



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo de compósitos de poli (ácido lático) com celulose extraída
da coroa do abacaxi**

IVAN DOUGLAS CAMPOS

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra**

**São Paulo
2022**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo de compósitos de poli (ácido lático) com celulose extraída
da coroa do abacaxi**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

IVAN DOUGLAS CAMPOS

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra**

**São Paulo
2022**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

CAMPOS, I. D. ***Estudo de compósitos de poli (ácido láctico) com celulose extraída da coroa do abacaxi.*** 2022. 72 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Campos, Ivan Douglas
Estudo de compósitos de poli (ácido láctico) com celulose
extraída da coroa do abacaxi / Ivan Douglas Campos;
orientadora Duclerc Fernandes Parra. -- São Paulo, 2022.
71 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. PLA. 2. Fibra de abacaxi. 3. Ensaios. 4. Comportamento
térmico. I. Parra, Duclerc Fernandes, orient. II. Título.

*O coração do homem pode fazer planos, mas a resposta certa vem do Senhor que fez os céus e a terra.
(Provérbios 16:1)*

A minha esposa que amo a cada dia mais, a minha filha que é um presente de Deus na minha vida pois, sem elas, não teria nem começado essa jornada, foram meu apoio e meu sustento dia após dia.

Agradecimentos

À Dra. Duclerc Fernandes Parra, pela orientação, apoio e incentivo à realização deste trabalho.

À empresa KARINA, por intermédio dos meus amigos Rogério, Luhan e Danila, que me apoiaram na confecção dos corpos de provas e nas análises realizadas ao longo deste trabalho

À empresa NEUSPLAT, por intermédio do meu amigo André, que disponibilizou o laboratório para a confecção dos corpos de prova.

À empresa POLIBALBINO, pela disponibilidade de seu laboratório para realização de algumas análises durante a realização deste trabalho.

Ao meu amigo Augusto Morita, que disponibilizou o laboratório de Nanotecnologia do SENAI “Mario Amato” para a homogeneização dos Compósitos em estudo.

A todos que direta e indiretamente me apoiaram nas horas que eu mais precisei durante esse tempo de estudo e pesquisa.

CAMPOS, Ivan Douglas. **Estudo de compósitos de poli (ácido láctico) com fibras extraídas da coroa do abacaxi**. 2022 72p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN/SP. São Paulo.

A incessante busca pela redução de poluentes no mundo, principalmente os oriundos dos plásticos sintéticos, faz com que muitos pesquisadores recorram a pesquisas de materiais alternativos. Neste estudo, foram preparados 5 Compósitos de PLA contendo 0,5%, 1,0%, 1,5%, 5% e 10% de fibra de abacaxi. Foram ensaiadas a partir do PLA puro e PLA com adição de fibras, sem acréscimo de nenhum estabilizante ou qualquer outro material nas amostras com 0,5%, 1,0% e 1,5%, com foco na estratégia de verificação do comportamento do PLA com a fibra considerando como referência o PLA puro e as amostras com 5,0% e 10,0% foram adicionadas de compatibilizante Polybond. As fibras foram trituradas e incorporadas no PLA no estado fundido por meio de um moinho de facas e, em seguida, as formulações foram homogeneizadas em uma extrusora dupla rosca. Os corpos de prova foram obtidos em uma prensa a 180°C e em seguida cortados com gabarito. A caracterização das amostras foi realizada por meio das técnicas de ensaios mecânicos, Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Termogravimetria (TGA), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O comportamento do compósito trouxe uma alteração na dureza a partir da adição de fibras no PLA, em torno de 3,8% na amostra PLA + 0,5% Fibra; 8,9% na amostra PLA + 1,0% Fibra; 6,2% na amostra PLA + 1,5% Fibra; 13,5% na amostra PLA + 5% Fibra e 6,5% na amostra PLA + 10% Fibra. Quanto ao impacto, o compósito PLA + fibra apresentou um ganho em sua resistência. A matriz com adição de fibras, apresentou uma melhora na resistência à tração. Quanto ao comportamento térmico, observa-se que os compósitos com fibra não apresentam alterações de estabilidade térmica, permanecendo assim, na mesma faixa de degradação do polímero puro e da fibra.

Palavras Chave: PLA, Fibra de Abacaxi, Ensaios, Comportamento térmico

CAMPOS, Ivan Doulgas. **Study of poly (lactic acid) composites with cellulose extracted from the pineapple crown.** 2022 72p. Masters Dissertation (Nuclear Tchnology) Instituto de Pesquisas Energicas e Nucleares – IPEN / CNEN/SP. São Paulo.

The relentless demand for the reduction of pollutants in the world, especially those from synthetic plastics, makes many researchers turn to the investigation of alternative materials. In this study, 5 PLA composites containing 0.5%, 1.0%, 1.5%, 5% and 10% pineapple fiber were prepared. The samples with 0.5%, 1.0% and 1.5% were tested from pure PLA and PLA with fibers added, without adding any stabilizer or any other material, focusing on the strategy of verifying the behavior of PLA with the fiber considering pure PLA as reference, and the samples with 5.0% and 10.0% were added the compatibilizer polybond. The fibers were ground and incorporated into the PLA in the molten state using a knife mill, and then the formulations were homogenized in a twin-screw extruder. The samples were obtained in a press at 180°C and then cut using a die. Characterization of the samples was done by mechanical testing, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The behavior of the composite brought a change in the hardness of the addition of fibers in PLA, about 3.8% in the sample PLA + 0.5% Fiber; 8.9% in the sample PLA + 1.0% Fiber; 6.2% in the sample PLA + 1.5% Fiber; 13.5% in the sample PLA + 5% Fiber and 6.5% in the sample PLA + 10% Fiber. As for impact, the composite PLA + fiber presented a gain in its resistance. The matrix with fiber addition, presented an improvement in tensile strength. Regarding thermal behavior, it is observed that composites with fiber do not present changes in thermal stability, thus remaining in the same degradation range as the pure polymer and fiber.

Keywords: PLA, Pineapple fiber, Testing, Thermal behavior

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Biopolímeros	18
3.2	Polímeros biodegradáveis	20
3.3	Poli (Ácido Lático) – PLA.....	21
3.3.1	Propriedades do PLA.....	24
3.3.1.1	Poli (L-ácido lático) – PLLA.....	25
3.3.1.2	Poli (DL-ácido lático) – PDLA.....	26
3.3.1.3	Poli (DL-ácido lático) – PDLLA.....	26
3.4	Fibras naturais.....	27
3.3.2	Fibra de Abacaxi	29
3.5	Compósito de matriz polimérica	31
3.6	Compósito de PLA com fibras	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Materiais.....	34
4.2	Fabricação de Compósitos.....	36
4.3	Fabricação de corpos de prova	38
4.4	Métodos de caracterização	39
4.4.1	Resistência à tração conforme norma ASTM D638 tipo 1	39
4.4.2	Dureza Shore D conforme a norma ASTM 2240.....	40
4.4.3	Resistência a impacto Izod conforme norma ASTM D256	40
4.4.4	Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)	41
4.4.5	Análise de Termogravimetria - TG	42
4.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.4.7	Espectroscopia no infravermelho FTIR	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1	Propriedades Mecânicas	44
5.1.1	Tração.....	44
5.1.2	Dureza.....	46
5.1.3	Impacto	47
5.2	Análises térmicas	48

5.2.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
5.2.2	Termogravimetria (TGA)	50
5.3	Caracterização dos compósitos.....	52
5.3.1	Espectroscopia (FTIR)	52
5.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
6.	CONCLUSÕES.....	62

Índice de Figuras

FIGURA 1 – Taxa de crescimento anual – 2019 a 2028.....	19
FIGURA 2 – Classificação de Polimeros biodegradáveis	21
FIGURA 3 – Estrutura básica do PLA.....	23
FIGURA 4 – Estruturas químicas de diméricos (a) D-lactido, (b) L-lactido e (c) meso-lactido.....	23
FIGURA 5 – Métodos de síntese para PLA de alto peso molecular.....	24
FIGURA 6 – Comparação da Tg e Tm do PLA com outros termoplásticos.....	25
FIGURA 7 – Estrutura de uma fibra vegetal	28
FIGURA 8 – Quantidade de abacaxi produzida (toneladas) no Brasil no período de 1974 a 2020.....	30
FIGURA 9 – Rendimento médio da produção em kg ha ⁻¹ com abacaxizeiro no Brasil em 2020.....	30
FIGURA 10 – Classificação dos materiais compósitos de acordo com o mecanismo de reforço utilizado.....	31
FIGURA 11 – Coroa do abacaxi	35
FIGURA 12 – Fibra do abacaxi.....	35
FIGURA 13 – Materiais	35
FIGURA 14 – Fibra de abacaxi triturada.....	36
FIGURA 15 – Moinho tipo Willye	36
FIGURA 16 – Conjunto de extrusão	37
FIGURA 17 – PLA + Fibras (homogeneizados).....	38
FIGURA 18 – Prensa	38
FIGURA 19 – Fabricação dos corpos de prova	39
FIGURA 20 – Corpos de prova tração.....	39
FIGURA 21 – Corpo de prova no equipamento	40
FIGURA 22 – Corpo de prova impacto	41
FIGURA 23 – Corpo de prova no equipamento.....	41
FIGURA 24 – TA Instruments modelo Q20	42
FIGURA 25 – Equipamento TG 209 f3 Tarsus NETZSCH.....	42
FIGURA 26 – Equipamento Tabletop Hitachi TM3000	43
FIGURA 27 – Espectrômetro.....	43
FIGURA 28 – Termogramas durante resfriamento - Comportamento de cristalização	50
FIGURA 29 – Termogramas durante aquecimento – Comportamento de transição vítrea e fusão.....	50
FIGURA 30 – Análise TGA - PLA + 0% Fibra.....	51
FIGURA 31 – PLA + 0,5% fibra	51
FIGURA 32 – PLA + 1% fibra	51
FIGURA 33 – PLA + 1,5% fibra	51
FIGURA 34 – PLA + 5% fibra	51
FIGURA 35 – PLA + 10% fibra	51
FIGURA 36 – Micrografia realizada na coroa – (250x)	55
FIGURA 37 – Micrografia realizada na coroa – (800x)	55
FIGURA 38 – Micrografia realizada na coroa – (1,0 kx)	56
FIGURA 39 – Micrografia realizada na fibra triturada – (40x)	56
FIGURA 40 – Micrografia realizada na fibra triturada – (300x)	57
FIGURA 41 – Micrografia realizada para detecção das dimensões da Fibra.....	57
FIGURA 42 – Micrografia realizada na transversal da amostrado PLA + 0% Fibra	58
FIGURA 43 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 0,5% Fibra.....	59
FIGURA 44 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 1,0% Fibra.....	59
FIGURA 45 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 1,5% Fibra.....	60
FIGURA 46 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 5% Fibra	60
FIGURA 47 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 10% Fibra	61

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.	20
Tabela 2 – Propriedades mecânicas do PLA em relação a polímeros à base de petróleo.	25
Tabela 3 – Propriedades mecânicas do PLLA e PDLLA.....	27
Tabela 4 – Tg, Tm e Grau de cristalinidade do PLLA e PDLLA.....	27
Tabela 5 – Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais.....	28
Tabela 6 – Produção do abacaxi no Brasil.....	29
Tabela 7 – Propriedades térmicas e mecânicas do PLA com diferentes plastificantes	32
Tabela 8 – Informações as condições de extrusão.....	37
Tabela 9 – Formulações – PLA e fibra de abacaxi.....	38
Tabela 10 – Resultados de teste de Tração em compósitos de PLA e fibra.....	44
Tabela 11 – Resultados em porcentagem de ganho de resistência à tração.....	44
Tabela 12 – Resultado de Dureza SHORE D aplicada dos corpos de compósitos.....	46
Tabela 13 – Porcentagem de dureza dos compósitos a partir do PLA puro.....	47
Tabela 14 – Impacto Izod.....	47
Tabela 15 – Resultados obtidos de DSC atmosfera inerte.....	49
Tabela 16 – Temperaturas dos picos de cristalização dos compósitos.....	49
Tabela 17 – Temperatura de fusão dos compósitos.....	49

Índice de Gráficos

Grafico 1 – Tensão de Ruptura	45
Grafico 2 – Tensão de escoamento.....	45
Grafico 3 – Alongamento.....	46
Grafico 4 – Dureza Shore D	47
Grafico 5 – Impacto Izod	48
Grafico 6 – Análise gráfica FTIR – A	53
Grafico 7 – Análise gráfica FTIR - A.....	54

Lista de Abreviaturas

CQMA-IPEN – Centro de Química e Meio Ambiente
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
PLA – Poli ácido láctico
PLLA – Poli (L-ácido láctico)
PDLA – Poli (D-ácido láctico)
PDLLA – Poli (D,L-ácido láctico)
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEBD – Polietileno de baixa densidade
PET– Poli(tereftalato de etileno)
PS – Poliestireno
PVC – Poli(cloreto de vinila)
PP – Polipropileno
PMMA – Poli(metil-metracrilato)
PA – Poliamida
PC – Policarbonato
PHB – Poli(hidroxibutirato)
PHBHx – Poli(hidroxibutirato-co-poli-hidroxi-hexanoato)
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
 T_g – Temperatura de transição vítrea
 T_m – Temperatura de fusão
min – minutos
MEV –Microscopia eletrônica de varredura
MPa –Mega Pascal
 H_m – Entalpia de fusão
 X_c –Grau de cristalinidade

1 INTRODUÇÃO

A constante busca pela redução de poluentes no mundo, principalmente poluentes oriundos de resíduos plásticos, faz com que diversos pesquisadores recorram ao estudo do uso de materiais alternativos, compósitos à base de materiais renováveis e que possam também ser encontrados da natureza.[1]

Uma grande parte dos compósitos é desenvolvida com o intuito de melhorar as características mecânicas em condições de ambiente e em temperaturas na faixa de 60°C a 100°C, para aplicações nos diferentes setores industriais, dentre eles nas áreas aeroespacial, engenharia civil, automobilística, gerando um grande impacto no desenvolvimento tecnológico e na economia dentro do cenário mundial [2,3].

Também é crescente o interesse pelo desenvolvimento de biomateriais, mercado este em forte expansão, tornando-se fundamental na produção de novos dispositivos [3].

Tendo em vista que o mercado de biomateriais vem gradualmente despertando um grande avanço em sua exploração, o desenvolvimento científico e tecnológico nesta área tende a gerar melhorias que, por sua vez, podem gerar reduções de custos e outras facilidades no funcionamento e no ambiente em que estes novos dispositivos estarão inseridos [4].

Existem biopolímeros com grande potencial de substituição de polímeros provenientes de fontes fósseis.

O Poli-ácido láctico (PLA) é considerado um polímero diferenciado por possuir características de um plástico atóxico, biocompatível, biorreabsorvível utilizado na engenharia de tecidos e biodegradável. Esse material apresenta um bom desempenho mecânico quando comparado a biopolímeros comerciais e pode substituir parcialmente outros materiais, dentre eles o PP, PEAD, PS, PA e PET. Por ser considerado um polímero natural, o PLA pode receber a inserção de fibras naturais com o objetivo de melhorar sua resistência mecânica, o que de fato já vem acontecendo mundialmente.[1,5]

Por apresentar estrutura semicristalina (regiões cristalinas que se encontram dispersas no material amorfo), é um forte candidato à fabricação de filmes orientados biaxialmente, embalagens termoformadas, confecção de fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas, filmes para agricultura e garrafas moldadas por

injeção sopro. Por ser biocompatível, o PLA poderá ser usado como material para implantes cirúrgicos e fibras para sutura. [6]

Na busca por materiais resistentes a danos e menos frágil, pesquisadores têm buscado uma alternativa através de compósitos reforçados com fibras. As fibras são classificadas como sintéticas e naturais. As fibras sintéticas, aplicadas nos setores aeroespacial e automotivo, fornecem alta resistência e rigidez. Dentre elas têm-se a fibra de carbono e a fibra de vidro. As fibras naturais, por apresentarem baixa densidade, baixo custo e biodegradabilidade, vêm crescendo rapidamente como assunto no campo da pesquisa. A substituição de fibras artificiais por fibras naturais tem sido uma constante em aplicações de engenharia, pois a partir da utilização de fibras naturais, obtém-se material de baixo custo, menor peso e renovabilidade, preservando assim, o meio ambiente[5].

Como exemplo de fibras naturais, a fibra de abacaxi (coroa do abacaxi) é não tóxica, de baixo custo e possui propriedades mecânicas intrínsecas, podendo ser utilizada como reforço em fibras poliméricas. Há previsões de que as indústrias têxteis de embalagens ou de papel possam utilizá-las em suas aplicações.[7,8]

O abacaxi se originou no Brasil, se espalhando para outras partes tropicais do mundo. Os principais produtores de abacaxi no mundo são: Ásia (Tailândia, Filipinas, Indonésia, Índia e China), América Central e do Sul (Costa Rica e Brasil) e África (Nigéria e África do Sul). Em 2012, a Tailândia foi o maior produtor mundial de abacaxi, seguida pela Costa Rica, Brasil e Filipinas.[9]

A aplicação de uma fibra natural (coroa do abacaxi) com uma matriz polimérica biodegradável (PLA) pode resultar na melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e ópticas, surgindo assim a possibilidade de substituição de materiais na qual o PLA ainda não é capaz de atender completamente [3].O alto teor de celulose (70-82%) e baixo teor de lignina (5-12%) estabelecem que, se comparadas a outras fibras naturais, as fibras do abacaxi apresentam melhores propriedades mecânicas.[4,10,11]

O presente trabalho busca estudar as propriedades mecânicas de tração e impacto e propriedades térmicas do compósito PLA através da inserção de fibra de abacaxi.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é produzir compostos de poli (ácido láctico) (PLA) com fibras da coroa do abacaxi (Ananas Comosus) e avaliar suas propriedades mecânicas. Os objetivos específicos incluem: análise das propriedades mecânicas (tração, impacto e dureza Shore D), propriedades térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e comparação do comportamento das formulações variando a concentração de fibras.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biopolímeros

Biopolímeros tem como definição moléculas de cadeia polimérica de ocorrência natural, podendo se transformar em formas básicas como dióxido de carbono, água, metano e compostos orgânicos de baixo peso molecular, sendo processadas por degradação abiótica ou biótica. Os biopolímeros consistem em polissacarídeos, como amido, celulose e quitosana, bem como lignina ou colágeno. [65][66]

Tem-se uma busca pelo crescimento na produção de biopolímeros nos últimos anos, por apresentar características como adsorvente, biodegradável, econômico e reutilizável vindo de encontro com as necessidades da vida cotidiana. [12][13][14]

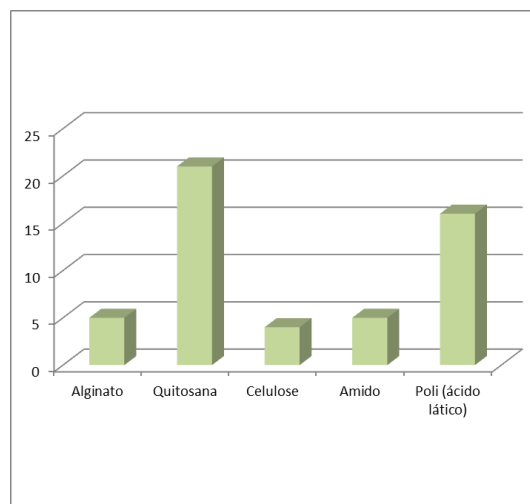
Os biopolímeros tem sido uma preferência em substituição aos polímeros sintéticos pois, a maioria destes, além de não sofrer biodegradação, sua produção e aplicação nos produtos do dia a dia impactam de forma negativa o meio ambiente, gerando desastres ambientais[15]. Durante 6 anos, a 5Gyres Institute, realizou um estudo e estimou que existe cerca de 5,25 trilhões de partículas de plástico no oceano, o equivalente a 269 mil toneladas de plástico. Dentre essa quantia, parte dela no formato de microplástico e nanoplástico, que tem seu final na cadeia alimentar, onde atinge diversos organismos, inclusive os humanos.[16]Em contrapartida, produtos com materiais fabricados a partir dos biopolímeros, possibilitam numerosas alternativas sustentáveis, além dos fatores econômicos, sociais e ambientais influenciarem no crescimento de sua aplicação.[15]

Considerando os polímeros que podem ser naturais ou sintetizados quimicamente, tornando-os biodegradáveis[17] esses conhecidos como biopolímeros sintéticos, incluindo proteínas, ácidos nucleicos e polissacarídeos.[49][18]Desde 2008, há um crescimento anual no uso de biopolímeros provenientes de animais, micróbios e plantas.[19]

Os polímeros tem como base de produção o petróleo, por isso, os biopolímeros tem se mostrado um concorrente para a substituição destes, pois demonstra um crescimento gradual nas melhoras de suas propriedades.[20] Por apresentar aplicações em diferentes áreas como: engenharia automotiva, alimentos, médicas e pelas funcionalidades ao ser adicionados aditivos ou

reforçadores, também blendas formando bicompostos, há uma taxa de crescimento anual na produção de alguns biopolímeros, estimada entre os anos de 2019 a 2028, conforme FIG 1[21]

FIGURA 1 –Taxa de crescimento anual – 2019 a 2028



Fonte: [3] Adaptado

O polímero de amido (PA), polissacarídeo produzido a partir da batata, milho, trigo e mandioca, é um outro exemplo de biopolímero. Após a retirada do amido destes vegetais, realiza-se um processo químico de desestabilização e um rearranjo em sua estrutura molecular, tornando um material plástico, utilizado principalmente na produção de sacos de lixo, material de preenchimento de embalagens, na fabricação de filmes comestíveis para embalagem e proteção de alimentos.[15]

O polímero natural renovável tem sido a grande busca tanto na área industrial quanto acadêmica por ser biodegradável e renovável e conter em sua estrutura a celulose, que está disponível em abundância. Além disso, possuem propriedades mecânicas como módulo de elasticidade e resistência à tração, compatíveis com os polímeros sintéticos. Os biopolímeros, também conhecidos como biodegradáveis, tem seu ciclo de vida menor quando comparado aos polímeros sintéticos.[22]

A tabela 1[6] adaptado indica a relação de polímeros que apresentam possibilidades de substituição por biopolímeros [6].

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

POLÍMERO	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
AMIDO	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
PHBHx	-	++	++	++	+	-	-	+	-

++ Substituição completa; + Substituição parcial; - Não substitui

3.2 Polímeros biodegradáveis

A palavra biodegradável tem como entendimento algo que se decompõe por algum tipo de microrganismo, resultando em seu desaparecimento ou degradação completa se comparado aos produtos tradicionais quando absorvidos pela natureza.[23] De acordo com a Norma ISO 17088:2021,[66] polímeros biodegradáveis são polímeros os quais a degradação é o resultado da ação de micro-organismos em sua ocorrência natural, como fungos, bactérias e algas, gerando assim CO₂, CH₄ e componentes celulares, entre outros produtos.

Devido ao plástico ser um dos principais materiais utilizados no mundo, ele se torna uma pauta em destaque pois seu acúmulo no meio ambiente tem se tornado um fator de contaminação. Atualmente tem-se buscado alternativas para combater seu acúmulo no meio ambiente.[23]

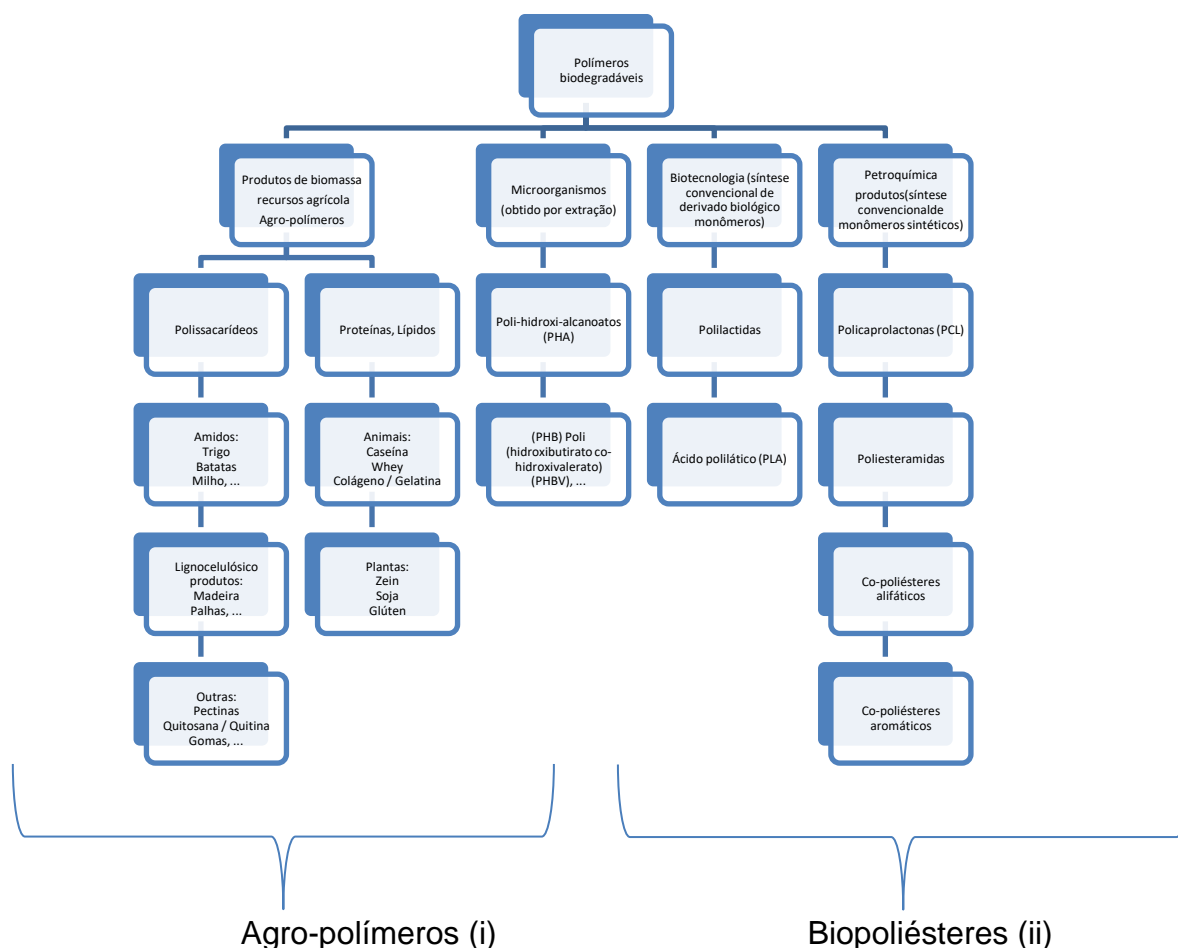
No Estado de São Paulo, a LEI Nº 17.110, de 12 de Julho de 2019, proíbe os canudos confeccionados em material plástico; Na DIRETIVA (UE) 2019/904 do Parlamento Europeu e do Conselho de 5 de junho de 2019, relativa à redução do impacto de determinados produtos de plástico no ambiente, a União Europeia determina que materiais plásticos utilizados para produtos de curta duração e que não são reutilizados ou reciclados deixem de ser fabricados e os demais produtos permitidos, passam a ser de total responsabilidade do fabricante sua tratativa do lixo e a conscientização do descarte para a população.

Diante do cenário mundial, muitos problemas continuam sendo causados pela utilização dos plásticos. A adoção de plásticos biodegradáveis se torna uma tendência, podendo ser também um novo nicho de negócio no mercado. Quanto à classificação dos plásticos biodegradáveis, informações que a minoria sabe, são divididos em dois tipos: os sintéticos e os naturais.[23]

Na FIG 2, têm-se a classificação dos polímeros biodegradáveis em dois

grupos e quatro famílias diferentes, sendo considerados grupos principais os agro-polímeros (i) e os biopoliésteres (ii). Os polímeros biodegradáveis apresentam uma gama de propriedades, podendo competir com os não biodegradáveis nos mais diferentes campos, entre eles: embalagens, têxteis e biomédicos.

FIGURA 2 – Classificação de Polimeros biodegradáveis



Fonte:[24] Adaptado

3.3 Poli (Ácido Lático) – PLA

O poli (ácido lático) PLA, é um exemplo de biopolímero com propriedades mecânicas térmicas superiores a de outros biopolímeros comerciais, tornando-se de grande interesse aos estudiosos. Em 1932, o Carothers realizou a primeira síntese desse material, contudo, obteve propriedades mecânicas deficientes devido sua baixa massa molar. Em 1954, depois de muitos estudos, a companhia Dupont patenteou o PLA pois obteve um polímero de alta massa molar. Por ser um polímero suscetível à degradação hidrolítica a partir de 1954, os estudos sobre esse material foram interrompidos e somente foram retomados em 1972 por Ethicon, que

introduziu as suturas bioabsorvíveis, tornando esse material degradável quando em contato com a água.[25]

O PLA, por ser produzido a partir do ácido láctico, vem se destacando de uma forma promissora como biopolímero. De origem biológica, esse ácido orgânico pode ser produzido através de recursos renováveis, como a cana-de-acúcar, devido sua fermentação. Há expectativas de que sua utilização para parafusos reabsorvíveis, placas e dispositivos de fixação se torne convincente por ser um polímero bioabsorvível.[26]

Considerado um polímero biodegradável, políester linear, alifático e com sua obtenção partindo de fontes renováveis, apresenta variação de Tg de 50°C a 80°C e Tm de 130°C a 180°C. Nos setores industriais há uma evolução quanto a sua aplicação, entre elas: embalagens, alças, lacres, capas protetoras, acabamentos no setor alimentício, automotivo, químico, cosmético, hospitalar e de utensílios domésticos; principalmente os descartáveis [27]

Para a produção de PLA, primeiramente se realiza a colheita e isolamento do milho e, na sequência, a conversão do amido em dextrose. Após a conversão, é fermentado em ácido láctico antes de sua polimerização em peletes[28]. Além desse método de fabricação, há também a produção de PLA a partir de grãos gastos, que é um subproduto da fabricação de cerveja e resíduos orgânicos.[29]

Também há possibilidades de produção de PLA através de rotas de síntese química, que incluem hidrólise de lactonitrila, oxidação de propileno glicos e reações químicas.[30] Já o PLA de alto peso molecular é produzido a partir de polimerização de abertura de anel lactídeo, por polimerização de condensação desidratativa ou azeotrópica.[31] O PLLA e PDLLA são considerados copolímeros devido ao sistema produzido.[32]

O PLA de baixo peso molecular tem seu fluxo newtoniano. Em contrapartida, o PLA de alto peso molecular tem um comportamento pseudoplástico. [33]

O PLA tem suas propriedades mecânicas bem próximas ao do PET (Polietileno Tereftalato), podendo se tornar o substituto na produção de bioplásticos ao utilizar as técnicas de processamento de polímeros atuais como: injeção, extrusão e moldagem por sopro, técnicas essas que também são possíveis com PLA observando pequenas alterações no material.[34]

A combinação dos monômeros de ácido láctico quirais, FIG 3[35], e sua despolimerização a partir do PLA de baixo peso molecular dá origem à formas

distintas de polilactidos, sendo eles:

poli(L -lactídeo) (ou LL - lactídeo), poli(D -lactídeo) (ou DD - lactídeo), poli(LD - lactídeo) (ou *meso* - lactídeo), ou uma mistura de L - e D -lactídeos, chamados lactídeos racêmicos (*rac* -lactídeos). Enquanto os D - e L - lactídeos são opticamente ativos, *meso* - não é, demonstrado na FIG 4[35].

FIGURA 3 – Estrutura básica do PLA

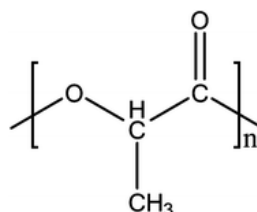
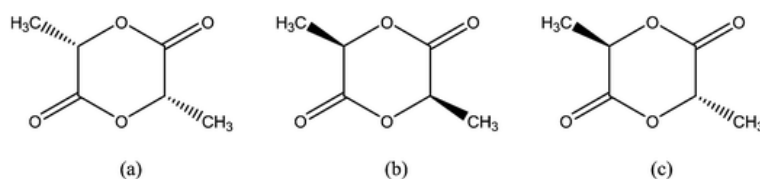


FIGURA 4 – Estruturas químicas de diméricos (a) D-lactido, (b) L-lactido e (c) meso-lactido

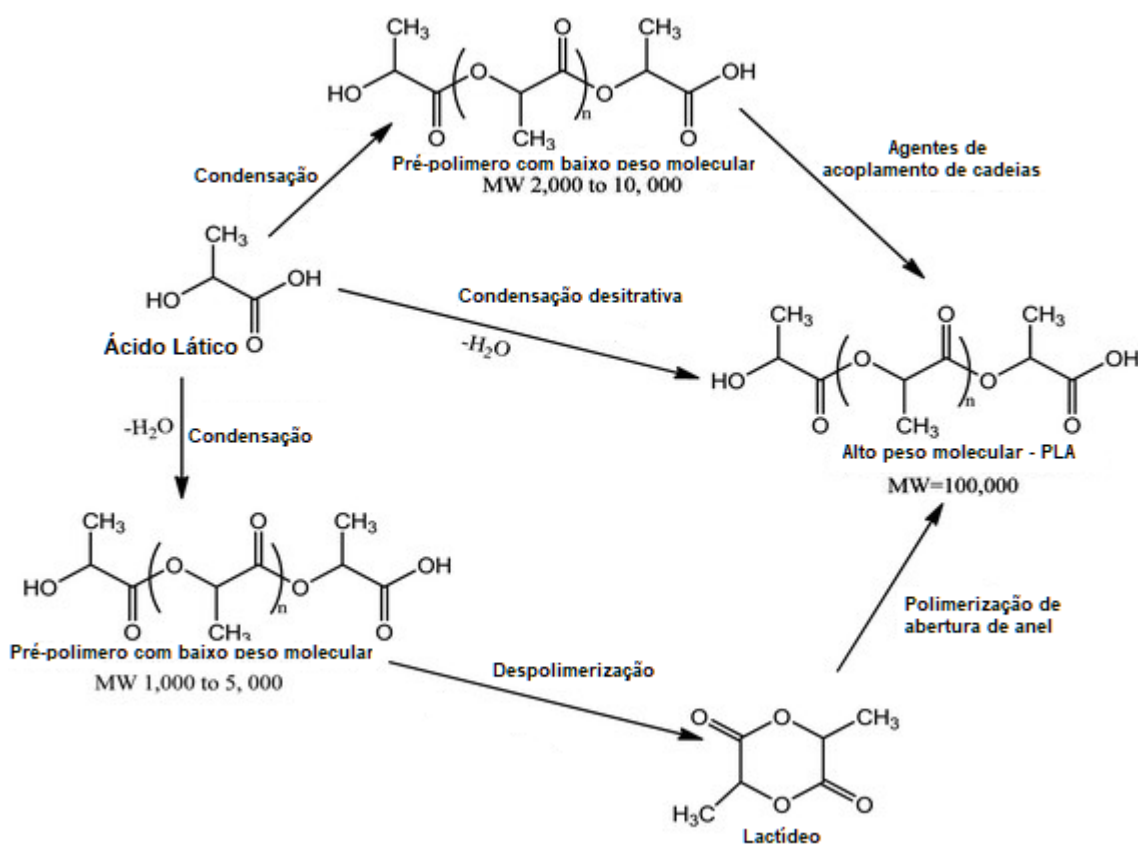


Obtem-se o PLA cristalino com baixo teor de D (<2%), o PLA totalmente amorfo e, em contra partida, pode-se obter com alto teor de D(>20%). Diante dessas faixas, têm-se o PLA semicristalino que é obtido entre 2 a 20%. [35]

O PLA de alto peso molecular , aproximadamente de 100.000 Daltons, pode seguir três rotas diferentes de polimerização. A primeira, chamada de condensação direta, é utilizada para que os polímeros de baixo peso molecular se tornem polímeros de peso molecular maior através da adição de agentes de acoplamento de cadeia. A segunda, chamada de condensação desidratativa azeotrópica, é utilizada para a produção de maior peso molecular a partir da utilização de solventes orgânicos introduzidos na mistura de reação, facilitando assim, a retirada da água. A terceira é utilizada para o ajuste das propriedades do produto final em determinadas aplicações através do controle da concentração de isômeros de ácido D- e L-lático, sendo produzido pela polimerização por abertura do anel (ROP) a partir da formação do monômero lactídeo com auxílio de catalisador.[36]

A FIG. 5[37] traz os métodos de síntese para o PLA.

FIGURA 5 – Métodos de síntese para PLA de alto peso molecular



3.3.1 Propriedades do PLA

O PLA obtido através de fontes renováveis e compatíveis com a biosfera tem apresentado bom desempenho como resistência à tração se comparado aos plásticos commodities. Quanto às propriedades mecânicas, térmicas e até ópticas, podem ocorrer variações dependendo dos isômeros aplicados em sua polimerização. Comercialmente, existem três tipos de PLA (PDLA, PLLA e PDLLA), sendo o PLLA e PDLA, por propriedades mecânicas e termomecânicas, os melhores quando aplicados em áreas tecnológicas, enquanto o PDLLA (mistura racêmica) é especialmente aplicado na área biomédica.[26,27]

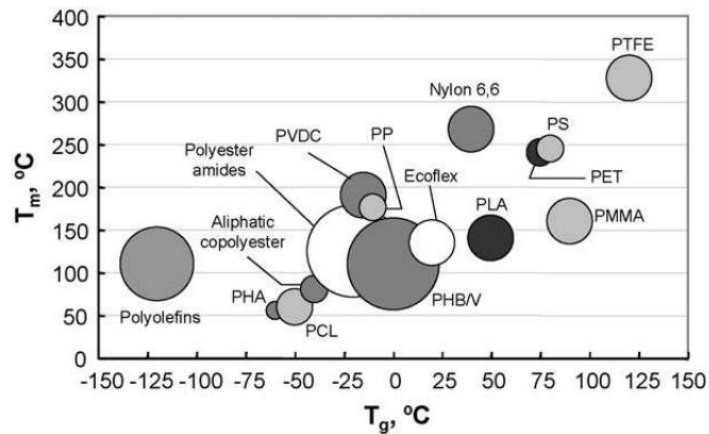
O PLA é caracterizado pelas diferentes rotas de polimerização do ácido láctico e tem como nomenclatura polímeros derivados de policondensação, usualmente referidos como poli(ácido láctico) e polímeros derivados da polimerização por abertura do anel mencionados como polilactídeos. Comercialmente são disponíveis como poli(L-ácido láctico), poli(D-ácido láctico)

(PDLA), copolímeros poli(ácido L-co-D,L lático) (PLDLA) e a mistura de isômeros poli(D,L-ácido lático) (PDLLA), porém são referenciados como PLA.[38]

O PLA, por apresentar fragilidade, baixa resistência ao impacto, baixa temperatura de degradação térmica, propriedades semicristalinas, processabilidade térmica limitada, falta de grupos funcionais reativos ao longo da estrutura do polímero e alto custo, acaba se tornando limitado nas aplicações industriais e médicas.[35]

A FIG. 6[39], traz a comparação da T_g e T_m do PLA em relação a alguns polímeros.

FIGURA 6 – Comparação da T_g e T_m do PLA com outros termoplásticos



As propriedades mecânicas do PLA apresentadas na tabela 2[40] adaptado, demonstra a proximidade do material em questão, em relação a dois materiais originados do petróleo: o polipropileno e o nylon.[40]

Tabela 2 – Propriedades mecânicas do PLA em relação a polímeros à base de petróleo

Propriedade	PLA	PP	NYLON 66
Densidade (g/cm ³)	1,25	0,9	1,14
Resistência a tração (MPa)	46	40	61
Módulo de Tração (MPa)	1896	1200	1824,59
Alongamento final (%)	3,69	110	50

3.3.1.1 Poli (L-ácido lático) – PLLA

O PLA é comparado ao PET em relação a sua resistência à tração e módulo de elasticidade, porém o PLLA é limitado em aplicações onde há a necessidade de deformação plástica sob grandes tensões pois é um material muito frágil, tem um

alongamento com menos de 10% e baixa tenacidade. Existem diversas estratégias ainda em desenvolvimento para a alteração das propriedades mecânicas do PLA, dentre elas, diferentes compósitos com aplicação de fibras naturais ou artificiais, como cânhamo, linho, kenaf, fibra de vidro e fibra de carbono[41].

Nos últimos anos, diversas estratégias vem sendo aplicadas para alteração das propriedades mecânicas do PLLA, entre elas, compósitos da matriz polimérica com fibras naturais. A utilização de fibras de cânhamo como reforço aumentou a resistência à tração, ao impacto e o módulo de flexão pois houve compatibilidade entre a fibra e a matriz. O compósito PLLA/Fibra de Kenaf, trouxe um ganho na resistência ao calor para aplicação nos produtos eletrônicos.[42]

3.3.1.2 Poli (DL-ácido lático) – PDLA

O PDLA, por apresentar em sua estrutura uma distribuição ao acaso das formas isoméricas L e D, impede um rearranjo de forma a gerar uma estrutura cristalina e se torna um polímero amorfo. Apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 55-60°C, apresentando valores inferiores ao PLLA em suas propriedades mecânicas como tensão e módulo de elasticidade. Seu tempo de degradação é inferior ao do PLLA, levando em média de 12 a 16 meses pra se degradar, o que o torna mais adequado para aplicações envolvendo liberação controlada de fármacos.[25]

3.3.1.3 Poli (DL-ácido lático) – PDLLA

O PDLLA é um material de difícil processamento e suas propriedades mecânicas não são boas para trabalhar. Esse homopolímero apresenta uma T_g em torno de 55°C e uma T_m de 175°C exigindo assim, uma temperatura de processamento muito estreita, na faixa de 185°C a 190°C.

Este material, por ser um polímero amorfo com uma distribuição aleatória de ambas as formas isoméricas de ácido lático, se torna incapaz de apresentar uma estrutura cristalina organizada.

A tabela 3[43]adaptado, mostra as diferenças das propriedades mecânicas do PLLA e PDLLA.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas do PLLA e PDLLA

Propriedades	PLLA (Amorfo)	PLLA (Cristalino)	PDLLA
Resistência à tração (MPa)	59	66	44
Alongamento da ruptura (%)	7	4	5,4
Módulo de elasticidade (GPa)	3,75	4,15	3,90
Tensão de escoamento (Mpa)	70	70	53
Resistência ao impacto Izod (kJ/m ²)	26	66	18
Dureza Rockwell	88	88	76

A tabela 4[43] demonstra as diferenças do PLLA e do PDLLA referentes a Tg, Tm e Grau de Cristalinidade.

Tabela 4 – Tg, Tm e Grau de cristalinidade do PLLA e PDLLA

Propriedades	PLLA	PDLLA
Tg (°C)	55 a 65	50 a 60
Tm (°C)	170 a 200	-----
Grau de Cristalinidade (%)	55	-----

3.4 Fibras naturais

Fibras naturais tem seu papel muito presente quanto ao desenvolvimento de biodegradáveis e pode ser considerada como mais uma alternativa para produtos que não ataquem o meio ambiente, atingindo os 3R's (Reciclar-Reutilizar-Reduzir) devido a sua rápida degradação e baixo custo.[44]

Conhecidas também como fibras lignocelulósicas ou vegetais, apresentam as seguintes vantagens: ecológicas por serem biodegradáveis, renováveis e livre de carbono. Ou seja, após sua compostagem ou incineração, liberam a mesma quantia de dióxido de carbono consumida durante seu desenvolvimento. Além das vantagens sociais, devido à geração de empregos, as econômicas devido ao gasto de energia para sua produção ser considerado baixo, e as mecânicas, por apresentarem melhor resistência e menor peso.[45]

A tabela 5[4,10,11] apresenta teores de celulose e lignina e também as propriedades mecânicas de algumas fibras naturais.

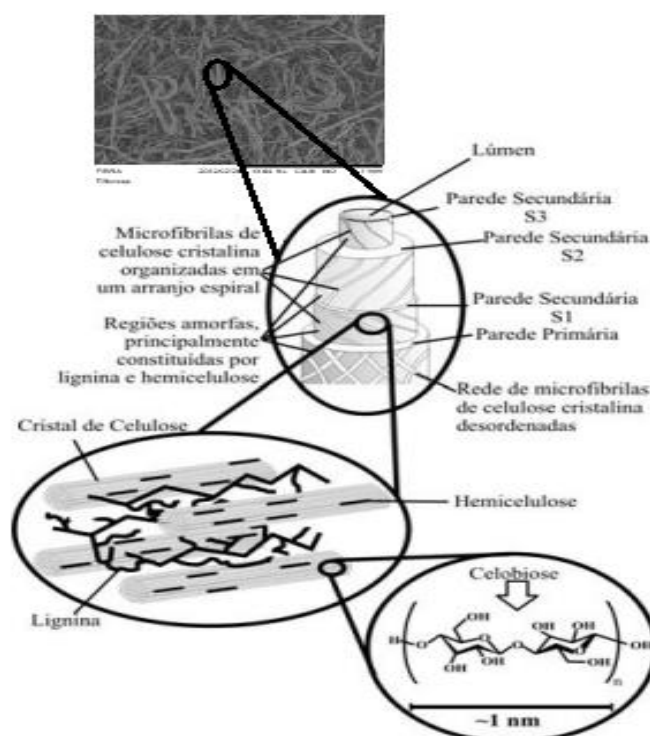
Tabela 5 – Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais

FIBRAS	TEOR DE CELULOSE	TEOR DE LIGNINA	DENSIDADE (g/cm ³)	RESISTÊNCIA A TRAÇÃO (MPa)	MÓDULO ELASTICIDADE (GPa)
Bambu	60	32	0,6 – 1,1	140 - 1150	11 - 17
Bagaço	41	20	1,2	290	17
Juta	61–71.5	12–13	1,3	393 - 773	26,5
Kenaf	45–57	8–13	1,4	930	53
Abacaxi	70-82%	5-12%	0,8 – 1,6	400 - 627	14,5

Proclamado pela Assembléia Geral das Nações Unidas, o ano de 2009 foi nomeado como “Ano Internacional das Fibras Naturais”, fomentando até então discussões para produtores, indústria, consumidores e meio ambiente sobre a importância das fibras naturais em aplicações de novos produtos.[45]

Uma fibra vegetal se organiza de acordo com a Figura 7, constituindo-se de camadas complexas com uma parede primária fina gerada durante o crescimento das células circundando a parede secundária, constituída de três camadas, que se apresentam na Figura 7 como S1, S2 e S3 e que são responsáveis pelas propriedades mecânicas da fibra. Tais propriedades se constituem em uma sequência de microfibras formadas por cadeias de celulose, organizadas no sentido da fibra helicoidalmente.[46](adaptado)

FIGURA 7 – Estrutura de uma fibra vegetal



3.3.2 Fibra de Abacaxi

A busca por recursos de fibras naturais em substituição às fibras sintéticas vem crescendo a nível mundial pois as naturais tem como uma das principais características ser ecologicamente correta, podendo agregar novos produtos e novas tecnologias. A fibra da folha e da coroa do abacaxizeiro, por apresentar boas propriedades mecânicas, térmicas e acústicas, vem se tornando uma alternativa de grande valia para essa tendência, além do seu baixo custo, de ser biodegradável e de fonte renovável.[47]

A constituição das fibras naturais obtidas a partir de fontes animais ou vegetais é basicamente de lignina e celulose, considerada típica de um polímero natural de cadeia linear que tem como responsabilidade a resistência mecânica das fibras.[44]

As fibras de abacaxi, por conterem alto teor de celulose, indicam possuir propriedades mecânicas, podendo constituir reforço em compósitos poliméricos.[48] Comparada a uma matriz de polipropileno pura, Arib *et al.*, ao utilizar a fibra de abacaxi como reforço, obteve-se um aumento significativo de resistência à tração e flexão.[49]

O Brasil é um grande produtor agrícola, portanto, gerador de uma enorme quantidade de resíduos através do descarte residual excedente da fruta.[50]

De acordo com IBGE, a produção do abacaxi no Brasil nos anos de 2017 a 2019, constituiu uma média de 1.641.864,67 toneladas de frutos produzidos, conforme indica a tabela 6.[51] (adaptado)

Tabela 6 – Produção do abacaxi no Brasil

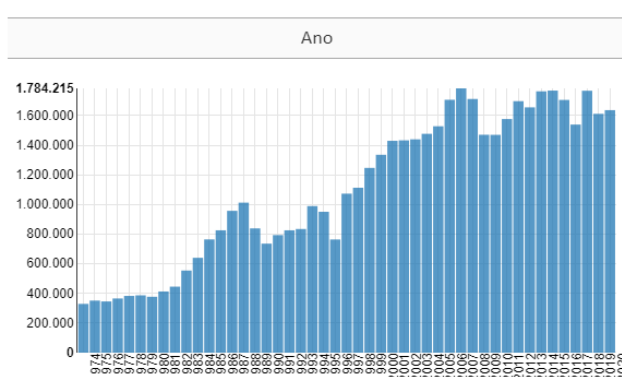
ANO	2017	2018	2019
Quantidade Produzida(Ton)	1.539.756	1.768.154	1.617.684
Valor da produção (R\$)	1.801.736,00	2.142.057,00	1.906.915,00
Área Plantada (ha)	67.286	71.966	67.319
Área Colhida (ha)	62.078	71.659	67.167
Rendimento Médio (Frutos/ha)	24.804	24.675	24.085

O abacaxi ao ser consumido, sua casca e coroa não apresentam nenhuma vantagem econômica e, por isso, são comumente descartadas. Contudo, as fibras retiradas da casca e da coroa, devido ao alto teor de celulose (na faixa de 70% a

82%), podem ser utilizadas em compósitos para melhorias das suas propriedades mecânicas.[50]

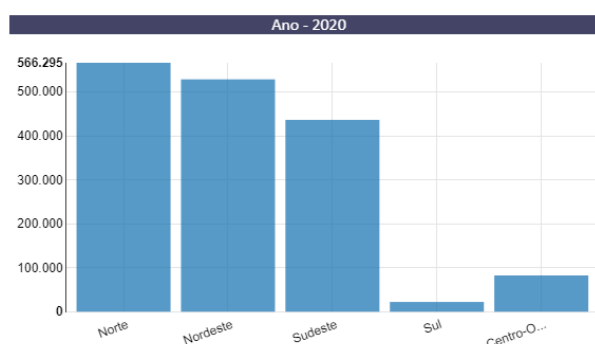
Conforme o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no período de 1974 a 2020, houve um aumento de 58% da área colhida com abacaxi enquanto que sua produção saltou de 329.189 toneladas para 1.766.986 toneladas produzidas no mesmo período, contabilizando um aumento de aproximadamente 81%. A FIG 8 demonstra esse crescimento[51].

FIGURA 8 – Quantidade de abacaxi produzida (toneladas) no Brasil no período de 1974 a 2020.



No mesmo período, a abacaxicultura se consolidou no País tornando-se uma das mais importante no mundo, elevando sua produção de abacaxi, que em 1974 era de 11.160 kg.ha⁻¹ para 24.695 kg.ha⁻¹ em 2018. Em 2020, com rendimento médio acerca de 25.018,5 kg ha⁻¹, sendo da região sudeste a maior produtividade (28.409 kg ha⁻¹), seguida pelo Nordeste (25.887 kg ha⁻¹), Sul (23.971 kg ha⁻¹) e Norte (21.807 kg ha⁻¹). As regiões centro-oeste e sul apresentaram produtividade média de 22.059 e 21.807 kg ha⁻¹, respectivamente. A FIG9 retrata o rendimento da produção em Kg ha⁻¹[51].

FIGURA 9 – Rendimento médio da produção em kg ha⁻¹ com abacaxizeiro no Brasil em 2020.



3.5 Compósito de matriz polimérica

Compósito é a formação de uma matriz (polímero) e um reforço (fibra) com suas fases distintas, formando assim, uma sinergia entre elas. A matriz é responsável pela distribuição e transmissão das cargas, bem como dar forma e permitir a aderência das fibras. A resistência mecânica que o compósito tem é a junção das propriedades da matriz e do reforço sendo que o mesmo é quem fornece maior parcela da resistência mecânica.[52]

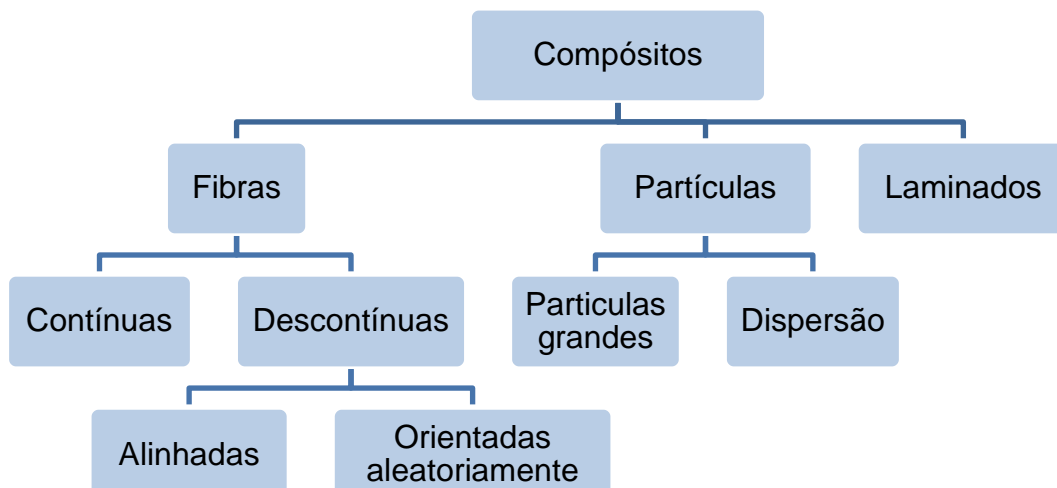
Há compósitos naturais, como madeira, fibra de côco e também os metálicos, cerâmicos e poliméricos. Os cerâmicos tem como característica a elevada resistência ao calor, porém são muito frágeis. Os metálicos por sua vez, oferecem excelente condutibilidade e ductilidade. Já os poliméricos, apresentam baixa densidade e melhor conformabilidade.[53][54]

Os compósitos podem ser classificados de acordo com seu reforço quando desenvolvidos. São compósitos com reforço particulado, compósitos com fibras descontínuas e compósitos com fibras contínuas.[55]

Devido a características como leveza, custo e adaptabilidade dos compósitos, pesquisadores e indústria tem trabalhado intensamente aplicando os mesmo em novos projetos e produtos.[54]

Conforme Jones (1999), a classificação dos compósitos é referente ao mecanismo de reforço utilizado. A figura10[56] (adaptado) mostra essa classificação.[56]

FIGURA 10 – Classificação dos materiais compósitos de acordo com o mecanismo de reforço utilizado



De acordo com Callister (2008), compósitos reforçados com fibras apresentam alta resistência mecânica e alta rigidez com relação ao seu peso, tornando esses compósitos tecnologicamente mais importantes.[52]

Conforme a distribuição, orientação e concentração das fibras, as propriedades dos compósitos terão um comportamento significativo, pois de acordo com a distribuição das fibras na matriz, melhores serão as propriedades dos compósitos. São considerados anisotrópicos caso as fibras estiverem alinhadas e isotrópicos caso as fibras estejam aleatórias.[52][57]

3.6 Compósito de PLA com fibras

O PLA, amplamente pesquisado e utilizado, é um biomaterial utilizado tanto na área da medicina quanto na indústria em substituição aos polímeros desenvolvidos a base de petroquímica.[58]

Com a adição de plastificantes, copolimerização e blendas com polímeros flexíveis, tem-se buscado maneiras diferentes para a mudança do comportamento do PLA. A busca de novos materiais com propriedades específicas, a partir da utilização de plastificantes biodegradáveis, com objetivo de conseguir características desejadas para a matriz polimérica, massa molar, polaridade e grupos terminais, tem sido avaliadas constantemente. A partir de dados experimentais de outros autores, Mekonnen *et.al*, experimentaram diversos plastificantes em matriz PLA descritos na tabela 7[35]. Demonstraram variações nas propriedades térmicas e mecânicas de filmes de PLA plastificados com Dibutilo Fumarato ou Dibutil Maleato.[35] Observa-se que com a adição de plastificantes, houve alterações nas propriedades do polímero, sendo essa em torno de 15,1% de queda na tensão de ruptura com adição de PEG.

Tabela 7 – Propriedades térmicas e mecânicas do PLA com diferentes plastificantes

Plastificantes	Concentração (m%)	Tg (°C)	E (MPa)	ε (%)	α (MPa)
PLA Puro	100	59	1720	7	51,7
Trietil citrato	20	32,6	-----	382	12,6
Tributil citrato	20	17,6	-----	350	7,1
Trietilacetil citrato	20	30	-----	320	9,6
Tributilacetil citrato	20	17	-----	420	9,2
PEG	20	23,2	1460	150	14,6

Módulo de Tração (E), tensão de ruptura (ε), deformação à ruptura (α)

Uma estratégia adotada por Gross (2017) em uma matriz polimérica foi a inserção de fibra de lã para a modificação de algumas propriedades do polímero ampliando sua aplicação. Porém, através da análise MEV, observou-se pouca adesão da fibra na matriz polimérica, solicitando assim, a incorporação do agente compatibilizante monobutilmaleato. Segundo ainda Gross (2017), as propriedades térmicas do polímero após a inserção de fibras de lã, sem a adição de compatibilizante, permaneceram inalteradas devido ao confinamento dos grupos funcionais de queratina no interior da fibra de lã, dificultando assim, as interações da fibra com a matriz de PLA.[59]

Santos *et al.* (2020), em sua dissertação que trata o poli(ácido láctico) (PLA) com fibra de côco e também com borra de café, sem tratamento superficial, ambos considerados como resíduos sólidos, apresentaram um potencial para utilização como cargas naturais, utilizados então como reforço e aceleradores da biodegradação. Os resultados apresentaram boa adesão no compósito e os testes de impacto ficaram próximos ao PLA puro, porém, os fatores ambientais influenciaram diretamente nas propriedades mecânicas, tendo como grande influenciadora a umidade, a qual permitiu a diminuição da resistência ao impacto. Por outro lado, o envelhecimento em estufa proporcionou um pequeno aumento da resistência ao impacto.[60]

Tendo em vista que as fibras naturais são um excelente agente para melhoria das propriedades mecânicas e os biopolímeros tem compatibilidade com as fibras, nessa dissertação foi estudado o compósito de PLA com fibra de abacaxi, realizado análises térmicas e mecânicas para futuras aplicações.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados foram: o Poli ácido láctico (PLA) da empresa Cargill, fibras de abacaxi da empresa Conifer Handmades.

○ **PLA (Poli Ácido Láctico)**

O Polímero(PLA) utilizado nesse trabalho tem como Importadora a empresa Cargill, representante no Brasil da empresa americana NatureWorks®.

Poli(ácido láctico) – PLA2002D.

Densidade: 1,24 g/cm³

MFI: 4-8 g.10 min (190 °C/2,16 kg)

Tg = 58 °C

Tm = 153 °C

módulo de Young, E = 3,5 GPa

○ **Fibra de Abacaxi (Coroa do Abacaxi)**

Densidade:1,27g/cm³

MFI: 5 g/10min (190 °C/2,16 kg)

Resistência à Tração: 70 MPa

Módulo de Young

E: 3,56 GPa

Celulose: 70-82%

Lignina: 5-12%

○ **Polybond 3009**

Polybond 3009 empregado como agente compatibilizante é o Polietileno de alta densidade modificado com anidrido maleico.

Densidade = 0,95 g/cm³

MFI = 5 g/10 min (190 °C/2,16 kg)

Conteúdo de Anidrido Maleico = 0,8 – 1,2%

Na FIG. 11[61] e FIG. 12, tem-se a coroa do abacaxi e fibra do abacaxi respectivamente.

FIGURA 11 – Coroa do abacaxi



FIGURA 12 – Fibra do abacaxi



Fonte: Autor

Os materiais dispostos na FIG. 13 representa uma sequência lógica para a construção deste estudo sobre compósitos do PLA com fibra de abacaxi.

FIGURA 13 – Materiais



- 1 – Coroa do abacaxi
- 2 – Fibra do abacaxi
- 3 – Fibra triturada
- 4 – Peletes PLA
- 5 – Compósito PLA + Fibra
- 6 – Corpos de Prova Tração e Impacto
- 7 – Corpos de Prova - MEV

Fonte: Autor

4.2 Fabricação de Compósitos

A fabricação do compósito foi realizada após a trituração da fibra do abacaxi, FIG 14, em um moinho de facas tipo Willye (TE-650 – TECNAL), FIG. 15, no laboratório do CQMA – IPEN.

FIGURA 14 – Fibra de abacaxi triturada



Fonte: Autor

FIGURA 15 – Moinho tipo Willye



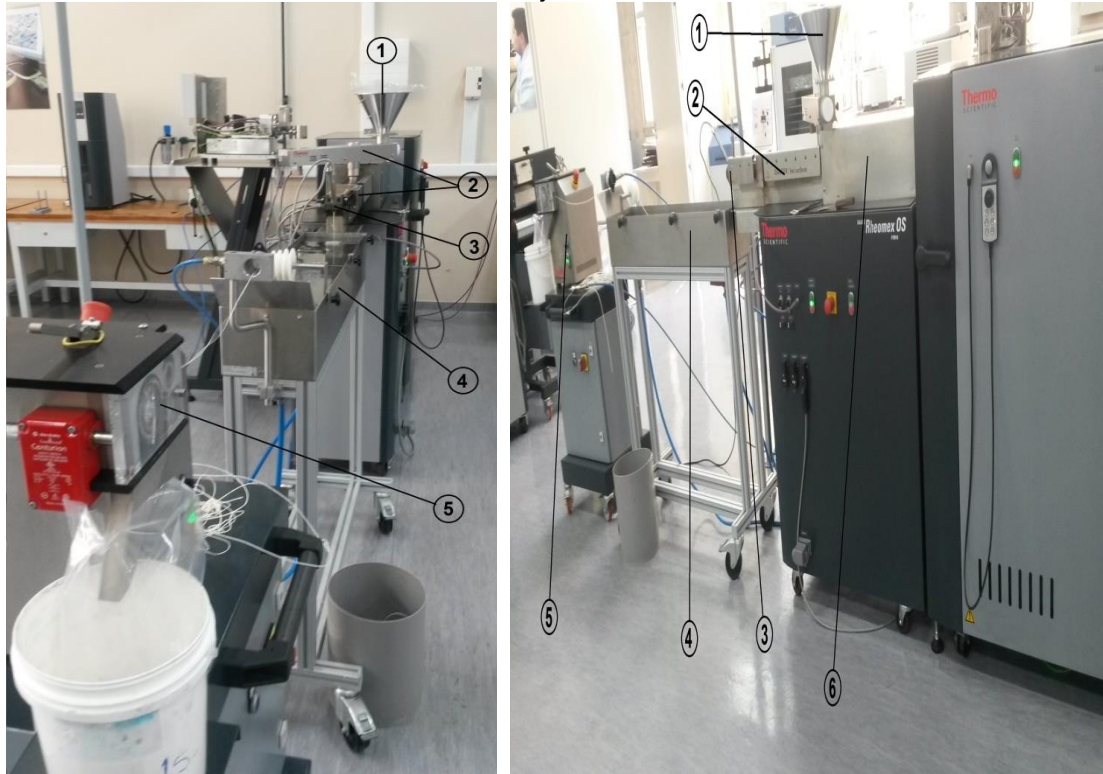
Fonte: Autor

Os materiais, Poli(ácido láctico) (PLA) e a fibra triturada, foram homogeneizados no setor de nanotecnologia do SENAI Mário Amato. Foi necessária a utilização de uma extrusora dupla rosca co-rotativa acoplada ao reômetro de torque da marca Thermo Scientific - modelo Polylab OS Reodrive 7 / Extrusora HAAKE Rheomex OS PTW16, com 10 zonas de aquecimento, RPM médio 29,8 RPM (1/min), ,9 bar de pressão, diâmetro da rosca 16mm, relação L/D

40mm, taxa de compressão 1,73 FIG. 16, processando as formulações da tabela 9.

Para a incorporação da fibra, devido a sua estrutura, foi preparado um concentrado do compósito e realizado o tamboreamento manual das fibras com os Peletes, em seguida a dosagem do compósito foi manual diretamente no funil.

FIGURA 16 – Conjunto de extrusão



1 – Funil de alimentação
2 – Zonas de aquecimento
3 – Matriz extrusora

4 – Banho de resfriamento
5 – Granulador
6 – Canhão dupla rosca

Tabela 8 – Informações as condições de extrusão

Zonas de aquecimento (°C)									
T01	T02	T03	T04	T05	T06	T07	T08	T09	T10
169,9	170	180	179,9	180,7	179,9	197,1	180	180,1	180,1
RPM (1/min)				Pressão (bar)			Torque (Nm)		
29,8				0,9			16,8		

Fonte: Autor

Tabela 9 – Formulações – PLA e fibra de abacaxi

FORMULAÇÃO	% FIBRA	% PLA	% POLIBOND
P1	0,0	100,0	0,0
P2	0,5	99,5	0,0
P3	1,0	99,0	0,0
P4	1,5	98,5	0,0
P5	5,0	95,0	1,0
P6	10,0	90,0	1,0

Fonte: Autor

4.3 Fabricação de corpos de prova

Após homogeneização dos compósitos, FIG 17, para a fabricação dos corpos de provas, foi utilizado o processo de prensagem, a uma temperatura de 200°C, por 60 segundos, em uma prensa modelo Luxor, pressão de prensagem 75 Kgf/cm² e altura do molde de 2mm, para confecção das placas FIG 18. Em seguida, os corpos de prova foram cortados em uma prensa modelo gravatinha, com capacidade de prensagem de 350 kgf/cm³ (FIG 19), na empresa Karina situada em Guarulhos.

FIGURA 17– PLA + Fibras (homogeneizados)



Fonte: Autor

FIGURA 18 – Prensa



Fonte: Autor

FIGURA 19 – Fabricação dos corpos de prova



Fonte: Autor

4.4 Métodos de caracterização

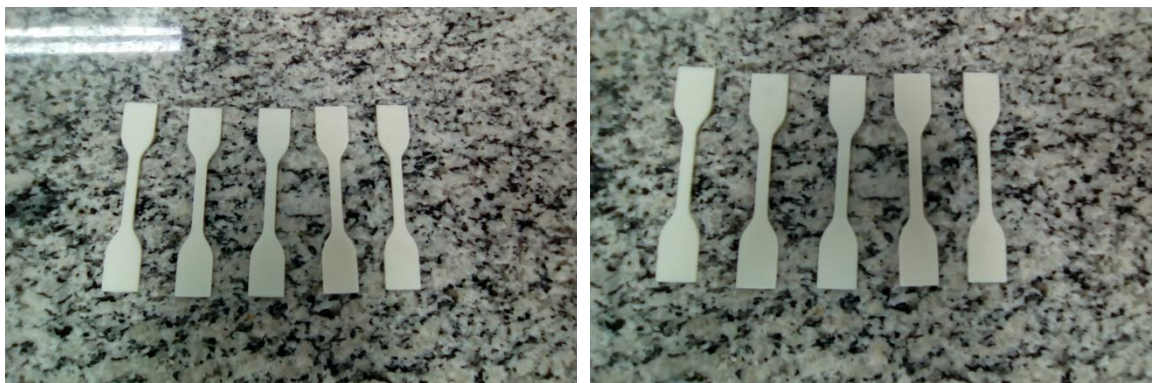
Após a confecção dos corpos de prova, foram realizados os ensaios mecânicos como tração, impacto e dureza, a fim de analisar as propriedades mecânicas quanto ao comportamento do compósito após a inserção de fibras de abacaxi

4.4.1 Resistência à tração conforme norma ASTM D638 tipo 1

As amostras, FIG 20, foram tracionadas em máquina de tração TRAPEZIUM X, da empresa SHIMADZU EZ-LK SE, com célula de carga de 5Kn – SSM – DAK – 50, FIG 21, de acordo com a norma ASTM D638 tipo 1][62]. O teste foi aplicado para avaliar tensão máxima (MPa), alongamento(%).

FIGURA 20 – Corpos de prova tração





Fonte: Autor

FIGURA 21 – Corpo de prova no equipamento



Fonte: Autor

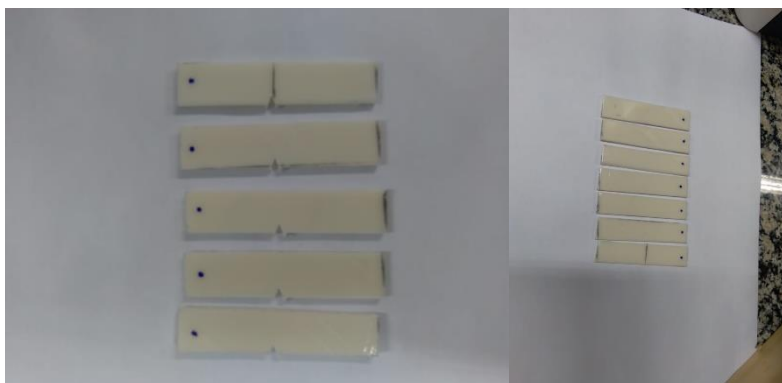
4.4.2 Dureza Shore D conforme a norma ASTM 2240

O ensaio de Dureza foi executado no laboratório da empresa Karina, situada em Guarulhos, de acordo com a norma ASTM 2240[63], aplicado em 15 segundos. O teste foi aplicado para avaliar dureza das amostras P1, P2, P3, P4, P5 e P6.

4.4.3 Resistência a impacto Izod conforme norma ASTM D256

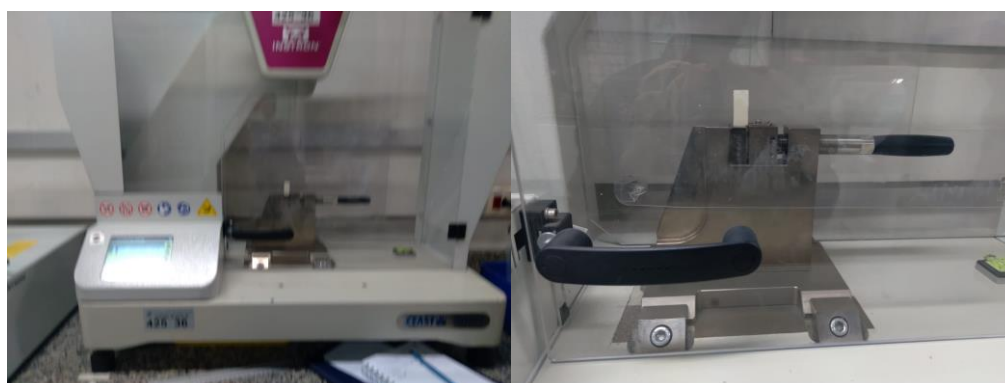
As amostras, FIG 22, foram ensaiadas em uma máquina de impacto modelo Instron CEAST 9050, energia do martelo em 2,75J e entalhe de 2,54mm, FIG 23 na empresa Karina, situada em Guarulhos de acordo com a norma ASTM D256 [64]. O teste foi aplicado para avaliar a resistência ao impacto em 5 amostras por formulação.

FIGURA 22 – Corpo de prova impacto



Fonte: Autor

FIGURA 23 – Corpo de prova no equipamento



Fonte: Autor

4.4.4 Calorimetria exploratória Diferencial (DSC)

O procedimento empregado para as análises foi de aquecimento da amostra em capsula selada de alumínio 40 microL. A velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ em programa de aquecimento de 0°C a 200°C seguida de resfriamento de 200°C a 0°C, a 10°C min⁻¹ em atmosfera inerte N₂.

As análises de DSC, de acordo com a norma ASTM D3418-15 [65]. A cristalinidade foi calculada seguindo a seguinte fórmula:

$$X_c = P \times \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_0}$$

Onde ΔH é a entalpia de fusão e ΔH_0 é a entalpia de fusão do PLA 100% cristalino, $\Delta H_0 = 93,7$ J/g [67] e o P é a fração de PLA na amostra.

As análises DSC foram realizadas no equipamento TA Instruments modelo Q20 no laboratório de nanotecnologia do SENAI “Mario Amato” FIG 24.

FIGURA 24 – TA Instruments modelo Q20



Fonte: Autor

4.4.5 Análise de Termogravimetria - TG

As análises termogravimétricas foram realizadas segundo o programa de aquecimento de 25°C a 700°C a uma velocidade de 10°C min⁻¹ em atmosfera inerte de nitrogênio N₂, cadinho Al₂O₃, faixa 25/20.0 (K/min)/700. Foram realizadas no equipamento TG 209 F3 Tarsus NETZSCH no laboratório de nanotecnologia do SENAI “Mario Amato” FIG 25.

FIGURA 25 – Equipamento TG 209 f3 Tarsus NETZSCH



Fonte: Autor

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises MEV, foram realizadas no equipamento tabletop Hitachi TM3000 FIG 26, na escola móvel de nanotecnologia do SENAI SP.

As amostras foram despositadas em lâminas de vidro e recobertas pelo método “sputtering” com ouro. A análise busca observar se há adesão ou não da

fibra com a matriz polimérica.

FIGURA 26 – Equipamento Tabletop Hitachi TM3000

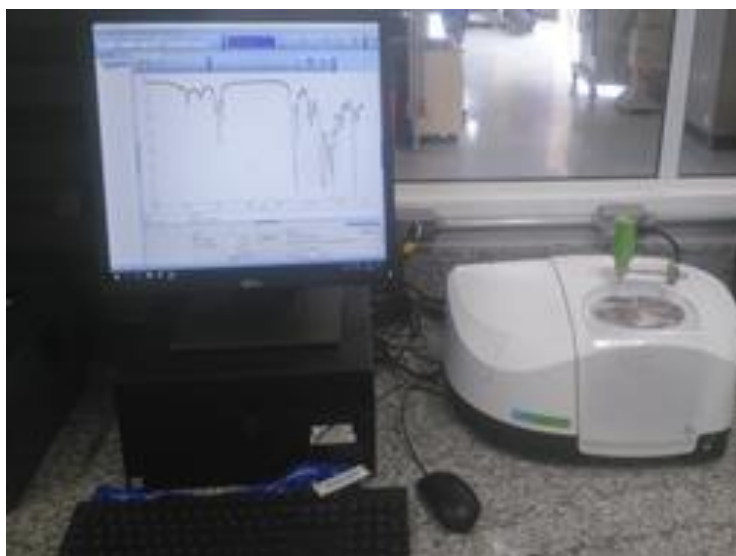


Fonte: Autor

4.4.7 Espectroscopia no infravermelho FTIR

As análises FTIR, foram realizadas no equipamento espectrômetro Perkin Elmer, modelo Frontier, FIG 27 na escola SENAI “Celso Charuri” unidade Guarulhos. As amostras foram preparadas para a análise espectroscópica FTIR, sem tratamento segundo a técnica de pastilha de brometo de potássio (KBr) (1 0:400mg).

FIGURA 27 – Espectrômetro



Fonte: Autor

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Propriedades Mecânicas

5.1.1 Tração

Na tabela 10 têm-se as tensões de ruptura, escoamento e alongamento das amostras estudadas.

Tabela 10 – Resultados de teste de Tração em compósitos de PLA e fibra

Nome	Tensão Ruptura	Tensão Escoamento	Alongamento
Unidade	MPa	MPa	%
PLA + 0% Fibra	15,9	11,9	14,5
PLA + 0,5% Fibra	15,6	10,5	15,6
PLA + 1,0% Fibra	16,7	11,3	14,6
PLA + 1,5% Fibra	17,3	11,9	13,6
PLA + 5,0% Fibra	18,9	12,6	16,6
PLA + 10,0% Fibra	19,7	12,6	17,3

Fonte: Autor

Após realizado o teste de tração, verifica-se um aumento na resistência à tração.

De acordo com os dados obtidos, utilizando como referência a amostra PLA+0% Fibra, apresenta-se os resultados, tabela 10, em porcentagem da diminuição da força máxima em torno de 2,3% na amostra PLA+0,5%Fibra, porém tem-se uma ganho de 7,3% na amostra PLA+1,0%Fibra, 3,7% na amostra PLA+1,5% Fibra, 8,7% na amostra PLA+5,0%Fibra e 4,2% na amostra PLA+10%. A tabela 11 apresenta os resultados em porcentagem das variações da Tensão de Tração.

Tabela 11 – Resultados em porcentagem de ganho de resistência à tração

Compósito	%
PLA + 0% Fibra	REFERÊNCIA
PLA + 0,5% Fibra	-2,3
PLA + 1,0% Fibra	7,3
PLA + 1,5% Fibra	3,7
PLA + 5,0% Fibra	8,7
PLA + 10,0% Fibra	4,2

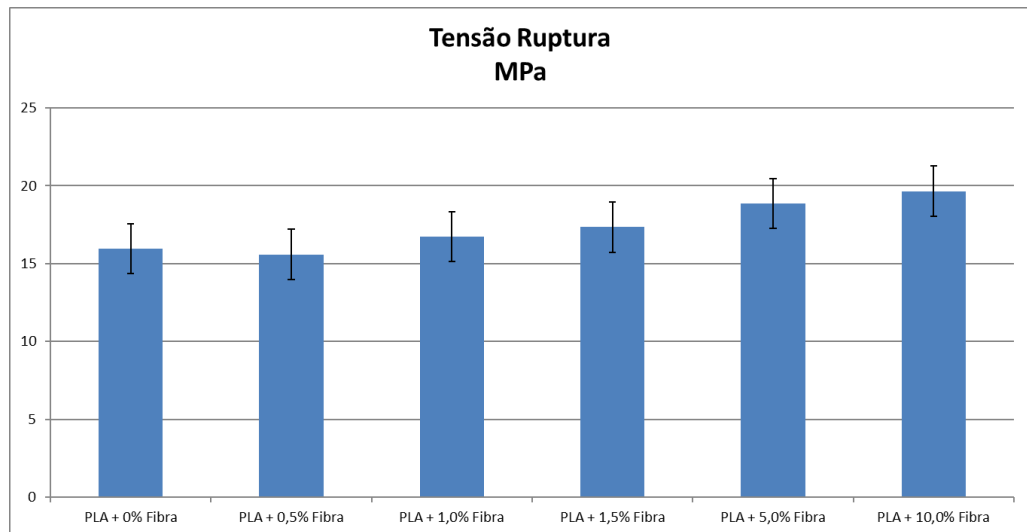
Fonte: Autor

Observa-se que com a adição de fibra de abacaxi houve um pequeno ganho da tensão de ruptura no material na medida em que foram adicionadas as

porcentagens de fibra, tornando assim o material mais resistente quanto a sua aplicação.

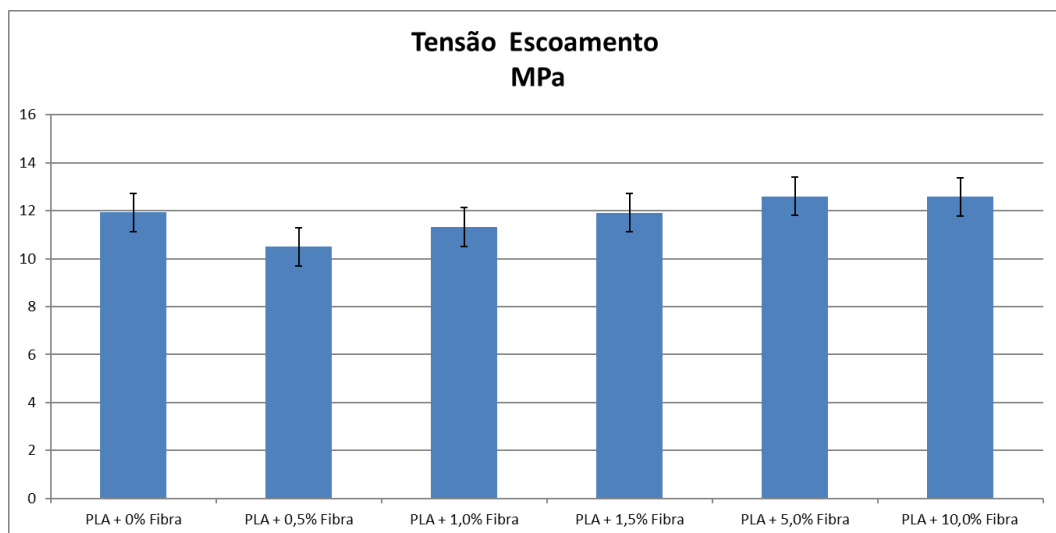
Nos gráficos 1, 2 e 3, tensão de ruptura, tensão de escoamento e alongamento respectivamente, tem-se o resultado da amostra de PLA + 0% Fibra, utilizado como referência para as demais amostras.

Grafico 1 – Tensão de Ruptura



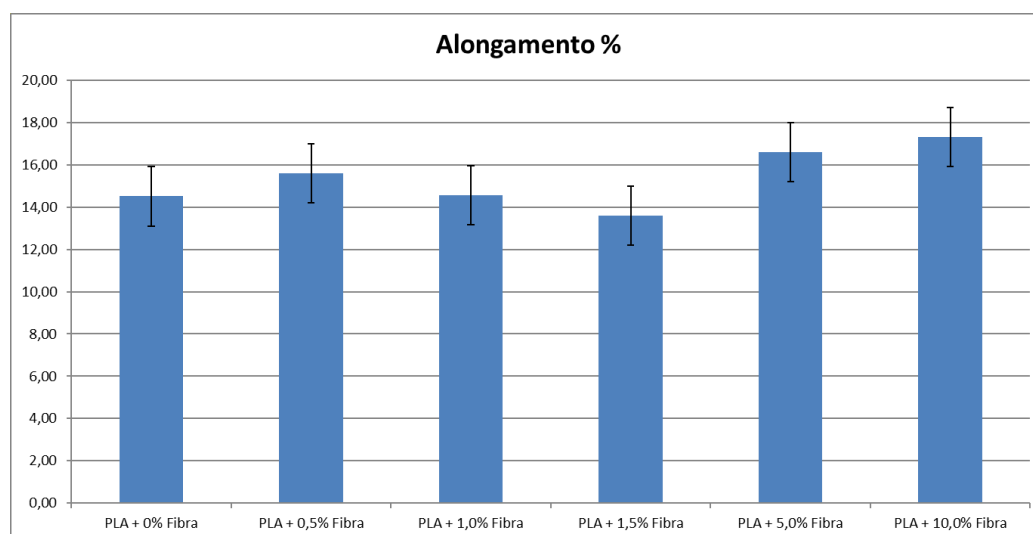
Fonte: Autor

Grafico 2 – Tensão de escoamento



Fonte: Autor

Gráfico 3 – Alongamento



Fonte: Autor

5.1.2 Dureza

Os resultados de dureza SHORE D apresentados na tabela 12, que tem como referência a amostra PLA + 0% Fibra, refletem uma pequena perda da propriedade de dureza a partir da adição de fibras no PLA, em torno de 3,8% na amostra PLA + 0,5% Fibra; 8,9% na amostra PLA + 1,0% Fibra; 6,9% na amostra PLA + 1,5% Fibra; 13,5% na amostra PLA + 5% Fibra e 6,5% na amostra PLA + 10% Fibra.

Tabela 12 – Resultado de Dureza SHORE D aplicada dos corpos de compósitos

	PLA 0% FIBRA	PLA 0,5% FIBRA	PLA 1,0% FIBRA	PLA 1,5% FIBRA	PLA 5% FIBRA	PLA 10% FIBRA
MÉDIA	60,4	57,5	55,0	59,2	49,5	56,4
DESVIO PADRÃO	59,8	57,5	54,5	56,1	51,7	55,9

Fonte: Autor

A tabela 13 apresenta em porcentagem, tendo como referência o PLA puro, as alterações de dureza de cada compósito.

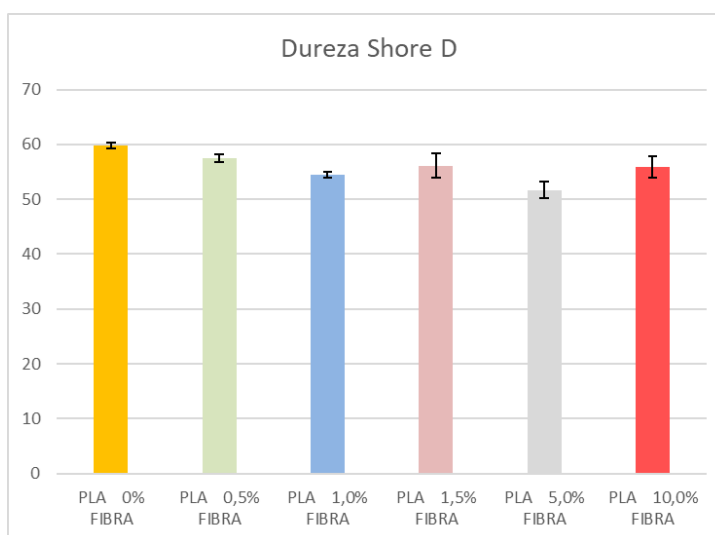
Tabela 13 – Porcentagem de dureza dos compósitos a partir do PLA puro

MATERIAL	%
PLA + 0% FIBRA	-----
PLA + 0,5% FIBRA	3,8
PLA + 1,0% FIBRA	8,9
PLA + 1,5% FIBRA	6,2
PLA + 5,0% FIBRA	13,5
PLA + 10,0% FIBRA	6,5

Fonte: Autor

O gráfico 4 apresenta as médias da dureza dos Compósitos estudados.

Gráfico 4 – Dureza Shore D



Fonte: Autor

Quanto ao ensaio de dureza, com a adição de fibras, o compósito polimérico apresentou modificações em sua propriedade mecânica.

5.1.3 Impacto

Com a realização dos testes de impacto foram obtidos os seguintes resultados, tabela 13.

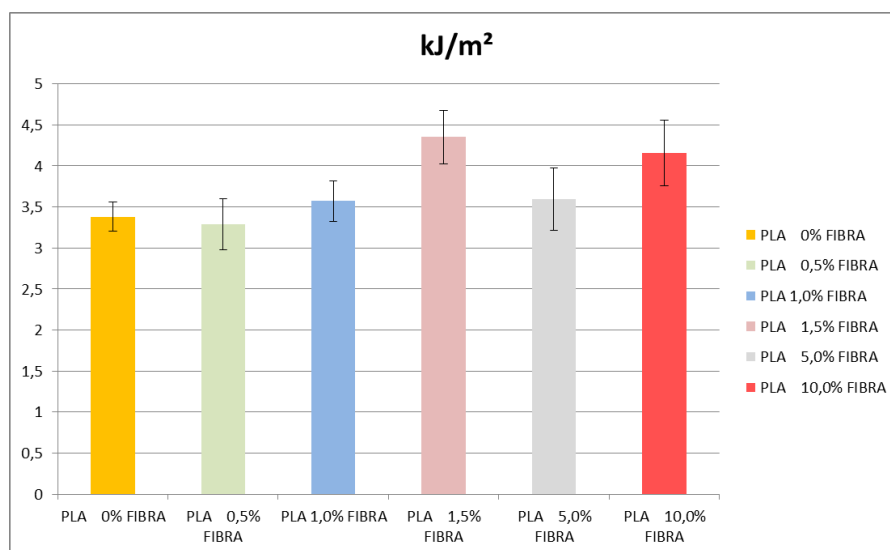
Tabela 14 – Impacto Izod

	PLA 0% FIBRA	PLA 0,5% FIBRA	PLA 1,0% FIBRA	PLA 1,5% FIBRA	PLA 5% FIBRA	PLA 10% FIBRA
MÉDIA kJ/m ²	3,4	3,3	3,6	4,3	3,6	4,2
DESVIO PADRÃO	0,18	0,31	0,25	0,33	0,38	0,40

Fonte: Autor

O gráfico 5, demonstra as resistências ao impacto encontradas nas análises.

Gráfico 5 – Impacto Izod



Fonte: Autor

Considerando a amostra como referência PLA + 0% Fibra, observa-se uma pequena queda de 2,7% na resistência ao impacto, porém essa perda permanece dentro da tolerância nas amostras PLA + 0,5% fibra. É apresentado um aumento de 5,6% nas amostras PLA + 1,0% fibra. Nota-se também um aumento de 28,7% para PLA + 1,5% fibra e um aumento de 6,2% nas amostras PLA + 5% fibra e um aumento de 23,1% nas amostras PLA + 10% fibra.

Com a adição de fibras de abacaxi na matriz PLA, observa-se um ganho real na resistência ao impacto do compósito.

5.2 Análises térmicas

5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A tabela 15 apresenta os resultados obtidos de Tg e Tm das amostras analisadas.

Tabela 15 – Resultados obtidos de DSC atmosfera inerte

Amostra	T _g /°C	T _m /°C	% Cristalinidade
PLA + 0%	59,2	148,5	9,36
PLA + 0,5%	60,1	150,0	8,71
PLA + 1,0%	59,4	150,0	8,48
PLA + 1,5%	59,9	149,4	10,12
PLA + 5,0 %	58,5	148,8	10,93
PLA + 10,0 %	60,0	150,3	10,12

Fonte: Autor

A tabela 16 e 17, apresentam as temperaturas de cristalização e fusão respectivamente.

Tabela 16 – Temperaturas dos picos de cristalização dos compósitos

Compósitos	0%	0,5%	1,0%	1,5%	5%	10%
Pico (°C)	77,8	81,2	81,2	81,4	86,4	86,5

Fonte: Autor

Tabela 17 – Temperatura de fusão dos compósitos

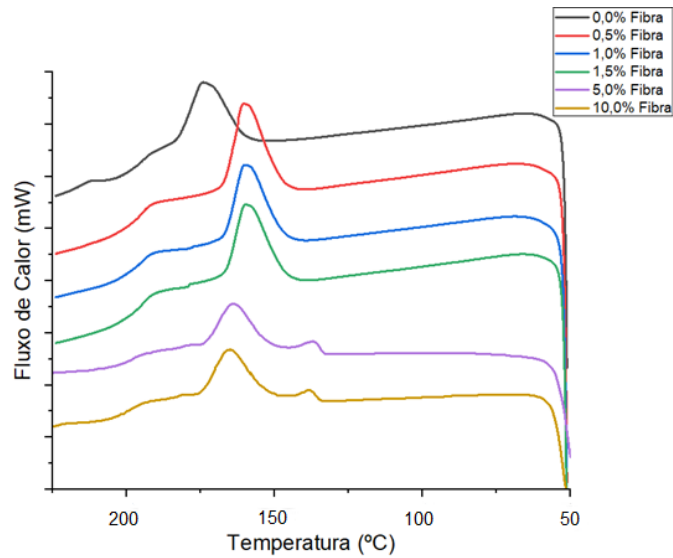
Compósitos	0%	0,5%	1,0%	1,5%	5%	10%
Pico (°C)	148,5	149,9	148,9	149,5	150,6	150,5

Fonte: Autor

A adição de fibras ao PLA Poli(ácido láctico) alterou com mudanças significativas na transição vítrea do material, no entanto o ponto de fusão não apresentou alteração, segundo a análise DSC. Isso sugere que a adição de fibras teve impacto significativo na cristalização do PLA, como demonstra as figuras FIG 28 e FIG 29.

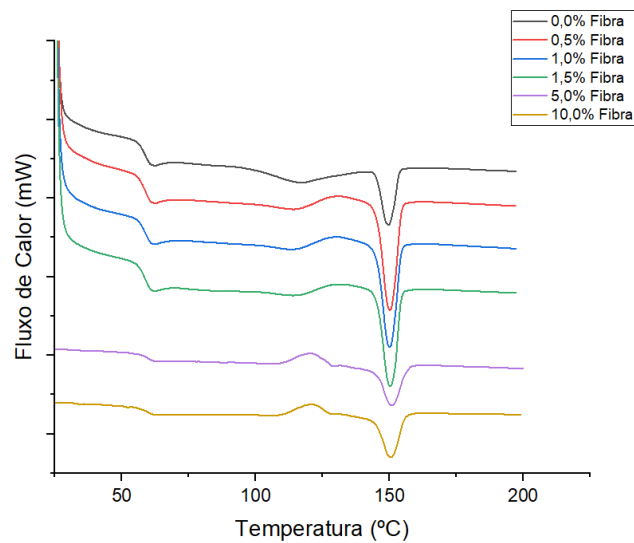
O tamanho das fibras ficou de forma reduzida em relação ao tamanho da cadeia polimérica da matriz, levando assim a retardar em uma pequena parte a cristalização do compósito, também uma menor disponibilidade de superfície nas concentrações maiores (5 e 10%) de fibras na matriz polimérica.

FIGURA 28 – Termogramas durante resfriamento - Comportamento de cristalização



FONTE: Autor

FIGURA 29 – Termogramas durante aquecimento – Comportamento de transição vítrea e fusão



FONTE: Autor

5.2.2 Termogravimetria (TGA)

A FIG 30 se refere a uma análise termogravimétrica (TGA) do composto de poli(ácido lático) puro, que é usado como referência para comparação com outras análises TGA.

O PLA apresenta uma primeira perda de massa de 43,60% no intervalo de temperatura de 285°C a 347,7°C, devido a desidroxilação do PLA. A partir dessa

temperatura há uma segunda perda de massa de 53,11% entre de 347,7°C a 440°C atribuída à decomposição da cadeia polimérica. A 700 °C obteve -se um residuo de 3,28% de massa.

As FIG 31, FIG 32, FIG 33, FIG 34, FIG 35, referem-se as análises TGA's dos compósitos de PLA + 0,5% fibra, PLA + 1% fibra, PLA + 1,5% fibra, PLA + 5% fibra e PLA + 10% fibra, respectivamente.

FIGURA 30 – PLA + 0% Fibra

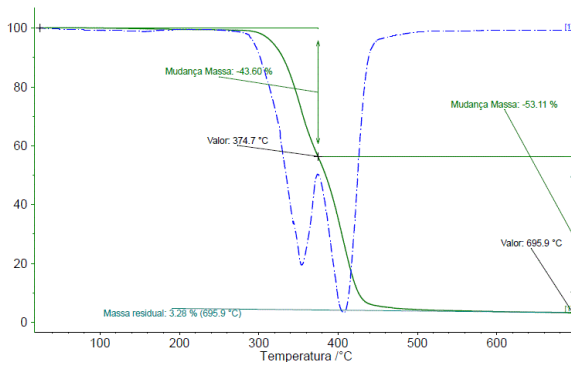


FIGURA 31 – PLA + 0,5% fibra

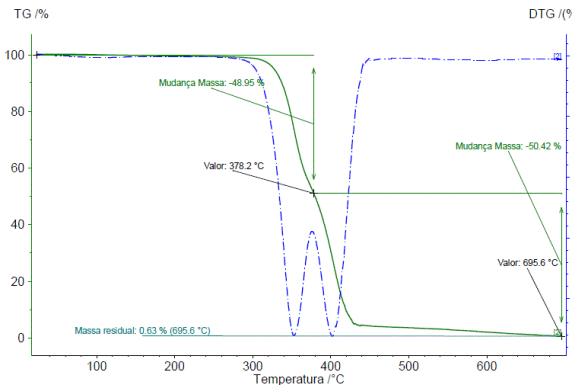


FIGURA 32 – PLA + 1% fibra

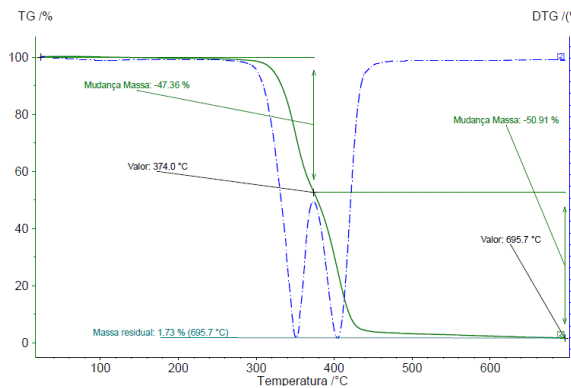


FIGURA 33 – PLA + 1,5% fibra

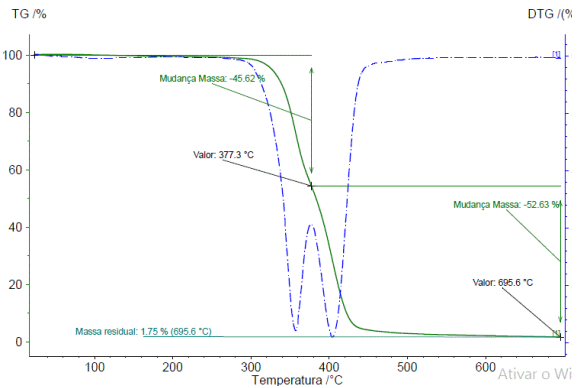


FIGURA 34 – PLA + 5% fibra

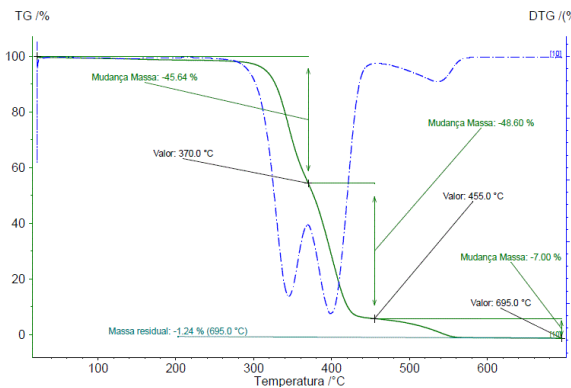
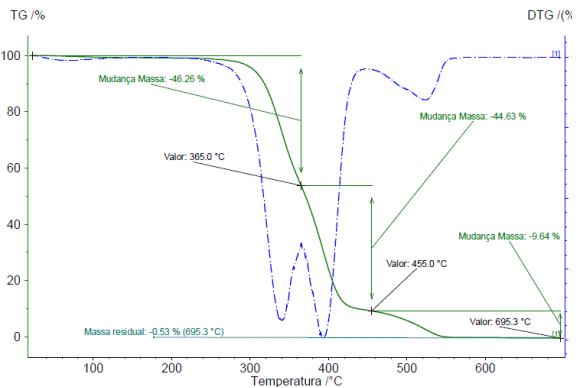


FIGURA 35 – PLA + 10% fibra



FONTE: Autor

Os dois picos atribuídos à decomposição do PLA aparecem também nos termogramas de todos os compósitos indicando a decomposição da parte polimérica.

A FIG 31, PLA +0,5% FIBRA Observa-se uma perda de massa de 48,95% na faixa de 262°C a 378,2°C, uma perda de massa de 50,42% na faixa de 378,2°C a 695,6°C. Verifica-se que na temperatura de 695,6°C encontra-se um resíduo de 0,63% de massa.

Na 32, PLA + 1,0% observa-se uma perda de massa de 47,36% na faixa de 279°C a 374°C. Uma perda de massa de 50,9% na faixa de 374°C a 695°C. Verifica-se que na temperatura de 695,6°C encontra-se um resíduo de 1,73% de massa.

Na FIG 33, compósito PLA + 1,5% fibra, Observa-se uma perda de massa de 45,6% na faixa de 267°C a 377°C. Uma perda de massa de 52,5% na faixa de 377°C a 695°C. Verifica-se que na temperatura de 695,7°C encontra-se um resíduo de 1,75% de massa.

Na Fig 34, PLA + 5% fibra, observa-se uma perda de massa de 45,5% na faixa de 262°C a 370°C. Uma perda de massa de 48,6% na faixa de 370°C a 455°C. Verifica-se uma terceira perda de 4,6% de massa na faixa de 455°C a 695°C e tem-se um resíduo final de 1,2% de massa.

Na FIG 35, PLA + 10% fibra, observa-se uma perda de massa de 46,3% na faixa de 262°C a 365°C. Uma perda de massa de 44,1% na faixa de 365°C a 455°C. O Compósito apresenta uma terceira perda de massa de 9,6% na faixa 455°C a 695,3°C. E apresenta um resíduo de 0,5% de massa.

A terceira perda decomposição entre 365°C a 455°C nas amostras de PLA +5% fibra e PLA 10% fibra, respectivamente refere-se a decomposição térmica da fibra.

Nas amostras de PLA + 1,0% fibra e PLA + 1,5 fibra, observa-se nesse mesmo intervalo uma leve alteração na linha do gráfico de decomposição entre 440°C e 600°C

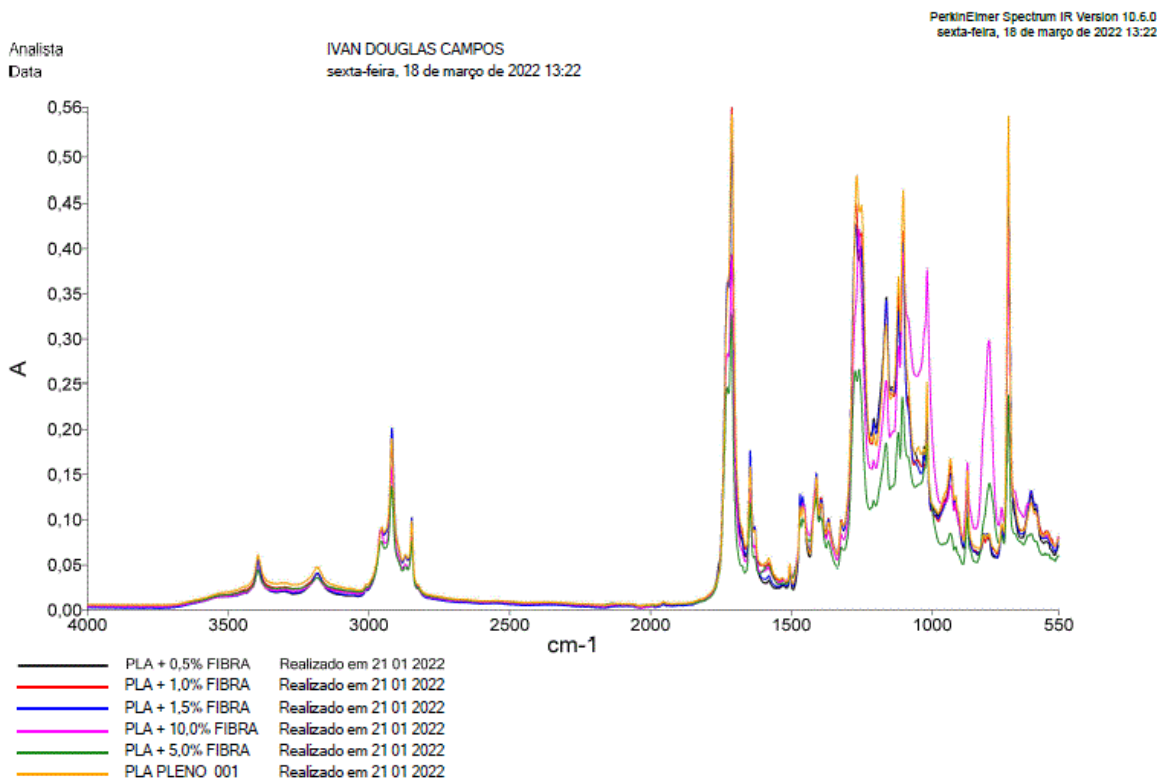
5.3 Caracterização dos compósitos

5.3.1 Espectroscopia (FTIR)

Após análise de espectroscopia, verifica-se a queda na absorvância dos materiais ao adicionar as fibras na matriz indicando uma interação entre as fibras e

a matriz, o que pode afetar a distribuição de energia da luz na amostra. Essa diferença no espectro pode ser utilizada para obter informações sobre as propriedades ópticas do material composto formado pelas fibras e a matriz. O gráfico 6 demonstra essa diferença no espectro.

Gráfico 6 – Análise gráfica FTIR – A

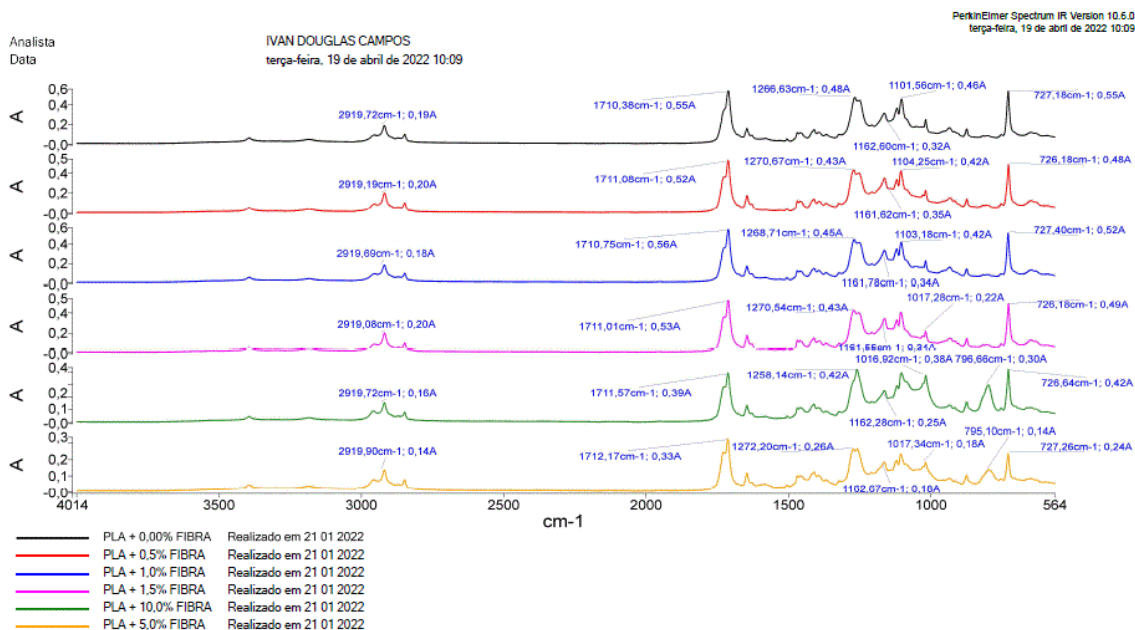


No gráfico 7, observa-se que há uma redução na absorção do material, como referências, no gráfico, nota-se que o PLA puro apresenta 0,55A, o mesmo é o compósito referência para as demais análises. Como base, foram observados os dois picos maiores, no PLA + 0,5% Fibra, foram encontrados 5,45% menor de absorção; no PLA + 1% Fibra, foram encontrados 1,82% maior de absorção; no PLA + 1,5% Fibra, foram encontrados 3,64% menor de absorção; no PLA + 5% Fibra, foram encontrados 29,09% menor de absorção e no PLA + 10% Fibra, foram encontrados 40% menor de absorção.

A partir das informações fornecidas, é possível concluir que a adição de fibras na matriz de Poli (ácido lático) afeta a absorção de luz do material resultante. A redução na absorção pode ser explicada pela interação entre as fibras e a matriz, que afeta a distribuição de energia da luz na amostra. Além disso, é importante notar que a redução na absorção não é linear e pode variar com a concentração de fibras na matriz.

Nas amostras analisadas com 5% e 10% de fibra, nota-se que a ação da fibra como um agente nucleante na matriz polimérica, promovendo a cristalização da matriz polimérica, o que afeta a estrutura e as propriedades do material resultante.

Grafico 7 – Análise gráfica FTIR - A



Com a adição de fibras de abacaxi na matriz PLA, o comportamento do compósito em relação as absorções em PLA 5% fibra e PLA 10% fibra, ficam evidenciados a inserção da celulose nesses compósitos: 1073cm^{-1} COC estiramento de anel de piranose; 1382cm^{-1} estiramento de grupo funcional -CHCO de anel polissacarídeo; 1712cm^{-1} demonstra presença de carbonila do PLA.

O pico bem visível 898cm^{-1} , em 5% e 10% é característico da ligação β -glicosídica entre unidades de glicose. O sinal em 1061cm^{-1} é atribuído ao grupo -CO - de álcoois secundários e funções éteres existentes na estrutura da cadeia de celulose.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da Microscopia Eletrônica de Varredura é uma importante ferramenta para avaliar a distribuição e a orientação das fibras no compósito, bem como para verificar a interação entre a matriz e as fibras.

Na análise de MEV, observa-se o comportamento da fibra em relação ao polímero. Nas FIG 36, FIG 37 e FIG 38, apresentam-se a coroa do abacaxi in

natura, em escala 250x, 800x e 1Kx respectivamente, nas mesmas observa-se a orientação das fibras de uma coroa qualquer, antes de serem tratadas e se tornarem fibras para o estudo.

FIGURA 36 – Micrografia realizada na coroa – (250x)

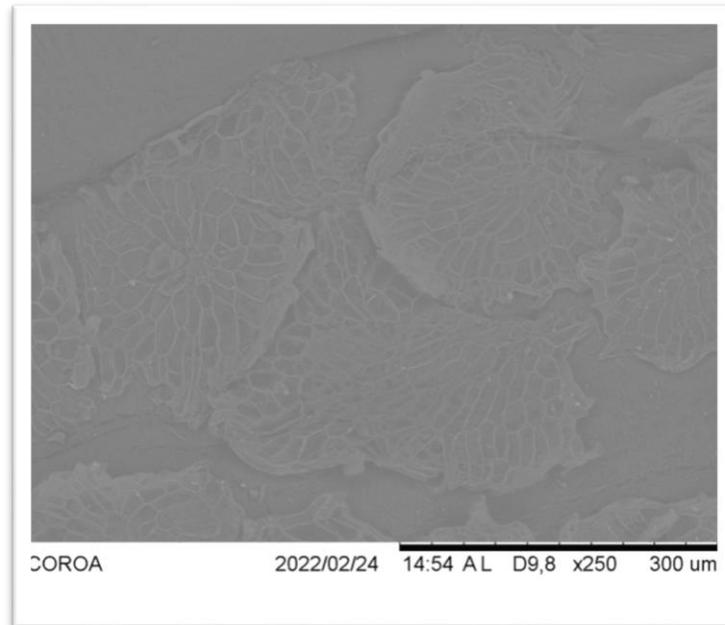


FIGURA 37 – Micrografia realizada na coroa – (800x)

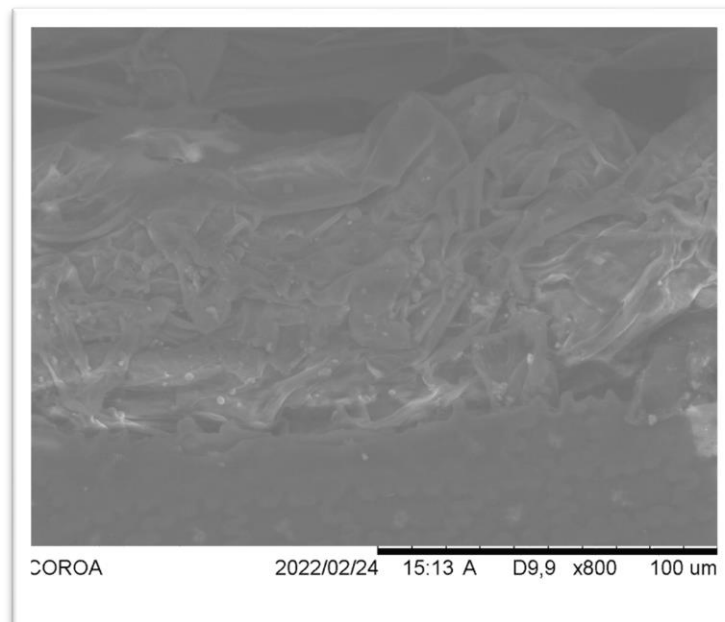
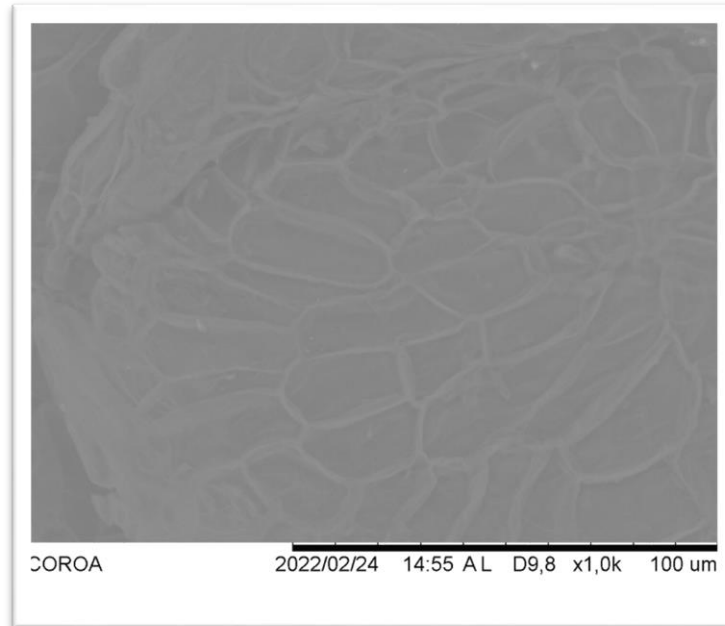


FIGURA 38 – Micrografia realizada na coroa – (1,0 kx)



Para uso no compósito, as fibras foram trituradas e adicionadas a matriz polimérica de acordo com a porcentagem estabelecida no início do trabalho. As FIG 39 e FIG. 40, em escala 40x e 300x respectivamente, demonstram a morfologia das fibras após serem processadas.

FIGURA 39 – Micrografia realizada na fibra triturada – (40x)

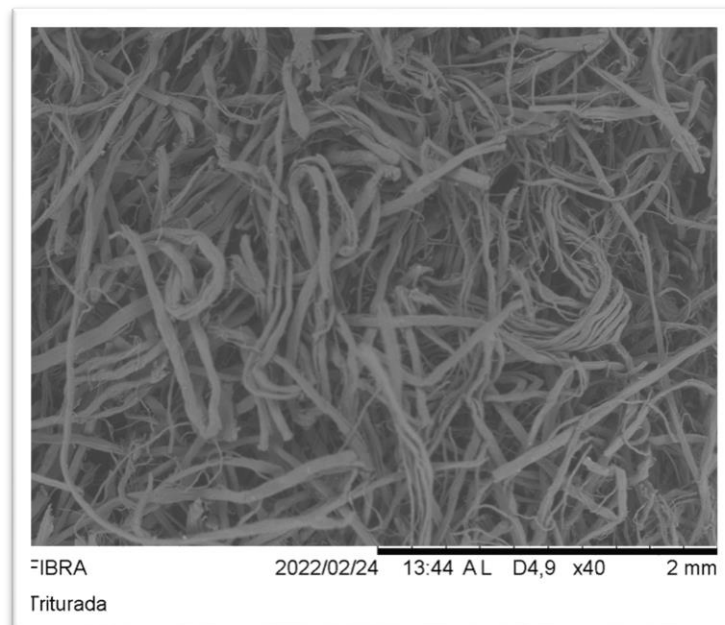
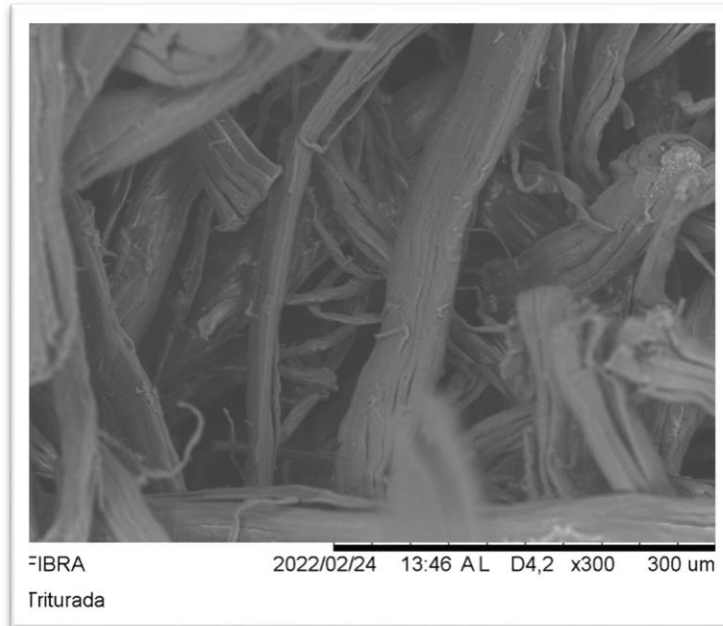
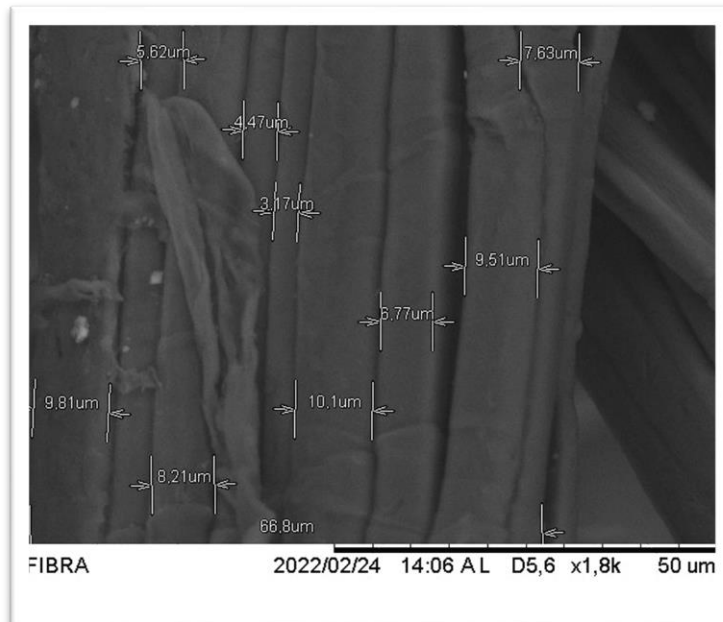


FIGURA 40 – Micrografia realizada na fibra triturada – (300x)



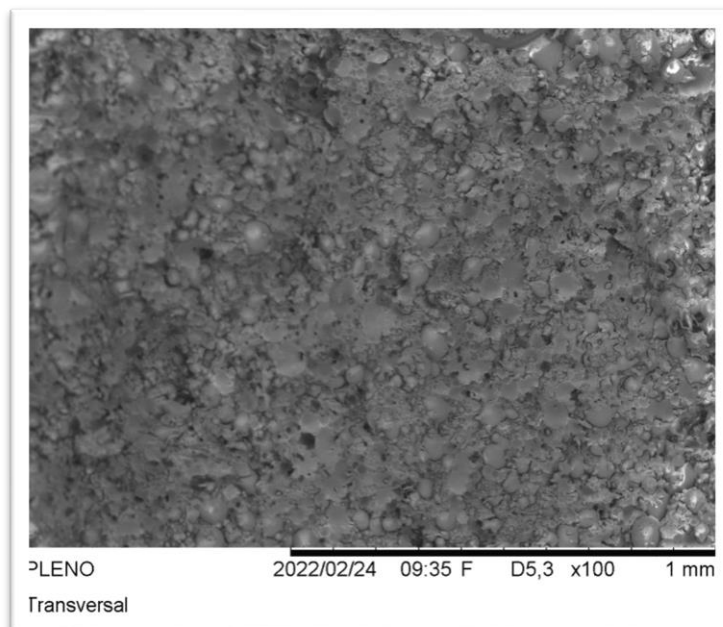
Observa-se na FIG. 41, em uma escala de 1,8k, a fibra do abacaxi que após o processo de trituração, indica que a fibra tem uma forma achatada, e seu diâmetro varia na faixa de 3,17 μm a 10,1 μm .

FIGURA 41 – Micrografia realizada para detecção das dimensões da Fibra



A FIG. 42 em escala 100x, apresenta a morfologia do PLA puro para ser utilizada como referência na avaliação da influência da adição de fibra no compósito.

FIGURA 42 – Micrografia realizada na transversal da amostrado PLA + 0% Fibra



As FIG. 43, 44, 45, 46 e 47 mostraram a morfologia das fibras após a adição de diferentes porcentagens de fibra ao polímero. A homogeneidade das fibras foi observada nos compósitos com menor concentração de fibra (0,5%, 1,0% e 1,5%) sem a adição de compatibilizante. Já nos compósitos com maior concentração de fibra (5% e 10%) com adição de compatibilizante, a microscopia indicou pontos de aglomeração das fibras

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostram que, sem adição de compatibilizante, há uma homogeneidade nas fibras após a adição de 1,0% e 1,5% na matriz. Isso indica que, nesses níveis de adição, as fibras se distribuem de maneira uniforme no compósito, sendo indicativo de uma boa adesão entre as fibras e a matriz. No entanto, com a adição de 5,0% e 10% de fibra, a microscopia mostra pontos de aglomeração das fibras, o que indica problemas de compatibilidade entre as fibras e a matriz, afetando as propriedades mecânicas do compósito.

FIGURA 43 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 0,5% Fibra

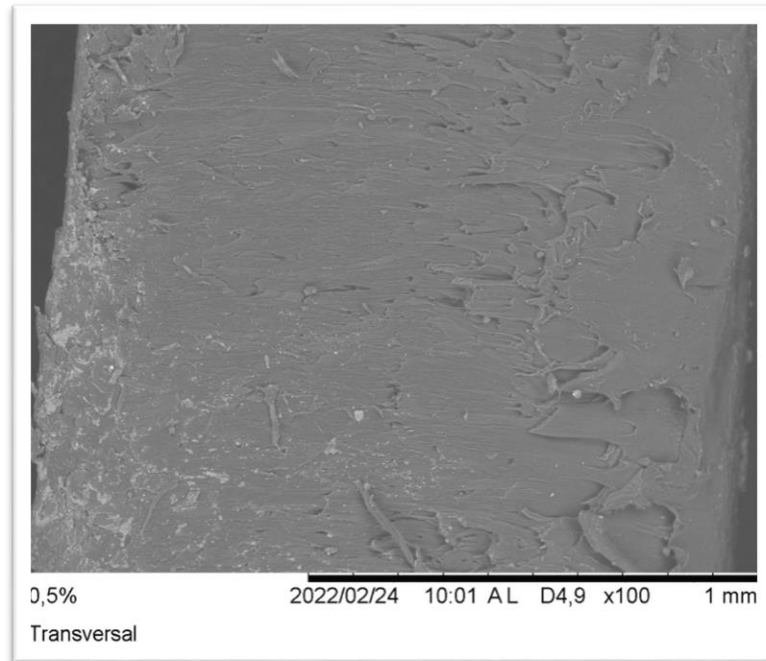


FIGURA 44 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 1,0% Fibra

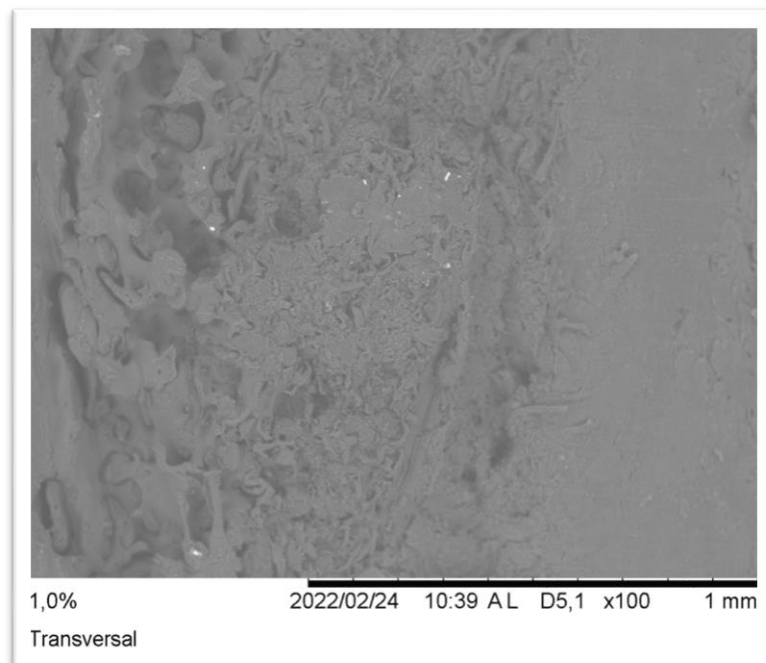


FIGURA 45 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 1,5%
Fibra

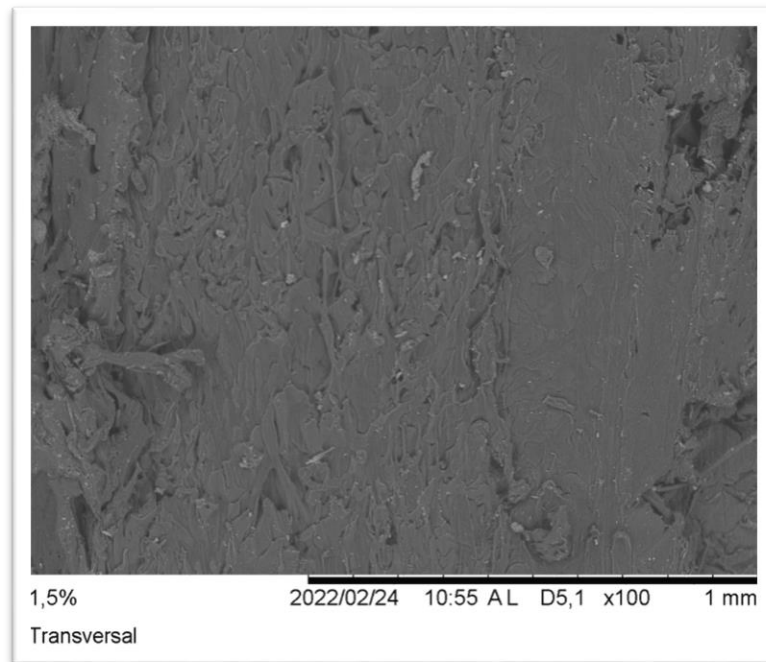


FIGURA 46 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 5%
Fibra

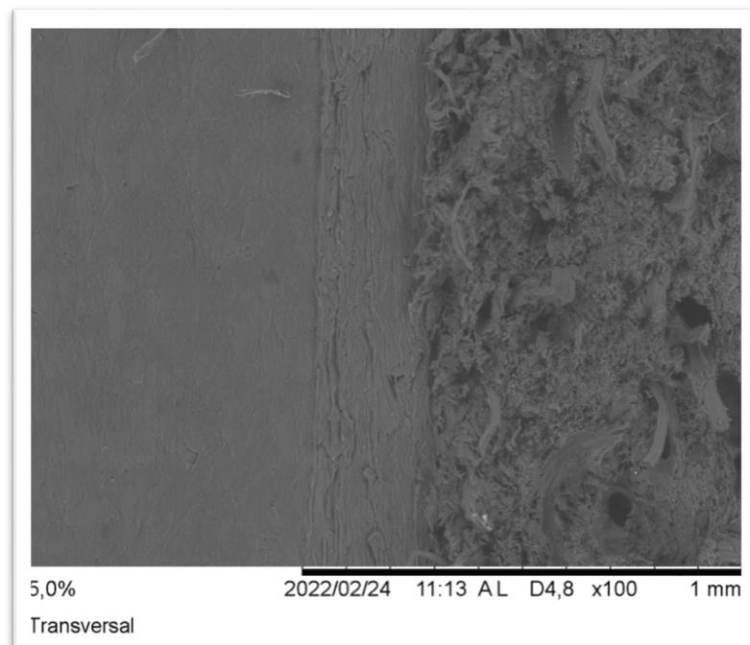
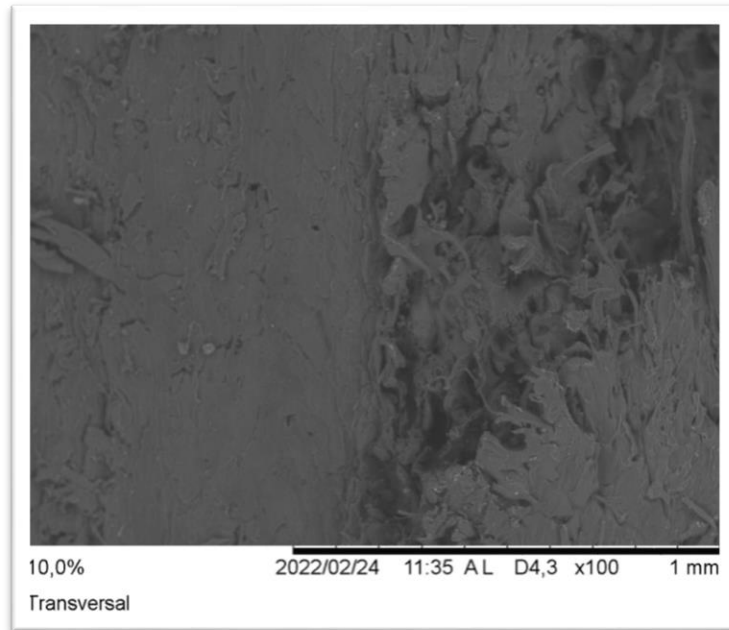


FIGURA 47 – Micrografia realizada na transversal da amostra do PLA + 10% Fibra



A análise microscópica indicou que os compósitos com menor concentração de fibras (0,5%, 1,0% e 1,5%) apresentam uma morfologia mais homogênea, enquanto que nos compósitos com maiores concentrações de fibras (5% e 10%) foram identificados pontos de fibra aglomerada na fratura transversal dos corpos de prova. Isso sugere que a adição de quantidades moderadas de fibras pode resultar em uma distribuição mais homogênea das fibras na matriz de polímero, o que pode ter um impacto positivo nas propriedades mecânicas do compósito. No entanto, uma concentração excessiva de fibras pode resultar em aglomerados e afetar negativamente as propriedades do material.

6. CONCLUSÕES

Os resultados registram que a matriz estudada tem características que a tornam difícil de ser processada e com propriedades mecânicas insuficientes para o uso desejado. No entanto, a adição de fibras ao compósito de PLA melhorou significativamente sua resistência ao impacto. Com 1,0% de fibra, houve um aumento de 5,62% e com 1,5% de fibra, houve um aumento de 28,7%. Esses resultados indicam que a utilização do compósito PLA + Fibra pode ser uma solução viável para aplicações que requerem resistência ao impacto.

Quanto a dureza, o Compósito apresentou uma queda em suas propriedades, no entanto, um aumento na resistência ao impacto. Isso sugere que o compósito de PLA + Fibra tem uma combinação de propriedades diferentes da matriz pura de PLA, podendo ser útil para aplicações específicas que requerem uma combinação de características particulares.

Quanto ao comportamento térmico, o Compósito não houve deslocamento dos eventos de decomposição do polímero e da fibra, o que pode ser interpretado como um indicativo de que a adição de fibras não afetou significativamente as propriedades de estabilidade térmica do material. Isso é importante, pois o comportamento térmico é uma característica importante em muitas aplicações, especialmente nas que envolvem altas temperaturas.

As fibras se comportaram como um agente nucleante na cristalização da matriz, o que resultou em um efeito positivo na entalpia de fusão. Esse resultado pode ter implicações importantes para aplicações que requerem uma boa cristalização do material, especialmente aquelas que exigem uma boa estabilidade térmica.

O Compósito também apresenta uma diminuição significativa da absorção e em um aumento na transmitância. Essas características são importantes para muitas aplicações que requerem uma boa transmissão de luz ou uma baixa absorção de água. O compósito de PLA + Fibra pode ser uma opção viável para essas aplicações, dependendo das exigências específicas do projeto.

As morfologias observadas no MEV indicou maior homogeneidade nos compósitos de menor concentração, (0,5%, 1,0% e 1,5%), a adição de uma pequena quantidade de fibras ao polímero é suficiente para garantir uma distribuição adequada das fibras na matriz. Além disso, a ausência de aglomerados

de fibras pode indicar que as fibras estão bem integradas à matriz polimérica, o que melhora as propriedades mecânicas do compósito. Nos compósitos de 5% e 10%, a microscopia indicou pontos de fibra aglomerada na fratura transversal dos corpos de prova, isso pode indicar que o compatibilizante utilizado não foi efetivo em prevenir a formação de aglomerados de fibras na amostra.

Esses resultados sugerem que é importante controlar a concentração de fibras no material para obter uma distribuição homogênea e melhores propriedades do compósito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CORREIA, C. A. **Obtenção e Caracterização de PLA Reforçado com Nanocelulose**. USP, *Dissertação de Mestrado*, São Paulo, 2015.
- [2] FERMINO, D. M. **Estudo das Propriedades Mecânicas, Reológicas e Térmicas de Nanocompósito de HMS-PP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) Com Uma Bentonita Brasileira**. 2011. 113p. *Dissertação*. (Mestrado em tecnologia nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [3] DURAN, N.; MORAIS, P. C; MATTOSO, L.H.C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. 2006. Artliber. 208f, São Paulo
- [4] RAMLI, S.N.R. FADZULLHA, S.H.S. MUSTAFAB, Z. **The Effect Of Alkaline Treatment and fiber Length on Pineapple Leaf Fiber Reinforced Poly Lactic Acid**. Artigo publicado no JTM - Journal Teknologi Malasia, Agosto 2017.
- [5] AHMED, M.M. DHAKAL, H.N. ZHANG, Z.Y. BAROUNI, A. ZAHARI, R. **Enhancement of impact toughness and damage behavior of natural fibereinforced composites and their hybrid sthrough novel improvementtechniques: A critical review**. Artigo publicado no Science Direct, Março, 2021.
- [6] BRITO, G.F.; AGRAWAL P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T.J.A.M. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos. Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, 2011.
- [7] BERZIN, F.O.; AMORNSAKCHAI, T.; GIUSEPPE, E. D.; VERGNES, B. **Processing and Properties of Pineapple Leaf Fibers-Polypropylene Composites Prepared by Twin-Screw Extrusion**. CEMEF (Centre de Mise en Forme des Mat eriaux), UMR CNRSS 7635, CS 10207, 06904, Sophia, Antipolis Cedex. 2017.
- [8] MANPREET SINGH BAHRAA, V.K. GUPTAB, LAKSHYA AGGARWAL. **Effect of Fibre Content on Mechanical Properties and Water Absorption Behaviour of Pineapple/HDPE Composite**. 5th International Conference of Materials Processing and Characterization (ICMPC 2016)
- [9] TODKAR, S.S.; PATI, S.A. **Review on mechanical properties evaluation of pineapple leaf fibre (PALF) reinforced polymer composites**. *Compósitos - Parte B: Engenharia - Volume 174*, 2019.
- [10] JUNIOR, M.G., NOVACK, K.M., BOTARO, V.R., PROTÁSIO, T.P., COUTRO, A.M. **Caracterização físico-química de fibra de polpas de bambusa vulgaris Schrad para utilização em compósitos poliméricos**. 1: Departamento de Eletrônica CEFET-MG (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais), Campi Araxá, Araxá - Minas Gerais, Brasil. Doutorando em Eng^a Materiais pela REDEMAT/UFOP-MG 2: Instituto de Ciências Exatas e Biológicas / Departamento

de Química, UFOP-MG (Universidade Federal de Ouro Preto), Ouro Preto - Minas Gerais, Brasil 3: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, UFScar-SP (Universidade Federal de São Carlos), campi Sorocaba, Sorocaba - São Paulo, Brasil 4: Departamento de Ciências Florestais, UFLA-MG (Universidade Federal de Lavras), Lavras - Minas Gerais, Brasil.

[11] SANTOS, M.L., LIMA, O.J., NASSAR, E. J., CIUFFI, K.J., CALEF, P.S. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR POR ANÁLISE TÉRMICA Quim. Nova, Vol. 34, No. 3, 507-511, 2011 Universidade de Franca – SP, Brasil

[12] DEVADAS, V.V., Khoo, K.S., Chia, W.Y., Chew, K.W., Munawaroh, H.S.H., Lam, M.-K., Lim, J.-W., Ho, Y.-C., Lee, K.T., Show, P.L., 2021. **Algae biopolymer to wards sustainable circular economy.** Bioresour. Technol. 325, 124702.

[13] KARTIK, A., Akhil, D., Lakshmi, D., Gopinath, K.P., Arun, J., Sivaramakrishnan, R., Pugazhendhi, A., 2021. **A critical review on production of biopolymers from algae biomass and their applications.** Bioresour. Technol. 329, 124868.

[14] YAASHIKAA, P., Kumar, P.S., Karishma, S., 2022. **Review on biopolymers and composites—evolving material as adsorbents in removal of nvironmental pollutants.** Environ. Res. 212, 113114.

[15] AZEVEDO, J. **O que são biopolímeros? Biopolímeros são uma alternativa sustentável ao uso de polímeros convencionais.** Artigo publicado no site Ecycle. Março, 2021.

[16] LEGNAIOLI, S. Site Ecycle. **Entenda o impacto ambiental do lixo plástico para cadeia alimentar.**Artigo publicado no site Ecycle. Março, 2021.

[17] M. Rahman, M.R. Hasan. Synthetic **Biopolymers. Functional Biopolymers.** Editors Jafar Mazumder MA, Sheardown H., Al-Ahmed A. Cham: Springer International Publishing. (2019) 1-43.

[18] EL-SHERBINY,I.M. I.H. Ali, **Biopolymer-based nanocomposites for environmental applications.** In V. K. Thakur, M. K. Thakur and M. R. Kessler (Eds.), Handbook of Composites from Renewable Materials, 8 (2017) 389–422, Scrivener Publishing LLC.

[19] L. Ranakoti, M.K. Gupta, P.K. Rakesh. **Silk and silk-based composites: opportunities and challenges.** Processing of Green Composites, Springer Nature (2019), pp. 91-106

[20] S.J. Christian. **Natural fibre-reinforced noncementitious composites (biocomposites).**Nonconventional and Vernacular Construction Materials, Woodhead Publishing (2016), pp. 111-126

[21]GEORGE, M.R. SANJAY, R. SRISUK, J. PARAMESWARANPILLAY, S. SIEN G, C. **A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites**

Int. J. Biol. Macromol., 1 (154) (2020), pp. 329-338

[22] SILVA, A. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de PLA e Fibras de Taquara-Lixa(Merostachysskvortzovii)**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

[23] Redação do site SUSTENTÁVEL. **Biodegradáveis: o que são e quais as suas vantagens?** Artigo disponível no site Sustentável. Março de 2021

[24] BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. Monomers. **Polymers and Composites from Renewable Resources**. 1ª Edição 2008. Elsevier.

[25] MONTEIRO, A. C. M. M. **Síntese e caracterização de dispositivos de poli (L-co- D, L ácido láctico). Estudo da degradação in vitro e in vivo**. Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, São Paulo. 2007.

[26] LASPRILA, A.J.R. **Síntese do Poli-Ácido Láctico a partir do Ácido Láctico para Aplicação Biomédica**. 2011. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, São Paulo. LASPRILLA, A.J.R.

[27] BRAMBILLA, V.C. **Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de Poli (ácido láctico)/Buriti**. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul. 2013.

[28] NATUREWORKS. **Como Ingeo é feito**. <https://www.natureworkslc.com/What-is-Ingeo/How-Ingeo-is-Made> Acesso em 02/11/2022

[29] SHINGDO, S. e TACHIBANA, T. **Produção de ácido L-láctico a partir de grãos gastos, um subproduto da produção de cerveja**. Journal of the Institute of Brewing, 110, 347-351.2004.

[30] MUSSATTO, S., FERNANDES, M., MANCIHA, I.; ROBERTO, I. **Efeitos da Suplementação de Meio e Controle de pH na Produção de Ácido Láctico a partir de Grãos de Cervejaria**. Biochemical Engineering Journal, 40, 437-444. 2008.

[31] AURAS, R., HARTE, B.; SELKE, S. **Uma visão geral de polilactídeos como materiais de embalagem**. Macromolecular Bioscience, 4, 835-864. (2004)

[32] GARLOTTA, D. **Uma revisão da literatura sobre poli(ácido láctico)**. Journal of Polymers and the Environment, 9, 63-84.2001.

[33] COOPER-WHITE, J.J.; MACKAY, M.E. **Rheological Properties of Poly(lactides). Efeito do Peso Molecular e da Temperatura na Viscoelasticidade do Poli(l-ácido láctico)**. Journal of Polymer Science Parte B: Polymer Physics, 37, 1803-1814.

- [34] DATTA, R.; HENRY, M. **Lactic Acid: Recent Advances in Products, Processes, and Technologies**. A Review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81, 1119-1129.
- [35] MEKONNEN, T. MUSSONE, P. KHALIL H. BRESSIER, D. **Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications**. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013.
- [36] VITKEVICIUS, P. **Synthesis of Polylactic Acid**. Master's Thesis in Chemical Engineering Period: 09-2016 – 30-06-2017 Supervisors: Erik G. Søgaaard and Sergey V. Kucheryavskiy Group: K10K-6-F17. 2017.
- [37] CHATTERJEE, S.; CARMEL, P.N.M. **Extraction and polymerization of lactic acid to polylactic acid**. *International Journal of Scientific & Engineering Research* Volume 12, Issue 1, 549 ISSN 2229-5518 IJSER © 2021
- [38] CASTRO, R. **Desenvolvimento de membranas de poli(ácido láctico) para aplicação como condúite de guia neural**. Tese de Doutorado. Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- [39] BASUA, A.; NAZARKOVSKYA, M.; GRHADIB, R.; KAHNB, W.; DOMBA, A. J. **Poly(lactic acid)-based nanocomposites**. Special issue: review *Polymers Advanced Technologies*. 2016.
- [40] JIMENEZ, et al. **Ácido Polilático (PLA) como Bioplástico e sua possível aplicação na Alimentação**. Artigo de revisão – *Revista HSOA de Ciência de Alimentos e Nutrição*. *J Food Sci Nutr* 2019, 5048 DOI 10.24966/fsn-1076/100048
- [41] BITENCOURT S. S., BATISTA, K.C. ZATTERA, A.J. SILVA, D.A.K. PEZZIN, A.P.T. **Desenvolvimento de biocompósitos de poli(L-ácido láctico) (PLLA) com serragem de madeira**. *Matéria (Rio J.)* vol.22 no.4 Rio de Janeiro. 2017.
- [42] BITENCOURT, S. S.; BATISTA, K. C.; ZATTERA, A. J.; SILVA, D. A. K.; PEZZIN, A. P. T. **Desenvolvimento de biocompósitos de poli (L-ácido láctico) (PLLA) bicomposites with wast wood**. *Revista Matéria*. ISSN 1517-7076 artigo e-11899. 2017.
- [43] NETO, A. R. **S Estudo de Fibras de Folhas de Abacaxis (Gênero Ananas) e sua utilização em compósitos biodegradáveis com matriz de Poli(Ácido Láctico) (PLA)**
Universidade Federal de São Carlos – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos – SP. 2014.
- [44] AHAD, N. A.; RADAZI, N. F. H M; SADLI N. S.; SENG, T. J. **Comparing Various Type of Natural Fibers as Filler in TPU: Mechanical Properties, Morphological and Oil Absorption Behavior**. School of Materials Engineering, Universiti Malaysia Perlis, Kompleks Pusat Pengajian Jejawi 2, 02600, Jejawi, Perlis, Malaysia. 2016

[45] PIRES, J.S.C. FIBRAS NATURAIS: **Características químicas e potenciais aplicações**. Bacharelado em Ciências Biológicas. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Instituto de Biociências Campus de Botucatu. BOTUCATU-SP 2009.

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

[47] ALEXANDRE, M. E. O., NUNES, V. M. S., SALES, H.S, ALMEIDA, R.J.S. A MATERIAIS **Compósitos Poliméricos Reforçados com a Fibra da Folha do Abacaxizeiro**. V CONNEPI – Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação. 2010.

[48] FERNANDES, R.I.M. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de fibras naturais modificadas e híbridos: Fibras da coroa do abacaxi/Polipropileno e Fibras da coroa do abacaxi/Fibras de vidro/Polipropileno**. Bacharelado em Engenharia de Materiais. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2012

[49] ARIB, R.M.N.; SAPUAN, S,M.; AHMAD, M. M. H. M.; PARIDAH, M.T.; KHAIRUL Z. H. M. D. **Mechanical properties of pineapple leaf fiber reinforced polypropylene composites**. Materials & Design, v.27, p. 391-396, 2006.

[50] MARCON, J.S.; MULINARI, D.R.; CIOFFI, M.O.H; VOORWALD, H.J.C. **ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA FIBRA PROVENIENTE DA COROA DE ABACAXI PARA A FORMAÇÃO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros. Foz do Iguaçu, Paraná. 2009.

[51] IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção de Abacaxi no Brasil. – 2017 a 2019**.

[52] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma introdução**. 7 ed. LTC; 2008.

[53] FONTAN, O. J. **Aplicação de tramas de fibras de pupunheira (Bactris Gasipaes, H.B.K) em compósitos híbridos com fibra de vidro em matriz de risina poliéster insaturado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville-UNIVILLE, Joinville, Santa Catarina, 2009.

[54] DA SILVA, H. P.; **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras de curauá e híbridos com fibras de vidro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.

[55] BENINI, K. C. C.C. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/ Fibra da casca do coco verde**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica na área de Materiais) – Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, São Paulo, 2011.

[56] JONES, R. M. **Mechanics of Composite Materials**. 2 ed. Taylor & Francis Group; 1999.

[57] ASKELAND D. R., Phulé, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 1 ed. Cengage Learning; 2011.

[58] FARAH, S.; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. **Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review**. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016.

[59] HERGENRÄDER, K. S.; PIRES, A. T. N.; GROSS, I. P. **Obtenção e caracterização de compósitos de Poli (Ácido Lático) com fibras de lã**. Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Departamento de Química. Florianópolis. 2017.

[60] SANTOS, E. B.; PASSADOR, F. R.; MONTAGNA, L. S. **Influência de fatores ambientais nas propriedades mecânicas de biocompósitos de PLA reforçado com fibra de coco e borra de café**. Laboratório de Tecnologia de Polímeros e Biopolímeros (TecPBio), Universidade Federal de São Paulo. 2020

[61] CUNHA, R. **Sustentabilidade – Lifepack fabrica pratos e embalagens de papel feitos da coroa do abacaxi**. Artigo publicado pelo site Estilo Urbano, 2023.

[62] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, 2010 (ASTM D638 – 10).

[63] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **Standard Test Methods for Rubber Property – Durometer Hardness**, 2010 (ASTM 2240 – 00).

[64] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**, 2010 (ASTM D256 – 10).

[65] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**, 2015 (ASTM D3418-15).

[66] ISO - International Organization for Standardization – **Plastics — Organic recycling — Specifications for compostable plastics**, 2021 (ISO 17088:2021).

[67] HARRIS, A. M. & LEE, E. C. - **J. Appl. Polym. Sci.**, 107, p.2246 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1002/app.27261>

[68] B.A. Bolto - **Soluble polymers in water purification** *Prog. Polym. Sci.*, 20 (1995), pp. 987-1041

[69] K. Encalada - **An overview of starch-based biopolymers and their biodegradability** **Una revisión sobre biopolímeros con base en almidón y su biodegradabilidad** Ciencia e Ingeniería, 39 (Issue 3) (2018)

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.