $2\theta = 21^\circ$  nos tratamentos 2, 3 e 4, e esse efeito está correlacionado com a interação do TPF e o PEBDr, podendo indicar uma maior compatibilidade entre as fases (MIRANDA; CARVALHO, 2011; MAZEROLLES et al., 2019).

Os halos de menor intensidade são referentes à fase amorfa e se encontram próximos de  $2\theta = 23-24^\circ$ , já, os picos mais elevados estão relacionados à fração cristalina e estão próximos de  $2\theta = 20-22^\circ$  (MAZEROLLES et al., 2019; VAN SOEST et al., 1996).

### 3.2.3. Densidade dos compósitos

Na Tabela 4 estão os valores encontrados para densidade dos compósitos estudados.

**Tabela 4:** Densidade dos compósitos avaliados.

PEBDr/TPF (wt.%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
100/0	0,735 ± 0,05 a
0/100	0,842 ± 0,06 a
20/80	0,724 ± 0,04 a
80/20	0,778 ± 0,07 a

Médias seguidas dos seus respectivos valores de desvio padrão, seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Não houve diferença estatística entre os tratamentos avaliados, evidenciando que as quantidades de materiais com densidades diferentes não foram suficientes para alterar a densidade dos compósitos estudados (MENDES et al., 2016; SIKORA et al., 2020). Esse resultado pode ser comprovado pelos espectros FTIR obtidos de cada tratamento, onde não foram observados desvios de picos. Todos os tratamentos apresentaram valores satisfatórios a norma ASTM D 792 (2008) que estipula um valor máximo de densidade de 0,91g/cm<sup>3</sup> para o PEBD.

Arifuzzaman Khan et al. (2013) avaliaram a influência do tratamento químico nas fibras de caule de bananeira, utilizadas em compósitos de PEBD reforçados com fibras, e encontraram um valor para a densidade de 0,75g/cm<sup>3</sup>.

### 3.2.4. Propriedades mecânicas

Na Tabela 5 podem ser visualizados os valores médios de resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade obtidos no ensaio de tração.

**Tabela 5:** Propriedades mecânicas dos compósitos.

PEBDr/TPF (wt.%)	$\sigma$ MÁX (MPa)	$\epsilon$ (%)	E (MPa)
100/0	7,31 $\pm$ 0,5 <sup>d</sup>	16,80 $\pm$ 8,2 <sup>b</sup>	28,05 $\pm$ 7,6 <sup>c</sup>
0/100	2,00 $\pm$ 0,4 <sup>a</sup>	21,8 $\pm$ 6,4 <sup>c</sup>	48,89 $\pm$ 6,7 <sup>d</sup>
20/80	6,45 $\pm$ 0,3 <sup>b</sup>	24,03 $\pm$ 7,2 <sup>d</sup>	14,19 $\pm$ 5,06 <sup>a</sup>
80/20	6,46 $\pm$ 0,7 <sup>c</sup>	16,04 $\pm$ 3,3 <sup>a</sup>	17,53 $\pm$ 3,03 <sup>b</sup>

Onde:  $\sigma$  MÁX (MPa)= resistência máxima a tração;  $\epsilon$  (%) = alongamento e E (MPa)= módulo de elasticidade. Os valores correspondem à média e desvio padrão das propriedades mecânicas. Letras diferentes indicam que os valores médios diferem estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Para a resistência máxima a tração é notável que houve uma melhoria nos valores quando se adicionou o PEBDr aos tratamentos 20PEBDr80TPF e 80PEBDr20TPF, quando comparados ao tratamento 0PEBDr100TPF, e isso pode ser comprovado pelo valor encontrado para o tratamento 100PEBDr0TPF, que apresentou o melhor resultado, sendo composto apenas de PEBDr, que de acordo com a literatura, apresenta valores de resistência a tração maiores que do amido termoplástico (SABETZADEH et al., 2012; OROMIEHIE et al., 2013; WYPYCH, 2016). Estudos relatam que as propriedades de tração são fortemente dependentes do teor de amido termoplástico, e o TPS atua como um enchimento (MAJID et al., 2009; OROMIEHIE et al., 2013; SABETZADEH et al., 2015). Há uma diminuição gradual da resistência à tração com o aumento do teor de TPF nos compósitos, isso ocorre porque o PEBD é um material resistente e o amido é um material mais frágil aos ensaios mecânicos (MA et al., 2005; OROMIEHIE et al., 2013).

Mendes et al. (2016) avaliaram o efeito da adição da quitosana na morfologia, nas propriedades mecânicas e térmicas de um compósito produzido com amido termoplástico, para aplicação na indústria de embalagens e obteve para o TPS um valor de resistência à tração de 2,1MPa. Kaboorani et al. (2021) avaliaram as características mecânicas, de barreira e de biodegradação de compósitos de polietileno de baixa densidade e amido termoplástico usando compatibilizante e

nanocristal de celulose, e obtiveram melhores resultados para tração quando o teor de amido termoplástico foi reduzido.

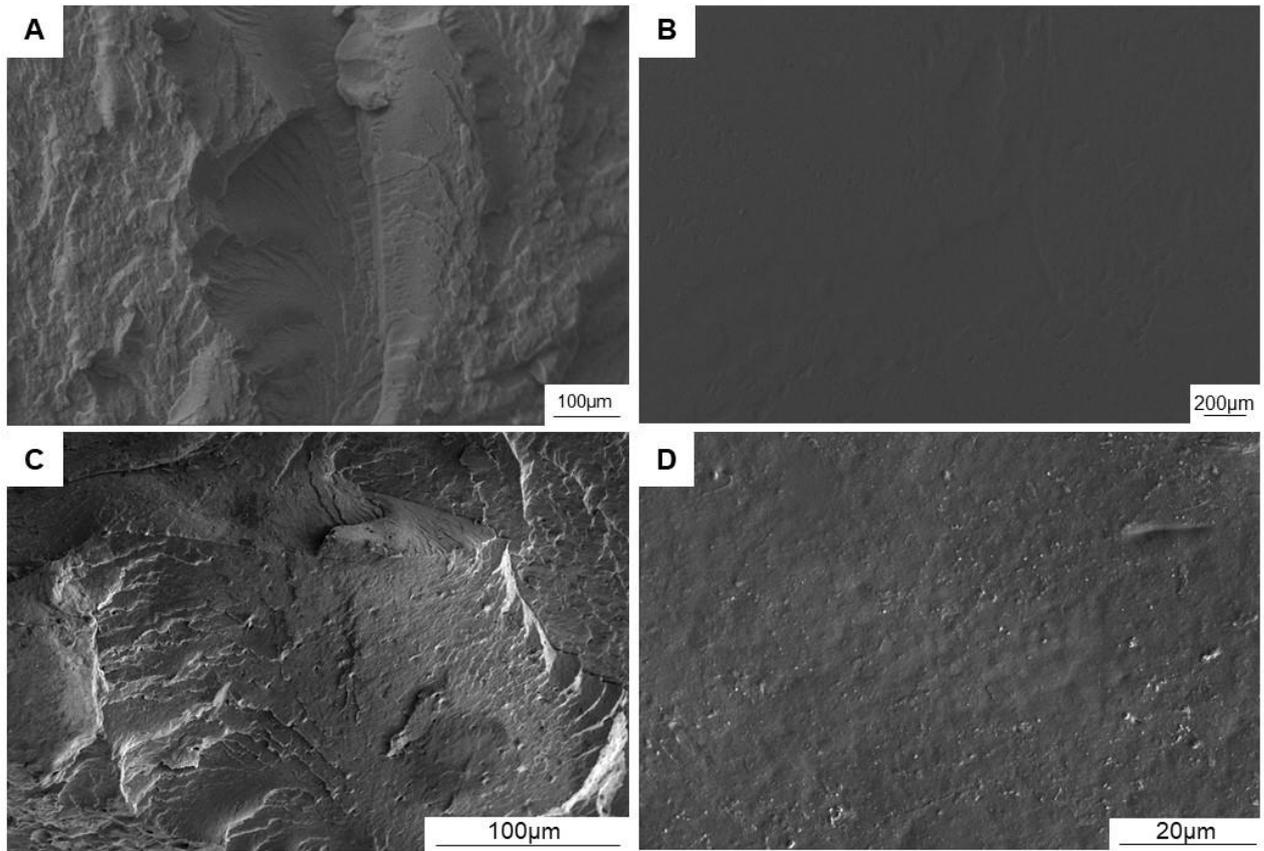
Em relação ao alongamento na ruptura, houve uma diferença significativa entre os tratamentos. Como pode ser observado na Tabela 5, os tratamentos 2 e 3, compostos por 100 e 80% TPF, apresentaram os melhores resultados. De acordo com Rodriguez-Gonzalez et al. (2003), tal melhoria pode ser explicada por uma remoção eficaz de água durante o processamento do TPF, antes da mistura com o PEBDr. Em baixa concentração, o TPF provavelmente foi encapsulado em uma matriz de PEBDr, impedindo a remoção adequada de água, como pode ser visto nos tratamentos 1 e 4 (ST-PIERRE et al., 1997; RODRIGUEZ-GONZALEZ et al., 2003).

Para o módulo de elasticidade (E), como pode ser observado na Tabela 5, houve diferença significativa entre os tratamentos avaliados. Os maiores valores foram obtidos para os tratamentos com 100% do TPF e 100% do PEBDr, respectivamente. Conforme dados da literatura, um aumento no módulo de elasticidade acarreta uma diminuição da resistência à tração, conforme pode ser visto na Tabela 5 (SHUMIGIN et al., 2011; KAYA et al., 2018; MENDES et al., 2021).

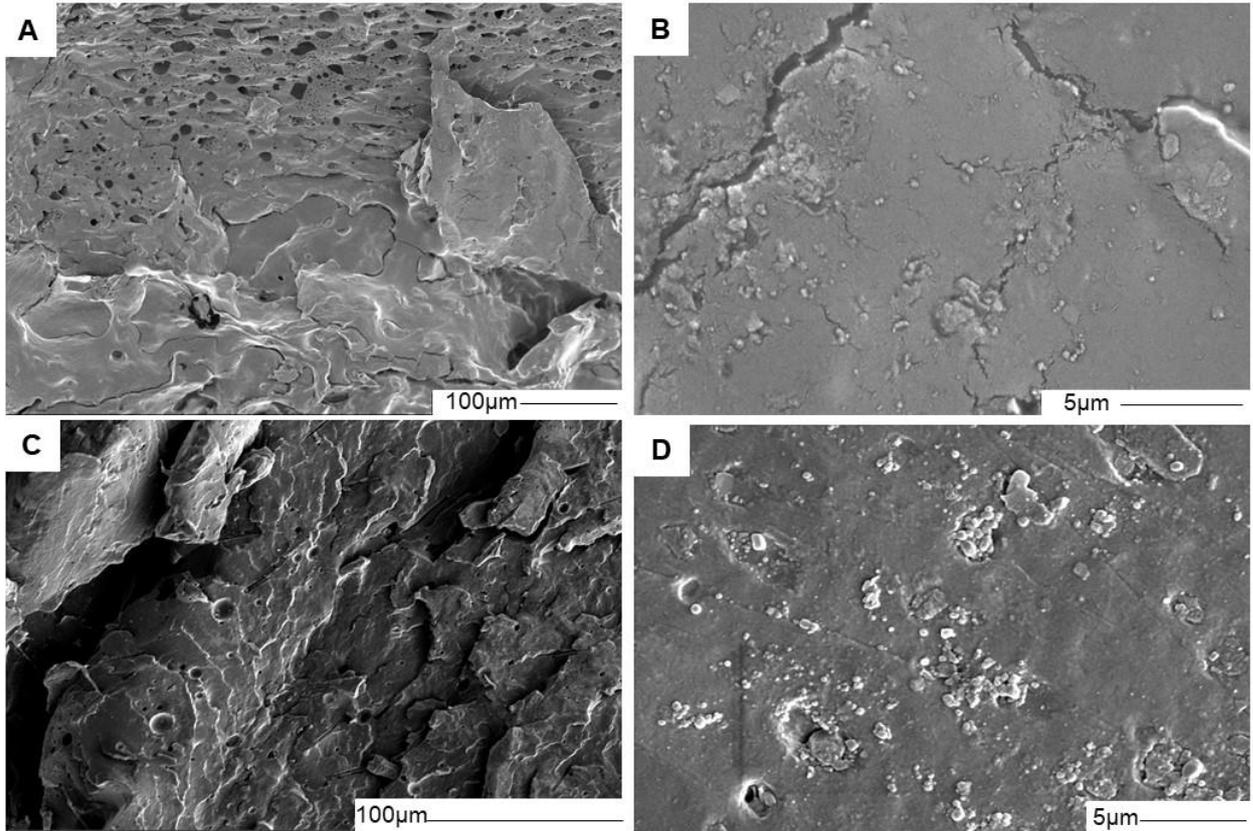
### **3.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Nas Figuras 4, 5, 6 e 7 estão apresentadas as micrografias do MEV da fratura (A) e superfície (B) dos compósitos avaliados, antes (A e B) e após (C e D) a fotodegradação.

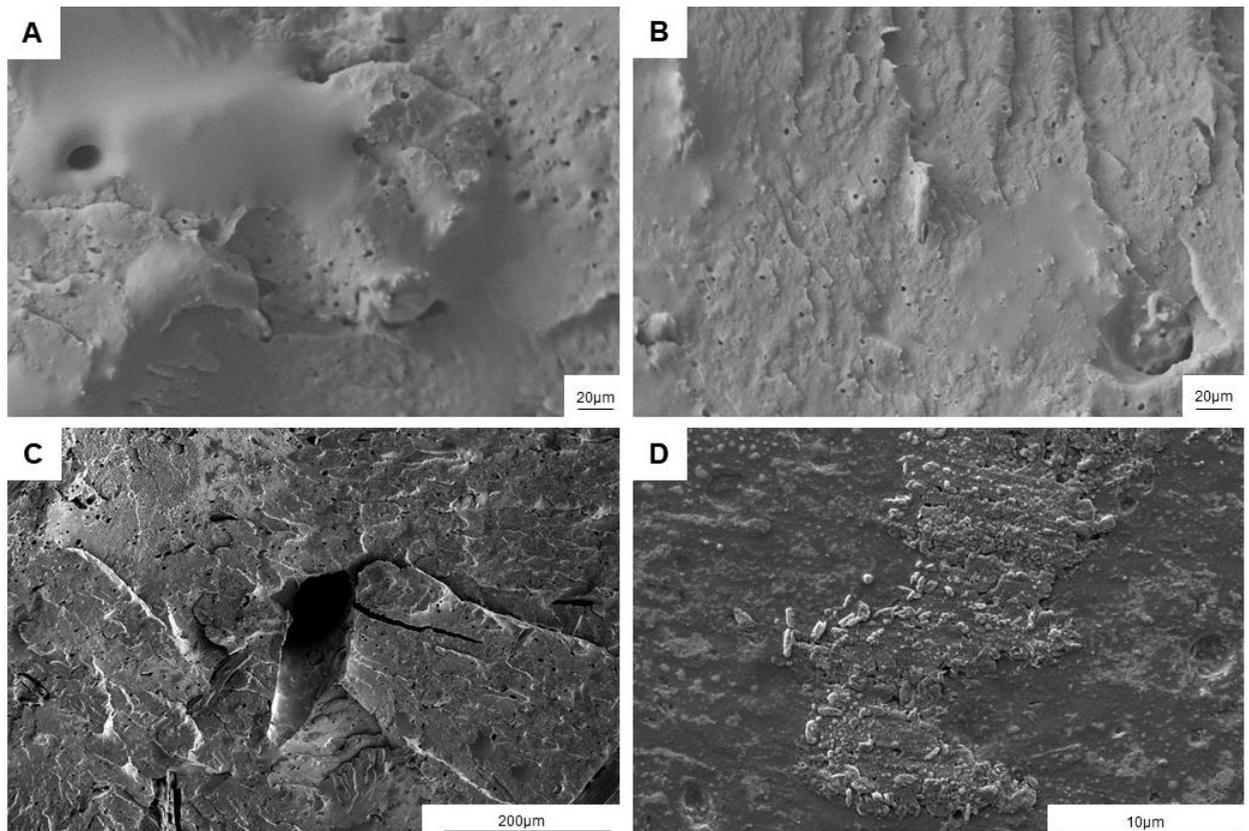
**Figura 4:** Micrografia da fratura (A e C) e superfície (B e D) do compósito 100PEBD<sub>r</sub>0TPF.



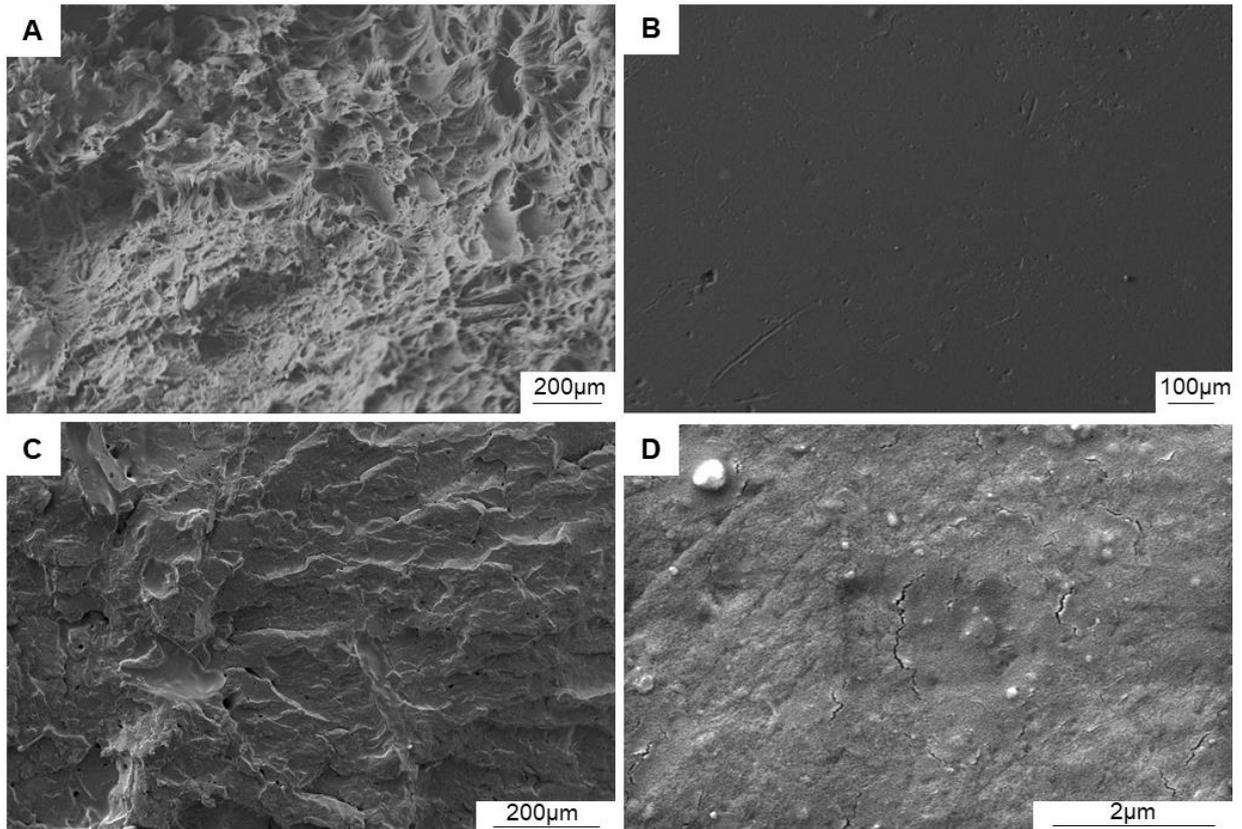
**Figura 5:** Micrografia da fratura (A e C) e superfície (B e D) do compósito 0PEBDr100TPF.



**Figura 6:** Micrografia da fratura (A e C) e superfície (B e D) do compósito 20PEBDr80TPF.



**Figura 7:** Micrografia da fratura (A e C) e superfície (B e D) do compósito 80PEBDr20TPF.



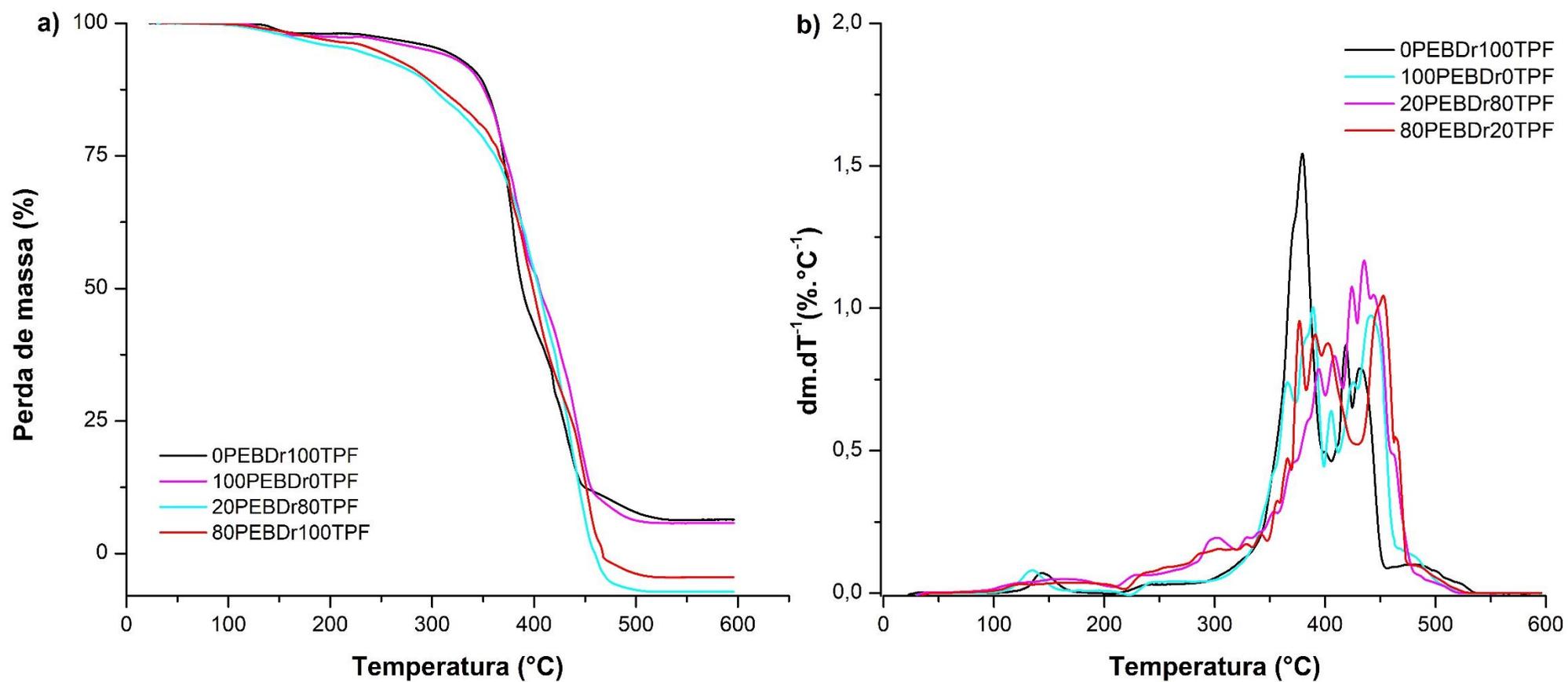
As micrografias da superfície das Figuras 4 e 7 apresentam um compósito mais homogêneo, não havendo diferenciação entre a fase e a matriz. Já nas Figuras 5 e 6, os compósitos apresentaram uma superfície mais porosa, com algumas trincas, que podem ter ocorrido pois a porcentagem de diferentes materiais na produção dos compósitos foi maior que nos demais tratamentos.

Alguns estudos com fotodegradação relatam que a incidência da luz UV resultam em quebras de cadeias glicosídicas do amido, aumentando a taxa de degradação oxidativa abiótica e conseqüentemente, colaborando com a degradação do PEBD (MERLIN et al., 1981; RAQUEZ et al., 2011).

### 3.2.6. Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)

Na Figura 8 estão apresentadas as propriedades térmicas dos tratamentos estudados. As temperaturas correspondentes ao início ( $T_{onset}$ ), final ( $T_{offset}$ ) e massa residual a 600°C ( $R_{600}$ ) da degradação térmica estão apresentadas na Tabela 6.

Figura 8: Curvas de termogravimetria (a) e termogravimetria derivada (b) das amostras medidas na atmosfera oxidativa.



**Tabela 6:** Parâmetros térmicos - temperaturas de degradação inicial ( $T_{onset}$ ) e final ( $T_{offset}$ ), massa residual a 600°C ( $R_{600}$ ).

<b>PEBDr/TPF</b>	<b><math>T_{onset}</math></b>	<b><math>T_{offset}</math></b>	<b><math>R_{600}</math></b>
<b>(wt.%)</b>	<b>(°C)</b>	<b>(°C)</b>	<b>(%)</b>
100/0	122	519	0,58
0/100	125	525	0,66
20/80	103	513	0,68
80/20	98	514	0,40

Nas curvas TGA e DTG podem ser visualizados os resultados da decomposição térmica dos compósitos produzidos, e mostram que ocorreram em duas etapas principais, à semelhança de outros compósitos poliméricos (NGUYEN et al., 2016; KAHAR ; ANN, 2017). No primeiro estágio, entre 90 – 170°C, a perda de massa está relacionada à perda de moléculas de água que estavam ligadas aos grupos amino e hidroxila por meio de ligações de hidrogênio, portanto, relacionadas às interações dos grupos -OH e à capacidade de retenção de água da matriz polimérica (ALTINKAYA et al., 2018; DE OLIVEIRA et al., 2019; DOS SANTOS et al., 2021).

Os compósitos avaliados apresentaram uma perda de peso menos significativa a partir da temperatura de 130°C até cerca de 320°C. Isso ocorre devido à liberação de água adsorvida e evaporação do glicerol (MENDES et al., 2016; DE OLIVEIRA et al., 2019). Em temperaturas a partir de 250°C, ocorre a decomposição da hemicelulose seguida pela degradação da celulose, presentes nos tratamentos com 20 e 80% de TPF (Figura 3) (FROLLINI et al., 2013; NGUYEN et al., 2016; KAHAR; ANN, 2017). Temperaturas acima de 400°C podem estar relacionadas à decomposição da lignina presente nas fibras dos tratamentos com 20 e 80% de TPF, com a curva DTG máxima em torno de 430°C (KAHAR; ANN, 2017; MENDES et al., 2020).

Por fim, temperaturas acima de 400°C está relacionada a eventos de degradação correspondentes aos resíduos poliméricos finais (ALTINKAYA et al., 2018; DOS SANTOS et al., 2021).

#### **4. CONCLUSÕES**

A busca pelo desenvolvimento de materiais biodegradáveis e que não agridam ao meio ambiente como os materiais convencionais à base de petróleo, tem se mostrado um campo desafiador e estimulante aos pesquisadores.

Diante dessa necessidade, este presente trabalho contribuiu com a avaliação de diferentes porcentagens de compósito amido termoplástico (TPS) com fibra de açaí (FA) e polietileno de baixa densidade reciclado (PEBD), permitindo reduzir a utilização de polietileno de baixa densidade (PEBD) nos compósitos, reutilizar o PEBD proveniente das aparas da produção de sacolas plásticas, e ao mesmo tempo contribuir com o meio ambiente, dando uma destinação adequada aos dois resíduos, agregando aos mesmos, e conseqüentemente, contribuindo com o desenvolvimento de compósitos poliméricos biodegradáveis e com propriedades desejáveis para utilização em diversos produtos, como embalagens.

O uso do PEBDr associado ao compósito TPF se mostrou promissor, melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos, além de melhorar a compatibilidade do TPF com o PEBDr, aumentando as ligações cruzadas de hidrogênio entre os polímeros, assim como a aderência fibra/matriz. Em busca de associar o melhor desempenho mecânico a um produto com baixo custo de produção, o tratamento 20PEBDr80TPF se destacou entre os demais, tanto pelo incremento observado nas propriedades mecânicas, como também, no uso mínimo de PEBD, resultando em um produto com menor custo, com propriedades satisfatórias e ecologicamente correto.

#### **5. AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a Universidade Federal de Lavras, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq - Grants 305214/2017-9; Grants 305662/2020-1), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – Grants 2019/26622-4) e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) - Embrapa Instrumentação.

## REFERÊNCIAS

- ARIFUZZAMAN KHAN, G. M. et al. Influence of chemical treatment on the properties of banana stem fiber and banana stem fiber/coir hybrid fiber reinforced maleic anhydride grafted polypropylene/low-density polyethylene composites. **Journal of applied polymer science**, v. 128, n. 2, p. 1020-1029, 2013.
- AHMED, O. et al. Advancements in fiber-reinforced polymer composite materials damage detection methods: Towards achieving energy-efficient SHM systems. **Composites Part B: Engineering**, p. 109136, 2021.
- ALTINKAYA, E. et al. Characterization and analysis of motion mechanism of electroactive chitosan-based actuator. **Carbohydrate polymers**, v. 181, p. 404-411, 2018.
- ALTMAN, R. F. A. O caroço de açaí. **Embrapa Amazônia Oriental-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 1956. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/375644/1/IANBT31P109.pdf>
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D882 - Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. West Conshohocken, USA, 2012.
- ANFU, G. U. O. et al. Comparison of Single/Compound Plasticizer to Prepare Thermoplastic Starch in Starch-Based Packaging Composites. **Materials Science**, v. 25, n. 2, p. 183-189, 2019.
- ASHIK, K. P. et al. A review on mechanical properties of natural fiber reinforced hybrid polymer composites. **Journal of minerals and materials characterization and engineering**, v. 3, n. 05, p. 420, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14853- Madeira: determinação do material solúvel em etanol-toluol e em diclorometano e em acetona**. Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7989- Pasta celulósica e madeira: determinação de lignina insolúvel em ácido**. Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13999- Papel, cartão, pastas celulósicas e madeira: determinação do resíduo (cinza) após a incineração a 525 C**. Rio de Janeiro, Brasil, 2017.
- ASTM D 792. **Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**. Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, 2008.

AUMNATE, C.; RUDOLPH, N.; SARMADI, M. Recycling of polypropylene/polyethylene blends: Effect of chain structure on the crystallization behaviors. **Polymers**, v. 11, n. 9, p. 1456, 2019.

BARBOSA, A. DE M. et al. Caracterização de partículas de açaí visando seu potencial uso na construção civil. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 3, 2019.

BRAGA, D. G. et al. Cellulose nanostructured films from pretreated açaí mesocarp fibers: physical, barrier, and tensile performance. **Cerne**, v. 27, 2021.

BROWNING, B.L., *The chemistry of wood*, New York, Interscience, p. 689, Apr. 1964.

BUFALINO, L. et al. Local variability of yield and physical properties of açaí waste and improvement of its energetic attributes by separation of lignocellulosic fibers and seeds. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 10, n. 5, p. 053102, 2018.

CHOTIPRAYON, P.; CHAISAWAD, B.; YOKSAN, R. Thermoplastic cassava starch/poly (lactic acid) blend reinforced with coir fibres. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 960-968, 2020.

CUI, J. F. et al. Effects of magnesium hydroxide on the properties of starch/plant fiber composites with foam structure. **RSC Advances**, v. 9, n. 30, p. 17405–17413, 2019.

DE OLIVEIRA, A. C. S. et al. Chitosan/polyaniline conductive blends for developing packaging: electrical, morphological, structural and thermal properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 27, n. 10, p. 2250-2258, 2019.

DONGDONG, Z. et al. Ways and mechanism of improving the mechanical properties of thermoplastic starch. **Progress in Chemistry**, v. 31, n. 7, p. 1044, 2019.

DOREZ, G. et al. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 323–331, 2014.

DOS SANTOS, T. A. et al. Properties of chitosan–papain biopolymers reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 9, p. e15740, 2021.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. *Revista Symposium (Lavras)*, v. 6, p. 36-41, 2008.

FERREIRA, B. S. Propriedades físico-mecânicas de painéis particulados de *Eucalyptus saligna* e casca de noz macadâmia. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2013.

FROLLINI, E. et al. Poly (butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 160-169, 2013.

GHAREHDASHLI, A.; MORTAZAVI, S.; RASHIDI, H. Photodegradation of low-density polyethylene with prooxidant and photocatalyst. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 34, p. 1–9, 2020.

GEHLEN, L. R. Efeito da utilização de fibras lignocelulósicas (açai e curauá) em compósitos com matriz de resina poliéster insaturado. 2014.

GOMES, T. S.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Mechanical and thermal behavior of composites based on high density polyethylene and banana tree fiber. **Polímeros**, v. 23, n. 2, p. 206–211, 2013.

GUIMARÃES JUNIOR, M.; NOVACK, K. M.; BOTARO, V. R.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M. Caracterização Físico-Química de Fibras e Polpas de *Bambusa Vulgaris Schrad* para utilização em compósitos poliméricos. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 33, n. 1, p. 33-42, 2013.

HAIDER, T. P. et al. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 1, p. 50-62, 2019.

HESS, K. M.; HEVERAN, C. M.; SRUBAR III, W. V. A computational approach to design moisture-resistant wood polymer composites. **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101594, 2020.

JOSE, A. S.; ATHIJAYAMANI, A.; JANI, S. P. A review on the mechanical properties of bio waste particulate reinforced polymer composites. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 1757-1760, 2020.

JUMAIDIN, R. et al. Effect of cogon grass fibre on the thermal, mechanical and biodegradation properties of thermoplastic cassava starch biocomposite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 146, p. 746–755, 2020.

KABOORANI, A. et al. Tailoring the low-density polyethylene-thermoplastic starch composites using cellulose nanocrystals and compatibilizer. **Polymer Testing**, v. 93, p. 107007, 2021.

KAHAR, A. W. M.; ANN, L. J. Preparation and Characterisation of Linear Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends Filled with Banana Fibre. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012003, 2017.

KAYA, N. et al. Fabrication and characterization of olive pomace filled PP composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 150, p. 277-283, 2018.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. Wood and cellulose: industrial utilization, biotechnology, structure and properties, eilishor wood. **Chichester: E. Horwood**, p.1130, 1987.

KHAN, M. Z. R.; SRIVASTAVA, S. K.; GUPTA, M. K. A state-of-the-art review on particulate wood polymer composites: Processing, properties and applications. **Polymer Testing**, p. 106721, 2020.

KOLLMANN, F. P.; CÔTÉ, W. A. Solid wood. Principles of Wood Science and Technology, **Reprint Springer-Verlag**, Tokyo, v. 1, p. 180, 1984.

KOROL, J.; LENZA, J.; FORMELA, K. Manufacture and research of TPS/PE biocomposites properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 68, p. 310–316, 2015.

KUMAR, A. et al. A Review on Mechanical Properties of Natural Fiber Reinforced Hybrid Polymer Composites. 2016.

KULKARNI, G. S. Introduction to polymer and their recycling techniques. In: **Recycling of Polyurethane Foams**. William Andrew Publishing, 2018. p. 1-16, 2018.

LAGOS, J. B. et al. Mechanical properties of cassava starch films as affected by different plasticizers and different relative humidity conditions. **Embrapa Gado de Leite-Artigo em periódico indexado ALICE**, 2015.

LINAN, L. Z. et al. Utilization of acai berry residual biomass for extraction of lignocellulosic byproducts. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, n. 4, p. 323-337, 2021.

LIU, W. et al. Influence of fiber surface treatment on properties of Indian grass fiber reinforced soy protein based biocomposites. **Polymer**, v. 45, n. 22, p. 7589–7596, 2004.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. *Quim. Nova*, v. 27, n. 4, p – 670 – 673, 2004.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J. F. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 1, p. 19-24, 2005.

MAJID, R. A.; ISMAIL, H.; TAIB, R. M. Effects of PE-g-MA on tensile properties, morphology and water absorption of LDPE/thermoplastic sago starch blends. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 48, n. 9, p. 919-924, 2009.

MARTINS, M. A. et al. Thermal and mechanical properties of the açai fiber/natural rubber composites. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 19, p. 6531–6538, 2008.

MAZHANDU, Z. S. et al. Integrated and consolidated review of plastic waste management and bio-based biodegradable plastics: Challenges and opportunities. **Sustainability**, v. 12, n. 20, p. 8360, 2020.

MAZEROLLES, T. et al. Development of co-continuous morphology in blends of thermoplastic starch and low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, p. 757–766, 2019.

MAZUMDAR, S. et al. The 2018 State of the Composites Industry Report. **Composites Manufacturing**, 2019.

MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 452–458, 2016.

MENDES, J. F. et al. Development, physical-chemical properties, and photodegradation of pectin film reinforced with malt bagasse fibers by continuous casting. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 39, p. 1–13, 2020.

MENDES, J. F. et al. Thermo-physical and mechanical characteristics of composites based on high-density polyethylene (HDPE) e spent coffee grounds (SCG). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 9, p. 2888-2900, 2021.

MERLIN, A.; JEAN-PIERRE F. Etude de radicaux libres formés par irradiation ultraviolette de l'amidon: Application aux réctions de photodégradation et de photogreffage. **Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 182, n. 11, p. 3053-3068, 1981.

MOSHOOD, T. D. et al. Sustainability of biodegradable plastics: New problem or solution to solve the global plastic pollution? **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100273, 2022.

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J.F. Compatible blends of thermoplastic starch and low density polyethylene compatibilized with citric acid. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 353-360, 2011.

NGUYEN, D. M. et al. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 115, p. 257-265, 2016.

OLIVATO, J. B. et al. Effect of organic acids as additives on the performance of thermoplastic starch/polyester blown films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 159-164, 2012.

OROMIEHIE, A. R.; LARI, T.; RABIEE, A. Physical and thermal mechanical properties of corn starch/LDPE composites. **Journal of applied polymer science**, v. 127, n. 2, p. 1128-1134, 2013.

PANRONG, T.; KARBOWIAK, T.; HARNKARNSUJARIT, N. Effects of acetylated and octenyl-succinated starch on properties and release of green tea compounded starch/LLDPE blend films. **Journal of Food Engineering**, v. 284, p. 110057, 2020.

PESSOA, J. D. C. et al. Characterization of Açaí (E. oleracea) fruits and its

processing residues. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, n. 6, p. 1451–1460, 2010.

Plastics Europe. **Plastics – the Facts 2019**. Plastics Europe, p. 1-42, 2019.

PRACHAYAWARAKORN, J.; POMDAGE, W. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers. **Materials and Design**, v. 61, p. 264–269, 2014.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste management**, v. 69, p. 24-58, 2017.

RAMESH, M. Flax (*Linum usitatissimum* L.) fibre reinforced polymer composite materials: A review on preparation, properties and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 102, p. 109-166, 2019.

RAQUEZ, J. M., BOURGEOIS, A., JACOBS, H., DEGÉE, P., ALEXANDRE, M., & DUBOIS, P. Oxidative degradations of oxodegradable LDPE enhanced with thermoplastic pea starch: Thermo-mechanical properties, morphology, and UV-ageing studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v.122, n.1, p. 489-496, 2011.

RICO, M. et al. Processing and characterization of polyols plasticized-starch reinforced with microcrystalline cellulose. **Carbohydrate polymers**, v. 149, p. 83-93, 2016.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1517-1526, 2003.

SABETZADEH, M.; BAGHERI, R.; MASOOMI, M. Study on ternary low density polyethylene/linear low density polyethylene/thermoplastic starch blend films. **Carbohydrate polymers**, v. 119, p. 126-133, 2015.

SABETZADEH, M.; BAGHERI, R.; MASOOMI, M. Effect of corn starch content in thermoplastic starch/low-density polyethylene blends on their mechanical and flow properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E63-E69, 2012.

SAIKRISHNAN, S. et al. Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 182, p. 109390, 2020.

SANTOS, F. A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SATO, M. K. et al. Biochar as a sustainable alternative to açai waste disposal in Amazon, Brazil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 139, p. 36-46, 2020.

SHAH, P.; PRAJAPATI, R.; SINGH, P. Enrichment of mechanical properties of biodegradable composites containing waste cellulose fiber and thermoplastic

starch. **European Journal of Advances in Engineering and Technology**, v. 4, n. 4, p. 282-286, 2017.

SHARMA, S. et al. A comprehensive review of current developments on the waste-reinforced polymer-matrix composites for automotive, sports goods and construction applications: Materials, processes and properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 1671-1679, 2020.

SHUMIGIN, D. et al. Rheological and mechanical properties of poly (lactic) acid/cellulose and LDPE/cellulose composites. **Materials Science**, v. 17, n. 1, p. 32-37, 2011.

SIKORA, J.; MAJEWSKI, L.; PUSZKA, A. Modern Biodegradable Plastics—Processing and Properties: Part I. **Materials**, v. 13, n. 8, p. 1986, 2020.

SPINACÉ, M. A.S. et al. Poliolefinas reforçadas com fibras vegetais curtas: sisalx curauá. **Polímeros**, v. 21, p. 168-174, 2011.

ST-PIERRE, N. et al. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer**, v. 38, n. 3, p. 647-655, 1997.

SUN, Q. et al. Effect of heat moisture treatment on physicochemical and morphological properties of wheat starch and xylitol mixture. **Food chemistry**, v. 143, p. 54-59, 2014.

VÄISÄNEN, T. et al. Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. **Waste Management**, v. 54, p. 62-73, 2016.

VAN SOEST, J. J. G. et al. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. **Carbohydrate Polymers**, v. 29, n. 3, p. 225–232, 1996.

VIDAL, J. The plastic polluters won 2019—and we're running out of time to stop them. **The Guardian**, v. 2, 2020.

WYPYCH, G. **Handbook of polymers**. Elsevier, 2016.

YAN, L.; KASAL, B.; HUANG, L. A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. **Composites Part B: Engineering**, v. 92, p. 94–132, 2016.

ZHAO, L. et al. Plastics of the Future? The Impact of Biodegradable Polymers on the Environment. **Microplastics in Terrestrial Environments**, p. 423-445, 2020.

ZHANG, S. et al. Construction of chelation structure between Ca<sup>2+</sup> and starch via reactive extrusion for improving the performances of thermoplastic starch. **Composites Science and Technology**, v. 159, p. 59-69, 2018.

ZHANG, C. WEI et al. A new biodegradable composite with open cell by combining modified starch and plant fibers. **Materials and Design**, v. 120, p. 222–229, 2017.

ZHOU, W. et al. Ordered long polyvinyl alcohol fiber-reinforced thermoplastic starch composite having comparable mechanical properties with polyethylene and polypropylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 250, p. 116913, 2020.