



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Thiago Ramos Correia

**Biocompósitos à base de PBAT/PLA e fibras naturais beneficiadas
por refinador de discos**

Rio de Janeiro

2023

Thiago Ramos Correia

**Biocompósitos à base de PBAT/PLA e fibras naturais beneficiadas por
refinador de discos**



Tese apresentada, como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor, ao
Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade do Estado do
Rio de Janeiro.
Área de concentração: Polímeros.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa
Coorientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius Colaço Gonçalves

Rio de Janeiro
2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

C824 Correia, Thiago Ramos.

Biocompósitos à base de PBAT/PLA e fibras naturais beneficiadas por refinador de discos. – 2023.
113 f.

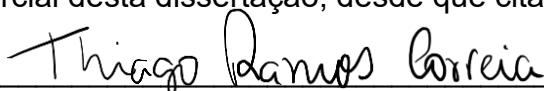
Orientadora : Ana Maria Furtado de Sousa
Coorientador : Marcos Vinícius Colaço Gonçalves

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Polímeros – Teses. 2. Compósitos – Teses. I. Sousa, Ana Maria Furtado de. II. Gonçalves, Marcos Vinícius Colaço. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 678.7

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

27/10/2024

Data

Thiago Ramos Correia

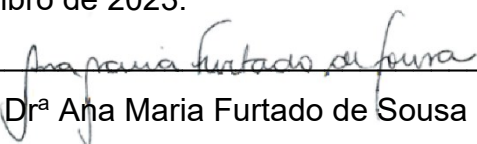
**Biocompósitos à base de PBAT/PLA e fibras naturais beneficiadas por
refinador de discos**

Tese apresentada, como requisito parcial
para obtenção do título de Doutor, ao
Programa de Pós-Graduação em Química, da
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

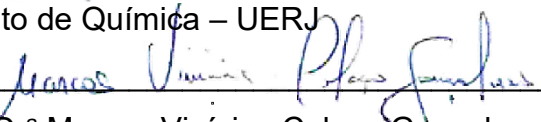
Área de concentração: Polímeros

Aprovado em 27 de setembro de 2023.

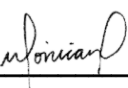
Orientadora:

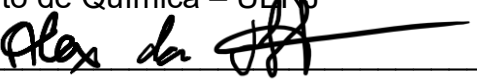

Prof.ª Drª Ana Maria Furtado de Sousa (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

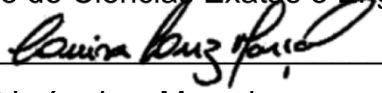
Coorientador:

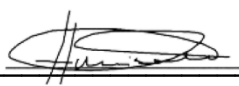

Prof. Drª Marcos Vinícius Colaço Gonçalves (Orientador)
Instituto de Física – UERJ

Banca Examinadora:


Prof.ª Drª Mônica Regina da Costa Marques Calderari
Instituto de Química – UERJ


Prof. Drª Alex da Silva Sirqueira
Faculdade de Ciências Exatas e Engenharias - UERJ


Prof.ª Drª Luísa Luz Marçal
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de
Janeiro


Prof. Dr. Harrison Lourenço Corrêa
Universidade Federal do Paraná

Rio de Janeiro

2023

RESUMO

CORREIA, T. R. **Biocompósitos à base de PBAT/PLA e fibras naturais beneficiadas por refinador de discos**. 2023. 113f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

As fibras naturais vêm sendo amplamente estudadas na busca de encontrar destinos industriais que favoreçam o desenvolvimento sustentável. A celulose é a macromolécula vegetal mais abundante no planeta e confere melhoras nas propriedades mecânicas quando utilizada como reforço em compósitos. A bucha vegetal (*Luffa Cylindrica*) é um resíduo da agroindústria com elevado teor de celulose e que possui grande potencial para o uso em compósitos e biocompósitos. Polímeros biodegradáveis como o poli(ácido láctico) (PLA) e o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) são polímeros biodegradáveis que podem dar origem a biocompósitos quando reforçados por fibras naturais como a celulose. O processo de refino é um processo físico que busca modificar fibras de celulose para aprimorar sua resistência à tração. Neste trabalho, fibras naturais como a bucha vegetal e a celulose de pinho foram submetidas ao processo de refino para posterior aplicação em biocompósitos. As técnicas de SEM, FTIR, TGA e XRD mostraram que, para a bucha vegetal, o processo de refino foi efetivo para remover parte dos componentes de hemiceluloses, aumentar o teor celulósico, conferir aumento da área superficial e modificar sua cristalinidade. Para a celulose de pinho, o refino foi capaz de causar fibrilação interna e externa nas fibras além de causar corte e formação de finos. Os compósitos de PBAT/PLA produzidos com bucha vegetal mostraram boa dispersão de cargas e compatibilização entre fibra e matriz, além de não apresentarem mudanças significativas nas propriedades térmicas. Os compósitos de PBAT/PLA/Celulose mostraram resultados semelhantes, com destaque para as propriedades mecânicas onde a adição e aumento do teor de fibra elevaram os valores de módulo elástico e tensão no escoamento, além de aumentar a resistência ao impacto dos materiais.

Palavras-chave: compósitos; refinador de discos; bucha vegetal; celulose modificada.

ABSTRACT

CORREIA, T. R. **Biocomposites based on PBAT/PLA and natural fibers processed by a disc refiner**. 2023. 113f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The study about natural fibers have been widely considered for new industrial applications favoring sustainable development. Cellulose is the most abundant plant fiber on the planet and provides improvements in mechanical properties when used as reinforcement in composites. The vegetable loofah (*Luffa Cylindrica*) is an agribusiness residue with a high cellulose content which has great potential for composites and biocomposites applications. Biodegradable polymers such as poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) are two biodegradable polymers that can serve as a matrix in biocomposites when reinforced with natural fibers such as cellulose. The refining process is a physical process that aims to modify cellulose fibers to improve their mechanical properties. In this work, natural fibers such as vegetable loofah and pine cellulose were submitted to a refining process for later application in biocomposites. The characterization techniques demonstrated that, for the vegetable loofah, the refining process was effective in removing part of the hemicellulose components, increasing the cellulosic content and the fiber surface area, and modifying its crystallinity. For the pine pulp, refinement performed the expected morphological changes. The PBAT/PLA composites produced with vegetable loofah revealed good load dispersion and compatibilization between fiber and matrix, and not performing significant changes in thermal properties. The PBAT/PLA/Cellulose composites revealed similar results, highlighting the mechanical properties in which the increase of the fiber content raised the values of elastic modulus and flow stress, in addition to increasing the impact resistance of the materials.

Keywords: composites; mechanical disc refiner; sponge gourd; modified cellulose.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	8
JUSTIFICATIVA.....	10
1 OBJETIVOS.....	12
1.1 Objetivo Geral.....	12
1.2 Objetivos Específicos.....	12
<u>1.2.1 Seção 1: Adaptação do refino mecânico como ferramenta de modificação de fibras de bucha vegetal, elaboração e estudo de seus biocompósitos à base de PBAT/PLA.....</u>	<u>12</u>
<u>1.2.2 Seção 2: Elaboração de compósitos de PBAT/PLA e fibras de celulose de pinus refinadas.....</u>	<u>12</u>
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Fibras lignocelulósicas e a celulose.....	14
2.2 Bucha vegetal.....	17
2.3 Processo mecânico de refino ou refinação aplicado a celulose e fibras lignocelulósicas.....	20
2.4 Poli (Ácido Lático) – PLA.....	23
2.5 Poli (Butileno Adipato Co-Tereftalato) – PBAT.....	24
2.6 Compósitos à base de ecovio® e blendas PBAT/PLA.....	25
2.7 Outros biocompósitos poliméricos contendo fibras naturais.....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Materiais.....	33
3.2 Equipamentos.....	33
3.3 Planejamento da parte experimental.....	34
<u>3.3.1 Descrição da Parte Experimental – Seção 1: Adaptação do refino mecânico como ferramenta de modificação de fibras de bucha vegetal, elaboração e estudo de seus biocompósitos à base de PBAT/PLA.....</u>	<u>35</u>
3.3.1.1 Processo de Refino mecânico aplicado ao resíduo de bucha vegetal.....	35
3.3.1.2 Preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/Bucha vegetal.....	38
<u>3.3.2 Descrição da Parte Experimental – Seção 2: Processo de Refino mecânico aplicado no tratamento celulose e preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/Celulose.....</u>	<u>40</u>

3.3.2.1 Processo de Refino aplicado a celulose.....	40
3.3.2.2 Preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/Celulose.....	40
<u>3.3.3 Caracterizações.....</u>	43
3.3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	43
3.3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA).....	43
3.3.3.3 Resistência à drenagem (grau Schopper Riegler, °SR).....	44
3.3.3.4 Ensaio Mecânico – tensão versus deformação.....	44
3.3.3.5 Ensaio Mecânico – Impacto.....	45
3.3.3.6 Reologia oscilatória.....	45
3.3.3.7 Análise dinâmico-mecânica – DMA.....	45
3.3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura.....	46
3.3.3.9 Análise dos dados.....	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 Caracterização das matérias-primas.....	47
<u>4.1.1 Caracterização do resíduo de bucha vegetal.....</u>	47
4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	47
4.1.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	47
4.1.1.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	48
<u>4.1.2 Caracterização da celulose branqueada de pinho.....</u>	49
4.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	49
4.1.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	50
4.1.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	51
<u>4.1.3 Caracterização da mistura PBAT/PLA.....</u>	52
4.1.3.1 Análise Termogravimétrica.....	52
4.1.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	53
4.2 Seção 1: Processo de refino mecânico aplicado no tratamento da bucha vegetal e preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/bucha vegetal.....	54
<u>4.2.1 Avaliação do processo de refino aplicado ao resíduo de bucha vegetal.....</u>	54
4.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	54
4.2.1.2 Análise Termogravimétrica.....	57
4.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho.....	60
4.2.1.4 Difração de Raios X.....	62
4.2.1.5 Densidade Aparente.....	64
<u>4.2.2 Caracterização dos compósitos PBAT/PLA/Bucha vegetal.....</u>	64

4.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia óptica (OM).....	64
4.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	67
4.2.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	70
4.3 SEÇÃO 2: Processo de refino mecânico aplicado no tratamento celulose e preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/celulose.....	75
<u>4.3.1 Avaliação do processo de refino aplicado à fibra de celulose.....</u>	<u>75</u>
4.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	75
4.3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	76
4.3.1.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	78
<u>4.3.2 Caracterização dos compósitos PBAT/PLA/Celulose refinada.....</u>	<u>80</u>
4.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	80
4.3.2.2 Índice de fluidez (MFI).....	83
4.3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	85
4.3.2.4 Ensaio mecânico - Tensão x deformação.....	87
4.3.2.5 Ensaio mecânico – Resistência ao Impacto (RI).....	89
4.3.2.6 Ensaos reológicos.....	92
CONCLUSÕES.....	97
REFERÊNCIAS.....	99

INTRODUÇÃO

Compósitos obtidos a partir de polímeros biodegradáveis e reforçados com fibras naturais vêm recebendo grande atenção da comunidade científica e industrial visando a atenuar e a remediar o uso excessivo de polímeros oriundos de petróleo, com a vantagem de serem mais renováveis e sustentáveis (Sousa *et al.*, 2019; Murariu; Dubois, 2016). As fibras vegetais são bastante estudadas em busca de aperfeiçoar a aplicabilidade destas, já que além de elevada disponibilidade, elas são um resíduo agroindustrial abundante. Tais resíduos podem conferir aos compósitos aprimoramentos em suas propriedades mecânicas frente ao polímero puro, porém se faz necessário uma boa compatibilidade com a matriz. Para isto, modificações superficiais nas fibras são investigadas, sejam elas químicas ou físicas (Vinod *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2019; Anbukarasi *et al.*, 2015).

O refino ou refinação é um processo mecânico usando na Indústria de Papel & Celulose visando a gerar mudanças nas características das fibras de celulose, conferindo propriedades únicas ao papel. A cristalinidade do material e a organização original das fibras são afetadas pelo processo de refino, que também favorece o aumento da área superficial e absorção de água. Esse processo consiste na ação de forças de compressão e cisalhamento causadas por discos dentados paralelos sobre as fibras suspensas em meio aquoso (Jones *et al.*, 2017; Park *et al.*, 2016; Gharehkhani *et al.*, 2015). Apesar de ser comumente utilizado na Indústria de Papel & Celulose para beneficiar fibras de celulose, existem poucos estudos na literatura que relatam o uso deste processo no tratamento de resíduos lignocelulósicos. Estes estudos abordam apenas o uso do refino para direcionar tais resíduos para fins alimentícios ou produção de biocombustíveis ou biofármacos (Algieri *et al.*, 2019; Mahmood *et al.*, 2019; Tian *et al.* 2018; Huzir *et al.*, 2018; Paul; Dutta, 2018; Singh *et al.*, 2015).

A biomassa lignocelulósica é um resíduo composto basicamente por celulose, hemiceluloses, lignina e outros componentes minoritários. A *Luffa Cylindrica* é uma planta da família das cucurbitáceas, muito abundante em regiões tropicais e subtropicais e conhecida como bucha vegetal, sendo muito utilizado na produção de produtos de higiene pessoal (Verna *et al.*, 2018; Saeed; Iqbal Al, 2013). A bucha é composta de aproximadamente 60% de celulose, 30% de hemiceluloses e 10% de

lignina, sendo um dos resíduos lignocelulósicos com maiores teores de celulose (Cong *et al.*, 2017, Saeed; Iqbal, 2013). Recentemente, Verma *et al.* (2018), Adewuyi, Pereira (2017) e Zaafouri *et al.* (2017) apresentaram trabalhos interessantes sobre o uso da bucha vegetal como matéria-prima para a produção de adsorventes e biocombustíveis, porém estes trabalhos focaram somente ao uso de tratamentos químicos para modificação da bucha.

O Poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático oriundo da fermentação de polissacarídeos ou açúcares obtidos a partir de fontes renováveis como milho, batata, melaço e bagaço de cana-de-açúcar e outras fontes vegetais. Excelentes propriedades mecânicas, transparência e biodegradabilidade incentivam o aumento da produção PLA, tornando um bom candidato para reduzir o uso de plásticos derivados do petróleo. Entretanto, algumas propriedades indesejadas como baixas resistência térmica e flexibilidade, além do elevado custo, dificultam a sua aplicação em parte dos artefatos utilizados como embalagens (Sousa *et al.*, 2019; Murariu; Dubois, 2016).

O PBAT é um copoliéster alifático e aromático produzido através da polimerização dos oligômeros de diésteres de ácido adípico/butanodiol e ácido tereftálico/butanodiol. Possui a combinação de boas propriedades mecânicas e boas taxas de degradação sob solo e condições de compostagem (Saibuatrong *et al.*, 2017). Além disso apresenta condições de processamento semelhantes ao polietileno de baixa densidade, fator que reduz custos com instalação de novos maquinários (Wang *et al.*, 2015).

Diante do exposto e visando a contribuir para o conhecimento a respeito das fibras naturais aplicadas em compósitos, torna-se promissor realizar este estudo a respeito do uso pouco explorado do refino no beneficiamento de resíduos lignocelulósicos e de fibras celulósicas industriais visando à aplicação como reforço em polímeros biodegradáveis. Para a melhor compreensão deste estudo, esta tese foi dividida em duas seções, a primeira sobre a adaptação do refino como ferramenta de modificação de bucha vegetal e o estudo de seus biocompósitos à base de PBAT/PLA, e a segunda sobre a elaboração de biocompósitos de PBAT/PLA com fibras de celulose de pinus branqueada e refinada.

JUSTIFICATIVA

Diante da carência de trabalhos a respeito do uso do refino como processo valorizador de resíduos lignocelulósicos para incorporação e aplicação em compósitos poliméricos biodegradáveis, surge a necessidade de preencher tais lacunas do conhecimento, agregando assim novas funções a um processo já conhecido e amplamente aplicado em escala industrial.

Ademais, a elevada demanda por novos materiais poliméricos sustentáveis motiva a elaboração de estudos mais aprofundados sobre suas propriedades e sua aplicabilidade. A modificação e o uso de resíduos da agroindústria como carga em polímeros biodegradáveis inspiram a execução deste trabalho, promovendo a preservação e economia de recursos naturais além de elaborar materiais biodegradáveis e de baixo impacto ambiental como forma de possibilitar a redução do uso dos plásticos convencionais.

1 OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral valorizar o uso de fibras naturais e resíduos lignocelulósicos por meio do beneficiamento por processo de refino para utilização na elaboração de novos compósitos à base de PBAT/PLA comercial (Ecovio®). Para a realização deste objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram traçados, considerando a divisão da Tese em duas seções.

1.2 Objetivos específicos

1.2.1 Seção 1: Adaptação do refino mecânico como ferramenta de modificação de fibras de bucha vegetal, elaboração e estudo de seus biocompósitos à base de PBAT/PLA.

- Adaptar a aplicação do processo de refino no tratamento de bucha vegetal de forma comparativa ao refino da celulose;
- Caracterização morfológica, química e térmica das fibras de bucha refinadas na busca de identificar potenciais características atrativas ao uso em biocompósitos;
- Investigar o efeito do refino nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas dos biocompósitos à base de PBAT/PLA/Bucha vegetal elaborados por extrusão e moldagem por compressão.

1.2.2 Seção 2: Elaboração de compósitos de PBAT/PLA e fibras de celulose de pinus refinadas.

- Realizar o processo de refino de celulose de forma a obter fibras com diferentes graus de refino;
- Caracterização das fibras de celulose visando a identificar potenciais características atrativas ao uso em biocompósitos;
- Investigar o efeito do refino nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas dos biocompósitos à base de PBAT/PLA/Celulose elaborados por extrusão e injeção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fibras lignocelulósicas e a celulose

O desenvolvimento sustentável vem se tornando cada vez mais valorizado por governos e grandes empresas. A preocupação com o meio ambiente e com a manutenção de recursos para futuras gerações têm incentivado desenvolvimentos tecnológicos que buscam minimizar os impactos causados pela sociedade ao planeta. (Adewuyi; Pereira, 2017; Escócio *et al.*, 2017; Silva, *et al.*, 2009). Incluído neste tema, os resíduos da agroindústria se tornam bastante evidenciados devido à sua abundância e principalmente por possuírem uma composição rica em fibras naturais.

Os resíduos agroindustriais, também chamado de biomassa lignocelulósica, vem atraindo devido ao seu potencial de agregar valor à diversos tipos de materiais. comparadas a algumas fibras sintéticas, as fibras lignocelulósicas são atrativas principalmente por serem oriundas de fontes renováveis, biodegradáveis, ter excelentes propriedades mecânicas e baixo custo quando, além da possibilidade de sofrer modificação superficial. (Kumar *et al.*, 2020; Halder *et al.*, 2019; Paul; Dutta, 2018).

Estudos mostram que as fibras lignocelulósicas possuem aplicabilidade na produção de compósitos para diversos setores industriais, tais como: moveleiro, embalagens, construção civil, automotiva, aeronáutica e naval (Anbukarasi *et al.*, 2015). Entretanto, muitas fibras lignocelulósicas são consideradas como resíduos da agroindústria, em alguns casos são destinadas a geração de energia, mas em outros sendo somente descartadas. (Adewuyi; Pereira, 2017; Escócio *et al.*, 2017; Brinchi *et al.*, 2013; Thakur *et al.*, 2012; Cordeiro *et al.*, 2010).

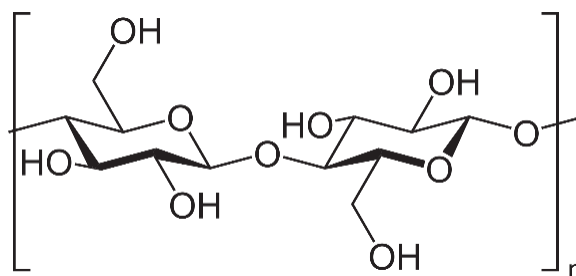
Diversas fibras vegetais obtidas a partir de resíduos lignocelulósicos podem ser utilizadas como carga de reforço para elaboração de misturas poliméricas, podendo ser oriundas de folhas ou do caule da planta. No Brasil é comum encontrar diversos agroresíduos como fontes de materiais lignocelulósicos, tais como a bananeira, coco, mamão, pupunha e bucha vegetal (Adewuyi; Pereira, 2017; Escócio *et al.*, 2017; Rosa *et al.*, 2010; Fidelis, 2013; Moran *et al.*, 2008; Silva, *et al.*, 2009; Tanobe *et al.*, 2005).

A fibra vegetal isolada pode ser considerada um compósito formado por fibrilas de celulose envoltas em uma matriz de lignina e hemicelulose, sendo a celulose a principal responsável por garantir a resistência do material devido a sua orientação molecular e ao seu elevado grau de polimerização. Além de garantir maior rigidez, a lignina também atua mantendo unidas as fibrilas de celulose. Além destes três compostos majoritários, pode-se encontrar traços de outras moléculas orgânicas e inorgânicas, como sais, alcalóides, polifenóis, solventes orgânicos, óleos e gorduras, resinas, carboidratos simples, entre outros. Em média, as fibras vegetais são constituídas de 40 a 50% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 20 a 28% de lignina, onde estes percentuais variam de acordo com a origem do vegetal e podem ser modificados por meio de processos de beneficiamento e refino. (Monte *et al.*, 2018; Escócio *et al.*, 2017).

A celulose é uma macromolécula de origem natural que forma fibras com ótima resistência à tração devido ao seu alto grau de polimerização e orientação molecular aliado à presença de inúmeros grupamentos hidroxila em sua estrutura (Figura 1 – Pag.8), que além de favorecer a interação intermolecular, dá ao material características hidrofílicas. Tais grupamentos também permitem que a celulose possa sofrer modificações químicas, reduzindo sua polaridade, hidrofiliidade, melhorando assim a interação entre a fibra e matriz polimérica e favorecendo a sua aplicação em diversos compósitos (Gharehkhani *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2012).

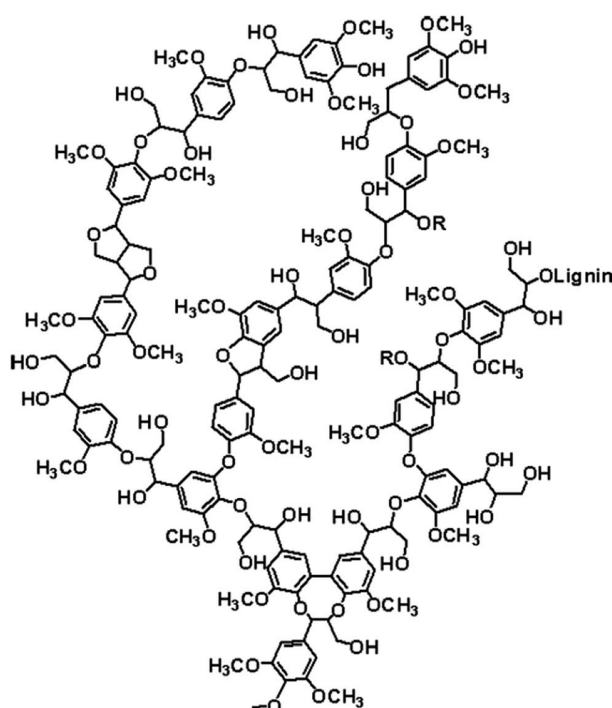
A lignina é componente não carboidrato mais abundante nos resíduos lignocelulósicos (de 15 a 40%, a depender da fonte), promovendo resistência mecânica e hidrofobicidade às fibras vegetais enquanto as protege de ataques microbianos. A lignina é uma macromolécula contendo os grupos siringil, guaiaquil e hidroxyfenil produzidos por monolignóis, sua estrutura básica pode ser observada na Figura 2 (Pag.8). As características da lignina como teores de aromáticos, hidroxicinamatos, hidroxilas, ligações cruzadas e peso molecular são variantes que dependem da espécie vegetal que dá origem ao material. (Geun Yoo *et al.*, 2020)

Figura 1 - Estrutura química da celulose.



Fonte: O autor, 2023.

Figura 2 – Estrutura básica da lignina.



Fonte: Adaptado de Prieur *et al.*, 2018.

Além da celulose e lignina, a hemicelulose é um componente de elevada abundância dentro da biomassa lignocelulósica. Também chamada por muitos autores de “hemiceluloses” devido à sua grande variabilidade estrutural que acarreta propriedades mecânicas desfavoráveis, a hemicelulose não é utilizada para a produção de filmes ou papel, como a celulose, e nem para a produção de resinas, como a lignina, porque apresenta alta hidrofiliidade. Devido à sua composição complexa, os resíduos lignocelulósicos necessitam passar por uma sequência de pré-tratamentos para separar seus componentes e então favorecer a sua aplicação em produtos industriais de elevado valor agregado. Assim, o desafio atual da comunidade científica com este componente tem sido a busca por formas de realizar a sua

transformação, acarretando uma valorização do material, por meio de tratamentos químicos para a formação de biocombustíveis, biofilmes, xiloses e açúcares (Li *et al.*, 2020; Algieri *et al.*, 2019, Mahmood *et al.*, 2019; Mugwagwa *et al.*, 2019; Huzir *et al.*, 2018; Paul; Dutta, 2018)

Os tipos de pré-tratamentos mais comuns utilizados em resíduos lignocelulósicos são classificados em físicos, químicos, físico-químicos, biológicos, e até mesmo uma combinação entre eles (Halder *et al.*, 2019). Geralmente os tratamentos físicos contribuem para a redução de tamanho, aumento de área superficial, aumento da acessibilidade das fibras e redução da cristalinidade da celulose. Comumente, tais tratamentos consistem em processos de compressão, irradiação, extrusão e eletrochoques, porém só existem em escala laboratorial. (Kumar *et al.*, 2020; Halder *et al.*, 2019; Paul; Dutta, 2018; Tian *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2013).

2.2 Bucha vegetal

A bucha vegetal, ou *Luffa Cylindrica*, é uma fruta que nasce em plantas trepadeiras altas do gênero *Luffa* pertencente à família das cucurbitáceas, onde os representantes mais comuns dessa família são o melão, abóbora, chuchu e pepino. A Figura 3 (Pag.10) apresenta uma fotografia que mostra a bucha vegetal seca e a sua forma descascada, que é a mais comumente comercializada. De origem asiática e africana, as buchas hoje são abundantes em países de clima tropical. O gênero *Luffa* possui cerca de 7 espécies de buchas, sendo a *Luffa Cylindrica* a mais famosa dentre elas. O principal destino da bucha é como esponja de banho e grande parte da massa é descartada como resíduo da produção. As fibras desse gênero são compostas por cerca de 60% de celulose, 30% de hemicelulose e 10% de lignina. Devido ao seu elevado percentual em celulose frente à outras fibras lignocelulósicas, a bucha apresenta elevado potencial para produção e elaboração de compósitos (Verma *et al.*, 2018; Alshaaer *et al.*, 2017; Cong *et al.*, 2017).

Figura 3 – Bucha vegetal (*Luffa Cylindrica*) seca e descascada.



Fonte: Adaptado de www.pinterest.ca, 2022.

O resíduo da produção de bucha, além de apresentar baixo custo, também possui caráter natural e renovável, o que traz vantagens para a aplicação em materiais e misturas poliméricas. Alguns estudos apresentam diversos destinos para a bucha que é descartada no processo industrial, porém para a produção de compósitos, essa fibra passa por etapas de modificação morfológica para melhorar a adesão à matriz. (Adewuyi *et al.*, 2017)

Tanobe *et al.* (2005) caracterizaram fibras de bucha vegetal tratadas quimicamente com hidróxido de sódio 2% e metacrilamida (1-3%) variando o tempo de ataque químico. Foi observado que o uso da metacrilamida danificou completamente as fibras em todos os tempos de reação avaliados (60, 120 e 180 minutos) enquanto o tratamento com NaOH foi capaz de fornecer os benefícios esperados (aumento da área superficial e estabilidade térmica), além de manter intactas as fibras de interesse no material (Tanobe *et al.*, 2015)

Guimarães *et al.* (2009) caracterizaram diversos resíduos lignocelulósicos brasileiros, dentre eles a bucha vegetal. Foi apresentado por difratogramas de raios-X (XRD) que a fibra de bucha vegetal é composta de celulose com estrutura do tipo I e com grau de cristalinidade de 50%. Ensaio morfológicos sugeriram diferentes tamanhos e arranjos das células ao longo do material. Já os ensaios térmicos mostraram que a estabilidade térmica das fibras é em torno de 200°C, e que a

decomposição das hemiceluloses e celulose ocorre em torno de 300°C e a degradação total após os 400°C. (Guimarães *et al.*, 2009)

Um trabalho mais recente (Adewuyi; Pereira, 2017) apresentaram o estudo de isolamento de fibras de celulose a partir de resíduo de bucha vegetal com um tratamento químico a base de hidróxido de sódio e posteriormente modificadas com acetato de etila com o objetivo de elaborar materiais absorventes. Os ensaios de XRD demonstraram que a celulose presente no material é tipicamente do tipo I e que a celulose tratada apresentou maior cristalinidade que a não tratada. A hidrofobicidade foi reduzida no material tratado, porém a capacidade de absorção de água, óleo, o inchamento e a adsorção de metais foram favorecidos no material não tratado por acetato de etila.

Zaafouri *et al.* (2017) realizaram um estudo onde o resíduo de bucha vegetal foi submetido à diversos tratamentos sequenciais para a produção de biocombustíveis. A bucha tratada foi levada a um biodigestor onde leveduras realizaram a fermentação do material produzindo etanol a um teor de 1,58% e rendimento de 70%, fornecendo uma taxa de conversão de aproximadamente 14 kg de etanol para cada 1 tonelada de resíduo seco.

Verma e colaboradores (2018) estudaram o uso da bucha vegetal como fonte de carbono para a produção da enzima celulase por rota microbiana. Foi observado que o resíduo forneceu o melhor rendimento na produção da enzima quando comparado ao substrato mais utilizado, a Líchia (*Litchi chinensis*).

Oun e colaboradores (2018) investigaram a eficiência de fibras obtidas a partir de bucha vegetal na remoção de chumbo e azul de metileno. Foram isoladas a partir da bucha, fibras cruas, fibras oxidadas, celulose e nanocelulose oxidada e todas foram combinadas com hidroxiapatita sintetizada sobre as fibras. Foi observado que a bucha combinada com hidroxiapatita apresentou elevado poder de absorção de chumbo, e que as fibras oxidadas recobertas com hidroxiapatita foram as mais eficientes na remoção de ambos contaminantes.

Akay *et al.* (2022) utilizaram a celulose proveniente do resíduo de bucha vegetal para sintetizar um copolímero grafitizado com grupos pendentes de poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Foi observado que a incorporação do PCL gerou um aumento na hidrofobicidade do material, dificultando a degradação do material por meio hidrolítico, porém favorecendo a rota de degradação enzimática.

Baysan *et al.* (2022) apresentaram os resultados obtidos em um estudo sobre o uso da bucha na elaboração de hidrogéis com quitosana e poli(-3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) aplicados à materiais biocompatíveis para o tratamento de lesões no menisco. Foi observado através de diversas técnicas que o material promoveu o aumento da regeneração celular se mostrando promissor para aplicação nestes casos.

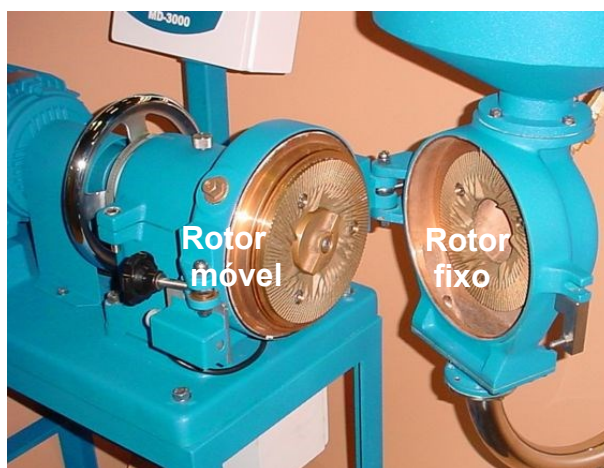
Um estudo recente (Carmona *et al.*, 2022) elaborou compósitos de poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)] e fibras de bucha vegetal para o uso como protetores bucais utilizados em esportes de contato físico intenso. Análises termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) mostraram que o material não sofreu mudanças significativas, a morfologia caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) indicou uma boa adesão da fibra à matriz e ensaios mecânicos apontaram que o material apresentou uma melhora na capacidade de absorção de energia no impacto.

2.3 Processo Mecânico de Refino ou Refinação aplicado a celulose e fibras lignocelulósicas

Tradicionalmente, o processo industrial de beneficiamento da celulose pelo processo de refino visa principalmente fibrillar a celulose, melhorando assim a resistência física do papel e aumentando a qualidade do produto obtido. Existem diversos tipos de refinadores industriais que variam de acordo com o objetivo da produção. Os refinadores mais modernos possuem muitas vantagens como a redução do consumo de energia, custo e a possibilidade de trabalhar com elevadas consistências da polpa celulósica. Em escala de laboratório, pode-se listar como os principais refinadores os tipos PFI (fabricado por *Norwegian Pulp & Paper Research Institute*), *Jokro mills*, *Valley beater*, e o refinador de discos. Neste último tipo citado, a polpa de celulose é submetida a um tratamento mecânico dentro do refinador (Figura 4 – Pag.13) que possui, pelo menos, dois discos dentados dispostos em paralelo, sendo um deles fixo (estator) e o outro móvel (acoplado a um motor de torque, rotor). A polpa que passa entre os discos é submetida a forças de cisalhamento e

compressão, promovendo alterações na sua morfologia, que podem variar de acordo com a origem da celulose, do tipo de refinador, e outras variáveis do processo como por exemplo a consistência da polpa, vazão, tempo de refino, temperatura, pH etc. (Gharehkhani *et al.*, 2015).

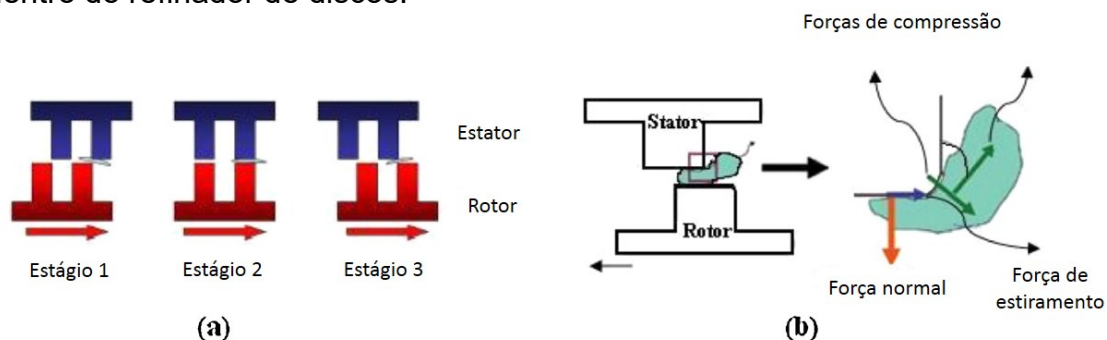
Figura 4 – Refinador de discos de laboratório.



Fonte: Adaptado de www.thwingalbert.com, 2022.

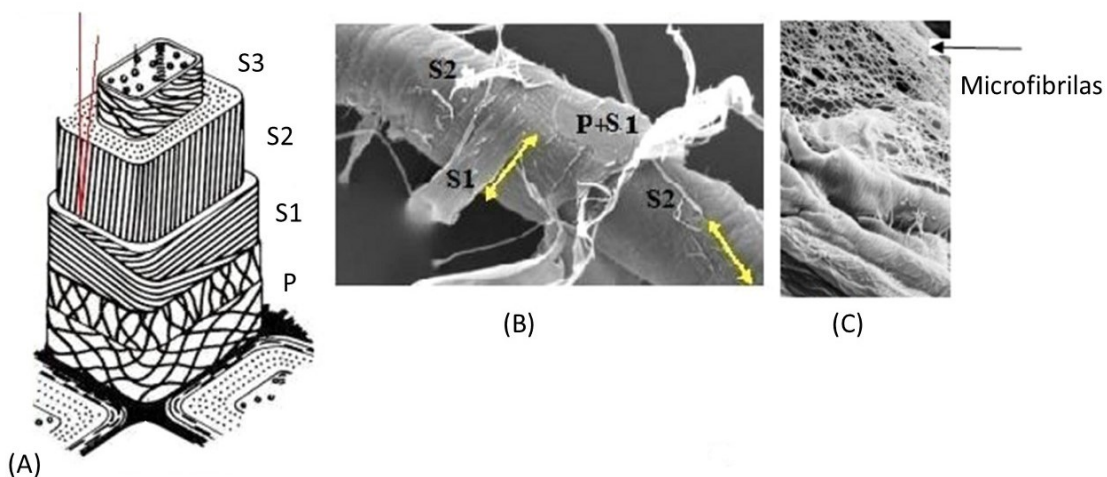
As principais mudanças na fibra causadas pelo processo de refino são: fibrilação externa, fibrilação interna (inchamento), formação de finos e encurtamento ou estiramento das fibras. A Figura 5 (Pag.14) apresenta um esquema simplificado mostrando a atuação dessas forças na fibra. O processo de refino permite atribuir melhor resistência a um determinado grupo de fibras, devido as modificações morfológicas, aumentando a concentração de fibras menores, favorecendo a formação de microfibrilas superficiais que atuam como elementos ligantes, e preenchendo espaços vazios entre as fibras. A literatura aponta o efeito da fibrilação interna como a característica mais importante no beneficiamento, já que confere a fibra uma maior flexibilidade e conformabilidade. No entanto, caso o tempo de refino seja demasiado, pode levar ao encurtamento pronunciado das fibras, ou seja, um declínio da resistência mecânica (Gharehkhani *et al.*, 2015, Favaro *et al.*, 2014, Yue *et al.*, 2015). A Figura 6 (Pag.14) apresenta um esquema ilustrado das camadas internas e externas existentes nas fibras de celulose (P, S1, S2 e S3) associado à micrografia em SEM, sendo possível observar mudanças significativas causadas pelo refino.

Figura 5 – Esquema de cisalhamento e compressão que ocorre nas fibras dentro do refinador de discos.



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

Figura 6 - Esquema estrutural da celulose, onde (A) apresenta as camadas externas e internas, (B) SEM da estrutura fibrilar e (C) SEM das microfibrilas. As siglas S1, S2 e S3 identificam as camadas internas da fibra e P a camada externa.



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

A busca na literatura resultou que os trabalhos publicados que envolvem refino de fibras lignocelulósicas são basicamente todos voltados para a obtenção de matérias primas para produtos químicos, obtidas a partir de hidrólises enzimáticas.

Chen *et al.* (2013) elaboraram um estudo sobre o efeito de diversos tratamentos físicos em fibras de palha de milho modificadas quimicamente com o uso de misturadores alimentícios, moagem, extrusão em dupla rosca e refinador de discos para aumentar o rendimento da digestão enzimática dessas fibras. Segundo os autores, a moagem e extrusão concederam os melhores resultados.

Ertas *et al.* (2014) relataram um aumento significativo do rendimento da hidrólise enzimática de fibras de palha de trigo após a aplicação de um refinador PFI.

Xu *et al.* (2014) obtiveram resultados similares para palha de milho usando o mesmo refinador.

Mais recentemente, Cheng *et al.* (2019) utilizaram o refinador de discos em um processo de refino de bagaço de sorgo, pré-tratado em banho térmico de 160 a 190°C, por 10 minutos, e constataram um aumento do rendimento na obtenção de glucose e xilose comparado com o material apenas tratado em banho térmico.

Em outro trabalho, Bian *et al.* (2019) estudaram tratamentos químicos usando ácido toluenosulfônico e refinador de discos para obtenção de fibrilas de nanocelulose a partir de resíduos de palha de trigo, estudando sua morfologia, cristalinidade, composição química, morfologia e propriedades térmicas. Foi constatado que o tratamento realizado foi capaz de reduzir o teor de lignina no material.

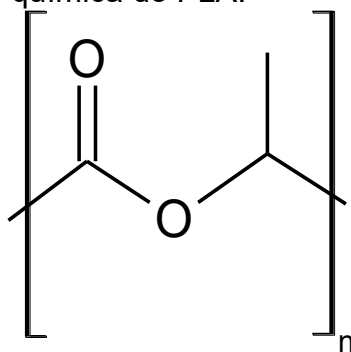
2.4 Poli (ácido láctico) - PLA

O PLA é um polímero renovável e biodegradável pertencente ao grupo dos poliésteres de cadeia alifática (Figura 7 – Pág.16). É produzido a partir da policondensação do ácido láctico, que pode ser obtido como produto da fermentação do amido presente no milho, batata, beterraba e cana de açúcar. Pode ser comparado ao PET em termos de propriedades mecânicas, como resistência à tração e módulo elástico (Janczak *et al.*, 2018), porém possui algumas outras propriedades indesejáveis como fragilidade e baixa resistência térmica (Oliveira *et al.*, 2016).

O mecanismo de biodegradação do PLA é estudado pela comunidade científica pois alguns autores não observam uma decomposição significativa em meios brandos, apesar de ser suscetível à hidrólise seguida de oxidação em sistemas biológicos (Oliveira *et al.*, 2016, Deroiné *et al.*, 2014; Martin *et al.*, 2014). Estudos mostram que a degradação do PLA é favorecida em circunstâncias muito extremas como a compostagem industrial, biodegradação enzimática e envelhecimento acelerado em altas temperaturas (Castro-Aguirre *et al.*, 2018; Le Duigou *et al.*, 2009), enquanto em ambientes mais brandos como na água do mar, ainda não é possível traçar um perfil de comportamento devido à poucos estudos e sem muito controle e padronização nos testes (Deroiné *et al.*, 2014. Tsuji; Suzuyoshi, 2002).

Nazareth *et al.* (2019) visando identificar práticas de *greenwashing* em materiais poliméricos, avaliaram a biodegradação em ambiente marinho de diversos artefatos comerciais como canudos, copos e embalagens vendidos com o selo verde. Foi constatado que artefatos compostos de PLA imersos por 180 dias em ambiente marinho não sofreram alterações significativas em sua estrutura química.

Figura 7 – Estrutura química do PLA.

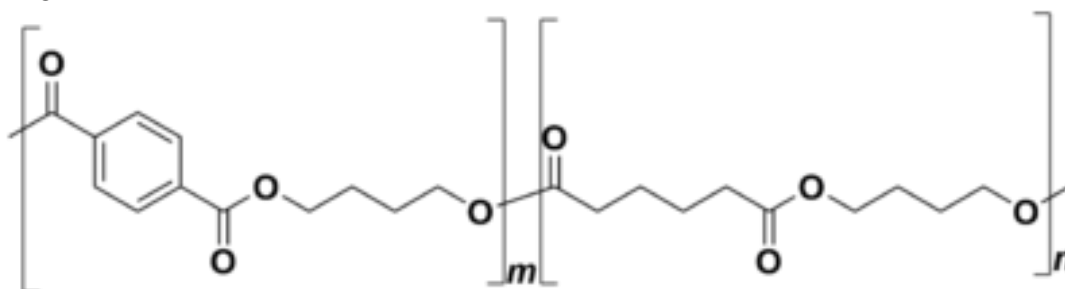


Fonte: O autor, 2023.

2.5 Poli(butileno adipato co-tereftalato) - PBAT

O PBAT (Figura 8 – Pag.17) é um poliéster alifático e aromático produzido através da copolimerização de diésteres de ácido adípico/butanodiol e ácido tereftálico/butanodiol.

Figura 8 - Estrutura do PBAT



Fonte: O autor, 2023.

Embora seja oriundo de fontes não renováveis, o PBAT apresenta não só excelente biodegradabilidade como excelentes propriedades mecânicas devido à presença de anéis aromáticos em sua cadeia, e se comparado com outros poliésteres biodegradáveis, pode ser considerado como o mais flexível do grupo e com propriedades comparáveis ao polietileno de baixa densidade, o que confere ao polímero um enorme potencial para aplicações diversas, principalmente em embalagens de vida útil curta, (Jian *et al.*, 2020) porém por possuir elevado custo, seus estudos encontrados na literatura são mais frequentes quando o polímero é aplicado à blendas e compósitos.

Além disso, o PBAT apresenta condições de processamento similares ao polietileno de baixa densidade, favorecendo a produção de artefatos sem a necessidade de muitas mudanças nos equipamentos industriais (Wang *et al.*, 2015). Além de boas propriedades mecânicas e elevadas taxas de biodegradação em solo e em condições de compostagem (Saibuatrong *et al.*, 2017), a compatibilidade com outros materiais como fibras naturais, amido e outros polímeros biodegradáveis, o que diminui custos de produção e mantém a biodegradabilidade, incentiva a pesquisa com este polímero. (Saibuatrong *et al.*, 2017; Oliveira *et al.*, 2015, 2017; Tsiropoulos *et al.*, 2015).

2.6 Compósitos à base de Ecovio® e blendas PBAT/PLA

Diversos autores têm apresentado estudos com a mistura PBAT/PLA e com a sua forma comercial Ecovio® utilizando variados tipos de cargas. Georgiopoulos *et al.* (2015) apresentaram um estudo sobre a resistência à tração de misturas de

PBAT/PLA reforçadas por fibras de madeira, observando que a presença da carga aumenta a ductibilidade do material. Adrar *et al.* (2018) estudaram o uso de argilas modificadas como carga em mistura de PBAT/PLA por meio das propriedades morfológicas, reológicas e mecânicas do material. Foi constatado por análises reológicas que as argilas facilitam o escoamento das cadeias poliméricas mesmo em baixas frequências de cisalhamento e atuam como bom reforço devido à boa adesão interfacial

A incorporação de montmorilonita em blendas de PBAT/PLA resulta num aumento da viscosidade complexa, diminui a fase dispersa e retarda o tempo de biodegradação. Os compatibilizantes também atuam da mesma forma (FREITAS *et al.*, 2017). Shankar *et al.* (2019) apresentaram um estudo com a incorporação de diferentes tipos de cargas de ZnO sintetizadas a partir de cloretos, acetatos e nitratos, e foi relatado que a resistência à tração depende do tipo de óxido utilizado.

Graupner e colaboradores (2019) estudaram o uso de fibras de folhas de papel A4 como carga em misturas PBAT/PLA e polímeros puros moldados por compressão. O aumento da quantidade de fibra levou ao aumento da tenacidade para o PLA e redução para o PBAT. Foi constatado que apesar de servir como um bom reforço, a baixa adesão deste material à matriz prejudica a ductibilidade do material.

Um estudo abordando o uso de fibras naturais em misturas PBAT/PLA foi realizado por Muthuraj *et al.* (2019) observando morfologia, propriedades mecânicas, térmicas e de absorção de água. Foram utilizadas fibras de arroz, trigo, madeira e resíduos da indústria têxtil. Foi relatado que as fibras de madeira e têxtil possuem mais afinidade à matriz do que as demais.

A análise termogravimétrica (TGA) pode ser utilizada como ferramenta para determinar quantitativamente teores de PLA e PBAT em blendas. Por exemplo, um estudo utilizou a técnica de TGA para detectar com precisão teores de PLA em misturas de PBAT/PLA utilizando a adição de óxido de magnésio. Foi observado que o PLA pode ser degradado seletivamente na mistura, catalisado pela presença do MgO. A metodologia utilizada pelos autores foi indicada como preciso para detectar teores de PLA no range 10-90% (XIANG *et al.* 2019).

Hernández-Lopez *et al.* (2019) realizaram um estudo com misturas 60/40 de PLA e PBAT com adição de diferentes quantidades de óleo essencial de pinho para obter fibras poliméricas ao final da extrusão. Foi observado que o PBAT confere à

mistura uma maior flexibilidade e tenacidade. Foi relatado que o óleo essencial confere melhor miscibilidade entre as fases atuando como um plastificante.

Del Campo *et al.* (2021) apresentaram um estudo que utiliza o óxido de zinco como catalisador de reações de biodegradação de poliésteres. Foram preparados, por extrusão, compósitos de Ecovio® e blendas de PBAT/PLA contendo 2% do óxido e posteriormente submetidos a condições de compostagem para avaliar a sua biodegradabilidade. Foi observado por meio de técnicas de DSC, TGA, GPC e EDX que a presença do óxido acelera as reações de hidrólise do éster e favorece a biodegradação do material.

Carvalho *et al.* (2021) avaliaram a eficácia de compósitos de PBAT/PLA e Ecovio® no transporte e distribuição transdermal de medicamentos como aceclofenaco. Os filmes compósitos foram preparados por eletrofiação produzindo nanofibras de PBAT/PLA. A interação entre a molécula da droga e a matriz polimérica foi testada por FTIR e XRD, sendo possível constatar que ocorre boa adesão ao material ao mesmo tempo em que não dificulta a liberação do anti-inflamatório tópico, mostrando que o material pode ser aplicado para usos como adesivos evitando a ingestão de medicamentos em casos de complicações gástricas. Em um outro estudo similar, Facchi *et al.* (2022) também prepararam filmes adesivos de PBAT/PLA por eletrofiação, porém com a incorporação de nanopartículas de prata para tratamento de infecções cutâneas. Foi observado uma eficácia de eliminação bacteriana de 99,99% para *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e *Escherichia coli*, e diante dos resultados, os autores também sugeriram a aplicação do material para a elaboração de membranas para tratamento de águas contaminadas com esses tipos de microrganismos.

Apesar de existirem muitos trabalhos sobre compósitos de PBAT/PLA e estes abordarem diferentes tipos de cargas, utilizando de diferentes métodos de processamento, não foram encontrados trabalhos similares ao proposto por esta tese onde se utiliza de fibras vegetais modificadas por processo de refino da elaboração de biocompósitos.

2.7 Outros biocompósitos poliméricos contendo fibras naturais

Biopolímeros vêm sendo amplamente estudados como alternativa de substituição dos polímeros derivados de petróleo. Visando melhorar as propriedades mecânicas destes biopolímeros, assim como diminuir o seu custo de produção, o uso de fibras naturais para a produção de biocompósitos vem ganhando destaque nos últimos anos (Vinod *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2019; Nurul Fazita, 2016; Mukherjee Kao, 2011; Kluge *et al.*, 2008).

Apesar de todas as vantagens da adição de fibras naturais em misturas poliméricas, sua incorporação e compatibilização com a matriz pode se tornar prejudicada de acordo com a característica e estrutura do polímero devido ao seu caráter hidrofílico. Diversos estudos apresentam estratégias de compatibilização entre a fibra e a matriz, seja por modificação química da carga ou por adição de agentes compatibilizantes, onde o objetivo é estabelecer um aumento da interação intermolecular entre as fases, favorecendo o acoplamento das cadeias e, consequentemente fornecendo ao material maiores resistências mecânicas (Alshaaer *et al.*, 2017; Virtanen *et al.*, 2016; Nair *et al.*, 2017; Demir *et al.*, 2006).

Um estudo feito por Demir *et al.*, (2006) apresentaram compósitos à base de polipropileno e bucha vegetal, onde foram aplicados alguns agentes compatibilizantes para melhorar a interação entre fibra e matriz. Os resultados morfológicos demonstraram que dois tipos de silanos favoreceram uma boa compatibilidade entre os componentes, reduzindo a absorção de água pelo material.

Patel e Dhanola (2016) estudaram a influência de cargas inorgânicas (CaCO_3 , Al_2O_3 , e TiO_2) para preencher os vazios presentes em compósitos de fibra de bucha vegetal e poliéster. Os autores observaram que o aumento da quantidade de fibra favorece o aparecimento de bolhas e poros na matriz, porém a adição de 5% de carbonato de cálcio e dióxido de titânio reduziram o volume destes poros comparado ao material sem aditivos.

Bhasney e colaboradores (2018) estudaram a influência da incorporação de celulose microcristalina em uma mistura de PLA/PEBDL pelo uso de técnicas de XRD, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), DSC, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FESEM) entre outras técnicas. O compósito foi preparado utilizando uma extrusora de dupla rosca. Foi observado que a adição de

1% de fibra reduz a resistência à tração em 56% comparando com o PLA puro, porém aumenta 12% da mesma comparado com a blenda PLA/PEBDL sem a fibra. Além disso, é relatado que a adição de fibra causa mudanças significativas na cristalinidade e propriedades mecânicas do material. Esse resultado foi atribuído a orientação da fibra e compatibilidade com a matriz.

Cao e colaboradores (2019) utilizaram nanocristais de celulose como aditivos para a melhorar as propriedades mecânicas de uma mistura de PLA e borracha natural epoxidada. A adição de 5phr de nanocristais celulósicos aumentou em cerca de 20% a resistência à tração e 65% o módulo de Young comparando com a mistura sem a nanocarga. Tal fato foi relacionado à indução da cristalinidade do PLA pelos nanocristais de celulose. Um outro estudo complementar constatou que a adição de pequenas quantidades de nanocristais de celulose em matrizes de PLA utilizando polietilenoglicol como dispersante fazem com que a celulose atue de forma similar ao talco como agente nucleante, favorecendo o aumento da cristalinidade no artefato final (Clarkson *et al.*, 2019).

Segundo Dong *et al.*, a baixa cristalinidade de muitos polímeros é um obstáculo quando o objetivo é a sua aplicação em materiais utilizados em impressão 3D. Para aprimorar as propriedades dos artefatos produzidos, Dong *et al.*, produziu nanofibras de celulose carbonizadas em forno em ar por 8h à 240°C seguido de mufla de N₂ a 1000° por 2h. Essas fibras foram adicionadas a uma matriz de poli(ácido láctico) (PLA), que após ser irradiado com micro-ondas, esta mistura sofreu um aumento da cristalinidade de forma localizada. Tal procedimento se mostrou eficiente para a indução da cristalinidade favorecendo a obtenção de artefatos por meio de impressão 3D.

Hegyesi *et al.* (2019) estudaram a degradação enzimática de nanocompósitos de PLA e celulose constatando que a presença desta carga acelera o tempo de degradação do polímero. Outro estudo (Kalita *et al.*, 2020) avaliou a biodegradação por dosagem de CO₂ de blendas de PLA e PCL com adição de celulose microcristalina em diferentes composições. Foi relatado que a presença de PCL e celulose favorecem a biodegradação do material comparando com o PLA puro.

Kyutoku *et al.* (2019) elaboraram biocompósitos de PLA e fibras de celulose modificada quimicamente com grupamentos epóxis e testaram a sua degradação em temperaturas acima da ambiente (60°C). Foi observado que a modificação química na fibra não só favoreceu a melhora nas propriedades mecânicas, devido a maior adesão

fibra e matriz, como também aumentou a resistência térmica do compósito frente à matriz e aos compósitos contendo as fibras não modificadas. De modo similar, LEGARS *et al.* (2020) graftizaram poli(metacrilato de glicidila) em nanocristais de celulose para aplicação como carga em compósitos de PLA, observando que a adesão da fibra à matriz foi melhorada de forma significativa.

Gonzalez e colaboradores (2020) prepararam aerogéis absorventes para retirada de materiais oleosos utilizando nanocelulose obtida de biomassa marinha e PLA. Foi constatado que a adição de PLA a estes materiais favoreceu uma maior absorção de óleos caracterizando uma maior hidrofobicidade comparada ao aerogel puro. Foi relatado que este tipo de material apresenta um grande potencial para ser aplicado tanto em blocos absorventes em derramamento de óleos como em embalagens alimentícias.

O efeito da adição de carbonato de cálcio em compósitos de PLA e microfibras de celulose foi estudado por Moo-Tun e colaboradores (2020). Neste estudo, bioespumas foram preparadas sendo investigado a resistência do material à umidade, densidade e porosidade. Os autores reportaram que tal material pode ser utilizado em ambientes úmidos que as suas propriedades permanecem estáveis e considera uma boa aplicabilidade para substituir espumas não biodegradáveis.

Rahman *et al.* (2021) elaboraram estudo sobre o uso de resíduos da produção de farelo de trigo como carga em compósitos de polipropileno (PP) e PLA. O resíduo foi tratado com hidróxido de sódio, reduzindo teores de gorduras, amido e proteínas, aumentando o teor de celulose de 11% para 30%. Foi observado que o material obtido com o PP como matriz apresentou um aumento na sua resistência à flexão utilizando teores de fibra acima de 20% e a tensão no escoamento foi análoga ao PP puro, no entanto a resistência ao impacto apresentou uma queda em seu valor. Já os compósitos feitos com p PLA apresentaram pioras nas resistências mecânicas frente ao PLA puro, onde a justificativa foi que o material sofreu degradação e suas fibras não apresentaram boa compatibilidade à matriz.

Mondal *et al.* (2021) prepararam nanofibras de celulose a partir de biomassa marinha (resíduos de alga verde *Dunaliella tertiolecta*) e elaboraram compósitos à base de PLA. Os filmes do biocompósito foram preparados utilizando a técnica de evaporação de solvente, onde foi observado que a presença das fibras acelera o processo de formação dos cristalitos, aumentando a cristalinidade do material.

Compósitos de poliésteres e fibra de bananeira foram elaborados e estudados por Aseer *et al.* (2022) em busca de um destino alternativo a esse resíduo além da incineração para a obtenção de energia. Foram elaborados compósitos com teores de fibras variando de 1 a 10% e observado que a presença da fibra aumentou a tensão no escoamento do material além de melhorar a capacidade de absorção de água, devido à característica da fibra.

Pascoli *et al.* (2022) apresentaram um estudo sobre o preparo e obtenção de nano e microfibrilas de celulose para a aplicação em biocompósitos de poli (álcool vinílico) (PVA). Segundo os autores, uma nova rota mais barata e mais sustentável utilizando ácido peracético (uma mistura em equilíbrio de peróxido de hidrogênio, ácido acético e água) foi aplicada no tratamento do resíduo de palha de trigo. As fibras obtidas foram aplicadas à matriz polimérica e suas propriedades mecânicas foram testadas, sendo reportado um aumento simultâneo nos módulos elástico e de tensão no escoamento do material, além de aumento da tensão na ruptura.

Del Rosario *et al.* (2022) estudaram a degradação causada por larvas de *Ulomoides dermestoides*, conhecido popularmente como larva do tenébrio ou tenebra em filmes de misturas de amido termoplástico (TPS) e PLA em ambiente de compostagem por 5 dias. Foi identificada a metabolização do TPS pelas larvas e hidrólise do PLA por ensaios de FTIR. A análise TGA indicou redução da estabilidade térmica do material e o DSC apresentou dados que indicavam o aumento da cristalinidade do PLA após ação das larvas. Foi observado ainda que as larvas conseguem promover a biodigestão ou biodegradação de 80% do TPS e biodesintegração de 50% do PLA.

Ren *et al.* (2022) produziram quatro trabalhos envolvendo nanofibras de celulose modificadas que foram utilizadas no preparo compósitos a base de PLA. O primeiro estudo relata a etapa de processamento de espumas expandidas do compósito por meio de despressurização com dióxido de carbono supercrítico. As espumas obtidas foram testadas mecanicamente por ensaios de compressão, demonstrando excelente performance no ensaio frente ao PLA puro, devido à presença das fibras.

No segundo estudo de Ren e colaboradores (2022), as nanofibras de celulose sofreram processos de acetilação para modificação superficial aumentando sua hidrofobicidade visando melhorar as propriedades térmicas e retardar a taxa de cristalização dos compósitos expandidos de PLA. Os compósitos apresentaram

aumento na cristalização e nas propriedades térmicas comparados ao PLA puro. A processabilidade do material foi avaliada e as fibras aumentaram em 20% a expansibilidade do material para produção de espumas, sendo uma ótima alternativa para uso como embalagem e materiais da construção civil.

Na sequência de estudos, Ren *et al.* (2022) apresentaram um novo trabalho que avaliou as propriedades mecânicas e reológicas das espumas expandidas feitas a partir do compósito de PLA e nanofibras de celulose. Foi observado um aumento na tensão no escoamento (~180%) e no módulo de tensão (~150%) do compósito comparado ao polímero puro expandido.

Ren e colaboradores (2022) também investigaram a cristalização de estereocomplexos de PLLA e PDLA visando obter misturas com propriedades físicas e mecânicas aprimoradas ao modificar a cristalinidade. Utilizando nanofibras de celulose (CNFs) como agentes de cristalização foi preparada uma mistura racêmica de PLLA/PDLA e observado que o tempo de formação dos cristalitos estereocomplexos foi reduzido com a adição das CNFs, evitando a formação de homocomplexos devido ao favorecimento de interações intermoleculares entre o polímero e as fibras.

Saepoo e colaboradores (2023) prepararam compósitos moldados por compressão à base de amidotermoplástico e fibras lignocelulósicas do mesocarpo do dendê. A fibra foi reduzida a tamanho de pó em moinho de bolas, obtendo tamanho de partícula mínimo de 33 µm. Compósitos com teor de 50% de fibra foram testados mecanicamente e termicamente obtendo aumento nos valores de resistências térmicas e mecânicas frente ao amido termoplástico puro. A biodegradabilidade também foi testada e observou-se que ocorreu aumento da resistência a microrganismos, aumentando o tempo de prateleira de possíveis embalagens feitas com esse material.

A modificação de cargas e aplicação em compósitos é abundante na literatura, porém é raro encontrar trabalhos que usam métodos mecânicos como forma de valorização de resíduos agroindustriais e posterior aplicação como carga em biocompósitos. Sendo assim, não foi possível encontrar trabalhos com uma abordagem próxima ao que foi realizado nesta tese, o que corrobora para uma maior necessidade, interesse e real destaque para o desenvolvimento desta pesquisa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As principais matérias-primas empregadas no desenvolvimento desta tese foram:

- Ecovio® F2224 (densidade $1,25 \text{ kg. m}^{-3}$ e índice de fluidez de $4,75 \text{ g.10 min}^{-1}$ a 190°C e 5kg) produzido pela Basf e adquirido da Oeko® Bioplásticos;
- Agrosíduo de bucha vegetal doado ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA/UFRJ) proveniente de uma Cooperativa localizada na cidade de Bonfim, Minas Gerais;
- Celulose branqueada de pinho taeda marca Fluff no formato de folha com gramatura de 700 g.m^{-2} e umidade entre 7–8 %, doada pela Teadit Industria e Comércio Ltda.;
- Óleo de Coco extravirgem Copra, adquirido em mercado local.

3.2 Equipamentos

Os seguintes equipamentos foram utilizados no desenvolvimento desta tese:

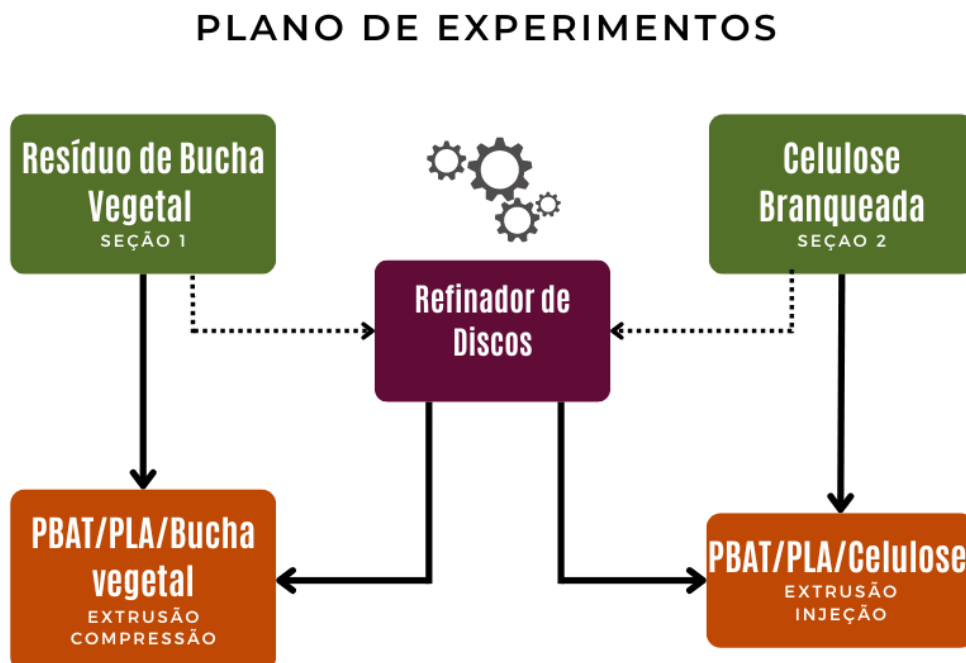
- Analisador dinâmico mecânico DMA Q800, *TA Instruments* (LETPP/UERJ);
- Analisador Termogravimétrico *TA Instruments*, série Q, modelo Q500 (IQ/UERJ);
- Difrátômetro de raios X - Bruker-AXS D8 Advance Eco (CETEM);
- Plastômetro *Dynisco Kayeness Polymer Test Systems* – MFI, modelo LMI4003 (IMA/UFRJ);
- Espectrômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) *Perkin Elmer Spectrum One* (IQ/UERJ);
- Estufa com circulação de ar, Nova Ética, modelo LBC 400/9D (IMA – UFRJ);

- Extrusora dupla rosca corrotacional Haake Rheomex, modelo PTW 16OS, de diâmetro igual a 16mm e com relação comprimento por diâmetro (L/D) igual a 25 (IQ - UERJ);
- Extrusora duplarrosca corrotacional TeckTril, modelo DCT-20, com rosca do tipo modular e interpenetrante, diâmetro de 20 mm e razão L/D = 36 (IMA – UFRJ);
- *Hidrapulper* de laboratório (Teadit);
- Injetora *Arburg Allrounder 270 S* (400 – 170), com parafuso de 30 mm de diâmetro e razão L/D = 20 (IMA – UFRJ);
- Máquina de ensaios mecânicos universal (EMIC DL2000) (IQ/UERJ);
- Máquina para teste de impacto, modelo Resil Impactor, da CEAST (IMA – UFRJ);
- Medidor Schopper Riegler modelo SR/P (Teadit);
- Microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSM-6510/LV (IQ – UERJ);
- Microscópio óptico Nikon SMZ800 (Teadit);
- Misturador de pó VH VH CFW-10 (IMA/UFRJ);
- Moinho de facas tipo Willey Solab, modelo SL-32 (IMA/UFRJ);
- Prensa Carver modelo C (IMA/UFRJ);
- Refinador de discos de laboratório Regmed modelo MD-300 (Teadit);
- Reômetro rotacional, modelo Anton Paar Physica MCR 301 (IQ – UERJ);
- Secador de Ponto Crítico Automático Leica EM CPD300 (IQ – UERJ);

3.3 Planejamento da Parte Experimental

De modo a atender os objetivos delineados nesta tese, a parte experimental foi dividida em duas seções. A primeira é voltada a estudar o impacto de aplicar o processo de refino mecânico no tratamento o resíduo de bucha vegetal quando essas fibras são usadas para produção de biocompósitos. A segunda seção consiste na realização de um estudo similar, porém aplicado a fibra de celulose branqueada. Em ambos os casos, as fibras refinadas foram usadas na produção de biocompósitos à base da mistura comercial de 50% PBAT e 50% PLA. A Figura 9 (Pag.27) ilustra essa estratégia de estudo.

Figura 9 – Diagrama de blocos contendo o planejamento da parte experimental.



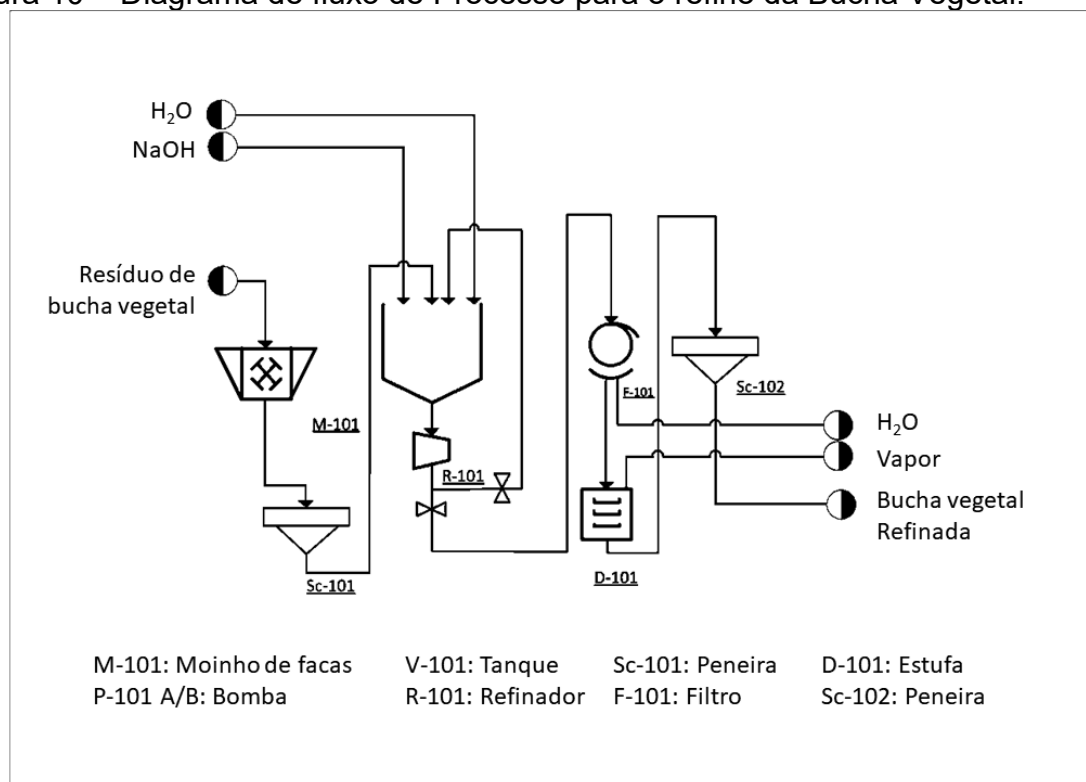
Fonte: O autor, 2023.

3.3.1 Descrição da Parte Experimental – Seção 1: Adaptação do refino mecânico como ferramenta de modificação de fibras de bucha vegetal, elaboração e estudo de seus biocompósitos à base de PBAT/PLA.

3.3.1.1 Processo de Refino mecânico aplicado ao resíduo de bucha vegetal

A Figura 10 (Pág. 28) apresenta o diagrama ilustrando as etapas necessárias ao processamento do resíduo de bucha vegetal aplicado ao resíduo de bucha vegetal.

Figura 10 – Diagrama de fluxo de Processo para o refino da Bucha Vegetal.

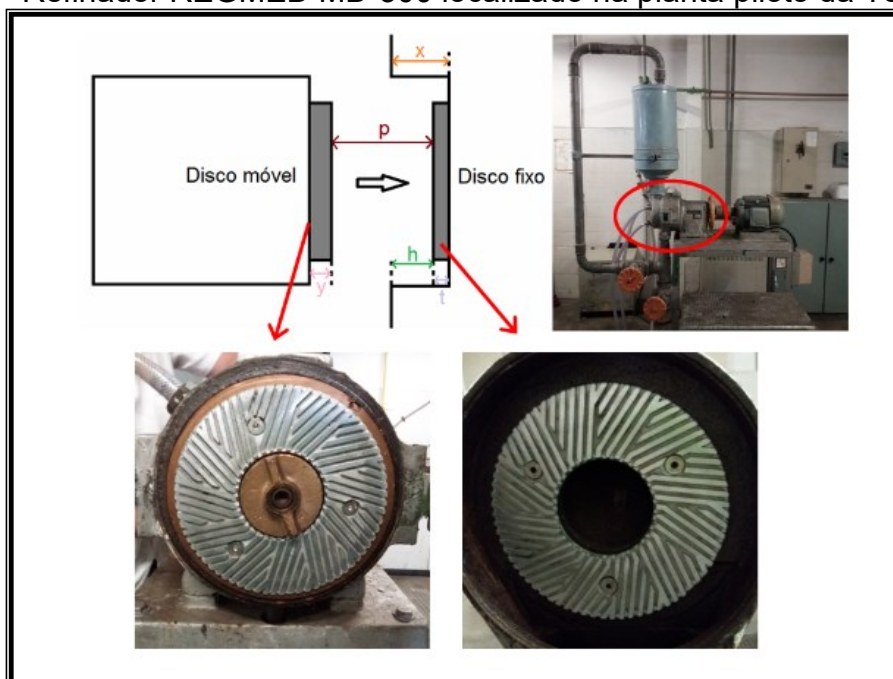


Fonte: O autor, (2023)

Antes de ser refinada, as aparas de bucha vegetal foram lavadas para retirada de qualquer contaminante presente, secas em estufa de circulação de ar a 60°C por 24 horas, moída em moinho de martelos (100HP, 1700 RPM), e em seguida classificado por peneira Tyler (mesh 20). Ao final desta etapa de limpeza, uma quantidade de bucha moída, cerca de 1 kg, foi reservada e nomeada como NR (*non-refined*), servindo de referência no estudo como amostra da bucha que não sofreu refino.

O processo de refino da fibra de bucha vegetal foi realizado na planta piloto da empresa TEADIT indústria e Comércio Ltda, utilizando o refinador de discos duplo pilão MD-300. A Figura 11 (Pag.29) apresenta fotos e um esquema o refinador MD-300.

Figura 11 – Refinador REGMED MD-300 localizado na planta piloto da Teadit.



Fonte: O autor, 2023.

Como não foi encontrado na literatura nenhuma referência de parâmetros de processo (tempo de refino, afastamento entre os discos, consistência da polpa, amperagem do motor) aplicados ao refino da bucha vegetal, decidiu-se inicialmente realizar o processo usando os parâmetros sugeridos pela Teadit, e a partir deste fazer os ajustes necessários.

O preparo das amostras de bucha vegetal para o refino consistiu em pesar 450g de bucha e em seguida adicionar essa massa em tanque contendo 15L de água de modo a obter uma concentração de 3%, similar à concentração da polpa de celulose que é preparada para o refino em refinador de discos. Visando facilitar o acesso da água à celulose presente na bucha de vegetal e assim auxiliar o processo de refino (Gharehkhani *et al.*, 2015, Adewuyi; Pereira, 2017), foi adicionado 5,6g de NaOH (0,01 mol/L) à suspensão aquosa de fibra de bucha vegetal, sendo a mistura básica deixada em repouso por 12 horas.

Após esse período, a suspensão básica de bucha vegetal foi submetida ao processo de refino utilizando o afastamento dos discos de 0,9mm, o que gerou uma amperagem de 14 – 17A. Inicialmente foram estabelecidos quatro tempos de refino, ou seja, 10, 7, 4 e 2 minutos, no entanto as tentativas feitas com tempos de 7 e 10 minutos não tiveram sucesso, pois, nos dois casos, a viscosidade da polpa de bucha vegetal aumentou significativamente, causando entupimento da tubulação de reciclo

do refinador. Deste modo, só foi possível processar bucha vegetal nos tempos de 2 e 4 minutos. A Tabela 1 apresenta a codificação adotada para as amostras de bucha vegetal.

Tabela 1 – Amostras de bucha vegetal obtidas após refino.

Nomenclatura	Descrição	Tempo de refino (min)
NRB	Bucha não refinada	0
MRB	Bucha de médio refino	2
HRB	Bucha de alto refino	4

Fonte: O autor, 2023.

Ao final dos tempos de refino, as polpas de bucha vegetal (MRB e HRB) foram filtradas e lavadas com água até pH neutro e secas em estufa com circulação de ar à 50°C por 40h. Após a secagem, as fibras de bucha vegetal MRB e HRB foram submetidas novamente à seleção em peneira Tyler de tamanho 20 *mesh* e reservadas em potes plásticos com tampa para a etapas de elaboração dos biocompósitos.

3.3.1.2 Preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/Bucha vegetal

Biocompósitos à base de PBAT/PLA com bucha vegetal refinada foram preparados com teores de 2,5%, 5%, 10% e 15% em massa. Devido à quantidade limitada de material, foram utilizadas nesta avaliação as amostras NRB e HRB. O código experimental usado na identificação dos biocompósitos foi AAA-BB, onde AAA representa o tipo de fibra e BB representa a quantidade de fibra (2,5, 5, 10 e 15% m/m). Todos os biocompósitos continham 2% de óleo de coco (auxiliar de processo), que foi adicionado para auxiliar na adesão das fibras aos pellets, evitando, portanto, a segregação no funil de alimentação da extrusora. A Tabela 2 (Pág. 31) apresenta as formulações utilizadas neste estudo.

Tabela 2 - PBAT/PLA e formulações dos biocompósitos PBAT/PLA/HRB e PBAT/PLA/NRB (% m/m)

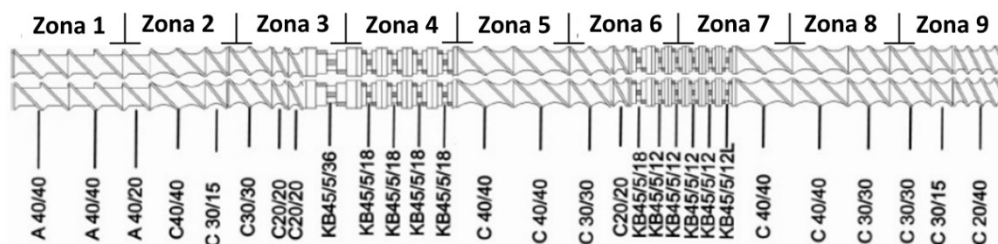
Componentes	PBAT/PLA	HRB-2.5	HRB-5	HRB-10	HRB-15	NRB-2.5	NRB-5	NRB-10	NRB-15
PBAT/PLA	98	95.5	93	88	83	95.5	93	88	83
HRB	-	2.5	5	10	15	-	-	-	-
NRB	-	-	-	-	-	2.5	5	10	15
Óleo de coco	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Fonte: O autor, 2023.

Resumidamente o processamento do PBAT/PLA, PBAT/PLA/HRB e PBAT/PLA/NRB foi feito em três etapas: pré-mistura, extrusão e moldagem por compressão.

Primeiramente, as quantidades de PBAT/PLA (pellet) e buchas vegetal HR e NR de cada formulação (Tabela 2) foram pesadas e misturadas por 5 min a 70–100 rpm em um misturador de pó "V" (CFW-10). Em seguida cada lote foi disposto em bandejas e levados a estufa com circulação forçada de ar por 24 horas na temperatura de 60°C a fim de retirar a umidade. Ao final deste tempo, cada lote foi retirado da estufa, o óleo de coco foi adicionado, e a mistura adicionada a extrusora dupla rosca corrotante Tecktril DCT-20. Os parâmetros de extrusão foram: rotação de rosca de 200 rpm, taxa de alimentação de 5 kg.h⁻¹, perfil de temperatura de 70/150/165/165/165/165/170°C, e o perfil do parafuso mostrado conforme apresentado na Figura 12 (Pág. 32).

Figura 12 - Perfil da rosca da extrusora Tecktril DCT-20.



Fonte: O autor, 2023.

Ao final de cada extrusão, as formulações obtidas foram peletizadas e secas em estufa de ar forçado a 60°C por 20 h antes da moldagem por compressão feita na temperatura de 170°C por 3 min com pressão de 5 MPa na prensa Carver modelo C. Ao final dos 5 minutos, os moldes foram retirados da prensa aquecida e colocados em outra prensa Carver a 5 MPa por 2 min para que fossem resfriados até temperatura ambiente. Ao total foram produzidos de 5 a 10 placas por experimentos com as dimensões de 100 mm x 100 mm x 1 mm.

3.3.2 Descrição da Parte Experimental – Seção 2: Processo de Refino mecânico aplicado no tratamento celulose e preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/Celulose

3.3.2.1 Processo de Refino aplicado a celulose

Utilizando a mesma planta piloto da seção 1 desta tese, foi realizado o processo de refino da fibra de celulose branqueada na empresa TEADIT indústria e Comércio Ltda (Figura 9 – Pág. 27).

A celulose recebida em formato de folhas foi cortada em pedaços de aproximadamente (5x5) cm². Em seguida, 450g de celulose foram pesados e adicionados em *Pulper* juntamente com 5L de água e batido por 5 minutos formando a polpa de celulose de aproximadamente 9% de consistência (relação massa de fibra por volume total, g/mL). Em seguida, esta polpa foi adicionada ao refinador e a

quantidade de água foi ajustada para obter uma consistência de 3% (450g de celulose em 15L de água). Além da consistência, os demais parâmetros de refino foram: afastamento entre discos de 0,9mm e tempo de refino de 4, 7 e 10 min.

Para obter materiais com diferentes graus de refino, foram ajustados os parâmetros como o afastamento entre os discos (de 0,9mm), amperagem do equipamento entre 14 e 17A, pH entre 6 e 7, e o tempo de refino (4, 7 e 10 minutos).

Ao final de cada um dos tempos de refino foi medido o grau de refino da celulose pelo método Shopper-Riegler (°SR), que é um método que avalia a drenabilidade das fibras e indica um teor de refino, ou seja, quanto mais refinada estiver a celulose, maior a quantidade de água retida nas fibras e maior o °SR.

As amostras de celulose refinada foram codificadas de acordo com o grau de refino obtido em três faixas, ou seja, baixo refino (LRC – *low refinement cellulose*; 15-20°SR), médio refino (MRC – *medium refinement cellulose*; 40-45°SR) e alto refino (HRC – *high refinement cellulose*; 70-75°SR) além da NRC (não refinada - *not refined cellulose*; 12°SR), conforme descrito na tabela 3.

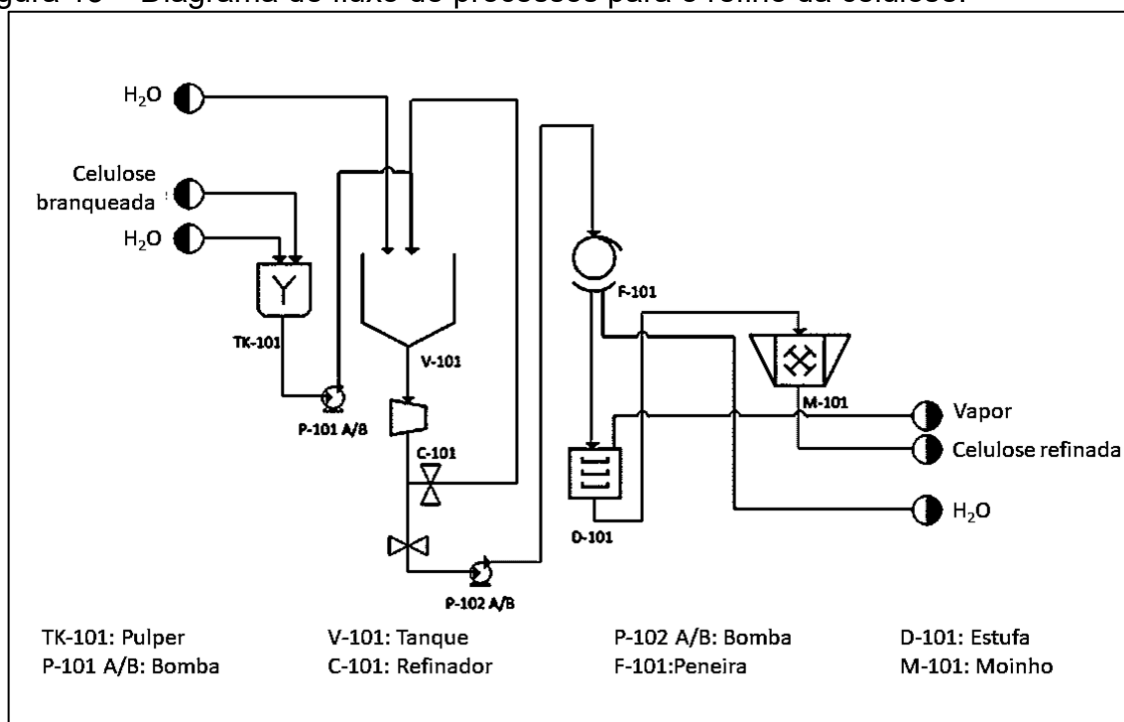
Tabela 3 – Identificação das amostras de celulose obtidas após refino e coagulação.

Nomenclatura	Descrição	Grau de refino (°SR)
NRC	Celulose não refinada	12 a 20°SR
MRC	Celulose de médio refino	35 a 45°SR
HRC	Celulose de alto refino	60 a 75° SR

Fonte: O autor, 2023.

Após o processo, as suspensões de celulose foram filtradas, separadas manualmente e em seguidas secas em estufa de circulação de ar à 50°C por sete dias. Os flocos obtidos foram desagregados através da passagem do material por um moinho de facas localizado no IMA-UFRJ. A Figura 13 (Pag.34) apresenta o diagrama de fluxo de processos (PFD) para o refino da celulose. É possível identificar de forma simplificada no fluxograma o caminho da celulose ao longo do processo, em que a fibra passa pelas etapas de desagregação, seguida de refino, filtração, secagem e moagem para obter o produto na forma de fibras desagregadas.

Figura 13 – Diagrama de fluxo de processos para o refino da celulose.



Fonte: O autor, 2023.

3.3.2.2 Preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/Celulose

Os compósitos foram obtidos em extrusora Haake dupla rosca localizada no Laboratório de processamento de polímeros do Instituto de Química da UERJ. Os pellets de PBAT/PLA e as fibras de celulose foram submetidos à secagem em estufa com circulação de ar à 50°C por 24h antes de realizar a mistura. Foram elaboradas misturas com teores de 1, 2,5, 5 e 10% de celulose.

Visando aprimorar o procedimento de adesão das fibras aos pellets na etapa de alimentação, foi feita a adição de 1% da massa total em óleo de coco como agente auxiliar de processo de forma análoga à realizada na seção 1 desta tese. As fibras obtidas identificadas como baixo refino (~17°SR) não foram utilizadas para o preparo de compósitos, devido à baixa disponibilidade de PBAT/PLA e devido à proximidade do seu grau Shopper-Riegler com o da fibra não refinada. A tabela 4 (Pág. 35) apresenta as formulações obtidas nesta seção.

Tabela 4 - PBAT/PLA e formulações dos biocompósitos PBAT/PLA/NRC, PBAT/PLA/MRC e PBAT/PLA/HRC (% m/m)

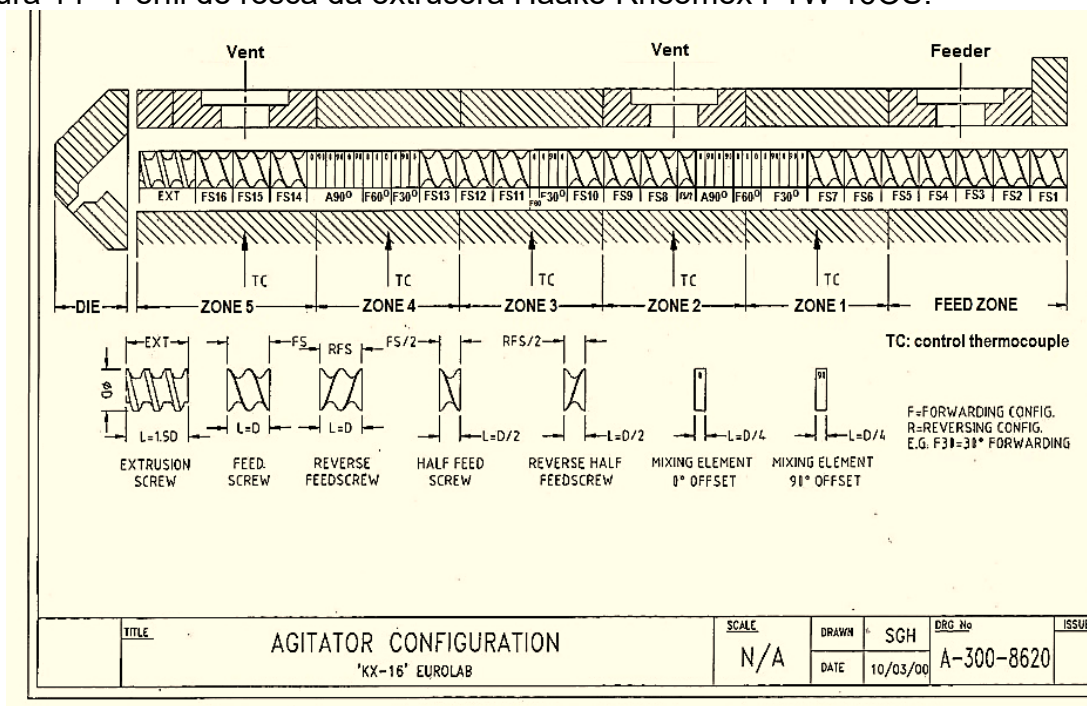
Componentes	PBAT/PLA	NRC-1	NRC-2	NRC-5	NRC-10	MRC-1	MRC-2	MRC-5	MRC-10	HRC-1	HRC-2	HRC-5	HRC-10
PBAT/PLA	99	98	97	94	89	98	97	94	89	98	97	94	89
NRC		1	2	5	10								
MRC						1	2	5	10				
HRC										1	2	5	10
Óleo de coco	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Fonte: O autor, 2023.

Para identificar as misturas preparadas foi adotada codificação “letra-número” similar ao apresentado na seção 1 desta tese, onde as letras iniciais representam o tipo de fibra (N para não refinada, M para médio refino e H para alto refino) e o número indica o teor em massa de fibra em cada formulação (1, 2,5, 5 ou 10%).

A extrusão foi realizada em extrusora Haake com razão L/D igual a 25, sob 150 rpm de rotação e velocidade de alimentação igual a 1kg/h. O perfil da rosca é apresentado na Figura 14 (Pág. 36) onde o perfil temperatura utilizado foi de 70/150/165/165/165//170°C.

Figura 14 - Perfil de rosca da extrusora Haake Rheomex PTW 16OS.



Fonte: Manual Haake PTW 16OS, 2023.

3.3.3 Caracterizações

As diversas técnicas aplicadas nas caracterizações das matérias-primas (celulose, bucha vegetal, PBAT/PLA) como também os biocompósitos de PBAT/PLA/bucha vegetal e PBAT/PLA/celulose foram:

3.3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Análise feita no espectrômetro Perkin Elmer Spectrum One. Amostras das matérias-primas e dos biocompósitos foram analisadas no modo de reflectância total atenuada (ATR) no intervalo de 600-4000 cm^{-1} , com o objetivo a investigar as contribuições dos polímeros nos biocompósitos e possíveis degradações sofridas durante o processamento.

3.3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta técnica foi feita no analisador termogravimétrico modelo Q500, da TA Instrument em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20°C/min de 50°C a 600°C. Esta análise foi escolhida visando conhecer o comportamento térmico das matérias-primas e dos biocompósitos.

3.3.3.3 Resistência à drenagem (grau Schopper Riegler, °SR)

Esta análise foi feita pela Teadit Indústria e Comercio com base na norma ISSO 5267. A resistência à drenagem, ou grau Schopper Riegler (°SR) é um método usado na indústria de Papel e Celulose para controle do processo de Refino, sendo um indicativo da dificuldade de a água escoar através do leito de fibras celulose, ou seja, quanto maior for o grau de refino, maior será a resistência à drenagem da polpa. De modo resumido, o cone de selagem do dispositivo é fechado e o cilindro de medição SR é posicionado sobre a abertura lateral. Uma alíquota de pasta de celulose retirada do refinador e ajustada para o volume de (1000 ± 5) ml e agitada para se obter uma suspensão de polpa homogênea. A suspensão é então vertida para o interior da câmara de drenagem. O cone de vedação é levantado cinco segundos após toda a suspensão da pasta ter sido adicionada. Quando não houver mais pingos de água do orifício lateral, o °SR é lido e o valor corrigido na curva da norma interna da Teadit para o padrão de 2 g de celulose.

3.3.3.4 Ensaio Mecânico – tensão versus deformação

As propriedades mecânicas relacionadas ao ensaio de tensão versus deformação dos PBAT/PLA e dos biocompósitos de PBAT/PLA/Celulose foram investigadas por meio da norma ASTM D638 utilizando a máquina de universal de

ensaio EMIC DL2000 com velocidade de afastamento de 5 mm.min^{-1} . Os resultados representam a média aritmética e respectivos desvios padrões dos resultados de cinco corpos de prova testados

3.3.3.5 Ensaio Mecânico – Impacto

O ensaio de impacto foi feito para as amostras de PBAT/PLA e dos biocompósitos de PBAT/PLA/Celulose com base na norma ASTM D256. Foi utilizado o equipamento CEAST Resil Impactor com pêndulo de 2J e lançamento a ângulo de 90° . Nesta técnica foi possível medir a resistência ao impacto (RI) e as energias de iniciação (EI) e de propagação (EP) das trincas. Os resultados apresentados representaram a média aritmética de, no mínimo, cinco corpos de prova testados por amostra

3.3.3.6 Reologia oscilatória

O comportamento reológico do PBAT/PLA e dos biocompósitos de PBAT/PLA/Celulose foi investigado usando o reômetro rotacional Anton Paar, modelo Physica MCR 301. O ensaio de varredura de frequência foi realizado sobre uma variação de frequência angular de 0,1 a 600 rad/s, a 180°C de temperatura e tensão de oscilação de 10 Pa, determinada previamente em ensaio para determinação da região de viscoelasticidade linear. Os dados gerados nas análises forneceram informações sobre o comportamento visco-elástico em relação a viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), em função da frequência angular (ω).

3.3.3.7 Análise dinâmico-mecânica - DMA

As propriedades mecânicas em função da temperatura foram investigadas, em triplicata, utilizando um analisador dinâmico mecânico DMA TA-Q800. Foram analisadas em tensão geométrica, amostras de 25mm x 5mm x 1mm, com oscilação de tensão de 0,09%, frequência de 1Hz, temperatura de 0 a 100°C e taxa de aquecimento igual a 3°C/min. Esta análise apresentou dados referentes à módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') a partir das curvas obtidas, informando também o valor do coeficiente angular da curva tangente em função da temperatura. Os módulos de armazenamento e perda indicam a habilidade do material em armazenar e dissipar energia respectivamente e a tangente indica o fator de amortecimento que representa a relação entre armazenamento e perda.

3.3.3.8 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias das fibras de bucha vegetal, celulose e da superfície de fratura (quebrados por criogenia) dos biocompósitos foram investigadas por meio do microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6510. As amostras de celulose foram secas em equipamento de ponto crítico Leica visando a facilitar a sua observação no microscópio. O método de secagem em ponto crítico é um procedimento que visa a secagem de amostras delicadas, preservando a estrutura superficial original do material que pode ser danificada com a evaporação da água devido às tensões superficiais da sua fase líquida. A secagem foi realizada utilizando uma suspensão de fibras em meio alcoólico que posteriormente foi trocado por CO₂ líquido para atingir o ponto crítico de secagem sem danificar as estruturas originais e modificadas das fibras. Para a microscopia, as amostras foram fixadas em *stubs* de latão com o uso de fita de carbono e recobertas com ouro para favorecer a condução elétrica. As amostras foram visualizadas utilizando aceleração de voltagem de 20kV e distância de trabalho igual a 10.

3.3.3.9 Análise dos dados

Quando aplicável, os dados gerados foram analisados Statgraphics Centurion version 18.1.12, TA Universal Analyses e PerkinElmer Spectrum. Gráficos foram plotados usando o software QtiPlot 0.9.8.3 e os desenhos foram criados usando drawio, ImageJ ou Inkscape 1.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

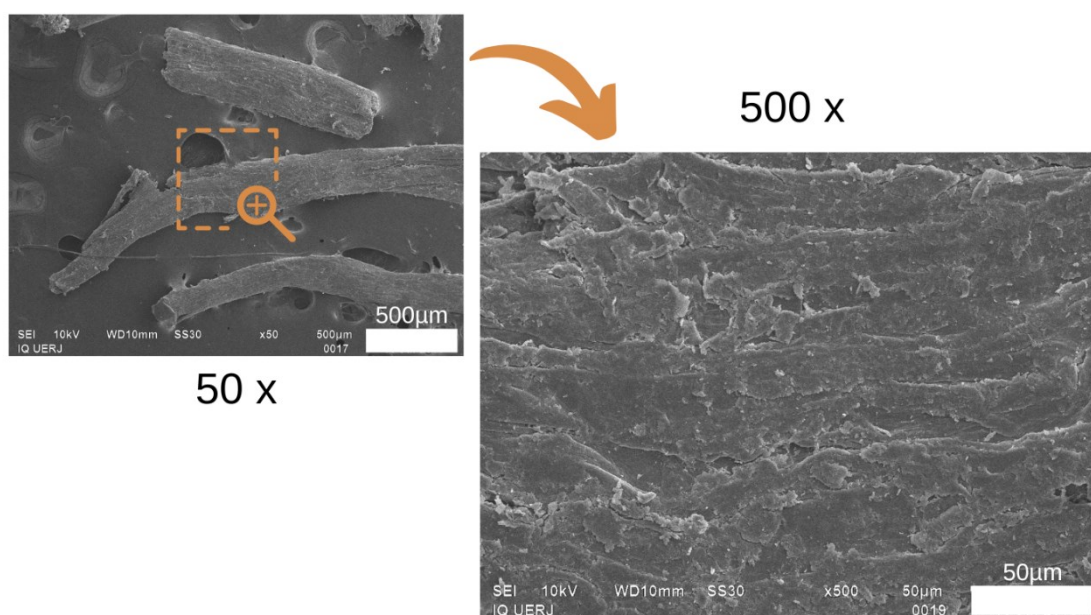
4.1 Caracterização das matérias-primas

4.1.1 Caracterização do resíduo de bucha vegetal

4.1.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A Figura 15 apresenta um esquema com as micrografias obtidas em SEM para as fibras oriundas do resíduo de bucha vegetal nos aumentos de 50x e 500x. É possível observar que esse material cru apresenta fibras tubulares, de diâmetros aproximados de 250 μm e analisando a morfologia sob uma maior ampliação, verifica-se a presença de uma superfície rugosa, característica esta que se mantém ao longo de todo o material. Escócio e colaboradores (2015) também identificaram as mesmas características morfológicas para este material.

Figura 15 - Micrografias em SEM para o resíduo de bucha vegetal.

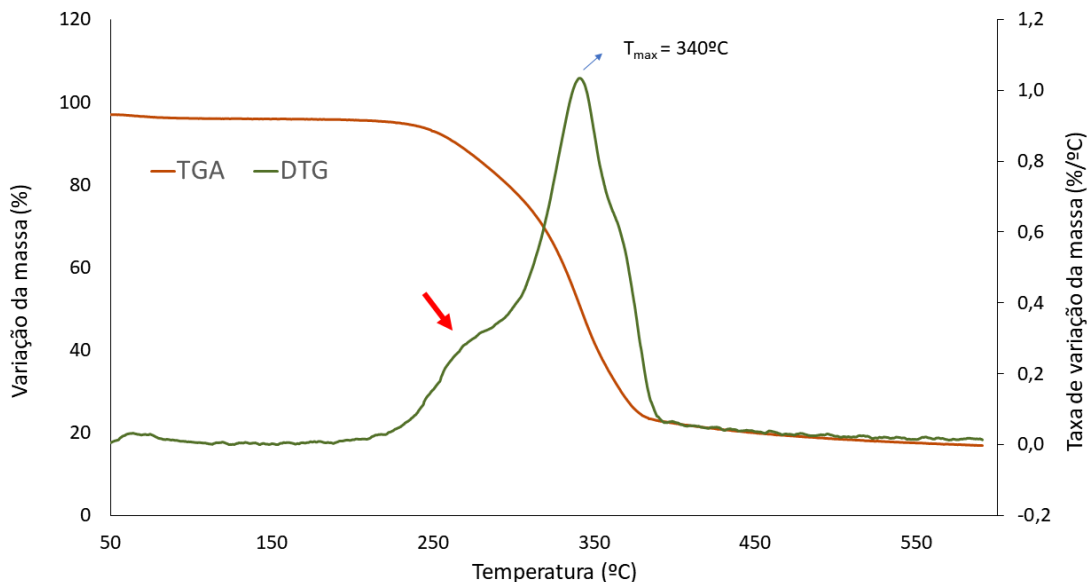


Fonte: O autor, 2023.

4.1.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica realizada no resíduo de bucha vegetal mostrou que a degradação do material ocorre sob maior taxa em temperatura de 340°C, em estágio único evidenciado pela presença de um único pico na sua DTG, porém ao observar os dados apresentados na Figura 16 de forma mais detalhada, é possível notar a presença de um “ombro” no pico de degradação (indicado pela seta vermelha), sugerindo que existe nessa amostra, materiais diversos (lignina, celulose e hemiceluloses) que passam pelo estágio termodegradativo em temperaturas próximas porém sob mecanismos diferentes (Paajanen; Vaari, 2017). Uma discussão mais detalhada sobre os componentes e os mecanismos da termodegradação da bucha vegetal será apresentada nos itens a seguir, confrontando os dados do resíduo com a bucha refinada.

Figura 16 – Perfil de degradação térmica do resíduo de bucha vegetal.



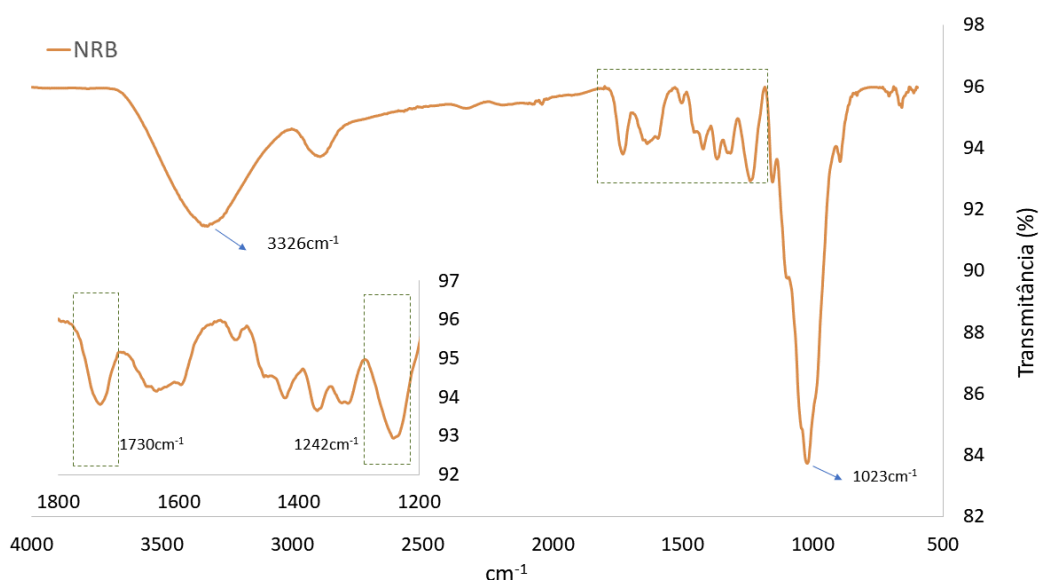
Fonte: O autor, 2023.

4.1.1.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise por FTIR visa identificar por meio das características vibracionais das ligações químicas, grupos funcionais específicos presentes nos compostos. A Figura 17 apresenta o espectro vibracional em infravermelho realizado por ATR no resíduo de bucha vegetal com um destaque da região compreendida entre 1800 e 1200 cm^{-1} pois apresenta a maior parte das absorções vibracionais relevantes para a celulose, hemicelulose e lignina.

De acordo com a literatura (Boukir *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2013; Dai & Fan, 2011), a absorção compreendida na região de 1730 cm^{-1} pode ser indicativa de vibrações de estiramento de grupamentos carboxila e acetil que são presentes nas hemiceluloses, pectina e ceras. A absorção fraca em 1242 cm^{-1} é atribuída a vibração do anel aromático presente na lignina (Boukir *et al.*, 2019, Xu *et al.*, 2013,) e ao estiramento do C-O-C de éter presente na hemicelulose (Boukir *et al.*, 2019; Hoi & Martincigh, 2013).

Figura 17 – Espectro em IR para o resíduo de bucha vegetal.



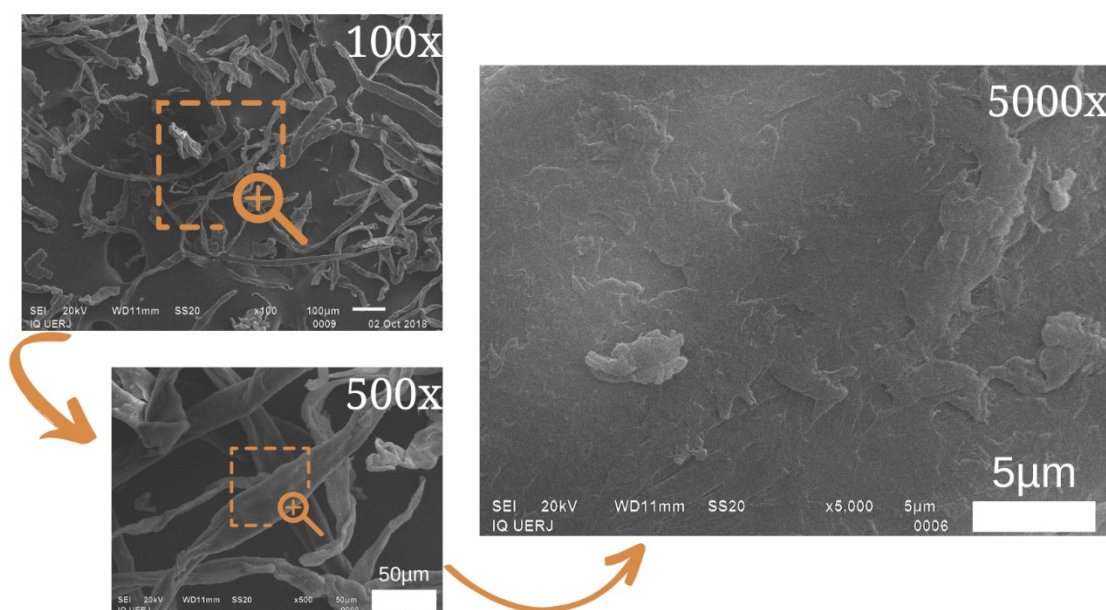
Fonte: O autor, 2023.

4.1.2 Caracterização da celulose branqueada de pinho

4.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 18 apresenta as micrografias em SEM para as fibras de celulose branqueada em aumentos de 100x, 500x e 5000x. É possível observar que o material é formado homogeneamente por finas fibras de caráter tubular achatado, de espessuras próximas à 30 μ m. A superfície da fibra apresenta um aspecto pouco rugoso, onde não se observa a presença de poros ou marcas acentuadas.

Figura 18 – Morfologia avaliada por SEM da fibra de celulose conforme foi obtida.



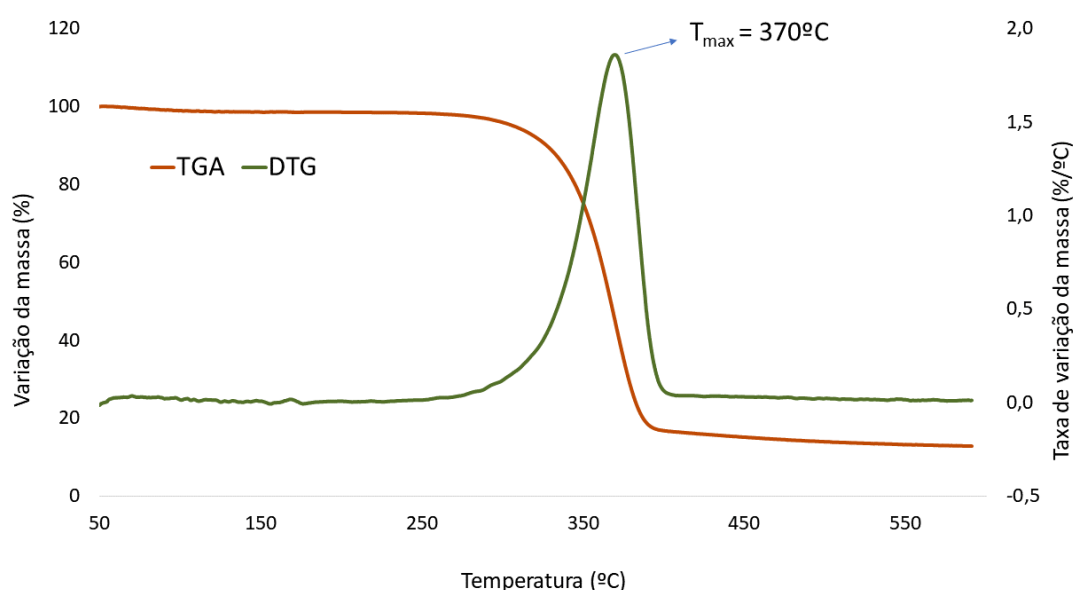
Fonte: O autor, 2023.

4.1.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para as fibras de celulose branqueada, o termograma apresentado na Figura 19 mostrou que a temperatura de 370°C é onde ocorre a maior taxa de degradação deste material. Apesar de ser um material oriundo de fonte natural, a celulose

branqueada passa por diversos tratamentos industriais que visam o seu enriquecimento e melhoria em suas propriedades mecânicas por meio da remoção de outros componentes básicos presentes nas fibras vegetais (lignina e hemiceluloses), assim, é possível perceber pela sua DTG que essa degradação ocorre em estágio único, sugerindo uma elevada eficácia no tratamento pelo qual este material foi submetido.

Figura 19 – Perfil de degradação térmica das fibras de celulose branqueadas da forma como foram obtidas (pré refino).



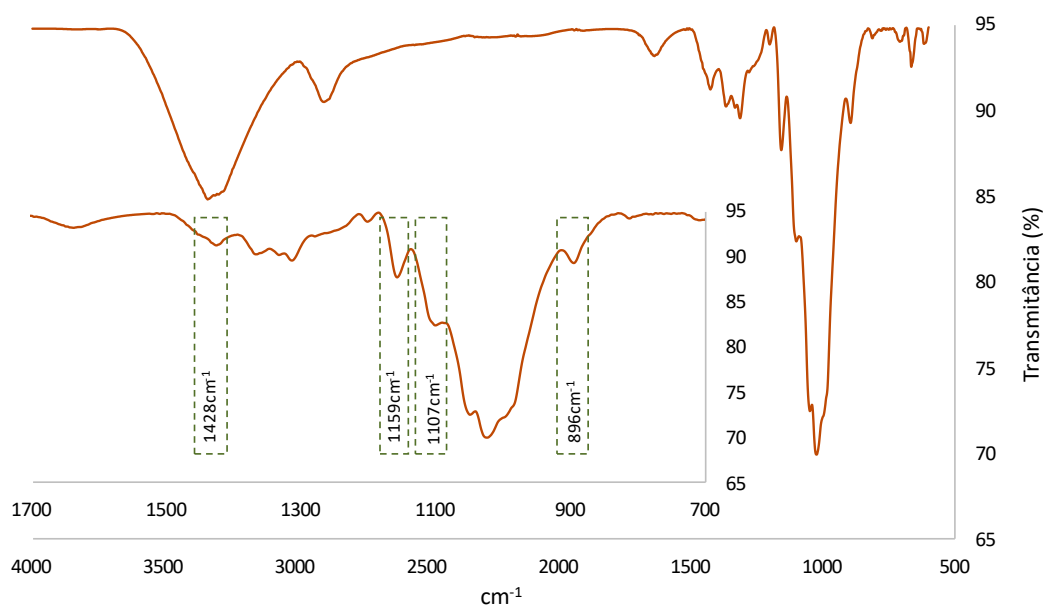
Fonte: O autor, 2023.

4.1.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

O espectro obtido por meio da análise de FTIR (Figura 20) mostrou a presença de absorção característica da celulose. É possível identificar a presença de absorção em 896cm^{-1} referente ao grupo -OH ligado ao carbono 1 (grupo C1), em 1107cm^{-1} do estiramento assimétrico do anel, em 1159cm^{-1} do estiramento assimétrico da ligação C-O-C e em 1427cm^{-1} provenientes da vibração simétrica do grupo CH_2 presente na celulose em sua forma cristalina celulose I. Estas absorções costumam desaparecer do espectro quando a fibra de celulose passa por transformações

estruturais, como processos químicos como inchamento provocado por entrada de água, ou em processos mecânicos como o refino. A estrutura original (celulose I) é perdida, formando novas ligações e gerando a estrutura secundária (celulose II) de caráter amorfo. (Yang *et al.*, 2017)

Figura 20 – Espectro de IR para as amostras de celulose branqueada.



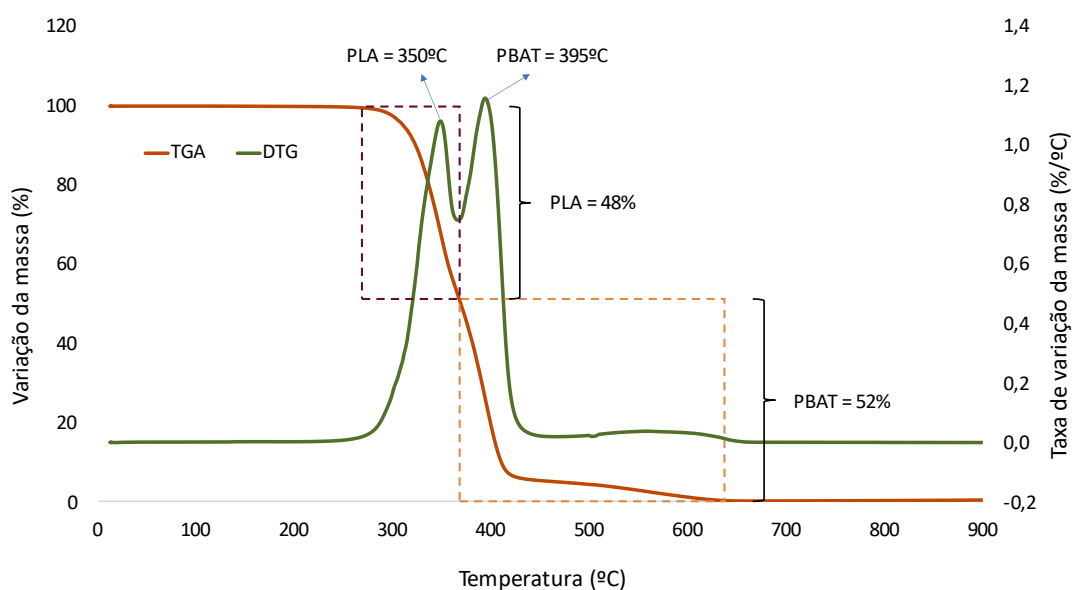
Fonte: O autor, 2023.

4.1.3 Caracterização da mistura PBAT/PLA

4.1.3.1 Análise Termogravimétrica

O termograma representado na Figura 21 mostra o perfil de degradação dos pellets da mistura PBAT/PLA. É possível identificar a presença de dois estágios de degradação, onde o primeiro é referente ao PLA, que ocorre em 350°C e o segundo estágio referente ao PBAT, ocorrendo em 395°C. (Xiang *et al.*, 2020). A análise também revelou que os percentuais de ambos os componentes poliméricos da mistura são aproximadamente de 50% para cada um deles (48% PLA e 52%PBAT).

Figura 21 – Perfil de degradação térmica da mistura PBAT/PLA.

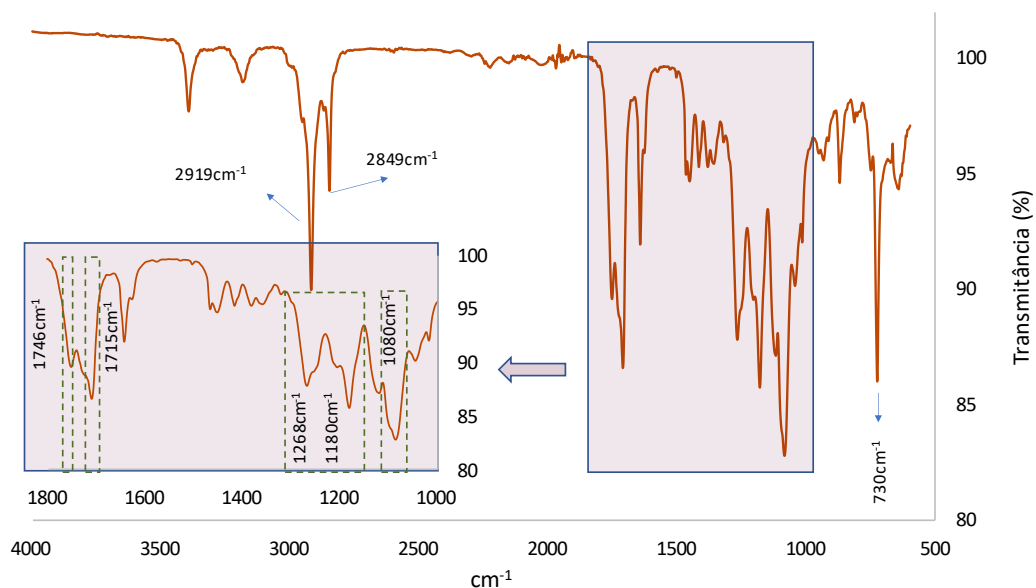


Fonte: O autor, 2023.

4.1.3.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR para os pellets da mistura PBAT/PLA mostraram a presença de absorção característica de ambos os polímeros. A Figura 22 apresenta as absorções em destaque para este material e a Tabela 5 elucida os grupos funcionais referentes à cada vibração.

Figura 22 - Espectro de FTIR para a mistura PBAT/PLA.



Fonte: O autor, 2023.

Tabela 5 – Principais absorções identificadas na análise de FTIR e suas respectivas atribuições.

Polímero	Estrutura	Região (cm ⁻¹)	Atribuição
PLA	$\left[\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	730	Estiramento dos quatro grupos CH ₂ adjacentes
		1080	Estiramento da ligação -O-
		1180, 1268	Torção do grupo C-O-C
PBAT	$\left[\text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O} \right]_m$	1715	Estiramento da ligação C=O de éster conjugado
		1746	Estiramento da ligação C=O

2849	Estiramento de grupos CH ₂
------	---------------------------------------

2919	Estiramento da ligação C-H
------	----------------------------

Fonte: O autor, 2023.

É possível notar a presença de absorção característica de grupos funcionais específicos de cada polímero, como por exemplo o estiramento dos 4 grupos CH₂ adjacentes existentes apenas no PBAT e o estiramento da carbonila de éster não conjugada com anel aromático presente apenas no PLA.

4.2 Seção 1: Processo de Refino mecânico aplicado no tratamento da bucha vegetal e preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/Bucha vegetal

4.2.1 Avaliação do processo de refino aplicado ao resíduo de bucha vegetal

4.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

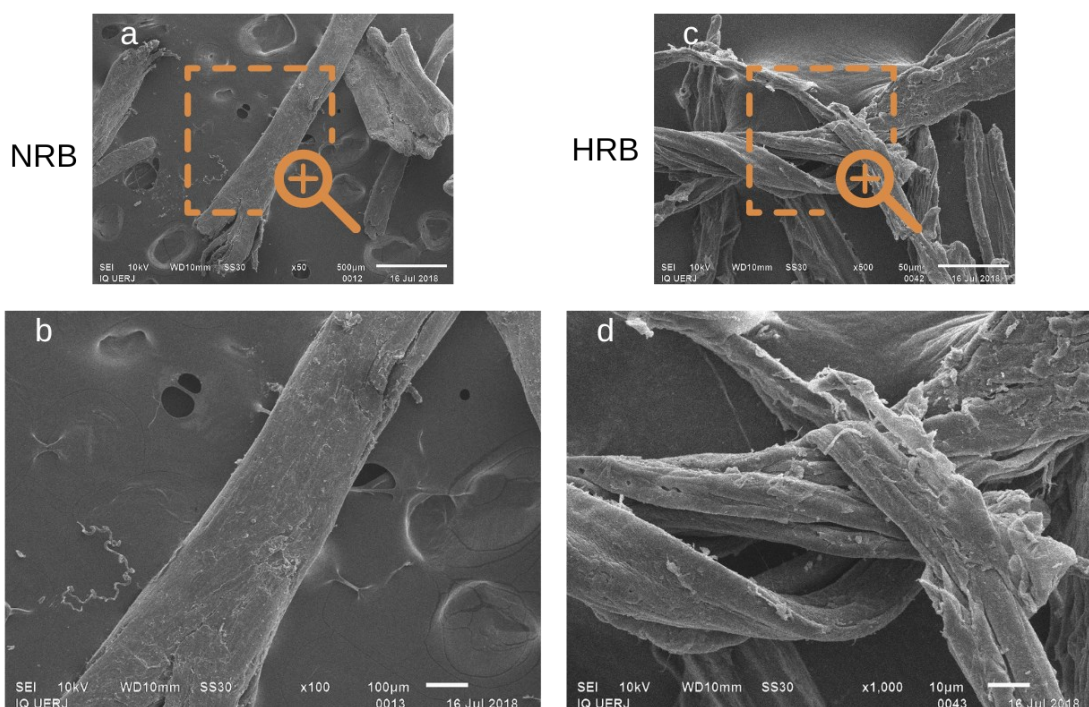
A morfologia das amostras NRB, HRB são mostradas na Figura 23. É observado que a fibra NRB se apresenta num formato tubular intacto (Figura 23.a) e sua superfície externa é regular e homogênea (Figura 23.b) apesar de ter sido submetida a moagem e peneiração. Além disso, não é possível observar a presença de nenhuma impureza na superfície da fibra não refinada.

Após o processo de refino, não é mais possível observar a estrutura intacta desta fibra e interessantes mudanças na morfologia podem ser observadas. Como foi mencionado na literatura (Gharehkhani *et al*, 2015, Park *et al*, 2016), o processo de refino causa efeitos de fibrilação externa que ocorre devido ao atrito e raspagem das

fibrilas superficiais e de fibrilação interna, que é caracterizada pela delaminação das fibras presentes nas paredes internas do material. Esse último tipo de fibrilação é gerado pela ação de forças de compressão que destrói as ligações internas entre as fibrilas de celulose, entre as fibrilas de celulose e hemicelulose e entre as fibrilas de celulose e a lignina causando um aumento da porosidade interna e como consequência, favorecendo a entrada de água.

Portanto, as morfologias observadas na Figura 23 (pag.51) para HRB comparada como a NRB indicam que a fibrilação interna é o efeito dominante para o processo de refino que favorece a delaminação e consequentemente separa as fibras em suas camadas mais internas. O refino faz com que agregados de microfibrilas sejam abertos e liberados no meio, sendo esse efeito o mais observado na amostra HRB além do corte (Figura 23.c)

Figura 23 – Micrografias em SEM das fibras oriundas do resíduo de bucha vegetal antes e após refino: NRB (a-b), HRB (c-d).



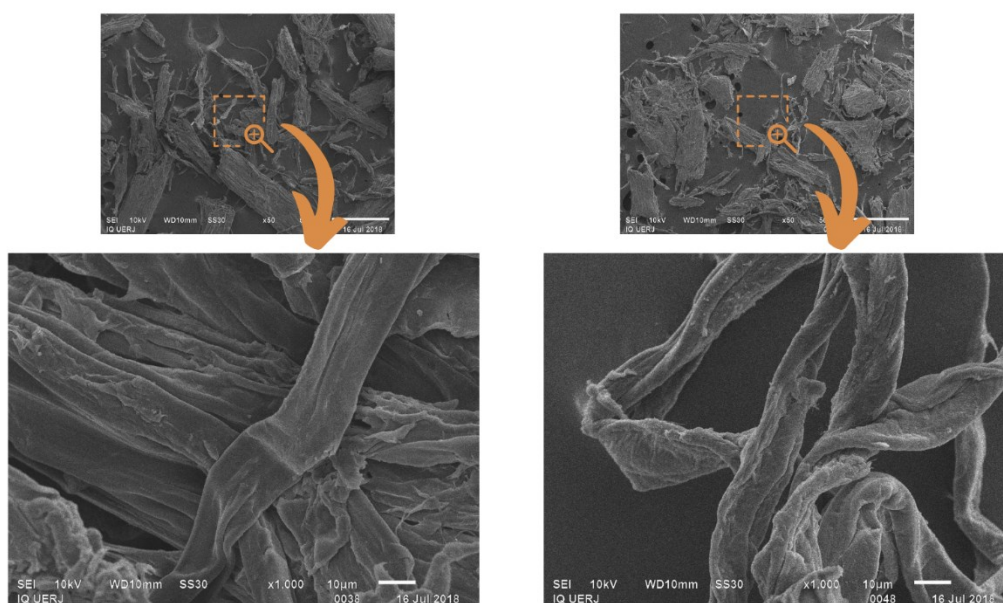
Fonte: O autor, 2023.

As fibras HRB se apresentam mais retorcidas que a NRB, sendo esse efeito algo relacionado a fibrilação interna do material (Gharehkhani *et al.*, 2015, Park *et al.*, 2016). Além disso, a HRS apresentou um grau de heterogeneidade em relação ao tamanho das fibras, ao observar a presença de fragmentos menores, indicando o efeito de corte, aumentando a área superficial deste material.

Tais mudanças morfológicas obtidas nas fibras de bucha vegetal devido ao beneficiamento por refino se mostram bastante interessante, desde que a área superficial e a flexibilidade contribuem para aumentar a eficiência de processos de tratamentos termoquímicos e biológicos, assim como a interação entre a fibra e diversos tipos de matrizes poliméricas para a produção de biocompósitos.

A Figura 24 (Pag.52) apresenta a comparação das micrografias obtidas para as fibras MRB e HRB. É possível observar que o processo de refino foi eficiente e atuou de forma similar em ambos os materiais, causando os mesmos efeitos nas fibras, gerando dois materiais com morfologias equivalentes. Devido à baixa disponibilidade de matéria prima para a elaboração dos compósitos e à estas características bem semelhantes entre as fibras MRB e HRB, a fibra HRB foi escolhida para seguir como a carga para as misturas a serem realizadas.

Figura 24 – Comparação morfológica entre MRB e HRB.



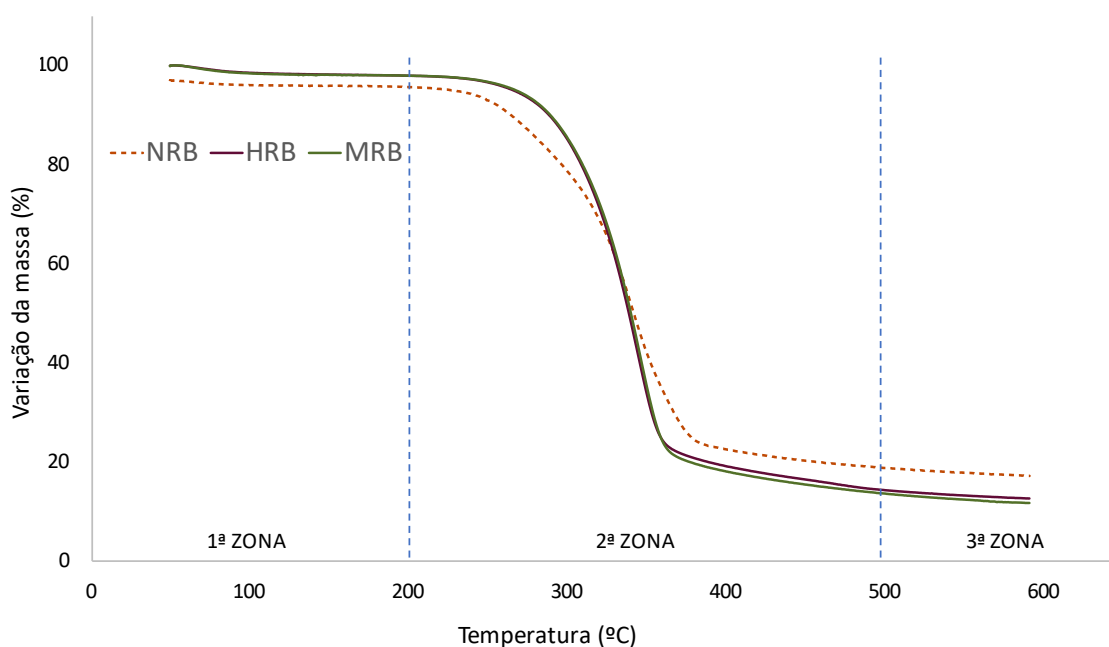
Fonte: O autor, 2023.

4.2.1.2 Análise Termogravimétrica

A Figura 25 (Pag.53) mostra os termogramas com a comparação de perda de massa (TGA) e a Figura 26 (Pag.53) a derivada de perda de massa (DTG) para as amostras NRB, MRB e HRB. Como foi relatado na literatura (El-Sayed, 2019), o

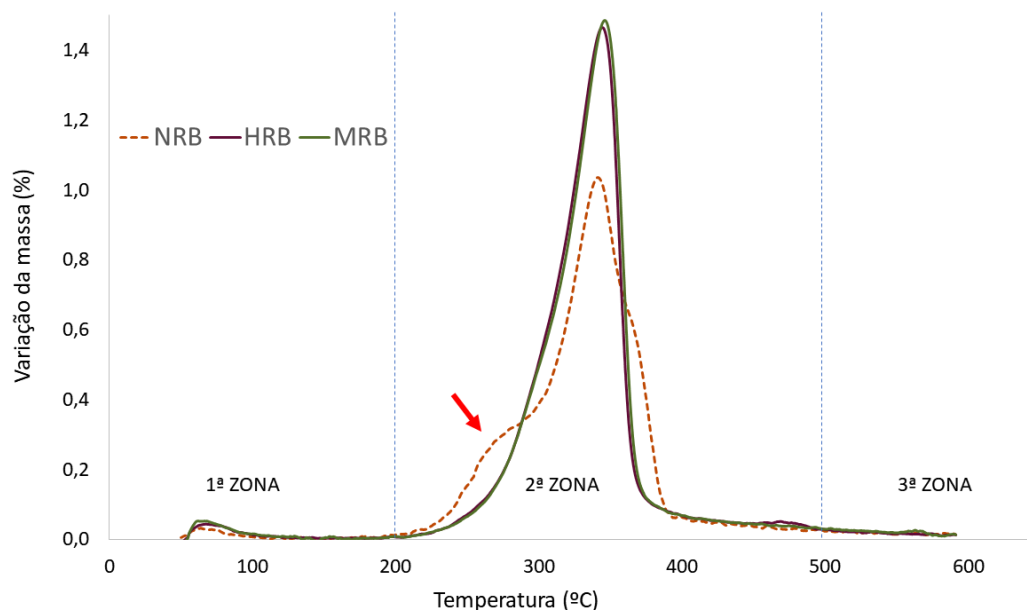
termograma pode ser dividido em três zonas. A primeira ($\sim 25 - 200^{\circ}\text{C}$) é nomeada zona de secagem, sendo caracterizada pela saída de umidade e materiais voláteis. A segunda zona ($\sim 200 - 500^{\circ}\text{C}$) é onde ocorre a pirólise ativa do material lignocelulósico e é caracterizada pela volatilização de uma grande quantidade de materiais. E por fim, a terceira zona ($\sim 500 - 1000^{\circ}\text{C}$) é a zona de pirólise passiva, descrita como uma vasta região de decaimento lento e sem presença de picos de degradação sendo descrita como a região de degradação final da lignina e de materiais carbonáceos.

Figura 25 - Perfil de degradação térmica para as amostras NRB (curva vermelha pontilhada), MRB (curva verde) e HRB (curva roxa).



Fonte: O autor, 2023.

Figura 26 – Taxa de variação da degradação térmica para as amostras NRB (curva vermelha pontilhada), MRB (curva verde) e HRB (curva roxa).



Fonte: O autor, 2023.

A Tabela 6 (Pág. 54) mostra as temperaturas em que ocorre o início da pirólise ativa da bucha vegetal (T_{onset}) e onde ela termina (T_{endset}) assim como a temperatura de taxa máxima de degradação (T_{max}) determinada pela curva da DTG.

Tabela 6 – Propriedades térmicas das amostras NRS, MRS e HRS (valores médios dos testes em triplicata)

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{endset} (°C)
NRS	241 ± 2	347 ± 1	389 ± 2
MRS	265 ± 2	344 ± 1	364 ± 1
HRS	269 ± 1	341 ± 1	362 ± 1

Fonte: O autor, 2023.

É observado uma pequena perda de massa próxima aos 100°C (pequeno pico observado na DTG, (Figura 26 - Pág. 53) relatado como liberação da umidade presente na bucha com percentuais em massa iguais a 1.6 ± 0.5 , 1.7 ± 0.3 , e $1.7 \pm 0.3\%$ para as amostras NRS, MRS e HRS respectivamente.

Acima de 200°C, é observado um pico principal na DTG (Figura 13) indicando a pirólise ativa da hemicelulose, celulose e lignina. Geralmente é relatado e aceito que a pirólise da hemicelulose e da celulose ocorrem em 220 – 315°C e 315 – 400 °C

respectivamente, mostrando um máximo de degradação em torno de 250 – 300 e 355°C (Paajanen; Vaari, 2017, Nsafu *et al*, 2015, Yang *et al*, 2007).

Diferente das hemiceluloses e da celulose, a degradação térmica da lignina ocorre em um largo alcance de temperaturas. Zhang *et al*. (2012) estudou a degradação térmica de três tipos de lignina (*Prairie Cordgrass*, *Aspen*, e *Kraft*) por TGA-FTIR e concluiu que a lignina pode conter voláteis que podem ser liberados entre 30 – 200°C, reportaram também que a decomposição desse componente corre de 200 a 500°C, sendo as taxas máximas de degradação ocorrendo em 330 – 390°C.

É observado na Figura 26 que a NRS apresenta um padrão de DTG diferente da MRS e HRS, isto é, o pico de degradação da NRS apresenta um ombro na temperatura de 296 ± 2 °C (identificado pela seta vermelha na Figura 26), sendo descrito como a degradação da hemicelulose apesar de parte da lignina também sofrer degradação neste estágio (Chen *et al*, 2015).

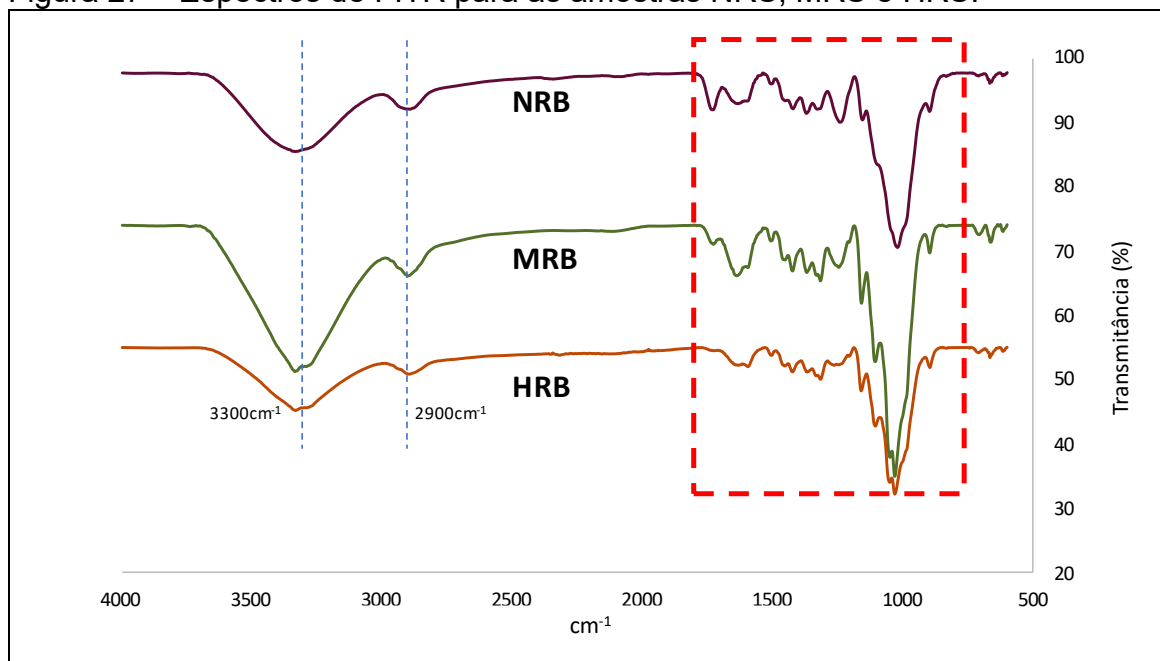
O desaparecimento deste ombro nas curvas MRS e HRS corrobora com o fato de que esta hemicelulose é extraída dos materiais ao longo do processo de refino. Além disso, a presença deste ombro na curva NRS justifica o fato desta apresentar menor T_{onset} do que a MRS e HRS (Tabela 6).

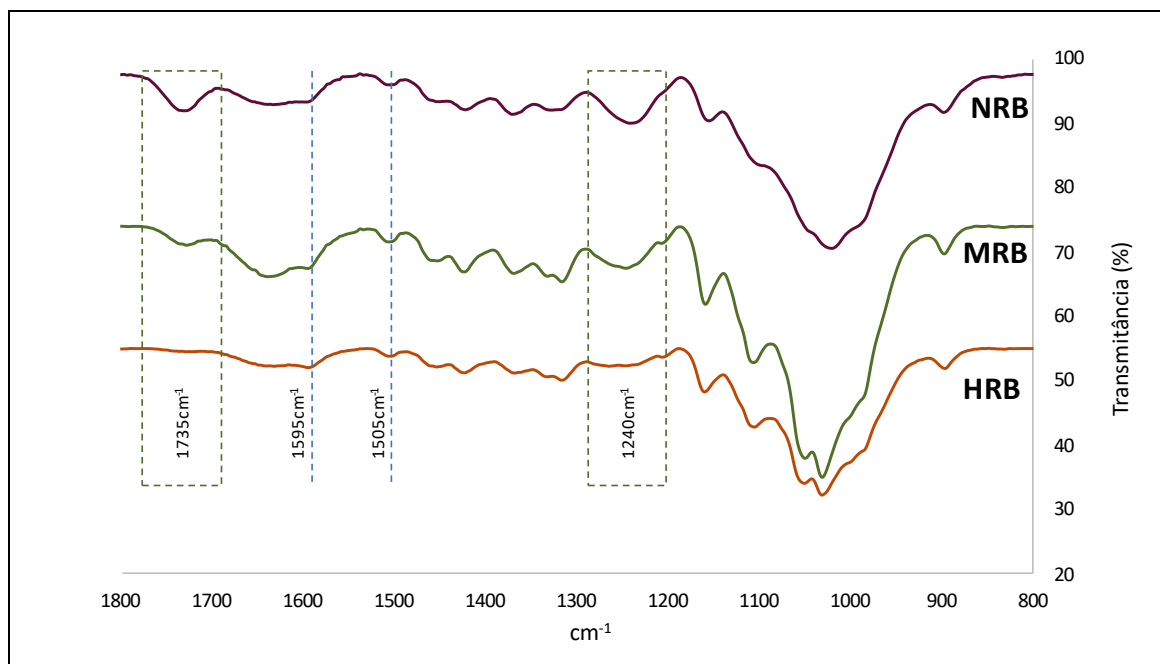
Os valores de T_{max} (Tabela 6) da MRS e HRS são ligeiramente mais baixos do que o valor da NRS. Este dado é interessante pois a saída da hemicelulose deveria ter contribuído para elevar o valor de T_{max} e não o oposto. Outro dado interessante é a redução dos valores de T_{endset} para as amostras refinadas MRS e HRS que comparadas com a NRS apresentam um valor em torno de 25°C mais baixo. Estes resultados podem ser explicados por que ambas as fibras refinadas MRS e HRS apresentam um aumento da área superficial em relação a NRS, e por possuírem maior acessibilidade, a transferência de calor e de massa é facilitada em relação à fibra intacta NRS. Corroborando com a análise feita em SEM para as amostras MRB e HRB, o TGA informou dados a respeito destes dois materiais que não os fazem serem considerados distintos, sendo assim, a fibra MRB foi direcionada para outros trabalhos do grupo de pesquisa, enquanto a HRB foi utilizada para preparar os compósitos utilizados nesta tese.

4.2.1.3 Espectroscopia no Infravermelho

O FTIR foi usado para avaliar em que ponto parte dos componentes do resíduo lignocelulósico podem ter sido extraídos ao longo do tratamento mecânico por refinador de discos. A comparação entre os espectros de ATR-FTIR das amostras NRS, MRS e HRS estão ilustradas na Figura 27 (Pag.56), assim como um destaque da região compreendida entre 1800 e 600 cm^{-1} pois apresenta a maior parte das absorções vibracionais relevantes para a celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 27 – Espectros de FITR para as amostras NRS, MRS e HRS.





Fonte: O autor, 2023.

Numa visão geral, não são observadas diferenças significativas ao longo do espectro, exceto pelo decréscimo da intensidade das absorções compreendidas na região entre $1728\text{--}1736\text{ cm}^{-1}$ e $1220\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$ (Figura 27). Tal comportamento não era esperado, já que o processo de refino por discos é um processo mecânico e mesmo com o uso de NaOH, sua quantidade foi muito pequena (0,04% em massa), assim como o tempo de residência no refinador muito pequeno. De acordo com a literatura (Boukir *et al.*, 2019; Dai; Fan, 2011; Xu *et al.*, 2013), a banda compreendida na região de 1735 cm^{-1} pode ser um indicativo de vibrações de estiramento de grupamentos carboxila e acetil que são presentes nas hemiceluloses, pectina e ceras. A banca fraca em 1240 cm^{-1} é atribuída a vibração do anel aromático presente na lignina (Boukir *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2013) e ao estiramento do C-O-C de éter presente na hemicelulose (Boukir *et al.*, 2019; Hoi; Martincigh, 2013).

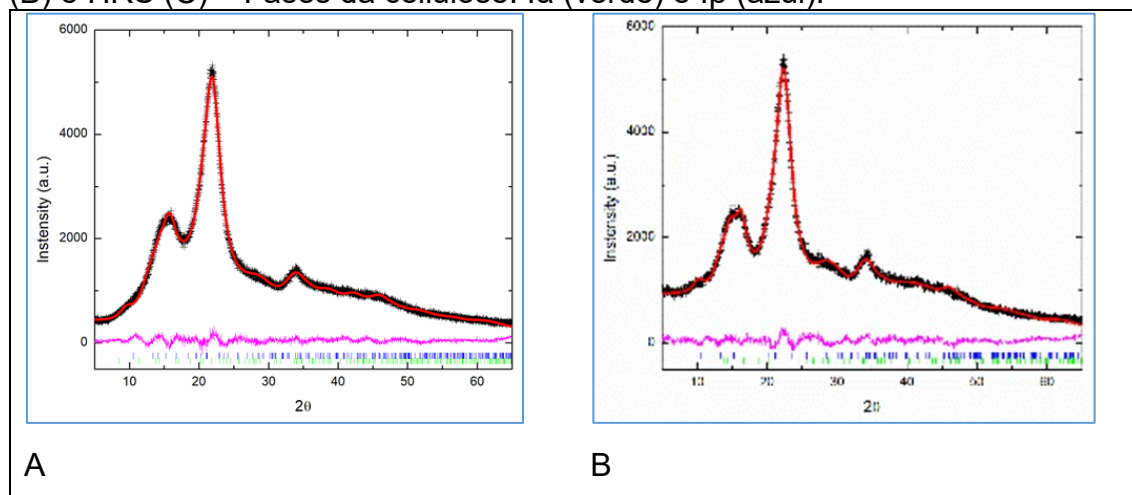
Considerando que não houve redução da intensidade de outras absorções características da lignina, por exemplo em 1505 cm^{-1} e 1595 cm^{-1} (Boukir *et al.* 2019, Dai; Fan, 2011), existe a possibilidade de que materiais cerosos, açúcares ou alguma parte de hemicelulose foram extraídos prioritariamente da bucha ao longo do refino.

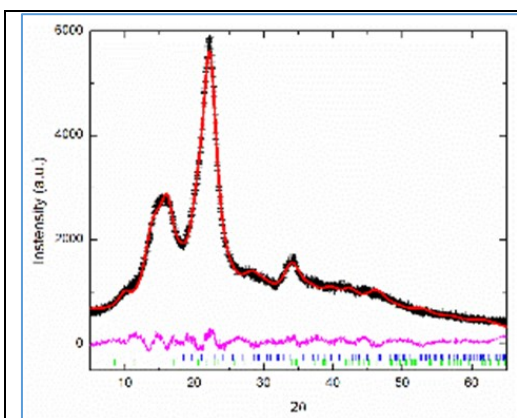
4.2.1.4 Difração de Raios X

Os difratogramas das amostras NRB, MRB e HRB foram analisados pelo método de refinamento estrutural de Rietveld. Primeiramente, para quantificar a contribuição instrumental, todas as amostras foram medidas nas mesmas condições experimentais que um padrão de alumina (Al_2O_3). O *background* e os efeitos instrumentais foram “fitados” e mantidos fixos para os refinamentos subsequentes. O refinamento de Rietveld foi realizado para duas fases de celulose microcristalinas: $\text{I}\alpha$ e $\text{I}\beta$. Os valores de grupos espaciais e parâmetros de célula usados para iniciar o refinamento estrutural foram obtidos usando os códigos CSD: PADTUL para a celulose $\text{I}\alpha$ e JINROO01 para a celulose $\text{I}\beta$ com parâmetros $a/b/c$ de 6.717(6)/5.962(7)/10.40(5) e 7.784(8)/8.201(8)/10.38(1) respectivamente.

Os parâmetros refinados foram: Fator de escala, célula unitária, disposição da amostra, tamanho de cristalito e orientação das fibras (Järvinen, 1993) e por essa razão, a orientação harmônica preferencial foi refinada com 4 termos para ajustar as intensidades. A Figura 28 (Pág. 58) mostra os refinamentos da NRS, MRS e HRS considerando que a celulose presente no material é composta das fases $\text{I}\alpha$ and $\text{I}\beta$. Os parâmetros de qualidade para o refinamento de Rietveld foram: (a) NRS: R_{wp} : 3.70%, R_{bragg} : 0.41%, GoF: 1.30; (b) MRS: R_{wp} : 4.28%, R_{bragg} : 0.88%, GoF: 1.58, (c) HRS: R_{wp} : 4.78%, R_{bragg} : 0.85%, GoF: 1.75.

Figura 28 - Refinamento de Rietveld (curva vermelha) para as amostras NRS (A), MRS (B) e HRS (C) – Fases da celulose: $\text{I}\alpha$ (verde) e $\text{I}\beta$ (azul).





C

Fonte: O autor, 2023.

Pelo refinamento de Rietveld, foi determinada a razão da composição de celulose cristalina, que é a razão entre as celulosas I_{α}/I_{β} presentes na fase cristalina. Foi verificado que esta fase cristalina presente na bucha vegetal é rica em celulose I_{α} mostrando uma razão de celulose I_{α}/I_{β} igual a 3,1. Após o processo de refino, a razão de celulose I_{α}/I_{β} para MRS e HRS aumenta respectivamente para 5,8 e 9,8.

Portanto esta observação sugere que parte da fase cristalina da celulose é destruída ao longo do refino e ocorre preferencialmente na fase celulose I_{β} . Além disso, esse efeito é muito mais pronunciado na amostra de bucha que ficou mais tempo no refinador (HRS). Esse resultado indica que o tratamento mecânico diminui a cristalinidade do material.

4.2.1.5 Densidade Aparente

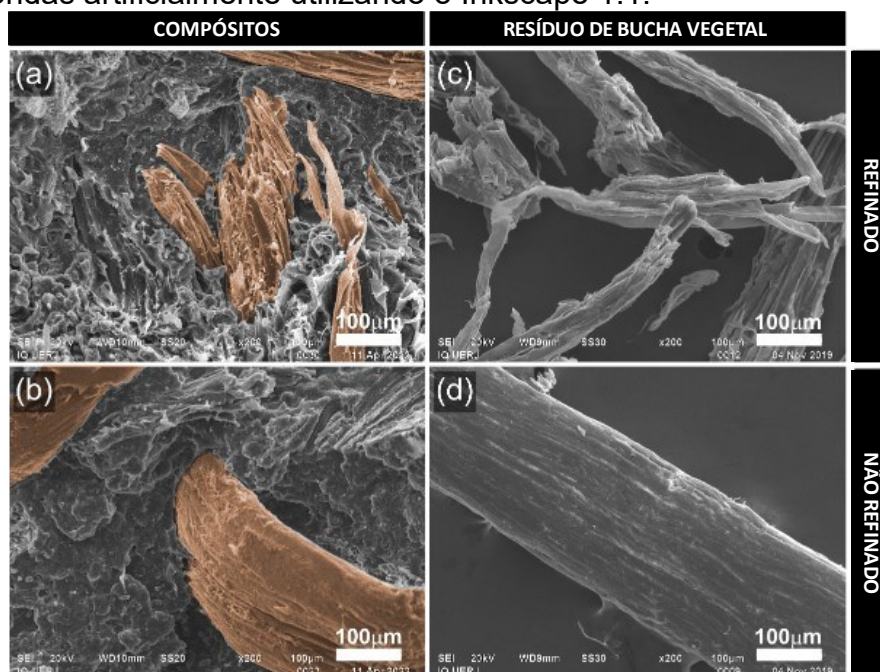
A modificação na morfologia da bucha vegetal gerada pelo processo mecânico de refino foi válida já que este tratamento foi capaz de aumentar a área superficial disponível, que pode ser confirmada indiretamente avaliando a densidade aparente deste material. Para esta análise, foi obtido os valores médios de 220, 130, e 120 g/dm^3 para as amostras NRS, MRS, e HRS respectivamente, uma redução de aproximadamente 40% da densidade aparente causada pelo refino.

4.2.2 Caracterização dos compósitos PBAT/PLA/Bucha vegetal

4.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microscopia óptica (OM)

As micrografias apresentadas na Figura 29 (Pág. 60) mostram a superfície de fratura criogênica para os compósitos PBAT/PLA com 15% em teor de fibra NRB e HRB, destacadas com coloração digital, combinadas com as micrografias das fibras puras. Como já discutido anteriormente, o processo de refino foi eficiente para causar modificações morfológicas nas fibras de bucha vegetal e tais mudanças observadas favorecem o aumento da superfície de contato entre fibra e polímero que podem favorecer melhoras em suas propriedades mecânicas. É comum encontrar trabalhos na literatura reportando o fato de que fibras facilmente perdem suas características morfológicas ao longo da extrusão (Gallos *et al*, 2017), porém isso não foi observado, sendo possível verificar a manutenção dos aspectos superficiais da bucha vegetal ao longo do processamento dos compósitos.

Figura 29 – Imagens em SEM das superfícies de criofraturas para os compósitos HRB-15 (a) e NRB-15 (b), relacionados com as suas fibras HRB (c) e NRB (d). As imagens foram coloridas artificialmente utilizando o Inkscape 1.1.

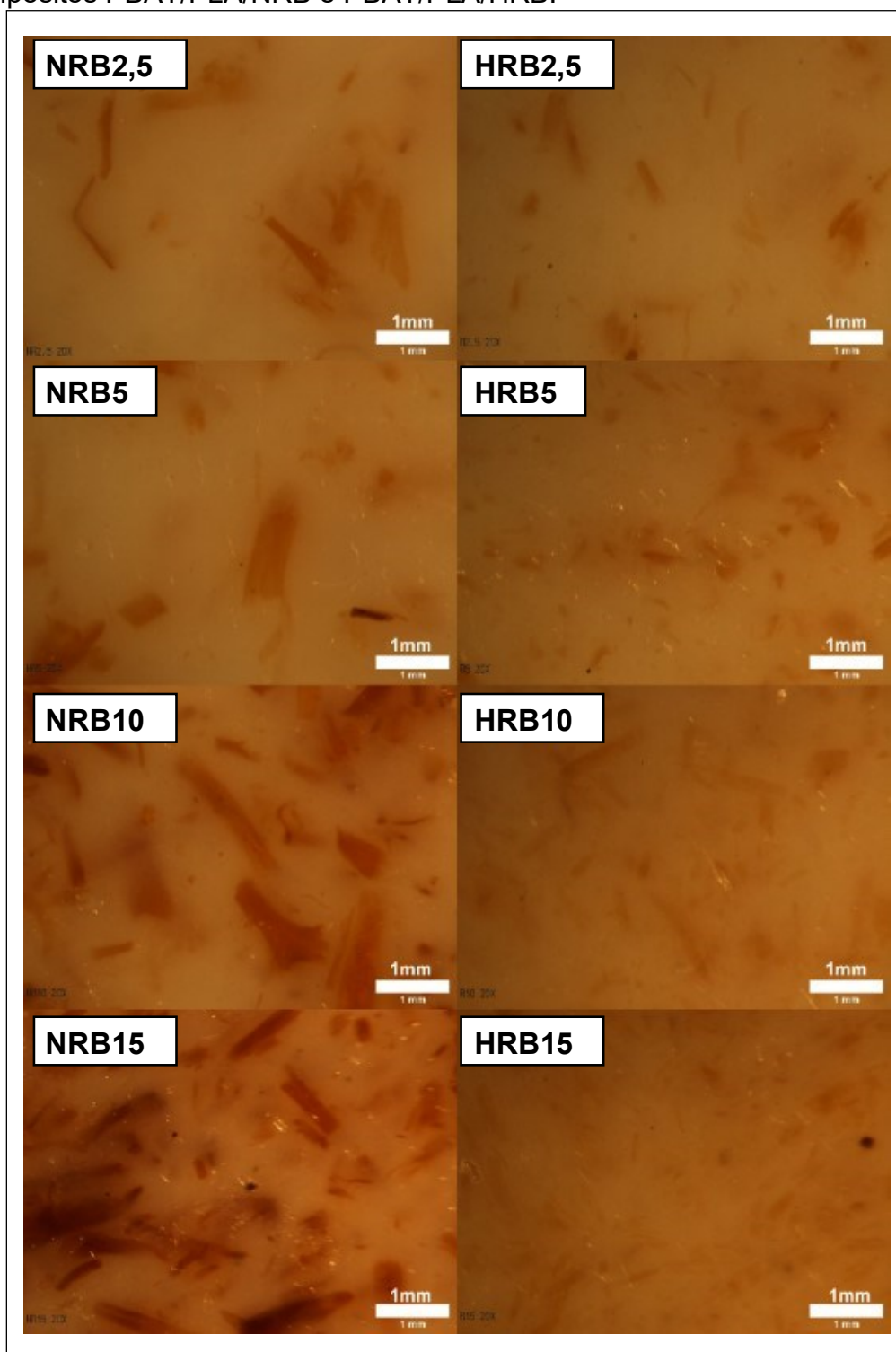


Fonte: O autor, 2023.

Comparando as micrografias mostradas na Figura 29, é possível perceber que existe uma grande diferença morfológica entre as fibras refinada (c) e não refinada (d), e estas diferenças podem ser percebidas também ao longo das superfícies de fratura do compósito (a e b), onde as fibras refinadas mostram uma melhor aderência à matriz polimérica.

A avaliação do aspecto visual das amostras por meio de microscopia óptica, apresentado na Figura 30 (Pág. 61), revelou que a NRB é mais visível nos compósitos do que a HRB, devido ao maior diâmetro médio das fibras não refinadas. Avaliando a influência do aumento do teor de fibra (2,5, 5, 10 e 15%), pode ser observado que nos teores mais baixos, não existe uma regularidade na distribuição destas fibras ao longo da matriz, evidenciado pela presença de espaços “vazios” de coloração mais clara, enquanto para teores maiores que 10%, é visto que as fibras ocupam o material de forma homogênea sem a ocorrência de aglomerados. Além disso, as micrografias mostram que as fibras refinadas se apresentam mais dispersas ao longo da matriz do que as não refinadas devido às características mais homogêneas, menores, mais flexibilizadas e de maior área superficial.

Figura 30 – Imagens obtidas em estéreo microscópio (área amostral 6 x 4,5 mm) para os compósitos PBAT/PLA/NRB e PBAT/PLA/HRB.



Fonte: O autor, 2023.

4.2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 31 (Pág. 64) apresenta os perfis de degradação térmica da mistura PBAT/PLA (a & b), da bucha refinada (HRB) (a) e não refinada (NRB) (b) e dos seus compósitos (c, d e & f). A tabela 7 (Pág. 63) apresenta os valores das temperaturas referentes à resistência térmica do material e dos picos referentes à taxa máxima de degradação. Para indicar a resistência térmica do compósito, foi adotado como referência à temperatura na qual o material perde 5% de sua massa, nomeada como T5%.

Como já foi discutido em itens anteriores, é possível observar que a bucha não refinada apresenta um ombro em seu pico da derivada, que desaparece após o refino, indicando a saída de parte da lignina e hemiceluloses, justificando o aumento da resistência térmica para o material refinado em torno de 10°C (Paajanen, 2017; Nsaful *et al.*, 2015, Yang *et al.*, 2007). É visto também que a mistura PBAT/PLA apresenta uma degradação em dois estágios, indicando que esta contém 52% de PBAT e 48% de PLA.

Os perfis de degradação para os compósitos PLAQ/PBAT/Bucha, assim como as suas curvas derivadas também são apresentados na Figura 30 (c, d, e & f). É possível observar que os compósitos e a mistura polimérica apresentam os dois estágios de degradação referentes ao PBAT e PLA. Além disso, é observável que ocorre um deslocamento do primeiro pico de degradação para valores de temperatura cada vez mais baixos de acordo com o aumento do teor de fibra, enquanto o segundo pico se mantém praticamente inalterado em todos os compósitos.

Dessa maneira, a temperatura T5% também sofre alterações conjuntas com a redução dos valores referentes ao primeiro pico de degradação. Como as fibras de bucha vegetal apresentam menores resistências térmicas do que a mistura PBAT/PLA, a presença dessa carga no compósito facilita a degradação térmica, deslocando a temperatura para valores cada vez mais baixos conforme o teor da fibra é aumentado, já que o aumento da área superficial ocasionado pelo refino contribui para o aumento da reatividade térmica das fibras (Paajanen, 2017). Além disso, a bucha, por ser constituída principalmente de celulose, libera moléculas de água durante o aquecimento, o que contribui para ocasionar a hidrólise das cadeias de PLA (Ruffino, 2021; Saba *et al.*, 2016). Compósitos de PBAT/PLA à base de fibras de papel

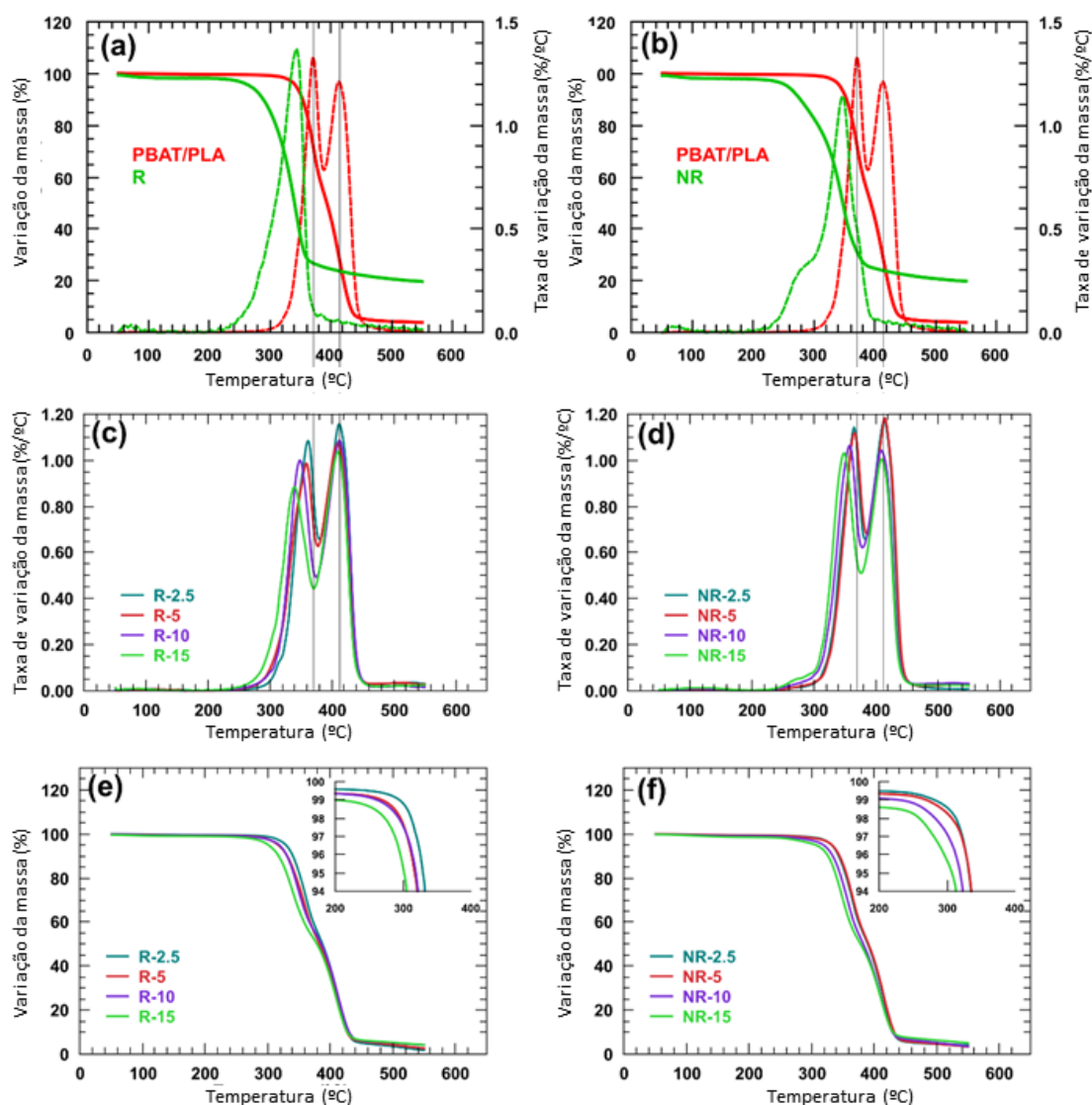
reciclado foram estudados por Saraiva e colaboradores (2016) e foi relatado que a redução da estabilidade térmica também ocorreu de acordo com o aumento do teor de fibra adicionado ao material.

Tabela 7 – Temperaturas de degradação e dos picos referentes à taxa máxima de degradação dos materiais puros e dos compósitos.

Amostra	Temperatura (°C)		
	T5%	1º pico	2º pico
PBAT/PLA	343	371	413
NRB	266	347	-
HRB	257	344	-
PBAT/PLA/Bucha refinada			
HRB-2,5	329	361	412
HRB-5	317	359	410
HRB-10	319	348	412
HRB-15	301	340	410
PBAT/PLA/Bucha não refinada			
NRB-2,5	332	365	414
NRB-5	333	366	414
NRB-10	319	358	409
NRB-15	307	349	410

Fonte: O autor, 2023.

Figura 31 – Gráficos de TGA e DTG para PBAT/PLA (a-b), bucha refinada (R) (a), bucha não refinada (NR) (b), e os compósitos PBAT/PLA/bucha refinada (c-e) e não refinada (d-f).

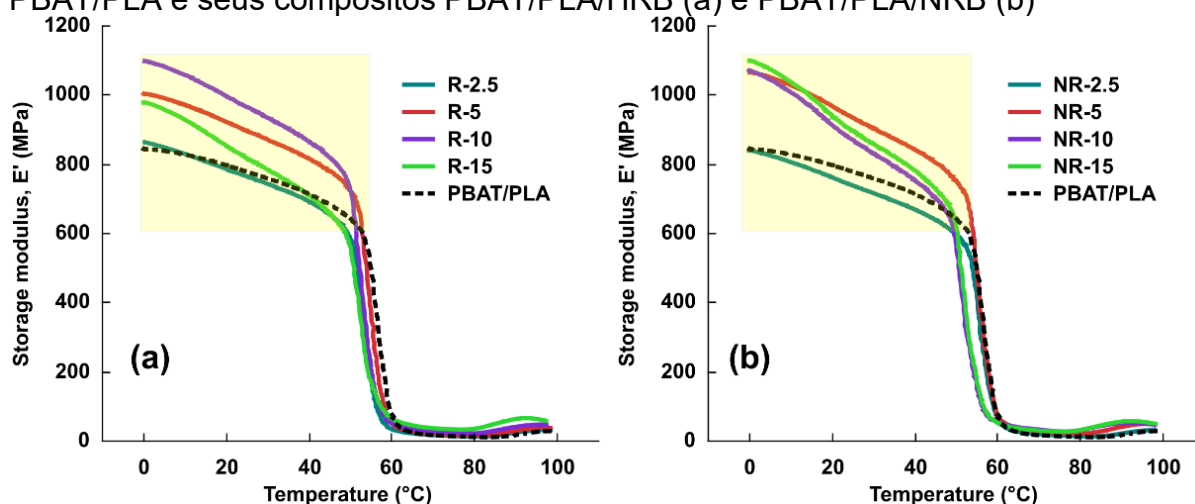


Fonte: O autor, 2023.

4.2.3.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A DMA foi utilizada para avaliar o efeito da incorporação das fibras no módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan \delta$) dos compósitos. A Figura 32 apresenta a comparação de E' em função da temperatura para a mistura polimérica e seus compósitos com fibra HRB (a) e NRB (b).

Figura 32 – Módulo de armazenamento em função da temperatura (E') para a mistura PBAT/PLA e seus compósitos PBAT/PLA/HRB (a) e PBAT/PLA/NRB (b)

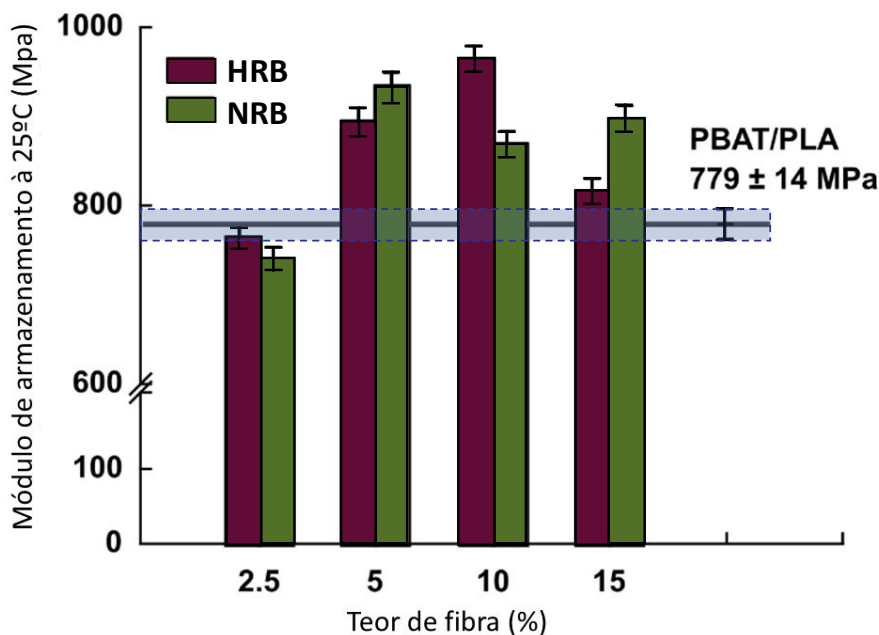


Fonte: O autor, 2023.

É possível observar o mesmo comportamento das curvas para todos os materiais testados. Em todas as amostras, o E' apresenta valores mais elevados até atingir as proximidades dos 50°C e em seguida ocorre um rápido decréscimo no módulo atingindo uma certa constância (comportamento borrachoso) próximos dos 60°C seguido de um leve aumento. Segundo a literatura, esse decréscimo ocorre devido ao aumento da mobilidade das cadeias de PLA presentes na mistura, que possui transição vítrea nesta faixa (50-60°C) e o pequeno aumento na sequência é devido à cristalização à frio do PLA (~85°C).

A Figura 33 apresenta uma análise dos valores de E' obtidos à 25°C de acordo com o teor de fibra nos compósitos. É possível observar que não existe uma tendência linear dos valores de E' entre fibra HRB e NRB e nem de acordo com o aumento do teor de fibra.

Figura 33 Distribuição de E' à 25°C para os compósitos PBAT/PLA/HRB e PBAT/PLA/NRB. A linha cinza indica o valor referente à mistura PBAT/PLA.

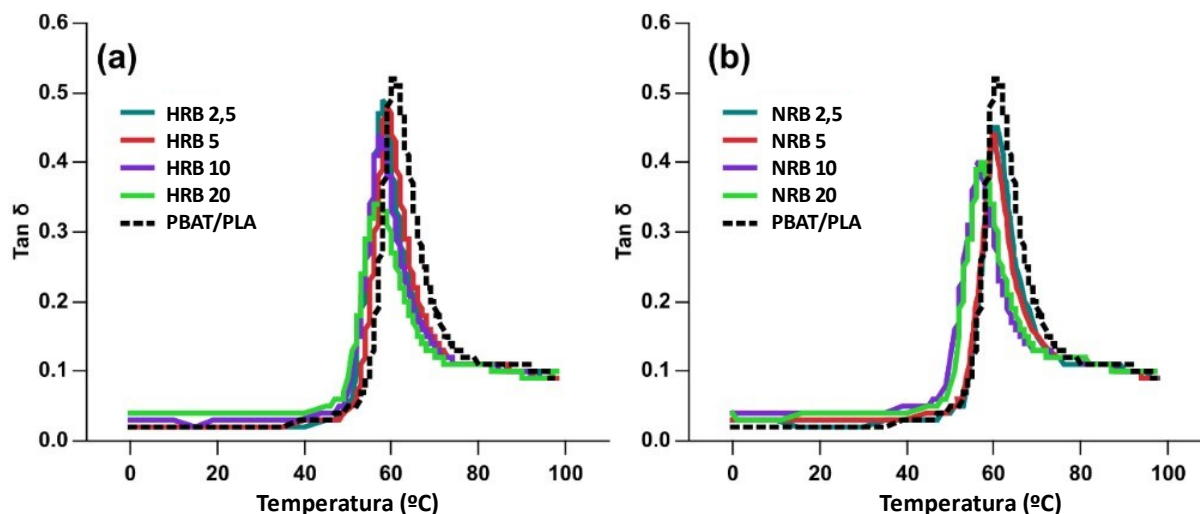


Fonte: O autor, 2023.

Quando comparados com a mistura PBAT/PLA, os compósitos com 2,5% de fibra (refinada ou não) não apresentaram melhoras significativas em seu valor do módulo de armazenamento medido à 25°C, indicando que teores baixos de bucha vegetal não possuem capacidade de atuar como reforço independente do tratamento realizado na fibra. Além disto, a adição de bucha vegetal nos teores iguais a 10% para a fibra refinada (HRB) e 5% para a fibra não refinada (NRB) resultaram em um aumento de 24% e 20% no E' respectivamente.

A avaliação do fator de perda ($\tan\delta$) possibilita identificar a temperatura onde as cadeias do polímero adquirem mobilidade, podendo ser relacionado com a transição vítrea (T_g) do material. O $\tan\delta$ é obtido a partir da razão entre o módulo viscoso (E'') e o módulo elástico (E'). A figura 34 (Pag.67) apresenta a variação do $\tan\delta$ em relação à temperatura para os compósitos NRB e HRB assim como o polímero puro. A partir das curvas de $\tan\delta$, foram obtidas as temperaturas referentes à T_g dos materiais assim como a intensidade dos picos, mostrados na tabela 8 (Pág. 67).

Figura 34 – Variação de $\tan\delta$ em relação à temperatura para as misturas PBAT/PLA (a e b), PBAT/PLA/HRB (a) e PBAT/PLA/NRB (b).



Fonte: O autor, 2023.

Tabela 8 – Intensidade do pico de $\tan\delta$ e valor da T_g do PLA na mistura PBAT/PLA, e nos compósitos PBAT/PLA/HRB e PBAT/PLA/NRB.

Amostra	T_g (°C) $\pm 0,2$	$\tan\delta_{(\text{pico})} \pm 0,006$
PBAT/PLA	60,8	0,520
HRB 2,5	58,2	0,480
HRB 5	58,9	0,473
HRB 10	57,6	0,432
HRB 15	57,3	0,343
NRB 2,5	60,4	0,445
NRB 5	58,9	0,401
NRB 10	59,7	0,426
NRB 15	57,0	0,389

Fonte: O autor, 2023.

Observa-se nos dados mostrados na Tabela 8, uma redução nos valores de T_g conforme ocorre a adição e aumento nos teores de bucha vegetal, tanto refinadas (HRB) quanto não refinadas (NRB). Isso indica que a presença das fibras na mistura PBAT/PLA facilita a oscilação dos grupos pendentes das cadeias de PLA, sendo este comportamento mais pronunciado nos compósitos de PBAT/PLA/HRB. No entanto, a redução dos valores do pico de $\tan\delta$ para os compósitos, em comparação com a

mistura PBAT/PLA, indica que a mobilidade das cadeias se torna mais restrita com o aumento do teor de fibra, sendo que os compósitos contendo fibras refinadas apresentaram um maior valor do pico de $\tan\delta$ em comparação às composições com fibras não refinadas.

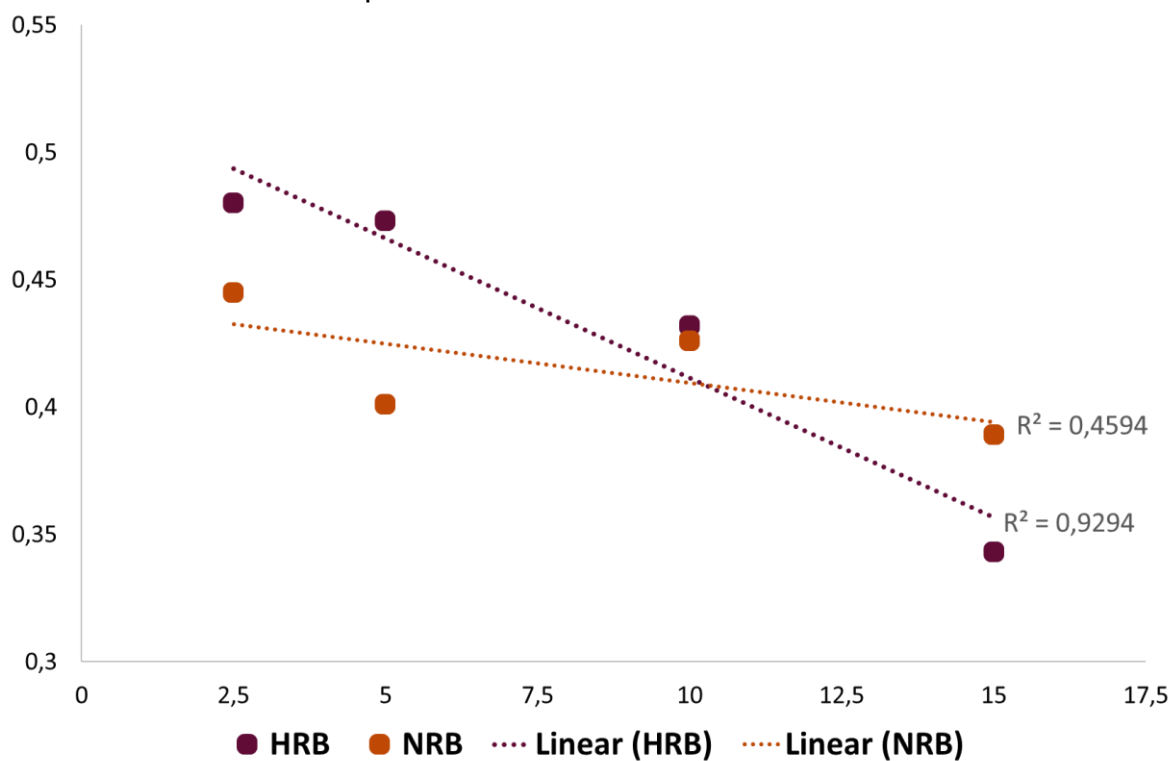
Bashir (2021) relatou em seu artigo de revisão que a maior parte dos estudos mostram uma relação entre a redução do pico de $\tan\delta$ com a presença de maiores forças interfaciais entre fibra e matriz polimérica. Apesar disso, o mesmo comportamento não foi verificado com aumento de T_g . Sendo assim, pode-se inferir que a redução do valor do pico de $\tan\delta$ para os compósitos se dá por causa da restrição do movimento da fase termoplástica e pela redução da massa da mistura PBAT/PLA no compósito.

Ao avaliar a reta de tendencia linear de redução do pico de $\tan\delta$ de acordo com o aumento do teor de fibras (Figura 35 - Pág. 69), verifica-se que o compósito PBAT/PLA/HRB apresenta o valor de R^2 de 92,94% enquanto o compósito PBAT/PLA/NRB apresenta valor de R^2 de 45,94%, indicando que o aumento do teor de fibra refinada é mais significativo para o material do que o de fibra não refinada. Esse comportamento pode ser atribuído à morfologia mais fina e retorcida das fibras refinada que favorecem a formação de estruturas retorcidas que retêm melhor a fase termoplástica enquanto as fibras não refinadas apresentam morfologia rígidas e tubulares que dificultam a interação entre carga e matriz.

O módulo de perda (E'') indica uma propriedade viscoelástica relacionada com a dissipação de energia do material. É comumente associado às ficções internas causadas pela movimentação das cadeias, ao processo de relaxação e às diferenças de fases na morfologia e outras heterogeneidades (Saba *et al*, 2016). Além disso, a dissipação de energia no material também pode ocorrer por meio da fricção entre a matriz termoplástica e a superfície das cargas adicionadas ao material como, por exemplo, as fibras naturais. (LIU *et al*, 2021). A Figura 36 (Pág. 69) apresenta a variação do módulo de perda (E'') em relação à temperatura. Pode se observar que a adição de fibras de bucha ao material acarreta o aumento do valor do E'' frente à mistura PBAT/PLA na faixa de temperatura compreendida entre zero e aproximadamente 50°C, sendo esse efeito é mais acentuado nos materiais contendo as fibras não refinadas (NRB). Esse comportamento pode ser explicado pela morfologia das fibras, onde as fibras não refinadas apresentam uma característica

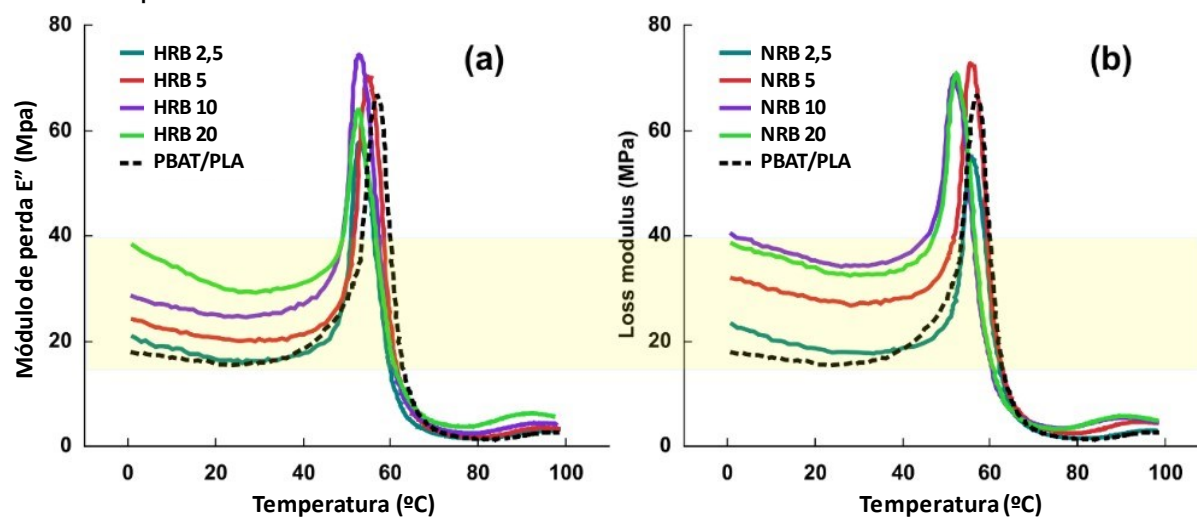
mais tubular e rígida em comparação com as fibras refinadas, o que ocasiona numa maior intensidade de atritos nas regiões interfaciais dos materiais.

Figura 35 – Tendência linear de redução de tan δ em relação ao teor de fibra HRB e NRB adicionado aos compósitos.



Fonte: O autor, 2023.

Figura 36 – Variação do E'' em relação à temperatura para a mistura PBAT/PLA e seus compósitos PBAT/PLA/HRB e PBAT/PLA/NRB.



Fonte: O autor, 2023.

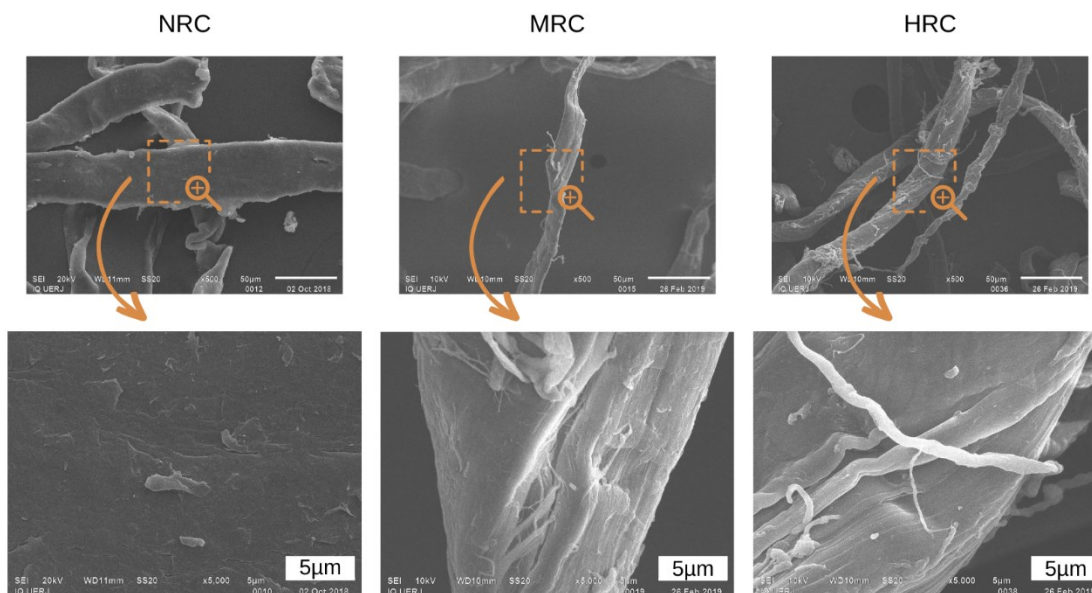
4.3 Seção 2: Processo de Refino mecânico aplicado no tratamento celulose e preparo dos biocompósitos de PBAT/PLA/Celulose

4.3.1 Avaliação do processo de refino aplicado à fibra de celulose

4.3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A Figura 37 apresenta as micrografias com aumento de 500x e 5000x para as fibras de celulose não refinada NRC e refinadas, MRC e HRC, onde é possível observar que ocorrem mudanças significativas na superfície das fibras causadas pelo aumento do grau de refino.

Figura 37 – Morfologia observada por SEM das fibras de celulose não refinada e refinadas nos aumentos de 500x e 5000x.



Fonte: O autor, 2023.

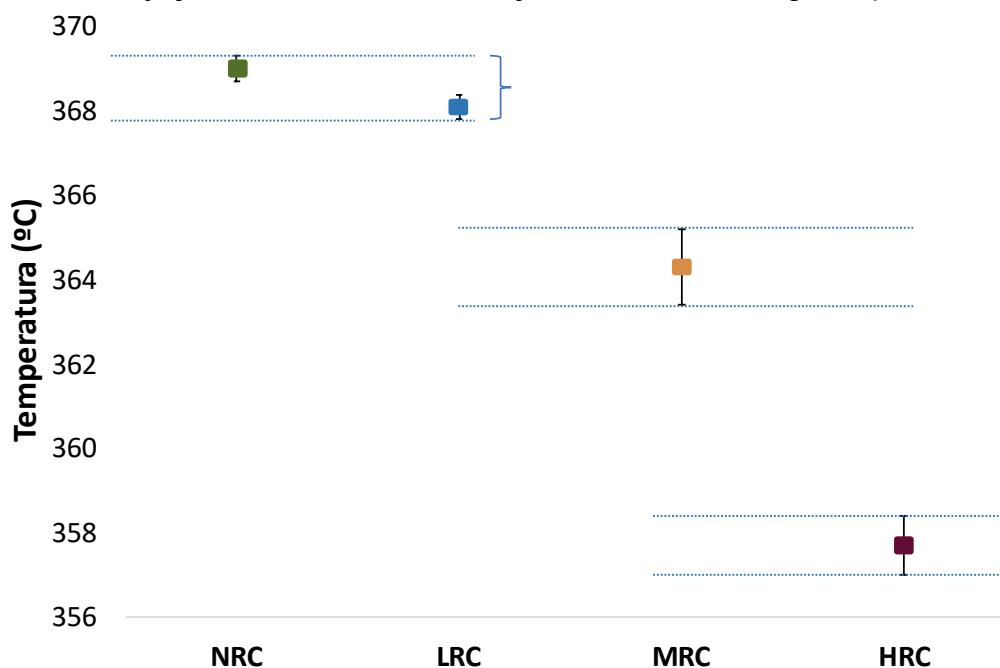
Além disso, é observável que as fibras NRC apresentam superfícies mais uniformes, lisas e contínuas em comparação com as fibras que sofreram o processo de refino e apresentam tamanho e espessura maiores que as fibras MRC e HRC. Ao

avaliar o efeito do refino nas fibras com °SR maiores, como a MRC e HRC, pode se observar melhor o surgimento dos efeitos de torção, fibrilação interna e externa além da liberação de finos no meio (Ciolacu *et al.*, 2011; Thakur *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2007).

4.3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para avaliar a influência do refino no comportamento térmico da fibra, foram comparadas as mudanças nas temperaturas referente a máxima taxa de degradação (T_{max}), ou seja, o pico da DTG. A Figura 38 apresenta os dados estatísticos de projeção de médias da T_{max} para a fibra sem refino NRC e refinadas LRC, HRC e MRC.

Figura 38 – Projeção das médias da variação da T_{max} ao longo do processo de refino.

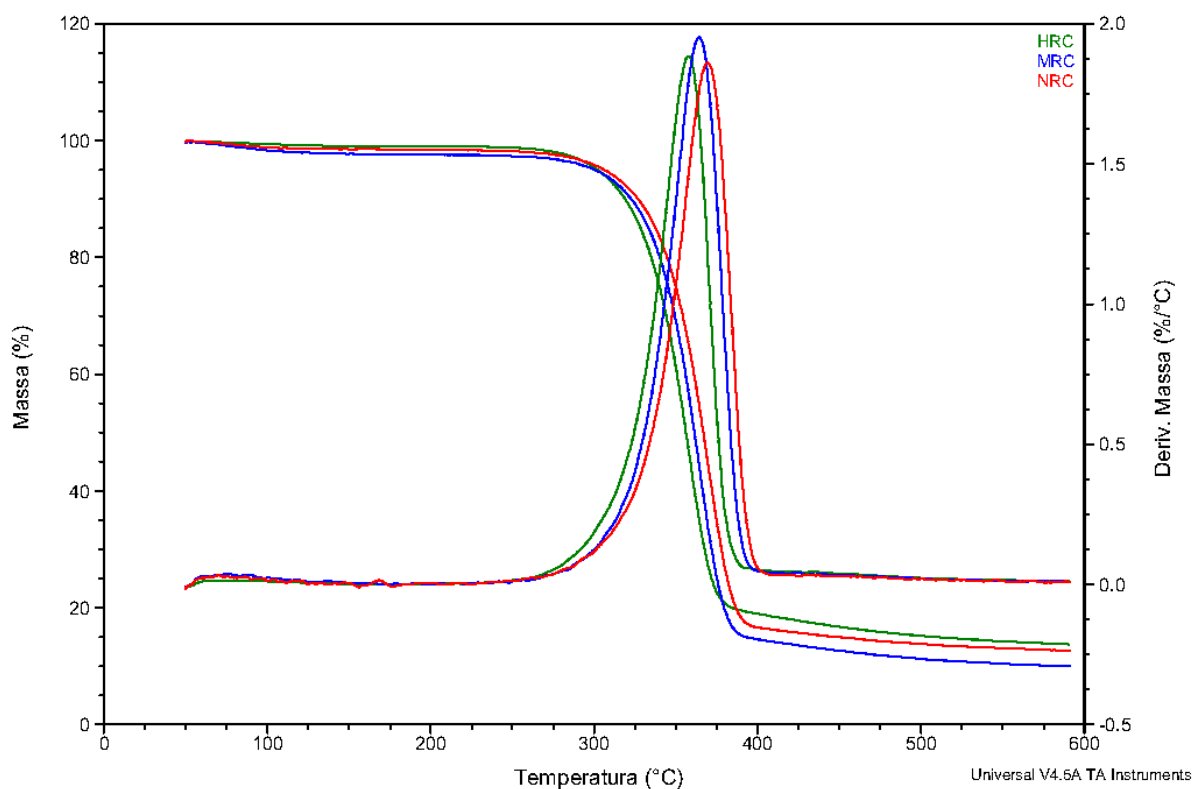


Fonte: O autor, 2023.

É possível observar que ocorre uma queda no valor da T_{max} de acordo com o aumento do grau de refino. De acordo com a literatura, é esperado que ocorresse uma redução da estabilidade térmica da celulose conforme se aumenta o grau de refino.

Isso se deve pela maior presença de fibrilas na superfície que induzem a degradação das fibras ao redor, pelo aumento da área superficial das fibras que permite o aumento da transferência de calor, além da modificação da estrutura cristalina inicial que após a saída da água, não retorna ao seu estado original (Barbosa *et al.*, 2019; Jonoobi *et al.*, 2009). Como a LRC apresentou estabilidade térmica muito próxima à fibra não refinada, esta foi descartada para a elaboração dos compósitos devido à baixa disponibilidade de PBAT/PLA. A Figura 39 apresenta os termogramas para as fibras NRC, MRC e HRC e pode se observar que o refino não modifica significativamente o perfil do processo de degradação térmica destes materiais apesar da ocorrência da redução do valor da T_{max} .

Figura 39 – Perfil de degradação térmica das amostras NRC, MRC e HRC.

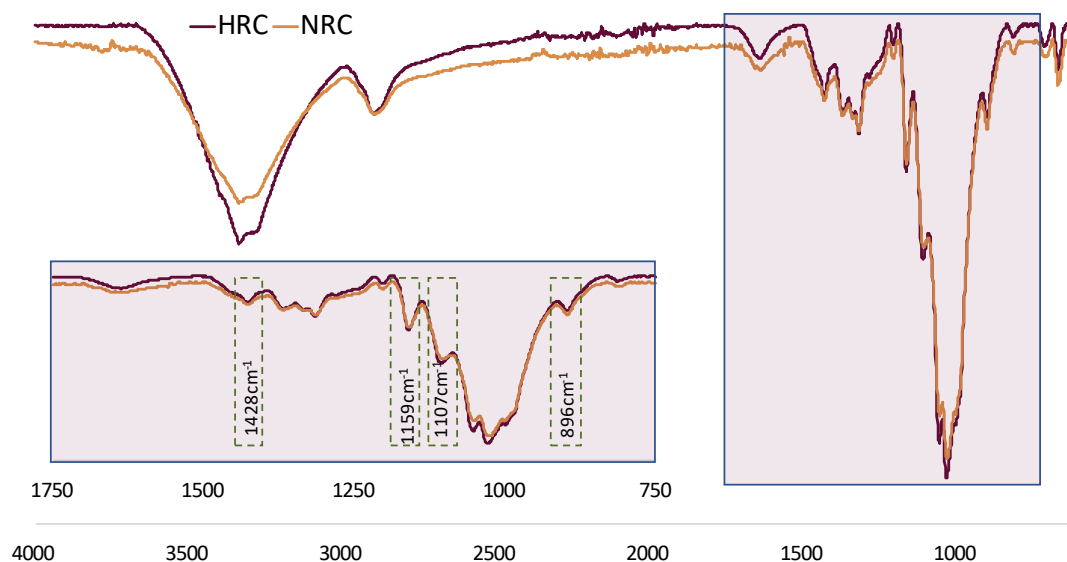


Fonte: O autor, 2023.

4.3.1.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A análise de FTIR realizada nas fibras refinadas apontou que não ocorreram modificações químicas significativas na estrutura da celulose, visto que as absorções referentes aos grupos funcionais presentes no material permanecem com intensidades muito similares e sem deslocamento aparente. Conforme apresentado no item 5.1.2.3, as principais absorções identificadas são 896cm^{-1} (-OH), 1107cm^{-1} (estiramento assimétrico do anel), em 1159cm^{-1} do estiramento assimétrico da ligação (C-O-C) e em 1428cm^{-1} (-CH₂-). A Figura 40 apresenta o espectro obtido para a fibra mais refinada (HRC) em sobreposição ao espectro da fibra antes do processo de refino (NRC). Nota-se um comportamento de absorção similar para ambos os materiais.

Figura 40 – Comparação de espectros de IR entre a fibra mais refinada (HRC) e a fibra não refinada (NRC).



Fonte: O autor, 2023.

Utilizando-se desta metodologia de análise (ATR), não foi possível identificar mudanças relativas à modificação estrutural na celulose (celulose I – celulose II), já que as absorções referentes à estas modificações não desapareceram e nem se deslocaram (Yang *et al.*, 2017).

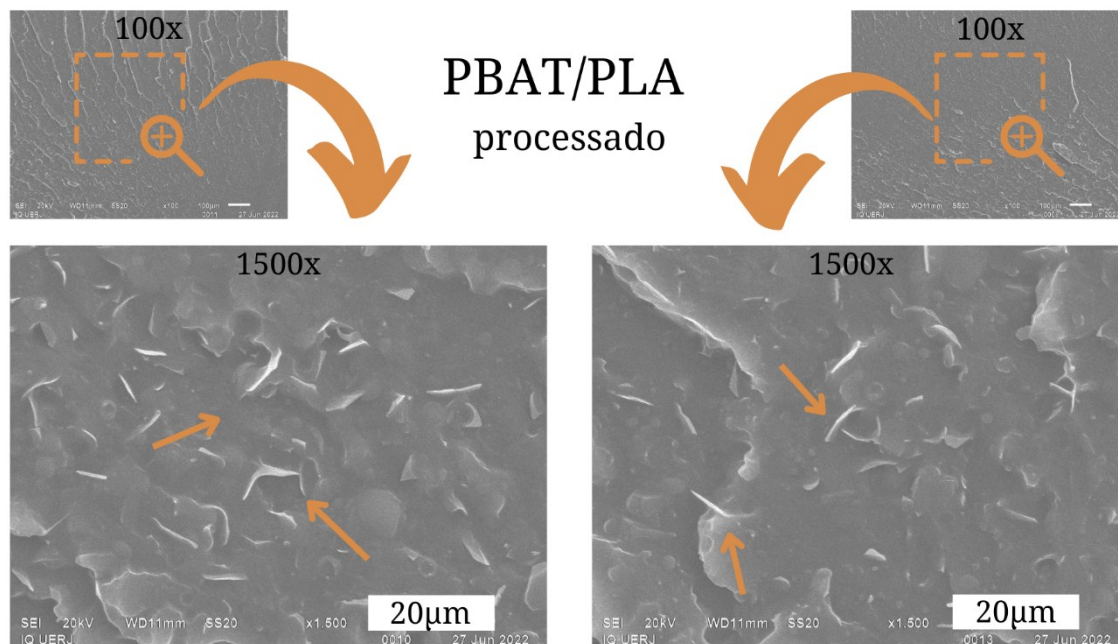
Nos estudos de Zhao e colaboradores (2017) (2019), a modificação estrutural das fibras de celulose oriundas do tabaco foi estudada por meio de análises de FTIR realizadas com o uso de pastilhas de KBr, onde se realizaram uma série de investigações em absorções específicas por meio da deconvolução das curvas presentes na região do estiramento da hidroxila ($\sim 3400\text{cm}^{-1}$). Foi identificado que a presença de água juntamente com os processos de inchamento, fibrilação e delaminação, contribuem de forma direta para a modificação estrutural do material que por sua vez podem modificar suas propriedades químicas e mecânicas. Esta metodologia feita por Zhao *et al.* (2019) foi planejada para este estudo, porém devido às limitações técnicas e de cronograma, essa investigação será direcionada a estudos futuros do grupo de pesquisa.

4.3.2 Caracterização dos compósitos PBAT/PLA/Celulose refinada

4.3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A Figura 41 (Pág. 75) apresenta micrografias em SEM em aumentos de 100x e 1500x das amostras de PBAT/PLA processado, fraturadas por método criogênico. Nestas imagens pode-se observar que na mistura polimérica livre de fibras, as fases de ambos os polímeros (PBAT e PLA) se apresentam compatibilizadas entre si, já que a sua morfologia se mantém contínua, sem espaços vazios e sem estruturas aglomeradas (Adrar *et al.* 2018). É possível observar também a presença de estruturas em formato de lascas/escamas possivelmente formada por uma das fases do material.

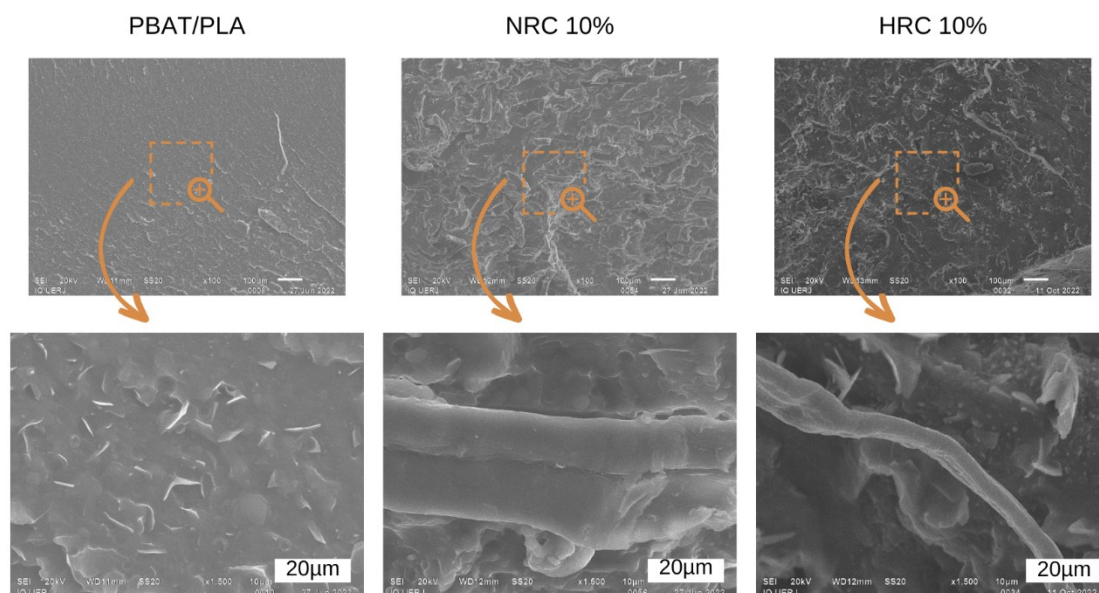
Figura 41 – Micrografias em SEM apresentando a morfologia das amostras de PBAT/PLA processado.



Fonte: O autor, 2023.

As micrografias em SEM mostradas na Figura 42 (Pág. 76) foram realizadas em aumentos de 100x e 1500x de forma comparativa para as amostras de PBAT/PLA, NRC10% e HRC10%. Neste paralelo, avalia-se o efeito da adição de 10% de fibra (refinada ou não) na morfologia da mistura polimérica. Ao comparar o PBAT/PLA com seus compósitos de maiores teores de fibra (10%), percebe-se que a morfologia da fase termoplástica se mantém após a adição da celulose, indicando que a presença deste material em um teor de 10% não desestabiliza a compatibilidade entre as fases PBAT e PLA.

Figura 42 – Micrografias em SEM para a mistura polimérica (PBAT/PLA) e seus compósitos com 10% de fibra (NRC10 e HRC10).

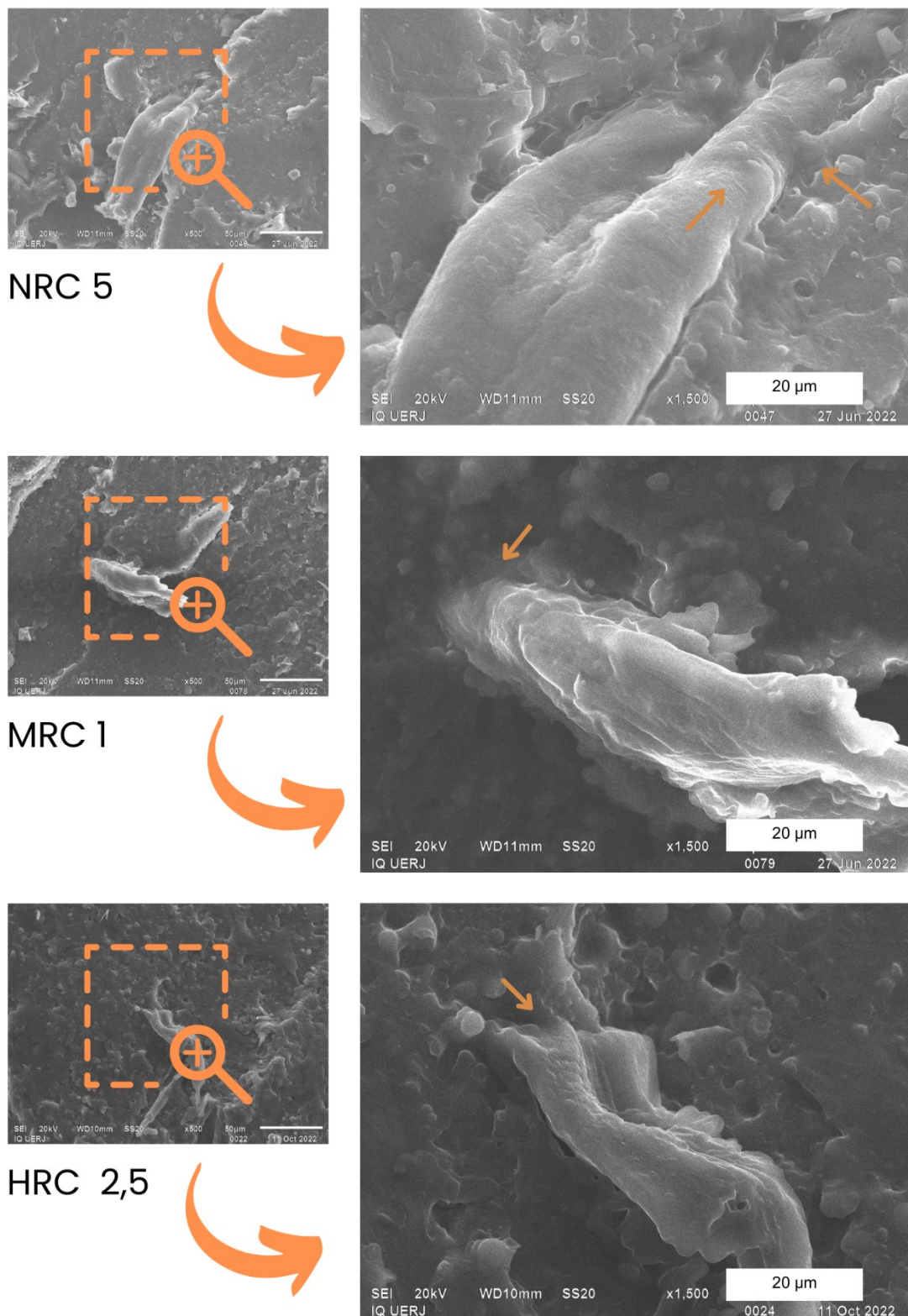


Fonte: O autor, 2023.

Ainda na Figura 41, observa-se que as fibras se camuflam e se apresentam de forma bem distribuída por todo o material, independente do refino. Porém, como foi discutido em resultados apresentados anteriormente, este tratamento contribui para a redução do tamanho das fibras, formação de finos e favorece a fibrilação interna e externa do material, sendo visto que as fibras NRC possuem tamanho relativamente maior às fibras HRC. É importante ressaltar também que não é observado modificações significativas na morfologia destas fibras após o processo de extrusão, indicando que o cisalhamento pelo qual a celulose passa, não interfere em sua integridade.

A Figura 43 (Pág. 77) apresenta micrografias detalhadas, em aumentos de 1500x, das regiões de contato entre a matriz termoplástica e as fibras de celulose não refinada (NRC) e refinadas (MRC e HRC). É possível observar uma boa compatibilização entre os materiais em todos os casos, independente do teor de fibra utilizado, considerando a existência de estruturas da matriz que parecem recobrir a fibra em vários pontos.

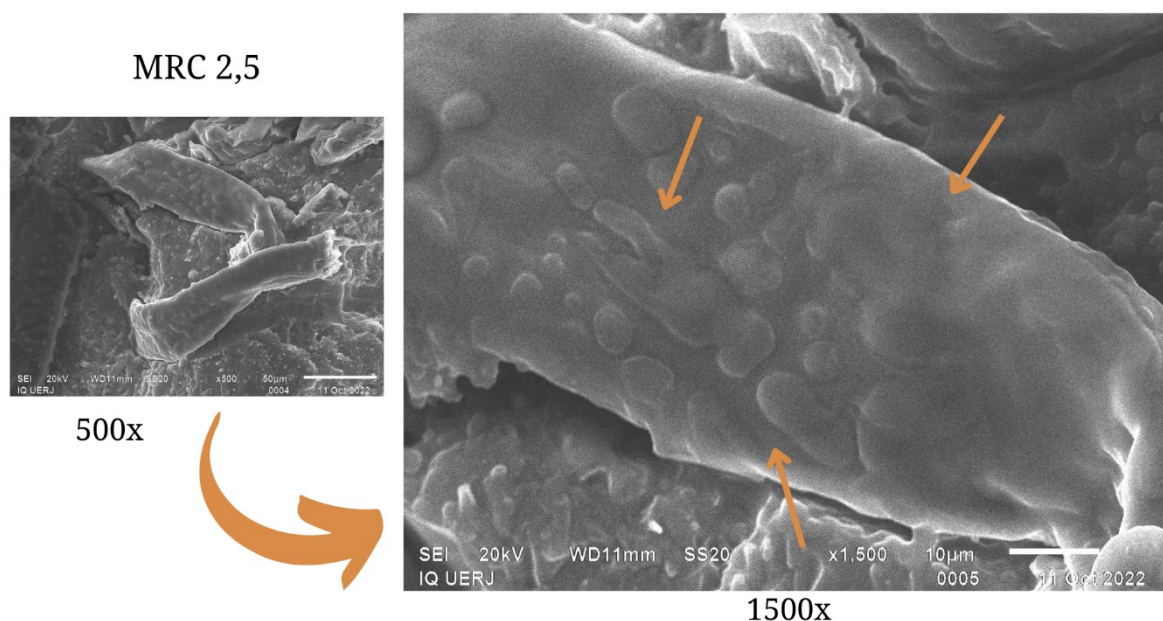
Figura 43 - Análise morfológica da adesão da fibra de celulose na matriz termoplástica.



Fonte: O autor, 2023.

Em outra micrografia obtida da amostra MRC 2,5 com aumento de 500x e 1500x representada na Figura 44, pode se observar a ocorrência da adesão da fibra à matriz termoplástica, onde observa-se na fibra a presença de um revestimento com as mesmas características das fases encontradas na mistura PBAT/PLA.

Figura 44 – Revestimento polimérico encontrado nas fibras do compósito MRC 2,5.



Fonte: O autor, 2023.

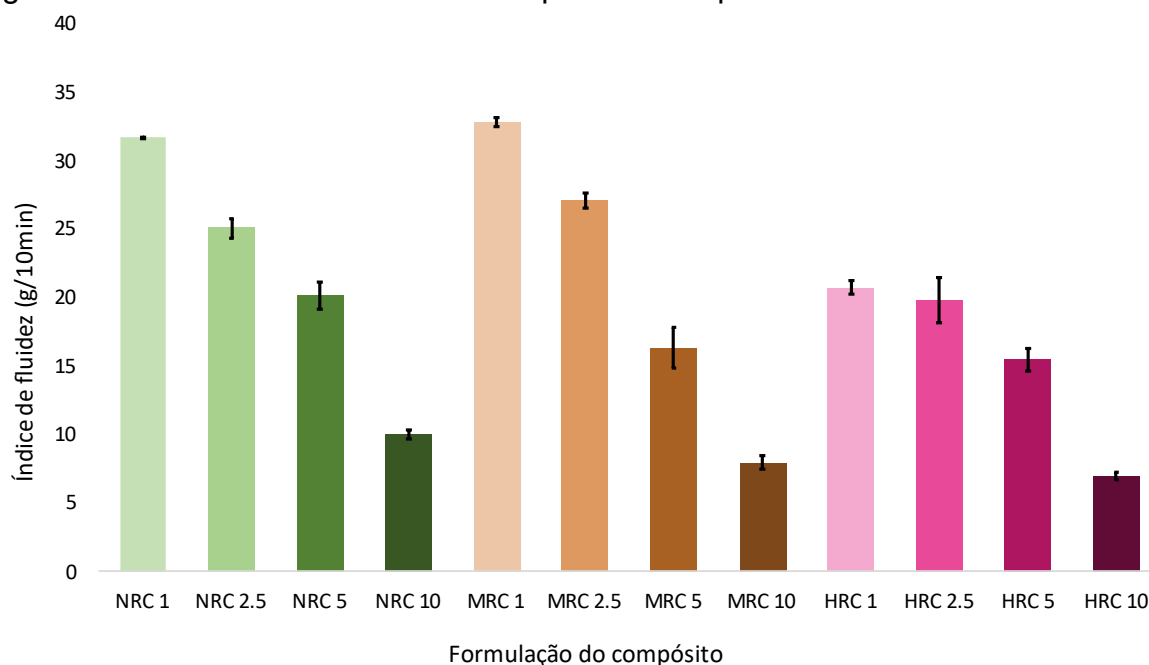
4.3.2.2 Índice de fluidez (MFI)

A Figura 45 (Pág. 79) apresenta os resultados obtidos nos ensaios de índice de fluidez para os compósitos de PBAT/PLA/celulose. Observa-se que o aumento do teor de fibra na mistura causa uma redução deste valor para todas as formulações. Para as composições NRC e MRC, os valores correspondentes aos teores de cada uma apresentam-se de forma muito próxima, sugerindo que o grau de refino da celulose na MRC não causa mudanças significativas na fluidez do material. No entanto, ao verificar os valores obtidos para a fibra mais refinada (HRC) em comparação com as fibras menos refinada e não refinada (MRC e NRC), ocorreu uma redução dos números do MFI para as amostras com 1 e 2,5%, sendo mantido valores próximos para os teores de 5 e 10%.

Desta forma, observa-se que o fator que prevalece para a redução da fluidez do material é a quantidade de fibra adicionada a este, sendo visto também que o refino influencia na fluidez somente com valores de altos graus de refino e em baixas quantidades. Assim, percebe-se que fibras com elevados graus de refino são capazes de causar alterações no MFI, porém a partir de uma certa quantidade, o teor se torna um efeito predominante e não há mais como distinguir do efeito da influência dos graus de refino.

A influência do teor de cargas na redução do MFI já foi reportada na literatura. Kong e colaboradores (2023) estudaram o efeito da adição de pó de madeira modificado em matrizes de PBAT/PLA visando aplicação em impressão 3D. Foi observado que o aumento do teor de fibras juntamente com o aumento do teor de PBAT na mistura ocasiona a redução do MFI, favorecendo o processamento e moldagem do material obtido via impressão 3D. Esse efeito é esperado já que as fibras restringem o livre movimento da fase termoplástica, ocasionando num aumento da viscosidade do material e consequentemente apresentando um menor MFI (Zarna *et al.*, 2022).

Figura 45 - Valores de índice de fluidez para os compósitos PBAT/PLA/Celulose.

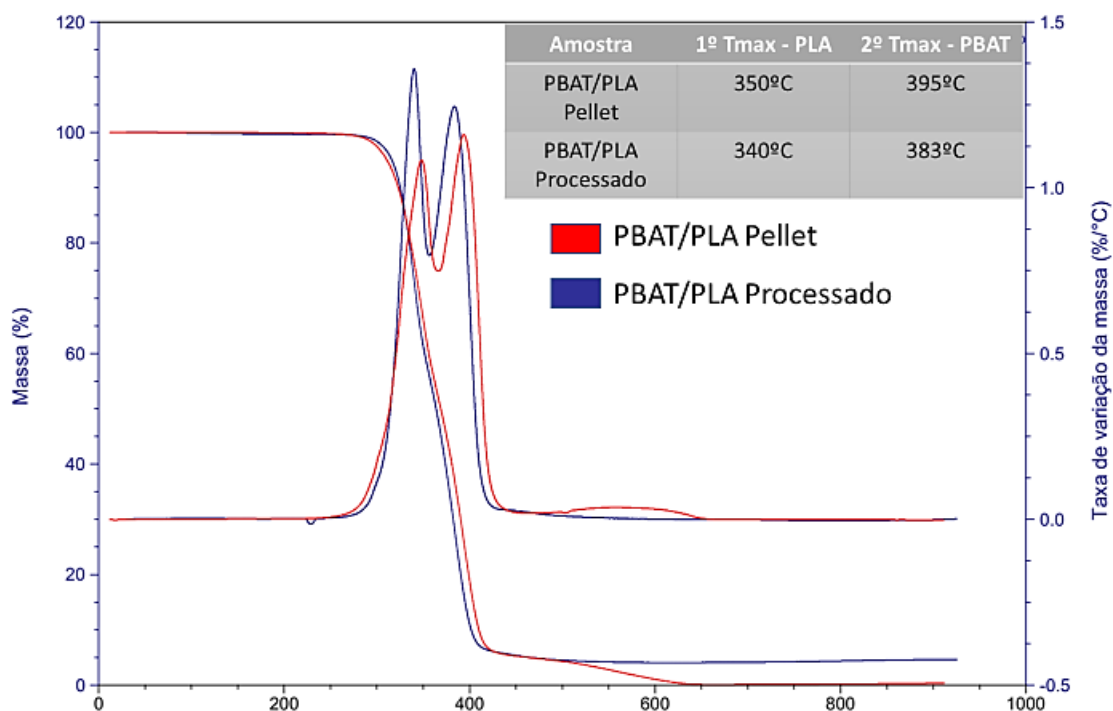


Fonte: O autor, 2023.

4.3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A fim de manter um padrão na metodologia de análise dos dados obtidos no TGA, foram comparados os valores referentes à temperatura da taxa máxima de degradação (Tmax) para todos os compósitos e mistura PBAT/PLA. Os resultados obtidos na análise termogravimétrica mostraram que o processamento do material puro causa uma redução de aproximadamente 10°C no valor da Tmax (Figura 46) dos dois estágios de degradação, que são referentes ao PLA e PBAT respectivamente.

Figura 46 – Variação da taxa máxima de degradação para a mistura polimérica processada.



Fonte: O autor, 2023.

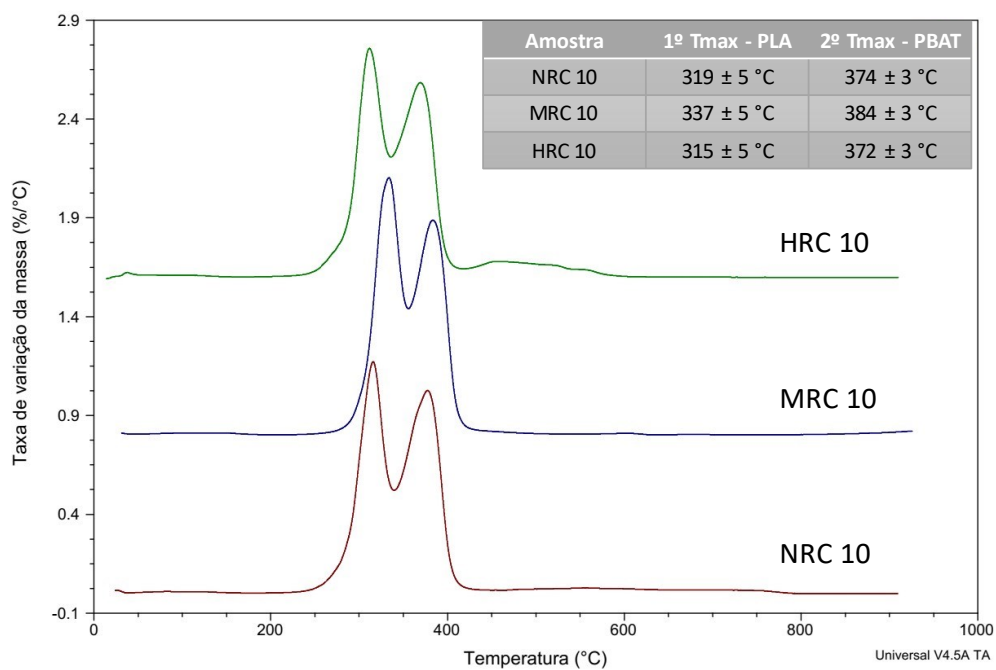
A Tabela 9 (Pág. 81) apresenta os valores de Tmax para os dois estágios de degradação dos compósitos de PBAT/PLA/celulose. A Figura 47 (Pág. 81) mostra as curvas referentes à variação da taxa de degradação para os compósitos contendo 10% de fibra.

Tabela 9 – Resistência Térmica dos compósitos PBAT/PLA/celulose

Mistura	1º Tmax (°C) – PLA $\pm$ 5	2º Tmax (°C) – PBAT $\pm$ 3
PBAT/PLA	339	384
NRC 1%	319	371
NRC 2,5%	319	376
NRC 5%	320	375
NRC 10%	319	374
MRC 1%	337	385
MRC 2,5%	339	389
MRC 5%	336	388
MRC 10%	337	384
HRC 1%	319	374
HRC 2,5%	336	390
HRC 5%	312	369
HRC 10%	315	372

Fonte: O autor, 2023.

Figura 47– Variação da taxa de degradação dos compósitos com 10% de fibra.



Fonte: O autor, 2023.

É possível observar que a adição de fibra à mistura não causou grandes variações na resistência térmica do material, tanto para as misturas com fibra não refinada (NRC) como refinadas (MRC e HRC), considerando a variabilidade (desvio padrão) obtido na análise. Além disso, observa-se uma não regularidade de comportamento térmico visto que as temperaturas da 1ª T_{max} das composições com MRC são maiores que as composições NRC e HRC. Por outro lado, não se observa nenhum efeito de redução severa da massa nas composições em temperaturas menores que 200°C conforme mostra a Figura 47 (Pág. 81), indicando que não ocorre degradação das misturas durante o processamento.

4.3.2.4 Ensaio mecânico - Tensão x deformação

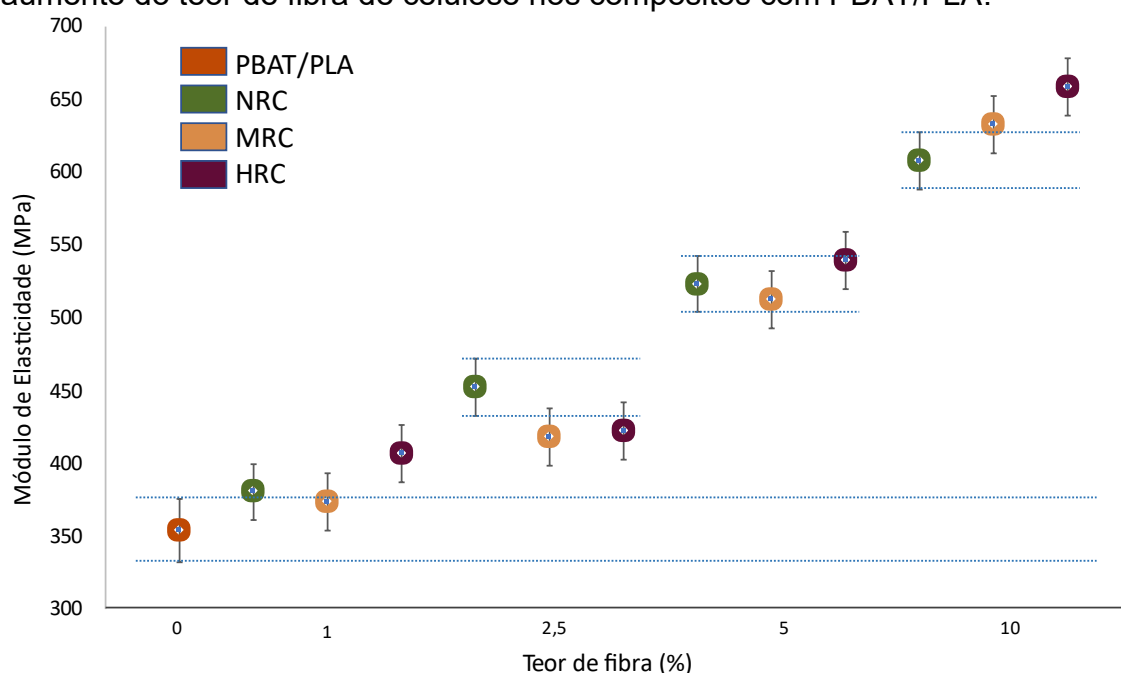
Por meio de análise de variância com um fator (“One-way”) observou-se que o aumento do teor de fibra afeta tanto o módulo de elasticidade como a tensão no escoamento ($P\text{-value} < 0,05$). Para determinar quais amostras são significativamente diferentes umas das outras foram determinadas as projeções das médias conforme mostra a Figura 48 (Pág. 83). As amostras são consideradas estatisticamente iguais se o intervalo da projeção da média se sobrepõe em 95%.

Ao avaliar a variação do módulo elástico em relação ao aumento do teor de celulose, pode-se observar que a HRC1 e as demais formulações com teores acima de 2,5% apresentam distinção da mistura PBAT/PLA. O valor do módulo aumenta conforme aumenta a quantidade de fibra no compósito. Pode-se perceber três grupos bem distintos entre si com relação ao teor de fibra (Figura 47), ou seja, formulações com 2,5% diferem das formulações com 5% que diferem das que contém 10%. Dentro de um mesmo grupo, apenas a HRC10 se distingue do compósito com fibra não refinada de mesmo teor (NRC10).

Fourati e colaboradores (2021) apresentaram um estudo de propriedades mecânicas e reológicas para compósitos de PBAT/TPS/nanocelulose, relatando que a interação entre a carga e a matriz polimérica, assim como a dispersão de fases de ambos polímeros que compõem a matriz, interferem de forma direta no valor do módulo elástico, ou seja, o valor do módulo se eleva devido a três fatores: melhora na adesão da fibra à matriz que fornece maior resistência à movimentação das cadeias,

redução do tamanho da fase polimérica dispersa, presença de fibrilas que dificultam a coalescência da fase dispersa. Dessa forma, o aumento do módulo elástico proporcionalmente ao aumento do teor de fibra para os compósitos é justificável devido à existência de uma interação entre matriz e fibra, verificada na microscopia eletrônica e se destaca o fato da composição HRC10 apresentar módulo maior do que seu equivalente não refinado (NRC 10) devido ao processo de refino fornecer redução no tamanho das fibras e formar fibrilas, dificultando a coalescência entre fases.

Figura 48 – Projeção das médias para a variação do módulo elástico de acordo com o aumento do teor de fibra de celulose nos compósitos com PBAT/PLA.



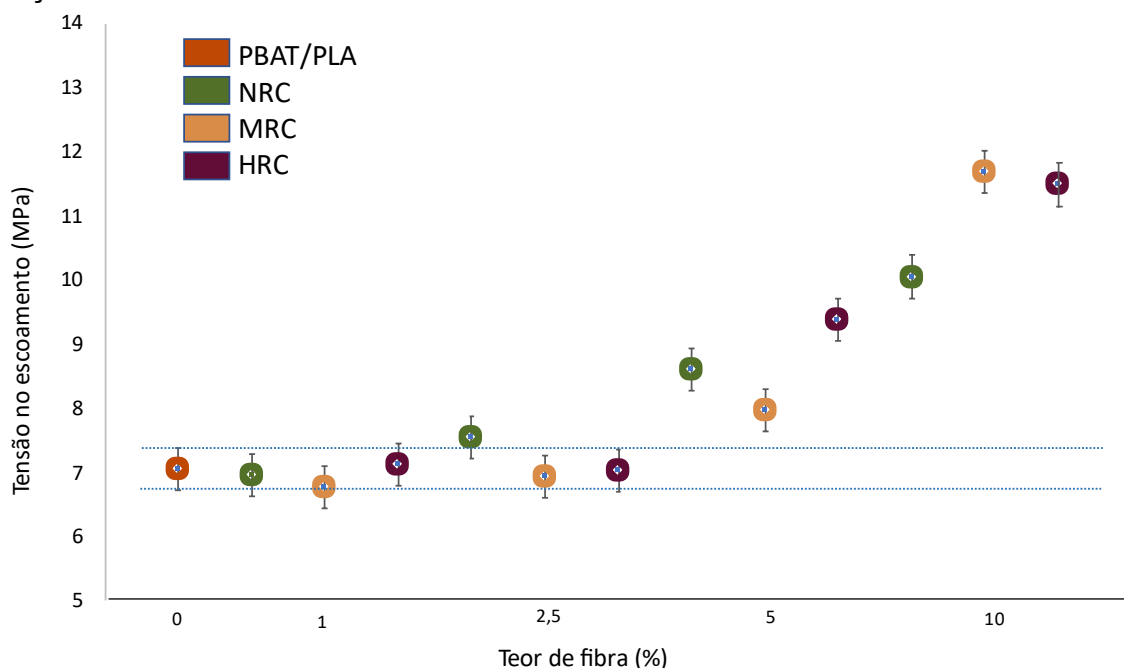
Fonte: O autor, 2023.

Observando a projeção das médias dos valores obtidos para a tensão no escoamento dos compósitos (Figura 49 - Pág. 84), verifica-se que até 5% de fibra, não há alterações significativas que diferencie o compósito da matriz polimérica, porém em teores acima de 5%, as fibras causam o aumento do valor da tensão no escoamento, destacando as composições contendo fibras refinadas MRC10 e HRC10 que se diferenciam da equivalente sem refino NRC10.

Uma revisão recente (Elfaleh *et al.*, 2023) identificou que diversos trabalhos na literatura relatam o aumento tanto do módulo elástico quanto do valor da tensão no escoamento de acordo com o aumento do teor de fibras naturais. Um dos estudos analisados (Anuar *et al.*, 2011) identificou que ocorre uma leve redução da tensão no

escoamento em compósitos de PLA/Fibra de kenaf em teores de até 5%, onde a partir desse valor, a tensão passa a subir novamente até teores de 20%. Esse fato é justificado pela baixa quantidade de fibra, que não é capaz de conferir ao material uma boa transferência das forças de tensão entre fibra e matriz.

Figura 49 – Projeção das médias para a variação da tensão no escoamento em relação ao aumento dos teores de fibra de celulose.

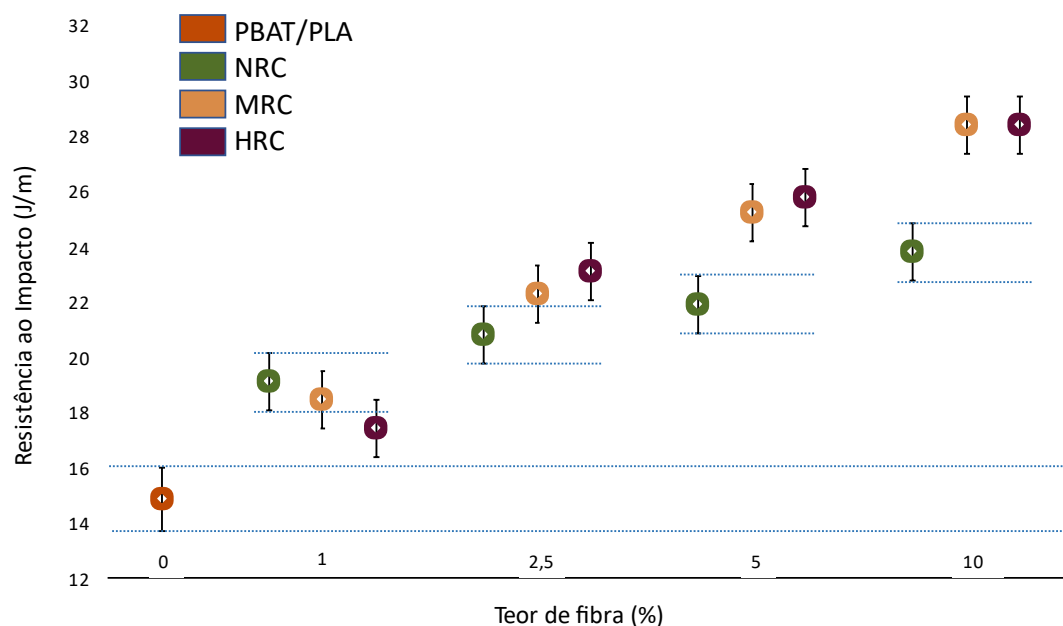


Fonte: O autor, 2023.

4.3.2.5 Ensaio mecânico – Resistência ao Impacto (RI)

Para avaliar a forma na qual o aumento do teor de fibra influencia na resistência ao impacto dos compósitos, foi realizada análise de variância com um fator (“One-way”) ($P\text{-value} < 0,05$) da mesma forma que foi feito para os ensaios de tração x deformação. A Figura 50 (Pág. 85) apresenta a projeção das médias de RI para a mistura PBAT/PLA e seus compósitos PBAT/PLA/NRC, PBAT/PLA/MRC e PBAT/PLA/HRC.

Figura 50 – Projeção das médias dos valores da resistência ao impacto dos compósitos em relação ao teor de fibra adicionado.



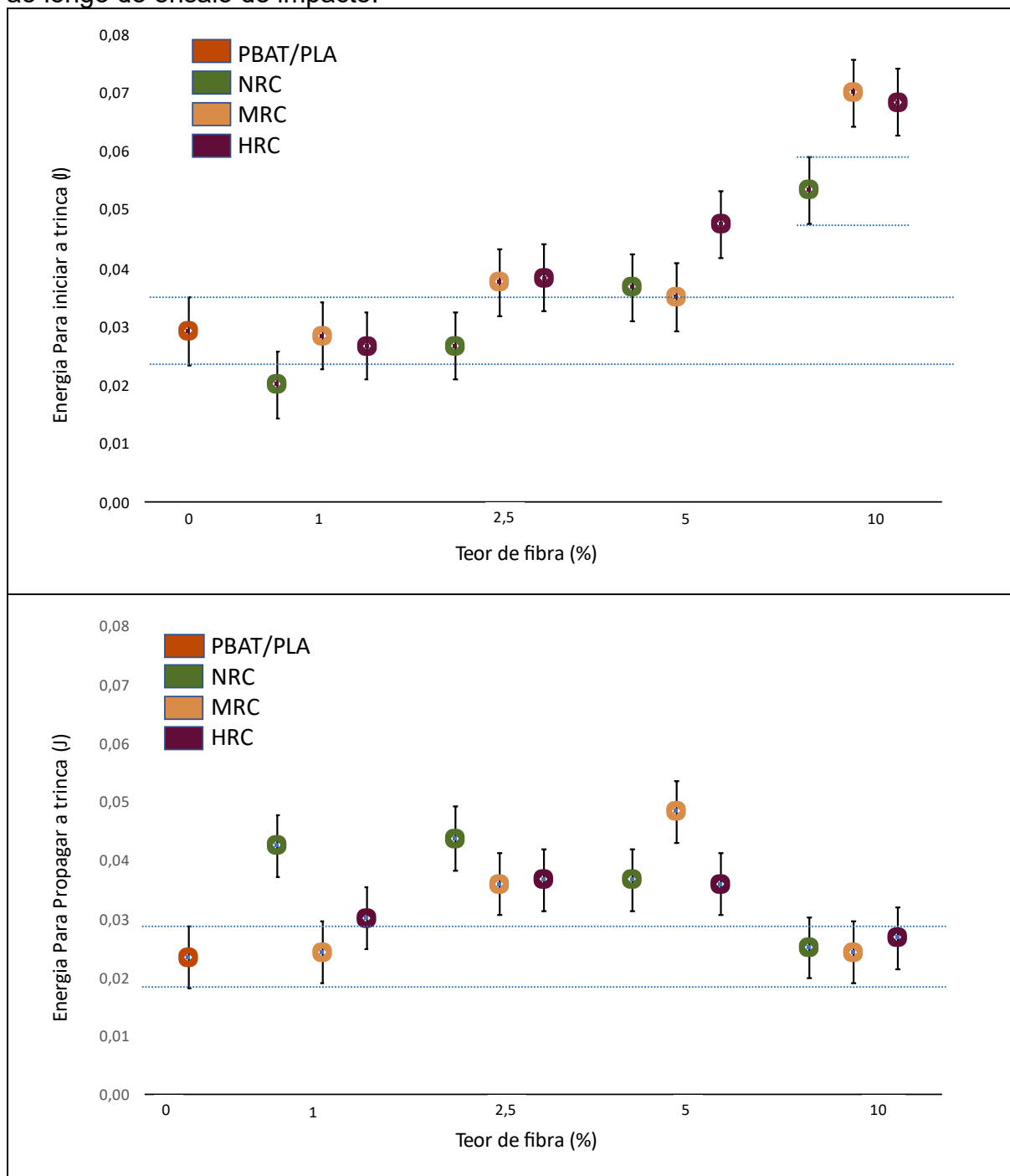
Fonte: O autor, 2023.

Observa-se que em todos os casos, a adição de fibras contribui para o aumento da RI do material, sendo que em teores baixos (1 e 2,5%), há pouca ou nenhuma diferença entre o compósito que contém a fibra refinada e não refinada. No entanto, os compósitos obtidos com teores de fibra refinadas de 5 e 10% (MRC e HRC) se diferenciaram do material com fibra não refinada (NRC) (Figura 49). Dessa forma, pode-se verificar que fibras de celulose refinadas (MRC e HRC) são capazes de elevar a RI da mistura PBAT/PLA em maior potencial do que fibras não refinadas (NRC). Gupta e colaboradores (2021) também relataram variações na resistência ao impacto com o aumento do teor de fibras naturais. O grupo estudou as propriedades mecânicas e reológicas de compósitos de PBAT contendo fibras de cânhamo e a presença de agentes compatibilizantes, observando aumento da RI nos compósitos nos casos em que a fibra apresentou maior compatibilidade com a matriz mesmo em teores elevados. Dessa forma, pode-se sugerir que o aumento da RI observada nos compósitos contendo a celulose refinada (MRC e HRC) nos teores de 5 e 10% foi ocasionado por uma melhora na compatibilização dessa fibra à matriz, já que uma melhor interação entre carga e matriz fornece ao material melhoras em suas propriedades mecânicas (Fourati *et al.*, 2021).

A Figura 51 (Pág. 87) apresenta a projeção das médias dos valores de energia necessária para iniciar a trinca e para propagar a trinca ao longo do ensaio de impacto. É possível observar que apenas compósitos com teores de 10% de fibra se diferenciam completamente da mistura polimérica quando se avalia o valor da energia necessária para iniciar a trinca no material. Neste caso, pode-se destacar que as formulações contendo as fibras refinadas MRC e HRC apresentaram valores superiores e diferenciados ao das formulações com a fibra não refinada NRC.

Ainda na Figura 51 (Pág. 87), avalia-se o valor da energia necessária para propagar a trinca. Apenas as formulações com teores de fibra de 2,5% e 5% se diferem da mistura polimérica PBAT/PLA (exceto a NRC1%), e percebe-se que ocorre um aumento sutil neste valor conforme aumenta o teor de fibra, distanciando-se do valor registrado para o PBAT/PLA a partir de 2,5% de fibra e seguido de um retorno para os mesmos valores próximos a teores de 10%, sendo assim sugere-se que há um valor entre 2,5% e 10% onde a energia para propagar a trinca atinge um valor máximo.

Figura 51 - Projeção das médias dos valores de energia para iniciar e propagar a trinca ao longo do ensaio de impacto.

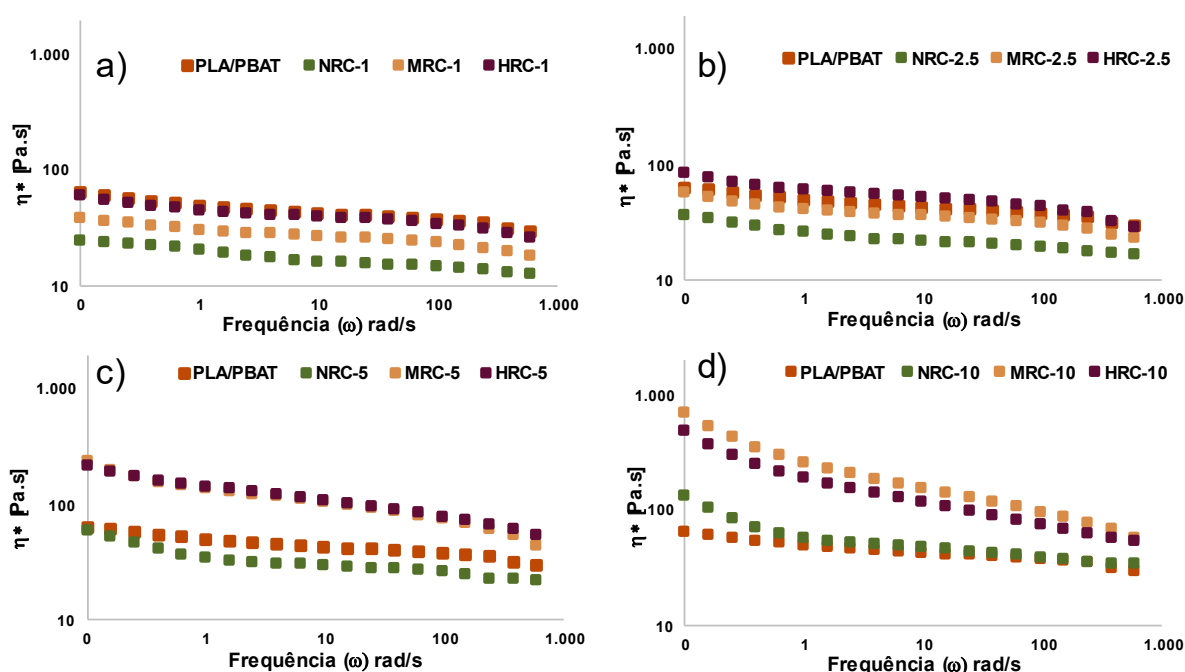


Fonte: O autor, 2023.

4.3.2.6 Ensaios reológicos

A análise reológica das misturas foi realizada visando observar o efeito do aumento do teor de fibras e o efeito do refino na viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e módulo elástico (G'') dos materiais. A Figura 52 apresenta as curvas de η^* em relação à frequência angular (ω) para os PBAT/PLA/CF compósitos comparando com a mistura PLA/PBA.

Figura 52 – Curvas de viscosidade complexa em relação à frequência angular para as composições com 1, 2,5, 5 e 10% de fibras.



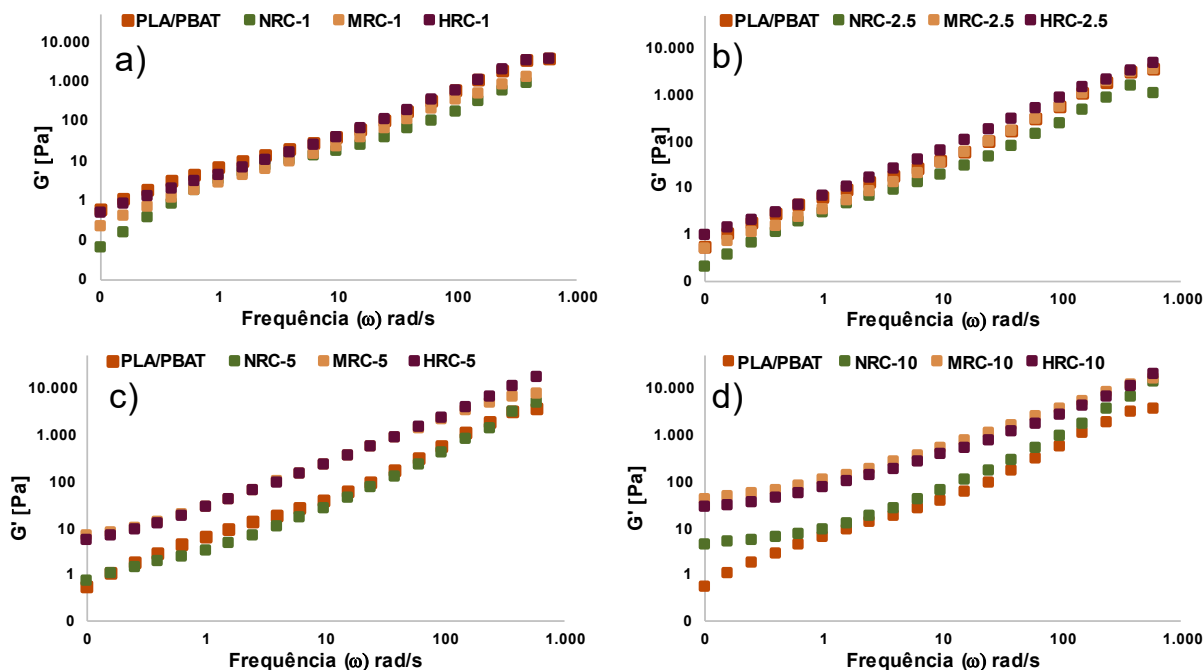
Fonte: O autor, 2023.

De um modo em geral, observa-se que os valores de η^* dos compósitos aumentaram em toda a faixa de frequência estudada com a adição de CF, embora nem sempre os valores tenham sido superiores aos observados para a mistura PL/PBAT. Por exemplo, para os compósitos contendo 1% de celulose (Figura 52 (a)), a presença das fibras de celulose contribuiu na redução da viscosidade, favorecendo o escoamento da mistura polimérica, exceto para o compósito com a fibra HRC, que apresentou um comportamento similar do PBAT/PLA. Hietalaa e Oksman (2018) investigaram o comportamento reológico de compósitos de polipropileno e celulose e verificaram um aumento na viscosidade em relação ao polímero puro, porém é

importante ressaltar que a quantidade mínima de celulose foi de 5%, o que é superior ao mínimo teor utilizado neste estudo, que foi de 1%. Por outro lado, Soatthiyanon *et al.* (2020) observaram uma redução da viscosidade complexa do polibutileno succinato (PBS) com adição de fibra Kenaf tratada com HCl e nenhum aumento significativo para as demais fibras celulósicas. Os autores atribuíram esse efeito inerte da adição das fibras na viscosidade complexa dos compósitos à má dispersão e pobre adesão da fibra/polímero, observado por microscopia eletrônica de varredura. Um outro fator importante fator que se deve ressaltar nesta discussão é a adição de óleo de coco como auxiliar de processo a todos os compósitos, como também a mistura PBAT/PLA. A hipótese é que a presença do óleo, junto com o fato de que a fibra NRC não possui fibrilas, tenha contribuído para o deslizamento da fibra no polímero, quando o teor de celulose foi de 1%.

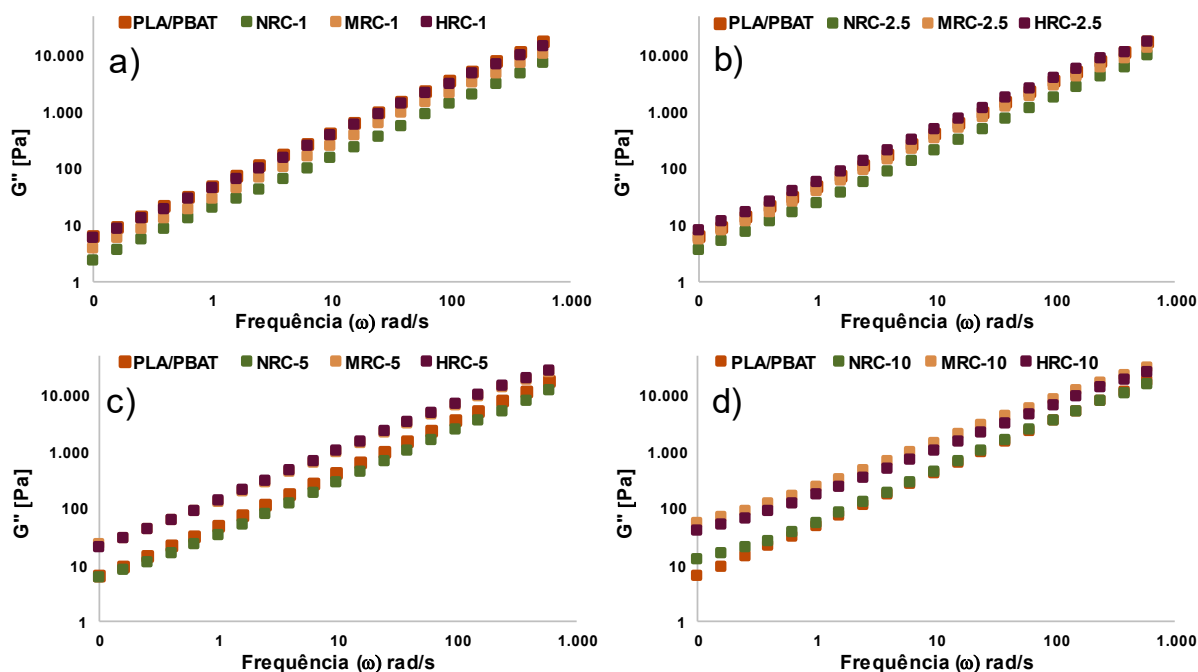
Com relação ao efeito do refino mecânico sobre a η^* , observa-se que este processo teve um papel importante já que η^* superiores as da mistura PBAT/PLA são verificadas para os compósitos contendo MRC e HCR em quantidades de 2.5, 5 e 10% (Figura 52 (b-d)). Com base neste resultado, pode-se inferir que fibrilação da celulose foi interessante tecnicamente, promovendo um “ancoramento” da fibra na mistura de PBAT/PLA, o que atrapalhou o movimento das cadeias. Trabalhos divulgados na literatura (WU *et al.*, 2023; FOURATI *et al.*, 2021; Hietalaa; Oskman, 2018) atribuem o aumento da viscosidade a restrição imposta pela fibra de celulose ao movimento da massa polimérica. Outro importante resultado a ser discutido é que o comportamento pseudoplástico dos compósitos contendo MRC e HRC se acentua com os teores de 5 e 10%, fazendo com que a diferença de viscosidade da η^* em alta frequência angular em relação ao PBAT/PLA seja reduzida, quando comparado com baixa frequência. Segundo Xiao *et al.* (2019), a acentuação do comportamento pseudoplástico é vantajosa porque auxilia na redução da viscosidade complexa e, portanto, na obtenção de melhor fluxo no estado fundido, o que caracteriza em melhor processabilidade e produtividade por extrusão.

Figura 53 – Curvas de módulo de armazenamento (G') para os compósitos com teores de fibras de 1, 2,5, 5 e 10%.



Fonte: O autor, 2023.

Figura 54 – Curvas de módulo de armazenamento (G'') para os compósitos com teores de fibras de 1, 2,5, 5 e 10%.



Fonte: O autor, 2023.

As Figuras 53 e 54 (Pág. 90) apresentam, respectivamente, as curvas dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') em relação à frequência angular (ω) para os PBAT/PLA/CF compósitos comparando com a mistura PLA/PBA. Todos os compósitos apresentam um comportamento esperado, caracterizado pelo aumento do G' e G'' com o aumento da frequência.

Observa-se que há um aumento do G' e G'' dos compósitos em toda a faixa de frequência estudada, porém com a ressalva que esse aumento não é expressivo para a fibra de celulose não refinada (NRC). De fato, pode-se dizer que a NRC não contribuiu para a modificação do comportamento G' e G'' das misturas de PBAT/PLA. No entanto, observa-se ganhos expressivos nos valores de G' e G'' em toda faixa de frequência para os compósitos contendo as fibras MRC e HRC nos teores de 5 e 10%. Esse resultado mostra que a modificação da fibra por refino afetou a mobilidade das cadeias no estado fundido. Comportamento semelhante foi reportado por Xiao *et al* (2019) para biocompósitos de PLA e cânhamo, que atribuíram o aumento de G' e G'' a forte interação entre o PLA e a fibra de cânhamo. Segundo a literatura (PINHEIRO *et. al*, 2017), a análise das propriedades viscoelásticas podem indicar se há, ou não, uma boa dispersão da fibra na matriz, já que fibras homogeneamente dispersas transferem a carga de modo mais eficiente, o que resulta no aumento de ambos dos módulos G' e G'' dos nanocompósitos. Deste modo, pode-se inferir que as modificações morfológicas da celulose contribuíram para melhorar a interação entre as fibras e a mistura polimérica e que houve uma boa dispersão das fibras na matriz.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos nas etapas realizadas na seção 1, “elaboração de compósitos de PBAT/PLA e resíduo de bucha vegetal refinada”, conclui-se que:

A adaptação do refino como processo de tratamento de fibras de bucha vegetal foi possível de ser realizado, se mostrando uma técnica simples, porém promissora, capaz de causar mudanças físicas e químicas na bucha. A caracterização da bucha refinada mostrou que ocorreram modificações morfológicas como evidenciadas por análises de SEM e de densidade aparente, e modificações químicas identificadas nas análises de TGA, FTIR e XRD, favorecendo a aplicação deste material em biocompósitos.

O processamento dos biocompósitos foi realizado e verificou-se que as fibras se dispersaram e não tiveram problemas de compatibilização com a matriz. A análise térmica identificou que a adição de bucha não contribui para a ocorrência de degradações severas no material, e os ensaios de DMA mostraram que há diferenças significativas na forma que as fibras NRB e HRB atuam no comportamento viscoelástico dos compósitos, sendo as fibras refinadas as principais responsáveis por aumentar o valor do módulo elástico, além de apresentarem comportamento linear ao analisar a tendência de redução de $\tan\delta$ em relação ao aumento do teor de fibra.

A análise dos resultados obtidos nas etapas da seção 2, “elaboração de compósitos de PBAT/PLA e fibras de celulose de pinus refinadas”, permite realizar as seguintes conclusões:

O refino das fibras de celulose foi realizado, obtendo diferentes graus de refino, avaliados pelo teste de drenabilidade utilizando o método Shopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$). A caracterização das fibras de celulose mostrou que o refino é capaz de gerar modificações interessantes nas fibras, como corte, fibrilação e formação de finos, evidenciado pela análise morfológica por SEM, porém, sem modificar significativamente as propriedades térmicas e composição química das fibras.

Os biocompósitos obtidos apresentaram propriedades interessantes ao analisar os resultados obtidos nas caracterizações. A morfologia avaliada por SEM, mostrou que as fibras se apresentaram de forma bem dispersa ao longo de toda a matriz polimérica e se incorporaram se forma acomodada ao termoplástico. A análise de TGA mostrou que o processamento do material e a adição das fibras não acarretam

efeitos de degradação crítica, favorecendo a aplicabilidade do material em artefatos de uso em temperatura ambiente. Os ensaios mecânicos indicaram que o aumento do teor de fibras favorece o aumento do módulo elástico e da tensão no escoamento, além de aumentar a resistência ao impacto dos compósitos estudados. Os ensaios reológicos mostraram que a adição de fibras aumenta o valor da viscosidade complexa, do módulo de armazenamento e do módulo de perda de forma proporcional ao aumento do teor de fibras sendo as composições com fibras refinadas as que apresentaram os maiores acréscimos.

Até a data da defesa desta tese, este estudo gerou dois trabalhos publicados em periódicos, sob títulos Characterization of sponge-gourd residue pretreated by mechanical disc refining, publicado no periódico *Cellulose Chemistry And Technology* no ano de 2021 e Advantages of treating sponge-gourd waste by mechanical refining on the properties of fiber-based poly (butylene adipate-co-terephthalate)/polylactide biocomposites publicado no periódico *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, no ano de 2023.

Outros três trabalhos foram aceitos para publicação em congressos científicos da área, os dois primeiros foram apresentados no 15º Congresso Brasileiro de Polímeros que ocorreu em outubro de 2019 na cidade de Bento Gonçalves – RS, sob títulos, Avaliação do beneficiamento de resíduos de bucha vegetal por processo de refino e Modificação de fibras de celulose refinadas pela adição de borracha nitrílica em outubro de 2019 e o terceiro foi aceito e será apresentado no 17º Congresso Brasileiro de Polímeros que ocorrerá em outubro de 2023 na cidade de Joinville – SC, sob título Morphology and mechanical properties of pbat/pla biocomposites with cellulose improved by disc refining.

Diante das observações realizadas ao longo deste estudo, conclui-se que o uso do refino mecânico como metodologia de modificação de resíduos lignocelulósicos é um procedimento viável e promissor estabelecendo uma nova rota de obtenção de cargas para ser aplicadas em compósitos com propósitos sustentáveis.

REFERÊNCIAS

- ADEWUYI, A.; PEREIRA, F. V. Isolation and surface modification of cellulose from underutilized *Luffa Cylindrica* sponge: A potential feedstock for local polymer industry in Africa. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, [S.l.], v. 24(1), p. 39-45, 2017.
- ADRAR, S.; HABI, A.; AJJI, A.; GROHENS, Y. Synergistic effects in epoxy functionalized graphene and modified organo-montmorillonite PLA/PBAT blends. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 157, p. 65-75, 1 jun. 2018.
- ALGIERI, A.; ANDILORO, S.; TAMBURINO, V.; ZEMA, D. A. The potential of agricultural residues for energy production in Calabria (Southern Italy). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. [S.l.], v. 104, p. 1-14. 2019.
- ALSHAAER, M.; MALLOUHC, S. A; AL-KAFAWEIND, J.; AL-FAIYZD, Y.; TAREK FAHMYA, T.; KALLELE, A.; ROCHA, F. Fabrication, microstructural and mechanical characterization of *Luffa Cylindrical Fibre*: Reinforced geopolymer composite. **Applied Clay Science**, [S.l.], v. 143, p. 125–133, 2017.
- ANBUKARASI, K.; KALAISELVAM, S. Study of effect of fibre volume and dimension on mechanical, thermal, and water absorption behaviour of luffa reinforced epoxy composites. **Materials and Design**, [S.l.], v. 66, p.321–330, 2015.
- ANUAR, H.; ZURAIDA, A.; KOVACS, J. G.; TABI, T. Improvement of mechanical properties of injection-molded polylactic acid–kenaf fiber biocomposite. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S.l.], 25(2), p. 153–164, 2011.
- BARBOSA, R. F. S.; SOUZA, A. G.; FERREIRA, F. F.; ROSA, D. S. Isolation and acetylation of cellulose nanostructures with a homogeneous system. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v.218, p. 208-217, 2019.
- BASHIR, M. A. Use of dynamic mechanical analysis (DMA) for characterizing interfacial interactions in filled polymers. **Solids 2**, [S.l.], v. 1, p. 108-120, 2021.
- BENITO-GONZALEZ, I.; LÓPEZ-RUBIO, A.; GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G.; MARTÍNEZ-SANZ, M. PLA coating improves the performance of renewable adsorbent pads based on cellulosic aerogels from aquatic waste biomass. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 124, p. 607, 2020.
- BIAN, H.; GAO, Y.; LUO, J.; JIAO, L.; WU, W.; FANG, G.; & DAI, H. Lignocellulosic nanofibrils produced using wheat straw and their pulping solid residue: from agricultural waste to cellulose nanomaterials. **Waste Management**, [S.l.], v. 91, p.1-8, 2019.
- BHASNEY, S. M.; BHAGABATI, P.; KUMAR, A.; KATIYAR, V. Morphology and crystalline characteristics of polylactic acid [PLA]/linear low-density polyethylene

[LLDPE]/microcrystalline cellulose [MCC] fiber composite. **Composites Science and Technology**, [S.I.], v. 171, p. 54-61, 2019.

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, [S.I.], v. 94, p.154–169, 2013.

BOUKIR, A.; FELLAK, S.; DOUMENQ, P. Structural characterization of Argania spinosa Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD). **Heliyon**, [S.I.], v. 5(9), p.24-77, 2019.

CAO, L.; LIU, C.; ZOU, D.; ZHANG, S.; CHEN, Y. Using cellulose nanocrystals as sustainable additive to enhance mechanical and shape memory properties of PLA/ENR thermoplastic vulcanizates. **Carbohydrate polymers**, [S.I.], v. 15, p. 230, 2020.

CAO, X.; XU, C.; WANG, Y.; LIU, Y.; LIU, Y.; CHEN, Y. New nanocomposite materials reinforced with cellulose nanocrystals in nitrile rubber. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 32, p. 5, 2013.

CASTRO-AGUIRRE, E.; AURAS, R.; SELKE, S.; RUBINO, M.; MARSH, T. Enhancing the biodegradation rate of poly (lactic acid) films and PLA bio-nanocomposites in simulated composting through bioaugmentation. 2018. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v.154, p.46-54, 2018.

CIOLACU, D.; CIOLACU, F.; POPA, V. I. Amorphous cellulose: structure and characterization. **Cellulose chemistry and technology**, [S.I.], v. 45(1), p.13, 2011.

CORDEIRO, E. M. S.; PEREIRA, A. L. S.; NASCIMENTO, D. M.; MORAIS, J. P. S.; SOUSA, M. S. M.; ROSA, M. F. Characterization of lignocellulosic materials extracted from the banana pseudostem. *In*: XII International Macromolecular Colloquium, 7., 2010, Gramado, 2010. **Anais [...]**. Gramado: ABPol, 2010. p. 1077-1079.

CHEN, X.; KUHN, E.; WANG, W.; PARK, S.; FLANEGAN, K.; TRASS, O.; TENLEP, L.; TAO LING, TUCKER, M. Comparison of different mechanical refining technologies on the enzymatic digestibility of low severity acid pretreated corn stover. **Bioresource technology**, [S.I.], v. 147, p. 401-408, 2013.

CHEN, Z.; HU, M.; ZHU, X.; GUO, D.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, B.; WANG, J.; LAGHARI, M. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, [S.I.], v. 192, p.441-450, 2015.

CHEN, Y.; ZHANG, Y.; XU, C.; CAO, X. Cellulose nanocrystals reinforced foamed nitrile rubber nanocomposites. **Carbohydrate polymers**, [S.I.], v. 5, p. 130-149, 2015.

CHEN, J.; ADJALLÉ, K.; BARNABÉ, S.; PERRIER, M.; PARIS, J. Mechanical and thermal pretreatment processes for increasing sugar production from woody biomass via enzymatic hydrolysis. **Waste and Biomass Valorization**, [S.I.], v. 1, p. 10, 2019.

CHENG, M. H.; DIEN, B. S.; LEE, D. K.; SINGH, V. Sugar production from bioenergy sorghum by using pilot scale continuous hydrothermal pretreatment combined with disc refining. **Bioresource technology**, [S.I.], v. 289, p. 121-663, 2019.

CLARKSON, C. M.; AZRAK, S. M.; SCHUENEMAN, G. T.; SNYDER, J. F.; YOUNGBLOOD, J. P. Crystallization kinetics and morphology of small concentrations of cellulose nanofibrils (CNFs) and cellulose nanocrystals (CNCs) melt-compounded into poly (lactic acid)(PLA) with plasticizer. **Polymer**, [S.I.], v. 187, p. 122, 2020.

CONG, H. A. N.; ZUO, J. H.; QING, W. A. N. G.; DONG, H. Z.; GAO, L. P. Salicylic acid alleviates postharvest chilling injury of sponge gourd (*Luffa cylindrica*). **Journal of integrative agriculture**, [S.I.], v. 16 (3), p. 735-741, 2017.

DAI, D.; FAN, M. Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, [S.I.], v. 55 (2), p. 300-306, 2011.

DEMIR, H.; ATIKLER, U.; BALKOSE, D.; TIHMINLIOGLU, F. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. **Composites: Part A**, [S.I.], v. 37, p. 447–456, 2006.

DEROINÉ, M.; LE DUIGOU, A.; CORRE, Y. M.; LE GAC, P. Y.; DAVIES, P.; CÉSAR, G.; BRUZAUD, S. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: comparative study between distilled water and seawater. **Polymer degradation and stability**, [S.I.], v. 108, p. 319-329, 2014.

DONG, J.; HUANG, X.; MULEY, P.; WU, T.; BAREKATI-GOUDARZI, M.; TANG, Z.; LI, M.; LEE, S.; BOLDOR, D.; WU, Q. Carbonized cellulose nanofibers as dielectric heat sources for microwave annealing 3D printed PLA composite. **Composites Part B: Engineering**, [S.I.], v. 184, p. 107, 2020.

ELFALEH, I.; ABBASSI, F.; HABIBI, M.; AHMAD, F.; GUEDRI, M.; NASRI, M.; GARNIER, C. A comprehensive review of natural fibers and their composites: an eco-friendly alternative to conventional materials. **Results in Engineering**, [S.I.], v. 101, p. 271, 2023.

EL-SAYED, S. Thermal decomposition, kinetics and combustion parameters determination for two different sizes of rice husk using TGA. **Engineering in Agriculture, Environment and Food**, [S.I.], v. 12 (4), p. 460-469, 2019.

ESCÓCIO, V. A.; PACHECO, E. B. A. V.; SOUSA, A. M. F. de; BRÍGIDA, M. A. C. S.; SOARES, A. G.; VISCONTE, L. L.Y. Study of natural fibers from waste from sponge gourd, peach palm tree and papaya pseudstem. **International Journal of Environmental & Agriculture Research**, [S.I.], v.3, 2017.

ERTAS, M.; HAN, Q.; JAMEEL, H.; CHANG, H. M. Enzymatic hydrolysis of autohydrolyzed wheat straw followed by refining to produce fermentable sugars. **Bioresource technology**, [S.I.], v. 152, p. 259–266, 2014.

FACCHI, D. P.; FACCHI, S. P.; SOUZA, P. R.; BONAFÉ, E. G.; POPAT, K. C.; KIPPER, M. J.; MARTINS, A. F. Composite filter with antimicrobial and anti-adhesive properties based on electrospun poly (butylene adipate-co-terephthalate)/poly (acid lactic)/Tween 20 fibers associated with silver nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, [S.I.], v. 6, p. 50,, 2022.

FAVARO, J. S. C.; VENTORIM, G.; CARASCHI, J. C. Efeito de reagentes de branqueamento na classificação e refinação de polpa de eucalipto. **Cerne**, [S.I.], v. 20, p. 385-392, 2014.

FIDELIS, M. E. A.; PEREIRA, T. V. C.; GOMES, O. F. M.; SILVA, F. A.; TOLEDO FILHO, R. D. The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. **Journal of Materials Resistance and Technology**, [S.I.], v. 2, p. 149–157, 2013.

FOURATI, Y.; TARRÉS, Q.; DELGADO-AGUILAR, M.; MUTJÉ, P.; BOUFI, S. Cellulose nanofibrils reinforced PBAT/TPS blends: Mechanical and rheological properties. **International journal of biological macromolecules**, [S.I.], v. 183, p. 267-275, 2021.

FREITAS, A. L; TONINI FILHO, L. R.; CALVÃO, P. S.; SOUZA, A. M. Effect of montmorillonite and chain extender on rheological, morphological and biodegradation behavior of PLA/PBAT blends. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 1, p. 62, 2017.

GALLOS, A.; PAËS, G.; ALLAIS, F.; BEAUGRAND, J. Lignocellulosic fibers: a critical review of the extrusion process for enhancement of the properties of natural fiber composites. **RSC advances**, [S.I.], v.7 p.55, 2017.

GEUN YOO, C.; MENG, X.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: a comprehensive review. **Bioresource Technology**, [S.I.], p. 122, 2020.

GEORGIOPOULOS, P.; KONTOU, E.; CHRISTOPOULOS, A. Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers. **Composites Part B: Engineering**, [S.I.], v. 80, p. 134-44, 2015.

GHAREHKHANI, S.; SADEGHINEZHAD, E. Basic effects of pulp refining on fiber properties-A review. **Carbohydrate Polymer**, [S.I.], v.115, p.785-803, 2015.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, [S.I.], v. 30 (3), p. 407-415, 2009.

GUPTA, A.; CHUDASAMA, B.; CHANG, B. P.; MEKONNEN, T. Robust and sustainable PBAT–Hemp residue biocomposites: reactive extrusion compatibilization and fabrication. **Composites Science and Technology**, [S.I.], v. 215, p.109, 2021.

HALDER, P.; KUNDU, S.; PATEL, S.; SETIAWAN, A.; ATKIN, R.; PARTHASARTHY, R.; SHAH, K. Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.I.], v. 105, p. 268-292, 2019.

HEGYESI, N.; ZHANG, Y.; KOHÁRI, A.; POLYÁK, P.; SUI, X.; PUKÁNSZKY, B. Enzymatic degradation of PLA/cellulose nanocrystal composites. **Industrial Crops and Products**, [S.I.], v. 141, p.111, 2019.

HERNÁNDEZ-LÓPEZ, M.; CORREA-PACHECO, Z. N.; BAUTISTA-BAÑOS, S.; ZAVALA-AVEJAR, L.; BENÍTEZ-JIMÉNEZ, J. J.; SABINO-GUTIÉRREZ, M. A.; ORTEGA-GUDIÑO, P. Bio-based composite fibers from pine essential oil and PLA/PBAT polymer blend. Morphological, physicochemical, thermal and mechanical characterization. **Materials Chemistry and Physics**, [S.I.], v. 234, p. 345-53, 2019.

HIETALA, M.; OKSMAN, K. Pelletized cellulose fibres used in twin-screw extrusion for biocomposite manufacturing: fibre breakage and dispersion. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.I.], v. 109, p. 538-545, 2018.

HRISTOV, V.; VLACHOPOULOS, J. Thermoplastic silicone elastomer lubricant in extrusion of polypropylene wood flour composites. **Advances in Polymer Technology**, [S.I.], v. 26(2), p. 100-108, 2007.

HOI, L. W. S.; MARTINCIGH, B. S. Sugar cane plant fibers: separation and characterization. **Industrial crops and products**, [S.I.], v. 47, p.1-12, 2013.

HUZIR, N. M.; AZIZ, M. M. A.; ISMAIL, S. B.; ABDULLAH, B.; MAHMOOD, N. A. N., UMOR, N. A.; MUHAMMAD, S. A. F. A. S. Agro-industrial waste to biobutanol production: eco-friendly biofuels for next generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.I.], v. 94, p. 476-485, 2018.

JANCZAK, K.; HRYNKIEWICZ, K.; ZNAJEWSKA, Z.; DĄBROWSKA, G. Use of rhizosphere microorganisms in the biodegradation of PLA and PET polymers in compost soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [S.I.], v. 130, p. 65-75, 2018.

JÄRVINEN, M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. **Journal of Applied Crystallography**, [S.I.], v. 26 (4), p. 525-531, 1993.

JONES, B. W.; VENDITTI, R.; PARK, S.; JAMEEL, H. Optimization of pilot scale mechanical disc refining for improvements in enzymatic digestibility of pretreated hardwood lignocellulosics. **BioResources**, [S.I.], v. 12 (3), p. 4567-4593, 2017.

JONOOBI, M.; HARUN, J.; MISHRA, M.; OKSMAN, K. Chemical composition, crystallinity and thermal degradation of bleached and unbleached kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) pulp and nanofiber. **BioResources**, [S.I.], v. 4 (2), p. 626-639, 2009.

KUMAR, B.; BHARDWAJ, N.; AGRAWAL, K.; CHATURVEDI, V.; VERMA, P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: an emerging biorefinery concept. **Fuel Processing Technology**, [S.I.], v. 199, p.106-244, 2020.

KYUTOKU, H.; MAEDA, N.; SAKAMOTO, H.; NISHIMURA, H.; YAMADA, K. Effect of surface treatment of cellulose fiber (CF) on durability of PLA/CF bio-composites. **Carbohydrate polymers**, [S.I.], v. 203, p. 95-102, 2019.

LE DUIGOU, A.; DAVIES, P.; BAILEY, C. Seawater ageing of flax/poly (lactic acid) biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 94(7), p.1151-1162, 2009.

LI, T. Q.; WOLCOTT, M. P. Rheology of wood plastics melt, part 2: effects of lubricating systems in HDPE/maple composites. **Polymer Engineering & Science**, [S.I.], v. 46(4), p. 464-47, 2006.

LI, D.; LI, R.; LI, Z.; HU, C.; LIU, X. Roles of water and aluminum sulfate for selective dissolution and utilization of hemicellulose to develop sustainable corn stover-based biorefinery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.I.], v. 122, p.109724, 2020.

LIU, C.; YAN, C.; LUO, W.; LI, X.; GE, W.; ZHOU, S; Simple preparation and enhanced adsorption properties of loofah fiber adsorbent by ultraviolet radiation graft. **Materials Letters**, [S.I.], v. 157, p.303–306, 2015.

LIU, J.; LI, X.; XU, L.; ZHANG, P. Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (NBR) in the accelerated thermal aging environment. **Polymer testing**, v. 54, p. 59-66, 2016.

LIU, T.; BUTAUD, P.; PLACET, V.; OUISSE, M. Damping behavior of plant fiber composites: a review. **Composite Structures**, [S.I.], v. 275, p.114, 2021.

MAHALLATI, P.; AREFAZAR, A.; NADERI, G. Thermal and morphological properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on PA6/NBR. **Iranian Journal of Chemical Engineering**, [S.I.], v. 8, p. 56, 2011.

MARTIN, R. T.; CAMARGO, L. P.; MILLER, S. A. Marine-degradable polylactic acid. **Green Chemistry**, [S.I.], v. 16, p. 1768–1773, 2014.

MONTE, L. S.; ESCÓCIO, V. A.; SOUSA, A. M. F.; FURTADO, C. R. G.; LEITE, M. C. A. M.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Study of time reaction on alkaline pretreatment applied to rice husk on biomass component extraction. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [S.I.], v. 8 (1), p.189-197, 2018.

MOO-TUN, N. M.; IÑIGUEZ-COVARRUBIAS, G.; VALADEZ-GONZALEZ, A. Assessing the effect of PLA, cellulose microfibers and CaCO₃ on the properties of starch-based foams using a factorial design. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 86, p. 106, 2020.

MORÁN, J.I.; ALVAREZ, V.A.; CYRAS, V.P.; VÁZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, [S.I.], v. 15, p. 149–159, 2008.

MUGWAGWA, L. R.; CHIMPHANGO, A. F. A. Optimising wheat straw alkali-organosolv pre-treatment to enhance hemicellulose modification and compatibility with reinforcing fillers. **International journal of biological macromolecules**, [S.I.], v. 143, p. 862-872, 2020.

MUKHERJEE, T.; KAO, N. PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, [S.I.], v. 19(3), p. 714, 2011.

MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA composites: from production to properties. **Advanced drug delivery reviews**, [S.I.], v. 107, p. 17-46, 2016.

MUTHURAJ, R.; LACOSTE, C.; LACROIX, P.; BERGERET, A. Sustainable thermal insulation biocomposites from rice husk, wheat husk, wood fibers and textile waste fibers: elaboration and performances evaluation. **Industrial Crops and Products**, [S.I.], p. 135, 2019.

NAIR, S. S.; KUO, P. Y.; CHEN, H.; YAN, N. Investigating the effect of lignin on the mechanical, thermal, and barrier properties of cellulose nanofibril reinforced epoxy composite. **Industrial Crops and Products**, [S.I.], v. 100, p. 208–217, 2017.

NOGUCHI, T.; ENDO, M.; NIIHARA, K.; JINNAI, H.; ISOGAI, A. Cellulose nanofiber/elastomer composites with high tensile strength, modulus, toughness, and thermal stability prepared by high-shear kneading. **Composites Science and Technology**, [S.I.], v. 188, p. 108-005, 2020.

NSAFUL, F.; COLLARD, F. X.; CARRIER, M.; GÖRGENS, J. F.; KNOETZE, J. H. Lignocellulose pyrolysis with condensable volatiles quantification by thermogravimetric analysis: thermal desorption/gas chromatography–mass spectrometry method. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, [S.I.], v. 116, p. 86-95, 2015.

NURUL-FAZITA, M. R.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D.; MOHAMAD HAAFIZ, M. K.; SAURABH, C. K.; HUSSIN, M. H.; HPS, A. K. Green composites made of bamboo fabric and poly (lactic) acid for packaging applications: a review. **Materials**, [S.I.], v. 9 (6), p. 435, 2016.

OLIVEIRA, M.; SANTOS, E.; ARAÚJO, A.; FECHINE, G. J.; MACHADO, A. V.; BOTELHO, G. The role of shear and stabilizer on PLA degradation. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 51, p. 109–116, 2016.

OLIVEIRA, M. F.; CHINA, A. L.; OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. Biocomposites based on Ecobras matrix and vermiculite. **Materials Letters**, [S.I.], v. 158, p. 25–28, 2015.

PAAJANEN, A.; VAARI, J. High-temperature decomposition of the cellulose molecule: a stochastic molecular dynamics study. **Cellulose**, [S.I.], v. 24, p. 2713-2725, 2017.

PARK, J.; JONES, B.; KOO, B.; CHEN, X.; TUCKER, M.; YU, J. H.; PARK, S. Use of mechanical refining to improve the production of low-cost sugars from lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, [S.I.], v. 199, p. 59-67, 2016.

PATEL, V. K.; DHANOLA, A. Influence of CaCO_3 , Al_2O_3 , and TiO_2 microfillers on physico-mechanical properties of *Luffa cylindrica*/polyester composites. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, [S.I.], v. 19 (2), p. 676-683, 2016.

PAUL, S.; DUTTA, A. Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. **Resources, Conservation and Recycling**, [S.I.], v. 130, p. 164-174, 2018.

RIZZARELLI, P.; CARROCCIO, S. Modern mass spectrometry in the characterization and degradation of biodegradable polymers. **Analytica chimica acta**, [S.I.], v. 808, p. 18-43, 2014.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E.S.; MALMONGE, J.A.; GREGORSKI, K.S.; WOOD, D.F.; MATTOSO, L.H.C.; GLENN, G.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrate Polymers**, [S.I.], 2010.

SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; PARIDAH, M.T. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, [S.I.], v. 106, p. 149-159, 2016.

SAEED, A.; IQBAL, M. Loofah (*Luffa Cylindrica*) sponge: review of development of the biomatrix as a tool for biotechnological applications. **Biotechnology progress**, [S.I.], v. 29 (3), p. 573-600, 2013.

SAIBUATRONG, W.; CHEROENNET, N.; SUWANMANEE, U. Life cycle assessment focusing on the waste management of conventional and bio-based garbage bags. **Journal of Cleaner Production**, [S.I.], v. 158, p. 319-334, 1 ago. 2017.

SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Effect of types of zinc oxide nanoparticles on structural, mechanical and antibacterial properties of poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) composite films. **Food Packaging and Shelf Life**, [S.I.], v. 21, p. 100-327, 2019.

SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: a review. **Carbohydrate polymers**, [S.I.], v. 117, p. 624-631, 2015.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, [S.I.], v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SOUSA, S.; COSTA, A. P.; SIMÕES, R. Poly (lactic acid) composites reinforced with kraft pulp fibres: Production by a papermaking process and characterisation.

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, [S.I.], v. 121, p. 273-282, 2019.

TANOBE, V. O. A.; SYDENSTRICKERA, T. H. D.; MUNAROB, M.; AMICO A, S. C. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). **Polymer Testing**, [S.I.], v. 24, p. 474–482, 2005.

THAKUR, V. K.; SINGHA, A. S.; THAKUR, M. K. Green composites from natural fibers: mechanical and chemical aging properties. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, [S.I.], v. 17, p. 401-407, 2012.

TIAN, S. Q.; ZHAO, R. Y.; CHEN, Z. C. Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S.I.], v. 91, p. 483-489, 2018.

TSIROPOULOS, I.; FAAIJ, A. P.; LUNDQUIST, L.; SCHENKER, U.; BRIOIS, J. F.; PATEL, M. K. Life cycle impact assessment of bio-based plastics from sugarcane ethanol. **Journal of Cleaner Production**, [S.I.], v. 90, p. 114–127, 2015.

VERMA, N.; KUMAR, V.; BANSAL, M. C. Utility of *Luffa cylindrica* and *Litchi chinensis* peel, an agricultural waste biomass in cellulase production by *Trichoderma reesei* under solid state cultivation. **Biocatalysis and agricultural biotechnology**, [S.I.], v. 16, p. 483-492, 2018.

VINOD, A.; SIENGCHIN, S.; PARAMESWARANPILLAI, J. Renewable and sustainable biobased materials: an assessment on biofibers, biofilms, biopolymers and biocomposites. **Journal of Cleaner Production**, [S.I.], v. 12, p. 978, 2020.

VIRTANEN, S.; WIKSTRÖM, L.; IMMONEN, K.; ANTTILA, U.; RETULAINEN, E. Cellulose kraft pulp reinforced polylactic acid (PLA) composites: effect of fiber moisture content. **AIMS Materials Science**, [S.I.], v. 3, p. 756-769, 2016.

XIANG, S.; FENG, L.; BIAN, X.; LI, G.; CHEN X. Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA. **Polymer Testing**, [S.I.], v. 81, p. 106-211, 2020.

XU, F.; YU, J.; TESSO, T.; DOWELL, F.; WANG, D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: a mini-review. **Applied energy**, [S.I.], v. 104, p. 801-809, 2013.

XU, H.; LI, B.; MU, X.; YU, G.; LIU, C.; ZHANG, Y.; WANG, H. Quantitative characterization of the impact of pulp refining on enzymatic saccharification of the alkaline pretreated corn stover. **Bioresource technology**, [S.I.], v. 169, p. 19-26, 2014.

WANG, X.; PENG S.; CHEN, H.; YU, X.; ZHAO, X. Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends

by in-situ reactive compatibilization. **Composites Part B: Engineering**, [S.I.], v. 15, p. 173, 2019.

WANG, Z. M.; WAGNER, J.; GHOSAL, S.; BEDI, G.; WALL, S. SEM/EDS and optical microscopy analyses of microplastics in ocean trawl and fish guts. **The Science of the Total Environment**, [S.I.], v. 603–604, p. 616–626, 2017.

WANG, Z.; YAO, Z.; ZHOU, J.; HE, M.; JIANG, Q.; LI, S.; LUO, S. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pueraria root residue. **International journal of biological macromolecules**, [S.I.], v. 129, p. 1081-1089, 2019.

WU, H.; WU, H.; LIU, Y.; HU, J.; ZHANG, N.; WU, X.; ZHANG, J. Enhancing the mechanical properties of biodegradable PLLA/PBAT blends for 3D filament via one-pot synthesized CNCs-PVAc powder. **Composites Science and Technology**, [S.I.], v. 239, p. 110-064, 2023.

WU, Z.; WANG, S.; ZHAO, J.; CHEN, L.; MENG, H. Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal. 2014. **Bioresource technology**, [S.I.], v.169, p.220-228. 2014.

YANG, Y. P.; ZHANG, Y.; LANG, Y. X.; YU, M. H. Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution. **IOP conference series: materials science and engineering**, [S.I.], v. 213, p. 012-039, 2017.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YUE, Y.; HAN, J.; HAN, G.; ZHANG, Q.; FRENCH, A. D.; WU, Q. Characterization of cellulose I/II hybrid fibers isolated from energycane bagasse during the delignification process: morphology, crystallinity, and percentage estimation. **Carbohydrate polymers**, v. 133, p. 438-447, 2015.

ZAAFOURI, K.; ZIADI, M.; BEN HASSEN-TRABELSI, A.; MEKNI, S.; AÏSSI, B.; ALAYA, M.; HAMDÍ, M. Enzymatic saccharification and liquid state fermentation of hydrothermal pretreated Tunisian *Luffa cylindrica* fibers for cellulosic bioethanol production. **Renewable energy**, v. 114, p. 1209-1213, 2017.

ZARNA, C.; RODRÍGUEZ-FABIÀ, S.; ECHTERMEYER, A. T.; CHINGA-CARRASCO, G. Preparation and characterisation of biocomposites containing thermomechanical pulp fibres, poly (lactic acid) and poly (butylene-adipate-terephthalate) or poly (hydroxyalkanoates) for 3D and 4D printing. **Additive Manufacturing**, v. 59, p. 103-166, 2022.

ZHANG, M.; RESENDE, F. L.; MOUTSOGLOU, A.; RAYNIE, D. E. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 65-71, 2012.

ZHAO, D.; YANG, F.; DAI, Y.; TAO, F.; SHEN, Y.; DUAN, W.; LI, J. Exploring crystalline structural variations of cellulose during pulp beating of tobacco stems. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 146-153, 2017.

ZHAO, D.; DENG, Y.; HAN, D.; TAN, L.; DING, Y.; ZHOU, Z.; GUO, Y. Exploring structural variations of hydrogen-bonding patterns in cellulose during mechanical pulp refining of tobacco stems. **Carbohydrate polymers**, v. 204, p. 247-254, 2019.

ZHAO, H.; KWAK, J. H.; ZHANG, Z. C.; BROWN, H. M.; AREY, B. W.; HOLLADAY, J. E. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. **Carbohydrate polymers**, v. 68 (2), p. 235-241, 2007.

ZHAO, D.; DENG, Y.; HAN, D.; TAN, L.; DING, Y.; ZHOU, Z.; GUO, Y. Exploring structural variations of hydrogen-bonding patterns in cellulose during mechanical pulp refining of tobacco stems. **Carbohydrate polymers**, v. 204, p. 247-254, 2019.

XIANG, S.; FENG, L.; BIAN, X.; LI, G.; CHEN, X. Evaluation of PLA content in PLA/PBAT blends using TGA. **Polymer Testing**, v. 81, p. 106-211, 2020.