



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS - PPGCEM

CASCA DE CUPUAÇU (*Theobroma Grandiflorum*) COMO ESTABILIZANTE
TÉRMICO PARA POLIESTIRENO CRISTAL: UMA INVESTIGAÇÃO
EXPERIMENTAL

JOSIANE DOS SANTOS LEITE

MANAUS – AM
2024

JOSIANE DOS SANTOS LEITE

**CASCA DE CUPUAÇU (*Theobroma Grandiflorum*) COMO ESTABILIZANTE
TÉRMICO PARA POLIESTIRENO CRISTAL: UMA INVESTIGAÇÃO
EXPERIMENTAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito final para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Virginia Mansanares Giacon

Co-orientador: Prof^º Dr^º Rannier Marques Mendonça

**MANAUS – AM
2024**

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L533c Leite, Josiane dos Santos
Casca de cupuaçu (*theobroma grandiflorum*) como estabilizante
térmico para poliestireno cristal: uma investigação experimental /
Josiane dos Santos Leite . 2024
103 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Virginia Mansanares Giacon
Coorientador: Rannier Marques Mendonça
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Resíduo agroindustrial. 2. Biomassa lignocelulósica. 3. Carga
vegetal. 4. Estabilizante térmico. I. Giacon, Virginia Mansanares. II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

DEDICATÓRIA

*Helena, por me ensinar diariamente sobre persistência,
amor, paciência e resiliência.*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^a Dr^a Virgínia Mansanares Giacon, pela excelência profissional, pela oportunidade de crescimento, pela serenidade e empatia em cada conversa, pela imensa paciência ao me instruir;

Ao meu Co-orientador Prof^o Dr^o Rannier Marques Mendonça, pela acessibilidade e empatia, pela oportunidade dada a mim em desenvolver um projeto;

Aos colegas do grupo de pesquisa e laboratório, com imenso carinho: Gabrielle (ela é incrível), Claudia (pelo apoio, conversas e muitas risadas), Raquel (doce de pessoa e sempre disposta a ajudar), ao meu querido Gabriel (não mede e nem mediu esforços e sempre disponível para ajudar), a Vivi, Amanda por todo apoio e compartilhamento de ideias;

Aos meus compadres e amigos Ayra e Jaifron por toda energia positiva e força. Ao meu querido amigo e irmão Joabe e família, por todas orações e leveza.

A empresa Videolar Innova que doou a matéria-prima.

Ao Serviço Geológico do Brasil (SGB) por disponibilizar os equipamentos para análise;

Aos Laboratórios Nanopol, CMABio (UEA), Físico-químico, LaMAC e técnicos pela ajuda colaborativa.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas – FAPEAM, pelo suporte financeiro.

Ao PPGCEM a Universidade Federal do Amazonas pela oportunidade e recursos oferecidos.

Agradeço especialmente ao bem mais precioso que me foi dado: a minha família. Por me entenderem e respeitarem os momentos de distância, para que eu pudesse estudar e evoluir. Meus irmãos (Jonas, Josimar, Joicineide, Juliane, Jocinaldo e (Jocivaldo: *in memoriam*) por todos os momentos de descontrações, tornando tudo tão leve. Ao meu esposo e parceiro José Carlos, por toda paciência nesses últimos meses. Aos meus pequenos e compreensíveis filhos Helena e Heitor, fontes de inspiração. A minha querida mãezinha Adalgisa, por todo amor e carinho de sempre, cuidado e zelo. Ao meu pai João, mesmo distante, mas sempre presente em meu coração.

E por fim, o mais importante: Agradeço a Deus por ter sido tão generoso comigo e pela alegria de viver em Tua presença!

Gratidão!

RESUMO

A Região Amazônia apresenta uma grande diversidade de biomassas lignocelulósicas que podem ser reaproveitadas como carga vegetal para polímeros, a fim de aprimorar suas propriedades. Nesse sentido, pode-se citar a casca do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), um resíduo agroindustrial que já apresentou potencial como estabilizante térmico, devido ao seu caráter antioxidante. Com isso, o presente trabalho utilizou esse resíduo como carga vegetal no poliestireno cristal, visando avaliar a influência dessa incorporação nas propriedades no polímero. A caracterização química dos resíduos foi realizada através do FTIR e FRX. Além disso, o percentual mássico dos componentes majoritários do resíduo (tais como celulose, lignina, extrativos) foi determinado, bem como a atividade antioxidante e a quantidade de fenólicos totais. O comportamento térmico foi investigado por TG/DSC. A morfologia da superfície foi observada via MEV. A distribuição do tamanho de partícula foi avaliada via espalhamento a laser. O polímero foi processado em estado puro e contendo a carga vegetal por extrusão e injeção. O resíduo foi incorporado na matriz polimérica em diferentes concentrações (1, 2 e 3%). Além disso, os injetados foram submetidos ao envelhecimento térmico por estufa (nos intervalos de 15, 30, 45 e 60 dias), a fim de avaliar a influência do resíduo na degradação termo-oxidativa sofrida pelas amostras com o ensaio. Os injetados contendo polímero puro e polímero com resíduo foram caracterizados mecanicamente (ensaio de tração), termicamente (TG/DSC) e quimicamente (FTIR). Além disso, a região de fratura dos injetados foi avaliada via MEV. Os resíduos apresentaram alto teor de lignina e considerável teor de celulose, bem como boa atividade antioxidante. Os resultados para a caracterização dos injetados demonstraram que a incorporação do aditivo exerceu influência no comportamento mecânico do polímero. Além disso, a estabilidade térmica aumentou com a presença do aditivo. A região de fratura dos injetados contendo a carga aditiva apresentou dispersão homogênea da partícula na massa do polímero. Conforme o envelhecimento térmico, apenas os injetados contendo polímero puro apresentaram desempenho inferior nas propriedades mecânicas e térmicas, além disso, os injetados puros exibiram região de fratura mais danificada em comparação aos demais, o que implica que a presença do aditivo pode ter interferido nos processos degradativos ocorridos.

Palavras-chave: Resíduo agroindustrial. Biomassa lignocelulósica. Carga vegetal. Estabilizante térmico.

ABSTRACT

The Amazon Region offers a high diversity of lignocellulosic biomasses that can be reused as vegetal fillers for polymers, in order to improve their properties. In this context, we can mention cupuaçu husk (*Theobroma grandiflorum*), an agro-industrial residue that has already shown potential as a thermal stabilizer, due to its antioxidant properties. Therefore, the present work used this residue as a vegetal filler in crystal polystyrene to evaluate the influence of its incorporation on the polymer's properties. The chemical characterization of the residue was performed using FTIR and FRX. Furthermore, the mass percentages of its major constituents (such as cellulose, lignin and extractives) were determined, as well as its antioxidant activity and total phenolics content. The thermal behavior was investigated by TG/DSC. The surface morphology was observed by SEM. Particle size distribution was evaluated by Laser Light Scattering (LLS). The polymer was processed in its pure form and with vegetal filler through extrusion and injection. The residue was incorporated into the polymeric matrix at different mass proportions (1%, 2% and 3%). Additionally, samples were submitted to thermal aging in an oven (with durations ranging from 15, 30, 45 to 60 days), to evaluate the influence of the additive incorporation on the thermo-oxidative degradation of the polymer during the test. The samples were characterized mechanically (tensile test), thermally (TGA/DSC), and chemically (FTIR). Furthermore, the fracture regions of the samples were evaluated by SEM. The residues exhibited a high lignin content and substantial cellulose content, as well as good antioxidant activity. Results demonstrated that the incorporation of the additive influenced the mechanical behavior of the polymer. Additionally, thermal stability increased with the presence of vegetal filler. The fracture region of the sample with vegetal filler showed homogeneous dispersion of the particle in the polymer matrix. According to the thermal aging, samples with only pure polymer showed lower performance in terms of mechanical and thermal properties. Moreover, the fracture region of these samples exhibited more surface damage compared to the other types of samples, implying that the presence of vegetal filler may influence the degradation process of the samples.

Keywords: Agroindustrial residue. Lignocellulosic biomass. Vegetal filler. Thermal stabilizer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Componentes e arranjos típicos de uma extrusora monorrosca.....	22
Figura 2 - esquema de uma injetora convencional	22
Figura 3 - Estrutura química monomérica do poliestireno	25
Figura 4 - Cupuaçu (<i>Theobroma grandiflorum</i>).....	31
Figura 5 - Casca do cupuaçu	35
Figura 6 - Material em estufa	35
Figura 7 - Moinho de bolas (a); Esferas de alumina e material (b).....	36
Figura 8 - Material passante em peneira de 20 mesh, b) em 35 mesh e c) 200 mesh	36
Figura 9 - Analisador de Umidade Halogênio.....	37
Figura 10 - Sistema de Refluxo	38
Figura 11 – homogeneização a) polímero + resíduo; b) material homogeneizado	44
Figura 12 - Extrusora monorrosca.....	45
Figura 13 - Zona de Resfriamento.....	45
Figura 14 - Granulador	46
Figura 15 - Pellets fabricados pelo processo de extrusão (0, 1, 2 e 3%).....	46
Figura 16 - Injetora Pneumática	47
Figura 17 - Corpos de prova moldados por injeção (0%, 1%, 2% e 3%).....	48
Figura 18 - Corpos de prova acondicionado em estufa	48
Figura 19 - Medidas padrão corpo de prova polimérico	49
Figura 20 - Máquina Universal	49
Figura 21 - Espectro de FTIR do resíduo da casca de cupuaçu.....	54
Figura 22 - Gráfico da distribuição de tamanho de partícula via espalhamento a laser.....	56
Figura 23 - Curvas TG e DTG para o resíduo da casca do cupuaçu.	57
Figura 24 - Curva de DSC para o resíduo da casca do cupuaçu.....	59
Figura 25 - Resíduo vegetal da casca do cupuaçu em diferentes ampliações.	60
Figura 26 - Gráfico de Pareto referente às variáveis Envelhecimento e Percentual de Resíduo, e a interação entre elas.....	66

Figura 27 - Superfície de resposta referente ao Módulo de Tração, em função do Envelhecimento e Percentual de Resíduo.....	67
Figura 28 - Morfologia da região de fratura de polímero: a) em sua forma pura; b) com 1% de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.	68
Figura 29 - Morfologia da região de fratura de polímero submetido a envelhecimento por 15 dias: a) em sua forma pura; b) com 1 % de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.	69
Figura 30 - Morfologia da região de fratura de polímero submetido a envelhecimento por 30 dias: a) em sua forma pura; b) com 1 % de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.	70
Figura 31 - Morfologia da região de fratura de polímero submetido a envelhecimento por 45 dias: a) em sua forma pura; b) com 1 % de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.	70
Figura 32 - Morfologia da região de fratura de polímero submetido a envelhecimento por 60 dias: a) em sua forma pura; b) com 1 % de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.	71
Figura 33 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%).....	72
Figura 34 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%) submetido ao envelhecimento térmico por 15 dias.....	73
Figura 35 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%) submetido ao envelhecimento térmico por 30 dias.....	73
Figura 36 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%) submetido ao envelhecimento térmico por 45 dias.....	74
Figura 37 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%) submetido ao envelhecimento térmico por 60 dias.....	74
Figura 38 - Curvas TGA e DTG para injetado contendo: (a) 0%, (b)1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.....	76
Figura 39 - Curvas TGA e DTG para injetados submetidos ao envelhecimento térmico por 15 dias, contendo: (a) 0%, (b)1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.....	78
Figura 40 - Curvas TGA e DTG para injetados submetidos ao envelhecimento térmico por 30 dias, contendo: (a) 0%, (b)1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.....	80
Figura 41 - Curvas TGA e DTG para injetados submetidos ao envelhecimento térmico por 45 dias, contendo: (a) 0%, (b)1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.....	82

Figura 42 - Curvas TGA e DTG para injetados submetidos ao envelhecimento térmico por 60 dias, contendo: (a) 0%, (b)1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.....	83
Figura 43 - Curvas de DSC para injetados contendo resíduo da casca de cupuaçu (nas proporções de 0, 1, 2 e 3 %).	85
Figura 44 - Curvas de DSC Para injetados contendo resíduo da casca de cupuaçu (a) 0%, (b)1%, (c) 2% e (d) 3% submetido ao envelhecimento térmico por, respectivamente, 15, 30, 45 e 60 dias.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades gerais do GPPS 535	34
Tabela 2 - Proporções dos Materiais	44
Tabela 3 - Zonas de aquecimento do processo de extrusão	45
Tabela 4 - Parâmetros de Injeção dos corpos de prova	47
Tabela 5 - Composição da casca do cupuaçu	50
Tabela 6 - Atividade antioxidante da resíduo da casca do cupuaçu	52
Tabela 7 - FRX das cinzas do resíduo da casca do cupuaçu	53
Tabela 8 - Variáveis referente à análise granulométrica do resíduo com cupuaçu.	56
Tabela 9 - Valores referentes ao ensaio de tração das amostras.....	61
Tabela 10 - Valores referentes ao ensaio de tração de amostras submetidas ao envelhecimento térmico.....	63
Tabela 11 - Dados da tabela ANOVA para variáveis Envelhecimento e Percentual de Resíduo e a interação entre elas.....	66
Tabela 12 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo resíduo incorporado.	77
Tabela 13 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo resíduo incorporado, submetidos ao envelhecimento térmico por 15 dias.....	79
Tabela 14 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo resíduo incorporado, submetidos ao envelhecimento térmico por 30 dias.....	81
Tabela 15 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo resíduo incorporado, submetidos ao envelhecimento térmico por 45 dias.....	82
Tabela 16 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo resíduo incorporado, submetidos ao envelhecimento térmico por 60 dias.....	84

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	38
Equação 2	39
Equação 3	40
Equação 4	40
Equação 5	41
Equação 6	42
Equação 7	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

% - por cento;

α - Alfa;

°C – Celsius;

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

ATR - Attenuated Total Reflectance;

CMABio – Centro Multiusuário para Análises fenômenos Biomédicos;
de Redução do Ferro;

DPPH - Determinação de antioxidantes por atividade sequestradora do radical;

DSC – Differential Scanning Calorimetry;

FRAP - Determinação da Atividade Antioxidante pelo Método

FRX – Fluorescência de raios-X;

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho;

GPPS - *General Purpose Polystyrene*;

IDAM – Instituto de Desenvolvimento Agropecuário e Florestal Sustentável do Estado do Amazonas;

LAMAC – Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos;

LQFM – Laboratório Físico-químico de Materiais;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

PDS – Projeto Desenvolvimento Sustentável;

PS – Poliestireno;

SGB – Serviço Geológico do Brasil;

TAPPI - Technical Association of Pulp and Paper Industry;

Tg – Transição Vítrea;

TGA – Análise Termogravimetria;

UEA – Universidade Estadual do Amazonas;

UFAM – Universidade Federal do Amazonas.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Processamento de Materiais Poliméricos	21
3.1.1	Moldagem por Extrusão	21
3.1.2	Moldagem por Injeção	22
3.1.3	Degradação de Polímeros	23
3.2	Poliestireno (Ps)	25
3.2.1	Degradação Térmica do Poliestireno	26
3.3	Aditivos para Polímeros	27
3.3.1	Aditivos de Origem Vegetal	28
3.3.1.1	Estabilizantes Térmicos Vegetais	29
3.4	Cupuaçu	31
3.4.1	Resíduo do Fruto do Cupuaçu	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1	Características e Aquisição do Poliestireno	34
4.2	Coleta do Material Vegetal	35
4.3	Caracterizações	37
4.3.1	Física	37
4.3.1.1	Teor de umidade	37
4.3.1.2	Granulometria – Método por Espalhamento a Laser	37
4.3.2	Química	37
4.3.2.1	Teor de extrativo	37

4.3.2.2	Teor de lignina	38
4.3.2.3	Teor de holocelulose	39
4.3.2.4	Teor de α -celulose	40
4.3.2.5	Teor de cinzas	41
4.3.2.6	Determinação do teor de fenólicos totais.....	41
4.3.2.7	Análise ação antioxidante pelo método DPPH	42
4.3.2.8	Análise do poder antioxidante da redução férrica	42
4.3.2.9	Fluorescência de raios-X (FRX)	43
4.3.2.10	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	43
4.3.3	Térmica	43
4.3.3.1	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)	43
4.4	Produção do Polímero Aditivado	43
4.4.1	Processamento por extrusão	44
4.4.2	Processo de Injeção dos Materiais	46
4.4.3	Injeção dos Corpos de Prova.....	47
4.4.4	Envelhecimento em Estufa.....	48
4.4.5	Ensaio Mecânico	48
4.4.5.1	Tração	48
4.4.6	Morfológica.....	49
4.4.6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	50
5.1	Química.....	50
5.1.1	Caracterizações	50
5.1.2	Teor de Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante	52
5.1.3	Fluorescência de raios-X (FRX)	53
5.1.4	Espectroscopia por Infravermelho (FTIR) do Resíduo.....	54

5.2	Física	55
5.2.1	Teor de Umidade.....	55
5.2.2	Método por Espalhamento a Laser.....	56
5.3	Análise Térmica	57
5.3.1	TG do Resíduo Vegetal.....	57
5.3.2	DSC do Resíduo Vegetal	58
5.4	Morfológica	59
5.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Resíduo.....	59
5.5	Caracterização do Polímero Aditivado	61
5.5.1	Ensaio de Tração	61
5.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura da Região de Fratura.....	68
5.5.3	Espectroscopia por Infravermelho (FTIR) do Polímero Puro e Aditivado 71	
5.5.4	Análise Térmica	76
5.5.4.1	TG das Peças Injetadas	76
5.5.4.2	DSC das Peças Injetadas	85
6	CONCLUSÃO	89
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
	REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a preservação ambiental e a necessidade de desenvolver soluções sustentáveis tem impulsionado a busca por alternativas para aproveitamento de resíduos. Dentre esses, os lignocelulósicos têm se destacado devido à abundância e potencial de aplicação (KEYA et al., 2019). Esses resíduos são compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, encontrados em materiais como madeira, bagaço de cana de açúcar, palha de arroz, casca de frutos derivados do despolpamento, entre outros.

Nesse sentido, a Amazônia apresenta uma grande diversidade de materiais lignocelulósicos, com destaque para frutas exóticas que têm sido largamente consumidas como suco, geleias, entre outros, no Estado e até mesmo fora do país. Por outro lado, o processamento desses alimentos gera uma grande quantidade de resíduos que podem ser utilizados como alimentos para animais, adubos orgânicos e até mesmo para aplicações tecnológicas, dependendo da sua composição (CORREA et al., 2012; MUNTEANU; VASILE, 2019).

A exemplo disso, podemos citar o cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), fruta nativa da Amazônia, com produção estimada em 160 mil toneladas no estado (IDAM, 2020), cuja plantação encontra-se naturalmente distribuída nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Rondônia e Acre, enquanto seus cultivares comerciais, podem ser encontrados em estados como Bahia, Amazonas e Pará ((BARROS et al., 2016; PUGLIESE et al., 2013; SANTOS, Gerusa Matias et al., 2010). O processamento desse fruto gera cerca de 70.204 mil toneladas de resíduos (IDAM, 2020), incluindo a sua casca que até o momento não apresenta nenhuma aplicação. No entanto, estudos comprovam e destacam as propriedades nutricionais desse fruto, incluindo relevantes quantidades de potássio, ferro, selênio e a presença de antioxidante (AVILA-SOSA et al., 2019). Ademais, podem ser fonte de substâncias bioativas como compostos fenólicos, alcaloides, glicosídeos e compostos voláteis (BANERJEE et al., 2017; CAMPOS-RODRIGUEZ et al., 2021; LIMA, 2013; MOITA, 2019; SAGAR et al., 2018; SILVA, Haroldo Araujo Lourenço da et al., 2023). Essas substâncias também podem ser encontradas na casca, de acordo com o estudo realizado por Mendonça, cujos resultados indicaram características para uso como retardante de cura, bem como estabilizante térmico (MENDONÇA, Rannier Marques, 2018).

Por outro lado, para a produção de materiais poliméricos sintéticos com boas propriedades faz-se necessária a adição de compostos durante o seu processamento para que o

polímero seja estabilizado e conseqüentemente não sofra degradação durante o processamento ou seu uso, sendo que atualmente, são utilizados aditivos sintéticos para esse fim (KELLAND, 2020; PAOLI; WALDMAN, 2019; VILLAMIL WATSON; SCHIRALDI, 2020). Especificamente o poliestireno (Ps), um termoplástico amplamente utilizado na indústria devido às propriedades como baixo custo, leveza, isolante térmico, entre outras (SASTRI, 2022) faz-se necessário o uso de aditivos no seu processamento, principalmente aditivos que visam conferir estabilidade térmica ao polímero.

Assim, este trabalho visa avaliar a viabilidade da casca de cupuaçu como aditivo térmico para o poliestireno cristal, com o objetivo de agregar valor ao resíduo e melhorar as propriedades do polímero. A pesquisa envolve a caracterização química e térmica da casca de cupuaçu, a produção de compósitos de poliestireno com diferentes concentrações de casca e a avaliação do desempenho mecânico e térmico dos compósitos antes e após o envelhecimento térmico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de casca do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) como estabilizante térmico do poliestireno cristal.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as propriedades térmicas (TG/DSC), químicas (normas TAPPI, FRX e FTIR); físicas (teor de umidade e granulometria por espalhamento à laser) e morfológica (MEV) do resíduo da casca do cupuaçu;
- Determinar a influência da variação da proporção de casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3% em massa) nas propriedades do poliestireno cristal;
- Comparar as propriedades mecânicas (Ensaio de Tração) dos corpos de prova do polímero aditivado antes e depois do ensaio de envelhecimento térmico por estufa;
- Avaliar morfológicamente (MEV) a região de fratura dos corpos de prova do polímero aditivado antes e depois do ensaio de envelhecimento térmico por estufa;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processamento de Materiais Poliméricos

Os materiais poliméricos, conhecidos por suas propriedades únicas e versatilidade, desempenham um papel fundamental em diversos setores industriais. Devido ao seu arranjo apresenta macromoléculas que consistem em repetidas unidades estruturais chamadas monômeros (MORAWETZ, 2002) . Seja na fabricação de embalagens, componentes automotivos, equipamentos médicos ou até mesmo na construção civil, os polímeros são essenciais para o desenvolvimento de produtos inovadores e eficientes. Sua capacidade de serem moldados em diversas formas, aliada à resistência e leveza, torna esses materiais imprescindíveis para a indústria (RAUWENDAAL, 2014).

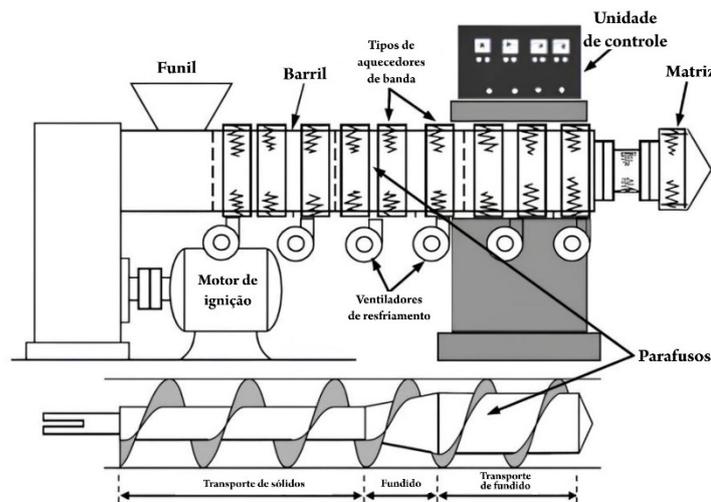
Em relação a sua estrutura, os materiais poliméricos exibem uma ampla gama de características, incluindo a morfologia da cadeia polimérica, o peso molecular, a distribuição de peso molecular, a temperatura de transição vítrea (T_g) e a cristalinidade. Essas características influenciam as propriedades finais dos polímeros e o processamento escolhido (RABELLO; DE PAOLI, 2013) . Porém, para converter resinas poliméricas em compostos aditivos de alto desempenho, é necessário desenvolver tecnologias que permitam essa mudança. Dentre elas, podem ser citadas a moldagem por extrusão e a moldagem por injeção (RAUWENDAAL, 2014).

3.1.1 Moldagem por Extrusão

Na extrusão de polímeros, materiais poliméricos que estão na forma sólida (pellets) alimentam o barril da extrusora através do funil (materiais semi/totalmente fundidos também podem utilizados em outras práticas) (ABEYKOON, 2022) . Os componentes básicos e os arranjos de uma extrusora monorosca típica são ilustrados na Figura 1. Primeiramente, o material é transportado na direção axial ao longo do tambor. Durante esse processo, o material absorve o calor fornecido externamente, bem como o calor gerado internamente devido ao atrito e à compressão. O objetivo é obter um polímero termicamente homogêneo e totalmente fundido na saída do processo, no final do parafuso. Esse polímero fundido é então empurrado ou forçado através de uma matriz ou molde, adquirindo a forma desejada. Alternativamente, o material fundido pode ser utilizado em outros tipos de aplicações, dependendo das necessidades específicas do processo produtivo. Embora se espere obter um fluxo de fusão termicamente estável, homogêneo e totalmente fundido como a saída do processo, isso nem sempre é

alcançado. A presença de componentes de polímero não fundido e alta viscosidade pode causar problemas significativos na funcionalidade do processo e, conseqüentemente, na qualidade do produto (RAUWENDAAL, 2014). Esses problemas podem resultar em inconsistências na forma e nas propriedades do produto, comprometendo sua aplicabilidade e desempenho. Portanto, é crucial monitorar e controlar cuidadosamente as condições de processamento para minimizar a ocorrência de tais irregularidades.

Figura 1 - Componentes e arranjos típicos de uma extrusora monorosca

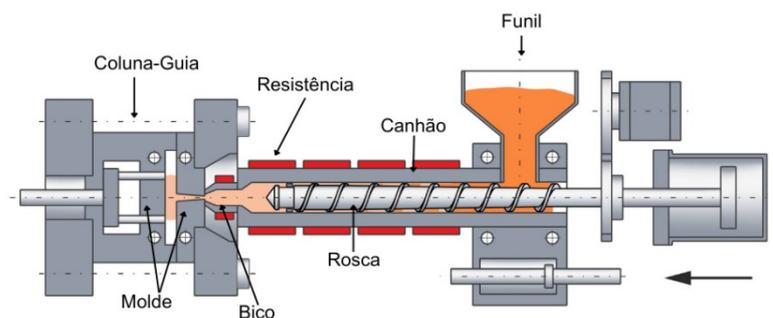


Fonte: adaptado (ABEYKOON, 2022)

3.1.2 Moldagem por Injeção

No processamento por injeção, o material fundido é injetado sob pressão dentro de um molde. Antes de ser injetado, o material polimérico passa por uma rosca e um canhão semelhante ao da extrusora (Figura 2). O material fundido é então mantido em um molde resfriado sob pressão até que o material se solidifique (RABELLO; DE PAOLI, 2013).

Figura 2 - esquema de uma injetora convencional



Fonte: adaptado (WILCZYŃSKI; WILCZYŃSKI; BUZIAK, 2022)

A moldagem por injeção permite a incorporação de recursos adicionais durante o processo, com inserção de peças metálicas, reforço com fibras ou aditivos para melhorar as propriedades mecânicas, e possibilita a utilização de diferentes tipos de plásticos para obter características específicas, como flexibilidade, resistência química, transparência, entre outras (RABELLO; DE PAOLI, 2013). A seleção do processo adequado depende das propriedades do polímero, tipo de produto esperado e dos requisitos de fabricação (CORREA et al., 2012). A estrutura do material impacta diretamente em suas propriedades e define suas possíveis aplicações e limitações (ALMEIDA, 2018).

Pode-se dizer que em todos os diferentes tipos de processamento, os materiais poliméricos são submetidos a diferentes tipos de esforços que podem causar degradação ou criar grupos químicos que iniciarão ou acelerarão o processo de degradação. Essa fase ciclo de um artigo polimérico também precisa ser bem contida e muitas vezes requer aditivos específicos (DE PAOLI, 2009).

3.1.3 Degradação de Polímeros

Os materiais poliméricos são compostos por longas cadeias de moléculas que podem sofrer diversos tipos de degradação ao longo do tempo. Essa degradação pode ser ocasionada por fatores ambientais como temperatura, umidade, luz, oxigênio, radiação e exposição a produtos químicos. Além disso, o próprio processo de fabricação e processamento dos polímeros pode contribuir para a sua degradação (EBEWELE, 2000).

Por estar razão, a degradação dos materiais pode ocorrer em diferentes etapas, desde o momento da fabricação do polímero, utilização e descarte (LA MANTIA et al., 2017). Cada tipo de mecanismo de degradação está associado ambientais específicas e pode resultar em diferentes tipos de falhas ou mudanças nas propriedades do material. O desgaste por fadiga, por exemplo, pode surgir em ambientes com vibrações constantes, enquanto a corrosão é mais

comum em locais úmidos. Essas formas de degradação podem levar a fissuras, perda de resistência ou alterações nas propriedades originais do material (ASADI et al., 2021).

Além dos fatores ambientais, a estrutura química e a composição do polímero também desempenham um papel importante no seu envelhecimento. Alguns polímeros são naturalmente mais resistentes ao envelhecimento do que outros devido à sua estrutura química e à presença de aditivos estabilizantes (SHNAWA, 2017). Além disso, os aditivos como antioxidantes e estabilizadores UV, podem retardar o processo de envelhecimento, protegendo o polímero contra a ação de agentes de degradação (DE ALMEIDA; DE SOUZA, 2015).

Os principais mecanismos de degradação incluem a degradação térmica, desencadeado pelo aumento de temperatura; a fotoquímica, resultante da exposição à radiação ultravioleta; a oxidativa, que ocorre devido à ação de agentes oxidantes; a degradação mecânica, causada por forças mecânicas aplicadas; e a degradação química, proveniente da interação com substâncias químicas. Esses processos podem comprometer significativamente as propriedades dos materiais, levando a uma redução de desempenho (ASADI et al., 2021; CELINA et al., 2019; PAN; QIU, 2010).

A degradação térmica, dentre as formas de degradação mencionadas, é particularmente significativa devido à sua susceptibilidade a fontes de calor. Quando se trata de materiais poliméricos, a degradação térmica pode ocorrer por diversas vias e é influenciada por fatores como exposição a altas temperaturas e presença de oxigênio do ar (QUEVEDO et al., 2022). Já a oxidação surge quando os radicais livres gerados durante a ruptura das ligações reagem com oxigênio, resultando na produção de substâncias oxidadas (LUNA et al., 2019). Esses produtos oxidados têm o potencial de alterar as características físicas e químicas do polímero, levando ao desbotamento da cor, formação de trincas e redução da resistência química (SIDDIQUI; REDHWI; ACHILIAS, 2022). A cisão aleatória da cadeia, a despolimerização e a eliminação de grupos laterais são alguns dos principais mecanismos associados a este tipo específico de degradação (PIELICHOWSKI; NJUGUNA; MAJKA, 2023).

A decomposição térmica é um mecanismo adicional da degradação térmica, onde o polímero sofre desintegração em entidades menores como monômeros ou oligômeros (PIELICHOWSKI; NJUGUNA; MAJKA, 2023). Esse processo pode ocorrer através de reações que envolvam quebra de cadeia ou rearranjo molecular. As consequências da decomposição térmica incluem a redução da massa do material, a geração de bolhas e na liberação de gases (PAOLI; WALDMAN, 2019).

biorientado e peças injetadas, ambos aproveitando sua elevada transparência e rigidez, mas a aplicação como embalagens é restrita, devido à sua baixa resistência mecânica (SAJJADI et al., 2022).

Para contornar essa fragilidade, borrachas sintéticas (normalmente à base de 1,3 butadieno) são adicionadas durante a polimerização dando origem ao poliestireno de alto impacto (PSAI), resina com propriedades adequadas para aplicações para embalagens termoformadas (copo, potes e bandejas). A copolimerização aumenta significativamente a resistência à tração e flexibilidade do material. Todavia, é importante destacar que, nesse processo, a transparência e a resistência à tração são parcialmente reduzidas. em partes reduzidas. O poliestireno de alto impacto tem propriedades químicas semelhantes às do homopolímero (SANTOS, Fabiano dos; COSTA; IKEGAMI, 2020).

Também reconhecidos, especialmente como poliestireno expandido (EPS) e poliestireno extrudado (XPS), o poliestireno com estrutura alveolar (favo de mel) se distingue ao incorporar células de ar dentro do material, resultando em uma densidade significativamente menor. Amplamente utilizado em embalagens, incluindo bandejas para ovos, legumes e carnes, além de produtos de acolchoamento como placas e grânulos (ROBERTSON, Gordon L., 2012).

3.2.1 Degradação Térmica do Poliestireno

A degradação térmica do poliestireno tem um comportamento intermediário entre a despolimerização e a cisão da cadeia aleatória. Isto, se deve ao fato que a reação de despolimerização cessa antes de desfazer completamente a cadeia polimérica. Na degradação térmica do poliestireno em altas temperaturas, entre 360 °C e 420 °C, ocorre uma forte despolimerização com produção de 40% de estireno, 2,4% de tolueno e outros produtos com massa molar média de 264 (CÁCERES; CANEVAROLO, 2008).

Por outro lado, de acordo com (GUPTA; NAMBIAR, 1983), a degradação térmica do poliestireno quando realizada a baixas temperaturas, entre 205 °C e 255 °C, pode ocorrer por cisão aleatória de cadeia e despolimerização na presença de oxigênio presente no ar. Todavia, existe um tempo inicial para o início da degradação seguida de uma rápida queda de massa molar, atribuída à presença de ligações transitórias (CÁCERES; CANEVAROLO, 2008). A redução da taxa de cisão de cadeia com tempo pode ser interpretada devido à afinidade do oxigênio pelos radicais livres, e desta forma diminui-se a frequência das cadeias terminais termo transitórias. O oxigênio tem um efeito duplo tanto como iniciador da cisão das cadeias terminais

como também pela afinidade com radicais, fazendo diminuir a frequência da reação de transferências de transição. Os autores também mostraram que, através da análise termogravimétrica, a termólise do poliestireno apresenta uma perda em massa de $\cong 10\%$ após 30 minutos à 240 °C. Esse tempo, é muito maior que os tempos de residência normalmente observado em uma extrusora (GUPTA; NAMBIAR, 1983).

Do mesmo modo (PETERSON; VYAZOVKIN; WIGHT, 2001), estudaram a degradação térmica do poliestireno através da termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória (DSC) sob atmosferas de nitrogênio e ar. Os autores reportaram que, a energia de ativação do poliestireno sob atmosfera de nitrogênio é $\cong 36 \text{ kcal.mol}^{-1}$ no estágio inicial da degradação e indicaram que a degradação é iniciada por ligações transitórias. Em atmosfera de ar, a degradação ocorre via reações que envolvem decomposição de peróxidos e exibem uma energia de ativação de $\cong 30 \text{ kcal.mol}^{-1}$. As curvas termogravimétricas, indicam que a degradação do poliestireno ocorre em uma só via de 250 °C a 400 °C e observando essa curva de TG percebe-se que a perda da massa abaixo de 250 °C é menor de 1% (ZYKOVA et al., 2019).

Geralmente, alguns polímeros, quando usados em sua forma pura, podem ter algumas limitações para uso por conta propriedades intrínsecas a eles, como baixa resistência ao calor ou produtos químicos etc. Nesse sentido, o uso de aditivos são empregados durante a produção do polímero, a fim de aprimorar o desempenho dessas propriedades.

3.3 Aditivos para Polímeros

Os aditivos são empregados para aprimorar as propriedades desejadas dos polímeros, tais como sua resistência à água, estabilidade térmica, capacidade de proteção contra a degradação ocasionada pela radiação ultravioleta e resistência aos processos de envelhecimento (FRIES et al., 2013). Do mesmo modo, são empregados para aumentar a resistência ao fogo, dureza, flexibilidade, durabilidade e resistência química (AMPELLI et al., 2006). Além disso, os aditivos desempenham um papel importante no processamento de plásticos, proporcionando lubrificação, aprimorando o brilho, reduzindo o atrito, estabilizando a temperatura e aumentando a resistência a micro-organismos (CANEVAROLO JR, 2002).

Dentre os principais tipos de aditivos utilizados na produção de polímeros podemos destacar (MARTURANO; CERRUTI; AMBROGI, 2017):

- a. Agentes de estabilização: esses aditivos contêm estabilizantes UV, óxido de etileno e antioxidantes e auxiliam na manutenção da estrutura do polímero, prevenindo a decomposição causada pela exposição prolongada ao calor, luz ou água;
- b. Agentes de cura: os aditivos incluindo catalisadores, curadores térmicos e UV), facilitam a rápida cura dos polímeros, potencializando sua capacidade de resistência ao calor, água e a outros elementos;
- c. Estabilizadores de cor: atuam na preservação da pigmentação dos materiais poliméricos, evitando assim, o desbotamento ao longo do tempo.

Na literatura, há estudos que empregam óleos vegetais como aditivos em polímeros, devido à sua natureza renovável e sustentável (MENDONÇA, Rannier Marques, 2018). Essa nova classe de aditivos tem despertado interesse tanto na comunidade científica quanto na indústria (SAMARTH; MAHANWAR, 2015). Estudos têm explorado compostos orgânicos e sua eficácia como estabilizantes térmicos, havendo evidências de que alguns podem atuar como plastificantes para o poli cloreto de vinila (PVC) ou agentes de reticulação para resina epóxi. Contudo, são necessárias pesquisas adicionais para compreender os mecanismos de reação entre cadeias poliméricas na presença desses elementos (DA COSTA; RAMOS, 2023).

Dentre os óleos vegetais utilizados como aditivo, podemos citar o proveniente da mamona (GANDINI et al., 2016). Estudos indicaram que sua utilização deste aditivo resulta em uma significativa melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e de resistência à água dos polímeros. Tais descobertas sugerem que o óleo de mamona pode representar uma alternativa viável aos aditivos convencionais (PRONI et al., 2023; SAMARTH; MAHANWAR, 2015; VICTOR RAMINELLI et al., 2019).

3.3.1 Aditivos de Origem Vegetal

Nos últimos anos, tem-se observado uma tendência crescente na substituição de aditivos sintéticos por aqueles de origem vegetal. Essa mudança é impulsionada pela preocupação em relação ao acúmulo de resíduos e ao esgotamento de fontes não renováveis associados ao uso de matérias-primas sintéticas (KORSHUNOV; EREMEEVA; DREBENSTEDT, 2021; QUINTALIANI et al., 2022). Os recursos orgânicos fornecem uma alternativa renovável para a produção de novos produtos, apresentando uma ampla gama de propriedades estruturais e características funcionais (GOBIN et al., 2015). Além de solucionar esses problemas, a substituição por materiais vegetais oferece benefícios adicionais, como sua natureza atóxica e

sustentável, tornando-se ecologicamente viáveis e com impacto ambiental reduzido (QUINTALIANI et al., 2022).

Eles são escolhidos comumente devido às suas propriedades, como alta viscosidade e baixa volatilidade (KORSHUNOV; EREMEEVA; DREBENSTEDT, 2021; SAMARTH; MAHANWAR, 2015). Dentre os aditivos vegetais utilizados, destacam-se os óleos vegetais, essenciais, flavonoides, lipídios, polissacarídeos, proteínas, hidrocarbonetos, entre outros (MUNTEANU; VASILE, 2019). Além disso, fibras ou resíduos lignocelulósicos podem ser empregados como aditivos de origem ou fonte para obtenção de celulose e lignina, que são tipos comuns de aditivos de origem vegetal (IBRAHIM; AGBLEVOR; EL-ZAWAWY, 2010; LAMM et al., 2020).

Os aditivos apresentam várias vantagens em comparação com os aditivos sintéticos tradicionais e podem ser direcionados para diferentes aplicações, desde a indústria automotiva e naval até áreas biomédicas e farmacêuticas. Variando de acordo com sua natureza, esses aditivos podem desempenhar funções específicas, incluindo propriedades antioxidantes, estabilizantes e antimicrobianas (MUNTEANU; VASILE, 2019).

Portanto, no que diz respeito aos compósitos poliméricos, os aditivos vegetais, especialmente fibras lignocelulósicas, podem ser incorporados para melhorar as propriedades mecânicas, como resistência à tração e aumento do módulo elástico. Isto ocorre devido à presença de microfibrilas de celulose, uma matéria-prima rígida e resistente que compõe o interior dessas fibras (YANG; CHING; CHUAH, 2019). Além disso, os aditivos vegetais também podem desempenhar outras funções em compósitos poliméricos. Por exemplo, a lignina pode reduzir a absorção de água e atuar como antioxidante devido suas propriedades fenólicas (LU, Xinyu; GU; SHI, 2022). A pectina pode ser utilizada por suas propriedades antimicrobianas (ESPITIA et al., 2014) e as proteínas vegetais podem funcionar como barreiras físicas, especialmente em filmes poliméricos (CALVA-ESTRADA; JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ; LUGO-CERVANTES, 2019).

3.3.1.1 Estabilizantes Térmicos Vegetais

O uso de estabilizantes térmicos de origem vegetal tem sido cada vez mais motivado pela indústria e comunidade científica. A principal vantagem é que inúmeras matérias-primas de origem vegetal (especialmente os subprodutos agroindustriais) são ricas em polifenóis,

substâncias essenciais para o uso como estabilizante térmico, principalmente em materiais poliméricos (GIULIANO et al., 2016).

Vários estudos na literatura exploraram o papel dos polifenóis como estabilizante térmico ecologicamente viável para a polianilina. Descobriu-se que a condutividade e estabilidade térmica melhoram com a adição desses aditivos, em comparação com o polímero sem modificações. Além disso, a incorporação de aditivos polifenólicos na matriz de Poliacetato de vinila (PVA) e Polivinilpirrolidona (PVP) resultou em aumento do ponto de fusão, conforme observado por (YAN et al., 2016).

Os taninos, tanto em sua forma natural quanto após modificações químicas, são frequentemente investigados como um tipo de polifenol para essa finalidade. Esses compostos podem ser úteis para atuar como estabilizante térmico quando incorporado em polímeros (SEBESTYÉN et al., 2019). Segundo (SHNAWA et al., 2016), a adição de taninos ao PVC resultou em um ligeiro aumento da estabilidade e flexibilidade térmica do polímero. Eles avaliaram o uso potencial de uso de um complexo de tanino-cádmio como estabilizante térmico em PVC, a fim de retardar a degradação do polímero. Os resultados atestaram o potencial desse composto como estabilizante natural, visto que a sua incorporação retardou a degradação do polímero ou termo oxidação em comparação ao estabilizante comercial. Além disso, foi confirmado que o uso do complexo de cádmio e tanino pode ser eficaz como estabilizante térmico para PVC. Uma vantagem ao empregar o aditivo vegetal nessa composição é sua capacidade de mitigar os efeitos adversos que a presença dos íons metálicos pode causar ao PVC (SHNAWA, 2020).

Conforme relatado por (AURIEMMA et al., 2015), foi elaborada uma blenda de Poli-3-hidroxitirano (PHB) com ácido tânico, observando-se que a presença desse aditivo ampliou a faixa de temperatura na qual o polímero pode ser processado. Liao et al. (2019) relataram que o uso da lignina, extraída da planta *Mimosa (Acacia podalyriifolia)* na matriz de polipropileno resultou numa resposta satisfatória em termos de estabilidade térmica do polímero. Já Persico et al. (2012) investigaram o impacto do uso de extrato de resíduo de bagaço como aditivo natural em poli-3-hidroxitirano, e reportaram que a inclusão desse resíduo agroindustrial melhorou a estabilidade térmica do material.

Em contra partida, (KARMALM et al., 2009) avaliaram o desempenho de uso do óleo de soja epoxidado como plastificante em uma suspensão de PVC. O objetivo era comparar a estabilidade térmica dessa mistura com ou sem o uso de estabilizantes térmicos comerciais,

determinando se o óleo plastificante sozinho poderia influenciar essa propriedade do material final sem adição de outros aditivos. Os resultados indicaram uma redução na necessidade de estabilizantes com a inclusão de alguns aditivos comerciais, evidenciando o potencial de utilização do óleo de soja, especialmente devido sua natureza atóxica.

Assim, torna-se evidente a ampla gama de matérias-primas vegetais disponíveis para melhorar o desempenho térmico de polímeros ou mesmo substituir estabilizantes comerciais, visando oferecer ao mercado produtos mais ecologicamente sustentáveis. Além disso, é compreendido que certos materiais ou resíduos lignocelulósicos possuem compostos, principalmente polifenóis, que possibilitam sua utilização como estabilizantes.

3.4 Cupuaçu

Theobroma grandiflorum, popularmente conhecido como cupuaçu, é uma espécie frutífera nativa da Amazônia. A árvore do cupuaçu é de médio porte, em suas condições naturais atinge até 20 metros de altura; suas folhas são longas e largas com 25 a 30 cm de comprimento e 10 a 15 de largura; as folhas quando jovens são de cor rósea e quando maduras são de coloração verde-escura e suas flores são grandes e vermelhas (LIMA, 2013). O fruto (Figura 4), é o maior do gênero, possui casca dura, de coloração marrom escuro, podendo apresentar-se em diferentes formatos: redondo, elíptico, obovado, alongado e ovado (MATOS, 2007). Dependendo do seu formato, o comprimento e diâmetro do fruto podem variar respectivamente de 12 a 25 cm e de 10 a 12 cm, assim como seu peso, variando de 500 a 4.000g, bem como o rendimento de sua polpa e de suas sementes (CAVALCANTE, 1991; GONDIM et al., 2001; LIMA, 2013).

Figura 4 - Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*)



Autor: 2023

De acordo com, (LIMA, 2013) não há diferenças em relação às características físico-químicas do fruto de diferentes formatos. Entretanto destaca-se o cupuaçu obovado, com maior rendimento de polpa (39,81%), e o cupuaçu elíptico, com maior rendimento de sementes (26,46%). A casca do fruto do cupuaçu é um resíduo de biomassa agrícola que alguns produtores utilizam para fabricação de adubo orgânico, mas na maioria das vezes são aglomerados em um lugar perto da área de processamento dos frutos, contribuindo para a proliferação de pragas e doenças que incidem sob a cultura do cupuaçuzeiro (SANTOS; SOUZA; SEYE, 2004).

3.4.1 Resíduo do Fruto do Cupuaçu

O fruto do cupuaçu é composto de casca (43%), polpa (38%), semente (17%) e placenta (2%) (PEREIRA, Ana L.F.; ABREU; RODRIGUES, 2018). Sua polpa é apreciada por sua acidez e aroma intenso, entretanto devido ao seu sabor forte, não é normalmente consumida sozinha, mas é utilizada para fabricação de bebidas como, vinho do cupuaçu, suco, sorvetes, licores, geleias, conservas e doces (PEREIRA, Ana L.F.; ABREU; RODRIGUES, 2018; SANTOS, Gherusa Matias et al., 2010). Das sementes da espécie é extraído um óleo, manteiga do cupuaçu, que pode ser utilizada na produção de produtos alimentícios e cosméticos (PEREIRA, Ana L.F.; ABREU; RODRIGUES, 2018; PUGLIESE et al., 2013). Além disso, a semente tem ganhado notoriedade devido ao seu potencial para aplicação na fabricação de um produto artesanal similar ao chocolate, denominado de cupulate (BARROS et al., 2016; PUGLIESE et al., 2013).

Foram conduzidas poucas investigações sobre a utilização da casca do cupuaçu, dado que a maior parte das pesquisas em torno desse fruto tem se concentrado nas propriedades da polpa e das sementes, as quais são componentes alimentares de relevância comercial. Dentro da comunidade científica, estudos têm explorado o potencial da casca do cupuaçu em diversas áreas, como a produção de energia, aplicações na indústria alimentícia e farmacêutica, além de seu uso como aditivo em concreto (MARASCA; BRITO; et al., 2022b).

Essa situação tem impulsionado a necessidade de avanços tecnológicos no desenvolvimento de novas fontes de produção de energia. Atualmente, a queima de petróleo, gás natural e carvão compõe cerca de 81,4% da matriz energética primária mundial, enquanto apenas 9,7% dessa energia provém de biomassa e resíduos. O restante é fornecido por energia nuclear (4,9%), energia hidrelétrica (2,5%) e pelas energias geotérmica, solar e eólica, que

juntas representam aproximadamente 1,5% (BARIANI et al., 2021; GHASEMIAN et al., 2024; SAFARIAN; UNNÞÓRSSON; RICHTER, 2019).

Esses resíduos têm grande importância como fonte de energia renovável e como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, produtos químicos, materiais de construção e produtos alimentícios. Eles são considerados uma alternativa sustentável aos combustíveis fósseis, pois têm um ciclo de vida mais limpo e produzem menos emissões de gases (SAMARTH; MAHANWAR, 2015). A utilização desses resíduos como fonte de bioenergia é uma forma de promover a sustentabilidade do agronegócio, uma vez que reduz a dependência de combustíveis fósseis e evita o acúmulo de resíduos que poderiam causar impactos ambientais negativos (CREMONEZ, 2013). Além disso, a utilização de resíduos lignocelulósicos pode ajudar a reduzir o impacto ambiental negativo da agricultura e das silviculturas, bem como a reduzir a quantidade de resíduos que são enviados para aterros sanitários (MARASCA; CARDOSO; et al., 2022).

Testes preliminares realizados por (MENDONÇA, Rannier Marques, 2018) reportaram o impacto do uso da casca do cupuaçu como aditivo nas propriedades mecânicas e térmicas de uma matriz polimérica. Ademais, análises fitoquímicas foram conduzidas para identificar atributos potenciais que pudessem ser utilizados como aditivo polimérico. Os compostos fenólicos presentes na casca do cupuaçu têm propriedades antioxidantes e podem ajudar a retardar a degradação térmica dos polímeros (DORNAS et al., 2007; LIMA, 2013). Esses compostos atuam como captadores de radicais livres, impedindo a oxidação e a degradação dos polímeros (OUAJAI; SHANKS, 2005).

Silva et al., (2023), realizou uma caracterização no resíduo da casca do cupuaçu e constatou que este apresenta uma grande quantidade de flavonoides e taninos ($11,29 \pm 0,13$ e $48,59 \pm 1,36$ respectivamente), além de uma alta atividade antioxidante em comparação com outros tipos de resíduos. Quando comparados com outros trabalhos com frutas tropicais, os valores de compostos fenólicos totais e potencial antioxidante são próximos, como é o caso do caju, caimito, goiaba, mamão papaia, e outros (MOO-HUCHIN et al., 2015; SILVA, et al., 2014). Entende-se que estes componentes fenólicos estão diretamente associados a atividade antioxidante do resíduo, podendo colaborar consequentemente com o seu potencial enquanto aditivo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir, estão descritos os procedimentos relacionados à coleta de amostra, preparação dos corpos-de-prova, caracterização morfológica, físico-química, assim como a aplicação de ensaios mecânicos do polímero aditivado de Poliestireno (Ps) e casca de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*).

4.1 Características e Aquisição do Poliestireno

O material empregado na matriz, poliestireno cristal o GPPS 535 (*General Purpose Polystyrene*), foi obtido através da doação realizada pela empresa INNOVA, cuja localização está presente no polo industrial de Manaus.

Este é um polímero, frequentemente utilizado na fabricação de copos descartáveis, recipientes para alimentos e embalagens transparentes. De acordo com o manual (PS guia – Seleção de produtos da empresa Videolar INNOVA, revisado em abril de 2021), este material apresenta alto brilho e transparência, podendo ser extrudado e/ou injetado. Algumas de suas propriedades estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades gerais do GPPS 535

Características	Norma	Unidade	Valor
Reológicas			
Índice de fluidez	D-1238	g/10 min	5
Mecânicas			
Resistência a tração na ruptura	D-638	MPa	50
Alongamento na ruptura	D-638	%	-
Módulo elástico por tração	D-638	MPa	3250
Resistência a flexão	D-790	MPa	100
Resistência a impacto IZOD, entalhado (3,2mm)	D-256	J/m	-
Térmicas			
Temperatura de deflexão sob carga (1,8 MPa, 120°C/h)	D-648	°C	98
Temperatura de amolecimento Vicat (1kg, 50°C/h)	D-1525	°C	106
Físicas			
Densidade	D-792	g/cm ³	1.05
Contração do molde	D-955	%	0.3 - 0.6

4.2 Coleta do Material Vegetal

As cascas do cupuaçu, foi coletada na comunidade do PDS (Projeto de Desenvolvimento Sustentável), no município de Presidente Figueiredo – Am, nos meses de dezembro 2022 e janeiro de 2023. Após a coleta, o material foi previamente higienizado como mostra a Figura 5, com raspagens manual e escovação a seco para retirada residual das membranas existentes.

Figura 5 - Casca do cupuaçu



O material foi processado seguindo a metodologia adotada por (MENDONÇA, Rannier Marques, 2018). As cascas passaram por um processo de higienização e secagem em temperatura ambiente antes de serem levadas à estufa de circulação de ar, da marca/modelo Mylabor – SSDcr, onde foram submetidas a uma temperatura de 100°C por 48h para remoção da umidade, conforme Figura 6.

Figura 6 - Material em estufa



Após a secagem das cascas, o material foi moído para a cominuição de partículas até a obtenção do material em forma de pó. Nessa etapa, foi utilizado um moinho de bolas Quimis, modelo Q298, Figura 7 (a). Após testes preliminares, as moagens foram realizadas em períodos de 12h, com $\pm 750\text{g}$ de cascas do cupuaçu e 2900g de bolas de alumina Figura 7 (b), em diâmetros de ($\varnothing 13$, $\varnothing 20$, $\varnothing 40$ e $\varnothing 50$ mm) em jarro de alumina com capacidade de 5 litros.

Figura 7 - Moinho de bolas (a); Esferas de alumina e material (b)



O material vegetal passou por um processo de separação utilizando diferentes peneiras de malhas variadas. Primeiramente, os grânulos maiores foram separados por uma peneira de 20 mesh Figura 8 (a). Em seguida, o material que passou por essa peneira foi submetido à peneira de 35 mesh Figura 8 (b). Uma parte do material retido na peneira de 35 mesh foi destinada aos ensaios químicos, como extrativo, lignina, celulose e cinzas. O material restante, foi reinserido no moinho para nova cominuição das partículas e, por fim passou pela peneira de 200 mesh Figura 8 (c), obtendo-se assim o material vegetal e formato de pó para uso como aditivo.

Figura 8 - Material passante em peneira de 20 mesh, b) em 35 mesh e c) 200 mesh



4.3 Caracterizações

4.3.1 Física

4.3.1.1 Teor de umidade

O teor de umidade do material vegetal, foi analisado em no Analisador Halogênio de Umidade da marca Ohaus (Figura 9), operado no modo automático a 100°C, com objetivo de determinar a quantidade de água presente no material. Para realização da análise, foram utilizadas aproximadamente 0,543g de amostra do material vegetal em granulometria de 200 mesh.

Figura 9 - Analisador de Umidade Halogênio



4.3.1.2 Granulometria – Método por Espalhamento a Laser

A análise de granulometria por espalhamento a laser foi feita em um analisador de tamanho de partículas Mastersizer 2000 da Malvern, com software Mastersizer versão 5.60. A amostra obtida da fração passante na peneira de 200 mesh foi adicionada a água (agente dispersante), com velocidade de agitação de 2000 rpm e tempo de medição de 12 segundos, para obtenção do tamanho de partículas. O ensaio foi realizado no Serviço Geológico do Brasil (SGB).

4.3.2 Química

4.3.2.1 Teor de extrativo

A determinação do teor de extrativos foi realizada de acordo com a norma (TAPPI. T. 204 cm-97) adaptada. Utilizou-se a mistura de etanol/tolueno 1:2 (v/v).

Uma alíquota de 150 ml de solução foi adicionada ao balão de fundo chato de 250 ml e acoplado a um extrator do tipo Soxhlet. No extrator, um cartucho de papel contendo uma amostra com aproximadamente 8g de material vegetal seco. O sistema de aquecimento ficou em refluxo por 25 ciclos conforme Figura 10.

Ao final, o resíduo extraído foi levado a estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24h, em seguida armazenado em dessecador por 30 min e pesado até massa constante.

Figura 10 - Sistema de Refluxo



O ensaio foi realizado em triplicata e o teor de extrativo (%) calculado de acordo com a Equação 1.

Equação 1

$$T (\%) = \frac{(m1 - m2)}{(m1)} \cdot 100$$

Onde:

(%) T = Teor de extrativos;

m1 = massa (g) da amostra seca antes da extração;

m2 = massa (g) da amostra seca após extração.

4.3.2.2 Teor de lignina

O teor de lignina foi determinado de acordo com a norma (TAPPI T222 om-02, 2002) adaptada, onde depositou-se 1g de amostra de material em um gral, adicionando 17 ml de ácido

sulfúrico 72% (m/m) até a solubilização do material seguido de repouso da amostra por período de 2h.

Após solubilização e repouso, a amostra foi transferida para um balão de 1 L e adicionando 600 ml de água destilada para diluição do ácido sulfúrico, o balão foi levado em banho fervente por um período de 4h, contada a partir do início da fervura. Posteriormente, transferiu-se o material para cadinho de vidro sinterizado, previamente tarado, e com auxílio de Kitassato e bomba a vácuo realizou-se a filtração do material. Após transferência total do material para o cadinho, lavou-se com água destilada até pH próximo ao da água utilizada. Em seguida, a amostra foi seca em estufa $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24h e pesado até massa constante.

A análise foi realizada em triplicata e calculada de acordo com a Equação 2.

Equação 2

$$(\%)_{\text{lignina}} = \frac{m1}{m2} \cdot 100$$

Sendo:

% lignina = Teor de lignina;

m1 = massa (g) da lignina insolúvel seca;

m2 = massa (g) da amostra inicial.

4.3.2.3 Teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi determinada de acordo com a norma (TAPPI T19m-54) adaptada. Em um Erlenmeyer de 500 ml, adicionou-se 3g de amostra seca livre de extrativo, 120 ml de água destilada, 1 ml de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio. A solução foi colada em banho-maria com temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após 1h, foi adicionado 1 ml de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio, a adição de reagentes foi realizada por mais de uma vez após período de 1h. Ao final de 3h, a amostra foi resfriada em banho de gelo até temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em seguida foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado com água destilada até obter o pH igual da água utilizada, lavou-se com 20 ml de acetona e levada para secagem em estufa com temperatura $105 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ até massa constante.

A análise foi realizada em triplicata e calculada de acordo com a Equação 3.

Equação 3

$$(\%)_{\text{holocelulose}} = \frac{M_f}{M_i} \cdot 100$$

Sendo:

% holocelulose = Teor de holocelulose;

M_f = Massa final da amostra seca em estufa;

M_i = Massa inicial da amostra do material vegetal.

4.3.2.4 Teor de α -celulose

O teor de α -celulose foi determinado de acordo com a metodologia descrita por (MORAIS; ROSA; MARCONCINI, 2010), onde 1 g de holocelulose seca foi adicionada a almofariz e adicionado 15 ml de NaOH 17,5% (m/v). Após 2 minutos de espera a mistura foi triturada com auxílio de um pistilo por 8 minutos. Adicionou-se 40 ml de água destilada e o material foi transferido para o cadinho de vidro sinterizado e filtrado até pH igual ao da água utilizada e colocado em estufa a 105 ± 5 °C por período de 24h, posteriormente em dessecador e pesado até massa constante.

O ensaio foi realizado em triplicata e determinado o teor de celulose de acordo com a Equação 4.

Equação 4

$$(\%)_{\alpha\text{-celulose}} = \frac{mFc - mF}{mAH} \cdot 100$$

Sendo:

α -celulose (%) = Teor de α -celulose;

$m\alpha$ = Massa do cadinho seca + holocelulose;

mF = Massa do cadinho seco;

mAH = massa da amostra.

4.3.2.5 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma (TAPPI. T 211 OM-02) . Os cadinhos foram colocados em mufla em temperatura de 600 °C por 30 minutos. Passado esse tempo, foram retirados e levados ao dessecador para resfriar. Após resfriados, pesou-se os cadinhos e transferiu-se aproximadamente 2g de amostra. Os cadinhos desta vez com amostras, foram levados a mufla para calcinação à temperatura 525°C ± 25°C por 3h. Em seguida, retirou-se os cadinhos da mufla onde foram levados para resfriar no dessecador. Depois de resfriados, pesou-se os cadinhos com as amostras até obter massa constante.

A determinação do teor de cinzas foi realizada em triplicata de acordo com a Equação 5.

Equação 5

$$(\%)_{\text{cinzas}} = \frac{A.100}{B}$$

Onde:

(%)_{cinzas} = teor de cinzas;

A = peso das cinzas (g);

B = peso do corpo de prova, livre de umidade (g).

4.3.2.6 Determinação do teor de fenólicos totais

Para a determinação do teor fenólico das amostras do resíduo vegetal de casca do cupuaçu, foi preparada uma solução de 1N de Folin Ciocalteau para um volume de 100 ml. Após, foi adicionado uma quantidade de 6 g de Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃), conforme descrito por (KREJCISZ et al., 2023). As amostras foram preparadas em uma concentração de 1 mg/ml em metanol.

Realizou-se a análise com a inserção de 20 µL de amostra, 150 µL da solução de Folin-Ciocalteau em repouso por 5 minutos. Em seguida, foram adicionados 150 µL da solução de Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃) e mantida em repouso por 90 minutos. A leitura foi feita em Leitor de microplacas (Epoch 2 Biotek – Brasil) em 750 nm. Determinou-se o teor de fenólicos totais por equivalência a ácido gálico (EAG) através de curva de calibração previamente obtida ($Y = 0,0047 x 0 1394 R 2 0, 9989$).

4.3.2.7 Análise ação antioxidante pelo método DPPH

A capacidade antioxidante para o resíduo vegetal de casca do cupuaçu foi avaliada pelo método DPPH. Uma alíquota de 100 µl de solução metanólica de DPPH* foi preparada, seguida pela adição de 1 mg/ml da amostra a 1900 µL da solução de acordo com o método de (MOLYNEUX, 2004). O Trolox foi usado como controle positivo (de 100 à 2000 µM). a mistura foi mantida no escuro a temperatura ambiente por 30 minutos. Posteriormente a absorbância foi medida a 515 nm utilizando o Microplate Reader (Epoch |2 Biotek – Brasil). A porcentagem de inibição foi calculada de acordo com equação: Equação 6 e Equação 7.

$$\% \text{ de inibição do radical DPPH} = \left(\frac{\text{Absorbância controle} - \text{Absorbância amostra}}{\text{Absorbância controle}} \right) \times 100$$

Equação 6

$$100 - \left(\frac{\text{Absorbância controle} - \text{Absorbância amostra}}{\text{Absorbância controle}} \right) \times 100$$

Equação 7

O potencial antioxidante foi definido por sua equivalência ao padrão Trolox, sendo as análises realizadas em triplicata.

4.3.2.8 Análise do poder antioxidante da redução férrica

Durante a análise, o reagente poder antioxidante de redução férrica (FRAP) foi preparado utilizando 25 ml de tampão acetado a 300 mmol/L, 2,5 ml de 2,4,6-Tri(2-piridil)-1,3,5-triazina (TPTZ) a 10 mmol/L e 2,5ml de FeCl₃ a 20 mmol/ml. A reação foi iniciada pela adição de 90 µL de cada solução de suco, 270 µL de água destilada e 2,7 ml do reagente FRAP em triplicata, conforme descrito por (DOS SANTOS et al., 2015; RUFINO et al., 2010; RUFINO, MDSM et al., 2007). Em seguida, a placa de poços foi imediatamente inserida no leitor de Microplate Reader (Epoch 2 Biotek – Brasil) e a absorbância foi medida em 595 nm. As leituras foram realizadas em duas situações: i) à temperatura ambiente de 27 °C e; ii) a placa foi mantida no leitor após a primeira leitura e aquecida à temperatura circulante dentro do equipamento por 30 minutos até atingir 37 °C, momento em que foi realizada a segunda leitura. O reagente FRAP serviu como branco, enquanto o sulfato ferroso (FeSO₄) foi utilizado como

controle positivo. A atividade antioxidante total foi determinada substituindo-se a equação da linha de absorvância equivalente a 1000 µm de FeSO₄ padrão e expressa em µm FeSO₄/g de extrato.

4.3.2.9 *Fluorescência de raios-X (FRX)*

As análises de FRX foram realizadas para identificar os componentes elementares inorgânicos presentes nas amostras do material vegetal. O ensaio foi realizado no Espectrômetro de Fluorescência de raios-X, modelo Epsilon 3XL da marca Malvern Panalytical, do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LaMAC da Faculdade de Tecnologia da UFAM.

4.3.2.10 *Espectroscopia de infravermelho (FTIR)*

Os espectros de absorção no infravermelho das matérias primas (polímero e material vegetal) e polímero aditivado foram obtidos na região do infravermelho entre 4000 cm⁻¹ e 680 cm⁻¹. Utilizando um analisador de infravermelho com transformada de Fourier, Agilent Cary (630 FTIR- ATR), com acessório de refletância total atenuada (ATR), com cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe). As análises foram realizadas no Laboratórios de Polímeros Nanoestruturados – Nanopol da Universidade Federal do Amazonas.

4.3.3 *Térmica*

4.3.3.1 *Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)*

As análises de TG/DTG – DSC foram utilizadas para avaliar: estabilidade e decomposição térmica das matérias – primas (polímero e material vegetal), assim como o polímero aditivado. As curvas de TGA/DTG foram obtidas com faixa de temperatura de 10 °C/min até uma temperatura final de 800 °C, ambos conduzidos sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 30 ml/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O ensaio foi realizado em analisador térmico simultâneo SDT Q600, da marca *TA Instruments*, do Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos – LaMAC da Faculdade de Tecnologia UFAM.

4.4 **Produção do Polímero Aditivado**

O polímero aditivado foi produzido utilizando o processo de extrusão e seguido por injeção, onde resíduo da casca de material vegetal foi incorporado na matriz polimérica de

poliestireno. Amostras sem aditivos também foram produzidas com o objetivo de obter amostra de controle.

O processamento dos materiais ocorreu no Laboratório Físico-químico de Materiais (LFQM), da Faculdade de Tecnologia – UFAM, atendendo a norma (ASTM D4549-15, 2021) Especificação padrão para injeção e extrusão de poliestireno e moldagens de materiais.

4.4.1 Processamento por extrusão

Foram utilizadas seguintes formulações com base na metodologia aplicada por (SILVA, Jefferson Renan Santos da et al., 2022), com adaptações Primeiramente, foi realizada a limpeza da extrusora com 2 kg de poliestireno para remover possíveis contaminantes. Em seguida, os materiais foram processados conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Proporções dos Materiais

Extrusão	Ps (g)	Resíduo (g)	Ps (%) em massa	Resíduo (%) em massa
Ps 700/0	700	0	100	0%
Ps 700/1	693	7	99%	1%
Ps 700/2	686	14	98%	2%
Ps 700/3	679	21	97%	3%

Os resíduos foram secados em estufa de circulação de ar a 40 °C por 1h (BORSOI et al., 2019). Posteriormente, os resíduos e o PS foram pesados e misturados manualmente (Figura 11) e a mistura foi levada ao dessecador até o momento de alimentação na extrusora, a fim de evitar contato com umidade externa.

Figura 11 – homogeneização a) polímero + resíduo; b) material homogeneizado



O material foi retirado da estufa e colocado em dessecador por 30 minutos para resfriamento. As extrusões do poliestireno puro e de suas concentrações com o material vegetal

foram realizadas em uma extrusora monorroscas, Fabricante AX Plásticos, modelo AX 20:40 (Figura 12), com rosca de 20 mm de diâmetro, relação de comprimento (L/D 40) e passagem pelo cabeçote próprio para granulação com dois espaguetes e controle de temperatura.

Figura 12 - Extrusora monorroscas



A faixa de temperatura utilizada para extrusão dos materiais é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Zonas de aquecimento do processo de extrusão

Composição	Zonas de Aquecimento (°C)				N (rpm)	Torque NM
	Z1	Z2	Z3	Z4		
Ps 700/0						
Ps 700/1	185	195	200	225	25	45
Ps 700/2						
Ps 700/3						

Após o processo de extrusão, os materiais (filamentos) aquecidos foram então resfriados em tanque com água, conforme Figura 13.

Figura 13 - Zona de Resfriamento



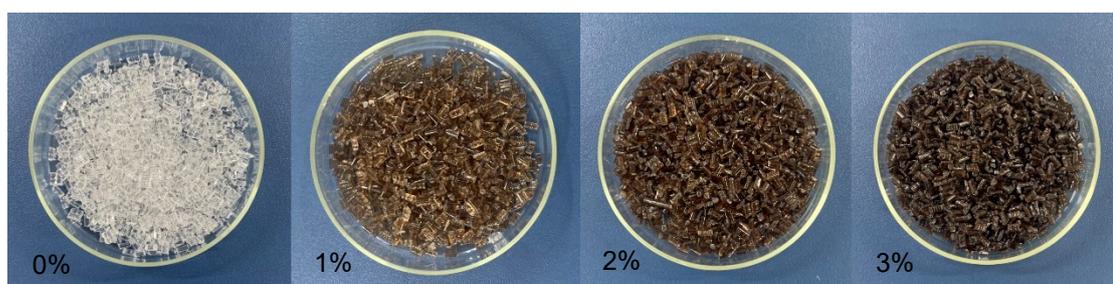
Em seguida, os fios de poliestireno puro e as diferentes concentrações de material vegetal foram submetidos ao processo de granulação, como ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Granulador



Na Figura 15, é possível visualizar os pellets (grãos) produzidos através do processo de extrusão. Percebe-se que a tonalidade desses grãos aumenta conforme o aumento da concentração de material vegetal no polímero.

Figura 15 - Pellets fabricados pelo processo de extrusão (0, 1, 2 e 3%)



4.4.2 Processo de Injeção dos Materiais

Inicialmente, os filamentos de cada respectiva formulação foram levados para o processo de granulação. Os pellets obtidos foram acondicionados em estufa de circulação de ar em temperatura de 40 °C por 1h (BORSOI et al., 2019) . Em seguida foram armazenados em dessecador até prosseguirem para o processo de injeção.

As injeções dos materiais foram realizadas em uma injetora pneumática da Fabricante AX Plásticos, modelo DISP. INJ (Figura 16), com molde elaborado para produção de corpos de prova para ensaios de resistência a tração do Tipo I, conforme especificações da norma (ASTM D638, 2016). No processo de injeção, foram injetadas o PS extrudado e as concentrações com o particulado do material vegetal. Foram produzidos 35 corpos de prova para cada concentração, distribuídos em 7 corpos de prova para cada ciclo de envelhecimento previamente estabelecido.

Figura 16 - Injetora Pneumática



Além disso, foi necessário configurar alguns parâmetros de injeção para o equipamento, conforme descrito por (SILVA, Jefferson Renan Santos da et al., 2022), com adaptações. Esses parâmetros, que incluem pressão, velocidade e tempo de injeção dos corpos de prova, estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de Injeção dos corpos de prova

Parâmetros de Injeção				
Temperatura (°C)	Velocidade (mm/s)	Pressão de Injeção (bar)	Tempo de Injeção (s)	Tempo de Resfriamento (s)
225	75	7	5	30

4.4.3 Injeção dos Corpos de Prova

Após a etapa de extrusão, os pellets contendo diferentes concentrações de aditivo (0, 1, 2, e 3%), foram utilizados na injeção dos corpos de prova para envelhecimento em estufa. Os injetados seguiram as recomendações da norma (ASTM D638, 2016), para produção de corpos de amostras do Tipo I, com dimensões 165x19x3,2 mm.

Na Figura 17, estão ilustrados os corpos de prova após a moldagem por injeção, de acordo com suas respectivas formulações.

Figura 17 - Corpos de prova moldados por injeção (0%, 1%, 2% e 3%)



Conforme observado na Figura 17, os corpos de prova com a presença do resíduo da casca do cupuaçu apresentaram uma pigmentação mais escurecida, proporcional ao aumento do percentual de particulado na massa do polímero, o que era característico da pigmentação do pellet utilizado.

4.4.4 Envelhecimento em Estufa

Após o processamento dos corpos de prova por injeção, o envelhecimento térmico foi conduzido em uma estufa de circulação de ar a 70 °C conforme a Figura 18, seguindo as recomendações da norma (ASTM D5510, 1994) . O tempo de envelhecimento foi definido em 60 dias, sendo dividido em quatro ciclos: 15, 30, 45 e 60 dias.

Figura 18 - Corpos de prova acondicionado em estufa



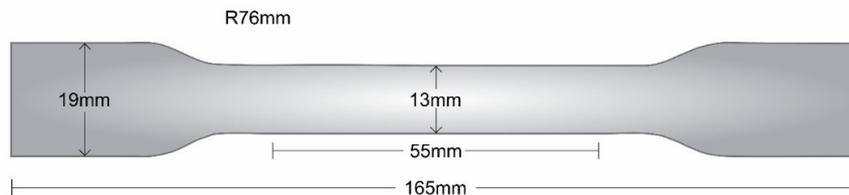
4.4.5 Ensaio Mecânico

4.4.5.1 Tração

O ensaio de tração foi realizado no laboratório da Faculdade de Tecnologia da UFAM-LaMAC, de acordo com a norma (ASTM - D638, 2014).

Os corpos de prova foram moldados de acordo com a especificação do Tipo I da norma. As dimensões do molde estão ilustradas na Figura 19.

Figura 19 - Medidas padrão corpo de prova polimérico



O ensaio foi realizado na máquina universal de ensaios da marca Filizola, modelo AME-5kN (Figura 20). A velocidade utilizada no ensaio foi de 5 mm/min, na qual foram ensaiados 7 corpos de prova para cada concentração e ciclo de envelhecimento, a fim de avaliar o desempenho mecânico do material.

Figura 20 - Máquina Universal



4.4.6 Morfológica

4.4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para realização da análise da superfície e região de fratura dos materiais (material vegetal e polímero aditivado), utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol, modelo JSM IT500-HR (FEG) em condições de alto vácuo. A tensão de aceleração de elétrons utilizado foi de 5 kV. As amostras foram recobertas com camadas de ouro de espessura (20 nm) por 4 minutos pelo equipamento Smart Coater modelo DII-29010SCTR. As análises de MEV na região de fratura, foram realizadas logo após o ensaio de tração no Centro Multiusuário para Análises de Fenômenos Biomédicos (CMABio), na Universidade Estadual do Amazonas (UEA).

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Química

5.1.1 Caracterizações

A Tabela 5 apresenta os valores médios com seus respectivos desvios padrão, referentes à composição química majoritária da casca do cupuaçu (extrativos, lignina, holocelulose, α celulose e teor de cinzas).

Tabela 5 - Composição da casca do cupuaçu

Componente	Concentração (%)
Cinzas	1,93 \pm 0,26
Extrativos	4,43 \pm 0,56
Lignina	35,39 \pm 0,25
Holocelulose	65,02 \pm 0,98
α -celulose	43,01 \pm 0,51

O percentual de lignina encontrado (35,39 \pm 0,25) foi semelhante ao reportado em outros trabalhos na literatura para outros resíduos lignocelulósicos derivados de casca, tais como o a madeira do eucalipto (28 %), resíduo da casca de amendoim (35,7 %) e fibra da casca do coco (31,9 %) (FERRAZ et al., 2020; VASSILEV et al., 2012). Todavia, esse valor encontrado foi superior ao encontrado para fibras lignocelulósicas na literatura (LAVERDE et al., 2022; PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes et al., 2015). Isso implica que o epicarpo e outras biomassas podem apresentar maiores teores de lignina, o que justifica seu caráter rígido (FERRAZ et al., 2020; PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes et al., 2015).

Esse percentual de lignina também está abaixo ao valor reportado por Alves (2022), que encontrou 46,96% na análise de casca de cupuaçu em sua pesquisa. Em contrapartida, o valor percentual foi superior ao reportado por Marasca (2022) em sua pesquisa (11,36%). Essa variação no teor percentual de lignina pode estar associada condições ambientais adversas (NOVAES et al., 2010).

Alto valor percentual de lignina pode ser benéfico pensando em termos de absorção de água, visto que a molécula da lignina apresenta caráter hidrofóbico (MENDES et al., 2017). Por outro lado, a rigidez do polímero pode ser influenciada pelo teor de lignina do material

lignocelulósico, o que pode afetar seu desempenho como reforço mecânico (SERRA-PARAREDA et al., 2020).

Já em relação ao teor de extrativos, o valor percentual obtido a partir da solubilização etanol/tolueno ($4,43 \pm 0,56$) foi similar ao reportado pelo mesmo autor para a casca ($5,89 \pm 0,26$) (MARASCA; BRITO; et al., 2022) . Já comparado a outras biomassas lignocelulósicas, tais como bagaço da cana (24,20%) ou casca de café (12,35%), esse valor se encontra bem abaixo do esperado (FERRAZ et al., 2020).

Isso pode ser positivo pensando na incorporação do resíduo na matriz polimérica, visto que é um teor muito baixo, o que pode não comprometer as propriedades de aderência do resíduo, tampouco torna-se necessário algum tratamento para retirada desses componentes (BORGES et al., 2022; MARASCA; CARDOSO; et al., 2022).

O teor de α -celulose é primordial para atestar o potencial do resíduo enquanto reforço lignocelulósico. Isso porque esse componente está diretamente associado à porção cristalina mássica, a qual vai conferir a resistência mecânica quando aplicado como carga de reforço (MIAO; HAMAD, 2013). O valor encontrado no presente trabalho para holocelulose e alfacelulose (respectivamente, $65,02 \pm 0,98$ e $43,01 \pm 0,51$) é similar ao reportado por Marasca e colaboradores (2022). Esse valor está em conformidade com aqueles apresentados por outros materiais lignocelulósicos, na faixa de 40 a 60% de celulose cristalina (FIORELLI; BUENO; CABRAL, 2019).

Por fim, o baixo valor percentual encontrado para cinzas ($1,93 \pm 0,26$) também está em conformidade com o que é relatado na literatura para biomassas lignocelulósicas num geral (FERRAZ et al., 2020; MARASCA; CARDOSO; et al., 2022).

Num geral, pode-se atestar que os valores percentuais para os componentes majoritários do resíduo utilizado nesse trabalho são similares aos reportados por outros tipos de materiais de natureza lignocelulósica. Entretanto, o resíduo apresentou um alto valor percentual de lignina, o que pode ser determinante para sua atuação como carga vegetal em polímeros, dependendo da funcionalidade esperada. Sabe-se que um alto teor de lignina pode influenciar significativamente o desempenho das propriedades térmicas e mecânicas do polímero (BARZEGARI et al., 2013; RIDHO et al., 2022).

5.1.2 Teor de Compostos Fenólicos e Atividade Antioxidante

Na Tabela 6 são apresentados os valores médios e seus respectivos desvios- padrão, referentes à atividade antioxidante do resíduo da casca do cupuaçu, incluindo fenólicos totais, capacidade antioxidante pelo método DPPH e poder antioxidante de redução férrica (FRAP).

Tabela 6 - Atividade antioxidante do resíduo da casca do cupuaçu

Componente	Concentração
Fenólicos Totais (mg EAG.g ⁻¹)	18,31 ± 0,94
DPPH (µmol Trolox.g ⁻¹)	97,16 ± 0,67
FRAP (µM FeSO ₄ .g ⁻¹)	13,51 ± 0,69

Conforme observado nos dados presentes na tabela, a concentração de fenólicos totais atingiu 18,31 mg EAG.g⁻¹. Esse é um valor considerado alto, o que está alinhado com achados da literatura, os quais atestam que resíduos e biomassas oriundas do fruto do cupuaçu são ricos em compostos fenólicos, principalmente polifenóis, como proantocianinas (DE OLIVEIRA, Thiago Belchior; GENOVESE, 2013; DE OLIVEIRA, Thiago Belchior; ROGERO; GENOVESE, 2015; JEAN-MARIE et al., 2022). A alta atividade antioxidante observada principalmente para o método de captura de radicais livres tipo DPPH corrobora com o resultado.

Comumente, extratos e licores oriundos de resíduo do fruto preservam uma quantidade maior de compostos fenólicos, o que conseqüentemente confere maior atividade antioxidante (ANDRADE et al., 2022; DE OLIVEIRA, Thiago Belchior; GENOVESE, 2013; DE OLIVEIRA, Thiago Belchior; ROGERO; GENOVESE, 2015; JEAN-MARIE et al., 2022).

Todavia, outros componentes do fruto, incluindo a polpa, também apresentam resposta satisfatória (OLIVEIRA, SC et al., 2011; PUGLIESE et al., 2013). A atividade antioxidante via radical livre DPPH reportada (PUGLIESE et al., 2013) para diferentes espécies da semente do fruto do cupuaçu apresentou valores superiores (entre 120 e 160 µmol Trolox.g⁻¹). Já atividade antioxidante por DPPH encontrada para a casca e bagaço da semente do foi, respectivamente, equivalente a 64.25 ± 0.20 e 64.75 ± 0.63 µmol Trolox.g⁻¹. Por fim, a atividade por FRAP para a casca e bagaço da semente foi, respectivamente, equivalente a 16.81 ± 0.56 e 18.95 ± 0.40 µmol Trolox.g⁻¹ (ANDRADE et al., 2022).

É importante ressaltar que esses valores podem variar de acordo com diferentes fatores, tais como a parte do fruto, a espécie, o tempo de colheita etc. Além disso, a variação no teor de flavonoides pode afetar a atividade antioxidante (JEAN-MARIE et al., 2022; PEREIRA, Ana L.F.; ABREU; RODRIGUES, 2018; PUGLIESE et al., 2013).

Esse comportamento sugere que os compostos fenólicos presentes no resíduo possuem alta capacidade de captura de radicais livres, o que atesta sua natureza de caráter antioxidante.

5.1.3 Fluorescência de raios-X (FRX)

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da fluorescência de raios-X referente às cinzas do resíduo da casca do cupuaçu. Pode-se observar um elevado teor de Potássio ($\pm 89,38\%$), o que pode indicar possibilidades de aplicação desse material na indústria de fertilizantes, na correção da acidez do solo, uma vez que são solúveis em água, facilitando a absorção pela planta no solo (FERNANDES et al., 2013).

Tabela 7 - FRX das cinzas do resíduo da casca do cupuaçu

Elemento	%	Óxido	%
Mg	0,659	MgO	0,969
Si	0,952	SiO ₂	1,783
P	2,671	P ₂ O ₅	5,226
S	4,845	SO ₃	10,105
K	89,388	K ₂ O	80,817
Fe	0,305	Fe ₂ O ₃	0,297

Por outro lado, é importante ressaltar que na combustão desse material, há uma geração de gases ou elementos com presença de potássio, resultando em incrustação nos equipamentos ou poluição ambiental (FERNANDES et al., 2013; LI et al., 2020).

Além disso, em altas concentrações, estes favorecem a síntese e acúmulo de compostos fenólicos, atuantes como inibidores de insetos e fungos (DEBONI et al., 2019; SILVEIRA, 2000).

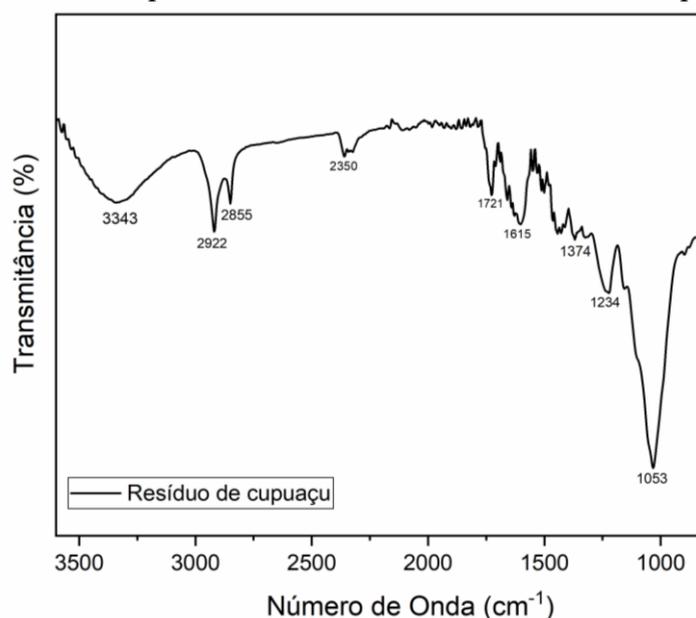
Os baixos teores de silício, bem como os demais elementos presentes nas cinzas do resíduo vegetal, podem estar relacionados com características intrínsecas ao ambiente em que o fruto foi cultivado (DEBONI et al., 2019).

5.1.4 Espectroscopia por Infravermelho (FTIR) do Resíduo

A Figura 21 apresenta o espectro de infravermelho do resíduo da casca de cupuaçu, revelando a presença de grupos funcionais característicos. O espectro apresenta duas regiões principais de absorção: a primeira entre 3400 e 2300 e a segunda entre 1750 e 1000 cm^{-1} .

De acordo com a literatura (KOSTRYUKOV et al., 2023), essas bandas são características de componentes majoritários da biomassa lignocelulósica, como celulose, hemicelulose e lignina, confirmando a composição do resíduo de casca de cupuaçu utilizado neste estudo. As bandas espectrais observadas neste estudo estão em conformidade com a literatura, sendo consistentes com espectros de resíduos de casca de cupuaçu analisados em outros trabalhos (MARASCA; BRITO; et al., 2022; MENDONÇA et al., 2019), corroborando com a similaridade na composição química destes materiais.

Figura 21 - Espectro de FTIR do resíduo da casca de cupuaçu.



A banda larga em torno de 3343 cm^{-1} está relacionada ao estiramento vibracional de ligações hidroxilas (-OH) presentes na molécula da celulose (BAZARNOVA et al., 2002; KOSTRYUKOV et al., 2023).

As bandas em 2922 e 2855 cm^{-1} podem estar relacionadas a vibrações de estiramento de ligações simétricas e assimétricas C-H em grupos CH, CH₂, e CH₃ da molécula da lignina, característica na região 3100 – 2800 cm^{-1} (BAZARNOVA et al., 2002; KOSTRYUKOV et al., 2023).

Uma banda pouco intensa pode ser perceptível em torno de 2350 cm^{-1} , que é característica de ligações triplas carbono-carbono ou carbono-nitrogênio (CASTRO et al., 2023).

As bandas observadas em 1721 e 1615 cm^{-1} podem estar relacionadas com vibrações de estiramento de ligações $\text{C}=\text{O}$ presente em grupos carbonilas e carboxilas da lignina, bem como fragmentos de grupos acetila da hemicelulose (SILVA, Jefferson Renan Santos da et al., 2022).

O espectro de infravermelho revela a presença da lignina, confirmada pelas bandas espectrais em 1374 e 1234 cm^{-1} . A banda em 1374 cm^{-1} corresponde a deformação e vibrações esqueléticas aromáticas da ligação $\text{C}-\text{H}$, característica do anel aromático presente na lignina. Já a banda em 1234 cm^{-1} indica o estiramento da ligação $\text{C}-\text{O}$ de compostos fenólicos, um componente estrutural fundamental da lignina. De acordo com estudos anteriores (BAZARNOVA et al., 2002; KOSTRYUKOV et al., 2023; SILVA, et al., 2022), são características da lignina.

Por fim, a banda em 1053 cm^{-1} está associada a estiramento de vibração de ligações $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ simétricos e assimétricas, presentes na molécula da celulose (RAMBO et al., 2020).

5.2 Física

5.2.1 Teor de Umidade

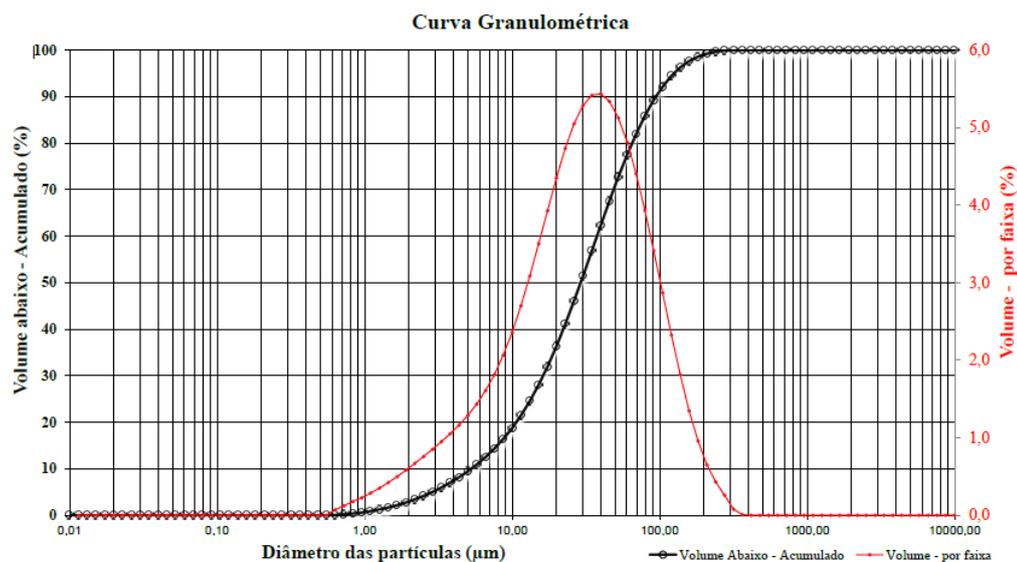
O teor de umidade do material vegetal influencia diretamente sua vida útil, impactando sua conservação e estabilidade. Os resíduos de casca de cupuaçu em pó, na forma in natura, apresentaram um teor de umidade de $7,71 \pm 0,34\%$, indicando um material relativamente seco. A umidade ideal para a biomassa de casca de cupuaçu varia de acordo com o uso pretendido (BORGES et al., 2022).

Para fins energéticos, por exemplo, uma umidade mais baixa é crucial para garantir uma queima eficiente. O teor de umidade encontrado no resíduo de casca de cupuaçu em pó sugere que o material pode ser adequado para diferentes aplicações, desde que a umidade ideal seja considerada, levando em conta o uso final da biomassa. Já para o uso em alimentos, uma umidade mais alta pode ser necessário para garantir a textura e sabores adequados (ABUD; NARAIN, 2010; DA SILVA, Lenice Soares; PIERRE, 2021; DO CARMO FREITAS et al., 2015).

5.2.2 Método por Espalhamento a Laser

Após a moagem, a análise granulométrica via espalhamento a laser do material passante na peneira de 200 mesh (74 μm) foi determinada. Na Figura 22, é exibida a curva granulométrica de distribuição do diâmetro de partícula em função do volume acumulado.

Figura 22 - Gráfico da distribuição de tamanho de partícula via espalhamento a laser.



Na Tabela 8, são observados os resumos dos dados referentes a análise granulométrica, junto ao valor de área superficial encontrado.

Tabela 8 - Variáveis referente à análise granulométrica do resíduo com cupuaçu.

Área Superficial (m^2/g)	$D^{[4,3]}$ (μm)	D_{10} (μm)	D_{90} (μm)
0,508	41,772	5,288	94,275

Na Tabela 8 são apresentados a área superficial das partículas, o diâmetro médio volumétrico de partícula ($D^{[4,3]}$), o diâmetro volumétrico em que 10% das partículas estão abaixo deste valor (D_{10}) e o diâmetro volumétrico em que 90% das partículas (D_{90}) estão abaixo desse valor. Nota-se, a partir desses dados, bem como no comportamento mostrado nas curvas presentes na Figura 21, que há um volume médio concentrado na região de tamanho de partícula entre 10 e 100 μm .

A influência da incorporação de particulados no desempenho das propriedades de polímero pode ser verificada a partir da adesão entre partícula e resina. Em suma, a melhor adesão permite melhor performance de inúmeras propriedades, tais como mecânica, térmica e

elétrica (KARAPANAGIOTIS et al., 2012; MAEDA; ARMES, 1995; ROBERTSON, C. G. et al., 2008).

Nesse sentido, o diâmetro e a área superficial da partícula podem ser fatores de grande influência nessa adesão. Sendo a área superficial é inversamente proporcional ao diâmetro de partícula, deduz-se que quanto maior a área, maior a interação do polímero com a superfície da partícula, devido ao aumento do volume de pontos de ancoragem para adesão entre eles. Assim, partículas com maior área superficial podem atuar melhor como reforço em matrizes poliméricas (JAGADEESH et al., 2022; KARAPANAGIOTIS et al., 2012; POURHASHEM et al., 2020; ROBERTSON, C. G. et al., 2008).

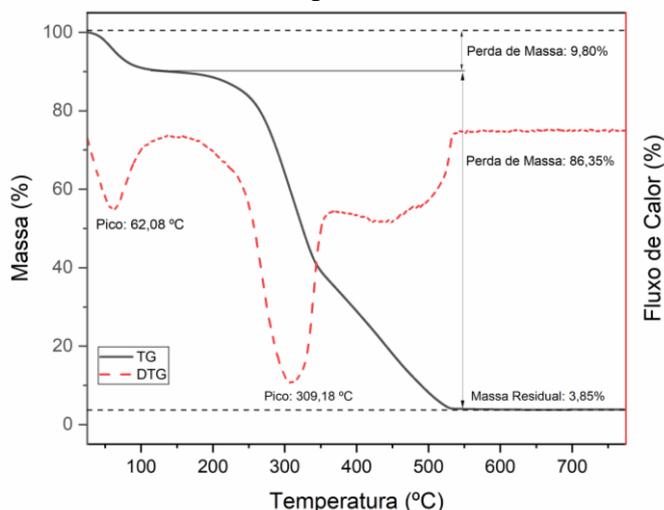
Em contrapartida, partículas com maior área de superfície também pode favorecer a formação de aglomerados no interior do polímero. Conforme os dados observados, o diâmetro de partículas médio de 41,772 μm e o intervalo de distribuição (entre 10 e 100 μm) implica que há um percentual médio de partículas de maior e menor diâmetro, ou seja, uma parcela percentual das partículas possui maior área de superfície do que outras, o que pode influenciar nos resultados mecânicos observados, de acordo com a proporção de resíduo utilizada (BOONSUK et al., 2021; CIONITA et al., 2022; JAGADEESH et al., 2022).

5.3 Análise Térmica

5.3.1 TG do Resíduo Vegetal

Na Figura 23, são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG e DTG), referentes ao resíduo vegetal da casca do cupuaçu.

Figura 23 - Curvas TG e DTG para o resíduo da casca do cupuaçu.



A curva do TG apresenta dois eventos referentes à perda de massa. O primeiro evento ocorre até 130 °C, com perda de 9,8% ao passo que o segundo evento perdura até 534 °C, totalizando uma perda de 86,35%. Ambos os eventos são característicos de biomassa lignocelulósica (KUMAR et al., 2022).

O primeiro evento (100 – 130 °C) é característico de perda de umidade, comum em resíduos que possuem estruturas celulósicas, que é um componente de caráter parcialmente hidrofílico (CHERKASHINA et al., 2023; SILVA, Jefferson Renan Santos da et al., 2022).

O segundo evento (250 – 534 °C), correspondente a maior perda de massa do material, refere-se à decomposição térmica do resíduo, onde seus principais componentes majoritários sofrem degradação (celulose, hemicelulose e lignina) (CHERKASHINA et al., 2023; SILVA, Jefferson Renan Santos da et al., 2022).

A curva da derivada corrobora com os eventos observados, em que a remoção de massa de água tem pico de maior perda em 62,08 °C, ao passo que 309,18 °C ocorre o pico de degradação máxima da massa do resíduo.

A segunda etapa de degradação se estende até 500 °C, com o pico máximo de degradação ocorrendo em torno de 309,18 °C, ou seja, pouco mais da metade da temperatura final. Essa observação corrobora com uma anomalia na curva da derivada, a partir de 450 °C, que pode ser atribuída ao alto teor de lignina presente no resíduo, evidenciado na caracterização química da biomassa.

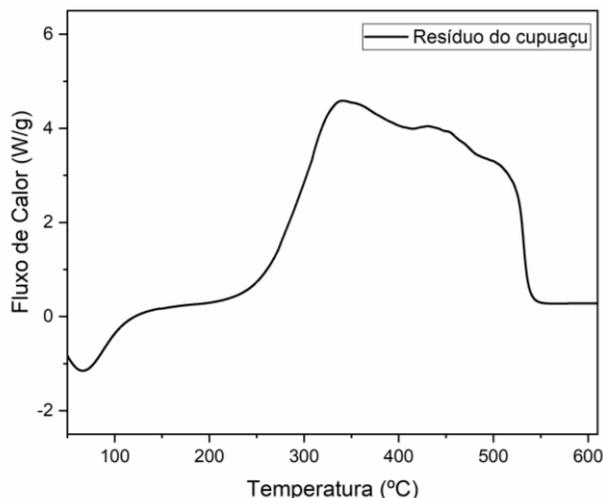
A lignina possui uma estrutura complexa e aromática, com moléculas rígidas que exigem maior energia térmica para sua completa decomposição (ROWLANDSON et al., 2020). O percentual de massa residual gerada nesse processo pode ser atribuído à formação de produtos carbonizados a partir da lignina, como descrito em estudos anteriores (BARZEGARI et al., 2013).

Em adição, é possível notar uma leve curvatura em torno de 370 °C, que configuraria um pico endotérmico, este podendo ser associado a decomposição da celulose presente no resíduo (FATMAWATI; NURTONO; WIDJAJA, 2023).

5.3.2 DSC do Resíduo Vegetal

Na Figura 24, é apresentada a curva de DSC, referente ao resíduo vegetal da casca do cupuaçu.

Figura 24 - Curva de DSC para o resíduo da casca do cupuaçu.



De forma similar ao que foi observado na curva termogravimétrica do resíduo, a curva do DSC apresenta duas regiões distintas, referentes a dois eventos térmicos. A primeira região é notada até 100 °C, enquanto a segunda região compreende o intervalo de 250 a 575 °C. O comportamento dessa curva é característica para outros tipos de biomassas lignocelulósicas (CHERKASHINA et al., 2023; FATMAWATI; NURTONO; WIDJAJA, 2023; SILVA DA COSTA et al., 2022; SILVA da et al., 2022).

A presença do pico endotérmico nessa primeira região se relaciona com a perda de umidade, comum em resíduos lignocelulósicos, que também apresentam essa perda nesse intervalo de temperatura (CHERKASHINA et al., 2023; FATMAWATI; NURTONO; WIDJAJA, 2023; LIU, Siyu et al., 2024; SILVA et al., 2022).

A segunda e mais longa região apresenta pico e algumas curvaturas de caráter exotérmico que estão relacionadas à decomposição térmica dos principais componentes do resíduo, tais como celulose, hemicelulose e lignina, o que também corrobora com o padrão observado para curvas de DSC de outros trabalhos na literatura (CHERKASHINA et al., 2023; FATMAWATI; NURTONO; WIDJAJA, 2023; LIU, Siyu et al., 2024; SILVA et al., 2022).

5.4 Morfológica

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Resíduo

Na Figura 25, são apresentadas micrografias do resíduo vegetal em pó da casca do cupuaçu, obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde relevam a aparência e o tamanho das partículas após o processo de moagem.

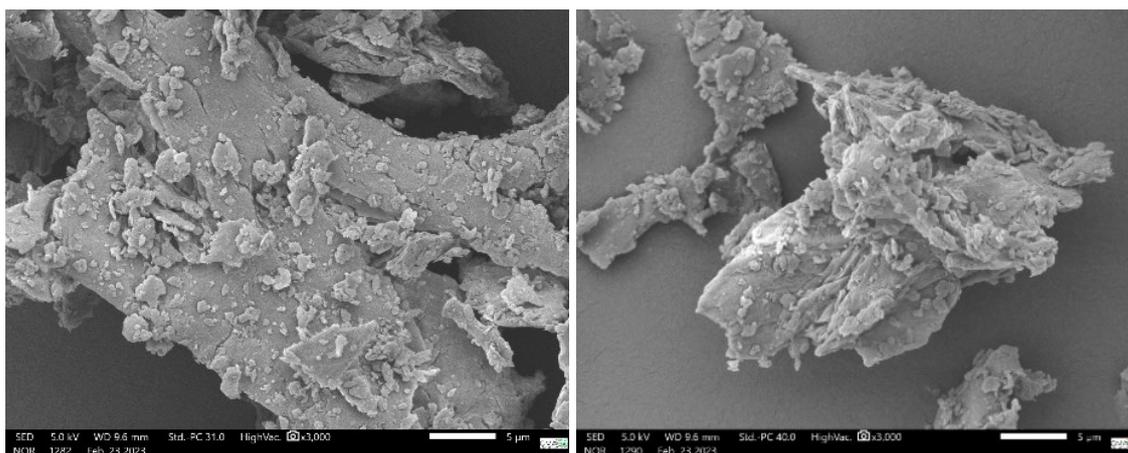
É possível observar que uma variação do tamanho de partículas do material, o que corrobora com os resultados obtidos na distribuição granulométrica. Em relação a geometria das partículas, estas apresentam formato irregular e de baixa uniformidade. Provavelmente são partículas com baixa razão de aspecto, que pode ser oriundo do processo de moagem.

Quando se incorpora material particulado em polímero ou resinas poliméricas, independente da função esperada para a partícula, é necessário que haja uma boa interação partícula-polímero. Isso garante uma adesão eficiente e a obtenção do desempenho desejado para determinada propriedade (ADENIYI et al., 2022; LEE; KHALINA; LEE, 2021).

Para isso, é necessário evitar que essas partículas se aglomerem entre si, e assim interajam diretamente com o polímero. Nesse sentido, aspectos da partícula, tais como geometria, diâmetro e tensão superficial, podem ser cruciais para definir a propensão de formação desses aglomerados (SAMAL, 2020).

Alguns autores sugerem que formatos regulares e esféricos, com menor diâmetro de partícula e distribuição granulométrica uniforme podem facilitar o contato das partículas com resina (JASMEE et al., 2021; SAMAL, 2020). Como este não é o caso das partículas desse resíduo utilizado nesse trabalho, estas podem favorecer formação de aglomerados entre si antes de interagir com a matriz polimérica.

Figura 25 - Resíduo vegetal da casca do cupuaçu em diferentes ampliações.



5.5 Caracterização do Polímero Aditivado

5.5.1 Ensaio de Tração

Na Tabela 9 são apresentados os valores médios de módulo de tração, elástico e alongamento, referentes ao ensaio de tração realizado em cada tipo de amostra injetada, variando o percentual de aditivo incorporado (0, 1, 2 e 3 %).

Tabela 9 - Valores referentes ao ensaio de tração das amostras.

Amostra	Formulação	Tensão Máxima (Mpa)	Módulo Elástico (Mpa)	Alongamento (%)
0R0D	Polímero Puro	10,24 ± 1,95	212,1 ± 17,87	3,77
1R0D	Polímero + 1% Resíduo	12,43 ± 0,63	205,73 ± 12,14	4,96
2R0D	Polímero + 2% Resíduo	14,02 ± 1,77	211,7 ± 24,71	5,43
3R0D*	Polímero + 3% Resíduo	10,73 ± 1,87	45,1 ± 18,65	16,13

*Apresentou limitação no número de amostras aproveitadas para análise dos resultados.

Conforme os dados presentes na Tabela 9, nota-se que a incorporação do resíduo vegetal (1 e 2%) no polímero não exerceu influência no módulo elástico calculado. Isso demonstra que, dadas as condições de processamento adotada nesse trabalho, todas as amostras apresentaram-se pouco rígidas, com caráter flexível e dúctil. Em contrapartida, notou-se uma variação no alongamento percentual com a incorporação do aditivo.

Alguns autores afirmaram que a incorporação de resíduo vegetal na matriz polimérica do poliestireno tornou o polímero mais rígido, o que resultou num aumento do módulo de tração e elástico, bem como a redução do alongamento percentual (BENCHOUIA et al., 2023; BORSOI et al., 2019).

Em uma situação ideal, uma boa adesão entre o aditivo com a matriz polimérica permite a transferência de tensões da matriz para as partículas do resíduo, o que tornaria a distribuição mais uniforme das tensões no interior do material, visto que as partículas suportariam as

deformações elásticas sofridas durante a tensão, aumentando a zona elástica (MOHIT; ARUL MOZHI SELVAN, 2018; ZIMMERMANN et al., 2014).

Assim, a incorporação do aditivo pode ter permitido uma distribuição mais aleatória das tensões sofridas, por isso o percentual de deformação aumentou proporcionalmente com percentual de aditivo. A variação de alguns fatores, como tratamento superficial no resíduo ou tamanho de partícula podem ser opções viáveis para uma adesão mais satisfatória (MOHIT; ARUL MOZHI SELVAN, 2018).

Em contrapartida, nota-se que há uma variação quando se analisa a tensão máxima das amostras. É perceptível que a presença do aditivo exerceu influência positiva nesse aspecto para amostras com 1 e 2% de resíduo. Isso sugere que a incorporação do aditivo exerce alguma influência nas propriedades mecânicas de tração do polímero. Embora não tenha tornado o material mais rígido, pode-se deduzir que a presença das partículas aumentou a tenacidade, dada a maior capacidade de absorver energia antes do rompimento. Isso implica que o aditivo, caso não seja eficaz enquanto reforço mecânico, pode ser ideal para uso como carga de preenchimento no interior do polímero.

Vale ressaltar, também, que a formulação utilizando 3% de aditivo afetou negativamente o material em termos de performance mecânica, vide o baixo módulo elástico e o elevado percentual de alongamento.

Conforme a observação destacada no rodapé da Tabela 9, embora as amostras com essa formulação tenham sido moldadas, apresentaram um baixo índice de aproveitamento para o ensaio. Apenas algumas dessas amostras conseguiram atingir o módulo de ruptura adequadamente, o que prejudicou o resultado observado.

Além disso, é importante citar que as amostras contendo 4% de aditivo incorporado foram inicialmente planejadas para o presente trabalho, porém, durante a injeção, a massa extrudada, não conseguiu preencher todo o molde para a injeção das peças, possivelmente por limitações do equipamento utilizado. Com isso, dadas as condições adotadas para esse processamento, entende-se que o percentual de aditivo acima de 2 % pode não ser apropriado para injeção desse tipo de peça, o que está de acordo com a literatura, uma vez que aglomeração de partículas e formação de vazios afeta diretamente as propriedades do material (KHOSHNOUD; ABU-ZAHRA, 2017; RAMESH et al., 2022).

Isso explica o porquê das amostras contendo 3 e 4% de resíduos apresentaram respostas mecânicas indesejadas. Ao utilizar maiores concentrações mássicas de aditivo, aspectos morfológicos da partícula (como razão de aspecto e baixa energia superficial) podem ter levado a uma maior aglomeração das partículas antes de se ancorarem na matriz. Isso, por sua vez, resultou em uma dispersão ineficaz das partículas na matriz. Consequentemente, isso também pode afetar a cura do polímero e comprometer suas propriedades finais.

Isso corrobora com a discussão da distribuição granulométrica feita anteriormente. Como há um percentual de partículas com maior área de superfície do que outras, estas tendem a ter mais facilidade de formar aglomerados entre si. Isso acontece porque essas partículas podem ter maior facilidade de interagir entre si do que com a superfície apolar/hidrofóbica do polímero (KHOSHNOUD; ABU-ZAHRA, 2017; RAMESH et al., 2022).

Na tabela 10, são apresentados os valores para o módulo de tração, módulo elástico e alongamento, referentes ao ensaio de tração realizado em cada tipo de amostra injetada que foi submetida ao envelhecimento térmico por estufa, variando o percentual de aditivo incorporado (0, 1, 2 e 3 %) e o tempo de ensaio (15, 30, 45 e 60 dias).

Tabela 10 - Valores referentes ao ensaio de tração de amostras submetidas ao envelhecimento térmico.

Amostra	Formulação	Tempo de Envelhecimento (dias)	Tensão Máxima (Mpa)	Módulo Elástico (Mpa)	Alongamento (%)
0R15D	Polímero Puro	15	08,32 ± 1,29	155,9 ± 11,55	4,34
1R15D	Polímero + 1% Resíduo	15	15,21 ± 1,64	240,59 ± 27,84	5,24
2R15D	Polímero + 2% Resíduo	15	15,15 ± 0,67	204,48 ± 25,87	6
3R15D*	Polímero + 3% Resíduo	15	16,67 ± 0,65	157,41 ± 2,61	8,36
0R30D	Polímero Puro	30	08,44 ± 1,29	164,0 ± 18,15	4,15
1R30D	Polímero + 1% Resíduo	30	14,04 ± 1,19	234,89 ± 12,99	4,95

2R30D	Polímero + 2% Resíduo	30	16,44 ± 1,14	232,94 ± 21,24	5,78
3R30D*	Polímero + 3% Resíduo	30	15,07 ± 1,24	172,72 ± 30,88	7,18
0R45D*	Polímero Puro	45	09,75 ± 1,65	203,85 ± 15,91	3,79
1R45D*	Polímero + 1% Resíduo	45	14,66 ± 1,33	235,56 ± 5,98	5,02
2R45D	Polímero + 2% Resíduo	45	12,85 ± 0,89	219,84 ± 10,31	4,87
3R45D*	Polímero + 3% Resíduo	45	11,82 ± 2,12	127,53 ± 24,63	7,98
0R60D*	Polímero Puro	60	08,97 ± 2,68	169,08 ± 35,3	4,09
1R60D*	Polímero + 1% Resíduo	60	11,56 ± 0,88	204,48 ± 1,73	4,54
2R60D	Polímero + 2% Resíduo	60	16,09 ± 1,16	245,44 ± 9,16	5,29
3R60D*	Polímero + 3% Resíduo	60	14,66 ± 1,22	179,55 ± 35,35	6,91

*Apresentou limitação no número de amostras aproveitadas para análise dos resultados.

Os dados apresentados na Tabela 10 corroboram com a discussão feita acima a partir dos dados da Tabela 9. De fato, é possível observar um padrão de comportamento mecânico para as amostras em função da incorporação do aditivo.

De forma geral, ao passo que amostras contendo apenas polímero puro apresentaram decaimento da performance mecânica, as amostras com 1 e 2 % não sofreram essa variação negativa nos resultados conforme o envelhecimento. Durante o teste, o polímero pode sofrer eventos degradativos (como processos de termo-oxidação) que reduzem sua performance mecânica.

Isso sugere que o resíduo pode ter atuado como aditivo de proteção térmica do polímero, mantendo a estabilidade térmica do poliestireno e retardando os eventos degradativos que

seriam causados pelo teste, e conseqüentemente, o desempenho mecânico das amostras não foi afetado.

Novamente, as formulações utilizando 3% de resíduo vegetal incorporado no polímero apresentaram dados de padrão randômico e pouco confiáveis comparados aos demais. Isso ocorreu porque algumas amostras não atingiram o módulo de ruptura, e como consequência os dados foram inutilizados para o cálculo final.

Além disso, novamente analisando apenas amostras com polímero puro, foi observado um decréscimo no módulo elástico e aumento do alongamento, comparando amostras envelhecidas com as não-envelhecidas. Esse comportamento era esperado devido ao aumento do relaxamento das cadeias poliméricas em função da temperatura, visto que a degradação modifica a morfologia e a estrutura molecular, e gera variações na relaxação do polímero, o que afeta seu desempenho mecânico (GRIGORIADI et al., 2019).

A partir dessas observações, pode-se deduzir que o aditivo aumentou a resistência termo-oxidativa das amostras, graças ao caráter antioxidante dos componentes do resíduo. Alguns autores reportam que, com o envelhecimento térmico, a mobilidade dos grupos moleculares e fenólicos do monômero pode aumentar. Isso implica que a temperatura afeta diretamente a relaxação tipo β . Esse tipo de relaxação está relacionado com grupos laterais que executam movimentos rotacionais em torno da ligação que os unem à cadeia principal, nesse caso, os grupos moleculares fenólicos presentes no monômero do poliestireno. Sendo assim, com ação da temperatura, esse aumento na modalidade pode favorecer a cisão de ligações da cadeia secundária (ARRÁEZ; ARNAL; MÜLLER, 2019; GRIGORIADI et al., 2019; HARMANDARIS; FLOUDAS; KREMER, 2011; MOUDOUD et al., 2019).

Todavia, é importante destacar que, a partir de 45 dias, houve dificuldade em obter amostras com desempenho adequado, exceto para aquelas com 2% de resíduo incorporado, conforme demonstrado na Tabela 10.

Pode-se supor que, a partir de 45 dias, ocorra alguma interferência a nível molecular nas amostras devido as condições do ensaio de envelhecimento, de forma que a formulação com 2 % pode ser mais eficaz na estabilidade da estrutura do polímero, e para essa situação, pode-se afirmar novamente que o resíduo exerceu alguma influência em função do envelhecimento.

Em suma, os resultados sugerem que a incorporação do resíduo permitiu que a performance mecânica fosse aprimorada para amostras não-envelhecidas, bem como retardou

a ação dos processos termo-oxidativa com o envelhecimento térmico. Vale ressaltar que é necessário avaliar outros parâmetros de análise de envelhecimento, com maior tempo de condicionamento ou aumento da temperatura, ou ainda condicionamento sem circulação de ar, a fim de avaliar se essa afirmação pode ser validada para todos os casos.

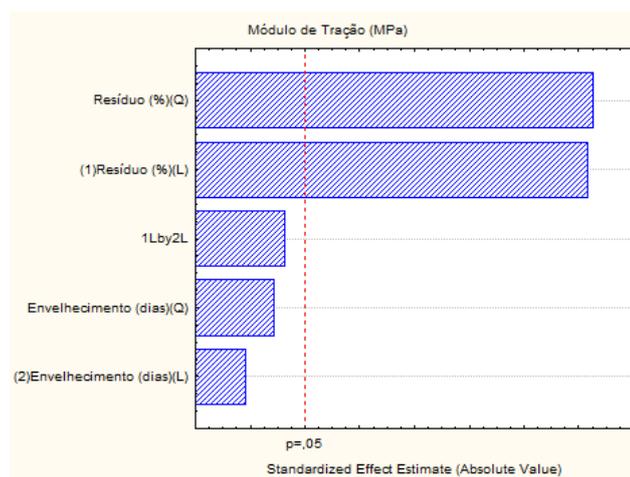
Na Tabela 11, são apresentados os dados da tabela ANOVA para variáveis Envelhecimento e Percentual de Resíduo e a interação entre elas, a fim de contestar se houve diferença significativa dos dados apresentados nas tabelas acima em relação a suas variáveis

Tabela 11 - Dados da tabela ANOVA para variáveis Envelhecimento e Percentual de Resíduo e a interação entre elas.

Variável	p-valor	F _{calculado}
Envelhecimento	0,358	0,854
Percentual de resíduo	0	51,433
Interação das variáveis	0,154	2,655

A Figura 26 apresenta o gráfico de Pareto referente às variáveis Envelhecimento e Percentual de Resíduo, e a interação entre elas.

Figura 26 - Gráfico de Pareto referente às variáveis Envelhecimento e Percentual de Resíduo, e a interação entre elas.

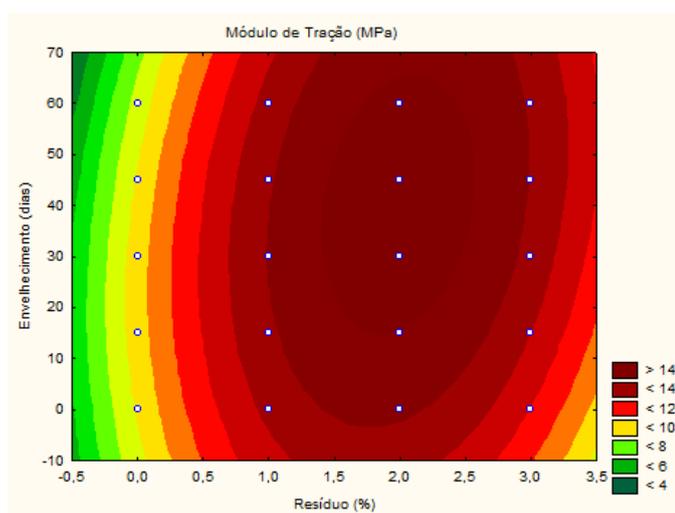


Considerando $F_{\text{tabelado}} = 16,84$ e um nível de significância de 95 %, nota-se, conforme os dados apresentados na Tabela 11, que apenas a variável Resíduo está dentro do intervalo de confiabilidade, assim como foi o único que apresentou um valor de F superior ao tabelado.

Isso está em concordância com o que é observado no gráfico de Pareto, que analisa diretamente o impacto e a significância das variáveis e interações, independentemente de serem positivas ou negativas. Observa-se que a variável “Percentual de Resíduo” foi a única a alcançar um distanciamento significativo do limite. Isso é corroborado pelos dados da tabela ANOVA e pelas discussões anteriores, indicando que a variação do resíduo incorporado foi o único fator que influenciou significativamente as variações nos dados do módulo de tração.

A Figura 27 apresenta a superfície de resposta referente ao Módulo de Tração, em função do Envelhecimento e Percentual de Resíduo.

Figura 27 - Superfície de resposta referente ao Módulo de Tração, em função do Envelhecimento e Percentual de Resíduo.



Quando a proporção do aditivo é elevada para pelo menos 1%, observa-se uma resposta significativa nos dados obtidos. Em contraste, a variação no tempo de envelhecimento não mostra impacto relevante, independentemente do percentual de aditivo utilizado. Os resultados permanecem consistentes, mesmo quando a amostra não passa por envelhecimento (zero dias).

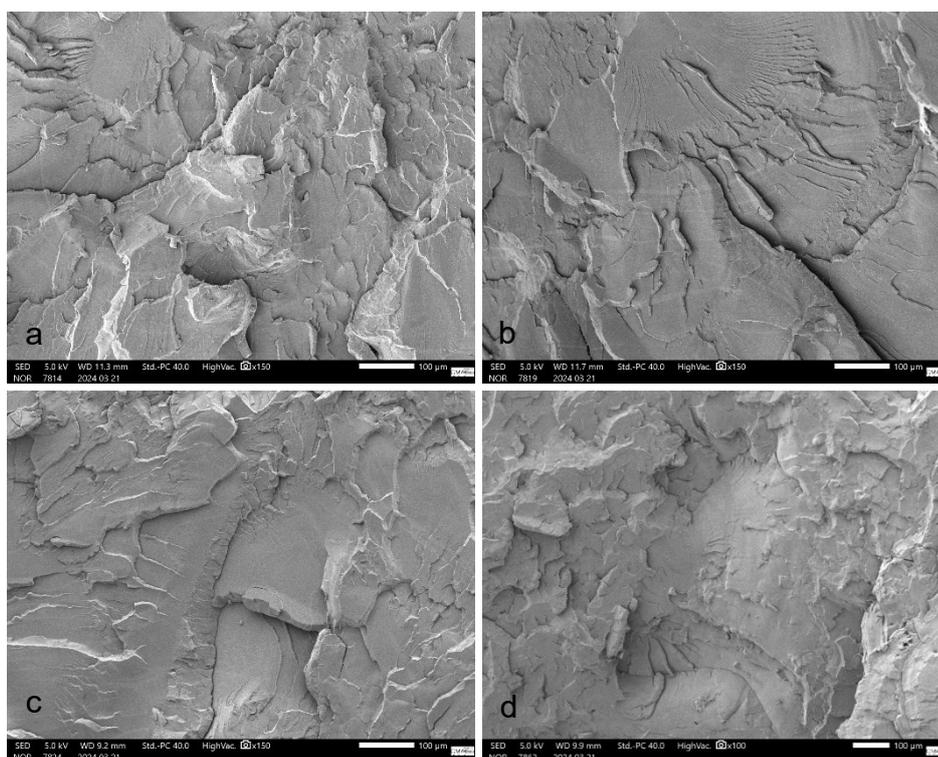
Além disso, as variáveis não interagem entre si, de forma que o resultado será o mesmo caso se aumente proporcionalmente o percentual de aditivo junto ao tempo de envelhecimento, ou apenas aumente o percentual de aditivo. Em contrapartida, o gráfico mostra que o aumento de tempo em um ponto fixado de percentual de aditivo não afetará significativamente o resultado obtido. Isso pode sugerir que a incorporação do aditivo possui ação eficaz na estabilidade das propriedades mecânicas do polímero mesmo com o envelhecimento.

5.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura da Região de Fratura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia da fratura do material após o ensaio de tração. A Figura 28 exibe micrografias da matriz de poliestireno com adição de resíduo vegetal de casca de cupuaçu em diferentes concentrações (0, 1, 2 e 3%), as quais foram submetidas a diferentes intervalos de envelhecimento (0, 15, 30, 45 e 60 dias).

Na Figura 28, observam-se as amostras que não foram submetidas ao envelhecimento térmico. Com isso, todos os fenômenos observados na morfologia são oriundos da variação da concentração mássica do aditivo do polímero.

Figura 28 - Morfologia da região de fratura de polímero: a) em sua forma pura; b) com 1% de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.



Na Figura 28 (a) é possível notar que a estrutura do polímero puro é irregular e pouco uniforme. A incorporação do aditivo pode ser notada com regiões de relevo mais acentuado, as quais se distribuem de forma homogênea para o polímero. Além disso, não foram observados vazios ou aglomerados nas micrografias. É possível afirmar que houve boa interação entre partícula e resina, o que corrobora com o aumento da performance mecânica observada para polímero preenchidos com essas proporções, em comparação ao polímero puro.

Nas Figuras 29 a 32, são observadas as morfologias da região de fratura dos polímeros (em todas suas formulações) submetidas a envelhecimento por 15, 30, 45 e 60 dias, respectivamente.

Figura 29 - Morfologia da região de fratura de polímero submetido a envelhecimento por 15 dias: a) em sua forma pura; b) com 1 % de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.

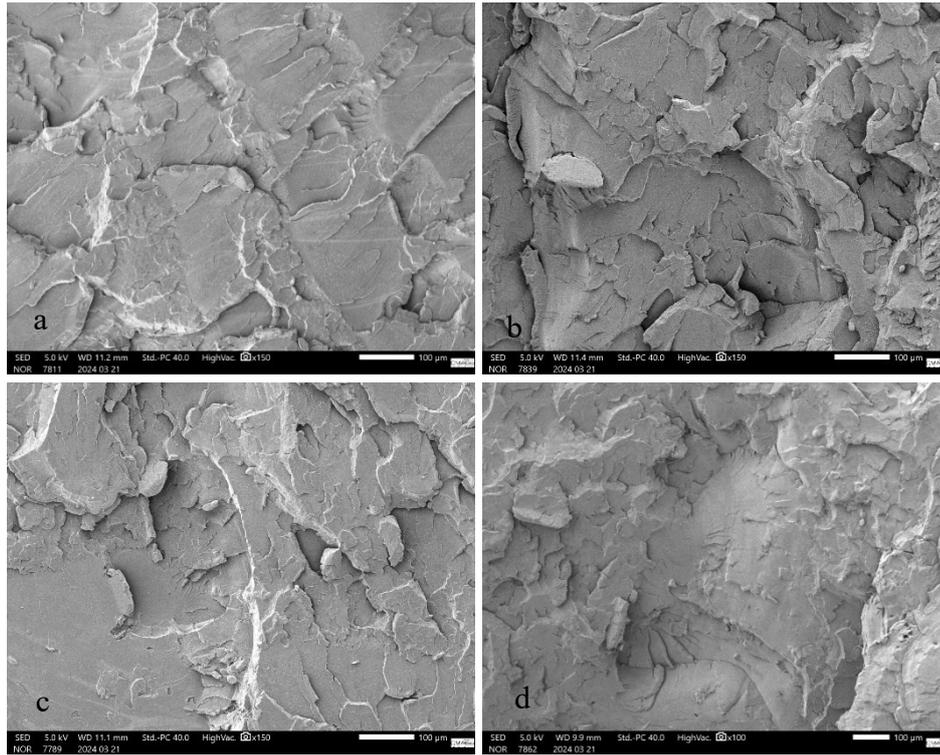


Figura 30 - Morfologia da região de fratura de polímero submetido a envelhecimento por 30 dias: a) em sua forma pura; b) com 1 % de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.

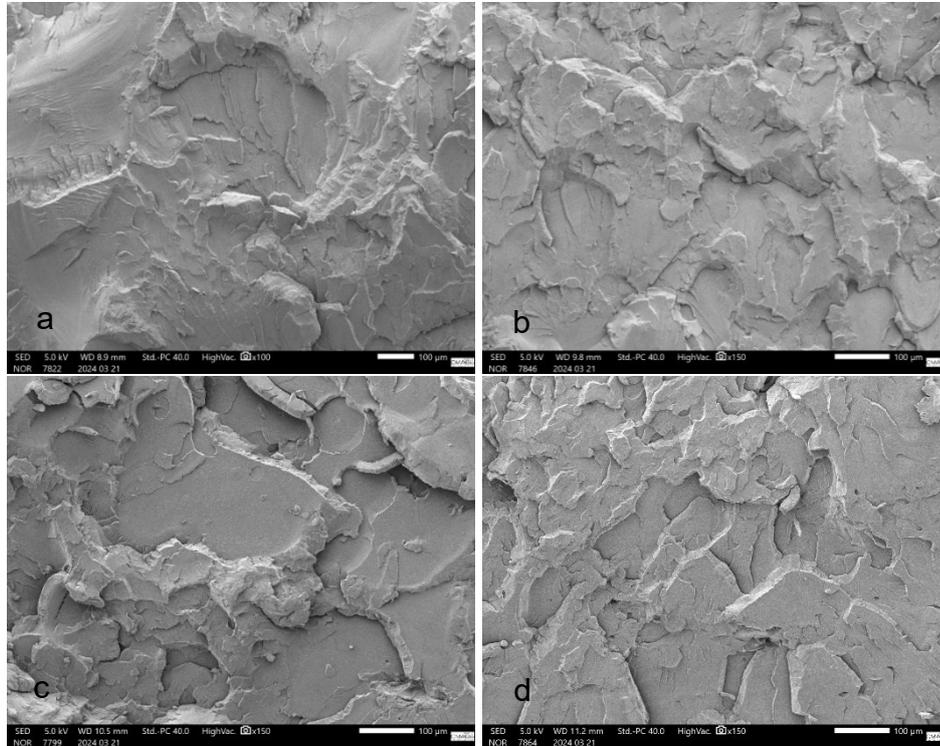


Figura 31 - Morfologia da região de fratura de polímero submetido a envelhecimento por 45 dias: a) em sua forma pura; b) com 1 % de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.

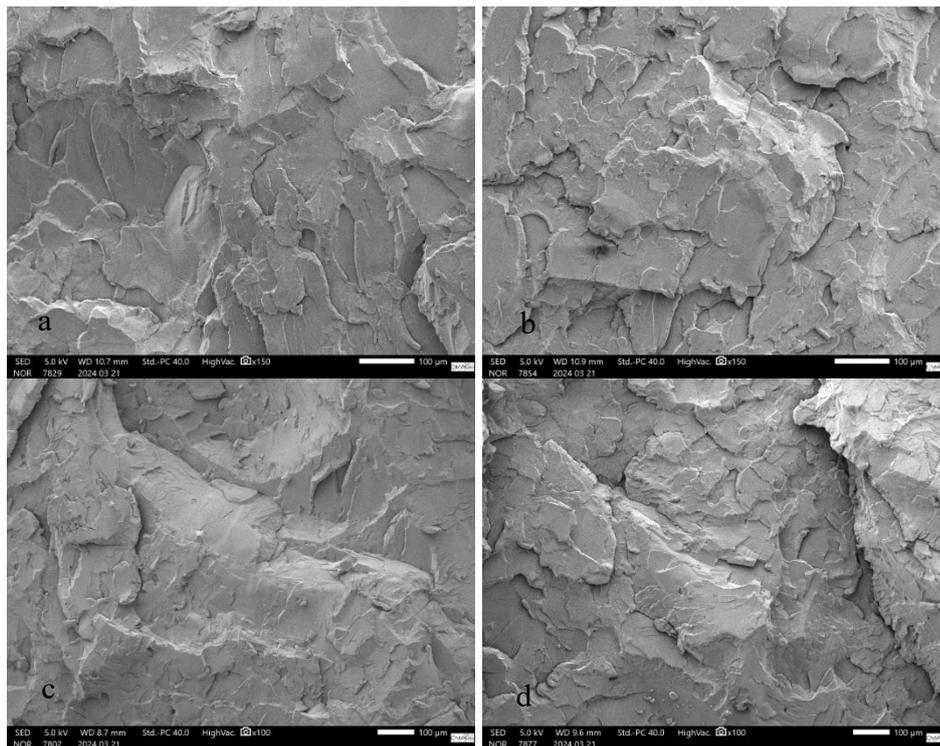
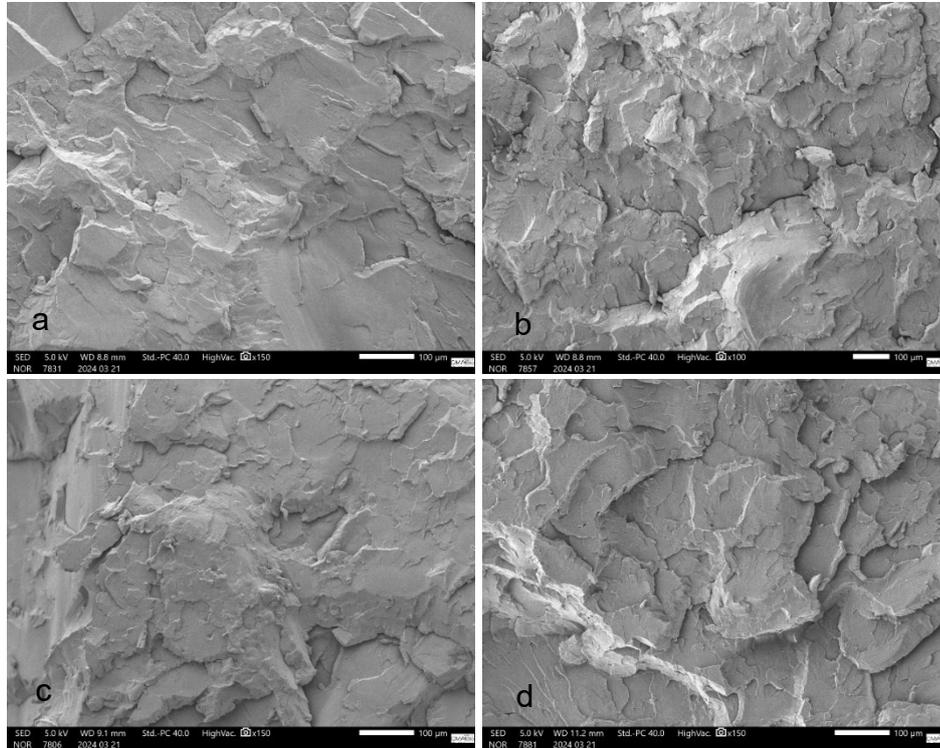


Figura 32 - Morfologia da região de fratura de polímero submetido a envelhecimento por 60 dias: a) em sua forma pura; b) com 1 % de resíduo; c) com 2 % de resíduo; d) com 3 % de resíduo.

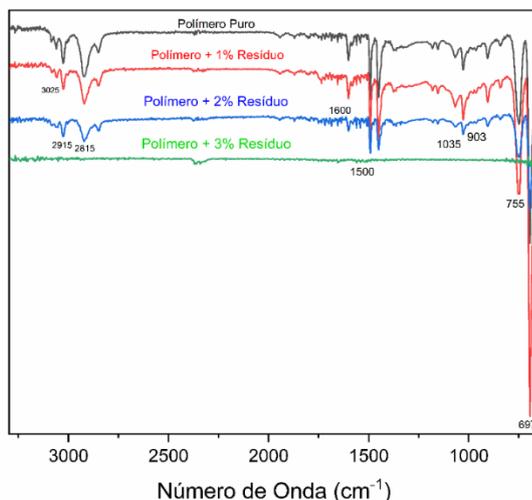


Com o envelhecimento, as superfícies do polímero puro envelhecidas se apresentam mais danificadas e degradadas em comparação à morfologia da peça de poliestireno que não sofreu a ação do ensaio (Figura 29 a). Isso sugere que o envelhecimento pode ter afetado a morfologia da matriz polimérica em algum grau, o que se torna mais difícil de notar quando esta possui a presença do resíduo vegetal.

5.5.3 Espectroscopia por Infravermelho (FTIR) do Polímero Puro e Aditivado

Na Figuras 33, são apresentados, os espectros referentes aos injetados de poliestireno não-envelhecidos, os quais foram incorporados com resíduo vegetal do cupuaçu em diferentes proporções.

Figura 33 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%)



Conforme apresentado, são observados grupos funcionais em duas regiões do espectro: a primeira entre 3050 e 2850 cm^{-1} e a segunda entre 1600 e 650 cm^{-1} . De acordo com a literatura científica, essas bandas são características do poliestireno, sendo referentes a ligações encontrados na molécula do seu monômero (ADENIYI et al., 2022; BENCHOUIA et al., 2023; MYLLÄRI; RUOKO; SYRJÄLÄ, 2015). Dentre os picos destacados, não foram observadas variações expressivas na intensidade dos picos, porém estes não estão presentes para o espectro do polímero com 3% de resíduo, o que pode ter sido ocasionado por alguma interferência externa durante o ensaio ou problema na homogeneização da amostra analisada.

As bandas em 3025, 2915 e 2855 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações axiais de átomos de hidrogênio ligados a carbono (C-H), oxigênio (O-H) e nitrogênio (N-H), comumente presentes na região entre 3400 e 2700 cm^{-1} nos espectros de poliestireno. Além disso, vibrações C-H de alcenos são características do poliestireno na região entre 3080 e 3020 cm^{-1} , enquanto vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos de ligações C-H alifáticas ocorrem na região entre 2960 e 2850 cm^{-1} (BAZARNOVA et al., 2002; KOSTRYUKOV et al., 2023; SILVA, Jefferson Renan Santos da et al., 2022).

Uma característica singular do monômero desse polímero é a presença de anéis aromáticos ligados à cadeia principal, que exibem vibrações características das ligações envolvendo esses compostos. Estas podem ser observadas nos espectros dos polímeros entre 1600 e 650 cm^{-1} . Essas vibrações incluem ligações C-C (entre carbonos do anel e da cadeia principal) e ligações C-H (entre carbonos do anel e hidrogênios adjacentes) (LU, Chao; XIAO; CHEN, 2021).

O pico em 1600 cm^{-1} pode estar relacionado à vibração do estiramento das ligações C-C presentes no anel aromático do estireno. Em torno de 1500 cm^{-1} , são observados dois picos, que podem representar o estiramento das ligações C=C nesse anel (KIEMLE; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2016).

Por fim, os picos destacados na região entre 1500 e 690 cm^{-1} nas figuras podem-se estar relacionados à deformação das ligações C-H presentes nesses anéis (KIEMLE; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2016).

Nas Figuras 34 a 37, são apresentados os espectros referentes ao poliestireno incorporado com resíduo vegetal do cupuaçu em diferentes proporções, os quais todos foram submetidos ao envelhecimento térmico no período de, respectivamente, 15, 30, 45 e 60 dias.

Figura 34 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%) submetido ao envelhecimento térmico por 15 dias.

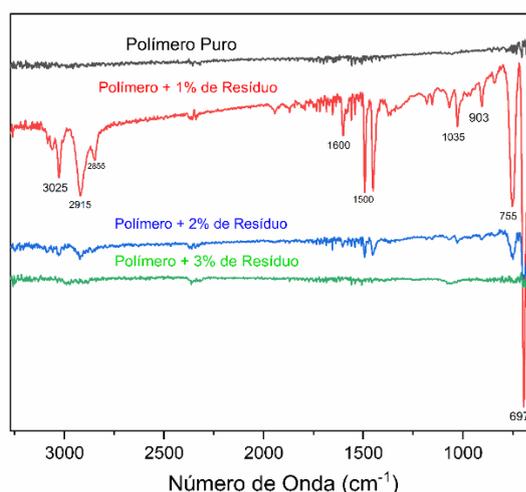


Figura 35 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%) submetido ao envelhecimento térmico por 30 dias.

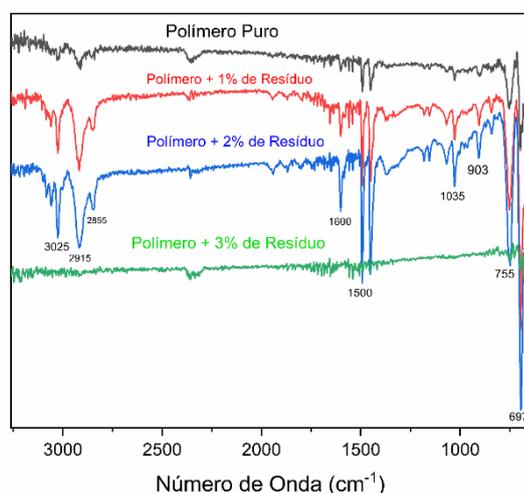


Figura 36 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%) submetido ao envelhecimento térmico por 45 dias.

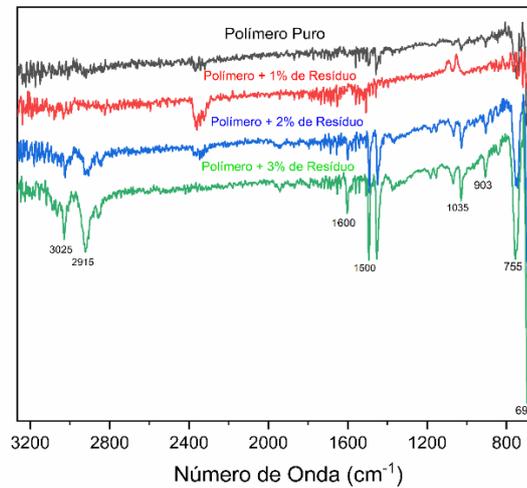
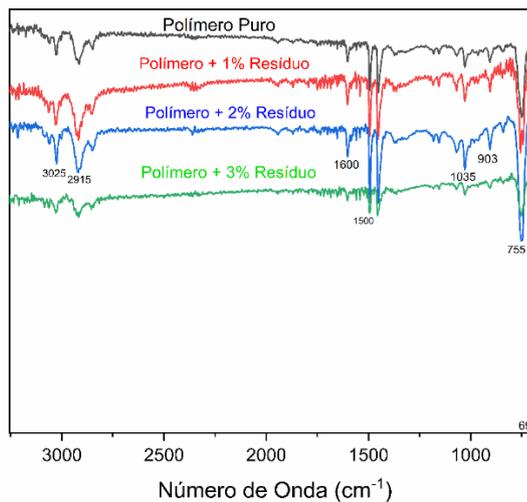


Figura 37 - Espectro de FTIR do poliestireno aditivado com resíduo da casca de cupuaçu (0, 1, 2 e 3%) submetido ao envelhecimento térmico por 60 dias.



Nota-se para os espectros de todas essas figuras, a presença dos mesmos picos referentes as bandas espectrais características do poliestireno, apresentando variação apenas na intensidade do pico da banda espectral e transmitância em alguns espectros.

Com o ensaio de envelhecimento das amostras, era esperado o surgimento de bandas em torno de 1780 a 1710 cm⁻¹, referentes ao aparecimento de grupos carbonilas, fenômeno característico para envelhecimento em meio físico (LIU, Peng et al., 2019; MOUDOUD et al., 2019). Essas moléculas são formadas por conta da interação do carbono com o oxigênio do meio, durante o processo de degradação termo-oxidativa do polímero. Todavia, nessa faixa de região espectral, não é observado esse surgimento desse pico em nenhum espectro.

Como a técnica detecta vibrações da superfície do material, pode-se sugerir que essa análise não detectou os eventos degradativos que podem ter desencadeado a formação de grupos carbonilas no interior do polímero durante o envelhecimento térmico. Outro estudo também avaliou o efeito do uso do aditivo antioxidante na matriz de poliestireno submetido a envelhecimento térmico por estufa e destacaram que algumas mudanças estruturais causadas pela degradação térmica a partir dos resultados de análise térmica e mecânica, porém não identificaram essas mudanças via espectros de FTIR (ARRÁEZ; ARNAL; MÜLLER, 2019).

Pode-se considerar que a variação de fatores, tais como o aumento da temperatura ou aumento do tempo de condicionamento das amostras ao ensaio, poderiam ser eficazes para observação mais relevantes acerca desse fenômeno de envelhecimento pelo infravermelho.

Além disso, é possível notar para as figuras 33, 34 e 35 que alguns picos não conseguem ser identificados para espectros do polímero puro envelhecidos, ou tem a intensidade reduzida, ao passo que eles estão presentes em alguns dos espectros de polímeros com resíduo, principalmente com 1 e 2% de resíduo.

De forma mais específica, na figura 33 (envelhecimento a 15 dias) estes picos não são notados, ao passo que nas figuras 34 e 35 (envelhecimento a, respectivamente, 30 e 45 dias) alguns aparecem, porém, apresentam intensidade reduzida. No caso dessas duas figuras, há uma exceção: apenas os picos presentes entre as regiões entre 1000 a 650 cm^{-1} não sofrem variação na intensidade.

Isso pode confirmar que, dependendo da amostra, o envelhecimento pode ter desencadeado processos degradativos que afetaram a massa do polímero, porém a presença do resíduo pode retardar esses eventos, o que justifica o desaparecimento de certos picos principalmente nos espectros de polímero sem resíduos.

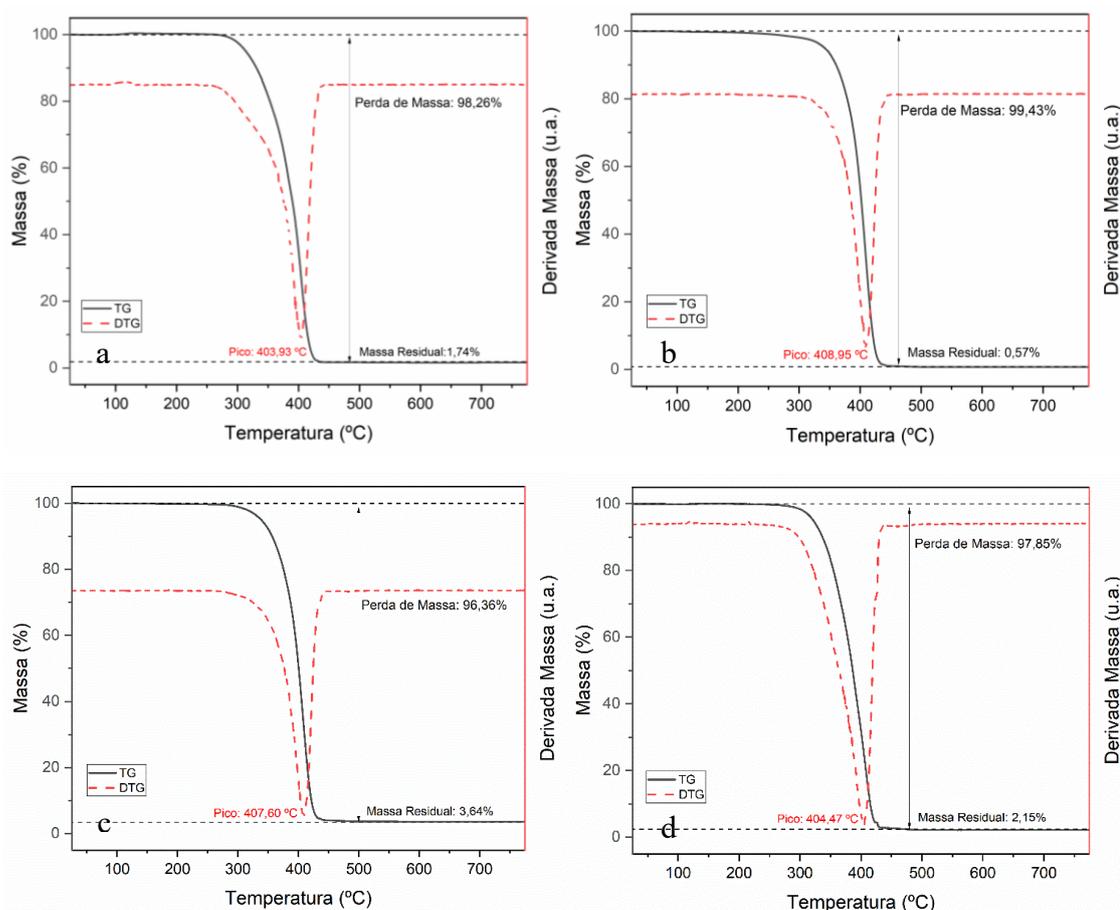
Sobre a intensidade que não varia para picos entre as regiões entre 1000 a 650 cm^{-1} , isso deve-se ao fato de que esses picos representam vibrações de moléculas mais rígidas e de natureza aromática, as quais são mais resistentes e difíceis de serem decompostas, por isso apenas essas se mantiveram intactas após o envelhecimento (LU, Chao; XIAO; CHEN, 2021).

5.5.4 Análise Térmica

5.5.4.1 TG das Peças Injetadas

Na Figura 38, são apresentadas as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas referentes a cada tipo de amostra injetada, variando o percentual de aditivo incorporado (0, 1, 2 e 3%).

Figura 38 - Curvas TGA e DTG para injetado contendo: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.



Nota-se que, em todas as amostras, apenas um evento de degradação, referente à decomposição da cadeia polimérica, entre o intervalo de 300 a 500 °C, o qual já era esperado, baseado em outros trabalhos na literatura (MANSOUR, 2013; YOUSIF; HADDAD, 2013).

É observado um ligeiro aumento na temperatura de degradação do polímero após a incorporação do aditivo, o que demonstra influência da incorporação do material na estabilidade térmica do material, principalmente para peças injetadas contendo 1 e 2% de proporção.

Na Tabela 12, são apresentadas as temperaturas características de degradação obtidas via TG: $T_{5\%}$ e $T_{50\%}$, os quais representam a temperatura onde, respectivamente, 5% e 50% do percentual mássico do material foi degradado, e a T_f , que representa a temperatura máxima do evento degradativo observado.

Tabela 12 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo resíduo incorporado.

Amostra	Formulação	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_f (°C)
0R0D	Polímero Puro	313,55	389,93	438,71
1R0D	Polímero + 1% Resíduo	341,88	401,97	452,02
2R0D	Polímero + 2% Resíduo	338,24	400,51	488,31
3R0D	Polímero + 3% Resíduo	321,67	386,37	493,67

A degradação do poliestireno se dá principalmente por cisão de ligações da cadeia principal e difusão de radicais livres, cujas reações dividem a cadeia polimérica em agrupados de monômeros de baixa massa molecular ao longo do processo degradativo (MANSOUR, 2013; YOUSIF; HADDAD, 2013).

Esses radicais livres, através do aumento da temperatura, podem mover-se entre as cadeias poliméricas, favorecendo a degradação térmica pela quebra das ligações dessas moléculas (MANSOUR, 2013).

Nesse sentido, com a incorporação do aditivo, a presença de seus componentes pode atuar como barreira física para esses radicais livres. Além disso, seu caráter antioxidante pode retardar o efeito da temperatura na mobilidade das cadeias do polímero, bem como absorver o fluxo de calor transferido para a massa do polímero, evitando assim o acúmulo excessivo de energia na forma de calor que estimularia reações de oxidação nos estágios iniciais de degradação do material (MANSOUR, 2013).

Amostras contendo aditivo em proporções de 1, 2 e 3%, apresentaram um aumento na T_f de aproximadamente 3%, 11% e 13%, quando comparadas ao polímero puro, corroborando com os resultados mecânicos.

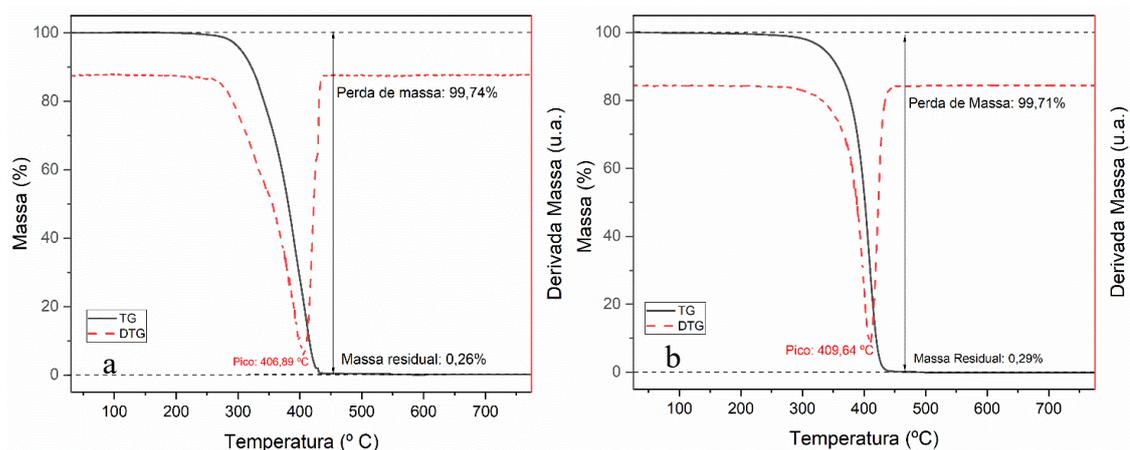
Porém, em relação à concentração de 3%, possivelmente não houve uma boa dispersão das partículas, o que não favoreceu seus resultados mecânicos.

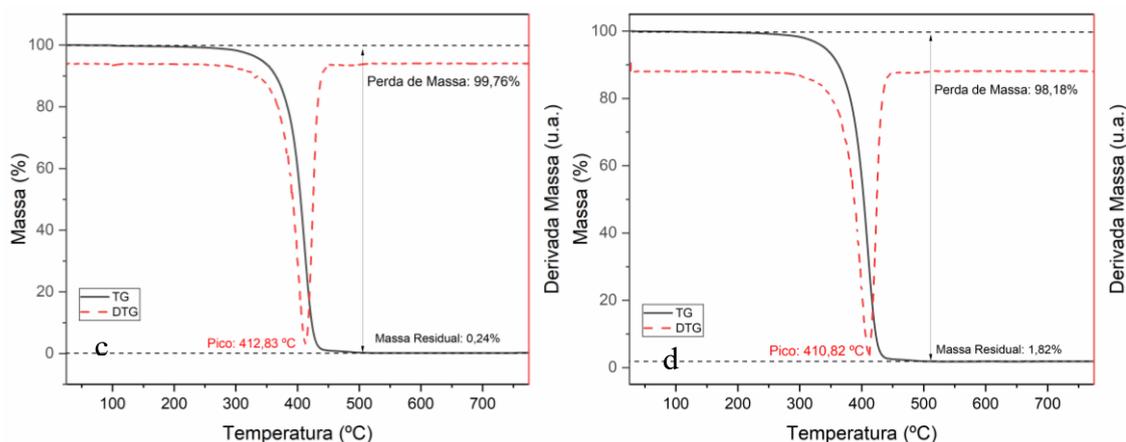
Por outro lado, a temperatura final de degradação observada em amostras aditivadas pode estar relacionada à presença de componentes fenólicos presentes no resíduo, implicando em maior energia para quebra de ligações, aumentando sua resistência à degradação (ALBUQUERQUE et al., 2021; TURTURICĂ et al., 2016).

Além disso, a presença de alto teor de lignina, também pode ter influenciado a estabilidade térmica dos polímeros, conforme observado por Barzegari e colaboradores (2013). Lignina gera grandes percentuais de material carbonizado em altas temperaturas (massa residual), o que justifica o aumento do teor percentual de resíduo proporcional ao aumento da proporção do resíduo (BARZEGARI et al., 2013).

Na Figura 39, são apresentadas as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas referentes a cada tipo de amostra injetada, variando o percentual de aditivo incorporado (0, 1, 2 e 3%), as quais foram submetidas a envelhecimento térmico por 15 dias.

Figura 39 - Curvas TGA e DTG para injetados submetidos ao envelhecimento térmico por 15 dias, contendo: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.





Amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento em 15 dias (Figura 38) não apresentaram novos eventos quando comparadas às amostras sem envelhecimento (Figura 37). Em relação a temperatura de pico na curva da derivada, é observado novamente um padrão similar anteriormente destacado; todas as temperaturas das curvas referentes aos polímeros contendo o aditivo foram ligeiramente superiores à temperatura observada para a curva da amostra contendo apenas polímero puro.

Na Tabela 13, são apresentadas as temperaturas características de degradação obtidas via TG: $T_{5\%}$ e $T_{50\%}$ e a T_f .

Tabela 13 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo resíduo incorporado, submetidos ao envelhecimento térmico por 15 dias.

Amostra	Formulação	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_f (°C)
0R15D	Polímero Puro	304,61	381,22	435,68
1R15D	Polímero + 1% Resíduo	334,79	401,49	470,03
2R15D	Polímero + 2% Resíduo	342,1	405,02	506,59
3R15D	Polímero + 3% Resíduo	340,49	403,19	503,18

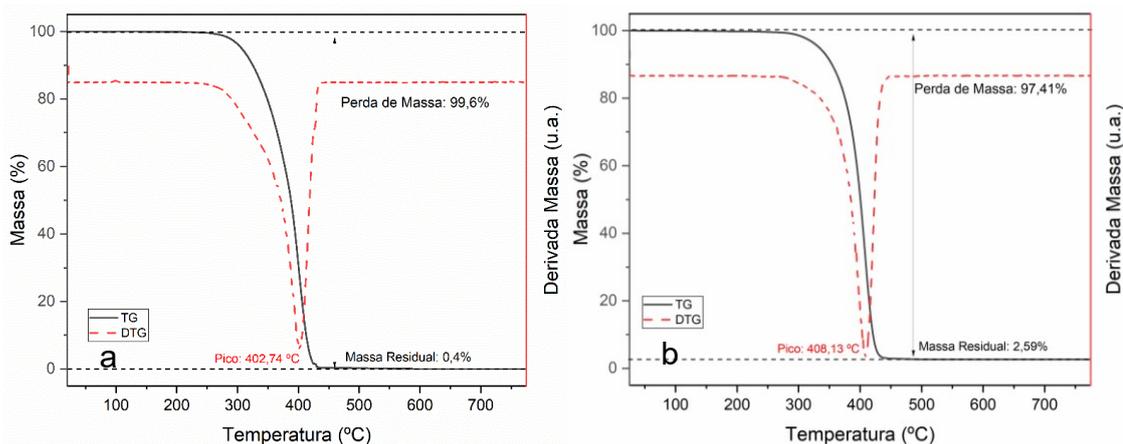
Comparando os dados da Tabela 12 e 13, nota-se que as temperaturas de degradação das amostras contendo apenas polímero puro decaíram em função do envelhecimento térmico, tal qual era esperado. Isso mostra que houve algum grau de degradação da massa do polímero em função do envelhecimento.

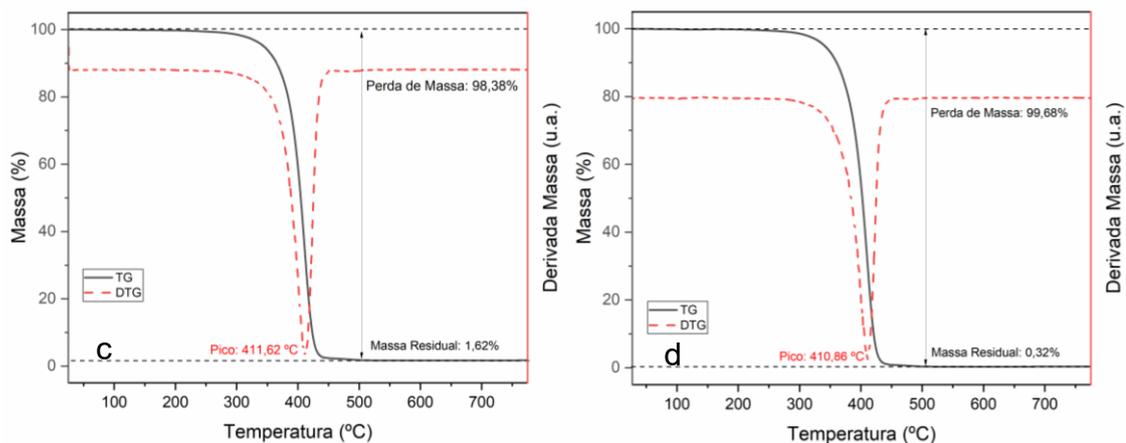
Conforme discutido anteriormente, em condições normais, a presença de radicais livres no interior do polímero é responsável pela promoção da degradação do material. Quando o material é submetido ao envelhecimento térmico, a vibração das moléculas da cadeia é maior, o que facilita a cisão das ligações e reações de oxidação por conta da ação dos radicais livres que interagem com a molécula. Com isso, grupos funcionais oxigenados ou de baixa massa molecular tendem a ser formados durante esse intervalo de envelhecimento térmico do injetado com polímero puro, o que propicia a degradação termo-oxidativa e, conseqüentemente, a redução da estabilidade térmica do material (ARRÁEZ; ARNAL; MÜLLER, 2019).

Todavia, é perceptível novamente a influência do aditivo na massa do polímero. Isso porque as temperaturas são superiores para as formulações contendo o resíduo. Além disso, comparando, novamente os dados das Tabelas 12 e 13, percebe-se que os valores não sofreram redução em função do envelhecimento submetido, tal qual foi visto na amostra sem aditivo.

Na Figura 40, são apresentadas as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas referentes a cada tipo de amostra injetada, variando o percentual de aditivo incorporado (0, 1, 2 e 3%), as quais foram submetidas a envelhecimento térmico por 30 dias.

Figura 40 - Curvas TGA e DTG para injetados submetidos ao envelhecimento térmico por 30 dias, contendo: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.





Nota-se, a partir das temperaturas de pico na curva da derivada, o mesmo padrão observado nas figuras anteriores. Todavia, o intervalo de temperatura que difere a temperatura de pico da amostra contendo polímero puro para as demais foi maior comparado ao observado na Figura 39. Isso sugere, como esperado, que os fenômenos de degradação na massa do polímero podem ter sido mais agressivos para intervalo de 30 dias no polímero puro, porém nas outras formulações, a presença do aditivo ainda permitiu a estabilidade térmica do material.

Na Tabela 14, são apresentadas as temperaturas características de degradação obtidas via TG: $T_{5\%}$ e $T_{50\%}$ e a T_f .

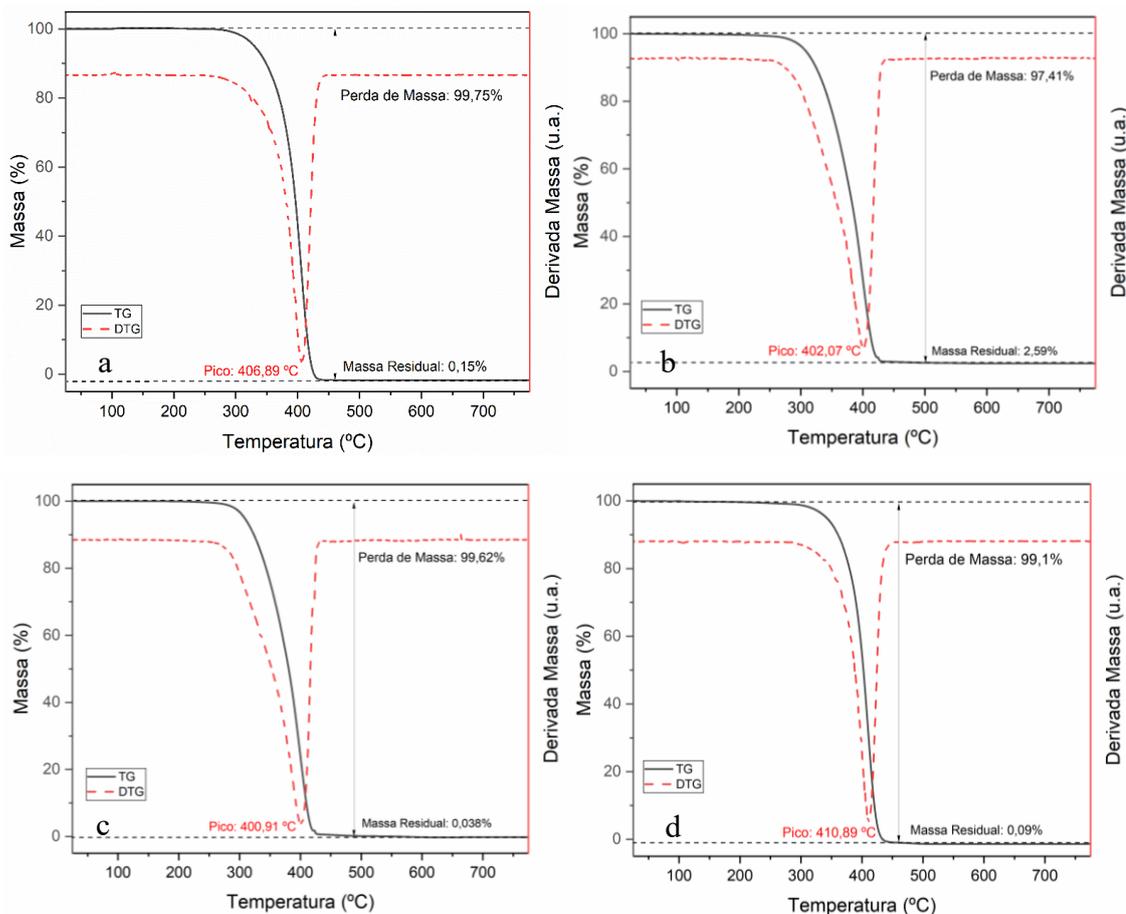
Tabela 14 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo resíduo incorporado, submetidos ao envelhecimento térmico por 30 dias.

Amostra	Formulação	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_f (°C)
0R30D	Polímero Puro	306,71	387,84	436,9
1R30D	Polímero + 1% Resíduo	333,59	400,51	448,43
2R30D	Polímero + 2% Resíduo	344,24	404,61	512,51
3R30D	Polímero + 3% Resíduo	340,62	402,28	505,22

Os dados presentes na Tabela 14 se assemelham ao comportamento observado na Tabela 13, em que a amostra contendo apenas polímero puro apresentou degradação mais rápida do que a amostra não-envelhecida, porém amostras contendo aditivo mantiveram a estabilidade térmica das amostras comparadas às amostras não-envelhecidas (Tabela 12).

Na Figura 41, são apresentadas as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas referentes a cada tipo de amostra injetada, variando o percentual de aditivo incorporado (0, 1, 2 e 3%), as quais foram submetidas a envelhecimento térmico por 45 dias.

Figura 41 - Curvas TGA e DTG para injetados submetidos ao envelhecimento térmico por 45 dias, contendo: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.



Na Tabela 15, são apresentadas as temperaturas características de degradação obtidas via TG: $T_{5\%}$ e $T_{50\%}$ e a T_f .

Tabela 15 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo resíduo incorporado, submetidos ao envelhecimento térmico por 45 dias.

Amostra	Formulação	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_f (°C)
0R45D	Polímero Puro	330,31	396,64	442,45

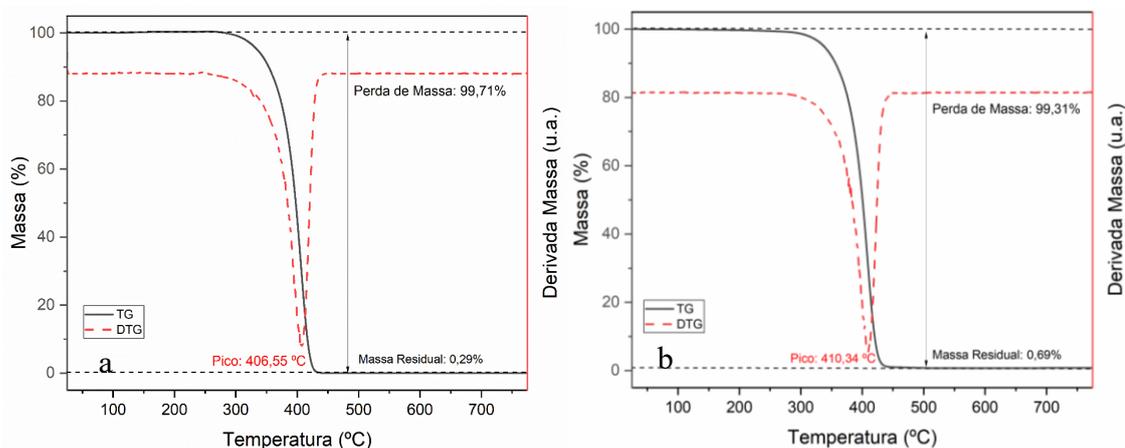
1R45D	Polímero + 1% Resíduo	307,58	382,45	436,67
2R45D	Polímero + 2% Resíduo	308,1	380,69	488,72
3R45D	Polímero + 3% Resíduo	341,96	402,39	506,41

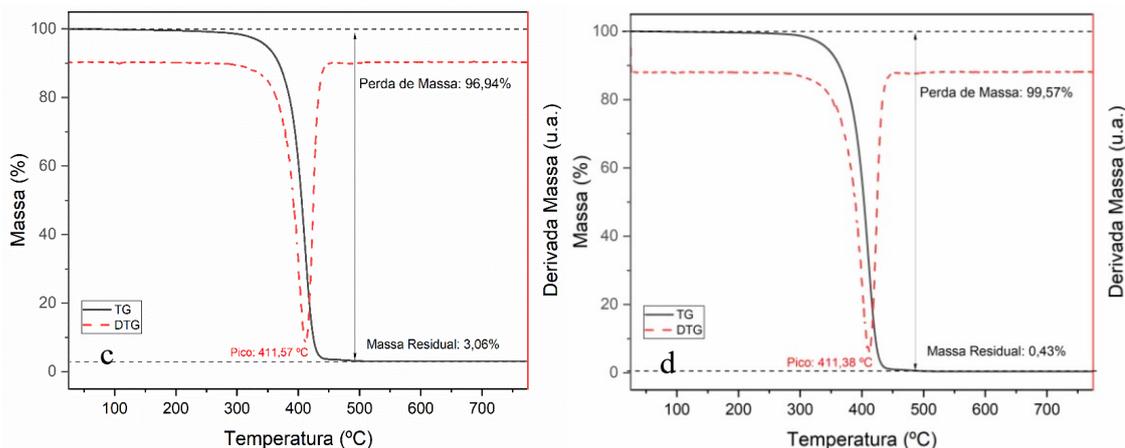
O comportamento das amostras envelhecidas a 45 dias foi diferente das demais. O pico da temperatura de derivada, bem como as temperaturas de degradação foram inferiores para amostras contendo 1 e 2% apresentaram um comportamento inferior à amostra com polímero puro.

Isso não sugere que o aditivo influencia negativamente nas propriedades durante o intervalo de 45 dias, visto que as análises foram feitas em amostras aleatórias. Esse comportamento provavelmente deve-se a condições de processamento que podem ter afetado a dispersão do aditivo. Nesse caso, os dados dessas amostras envelhecidas a 45 dias devem ser desconsiderados, visto que não há uma justificativa coerente para os resultados apresentados e possivelmente outras amostras apresentariam comportamento diferente.

Por fim, na Figura 42, são apresentadas as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas referentes a cada tipo de amostra injetada, variando o percentual de aditivo incorporado (0, 1, 2 e 3%), as quais foram submetidas a envelhecimento térmico por 60 dias.

Figura 42 - Curvas TGA e DTG para injetados submetidos ao envelhecimento térmico por 60 dias, contendo: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% e (d) 3% de resíduo vegetal incorporado na massa do polímero.





O comportamento observado anteriormente novamente se repete ao se analisar as amostras submetidas a envelhecimento por 60 dias. Todas as amostras contendo aditivo apresentaram temperaturas de pico da derivada superiores à temperatura da curva da amostra contendo apenas o polímero.

Na Tabela 16, são apresentadas as temperaturas características de degradação obtidas via TG: $T_{5\%}$ e $T_{50\%}$ e a T_f .

Tabela 16 - Temperaturas de degradação das amostras injetadas contendo aditivo incorporado, submetidos ao envelhecimento térmico por 60 dias

Amostra	Formulação	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	T_f (°C)
0R60D	Polímero Puro	335,32	397,71	443,51
1R60D	Polímero + 1% Resíduo	337,46	400,45	477,17
2R60D	Polímero + 2% Resíduo	348,18	405,41	508,16
3R60D	Polímero + 3% Resíduo	343,84	403,51	508,51

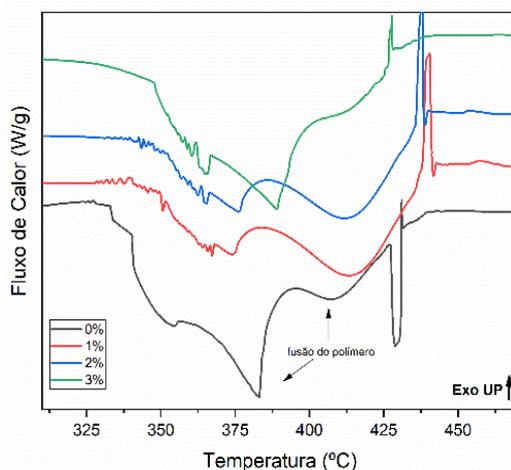
Em conjunção ao comportamento observado na figura 41, os dados da Tabela 16 demonstraram que a incorporação do aditivo aumentou relativamente a estabilidade térmica das amostras, visto que não houve variação nas temperaturas de degradação em todas as amostras quando comparado aos dados presente na tabela 12 (amostras não-envelhecidas). Esse foi o mesmo comportamento observado anteriormente.

Em suma, pode-se denotar, a partir dessas observações, que o resíduo tem forte potencial para atuar com estabilizante térmico em matrizes poliméricas.

5.5.4.2 DSC das Peças Injetadas

Na Figura 43, são apresentadas as curvas de DSC referentes a cada tipo de amostra injetada, variando o percentual de aditivo vegetal incorporado (0, 1, 2 e 3%).

Figura 43 - Curvas de DSC para injetados contendo resíduo da casca de cupuaçu (nas proporções de 0, 1, 2 e 3 %).



Todas as curvas apresentam duas curvaturas de maior ou menor proeminência entre o intervalo de 350 a 450 °C, as quais podem ser interpretadas como processos endotérmicos referentes à fusão (T_m) da massa do polímero (MANSOUR, 2013; NEWTON BALAKRISHNAN et al., 2022). Isso corrobora com o padrão nas curvas termogravimétricas da amostra, onde houve perda de massa observada nesse intervalo, bem como a temperatura de pico da derivada, que também se encontrou dentro dessa faixa de temperatura para as curvas de todos os injetados.

Nota-se que o padrão dessas curvaturas observado para a curva do injetado puro é diferente do padrão das curvas para o polímero com 1 e 2% do aditivo; o primeiro pico da curva do polímero puro é mais perceptível, ao passo que a segunda curvatura é mais discreta. Todavia, é observado algo oposto para as curvas 1 e 2%, onde o primeiro pico é pouco intenso e a curvatura é mais expressiva. Essa discrepância de comportamento pode ter associação direta com a incorporação do aditivo.

O primeiro pico pode estar relacionado à degradação de moléculas de baixa massa molecular fracamente ligadas à cadeia principal do polímero (YOUSIF; HADDAD, 2013). Isso

explica o porquê esse pico é mais proeminente apenas para o polímero puro, visto que os componentes do resíduo podem inibir essas interações entre os radicais livres e moléculas na cadeia principal, conforme discutido anteriormente nos resultados de TG.

Corroborando com isso, há um pico presente apenas na curva do injetado puro, em torno de 425 °C, que também pode estar relacionado a alguma estrutura molecular formada a partir da interação dos radicais livres com moléculas da cadeia principal.

Por outro lado, a segunda curvatura é mais expressiva para as curvas dos injetados contendo o aditivo, justamente porque elas podem representar não apenas a decomposição da massa do polímero, mais também dos componentes celulósicos e não-celulósicos do resíduo (VALERO et al., 2024).

Em adição, há certas protuberâncias discretas entre o intervalo de 350 e 375 °C, as quais podem ser observadas nas curvas dos injetados com aditivo, mas que não são vistas no injetado puro, que também podem estar relacionados a degradação desses componentes do resíduo.

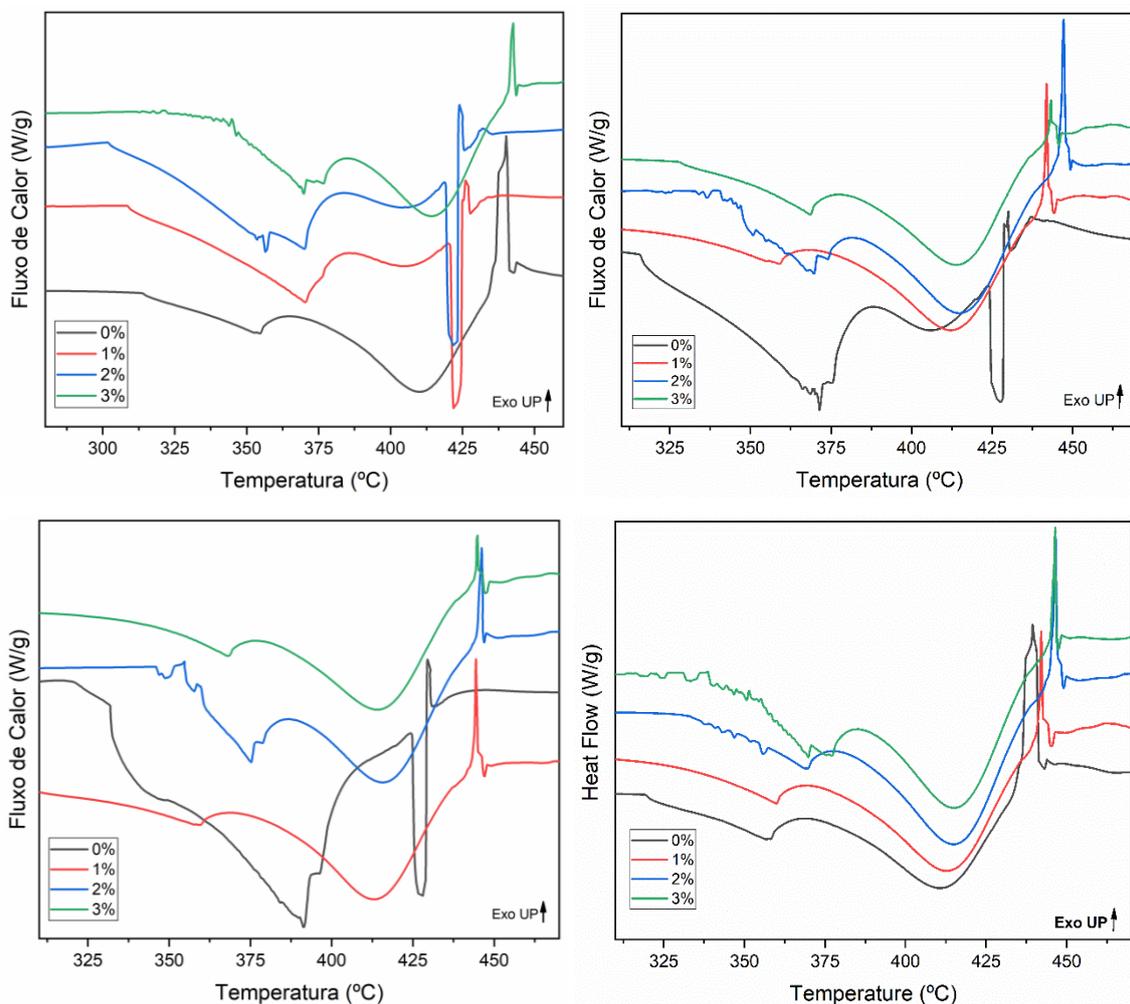
Por fim, próximo a 435 °C são notados picos apenas nos injetados com aditivo, principalmente com 1 e 2%, os quais podem estar relacionados com a decomposição de compostos moleculares com estrutura mais rígida que apresenta maior entalpia de ligação, tais como a lignina, visto que os resíduos apresentam alto teor desse componente, conforme visto na caracterização química.

Essas observações demonstram que a incorporação do aditivo pode realmente afetar positivamente algum grau a estabilidade térmica do material, corroborando com a discussão feita na análise termogravimétrica dos injetados.

A curva do polímero contendo 3% de aditivo não apresenta o padrão das partes anteriores, o que corrobora com a discussão dos resultados mecânicos e FTIR, em que se notou que essa formulação apresentou comportamento irregular comparado às anteriores, o que pode sugerir que a dispersão das partículas não é tão eficaz nesse caso, o que compromete o desempenho da atuação do aditivo no interior do polímero.

Na Figura 44, são apresentadas, respectivamente, as curvas de DSC referentes ao poliestireno incorporado com resíduo vegetal da casca do cupuaçu em diferentes proporções, os quais todos foram submetidos ao envelhecimento térmico no período de, respectivamente, 15, 30, 45 e 60 dias.

Figura 44 - Curvas de DSC Para injetados contendo resíduo da casca de cupuaçu (a) 0%, (b)1%, (c) 2% e (d) 3% submetido ao envelhecimento térmico por, respectivamente, 15, 30, 45 e 60 dias.



O comportamento das curvas na figura 44, referentes ao tempo de envelhecimento, respectivamente, 15 e 30 dias, segue um padrão similar ao observado na Figura 43, visto que não foram observadas mudanças significativas. Isso sugere que, possivelmente, os efeitos degradativos que podem ter ocorrido nos injetados não é facilmente perceptível nos primeiros 30 dias de condicionamento das amostras ao teste.

Todavia, um padrão mais anômalo é notado nas curvas referentes ao tempo de envelhecimento de, respectivamente, 45 e 60 dias. Conforme discutido na análise termogravimétrica dos injetados, entende-se que o envelhecimento térmico pode estimular reações de oxidação, o que promove aumento da formação de grupos funcionais oxigenados ou de baixo peso molecular. Com isso, pode-se sugerir que um aumento da densidade de

agrupamentos oxigenados fortemente ligadas à cadeia principal do polímero com o tempo de intervalo de envelhecimento (LIU, Shuaishuai; FIFIELD; BOWLER, 2021; LIU, Siyu et al., 2024).

Para amostras com polímero puro, o pico observado nas curvas de envelhecimento a 15 e 30 dias não é mais notado nas curvas de envelhecimento a 45 e 60 dias. Em contrapartida, nas curvas referentes ao envelhecimento a 45 e 60 dias, é notado um novo pico próximo de 435 °C. Isso sugere que houve a formação de estruturas moleculares de maior estabilidade térmica, as quais foram propiciadas em função das reações de oxidação promovidas durante o maior tempo de envelhecimento (ARRÁEZ; ARNAL; MÜLLER, 2019; LIU, Shuaishuai; FIFIELD; BOWLER, 2021).

Além disso, diferentemente do que foi observado nas curvas termogravimétricas, as curvas sugerem que o envelhecimento em 45 dias já afeta a estabilidade térmica, visto que os picos iniciais de degradação do material aparecem em temperaturas mais baixas, o que era esperado por conta do processo de termo-oxidação ocorrido (ARRÁEZ; ARNAL; MÜLLER, 2019).). Ainda assim, em todas as figuras é evidente que os injetados com aditivo apresentaram maior estabilidade térmica, o que corrobora com a eficácia da ação do resíduo como estabilizante térmico anteriormente discutida, sugerindo que a entalpia de ligação da cadeia do monômero é maior com a incorporação do aditivo vegetal.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, resíduos particulados da casca de cupuaçu foram incorporados como carga vegetal em injetados de poliestireno em diferentes percentuais mássicos (1, 2 e 3%), a fim de avaliar sua influência nas propriedades no polímero.

A caracterização do resíduo revelou um alto teor de lignina e considerável teor de celulose, além de apresentar boa atividade antioxidante. A incorporação do aditivo na matriz polimérica em diferentes concentrações impactou positivamente as propriedades mecânicas do polímero, aumentando a tensão máxima de ruptura. A estabilidade térmica também foi significativamente aumentada com a presença do aditivo, como evidenciado pelas curvas de TG/DSC.

Análises de MEV na região de fratura das amostras injetados revelaram uma dispersão homogênea das partículas de resíduo na matriz polimérica, principalmente para as concentrações de 1% e 2%.

Os resultados do envelhecimento térmico por estufa indicaram que os injetados contendo apenas o polímero puro apresentaram um desempenho inferior nas propriedades mecânicas e térmicas após envelhecimento. Os injetados puros também exibiram uma região de fratura mais danificada em comparação aos injetados com aditivo, o que sugere que a presença do aditivo pode ter interferido nos processos degradativos ocorridos durante o envelhecimento.

Apesar de a espectroscopia no infravermelho (FTIR) não ter revelado mudanças significativas na estrutura molecular do polímero após o envelhecimento térmico, as análises de TG/DSC corroboram a influência do aditivo na estabilidade térmica do material. Os injetados contendo o aditivo apresentaram maior resistência à degradação térmica, principalmente em concentrações de 1% e 2%, evidenciando o potencial da casca do cupuaçu como estabilizante térmico para o poliestireno cristal.

Por fim, esse estudo demonstra a viabilidade de utilizar a casca do cupuaçu como aditivo de proteção térmica em poliestireno, contribuindo para a valorização de um resíduo agroindustrial abundante na Amazônia. Essa aplicação abre novas possibilidades para o desenvolvimento de materiais poliméricos com características aprimoradas, além de promover

a sustentabilidade ambiental e a redução do impacto ambiental associado ao descarte de resíduos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Complementar os testes mecânicos com ensaios no modo flexão e impacto;
- Fazer estudos reológicos por meio de reometria de cisalhamento, reometria capilar e DMA (Análise Dinâmico Mecânica);
- Fazer extração fitoquímica para a produção de *masterbatch* para evitar a formação de aglomerados de partículas;

Testar outros materiais vegetais com o objetivo de verificar seus potenciais tecnológicos como aditivos para polímero

REFERÊNCIAS

- ABEYKOON, Chamil. Sensing technologies for process monitoring in polymer extrusion: A comprehensive review on past, present and future aspects. *Measurement: Sensors*, v. 22, p. 100381, 1 ago. 2022. Acesso em: 17 abr. 2024.
- ABUD, Ana Karla de S.; NARAIN, Narenda. Incorporação da farinha de resíduo do processamento de polpa de fruta em biscoitos: uma alternativa de combate ao desperdício. *BRAZILIAN JOURNAL OF FOOD TECHNOLOGY*, v. 12, n. 04, p. 257–265, 13 jan. 2010.
- ADENIYI, Adewale et al. Effect of fiber content on the physical and mechanical properties of plantain fiber reinforced polystyrene composite. *Advances in Materials and Processing Technologies*, v. 8, n. 4, p. 4244–4256, 2 out. 2022.
- ALBUQUERQUE, Bianca R. et al. Phenolic compounds: current industrial applications, limitations and future challenges. *Food & Function*, v. 12, n. 1, p. 14–29, 2021.
- ALMEIDA, Gustavo Foresto Brito de. Femtosecond laser writing of nonlinear waveguides in Gorilla® Glass and L-threonine organic crystals. 2018. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- AMPELLI, Claudio et al. Calorimetric study of the inhibition of runaway reactions during methylmethacrylate polymerization processes. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 19, n. 5, p. 419–424, 1 set. 2006. Acesso em: 18 jan. 2023.
- ANDRADE, Julianna Karla Santana et al. α -Amylase inhibition, cytotoxicity and influence of the in vitro gastrointestinal digestion on the bioaccessibility of phenolic compounds in the peel and seed of *Theobroma grandiflorum*. *Food Chemistry*, v. 373, p. 131494, mar. 2022.
- ARRÁEZ, Francisco J.; ARNAL, María Luisa; MÜLLER, Alejandro J. Thermal degradation of high-impact polystyrene with pro-oxidant additives. *Polymer Bulletin*, v. 76, n. 3, p. 1489–1515, 24 mar. 2019.
- ASADI, Hastia et al. Artificial Weathering Mechanisms of Uncoated Structural Polyethylene Terephthalate Fabrics with Focus on Tensile Strength Degradation. *Materials*, v. 14, n. 3, p. 618, 29 jan. 2021.
- ASTM - D638. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: Standard test method for tensile properties of plastics. [S.l: s.n.], 2014
- ASTM D638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. . [S.l: s.n.], 2016
- ASTM D4549-15. Standard Classification System and Basis for Specification for Polystyrene and Rubber-Modified Polystyrene Molding and Extrusion Materials (PS). [S.l: s.n.], 2021
- ASTM D5510-94. . [S.l.]: : Standard Practice for Heat Aging of Oxidatively Degradable Plastics. , 1994

AURIEMMA, Maria et al. Blending poly(3-hydroxybutyrate) with tannic acid: Influence of a polyphenolic natural additive on the rheological and thermal behavior. *European Polymer Journal*, v. 63, p. 123–131, 1 fev. 2015. Acesso em: 20 mar. 2023.

AVILA-SOSA, Raúl et al. Antioxidant Properties of Amazonian Fruits: A Mini Review of In Vivo and In Vitro Studies. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, v. 2019, p. 1–11, 17 fev. 2019.

BANERJEE, Jhumur et al. Bioactives from fruit processing wastes: Green approaches to valuable chemicals. *Food Chemistry*, v. 225, p. 10–22, jun. 2017.

BARIANI, Melissa et al. Furfural production from rice husks within a biorefinery framework. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 11, n. 3, p. 781–794, 20 jun. 2021.

BARROS, Helena Rudge de Moraes et al. Evaluation of the distribution and metabolism of polyphenols derived from cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) in mice gastrointestinal tract by UPLC-ESI-QTOF. *Journal of Functional Foods*, v. 22, p. 477–489, 1 abr. 2016. Acesso em: 21 mar. 2023.

BARZEGARI, M. Reza et al. Thermal Analysis of Highly Filled Composites of Polystyrene with Lignin. *Polymers and Polymer Composites*, v. 21, n. 6, p. 357–366, 1 jul. 2013.

BAZARNOVA, N G et al. *Metody issledovaniya drevesiny i ee proizvodnykh (Methods to Study Wood and Its Derivatives)*, Barnaul: Altai. Gos. Univ, 2002.

BENCHOUIA, Houssam Eddine et al. An experimental evaluation of a new eco-friendly insulating material based on date palm fibers and polystyrene. *Journal of Building Engineering*, v. 65, p. 105751, abr. 2023.

BOONSUK, Phetdaphat et al. Structure-properties relationships in alkaline treated rice husk reinforced thermoplastic cassava starch biocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 167, p. 130–140, jan. 2021.

BORGES, Mariana S. et al. Evaluation of residual biomass produced in Cerrado Tocantinense as potential raw biomass for biorefinery. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 12, n. 8, p. 3055–3066, 28 ago. 2022.

BORSOI, Cleide et al. Grape stalk fibers as reinforcing filler for polymer composites with a polystyrene matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 18, 10 maio 2019.

CÁCERES, Carlos A.; CANEVAROLO, Sebastião V. Cisão de cadeia na degradação termomecânica do poliestireno sob múltiplas extrusões. *Polímeros*, v. 18, n. 4, p. 348–352, 2008.

CALVA-ESTRADA, Sergio J.; JIMÉNEZ-FERNÁNDEZ, Maribel; LUGO-CERVANTES, Eugenia. Protein-Based Films: Advances in the Development of Biomaterials Applicable to Food Packaging. *Food Engineering Reviews*, v. 11, n. 2, p. 78–92, 18 jun. 2019.

CAMPOS-RODRIGUEZ, Jordy et al. Copoazú (*Theobroma grandiflorum*): Botanical characterization, nutritional composition, antioxidant activity and bioactive compounds. *Agroindustrial Science*, v. 11, n. 3, p. 339–343, 30 dez. 2021.

- CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. [S.l.: s.n.], 2002. v. 24.
- CARVALHO, Antonio José Felix; TROVATTI, Eliane; CASALE, Cayque Alvarez. Polystyrene/cellulose nanofibril composites: Fiber dispersion driven by nanoemulsion flocculation. *Journal of Molecular Liquids*, v. 272, p. 387–394, 15 dez. 2018. Acesso em: 21 nov. 2022.
- CASTRO, Priscila Machado de et al. Preparation and characterization of steam and CO₂ activated carbon from Brazil nut shell. *Bioscience Journal*, v. 39, p. e39054, 31 mar. 2023.
- CAVALCANTE, Paulo B. Frutas Comestíveis da Amazônia, 5a Edição. Museu Paraense Emílio Goeldi, Belém, Brazil, 1991.
- CELINA, Mathew et al. Overview of accelerated aging and polymer degradation kinetics for combined radiation-thermal environments. *Polymer Degradation and Stability*, v. 166, p. 353–378, 1 ago. 2019. Acesso em: 20 dez. 2022.
- CHERKASHINA, Natalia Igorevna et al. Synthesis and Properties of Polystyrene Composite Material with Hazelnut Shells. *Polymers*, v. 15, n. 15, p. 3212, 28 jul. 2023.
- CIONITA, Tezara et al. The Influence of Filler Loading and Alkaline Treatment on the Mechanical Properties of Palm Kernel Cake Filler Reinforced Epoxy Composites. *Polymers*, v. 14, n. 15, p. 3063, 28 jul. 2022.
- CORREA, Daniel S et al. Two-photon polymerization fabrication of doped microstructures. [S.l.]: InTech, 2012. v. 30.
- CREMONEZ, Paulo André. Biodigestão anaeróbia no tratamento de resíduos lignocelulósicos. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 2, n. 4, 31 dez. 2013.
- DA COSTA, Helson Moreira; RAMOS, Valéria Dutra. VULCANIZAÇÃO DA BORRACHA NATURAL COM ÓLEOS VEGETAIS – ANÁLISE TEÓRICA DO PROCESSO ATRAVÉS DA MODELAGEM MOLECULAR. *REVISTA FOCO*, v. 16, n. 7, p. e2445, 14 jul. 2023.
- DA SILVA, Lenice Soares; PIERRE, Fernanda Cristina. Aplicabilidade do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (willd. Ex spreng.) Schum.) Em produtos e subprodutos processados. *Tekhn e Logos*, v. 12, n. 1, p. 19–33, 2021.
- DE ALMEIDA, GUSTAVO SPINA GAUDÊNCIO; DE SOUZA, WANDER BURIELO. Engenharia dos polímeros: tipos de aditivos, propriedades e aplicações. [S.l.]: Saraiva Educação SA, 2015.
- DE OLIVEIRA, Thiago Belchior; GENOVESE, Maria Inés. Chemical composition of cupuassu (*Theobroma grandiflorum*) and cocoa (*Theobroma cacao*) liquors and their effects on streptozotocin-induced diabetic rats. *Food Research International*, v. 51, n. 2, p. 929–935, 1 maio 2013. Acesso em: 21 mar. 2023.
- DE OLIVEIRA, Thiago Belchior; ROGERO, Marcelo Macedo; GENOVESE, Maria Inés. Polyphenolic-rich extracts from cocoa (*Theobroma cacao* L.) and cupuassu (*Theobroma*

grandiflorum Willd. Ex Spreng. K. Shum) liquors: A comparison of metabolic effects in high-fat fed rats. *PharmaNutrition*, v. 3, n. 2, p. 20–28, abr. 2015.

DE PAOLI, Marco Aurelio. *Degradação e estabilização de polímeros*. [S.l.]: Artliber São Paulo, 2009.

DEBONI, Tamires Liza et al. Evolution of the quality of forest biomass for energy generation in a cogeneration plant. *Renewable Energy*, v. 135, p. 1291–1302, maio 2019.

DO CARMO FREITAS, Erlania et al. Processamento e caracterização físico-química de farinhas de resíduos de polpas de frutas congeladas da *Theobroma grandiflorum* e *Fragaria vesca*. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, v. 17, n. 4, p. 425–432, 2015.

DORNAS, Waleska Claudia Amaral et al. Flavonoides: potencial terapêutico no estresse oxidativo. 2007.

DOS SANTOS, Mary et al. Amazonian Native Palm Fruits as Sources of Antioxidant Bioactive Compounds. *Antioxidants*, v. 4, n. 3, p. 591–602, 7 set. 2015.

EBEWELE, Robert Oboigbaotor. *Polymer science and technology*. [S.l.]: CRC Press, 2000.

ESPITIA, Paula Judith Pérez et al. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. *Food Hydrocolloids*, v. 35, p. 287–296, 1 mar. 2014. Acesso em: 20 mar. 2023.

FATMAWATI, Akbarningrum; NURTONO, Tantular; WIDJAJA, Arief. Thermogravimetric kinetic-based computation of raw and pretreated coconut husk powder lignocellulosic composition. *Bioresource Technology Reports*, v. 22, p. 101500, jun. 2023.

FERNANDES, Luiz A et al. Fontes de potássio na produtividade, nutrição mineral e bromatologia do maxixe do reino. *Horticultura Brasileira*, v. 31, n. 4, p. 607–612, dez. 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-05362013000400016&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 16 abr. 2023.

FERRAZ, Patrícia Ferreira Ponciano et al. Agricultural Residues of Lignocellulosic Materials in Cement Composites. *Applied Sciences*, v. 10, n. 22, p. 8019, 12 nov. 2020.

FIORELLI, Juliano; BUENO, Stephen Bonilla; CABRAL, Matheus Roberto. Assessment of multilayer particleboards produced with green coconut and sugarcane bagasse fibers. *Construction and Building Materials*, v. 205, p. 1–9, 30 abr. 2019. Acesso em: 16 abr. 2023.

FRIES, Elke et al. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 15, n. 10, p. 1949, 2013.

GANDINI, Alessandro et al. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 3, p. 1637–1669, 10 fev. 2016.

GHASEMIAN, S. et al. An overview of global energy scenarios by 2040: identifying the driving forces using cross-impact analysis method. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 21, n. 11, p. 7749–7772, 25 jul. 2024.

GIULIANO, Aristide et al. Process Pathways Optimization for a Lignocellulosic Biorefinery Producing Levulinic Acid, Succinic Acid, and Ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 40, p. 10699–10717, 12 out. 2016.

GOBIN, Maëlle et al. Synthesis and characterisation of bio-based polyester materials from vegetable oil and short to long chain dicarboxylic acids. *Industrial Crops and Products*, v. 70, p. 213–220, 1 ago. 2015. Acesso em: 24 jan. 2023.

GONDIM, T M de S et al. Aspectos da produção de cupuaçu. Embrapa acre. Documentos, 2001.

GRIGORIADI, Kalouda et al. Physical Ageing of Polystyrene: Does Tacticity Play a Role? *Macromolecules*, v. 52, n. 15, p. 5948–5954, 13 ago. 2019.

GÜNDÜZ, S.; DINÇER, S. Solubility behaviour of polystyrene: thermodynamic studies using gas chromatography. *Polymer*, v. 21, n. 9, p. 1041–1046, 1 set. 1980. Acesso em: 15 nov. 2022.

GUPTA, M. C.; NAMBIAR, J. Thermal degradation of polystyrene. *Colloid & Polymer Science*, v. 261, n. 9, p. 709–716, set. 1983.

HARMANDARIS, Vagelis A.; FLOUDAS, George; KREMER, Kurt. Temperature and Pressure Dependence of Polystyrene Dynamics through Molecular Dynamics Simulations and Experiments. *Macromolecules*, v. 44, n. 2, p. 393–402, 25 jan. 2011.

IBRAHIM, Maha M; AGBLEVOR, Foster A; EL-ZAWAWY, Waleed K. Isolation and characterization of cellulose and lignin from steam-exploded lignocellulosic biomass. *BioResources*, v. 5, n. 1, 2010.

IDAM. Instituto de Desenvolvimento Agropecuário e Florestal Sustentável do Estado Do Amazonas. Disponível em: <<http://www.idam.am.gov.br/wp373/content/uploads/2020/07/RAIDAM2019.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2023.

JAGADEESH, Praveenkumara et al. Effect of natural filler materials on fiber reinforced hybrid polymer composites: An Overview. *Journal of Natural Fibers*, v. 19, n. 11, p. 4132–4147, 2 nov. 2022.

JASMEE, Solehah et al. Interface thermal resistance and thermal conductivity of polymer composites at different types, shapes, and sizes of fillers: A review. *Polymer Composites*, v. 42, n. 6, p. 2629–2652, 24 jun. 2021.

JEAN-MARIE, Elodie et al. Theobroma cacao and Theobroma grandiflorum: Botany, Composition and Pharmacological Activities of Pods and Seeds. *Foods*, v. 11, n. 24, p. 3966, 8 dez. 2022.

KARAPANAGIOTIS, Ioannis et al. Superhydrophobic polymer-particle composite films produced using various particle sizes. *Surface and Interface Analysis*, v. 44, n. 7, p. 870–875, 4 jul. 2012.

KARMALM, P. et al. Thermal stability of poly(vinyl chloride) with epoxidised soybean oil as primary plasticizer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, n. 12, p. 2275–2281, 1 dez. 2009. Acesso em: 20 mar. 2023.

KELLAND, Malcolm A. Additives for Kinetic Hydrate Inhibitor Formulations To Avoid Polymer Fouling at High Injection Temperatures: Part 1. A Review of Possible Methods. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 3, p. 2643–2653, 19 mar. 2020.

KEYA, Kamrun N. et al. Natural fiber reinforced polymer composites: history, types, advantages, and applications. *Materials Engineering Research*, v. 1, n. 2, p. 69–87, 2019.

KHOSHNOUD, Parisa; ABU-ZAHRA, Nidal. Properties of rigid polyvinyl chloride foam composites reinforced with different shape fillers. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 30, n. 11, p. 1541–1559, 9 nov. 2017.

KIEMLE, David J; SILVERSTEIN, Robert M; WEBSTER, Franis X. *Identification spectrométrique de composés organiques-3ème édition*. [S.l.]: De Boeck Supérieur, 2016.

KORSHUNOV, G.; EREMEEVA, Anzhelika; DREBENSTEDT, Carsten. Justification of the use of a vegetal additive to diesel fuel as a method of protecting underground personnel of coal mines from the impact of harmful emissions of diesel-hydraulic locomotives. *Journal of Mining Institute*, v. 247, p. 39–47, 16 mar. 2021.

KOSTRYUKOV, S. G. et al. Determination of Lignin, Cellulose, and Hemicellulose in Plant Materials by FTIR Spectroscopy. *Journal of Analytical Chemistry*, v. 78, n. 6, p. 718–727, 6 jun. 2023.

KREĆCISZ, Magdalena et al. Evaluation of bioactive compounds, volatile compounds, drying process kinetics and selected physical properties of vacuum impregnation celery dried by different methods. *Food Chemistry*, v. 413, p. 135490, jul. 2023.

KUMAR, Sanjeev et al. Thermogravimetric analysis of lignocellulosic leaf-based fiber-reinforced thermosets polymer composites: an overview. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7 out. 2022.

LA MANTIA, F. P. et al. Degradation of polymer blends: A brief review. *Polymer Degradation and Stability*, v. 145, p. 79–92, 1 nov. 2017. Acesso em: 6 dez. 2022.

LAMM, Meghan E. et al. Material Extrusion Additive Manufacturing of Wood and Lignocellulosic Filled Composites. *Polymers*, v. 12, n. 9, p. 2115, 17 set. 2020.

LAVERDE, Valeria et al. Use of vegetable fibers as reinforcements in cement-matrix composite materials: A review. *Construction and Building Materials*, v. 340, p. 127729, jul. 2022.

LEE, Ching Hao; KHALINA, Abdan; LEE, Seng Hua. Importance of Interfacial Adhesion Condition on Characterization of Plant-Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Review. *Polymers*, v. 13, n. 3, p. 438, 29 jan. 2021.

LI, Fenghai et al. Exploration of potassium migration behavior in straw ashes under reducing atmosphere and its modification by additives. *Renewable Energy*, v. 145, p. 2286–2295, 1 jan. 2020. Acesso em: 16 abr. 2023.

LIAO, Jingjing et al. Polypropylene Blend with Polyphenols through Dynamic Vulcanization: Mechanical, Rheological, Crystalline, Thermal, and UV Protective Property. *Polymers*, v. 11, n. 7, p. 1108, 1 jul. 2019.

LIMA, Milena Campelo Freitas de. Caracterização de substâncias fenólicas e alcaloides dos resíduos do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (Willd. ex Spreng.) Schum). 2013.

LIU, Peng et al. New Insights into the Aging Behavior of Microplastics Accelerated by Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, v. 53, n. 7, p. 3579–3588, 2 abr. 2019.

LIU, Shuaishuai; FIFIELD, Leonard S.; BOWLER, Nicola. Aging mechanisms of filled cross-linked polyethylene (XLPE) cable insulation material exposed to simultaneous thermal and gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 185, p. 109486, 1 ago. 2021. Acesso em: 20 dez. 2022.

LIU, Siyu et al. Thermal aging of polystyrene microplastics within mussels (*Mytilus coruscus*) under boiling and drying processing. *Journal of Hazardous Materials*, v. 465, p. 133282, mar. 2024.

LU, Chao; XIAO, Hang; CHEN, Xi. Simple pyrolysis of polystyrene into valuable chemicals. *e-Polymers*, v. 21, n. 1, p. 428–432, 1 jun. 2021.

LU, Xinyu; GU, Xiaoli; SHI, Yijun. A review on lignin antioxidants: Their sources, isolations, antioxidant activities and various applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 210, p. 716–741, 15 jun. 2022. Acesso em: 20 mar. 2023.

LUNA, Carlos Bruno Barreto et al. Influence of thermo-oxidative aging on the mechanical and yellowing properties of polystyrene blends with recycled styrene-butadiene rubber (SBR). *Revista Materia*, v. 24, n. 3, 2019.

MAEDA, S.; ARMES, S.P. Surface area measurements on conducting polymer-inorganic oxide nanocomposites. *Synthetic Metals*, v. 73, n. 2, p. 151–155, ago. 1995.

MANSOUR, Sh. A. Study of thermal stabilization for polystyrene/carbon nanocomposites via TG/DSC techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 112, n. 2, p. 579–583, 3 maio 2013.

MARASCA, Nicole; BRITO, Mateus Rodrigues; et al. Analysis of the potential of cupuaçu husks (*Theobroma grandiflorum*) as raw material for the synthesis of bioproducts and energy generation. *Food Science and Technology*, v. 42, 2022a.

_____. Analysis of the potential of cupuaçu husks (*Theobroma grandiflorum*) as raw material for the synthesis of bioproducts and energy generation. *Food Science and Technology*, v. 42, p. e48421, 7 jan. 2022b. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612022000100894&tlng=en>. Acesso em: 22 mar. 2023.

MARASCA, Nicole; CARDOSO, Isabella; et al. Ultrasound Assisted Pretreatments Applied to Cupuaçu Husk (*Theobroma grandiflorum*) from Brazilian Legal Amazon for Biorefinery Concept. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2022.

MARTURANO, Valentina; CERRUTI, Pierfrancesco; AMBROGI, Veronica. Polymer additives. *Physical Sciences Reviews*, v. 2, n. 6, 27 jun. 2017.

MATOS, Carlyle Brito. Caracterização física, química, físico-química de Cupuaçus (*theobroma grandiflorum* (willd. Ex. Spreng.) Schum.) Com Diferentes formatos, 2007. 53 p. . [S.l.]: Dissertação (Mestrado em Produção vegetal) Universidade Estadual de Santa , 2007

MENDES, Rafael F. et al. Lignocellulosic residues in cement-bonded panels. Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 3–16.

MENDONÇA, Iasmin Maquiné et al. Application of calcined waste cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) seeds as a low-cost solid catalyst in soybean oil ethanolysis: Statistical optimization. *Energy Conversion and Management*, v. 200, p. 112095, nov. 2019.

MENDONÇA, Rannier Marques. Pericarpo de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) como aditivo retardante da cura de poliéster. 2018.

MIAO, Chuanwei; HAMAD, Wadood Y. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*, v. 20, n. 5, p. 2221–2262, 4 out. 2013.

MOHIT, H.; ARUL MOZHI SELVAN, V. A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites. *Composite Interfaces*, v. 25, n. 5–7, p. 629–667, 3 jul. 2018.

MOITA, Isadora da Silva. Caracterização química das cascas das sementes de espécies do gênero *Theobroma*. 2019.

MOLYNEUX, Philip. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin J. sci. technol*, v. 26, n. 2, p. 211–219, 2004.

MOO-HUCHIN, Víctor M. et al. Antioxidant compounds, antioxidant activity and phenolic content in peel from three tropical fruits from Yucatan, Mexico. *Food Chemistry*, v. 166, p. 17–22, jan. 2015.

MORAIS, J P S; ROSA, M de F; MARCONCINI, J M. Documento 236: Procedimento para Análise Lignocelulósicas. Campina Grande, PB: Embrapa, 2010.

MORAWETZ, Herbert. *Polymers: the origins and growth of a science*. [S.l.]: Courier Corporation, 2002.

MOUDOUD, M et al. Physical ageing of insulating polystyrene from dielectric properties measurements and structural analysis. *Materials Research Express*, v. 6, n. 9, p. 095324, 19 jul. 2019.

MUNTEANU, Silvestru Bogdănel; VASILE, Cornelia. Vegetable Additives in Food Packaging Polymeric Materials. *Polymers*, v. 12, n. 1, p. 28, 22 dez. 2019.

MYLLÄRI, Ville; RUOKO, Tero-Petri; SYRJÄLÄ, Seppo. A comparison of rheology and FTIR in the study of polypropylene and polystyrene photodegradation. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 28, 20 jul. 2015.

NEWTON BALAKRISHNAN, Mercy Eben et al. Recycling of saw dust as a filler reinforced cotton seed oil resin amalgamated polystyrene composite material for sustainable waste management applications. *Materials Today: Proceedings*, v. 58, p. 783–788, 2022.

NOVAES, Evandro et al. Lignin and Biomass: A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees. *Plant Physiology*, v. 154, n. 2, p. 555–561, 4 out. 2010.

OLIVEIRA, SC et al. Ascorbic acid content, phenolic compounds and antioxidant capacity of Brazilian exotic fruits açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) and cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum.). *Planta Medica*, v. 77, n. 12, 5 ago. 2011.

OUAJAI, S.; SHANKS, R. A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, n. 2, p. 327–335, 1 ago. 2005. Acesso em: 2 maio 2023.

PAN, Hong; QIU, Zhaobin. Biodegradable Poly(ϵ -lactide)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Nanocomposites: Enhanced Crystallization, Mechanical Properties, and Hydrolytic Degradation. *Macromolecules*, v. 43, n. 3, p. 1499–1506, 9 fev. 2010.

PAOLI, Marco Aurelio De; WALDMAN, Walter Ruggeri. Bio-based additives for thermoplastics. *Polímeros*, v. 29, n. 2, 2019.

PEREIRA, Ana L.F.; ABREU, Virgínia K.G.; RODRIGUES, Sueli. Cupuassu—*Theobroma grandiflorum*. *Exotic Fruits Reference Guide*, p. 159–162, 1 jan. 2018. Acesso em: 4 jun. 2023.

PEREIRA, Paulo Henrique Fernandes et al. Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros*, v. 25, n. 1, p. 9–22, fev. 2015.

PERSICO, Paola et al. Enhancement of poly(3-hydroxybutyrate) thermal and processing stability using a bio-waste derived additive. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 51, n. 5, p. 1151–1158, 1 dez. 2012. Acesso em: 20 mar. 2023.

PETERSON, J D; VYAZOVKIN, S; WIGHT, C A. *Macromol. Chem. Phys.* 2001.

PIELICHOWSKI, Krzysztof; NJUGUNA, James; MAJKA, Tomasz M. Introduction to thermal degradation of polymeric materials. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, p. 1–8, 1 jan. 2023. Acesso em: 12 jun. 2023.

POURHASHEM, Sepideh et al. Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 88, p. 29–57, ago. 2020.

PRONI, Laís Stabile et al. ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DA PASTA DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO ASSOCIADA AO ÓLEO DE MAMONA E ÓLEO DE COCO SOBRE BIOFILME DE ENTEROCOCCUS FAECALIS. *UNIFUNEC CIENTÍFICA MULTIDISCIPLINAR*, v. 12, n. 14, p. 1–10, 22 maio 2023.

PUGLIESE, Alexandre G. et al. Flavonoids, Proanthocyanidins, Vitamin C, and Antioxidant Activity of *Theobroma grandiflorum* (Cupuassu) Pulp and Seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, n. 11, p. 2720–2728, 20 mar. 2013.

QUEVEDO, Juliana Calage et al. Avaliação das propriedades físicas e térmicas de cerâmicas refratárias produzidas com cinza da casca de arroz e alumina calcinada. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 27, n. 1, 2022.

QUINTALIANI, Chiara et al. Vegetal Fiber Additives in Mortars: Experimental Characterization of Thermal and Acoustic Properties. *Sustainability*, v. 14, n. 3, p. 1260, 23 jan. 2022.

RABELLO, Marcelo; DE PAOLI, M A. Aditivação de termoplásticos. São Paulo: Artliber, 2013.

RAMBO, Magale et al. Sustainability of Biorefinery Processes Based on Baru Biomass Waste. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2020.

RAMESH, Manickam et al. Influence of filler material on properties of fiber-reinforced polymer composites: A review. *e-Polymers*, v. 22, n. 1, p. 898–916, 9 nov. 2022.

RAUWENDAAL, Dr Chris. *Polymer Extrusion*, 5th Editio. Auburn, United States, v. 1, 2014.

RIDHO, Muhammad Rasyidur et al. Lignin as Green Filler in Polymer Composites: Development Methods, Characteristics, and Potential Applications. *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2022, p. 1–33, 30 abr. 2022.

ROBERTSON, C. G. et al. Influence of Particle Size and Polymer–Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers. *Macromolecules*, v. 41, n. 7, p. 2727–2731, 1 abr. 2008.

ROBERTSON, Gordon L. *Food Packaging : Principles and Practice*, Third Edition. [S.l.]: CRC Press, 2012.

ROWLANDSON, Jemma L. et al. Influence of Aromatic Structure on the Thermal Behaviour of Lignin. *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, n. 6, p. 2863–2876, 16 jun. 2020.

RUFINO, Maria do Socorro M. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. *Food Chemistry*, v. 121, n. 4, p. 996–1002, ago. 2010.

RUFINO, MDSM et al. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. 2007.

SAFARIAN, Sahar; UNNÞÓRSSON, Rúnar; RICHTER, Christiaan. A review of biomass gasification modelling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 110, p. 378–391, ago. 2019.

SAGAR, Narashans Alok et al. Fruit and Vegetable Waste: Bioactive Compounds, Their Extraction, and Possible Utilization. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 17, n. 3, p. 512–531, maio 2018.

SAJJADI, Seyyed Ali et al. Evaluation of fracture properties of 3D printed high impact polystyrene according to essential work of fracture: Effect of raster angle. *Additive Manufacturing*, v. 59, p. 103191, 1 nov. 2022. Acesso em: 8 nov. 2022.

SAMAL, Sneha. Effect of shape and size of filler particle on the aggregation and sedimentation behavior of the polymer composite. *Powder Technology*, v. 366, p. 43–51, abr. 2020.

SAMARTH, Nikesh B.; MAHANWAR, Prakash A. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, v. 05, n. 01, p. 1–22, 2015.

SANTOS, Eyde Cristianne Saraiva dos; SOUZA, Rubem César Rodrigues; SEYE, Omar. Aproveitamento da casca do cupuaçuzeiro para a produção de energia. *Proceedings of the 5th Encontro de Energia no Meio Rural*, 2004.

SANTOS, Fabiano dos; COSTA, Romeu Rony Cavalcante da; IKEGAMI, Rogério Akihide. Caracterização Do Comportamento Mecânico no Ensaio De Flexão De Uma Blenda Polimérica De Poliestireno/ Characterization Of The Mechanical Behaviour In The Bending Test Of A Polystyrene Polymeric Blend. *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 10, p. 78504–78513, 2020.

SANTOS, Gerusa Matias et al. Atividade antioxidante e correlações com componentes bioativos de produtos comerciais de cupuaçu. *Ciência Rural*, v. 40, n. 7, p. 1636–1642, 16 jul. 2010.

SASTRI, Vinny R. Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene. *Plastics in Medical Devices*, p. 73–120, 1 jan. 2014. Acesso em: 15 nov. 2022.

_____. Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, Cycloolefins and Polystyrene. *Plastics in Medical Devices*, p. 113–166, 1 jan. 2022. Acesso em: 15 nov. 2022.

SEBESTYÉN, Z. et al. Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 138, p. 178–187, 1 mar. 2019. Acesso em: 20 mar. 2023.

SERRA-PARAREDA, Ferran et al. Influence of lignin content on the intrinsic modulus of natural fibers and on the stiffness of composite materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 155, p. 81–90, jul. 2020.

SHNAWA, Hussein Ali. Characterization of processing, rheological and dynamic mechanical thermal properties of PVC stabilized with polyphenol-based thermal stabilizer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 139, n. 1, p. 125–135, 23 jan. 2020. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10973-019-08365-8>>.

_____. The potential of tannins as thermal co-stabilizer additive for polyvinyl chloride. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 123, n. 2, p. 1253–1261, 9 fev. 2016.

_____. Thermal stabilization of polyvinyl chloride with traditional and naturally derived antioxidant and thermal stabilizer synthesized from tannins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 129, n. 2, p. 789–799, 6 ago. 2017.

SIDDIQUI, Mohammad Nahid; REDHWI, Halim Hamid; ACHILIAS, Dimitris S. Simulation of the thermal degradation kinetics of biobased/biodegradable and non-biodegradable polymers using the random chain-scission model. Capabilities and limitations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 168, p. 105767, nov. 2022.

SILVA DA COSTA, Russany et al. Thermoanalytical and phytochemical study of the cupuassu (*Theobroma grandiflorum* Schum.) seed by-product in different processing stages. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 147, n. 1, p. 275–284, 29 jan. 2022.

SILVA, Haroldo Araujo Lourenço da et al. Otimização da extração de compostos fenólicos do resíduo agroindustrial de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (Wild. ex spreng) K. Schum) da amazônia. *Revista Fitos*, 10 maio 2023.

SILVA, Jefferson Renan Santos da et al. Polymer composite produced with Brazil nut residues and high impact polystyrene. *Polímeros*, v. 32, n. 4, 2022.

SILVA, Larissa Morais Ribeiro da et al. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. *Food Chemistry*, v. 143, p. 398–404, jan. 2014.

SILVEIRA, Ronaldo Luiz Vaz de Arruda. Efeito do potássio no crescimento, nas concentrações dos nutrientes e nas características da madeira juvenil de progênies de <i>Eucalyptus grandis</i> W. Hill ex Maiden cultivadas em solução nutritiva. 2000. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

TAPPI T19m-54. TAPPI. Holocellulose in wood. Official standard T19M-54. New York TAPPI. [S.l: s.n.], 1954

TAPPI T 211 om02. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525oC. [S.l: s.n.], 2002

TAPPI T204 cm97. TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997, 4 p. [S.l: s.n.], 1997

TAPPI T222 om02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. [S.l: s.n.], 2002

TURTURICĂ, Mihaela et al. Effect of thermal treatment on phenolic compounds from plum (*prunus domestica*) extracts – A kinetic study. *Journal of Food Engineering*, v. 171, p. 200–207, fev. 2016.

VALERO, Luna et al. Vegetal Polyphenol Extracts as Antioxidants for the Stabilization of PLA: Toward Fully Biobased Polymer Formulation. *ACS Omega*, 8 fev. 2024.

VASSILEV, Stanislav V. et al. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, v. 94, p. 1–33, 1 abr. 2012. Acesso em: 7 maio 2023.

VICTOR RAMINELLI, Jardel et al. ANALISE DA RESINA POLIURETANA À BASE DE ÓLEO DE MAMONA COMO REVESTIMENTO EM MADEIRAS SUBMETIDAS À TRAÇÃO. *COLLOQUIUM EXACTARUM*, v. 11, n. 1, p. 01–10, 1 mar. 2019.

VILLAMIL WATSON, Daniel A.; SCHIRALDI, David A. Biomolecules as Flame Retardant Additives for Polymers: A Review. *Polymers*, v. 12, n. 4, p. 849, 7 abr. 2020.

WILCZYŃSKI, Krzysztof; WILCZYŃSKI, Krzysztof J.; BUZIAK, Kamila. Modeling and Experimental Studies on Polymer Melting and Flow in Injection Molding. *Polymers*, v. 14, n. 10, p. 2106, 21 maio 2022.

YAN, Qi et al. Tea polyphenol as environmentally friendly dopant and thermal stabilizer for polyaniline. *Materials Letters*, v. 170, p. 202–204, 1 maio 2016. Acesso em: 20 mar. 2023.

YANG, Jianlei; CHING, Yern; CHUAH, Cheng. Applications of Lignocellulosic Fibers and Lignin in Bioplastics: A Review. *Polymers*, v. 11, n. 5, p. 751, 28 abr. 2019.

YOUSIF, Emad; HADDAD, Raghad. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, v. 2, n. 1, p. 398, 23 dez. 2013.

ZIMMERMANN, Matheus V. et al. Influência do Tratamento Químico da Fibra de Bananeira em Compósitos de Poli(etileno-co-acetato de vinila) com e sem Agente de Expansão. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 24, n. 1, p. 58–64, 2014.

ZYKOVA, A. K. et al. Thermal oxidation kinetics and its effect on properties and structure of LDPE films. 2019, [S.l: s.n.], 2019. p. 020412.