

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

***DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE
AMIDO TERMOPLÁSTICO E FIBRAS VEGETAIS***

Vitor Brait Carmona

São Carlos

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE
AMIDO TERMOPLÁSTICO E FIBRAS VEGETAIS

Vitor Brait Carmona

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Co-Orientador: Dr. José Manoel Marconcini

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C287dc

Carmona, Vitor Brait.

Desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de amido termoplástico e fibras vegetais / Vitor Brait Carmona. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
103 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Polímeros. 2. Amido termoplástico. 3. Fibras naturais.
4. Compósitos biodegradáveis. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Ginez e Maria Virginia, pelo incentivo e confiança nessa jornada e em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos Guilherme, Frederico e Ana Carolina, nos quais sempre me espelhei e tenho grande admiração.

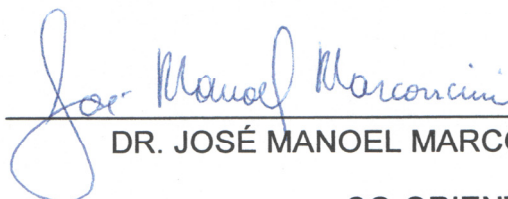
CURRICULUM VITAE

Bacharel em química pelo Instituto de Química de São Carlos – USP
(2009).

i

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
VITOR BRAIT CARMONA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 16 DE SETEMBRO DE 2011.


BANCA EXAMINADORA:



DR. JOSÉ MANOEL MARCONCINI

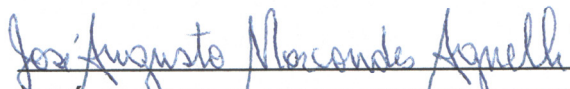
CO-ORIENTADOR

EMBRAPA



PROF.ª DR.ª ELISÂNGELA CORRADINI

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ



PROF. DR. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, pela orientação para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Manoel Marconcini pela orientação e apoio para a realização e discussão do trabalho em momentos decisivos, sem contar a amizade e bons momentos proporcionados.

Aos amigos Ana Carolina, André, Eliângela, Elisângela, Adriana, José Alexandre e Leandro pelo suporte no trabalho em laboratório e pela troca de idéias, o que foi muito importante para a conclusão do trabalho.

Aos técnicos de laboratórios da EMBRAPA Renê, Silviane, Alice, Matheo e Maria Alice pelo auxílio e ajuda no trabalho em laboratório.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos os moradores e agregados da república Lado Podre, pelos ótimos momentos, incentivo e paciência; vocês são minha segunda família.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente à realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho de mestrado teve como objetivos principais obter e formular novos materiais compósitos biodegradáveis e de fontes renováveis a partir de uma matriz de amido de milho termoplástico (TPS), reforçada com diferentes teores de fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá. Inicialmente foram extraídas e caracterizadas estas fibras vegetais, das quais ainda é desconhecido da comunidade científica seu potencial na utilização em compósitos poliméricos. Suas caracterizações de deram a partir de análises de termogravimetria (TG), ensaios mecânicos de tração, caracterização química pela determinação de seus principais constituintes e por espectroscopia de infravermelho (FT-IR), e análise estrutural e morfológica por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As fibras apresentaram estabilidades térmicas semelhantes entre si, tendo suas degradações térmicas iniciadas na faixa de 250 °C. As fibras se comportaram fragilmente quando submetidas aos testes de tração, e seus módulos elásticos e resistência à tração foram determinados nas faixas de 13 – 50 GPa e de 180 a 550 MPa, respectivamente e, tanto a estabilidade térmica como mecânica encontram-se em faixas dentro das encontradas pelas fibras naturais convencionais. Pelas análises de raios X foi possível determinar os índices de cristalinidade das fibras, e imagens de MEV mostraram as superfícies das fibras vegetais. Foram processadas 4 formulações dos compósitos à base de TPS com 4 teores de fibras diferentes (5%, 10%, 15% e 20% em massa), e foram avaliadas a absorção de água, estabilidade térmica e mecânica, bem como caracterização morfológica por MEV e estrutural por difração de raios X em função do teor de fibra. A estabilidade térmica e a morfologia homogênea da matriz de TPS não foram influenciadas pela presença das fibras vegetais, além de não ter sido encontradas novas estruturas cristalinas no compósito a partir das análises de raios X. A presença das fibras auxiliou na diminuição de absorção de água dos materiais. E já as propriedades mecânicas, como módulo elástico e resistência à tração, sofreram um grande aumento com a presença de fibras, principalmente com teores acima de 10%, além da viscosidade do fundido ter aumentado também com o aumento do teor de fibras. De uma forma geral, foi possível extrair e caracterizar novas fibras vegetais e utilizá-las como reforço em uma matriz de TPS, obtendo-se novos materiais compósitos através de meios convencionais de processamentos.

DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE COMPOSITES FROM THERMOPLASTIC STARCH AND ACURI, CARANDÁ AND GRAVATÁ FIBERS

ABSTRACT

This project had as main objectives to obtain and to develop new and biodegradable composites from renewable sources using a thermoplastic starch (TPS) matrix reinforced with different amounts of natural fibers, acuri, carandá and gravatá. Initially, these fibers were extracted and characterized, which are still unknown to the scientific community their potential use in composites. The characterization were realized by thermogravimetric analysis (TGA), tensile test, chemical characterization by determination of their main constituents and infrared spectroscopy (FTIR), and morphological and structural analysis by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The fibers had thermal stabilities similar to each other with their initial temperature of thermal degradation in the range of 250 °C. The fibers show a brittle behavior when subjected to tensile tests, and it were determined elastic modulus and tensile strength in the range of 13 to 50 GPa and 180 to 580 MPa, respectively and, both thermal and mechanical stability are in according to those conventional natural fibers. It was possible to determine the crystallinity index of the fibers by XRD, and SEM images show the fibers surfaces. Four composites formulations were obtained and processed based on four different fibers content (5%, 10%, 15% and 20% w/w), and were evaluated as a function of fiber content water absorption properties, thermal and mechanical stability, and morphological and structural characterization by SEM and XRD. The thermal stability and morphology of TPS homogeneous matrix weren't influenced by the presence of natural fibers, besides the absence of new crystalline structures by XRD. The presence of fibers reduced material water absorption. Mechanical properties such as elastic modulus and tensile strength increased with fiber content, especially at levels above 10% w/w, and the viscosity of the molten also have increased with fiber content. Overall, it was possible to extract and to characterize new natural fibers and use them in a TPS matrix, obtaining new biodegradable composites by conventional processing methods.

PUBLICAÇÕES

Carmona, V.B., Simão, J.A., Galvani, F., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C. Extraction and characterization of natural fibers from pantanal. In: 3º French Brazilian Meeting on Polymers – FBPol. Florianópolis – SC. Abril – 2011. Apresentação de Pôster.

Carmona, V.B., Arrivetti, L., Galvani, F., Marconcini, J.M., Mattoso, L.H.C. Extraction and characterization of natural fibers from carandá (*Copernicia alba*) and gravatá (*Bromelia balansae*). In: 3º French Brazilian Meeting on Polymers – FBPol. Florianópolis – SC. Abril – 2011. Apresentação de Pôster.

Carmona, V.B., Oliveira, R.M., Silva, W.T.L. da, Marconcini, J.M. Nanosilica from rice husk: extraction and characterization. In: International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies – NanoAgri. São Pedro – SP. Junho - 2010.

Gozzoli, T. C., Alves, S. D. F., Carmona, V.B., Mattoso, L.H.C., Marconcini, J.M. Thermal characterization of poly(methyl methacrylate) rice husk silica composites. In: International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNaPol. Gramado – RS. Setembro – 2010. Co-autoria.

ÍNDICE

RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Polímeros biodegradáveis.....	3
2.2 O amido nativo.....	6
2.3 Amido termoplástico (TPS).....	9
2.4 Propriedade do TPS.....	14
2.5 Fibras vegetais.....	19
2.6 Compósitos Poliméricos.....	26
2.6.1 Compósitos à base de TPS.....	28
3 OBJETIVOS.....	31
4 EXPERIMENTAL.....	33
4.1 Materiais.....	33
4.2 Extração e caracterização das fibras naturais.....	34
4.2.1 Extração das fibras vegetais.....	35
4.2.2 Termogravimetria (TG) das fibras vegetais.....	36
4.2.3 Ensaio Mecânicos de Tração das Fibras Vegetais.....	36

4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras vegetais.....	37
4.2.5	Difração de Raios X das fibras vegetais.....	37
4.2.6	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) das fibras vegetais.....	38
4.2.7	Composição Química das fibras vegetais.....	38
4.3	Obtenção e caracterização da matriz de TPS e dos compósitos à base de TPS.....	41
4.3.1	Formulação da matriz e dos compósitos.....	41
4.3.2	Processamento da matriz e dos compósitos.....	42
4.3.3	Absorção de Umidade.....	45
4.3.4	Ensaio Mecânico de Tração.....	46
4.3.5	Termogravimetria (TG).....	46
4.3.6	Reometria de Torque.....	46
4.3.7	Difração de Raios X.....	47
4.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1	Extração e caracterização das Fibras Vegetais.....	49
5.2	Termogravimetria (TG) das fibras vegetais.....	49
5.3	Ensaio mecânicos de tração das fibras vegetais.....	51
5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras vegetais.....	56
5.5	Difração de Raios X das fibras vegetais.....	57

5.6	Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) das fibras vegetais.....	59
5.7	Composição Química das fibras vegetais.....	61
5.8	Absorção de água dos materiais obtidos.....	62
5.9	Ensaio mecânico de tração dos materiais obtidos.....	65
5.10	Termogravimetria (TG) dos materiais obtidos.....	70
5.11	Reometria de Torque.....	73
5.12	Difração de Raios X dos materiais obtidos.....	75
5.13	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais obtidos.....	79
6	<i>CONCLUSÃO.....</i>	83
7	<i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</i>	87
8	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	89
	<i>APÊNDICE I.....</i>	99
	<i>APÊNDICE II.....</i>	101
	<i>APÊNDICE III.....</i>	103

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 Estrutura química das unidades repetitivas dos polímeros biodegradáveis Poli(ácido láctico) e Poli(hidróxi-alcanoato); PHA quando R = H e PHB quando R = CH₃.....5*
- Figura 2.2 Unidades repetitivas do copolímero Ecoflex™, um polímero biodegradável produzido pela BASF.....5*
- Figura 2.3 Fluxograma esquemático com a classificação dos principais polímeros biodegradáveis [11].....6*
- Figura 2.4 Estruturas químicas da amilose (a) e amilopectina (b) [18].....8*
- Figura 2.5 Difractogramas de raios X obtidos para o TPS1 (72% amilopectina) e TPS2 (100% de amilopectina), na forma nativa [18].....9*
- Figura 2.6 Fotomicrografias de amido nativo (a) e TPS processado com 30% de glicerol (b) com aumento de 2000x [21].....10*
- Figura 2.7 Curvas de torque em função do tempo do processamento das misturas de amido regular e amido ceroso plastificadas 30% de glicerol [18].....12*
- Figura 2.8 Efeito da temperatura e da velocidade de rotação dos rotores no comportamento reológico do amido regular processado com 20% de glicerol em um misturador interno Haake [26].....13*
- Figura 2.9 Efeito de vários teores de glicerol no comportamento reológico do amido de milho regular em um misturador de câmara interna Haake a 160 °C e 50 RPM [26].....14*
- Figura 2.10 Curvas de tensão-deformação para o TPS com diferentes teores de glicerol, os quais estão indicados na Figura [26].....15*
- Figura 2.11 Curvas de absorção de água em função do tempo para amidos TPS com 22, 30 e 40% de glicerol, os quais foram condicionados em*

ambiente de 54 % de u.r. (a) e para o TPS com 22% de glicerol condicionado ambientes com 43%, 54%, 75% e 97% de u.r. (b) [26].....16

Figura 2.12 Difractogramas de raios X obtidos para o TPS1 (72% amilopectina) e TPS2 (100% de amilopectina), contendo 30% de glicerol, condicionados durante 2 e 6 semanas em ambiente com $52 \pm 3\%$ u.r. a 25 ± 3 °C [18].....18

Figura 2.13 Estruturas químicas dos principais constituintes das fibras vegetais: β -1,4-glicose, unidade de repetição da celulose (a); lignina, um polímero reticulado (b) e; manose, um tipo de poliose existente na hemicelulose (c).....21

Figura 2.14 Fotos do acuri (à esquerda), gravatá (ao centro) e carandá (à direita).....26

Figura 4.1 Fluxograma esquemático da rota experimental desenvolvida.....34

Figura 4.2 Corpo de prova para teste de tração das fibras vegetais.....36

Figura 4.3 Extrusora Coperion, modelo ZSK 18.....44

Figura 4.4 Extrusora mono-rosca de bancada AX Plásticos.....45

Figura 4.5 Misturador interno HAAKE (Rheomix 600).....47

Figura 4.6. Descrição esquemática para o cálculo do índice de cristalinidade.48

Figura 5.1 Curvas TG e DTG das fibras de acuri, carandá e gravatá em atmosfera de ar sintético, a 10 °C/min.....50

Figura 5.2 Curvas de tensão-deformação das fibras de acuri, carandá e gravatá, com velocidade de ensaio de 2 mm/min.....52

Figura 5.3 Resistência à tração e módulo elástico em função da área das fibras de acuri.....54

Figura 5.4 Resistência a tração e módulo elástico em função da área das fibras de carandá.....54

<i>Figura 5.5 Resistência a tração e módulo elástico em função da área das fibras de gravatá.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 5.6 Fotomicrografia de MEV da fibra de acuri (1000x).....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 5.7 Fotomicrografia de MEV da fibra de carandá (1000x).....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 5.8 Fotomicrografia de MEV da fibra de gravatá (1000x).....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 5.9 Perfil de difração de raios X com deconvolução em picos das fibras de acuri.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 5.10 Perfil de difração de raios X com deconvolução em picos das fibras de carandá.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 5.11 Perfil de difração de raios X com deconvolução em picos das fibras de gravatá.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 5.12 Espectros de FT-IR das fibras de acuri, carandá e gravatá.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 5.13 Absorção de água dos materiais TPS/acu em função do tempo....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 5.14 Absorção de água dos materiais TPS/car em função do tempo....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.15 Absorção de água dos materiais TPS/gra em função do tempo....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.16 Absorção de água dos materiais obtidos em função do teor de fibra natural incorporada.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 5.17 Curvas de tensão-deformação dos materiais TPS/acu, com velocidade de ensaio de 5 mm/min.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 5.18 Curvas de tensão-deformação dos materiais TPS/car, com velocidade de ensaio de 5 mm/min.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 5.19 Curvas de tensão-deformação dos materiais TPS/gra, com velocidade de ensaio de 5 mm/min.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.20 Diagrama de Ashby, onde foram incluídos os resultados para o TPS (em cinza), dos materiais processados TPS/acu (em marrom),</i>	

TPS/car (em amarelo), TPS/gra (em verde claro) e das fibras naturais estudadas (em verde escuro).....70

Figura 5.21 Curvas TG dos materiais TPS/acu com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.....71

Figura 5.22 Curvas TG dos materiais TPS/car com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.....72

Figura 5.23 Curvas TG dos materiais TPS/gra com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.....72

Figura 5.24 Curvas de torque em função do tempo dos materiais TPS/acu, a 160 ° e 50 rpm.....73

Figura 5.25 Curvas de torque em função do tempo dos materiais TPS/car, a 160 ° e 50 rpm.....74

Figura 5.26 Curvas de torque em função do tempo dos materiais TPS/gra, a 160 ° e 50 rpm.....74

Figura 5.27 Curvas de torque em função do teor de fibra incorporada na matriz de TPS em 7 minutos de mistura.....75

Figura 5.28 Perfis de difração de raios X do amido nativo e do TPS.....76

Figura 5.29 Perfis de difração de raios X dos materiais TPS/acu.....77

Figura 5.30 Perfis de difração de raios X dos materiais TPS/car.....77

Figura 5.31 Perfis de difração de raios X dos materiais TPS/gra.....78

Figura 5.32 Fotomicrografias de MEV do amido nativo (a) e do TPS (b).....79

Figura 5.33 Fotomicrografias de MEV de TPS/acu5 (a) (200X); TPS/acu20 (b) (500x); TPS/car5 (c) (200X); TPS/car20 (d) (500x); TPS/gra5 (e) (200X) e TPS/gra20 (f) (500x).....80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição de Fibras oriundas de cultivo principal e de subprodutos da agricultura (NA – Não Avaliado) [46 – 49].....	22
Tabela 2.2 Propriedades mecânicas de fibras vegetais e de fibras convencionais usadas como reforço (NA – Não Avaliado) [46].....	23
Tabela 2.3 Propriedades das fibras vegetais da bocaiúva e taboa.....	25
Tabela 4.1 Codificação dos materiais obtidos.....	42
Tabela 4.2 Parâmetros de processamento da matriz de TPS e os compósitos à base de TPS e fibra vegetal.....	43
Tabela 5.1 Composições e Tis das fibras de acuri, carandá e gravatá.....	51
Tabela 5.2 Propriedades mecânicas das fibras de acuri, carandá e gravatá....	52
Tabela 5.3 Teor dos principais componentes das fibras de acuri, carandá e gravatá.....	61
Tabela 5.4 Teor de celulose, módulo elástico e índice de cristalinidade das fibras de acuri, carandá e gravatá.....	62
Tabela 5.5 Propriedades mecânicas dos materiais obtidos.....	69
Tabela 5.6 Temperaturas de início de degradação térmica dos materiais obtidos.....	73
Tabela 5.7 Índices de cristalinidades dos materiais obtidos.....	78

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a busca de novos materiais poliméricos que sejam comercialmente viáveis e que apresentem propriedades específicas a cada aplicação, tem despertado grande interesse científico e industrial. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de compósitos com matrizes poliméricas apresenta-se como uma tecnologia alternativa para a produção de novos materiais permitindo a combinação racional das propriedades de cada componente, em materiais poliméricos com características próprias não encontradas em um único polímero [1].

A utilização dos plásticos convencionais tais como polietileno (PE), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e polipropileno (PP) se torna cada vez mais freqüente. Leves, resistentes, produzidos a baixo custo e fáceis de processar, os plásticos, muitas vezes substituem com vantagem metais e a madeira em muitas aplicações. Apesar da importância dos plásticos na sociedade moderna, eles representam uma ameaça ao meio ambiente, pois muitos deles apresentam taxas de degradação muito baixa quando lançados no meio ambiente [1].

Para contornar estes problemas estão sendo estudadas alternativas tais como reciclagem de plásticos e a substituição dos plásticos convencionais por polímeros biodegradáveis. A próxima geração de materiais, produtos e processos irão se basear e guiar por termos como sustentabilidade, ecologia industrial, eco-eficiência e química verde. Plásticos biodegradáveis e polímeros obtidos de fontes renováveis da biomassa podem formar uma enorme gama de produtos sustentáveis e eco-eficientes. Aliando fibras naturais com polímeros celulósicos, polilactídeos, amidos termoplásticos, poli(hidróxi-alcatoatos) ou plásticos obtidos da soja, podemos obter os chamados biocompósitos verdes. O uso de fibras naturais na formulação de materiais compósitos e para o reforço de plásticos é uma técnica utilizada na indústria para a obtenção de materiais com um melhor desempenho térmico e mecânico [2].

A substituição de fibras sintéticas por fibras vegetais na utilização como reforço é uma possibilidade bastante atraente, visto que as fibras vegetais são biodegradáveis, de fontes renováveis e de baixo custo, o que vem a premiar os esforços de proteção ao meio ambiente, além de sofrerem poucos danos durante os métodos convencionais de processamento de polímeros e possuir menor densidade que as fibras inorgânicas convencionais. Paralelamente a isto, o Brasil é sem dúvida, um dos países que possuem maior biomassa do mundo, juntamente com a maior extensão territorial cultivável, cujo potencial deve ser mais bem utilizado [1].

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis a partir de amido de milho termoplástico reforçado com fibras de origem vegetal, visando unir de forma otimizada as propriedades destes dois componentes. Além disso, procurou-se o entendimento da correlação estrutura-propriedade dos compósitos, as quais foram caracterizadas por ensaios de absorção de água, ensaios mecânicos de resistência à tração, termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de varredura. Outro ponto importante foi o estudo de fibras vegetais ainda desconhecidas da comunidade científica e suas potencialidades na incorporação em uma matriz polimérica à base de amido de milho.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Polímeros biodegradáveis

Polímeros biodegradáveis são definidos como sendo polímeros cuja degradação ocorre devido à ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas, para gerar fragmentos de baixa massa molecular, como fonte de carbono ou nitrogênio a esses microorganismos [3].

A biodegradação é um evento que ocorre através da ação de enzimas ou através da decomposição química associada com organismos vivos ou com seus subprodutos [4]. Segundo a norma ASTM D-6400, os materiais biodegradáveis são capazes de sofrer decomposição em dióxido de carbono, metano, água, compostos inorgânicos ou biomassa no qual o mecanismo predominante é a ação enzimática de microorganismos que podem ser medidos por testes padrão, no decorrer de um período específico de tempo.

Existem muitas aplicações para materiais poliméricos biodegradáveis, como por exemplo, podemos citar encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas, recobrimento de plantações, contenção de encostas para evitar erosão e, principalmente, embalagens descartáveis.

A produção de polímeros biodegradáveis sintéticos para embalagens descartáveis implica em obter um material que reúna simultaneamente as seguintes propriedades: biodegradável, processável pelos métodos utilizados rotineiramente pela indústria de artefatos plásticos (extrusão de filmes tubulares ou extrusão e sopro) e custo competitivo em relação aos polímeros usados rotineiramente para produzir estas embalagens. O polímero sintetizado deve ser compatível com os microorganismos existentes. Como a maioria dos microorganismos tem a enzima hidrolase, o material deve ser hidrolisável para ser biodegradável [5].

Copolímeros contendo blocos de um α -aminoácido ou do ácido ϵ -aminocapróico são parcialmente biodegradáveis e são produzidos comercialmente. Também é possível preparar um copolímero biodegradável contendo blocos de celulose e de um isocianato. Neste caso, o processo de biodegradação começa com a degradação hidrolítica do triacetato de celulose para oligômeros com $n = 20$ a 30 , onde n é o número de meros do oligômero, e grupos terminais OH, reagindo-os depois com di-isocianato, produzindo um poli(éter) ou poli(ésteres). Finalmente os grupos acetila são removidos tornando os blocos de celulose hidrolisáveis [6].

Também é possível obter, por engenharia genética, bactérias que produzem termoplásticos biodegradáveis [7]. Até 90% da massa seca da bactéria pode chegar a ser composto de grânulos de um termoplástico. As propriedades do material podem ser controladas variando-se o tipo de nutriente para a bactéria. O poli(3-hidróxi-butirato), PHB, é produzido por esse processo e pode ser processado pelos métodos comumente usados pelas indústrias de artefatos plásticos, no entanto, atualmente os custos envolvidos no processo de produção do polímero ainda não o tornam competitivo no mercado de embalagens descartáveis. No Brasil o PHB é produzido em escala piloto com o nome comercial de Biocycle™ pela PHB Industrial [8]. Como o PHB apresenta característica quebradiça, ele pode ser misturado com a poli(ϵ -caprolactona) para produzir uma blenda PHB/PCL, que é um material mais flexível e com ponto de fusão mais baixo [9].

A Figura 2.1 mostra as estruturas químicas das unidades repetitivas do poli(3- hidróxi-alcanoato), PHA, e do poli(ácido láctico), PLA, que são alguns dos polímeros biodegradáveis produzidos comercialmente em grande escala. Pode-se notar a presença de ligações químicas tipo éster que podem ser quebradas em reações de hidrólise [5].

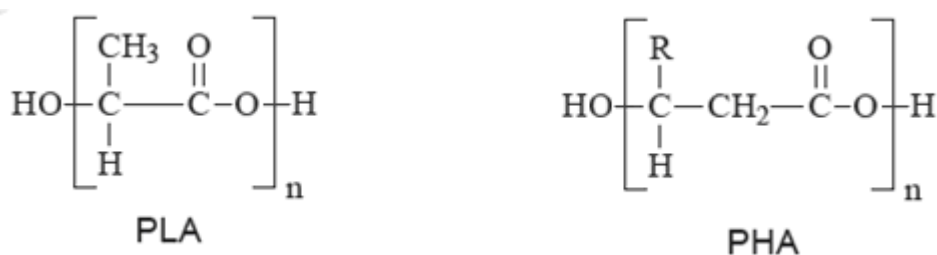


Figura 2.1 Estrutura química das unidades repetitivas dos polímeros biodegradáveis Poli(ácido láctico) e Poli(hidróxi-alcanoato); PHA quando R = H e PHB quando R = CH3.

Diversos polímeros biodegradáveis já foram sintetizados e alguns já são produzidos em grande escala. Um exemplo é o copolímero obtido pela polimerização por condensação usando: ácido tereftálico, 1,4-butanodiol e caprolactona. Este polímero, Figura 2.2, é produzido pela BASF com o nome comercial de Ecoflex™ e pode ser processado por extrusão seguida de sopro com formação de balão para a produção de filmes finos e transparentes [5].

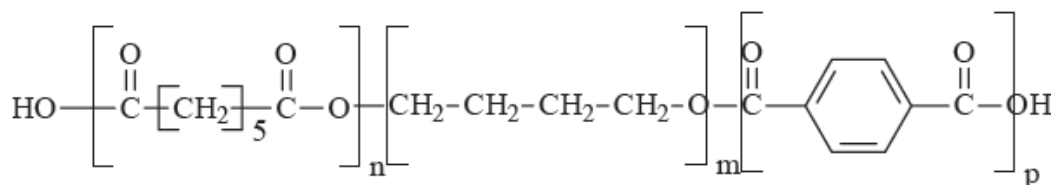


Figura 2.2 Unidades repetitivas do copolímero Ecoflex™, um polímero biodegradável produzido pela BASF.

Em maio de 2007, foi lançado oficialmente no mercado brasileiro pela BASF em parceria com a filial brasileira Corn Products International Inc. o ECOBRAS™, que é um composto constituído por 50% de amido de milho e 50% de ECOFLEX™. Segundo a BASF, o ECOBRAS™ decompõe-se em poucas semanas e comporta-se como um composto orgânico normal durante o processo de decomposição. Ele é versátil podendo ser usado na produção de tubetes para reflorestamento, sacolas plásticas e embalagens de cosméticos [10].

Além dos polímeros citados anteriormente, há ainda uma grande variedade de outros materiais poliméricos que são biodegradáveis a partir de diferentes fontes. A Figura 2.3 apresenta um fluxograma esquemático com a tentativa de classificação de polímeros biodegradáveis quanto à sua fonte.

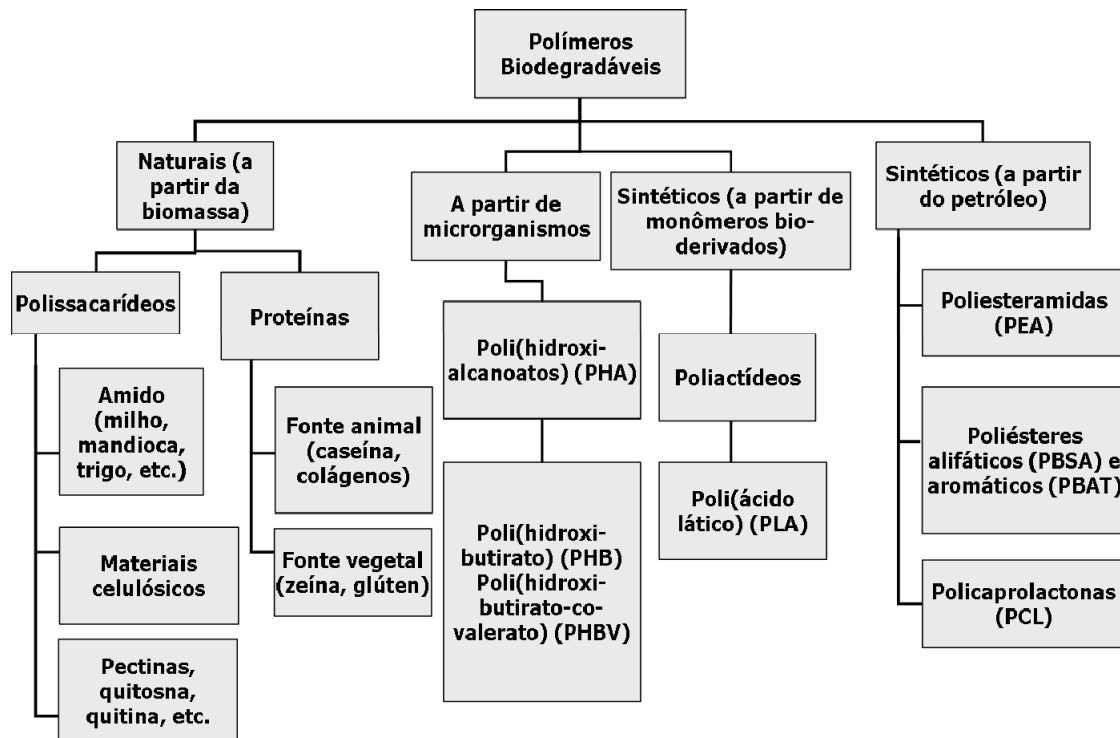


Figura 2.3 Fluxograma esquemático com a classificação dos principais polímeros biodegradáveis [11].

Dentro desta grande variedade de materiais biodegradáveis, o amido apresenta uma boa opção para aplicações que exijam grande disponibilidade de matéria prima e baixo custo, para o qual foi tomada especial atenção neste trabalho.

O amido nativo

O amido constitui, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos encontradas na natureza. Ele é armazenado nas plantas, principalmente no milho, trigo, batata e mandioca na forma de grânulos e, as variações de tamanho, forma, associações e composição (glicosídeos,

umidade, proteínas, lipídeos, proteínas e minerais) são dependentes de sua origem botânica [12, 13].

Os grânulos são compostos principalmente (98 a 99%, base seca), por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, cuja proporção é também variável em função da origem vegetal do amido. A maioria dos amidos nativos, tais como o de milho, de trigo e de batata, contém 20-30% de amilose. Existem amidos com um conteúdo de amilose alterado, como o amido ceroso, com conteúdo de amilopectina maior que 99%, extraído de cereais modificados. Proteínas e lipídeos (<0,6%) podem ser encontrados na superfície granular. Há também a presença de pequenas quantidades de elementos (<0,4%) tais como cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio [14].

A amilose e a amilopectina apresentam diferentes estruturas e propriedades. A amilose é uma molécula, essencialmente linear, constituída por unidades de α -1,4-D-glicopirranose. A massa molar da amilose é da ordem de 10^5 a 10^6 g/mol e o seu grau de polimerização médio é de 324 a 4920 [15, 16]. A amilopectina é uma molécula muito maior que a amilose com massa molar da ordem de 10^6 a 10^9 g/mol [15, 16, 17] e grau de polimerização em torno de 8×10^3 a 13×10^3 g/mol. Ela é o componente do amido mais ramificado e é formado por cadeias contendo ligações α - 1,4, mas que apresentam ramificações (5 a 6%) através de ligações α - 1,6. Estas ramificações possuem um comprimento de 20 a 25 unidades de glicose [15].

A representação das estruturas químicas da amilose e da amilopectina pode ser verificada na Figura 2.4.

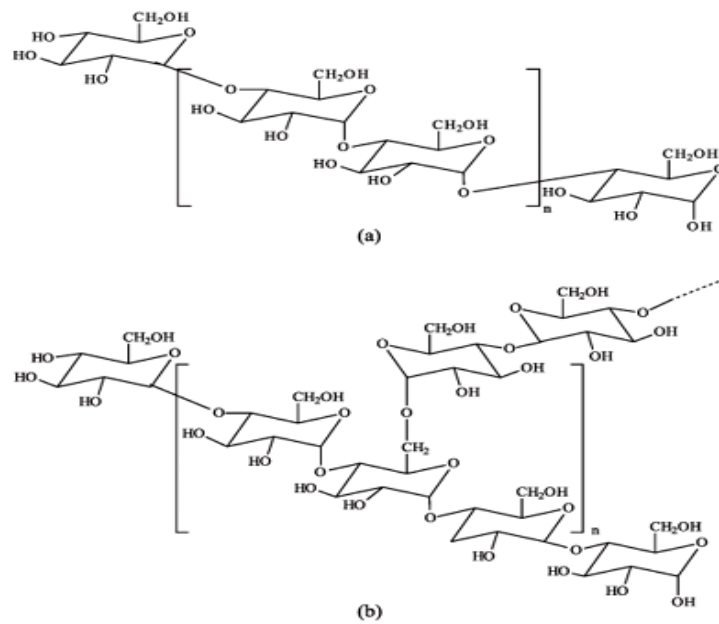


Figura 2.4 Estruturas químicas da amilose (a) e amilopectina (b) [18].

A cristalinidade do grânulo de amido se deve basicamente à molécula de amilopectina. A amilose, embora linear, não é responsável pela cristalinidade do amido, provavelmente devido ao fato de se conformar na forma de hélice, o que dificulta sua associação regular com outras cadeias [19]. Conforme se verifica na Figura 2.4, a presença dos grupos hidroxila acarreta uma natureza altamente hidrofílica ao amido.

Na Figura 2.5 estão apresentados os difratogramas de raios- X das amostras de amido na forma de pó. Os amidos, na forma nativa, apresentaram o mesmo padrão cristalino com picos de difração correspondente ao ângulo de Bragg (2θ) em 15° , 18° e 23° , os quais são característicos do tipo A.

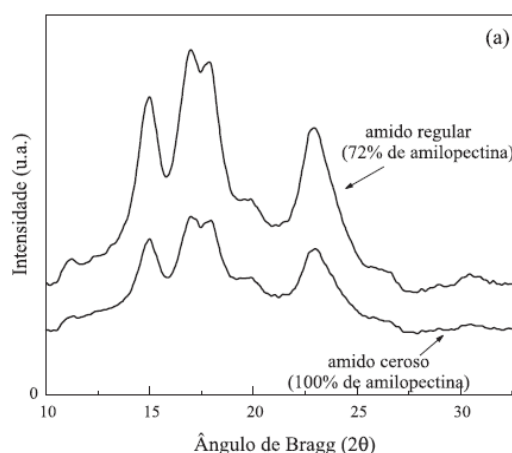


Figura 2.5 Difratogramas de raios X obtidos para o amido regular (72% amilopectina) e amido ceroso (100% de amilopectina), na forma nativa [18].

O grânulo é insolúvel em água à temperatura ambiente devido às fortes ligações de hidrogênio que mantêm as cadeias de amido unidas. Entretanto, na presença de aquecimento, a água é incorporada na estrutura do grânulo e componentes mais solúveis como a amilose, se dissociam e difundem-se para fora do grânulo. Este processo é conhecido como geleificação e a temperatura de ocorrência deste processo é chamada de temperatura de geleificação (T_{gel}) a qual também é dependente da origem botânica do amido (entre 60 °C a 75 °C). Com a geleificação, há um aumento da viscosidade do meio a qual atinge o seu máximo na T_{gel} e os grânulos são totalmente quebrados e as regiões cristalinas desaparecem [15, 20].

Amido termoplástico (TPS)

O amido granular e nativo não possui características de um material termoplástico. No entanto, quando submetido à pressão, cisalhamento, temperaturas na faixa de 90-180°C e na presença de um plastificante como água e/ou glicerol, o amido se transforma em um material fundido. Nesse fundido, as cadeias de amilose e amilopectina estão intercaladas, e a estrutura semicristalina original do grânulo é destruída. Esse material é

denominado amido termoplástico (TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado [11].

Para obtenção do TPS, várias técnicas industriais de processamento de plásticos podem ser utilizadas, tais como extrusão, injeção e moldagem por compressão, ou mesmo em misturadores de câmara interna. Um exemplo é o misturador de câmara interna Haake. Este misturador consiste de dois rotores que giram em contra-rotação na câmara de mistura. Ele requer uma pequena quantidade de material que é inserida no interior da câmara através de um alimentador superior. O misturador é conectado a um reômetro de torque permitindo analisar o comportamento reológico do material.

Para um entendimento melhor da morfologia do amido são apresentadas na Figura 2.6 fotomicrografias do amido granular nativo e do processado sob temperatura e cisalhamento com um plastificante. Pode ser observada a destruição da estrutura granular do amido nativo, sendo gerada uma morfologia contínua e homogênea referente ao amido termoplástico.

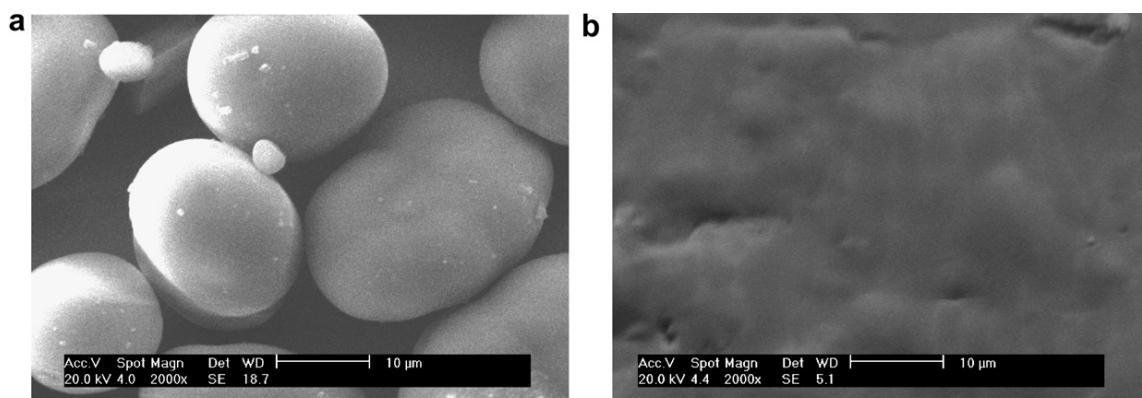


Figura 2.6 Fotomicrografias de amido nativo (a) e TPS processado com 30% de glicerol (b) com aumento de 2000x [21].

Serão relatadas a seguir algumas das variáveis que tem forte influência durante o processamento do amido termoplástico e seu comportamento reológico, tais como a própria natureza do amido, a temperatura e a taxa de cisalhamento imposta, e o teor de plastificante adicionado.

Foi estudado o efeito da natureza do amido quanto à sua composição em um misturador de câmara interna tipo Haake e foi observado que o torque desenvolvido para o amido regular contendo 72% de amilopectina permaneceu constante em 12 Nm após dois minutos, enquanto que o torque para o amido ceroso, contendo 100% de amilopectina, permaneceu constante em 5Nm, como representado na Figura 2.7. As propriedades reológicas de materiais poliméricos são influenciadas pela presença e o comprimento das ramificações nas macromoléculas e pela massa molar e sua distribuição. A oposição ao fluxo viscoso é maior em materiais de maior massa molar devido ao aumento no grau de emaranhamento e maior número de contato entre as cadeias.

Por outro lado, com uma distribuição de massa molar mais larga menor será a probabilidade de ocorrerem emaranhados e menor será a viscosidade. Polímeros com ramificações longas propiciam a formação de emaranhados e, conseqüentemente, apresentam uma viscosidade maior que polímeros ramificados de cadeias curtas [22]. Apesar de o amido ceroso apresentar maior massa molar, sua viscosidade é menor que a observada para o amido regular, pois a amilopectina, seu constituinte principal, é uma macromolécula altamente ramificada, no entanto formada por curtas ramificações com aproximadamente 15 unidades de glicose, o que reduz sua habilidade para formar emaranhados. Enquanto que as cadeias lineares de amilose em formato de duplas hélices propiciam a formação de um grande número de emaranhados [23, 24] favorecendo um aumento na viscosidade do amido regular em relação ao amido ceroso.

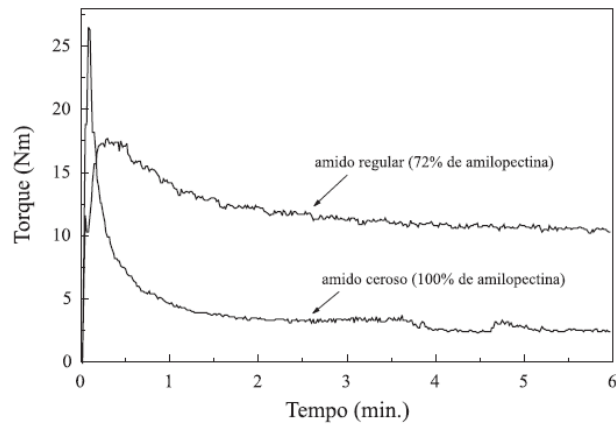


Figura 2.7 Curvas de torque em função do tempo do processamento das misturas de amido regular e amido ceroso plastificadas 30% de glicerol [18].

O grau de desestruturação ou da ruptura dos grânulos do amido é governado pelo conteúdo de plastificante e também pela energia térmica e mecânica envolvida no processo [25]. De acordo com as curvas de torque em função do tempo de amido regular processado com 20% de glicerol (Figura 2.8) pode se verificar os diferentes comportamentos da mistura em duas temperaturas distintas e em três velocidades de rotação dos rotores. A partir dos menores valores de torque de estabilização, ocorre uma diminuição da viscosidade, tanto com o aumento da temperatura como com o aumento da taxa de cisalhamento.

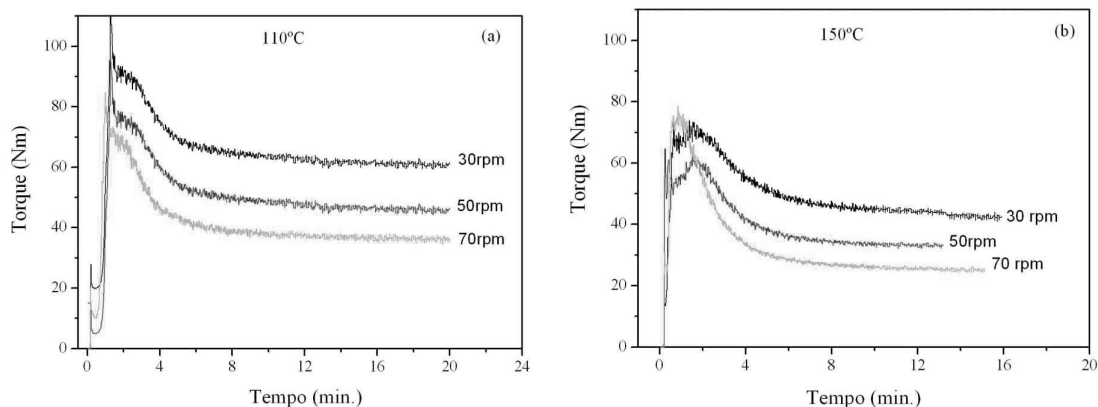


Figura 2.8 Efeito da temperatura e da velocidade de rotação dos rotores no comportamento reológico do amido regular processado com 20% de glicerol em um misturador interno Haake [26].

O amido natural possui ponto de fusão acima da sua temperatura de degradação, sendo então necessária a adição de um plastificante para diminuir sua temperatura de fusão tornando viável seu processamento. Os plastificantes são geralmente moléculas pequenas, não voláteis e são adicionados aos polímeros de alta massa molecular para amolecê-los ou abaixar seu ponto de fusão durante o processamento, ou para lhes adicionar flexibilidade [27]. Os plastificantes mais utilizados para o amido são a água e o glicerol [27, 28].

Amido de milho regular processado em um misturador de câmara interna tipo Haake com diferentes quantidades de glicerol mostra comportamentos diferentes. O aumento da quantidade de plastificante resulta na redução do valor de estabilização do torque, indicando a destruição da estrutura cristalina dos grânulos de amido pela maior plastificação do amido, como é apresentado na Figura 2.9.

Para essas condições de processamento, como não ocorreram mudanças nos valores de torque após os processos de desestruturação e plastificação, conclui-se que não ocorreram processos de natureza de degradação e de reticulação do amido.

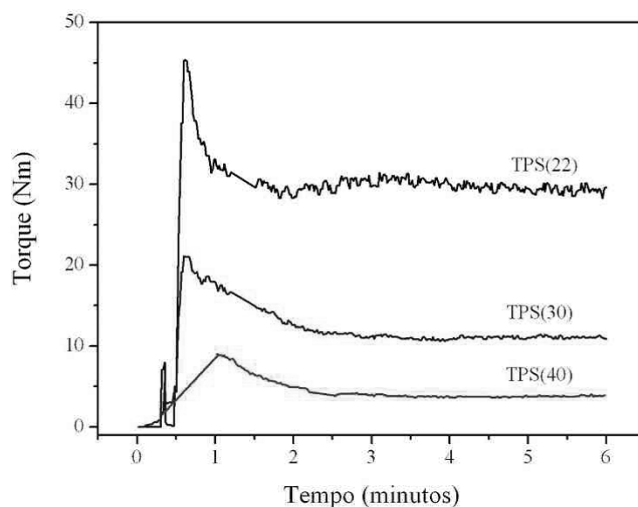


Figura 2.9 Efeito de vários teores de glicerol no comportamento reológico do amido de milho regular em um misturador de câmara interna Haake a 160 °C e 50 RPM [26].

Propriedade do TPS

O TPS apresenta propriedades mecânicas que limitam fortemente suas aplicações, além de ser muito sensível à umidade. As propriedades do TPS são afetadas principalmente pelas condições de processamento, pelo teor de plastificante e pela sua cristalinidade. A seguir serão discutidos alguns resultados encontrados na literatura sobre o efeito do plastificante e da cristalinidade nas propriedades mecânicas e de absorção de água do TPS.

Foram realizados testes de tração com amido plastificado com diferentes teores de glicerol [26]. O amido plastificado com 15% de glicerol apresentou a maior resistência à tração, no entanto seu comportamento se mostrou muito quebradiço e frágil. Com o aumento da quantidade de glicerol ocorreu uma diminuição das forças de interação entre as cadeias do amido, resultando em aumento da mobilidade das cadeias, que pode ser concluído pela diminuição dos valores de resistência à ruptura e um aumento na deformação, como mostrado na Figura 2.10. Com um aumento ainda maior na quantidade de glicerol (40%) houve uma plastificação mais intensa, inclusive exudação causada pelo excesso de glicerol, e uma diminuição drástica nas forças de

interação entre as cadeias, diminuindo a coesão do material se rompendo sob baixas tensões [29].

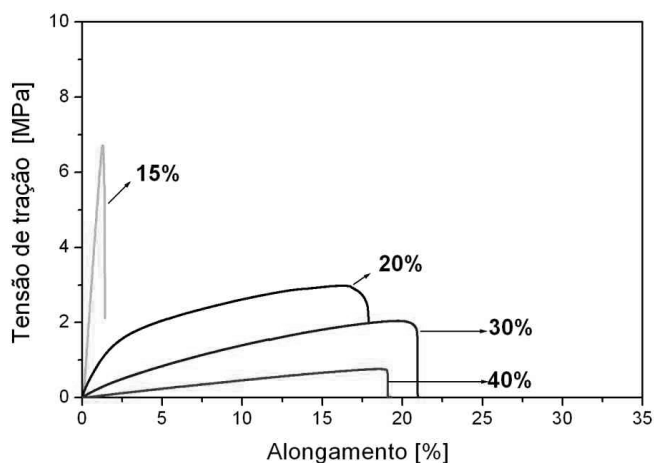


Figura 2.10 Curvas de tensão-deformação para o TPS com diferentes teores de glicerol, os quais estão indicados na Figura [26].

A sensibilidade à água é um critério importante para se avaliar no TPS, pois irá restringir diversas aplicações devido à perda de resistência mecânica com o aumento da água absorvida pelo compósito. Estudos comparativos das propriedades mecânicas do TPS sob diferentes quantidades de água absorvida foram realizados, e foi constatada uma diminuição de até 80% na resistência à tração aumentando a umidade relativa do TPS de 6% para 18%. Em contrapartida, houve um aumento muito grande na alongação na ruptura do amido, sendo de 10% com 6% de umidade relativa, contra 120% com 10% de umidade relativa. Em valores maiores do que 10% de umidade relativa houve uma diminuição na alongação na ruptura do TPS [21].

O teor de glicerol também tem influência no grau de absorção de água do amido, uma vez que ele possui um caráter altamente hidrofílico juntamente com o amido. O efeito do teor de glicerol e do condicionamento dos TPS de amido de milho regular em ambientes com diferentes graus de umidade são apresentados na Figura 2.11.

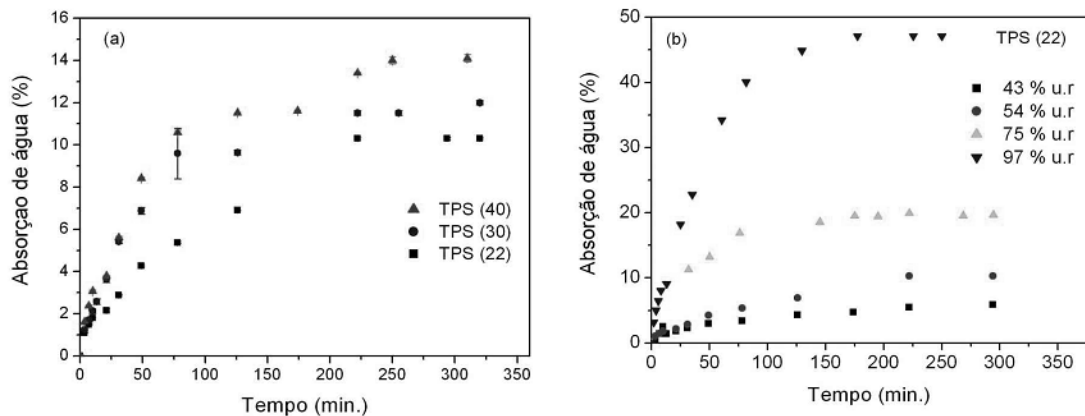


Figura 2.11 Curvas de absorção de água em função do tempo para amidos TPS com 22, 30 e 40% de glicerol, os quais foram condicionados em ambiente de 54 % de u.r. (a) e para o TPS com 22% de glicerol condicionado ambientes com 43%, 54%, 75% e 97% de u.r. (b) [26].

Outro fator que afeta as propriedades do amido termoplástico é a cristalinidade residual do mesmo devido à incompleta desestruturação do amido granular (rompimento dos grânulos). Isto pode gerar materiais com baixa resistência mecânica devido à presença de uma interface entre o grânulo intacto e a fase termoplástica. Outro tipo de cristalinidade associada ao TPS ocorre pela rápida recristalização da estrutura da amilose durante o resfriamento, após o processamento, ou então pela armazenagem do material processado, fenômeno este conhecido por retrogradação.

As principais estruturas cristalinas observadas são do tipo V e B [30, 31]. O tipo V de cristalinidade é causado pela cristalização da amilose com lipídios e/ou polióis. A estrutura cristalina do tipo B era associada à cristalização da amilose, devido à sua estrutura linear. No entanto, estudos realizados indicaram que a amilopectina na presença de glicerol e em temperaturas acima de sua transição vítrea, é a principal responsável por esse padrão cristalino, através da sua recristalização [30]. A formação desse tipo de estrutura devido à amilopectina é favorecida pela estocagem em longos períodos [30, 37].

Dados de cristalinidade foram obtidos e os difratogramas de raios X são apresentados na Figura 2.12. Após 2 semanas de armazenamento, foi verificado que o TPS1 feito de amido contendo 72% de amilopectina,

apresentou estruturas cristalinas, enquanto que o TPS2 feito de amido contendo 100% de amilopectina, apresentou estrutura amorfa. Após 6 semanas ocorreu um aumento da cristalinidade do TPS1 e ocorreu o aparecimento de picos relativos a estruturas cristalinas em $16,8^\circ$ e $19,6^\circ$ (2θ) no difratograma de raios-X obtido para o TPS2 [18]. Portanto, o amido contendo maior quantidade de amilose apresentou maior facilidade em cristalizar-se.

Apesar da amilose se encontrar no estado amorfo no amido granular e a cristalinidade dos grânulos ser atribuída amilopectina [19], no amido termoplástico a amilose cristaliza-se rapidamente em estruturas denominadas do tipo B e V [30]. Os complexos do tipo V são formados pela cristalização da amilose com lipídios, com máximos no difratograma de raios X em aproximadamente em $12,6^\circ$, $13,2^\circ$, $19,4^\circ$ e $20,6^\circ$ (2θ) [30]. A estrutura cristalina do tipo B, com máximo característico em $16,8^\circ$ (2θ), era associada exclusivamente à cristalização da amilose devido à sua estrutura linear [32]. No entanto, estudos mais recentes [30, 34] mostraram que a amilopectina cristaliza-se também no tipo B, com uma velocidade menor que a amilose. Foi observado que estruturas cristalinas do tipo V foram formadas somente pela amilose, diretamente após o processamento, enquanto que o tipo B de cristalinidade foi formado nos materiais ricos em amilose e também no amido contendo 100% de amilopectina [31].

Após 6 semanas o TPS1 e o TPS2 apresentaram estruturas cristalinas do tipo B e V, porém em quantidades diferentes. Essas diferenças ocorrem porque a amilose possui uma cinética de cristalização maior que a amilopectina, devido a sua estrutura linear [33]. Portanto, a formação das estruturas cristalinas no amido termoplástico depende da razão amilose/amilopectina e das condições de armazenamento como tempo, temperatura e umidade

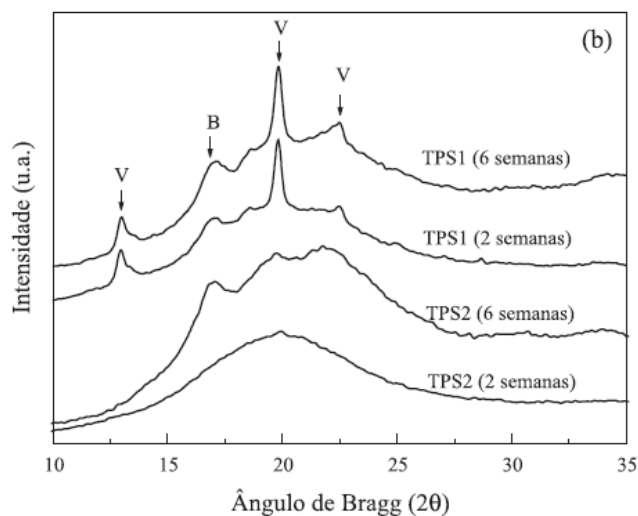


Figura 2.12 Difratoogramas de raios X obtidos para o TPS1 (72% amilopectina) e TPS2 (100% de amilopectina), contendo 30% de glicerol, condicionados durante 2 e 6 semanas em ambiente com $52 \pm 3\%$ u.r. a $25 \pm 3^\circ\text{C}$ [18].

Um prévio conhecimento do fenômeno de retrogradação, a qual é a recristalização do amido, torna-se importante, pois o grau de cristalinidade do amido afeta diretamente suas propriedades mecânicas, como resistência à tração, deformação na ruptura e seu módulo elástico, tornando-o um material mais frágil. Assim, é indispensável desenvolver um material à base de amido com condições de processamento e estocagem bem definidas, buscando um plastificante ideal que irá conferir flexibilidade e suprimindo a recristalização do amido com o tempo de estocagem.

Durante o processo de plastificação do amido, a água presente no amido e o plastificante utilizado desempenham um importante papel interagindo fortemente com os grupos hidroxila do amido. Diversos trabalhos já foram realizados utilizando polióis e açúcares como plastificantes do amido, e este tipo de TPS tende-se a recristalizar após um período relativamente curto de estocagem [35, 36, 37, 38].

Foi comparado o efeito da utilização de glicerol, uréia, acetamida e formamida como plastificantes do amido após 0, 25 e 70 dias de estocagem em 3 condições de umidades relativas diferentes [39]. Após obter difratogramas de raios X dos TPS, pôde ser concluído que a formamida e a uréia efetivamente

são capazes de suprimir a retrogradação do amido, e mesmo o TPS plastificado com acetamida mostrou uma recristalização mais lenta que o TPS com glicerol.

Os grupamentos amida tornam-se vantajosos devido à maior interação com a estrutura do amido, devido à presença de grupos mais eletronegativos na estrutura dos plastificantes contendo grupamentos amida. Cada molécula de uréia apresenta 2 grupos amina, podendo formar ligações de hidrogênio mais estáveis com o amido que a formamida, enquanto a acetamida forma ligações de hidrogênio mais fracas com o amido do que a formamida devido ao impedimento estérico do grupo metila [39].

Fibras vegetais

As fibras podem ser descritas como materiais flexíveis, macroscopicamente homogêneos, com alta razão de aspecto. As fibras podem ser classificadas de acordo com sua origem em fibras naturais e sintéticas. As naturais podem ser derivadas de animais, vegetais e minerais [40].

As fibras vegetais são estruturas alongadas de secção transversal vazada e arredondadas, são distribuídas por o todo vegetal podendo ser classificadas de acordo com a origem anatômica como fibras de talo, fibras de folha, fibras de lenho e fibras de superfície. As fibras de talo ocorrem no floema que fica na entrecasca do talo, por exemplo, as fibras de juta, rami, linho, algodão, e piaçava. As fibras de folha são extraídas das folhas dos vegetais, e pode-se citar as de sisal, curauá, abacaxi, banana e palma. As fibras de lenho são obtidas do lenho como no caso as fibras de bambu e as fibras de bagaço de cana. As fibras de superfície formam uma camada protetora de caules, folhas, frutos e sementes das plantas, como as fibras de açai, coco e as fibras de algodão [40].

As fibras vegetais são formadas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina, pectina, minerais e extrativos. A celulose, um polissacarídeo linear de alta massa molar, é o principal constituinte estrutural, sendo responsável pela

estabilidade e resistência das fibras. A celulose é a base estrutural das fibras vegetais e está distribuída em todas as plantas, desde árvores desenvolvidas até organismos primitivos. Na fibra, a celulose está associada com outras substâncias como lignina e a hemicelulose, ambas em quantidades consideráveis [41, 42]. Fibras com grande quantidade de celulose seriam econômica e tecnicamente viáveis para serem usadas na produção de produtos têxteis, papel e como reforços em compósitos, entretanto deve-se observar não só o teor de celulose contida nas fibras, mas também a qualidade e qual será o uso final das fibras obtidas. A resistência à tração e o módulo de elasticidade das fibras são proporcionais ao teor de celulose e inversamente proporcionais ao ângulo das microfibrilas. Já o alongamento máximo de ruptura aumenta com o ângulo, pois é maior o trabalho de fratura necessário para o estiramento das microfibrilas [43].

As hemiceluloses são polissacarídeos com massa molar variando de 25.000 a 35.000 g/mol formado pela biopolimerização de vários açúcares, incluindo glucose, xilose, galactose, arabinose e manose, porém com grau de polimerização cerca de um décimo a um centésimo daquele encontrado para a celulose nativa. As hemiceluloses constituem cerca de até 20% das fibras sendo predominantemente encontradas nas paredes celulares primárias e secundárias [44]. A hemicelulose normalmente atua como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando diretamente correlacionada à resistência e dureza das fibras. Algumas frações de hemiceluloses se tornam parcial ou totalmente solúveis em água depois de terem sido extraídas com álcalis.

A lignina é um polímero complexo de estrutura amorfa, com constituintes aromáticos e alifáticos, que une as fibras celulósicas, formando a parede celular. Fornece resistência à compressão ao tecido celular e às fibras, enrijecendo a parede celular e protegendo os carboidratos (açúcares) contra danos físicos e químicos. Sua concentração nas fibras influencia a estrutura, as propriedades, a morfologia, a flexibilidade e a taxa de hidrólise. Fibras com alto teor de lignina serão rígidas e fortes.

A pectina é um polissacarídeo, rico em ácido galacturônico, presente nas paredes celulares e com função aglutinante. Já os componentes minerais são os responsáveis pela formação das cinzas após a incineração das fibras. Os extrativos recebem este nome devido à sua facilidade de serem extraíveis com água, solventes orgânicos neutros, ou volatilizados a vapor. São responsáveis por determinadas características das plantas, tais como cor, odor, sabor e propriedades abrasivas [45]. Os extrativos são removidos durante os tratamentos químicos alcalinos [46]. Estes compostos podem influenciar negativamente na compatibilidade química entre fibras e matriz polimérica, visto que muitos deles são ácidos graxos e compostos fenólicos. Deve-se, no entanto, encontrar uma concentração ótima no tratamento alcalino no sentido de promover uma adesão adequada entre fibras e matriz sem comprometer as características mecânicas das fibras.

A Figura 2.13 apresenta as estruturas dos principais constituintes das fibras vegetais.

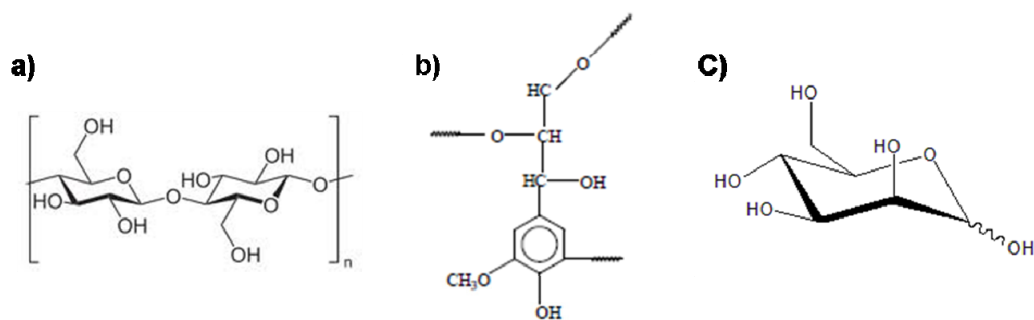


Figura 2.13 Estruturas químicas dos principais constituintes das fibras vegetais: β-1,4-glicose, unidade de repetição da celulose (a); lignina, um polímero reticulado (b) e; manose, um tipo de poliose existente na hemicelulose (c).

Muitos tipos de fibras vegetais já foram estudados, e na Tabela 2.1 são apresentadas as composições químicas de algumas das fibras vegetais mais comuns na fabricação de compósitos.

Tabela 2.1 Composição de Fibras oriundas de cultivo principal e de subprodutos da agricultura (NA – Não Avaliado) [46 – 49].

Fonte de Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)	Pectina (%)	Cinza (%)	Água (%)
Casca de coco	36 - 43	0,15 – 0,25	20 -45	3,0	2,7 -10,2	10 – 12
Algodão	82,7	5,7	NA	5,7	NA	10
Juta	64,4	12,0	11,8	0,2	NA	10
Linho	64,1	16,7	2,0	1,8	NA	10
Rami	68,6	13,1	0,6	1,9	NA	10
Sisal	65,8	12,0	9,9	0,8	NA	10
Forragem de milho	38 - 40	28	7 - 12	NA	3,6 – 7,0	9
Folha de Abacaxi	70 - 82	18	5 – 12	NA	0,7 – 0,9	10 – 13
Bagaço de cana	32 - 48	19 - 24	23 - 32	NA	1,5 – 5,0	8,8
Folha de bananeira	60 - 65	6 - 8	5 - 10	NA	4,7	10 – 15
Palha de trigo	33 - 38	26 - 32	17 - 19	NA	6 - 8	10
Casca de arroz	28 - 36	23 - 28	12 - 14	NA	14 - 20	6,5
Talo de sorgo	27	25	11	NA	NA	8 -12
Palha da cevada	31 - 45	27 – 38	14 - 19	NA	2 - 7	8 -12

O reforço tipo fibra tem despertado grande interesse em aplicações na indústria de diversos setores como automotiva, da construção mecânica, metalúrgica, farmacêutica, naval, aeronáutica, aeroespacial entre outras. Uma vez que a forma fibrosa de um material possui elevada resistência à tração e alto módulo de elasticidade. Assim, este tipo de material vem sendo usado como material de engenharia em combinação com uma matriz que, além de envolver e proteger a fibra deforma sob a ação de uma força e lhe distribui a tensão, impedindo a propagação de falhas. A Tabela 2.2 apresenta algumas das propriedades mecânicas de maior interesse para a aplicação de fibras vegetais em materiais compósitos.

Tabela 2.2 Propriedades mecânicas de fibras vegetais e de fibras convencionais usadas como reforço (NA – Não Avaliado) [46-50].

<i>Fibra</i>	<i>Densidade (g/cm³)</i>	<i>Alongamento (%)</i>	<i>Resistência à Tração (MPa)</i>	<i>Módulo Elástico (GPa)</i>
Coco	1,2	30,0	175	4,0 – 6,0
Algodão	1,5 – 1,6	7,0 – 8,0	287 – 597	5,5 – 12,6
Juta	1,3	1,5 – 1,8	393 – 773	26,5
Linho	1,5	2,7 - 3,2	345 – 1035	27,6
Cânhamo	NA	1,6	690	NA
Rami	NA	3,6 – 3,8	400 – 938	61,4 – 128
Sisal	1,5	2,0 – 2,5	511 – 635	9,4 – 22,0
Kraft	1,5	NA	1000	40,0
E – vidro	2,5	2,5	2000 – 3500	70,0
Carbono	1,4	1,4 – 1,8	4000	230 – 240

Considerando o que já foi discutido a respeito, a utilização de fibras vegetais em produtos comerciais contribui para gerar riquezas e reduzir o impacto ambiental causado pela produção e descarte de bens de consumo já que são materiais abundantes, de fonte renovável e contribuem para o melhor aproveitamento do potencial agrícola. Assim, o Brasil aparece com um enorme potencial na utilização de fibras vegetais para a utilização em reforços em polímeros termoplásticos.

Assim, a utilização de fibras vegetais oferece diversas vantagens sobre a utilização de fibras sintéticas, tais como:

- As fibras da planta são um material de fonte renovável e sua disponibilidade é praticamente ilimitada em certas regiões.
- Devido à enorme diversidade de plantas lenhosas e fibrosas encontradas no Brasil, existe grande potencial na descoberta de fibras naturais na formulação de materiais com propriedades desejáveis (melhor resistência mecânica, estabilidade química e térmica, menor peso, entre outras).
- Apresentam menor custo se comparado aos reforços normalmente utilizados, e podem representar uma fonte de renda adicional para a população rural.

- As fibras vegetais quando utilizadas como reforço em matrizes biodegradáveis representam uma grande vantagem do ponto de vista ambiental no final do seu ciclo de vida.

- A natureza abrasiva de fibras vegetais é muito mais baixa comparada àquela das fibras de vidro, o que leva a uma vantagem de ordem técnica, reciclabilidade e processamento do compósito em geral.

Além das condições climáticas extremamente favoráveis à agricultura, solos férteis e abundantes, o Brasil deve aproveitar a oportunidade de promover o desenvolvimento econômico-social sustentável através do incentivo a projetos cuja matéria-prima seja de origem vegetal, agregando valor a esses produtos. Também deve ser considerado o custo ambiental da disposição final de produtos convencionais quando comparados com materiais biodegradáveis de origem renovável e pesar os benefícios da utilização destes materiais, relacionando o equilíbrio ecológico com o desenvolvimento econômico e social.

Dentro deste contexto, pode-se citar a região do Pantanal, que é considerada a maior área contínua inundável do planeta sendo formado por uma extensa planície localizada no centro da América do Sul. O potencial dos recursos naturais desse ecossistema é vasto, destacando-se a flora que é composta por espécies pertencentes a quatro biomas: Amazônia, Cerrado, Chaco e Mata Atlântica, estando listadas quase 1800 espécies de plantas para essa região e desse total há aproximadamente 1500 no herbário da Embrapa Pantanal (CPAP).

A identificação de plantas de uma área ou região é importante para muitos estudos ecológicos que são baseados na composição da flora para o manejo de conservação e estudos de compostos químicos presentes nas plantas. Dentre as espécies fibrosas do Pantanal Sul, as que apresentam maior potencial para serem utilizadas como reforço em compósitos poliméricos são algumas palmáceas como o acuri (*Scheelea phalerata*), a bocaiúva (*Acrocomia aculeata*), o carandá (*Copernicia alba* Morong), o tucum (*Bactris glaucescens* Drude) e bromeliáceas como o gravatá (*Bromelia balansae* Mez). Além destas espécies, algumas plantas aquáticas também apresentam estas

características tais como alguns camalotes (*Eichhornia azurea*), além da taboa (*Tipha domingensis* Pers) [51, 52].

Duas destas espécies, a taboa e a bocaiúva, foram brevemente estudadas e são apresentadas algumas propriedades de interesse [53] na Tabela 2.3:

Tabela 2.3 Propriedades das fibras vegetais da bocaiúva e taboa.

	<i>Temperatura de decomposição (°C)</i>	<i>Diâmetro médio da fibra (mm)</i>	<i>Módulo elástico (GPa)</i>	<i>Resistência à ruptura (MPa)</i>	<i>Elongação na ruptura (%)</i>
<i>Bocaiúva</i>	264	0,46	28,5	422,1	2,04
<i>Taboa</i>	248	0,39	13,5	148,1	2,04

No presente estudo, serão estudadas e discutidas as propriedades das fibras de gravatá, acuri e carandá. No caso particular do gravatá, também conhecido por caraguatá, sua escolha se deu por esta espécie ser considerada indesejável, além de ser invasora de pastagem cultivada e que tende a aumentar sua quantidade com as queimadas. Sua ocorrência vem se expandindo na região nas últimas décadas, dificultando o acesso bovino à cordilheira, sendo usada como cerca viva. No Chaco ela é utilizada como fibra têxtil, como matéria prima para artesanato e é da mesma família da macambira do Nordeste [51].

O acuri também conhecido como bacuri e uricuri pertence à família Arecaceae é uma palmeira com tronco simples e curto, podendo atingir até 8 m de altura, geralmente com restos da bainha foliar. A espécie ocorre no Planalto Central, do Acre até São Paulo, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Pará. Especificamente no Pantanal mato-grossense é encontrada em matas, cerrados, capões e em formações densas, os chamados “acurizais”. A planta é uma forrageira importante, principalmente na fase jovem, sendo bastante pastada. A folha é também utilizada para cobertura de casas e como fibra. O fruto com a semente é alimento para mamíferos (roedores, gado, queixada,

caaitu e porco) e aves (araras, periquitos). A semente é comestível e o palmito adocicado [51]

O carandá ocorre no Pantanal e também no Chaco Paraguai, Bolívia e Argentina. O tronco maduro é usado em cercas e construções e as folhas são utilizadas para fazer chapéus, cestos e cordas, e os frutos são alimento para peixes, periquitos e araras. A espécie também tem sido considerada com potencial para produção de energia [51].

Apesar da importante utilização extrativista dessas palmeiras no Pantanal pela comunidade local no feitiço de artesanatos como redes, chapéus e cordas, ainda são desconhecidas da comunidade científica as potencialidades técnicas e econômicas destas espécies, as quais são apresentadas na Figura 2.14, para outras aplicações, o que será um dos objetivos e estudo deste projeto.



Figura 2.14 Fotos do acuri (à esquerda), gravatá (ao centro) e carandá (à direita).

Compósitos Poliméricos

A adição de reforços é uma prática antiga da indústria de plásticos com o principal objetivo de redução de custos [54]. A possibilidade de alterações das propriedades dos materiais com a adição de cargas corretas e em concentrações apropriadas resultou em uma nova visão sobre esta antiga técnica e em uma nova classe de materiais. Pode-se definir materiais

compósitos como aqueles formados por meio da mistura ou combinação macroscópica e racional de dois ou mais materiais macro constituintes diferindo em composição química e/ou forma, e que sejam essencialmente insolúveis entre si havendo uma interface bem definida entre eles.

Em um material compósito polimérico uma fase é constituída por um polímero, chamado de fase matriz, e a outra fase dispersa, que atua como reforço. A matriz é uma fase continua a qual suporta e protege o reforço. Também atua transferindo as tensões impostas para a fase reforço, além de ser quase sempre dominante na escolha da temperatura de processamento do compósito. A fase dispersa situa-se distribuída na matriz e é geralmente mais rígida e resistente, por isso atua como reforços à matriz polimérica. Os reforços podem ser encontrados como materiais particulados, lamelares, ou na forma de fibras (contínuas ou descontínuas) [55, 56].

As propriedades finais dos compósitos poliméricos dependem de diversos fatores tais como a interação entre as fases, a geometria, tamanho, distribuição, orientação e a quantidade do reforço. Por exemplo, as fibras longas (razão de aspecto $L/D > 100$) e orientadas na direção do esforço aplicado proporcionam uma transferência de tensões mais efetiva que fibras curtas, onde as extremidades podem atuar como concentradores de tensão, diminuindo a resistência do material. Para a utilização de fibras curtas, existe um comprimento crítico mínimo para que as mesmas atuem como reforço na matriz polimérica resultando em um desempenho mecânico satisfatório.

O reforço de polímeros com fibras é o método mais comum e mais simples de se desenvolver um novo material. O preço das fibras sintéticas [57], a crise de energia e a necessidade de serem utilizados recursos renováveis e não poluentes, têm levado os pesquisadores a optarem pelo uso de fibras vegetais em substituição às fibras de vidro [58]. Aliando ao uso de fibras vegetais, a utilização de matrizes poliméricas biodegradáveis desponta como uma possibilidade de fabricação dos chamados biocompósitos verdes [1].

O amido é um dos polímeros naturais mais promissores devido à sua biodegradabilidade inerente, grande abundância e por ser renovável. No

entanto, como já discutido, ele puro não é considerado uma boa escolha para substituir plásticos derivados do petróleo. Ele é difícil de processar e muito frágil mecanicamente, além de ser muito sensível à umidade. Assim, é necessário misturá-lo quimicamente ou fisicamente a outros componentes [59].

O amido reforçado com fibras celulósicas é um exemplo típico de um compósito biodegradável, ainda com as vantagens dos materiais serem de origem renovável, abundantes e de baixo custo. Varias vantagens já foram citadas neste trabalho, mas vale mencionar novamente que estes materiais são de origem renovável, existindo uma enorme variedade disponível no Brasil e no mundo, menor consumo de energia e custo de produção, baixa densidade, alto módulo e resistência específica, com processabilidade relativamente menos complexa que a de compósitos com fibras inorgânicas devido à suas flexibilidades e menor abrasividade e, além disso, as fibras celulósicas não possuem uma superfície relativamente reativa, o que pode ser viabilizado por um tratamento químico prévio para haver uma melhor compatibilidade com a matriz [60].

Compósitos à base de TPS

Compósitos de TPS com fibras unidirecionais de linho produzidos por prensagem a quente se mostraram mais resistentes conforme havia o aumento da fibra de linho no compósito (até 40% em massa), mas não houve aumento da resistência mecânica com quantidades maiores de fibra. A resistência mecânica do compósito se mostrou até 3 vezes maior que a do TPS puro, além de ocorrer um aumento também do módulo elástico [61].

A polpa de *Eucalyptus urograndis* foi dispersa na matriz de TPS de amido de milho regular plastificado com glicerol com 16% de reforço, e houve um aumento de até 100% na resistência à tração e de mais de 50% no módulo elástico em relação ao TPS não-reforçado. Micrografias de MEV da superfície fraturada revelaram uma boa adesão entre a fase matriz e a fase dispersa, e os

resultados mostraram claramente as vantagens de utilizar fibras celulósicas no reforço de TPS [62].

Compósitos de TPS plastificados com uréia e formamida reforçados com fibras de algodão tipo *winceyette* apresentaram melhor resistência à umidade e mecânica e estabilidade térmica devido à boa adesão da matriz com a fibra, que pode ser confirmada pelas micrografias de MEV. Com a adição da fibra, o compósito apresentou uma resistência mecânica quase 200% maior do que a resistência da matriz, e uma deformação de 20% (contra 110% inicialmente), e a redução da absorção de água foi de 100% em um ambiente com umidade relativa de 75% [39].

Compósitos de TPS de milho com fibras de bocaiúva e taboa foram estudados e foi observado um aumento de nas propriedades mecânicas com um teor de até 30% em massa das fibras, e as estabilidades térmicas dos compósitos praticamente não sofreram alterações. Foi possível também, verificar uma boa adesão entre a fase matriz e as fibras por meio de micrografias de MEV [53].

Assim, a busca por um novo material a partir de fontes renováveis, como amido de milho e fibras vegetais, torna-se muito promissora. Uma vez que será visada a melhoria de propriedades do amido termoplástico pela adição de fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá, ainda não estudadas pela comunidade científica, e o desenvolvimento de novas metodologias para a formulação de compósitos biodegradáveis.

OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi a obtenção de novos materiais compósitos biodegradáveis a partir de amido de milho termoplástico e fibras vegetais provenientes do Pantanal, procurando conhecer as propriedades destes compósitos e suas características de processabilidade de acordo com o teor de fibra vegetal incorporada à matriz de amido de milho termoplástico. Além disso, procurou-se o entendimento da correlação estrutura - propriedades dos compósitos a partir da caracterização por ensaios de absorção de água, ensaios mecânicos de tração, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho.

EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas as matérias-primas para a obtenção dos compósitos, bem como a metodologia para obtenção e caracterização dos materiais estudados.

As principais etapas experimentais foram:

- Extração e obtenção das fibras vegetais;
- Caracterização das fibras vegetais por termogravimetria (TG), ensaio mecânico de tração, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por infravermelho (FT-IR) e determinação da composição química dos principais constituintes;
- Formulação e processamento dos compósitos biodegradáveis;
- Caracterização dos compósitos por reometria de torque, termogravimetria (TG), ensaio mecânico de tração, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X e ensaios de absorção de umidade.

Materiais

Amido de milho regular com composição de 28% de amilose e 72% de amilopectina gentilmente doado pela Corn Products do Brasil, com nome comercial Amidex 3001 foi utilizado como componente principal para a matriz dos compósitos biodegradáveis. Glicerol, água destilada, ácido esteárico e ácido cítrico foram utilizados na formulação do amido termoplástico. Todos os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítica.

Foram utilizadas as fibras vegetais de acuri (*Scheelea phareolata.*), gravatá (*Bromelia balansae Mez*) e carandá (*Copernicia alba Morong*) como fase dispersa para reforço dos compósitos, todas extraídas da região do pantanal sul mato-grossense e doadas pela EMBRAPA Pantanal.

Na Figura 4.1 é apresentado um fluxograma que esquematiza o procedimento experimental utilizado.

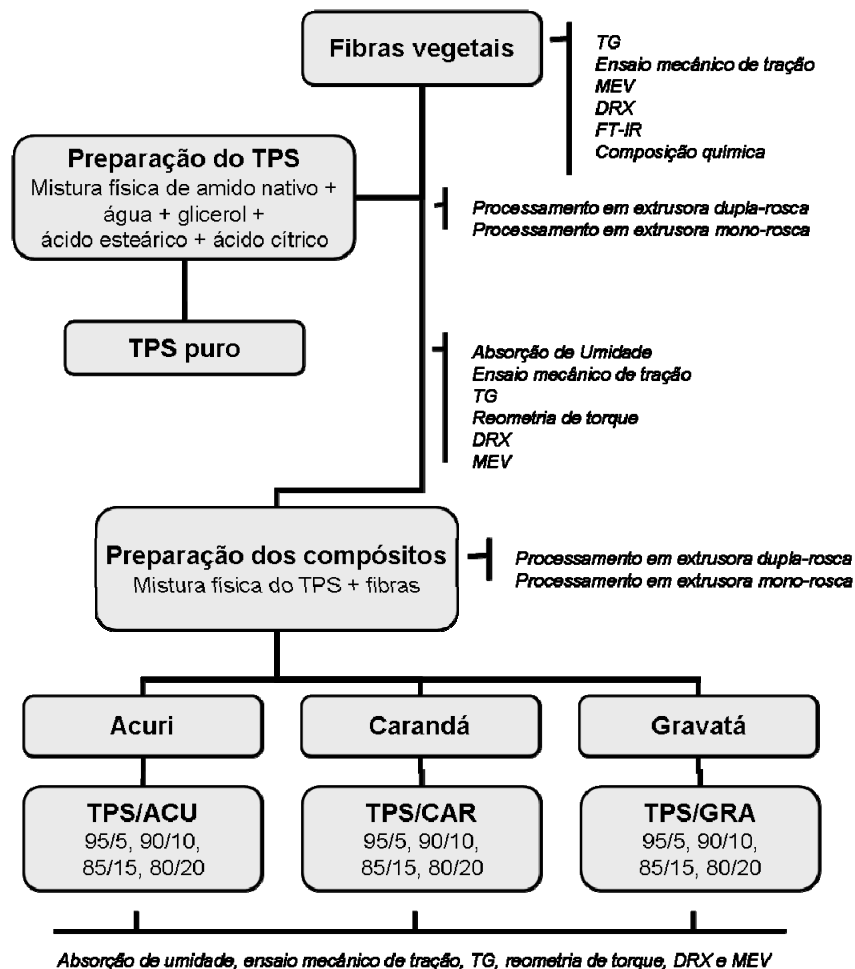


Figura 4.1 Fluxograma esquemático da rota experimental desenvolvida.

Extração e caracterização das fibras naturais

Nesta seção é apresentada a metodologia de extração e caracterização das fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá.

Extração das fibras vegetais

A extração das fibras vegetais das três espécies foi realizada manualmente via um processo de calandragem em uma calandra Makintec com distância entre os rolos de 1,5 mm, onde as folhas reidratadas foram passadas no equipamento, tornando mais fácil a separação manual das fibras das folhas, que em sequência foram lavadas e secas em estufa por 48 horas a 50°C.

A extração da fibra do acuri e do carandá foi realizada a partir dos pecíolos da palmeira, enquanto que a fibra do gravatá foi extraída a partir das folhas da bromeliácea. Foi calculado o rendimento da extração das fibras a partir do peso seco da matéria-prima original seca a partir da equação 4.1:

$$\% \text{Rendimento} = \frac{\text{massa obtida de fibra}}{\text{massa de matéria - prima seca utilizada}} \times 100 \quad (4.1)$$

A seguir, são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização das fibras vegetais estudadas.

Termogravimetria (TG) das fibras vegetais

Para determinar a estabilidade térmica e temperaturas críticas no processo dos compósitos, deve se conhecer as temperaturas críticas do processo de decomposição térmica das fibras naturais. Em um equipamento TGA Q500 (TA Instrument) foram obtidas curvas TG para verificar as perdas de massa que ocorrem nas fibras sob condições de aquecimento controlado, como perda de água e substâncias voláteis, temperatura de início de degradação, teor de substâncias orgânicas e o teor de cinzas. Foram realizadas análises com cerca de 6,0 mg de amostra em atmosfera de ar sintético, com razão de aquecimento de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 600 °C com fluxo de ar de sintético de 40 ml/min e de gás inerte de 60 ml/min.

Ensaio Mecânico de Tração das Fibras Vegetais

Ensaio mecânico de tração das fibras foram realizados em um equipamento EMIC DL3000 seguindo a norma ASTM D-3379, onde as fibras foram colocadas em um retângulo de cartolina contendo uma janela central de 53,1 mm de comprimento e 2,0 cm de largura (Figura 4.2). Os ensaios foram realizados com velocidade de 5 mm/min e com célula de carga de 50 kgf, com objetivo de se determinar o módulo elástico (E), resistência à tração (σ_{max}) e deformação (ϵ) das fibras naturais.

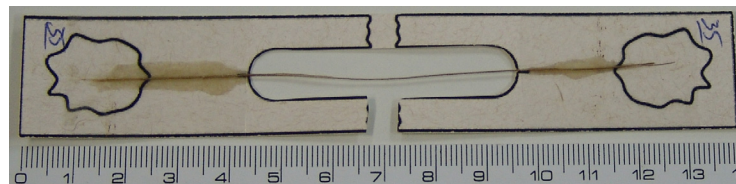


Figura 4.2 Corpo de prova para teste de tração das fibras vegetais.

A medida do diâmetro das fibras foi previamente determinada com um micrômetro, utilizando uma amostragem de 100 espécies para cada tipo de fibra, a fim de se obter um valor confiável da média do valor do diâmetro das fibras.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das fibras vegetais

Fotomicrografias de MEV das fibras vegetais foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 FEG-SEM instrument operado a 5 kV, possibilitando visualizar a estrutura da fibra.

Difração de Raios X das fibras vegetais

Os difratogramas de raios X das fibras vegetais foram obtidos em um difratômetro de Raio X (Shimadzu, XRD-6000), operando com 30 kV/ 30 mA. Os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente e com ângulos 2θ entre 5 e 35° ($1^\circ/\text{min}$).

Os índices de cristalinidade foram calculados por deconvolução dos picos dos difratogramas, tomando-se uma função de distribuição gaussiana como formato dos picos cristalinos e amorfo. Utilizando-se o software FitPeak v4.12, foram estimados os índices de cristalinidade com base nas áreas sob os picos cristalinos e o amorfo após a correção da linha de base [63].

Para o cálculo do índice de cristalinidade, utilizou-se a equação 4.2:

$$I_c (\%) = \left(1 - \frac{A_a}{A_t} \right) * 100 \quad (4.2)$$

Onde: A_a é a área correspondente a curva do amorfo, e A_t é a soma das áreas de todos os picos, incluindo a curva do amorfo.

Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) das fibras vegetais

Foram realizadas análises de FT-IR das fibras vegetais em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 1000. Os espectros foram obtidos com 64 varreduras, na região de 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} a fim de verificar os grupos funcionais presentes nas fibras vegetais do pantanal e compreender melhor o comportamento químico destas com a matriz de amido.

Composição Química das fibras vegetais

Para se determinar a composição das fibras vegetais, primeiramente elas foram moídas em moinho de faca e passadas em peneira de 16 mesh. Foram submetidas à extração com solventes ciclohexano/etanol 1:1, por 48 horas,

para remover os extratos solúveis em solventes orgânicos e, em seguida foram submetidas à extração com água para remoção dos extrativos solúveis em água. As fibras vegetais foram secas à 80°C em estufa por 24 horas para a determinação do teor de lignina, hemicelulose e celulose, como segue descrito procedimento a seguir. Todas as determinações foram conduzidas em triplicata.

Determinação do teor de lignina

O teor de lignina nas fibras vegetais foi determinado pela reação com ácido sulfúrico 72% de acordo com a norma TAPPI T 222 om-88 [64].

Primeiramente, as fibras foram secas por 24 horas a 80 °C. Pesou-se 1 g da fibra, obtendo-se o valor (P_1) e foi macerada em um almofariz juntamente com 20 ml de solução de ácido sulfúrico 72% (v/v) e manteve-se sob repouso à temperatura ambiente por 24h.

Transferiu-se a suspensão para um balão de fundo redondo de 1000 ml e adicionou-se 560 ml de água destilada. Realizou-se um refluxo por 4h e filtrou-se a suspensão do balão em um funil de placa sinterizada previamente pesado (P_2). Secou-se o funil com a lignina insolúvel em uma estufa à 100 °C por 12h. Pesou-se a massa final do filtro + lignina (P_3).

O teor de lignina foi calculado a partir da equação 4.3:

$$\text{Teor de Lignina (\%)} = \frac{P_3 - P_2}{P_1} * 100 \quad (4.3)$$

Onde: P_1 é o peso da fibra seca; P_2 é o peso do funil de placa sinterizada limpo e seco; e P_3 é o peso do funil de placa sinterizada com a lignina depois da secagem.

Determinação do teor de holocelulose

Para a determinação do teor de holocelulose (hemicelulose + α -celulose) das fibras vegetais seguiu-se o seguinte experimento, de acordo com RAZERA [65].

Primeiramente, as fibras foram secas por 24h à 80 °C. Foram pesados 3g de fibra, anotou-se o valor (P_4) e as fibras foram transferidas para um erlenmeyer de 500ml. Neste, adicionou-se 120 ml de água destilada, 1 ml de ácido acético e 2,5 g de clorito de sódio. Colocou-se o erlenmeyer em um banho de óleo a 70 °C sob agitação.

Após 1h, adicionou-se mais 1 ml de ácido acético e mais 2,5 g de clorito de sódio e manteve-se sob agitação e aquecimento. Após mais 1h, repetiu-se este procedimento, e aguardou-se a reação por mais 3h.

A mistura foi resfriada em banho de gelo e água por aproximadamente 10 min. Pesou-se um funil de placa sinterizada, limpo e seco (P_5) e em seguida, filtrou-se a mistura, lavando-a com água destilada até atingir pH neutro, e posteriormente lavou-a com metanol 2 vezes.

O funil com holocelulose foi seco em uma estufa à 100 °C por 24h, e pesou-se o funil com a holocelulose seca (P_6). O teor de holocelulose nas fibras foi calculado utilizando-se a equação 4.4:

$$\text{Teor de Holocelulose (\%)} = \frac{P_6 - P_5}{P_4} * 100 \quad (4.4)$$

Onde: P_4 é o peso de fibra seca; P_5 é o peso do funil de placa sinterizada limpo e seco; e P_6 é o peso do funil de placa sinterizada com a holocelulose depois da secagem.

Determinação do teor de α -celulose

Para a determinação do teor de α -celulose das fibras vegetais seguiu-se o seguinte procedimento, segundo BROWNING [66].

Primeiramente, secou-se a holocelulose de cada fibra por 24h à 50 °C. Posteriormente, pesou-se 1 g da holocelulose, anotou-se o valor (P_7) e transferiu-se para um almofariz. Neste, adicionou-se 15 ml de solução de NaOH 17,5% e deixou-se em repouso por 2 minutos. Com a ajuda de um pistilo, triturou-se as fibras embebidas em solução de NaOH por 8 minutos. Adicionou-se então, mais 10 ml da solução de NaOH 17,5% e deixou-se em repouso por 20 minutos. Adicionou-se 40 ml de água destilada e filtrou-se em um funil de placa sinterizada previamente limpo e seco (P_8) Lavou-se o material com água destilada até neutralização do pH. Lavou-se então com 200 ml de solução de ácido acético 20% e com mais 200 ml de água destilada. Colocou-se o funil em uma estufa à 100 °C por 24h, foi resfriado em dessecador e pesou-se (P_9). A determinação do teor de α -celulose foi calculada a partir da equação 4.5:

$$\text{Teor de Celulose (\%)} = \frac{P_9 - P_8}{P_7} * 100 \quad (4.5)$$

Onde: P_9 é o peso da holocelulose seca; P_8 é o peso do funil de placa sinterizada limpo e seco; e P_7 é o peso do funil de placa sinterizada com a celulose depois da secagem.

Obtenção e caracterização da matriz de TPS e dos compósitos à base de TPS

Nesta é apresentada a metodologia para obtenção e caracterização da matriz de TPS e dos compósitos à base de TPS.

Formulação da matriz e dos compósitos

O amido termoplástico (TPS) foi obtido a partir da mistura física de amido de milho nativo, glicerol e água com proporções mássicas de 60/24/16. À mistura final ainda foram adicionados 1% em massa de ácido esteárico e 1% em massa de ácido cítrico, os quais agem como antioxidantes. Foi estabelecida esta composição baseado em trabalhos anteriores do grupo, os quais trouxeram um avanço no entendimento das propriedades da matriz de TPS [34].

Para a preparação dos compósitos à base de TPS, foram adicionadas as fibras vegetais previamente moídas em moinho de facas com peneira de 16 mesh e secas à mistura descrita acima. Foram estabelecidas 4 formulações para cada tipo de fibra vegetal, com teores de fibras vegetais de 5%, 10%, 15% e 20% em massa.

A Tabela 4.1 mostra as formulações estabelecidas, juntamente com o código dado a cada formulação.

Tabela 4.1 Codificação dos materiais obtidos.

<i>Fibra Utilizada</i>	<i>Teor de Fibra (%)</i>	<i>Código</i>
-	-	TPS
Acuri	05	TPS/acu5
Acuri	10	TPS/acu10
Acuri	15	TPS/acu15
Acuri	20	TPS/acu20
Carandá	05	TPS/car5
Carandá	10	TPS/car10
Carandá	15	TPS/car15
Carandá	20	TPS/car20
Gravatá	05	TPS/gra5
Gravatá	10	TPS/gra10
Gravatá	15	TPS/gra15
Gravatá	20	TPS/gra20

Processamento da matriz e dos compósitos

O TPS e todas as misturas de TPS e fibras foram processadas em uma extrusora Coperion, modelo ZSK 18, com L/D = 40, dupla-rosca co-rotante, as roscas com diâmetros de 18 mm com elementos de condução e mistura e com 6 zonas de aquecimento e 2 zonas de degasagem (Figura 4.3). As condições de processamento para cada formulação estão apresentadas na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 Parâmetros de processamento da matriz de TPS e os compósitos à base de TPS e fibra vegetal.

<i>Código</i>	<i>Velocidade da rosca (RPM)</i>	<i>Zonas de aquecimento (°C)</i>						
TPS	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/acu5	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/acu10	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/acu15	500	120	130	130	140	145	145	150
TPS/acu20	500	120	130	130	140	145	145	150
TPS/car5	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/car10	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/car15	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/car20	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/gra5	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/gra10	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/gra15	300	120	125	130	135	135	140	140
TPS/gra20	500	120	130	130	140	145	145	150

Foi necessário o aumento de velocidade de rosca e da temperatura das zonas de aquecimentos para os materiais TPS/acu15, TPS/acu20 e TPS/gra20 devido a problemas de entupimento da matriz e do aumento de pressão no barril da rosca.



Figura 4.3 Extrusora Coperion, modelo ZSK 18.

Obtido os peletes destes materiais, estes seguiram para o processamento em uma extrusora mono-rosca de bancada AX Plásticos (Figura 4.4) para a obtenção de fitas para obtenção dos corpos de prova para testes de tração e as demais caracterizações. As condições de processamento foram mantidas constantes para todos os matérias, sendo a velocidade de rotação de rosca de 180 RPM e o perfil de temperatura foi de 140 °C, 140 °C e 150 °C nas 3 zonas de aquecimento.



Figura 4.4 Extrusora mono-roscas de bancada AX Plásticos.

Absorção de Umidade

As propriedades de absorção de umidade dos materiais foram determinadas de acordo com a norma ASTM E-104. Amostras de aproximadamente 1,0 gramas foram acondicionadas em um ambiente com umidade relativa (u.r) de 52 ± 3 % u.r, em um recipiente hermético, contendo solução concentrada de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. As amostras foram pesadas em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio. Foram testadas 3 amostras para cada ensaio. O grau de umidade foi calculado de acordo com a equação 4.6:

$$\text{Grau de Umidade (\%)} = \left(\frac{\text{massa}_{(u)} - \text{massa}_{(s)}}{\text{massa}_{(s)}} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

Onde: $\text{massa}_{(u)}$ é a massa “úmida” da amostra em sucessivos intervalos de tempo, $\text{massa}_{(s)}$ é a massa da amostra seca.

Ensaio Mecânico de Tração

Foram avaliadas as propriedades mecânicas do TPS e dos compósitos formulados com diferentes teores de fibras vegetais acondicionados em ambiente com umidade relativa de 52 ± 3 % após 15 dias com corpos de prova moldados por pressão, em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL3000 segundo norma ASTM D638. Os ensaios foram realizados com velocidade de 5 mm/min e com célula de carga de 500 kgf, com objetivo de se determinar o módulo elástico (E), resistência à tração (σ_{\max}) e deformação na ruptura (ϵ) destes materiais.

Termogravimetria (TG)

A estabilidade térmica da matriz de TPS e dos compósitos obtidos foi avaliada por termogravimetria, utilizando-se um equipamento TA Instrument (TGA Q500). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de ar sintético com fluxo de ar sintético de 40 ml/min e de gás inerte de 60 ml/min. A temperatura de inicial de degradação térmica (T_i) foi determinada na curva TG como sendo a intersecção da linha da extrapolação do início do evento térmico com a tangente à curva gerada no intervalo do evento térmico.

Reometria de Torque

Foi estudado o comportamento reológico da matriz de TPS e das formulações de TPS com os diferentes teores de fibras vegetais utilizando um misturador interno HAAKE (Rheomix 600) conectado a um reômetro de torque (Figura 4.5), equipado com rotores “rollers”. As condições de processamento foram: temperatura de 160 °C, velocidade de rotação de 50 RPM e tempo de mistura de 7 minutos.



Figura 4.5 Misturador interno HAAKE (Rheomix 600).

Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X do amido nativo, da matriz de TPS e dos compósitos foram obtidos em um difratômetro de Raio X (Shimadzu, XRD-6000), operando com 30 kV/ 30 mA. Os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente e com ângulos 2θ entre 5 e 35° (1°min^{-1}).

Os índices de cristalinidade (X_B e X_{Vh} , para os tipos B e Vh de cristalinidade, respectivamente) de todos os materiais processados foram determinados de acordo com o método descrito por Hulleman et. al. [33], conforme o esquema apresentado na Figura 4.6.

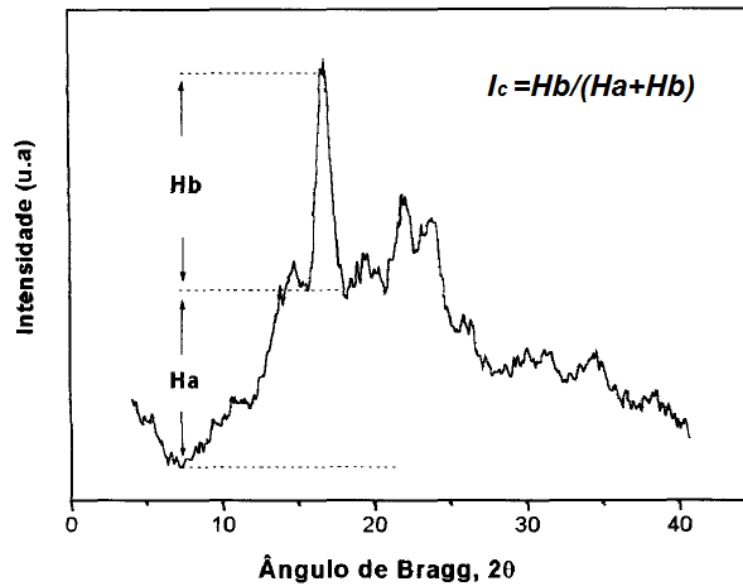


Figura 4.6. Descrição esquemática para o cálculo do índice de cristalinidade.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fotomicrografias de MEV do amido nativo, da matriz de TPS e dos compósitos foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Phillips XL30 FEG-SEM instrument operado a 5 kV, visando à observação das interações superficiais matriz-fibra e da morfologia obtida após o processamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações das fibras vegetais quanto à sua extração, estabilidade térmica e mecânica, morfologia, grau de cristalinidade e composição química. Logo após, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização da matriz de TPS e dos compósitos processados e a influência do teor de fibra incorporada à matriz com relação à absorção de umidade do material, estabilidade térmica e mecânica, assim como comportamento reológico, índice de cristalinidade e morfologia.

Extração e caracterização das Fibras Vegetais

A partir do procedimento proposto (via calandragem) foi possível a extração e obtenção de fibras vegetais das 3 espécies estudadas com rendimentos bem distintos. Obteve-se um bom rendimento das fibras de acuri e carandá, de respectivamente 87% e 82%, enquanto que para o gravatá foi de 4%.

É importante lembrar que a extração foi realizada a partir de diferentes regiões das plantas, sendo as fibras de acuri e de carandá extraídas a partir de seus pecíolos e as fibras de gravatá foram obtidas a partir de suas folhas.

A extração de todas as fibras foi realizada manualmente, o que acarretou em um maior tempo de extração e um desgaste mecânico das fibras. A utilização de máquinas desfibradeiras auxiliaria muito este processo, podendo gerar um melhor rendimento de fibras, especialmente para o gravatá.

Termogravimetria (TG) das fibras vegetais

As curvas de termogravimetria (TG) das fibras de acuri, carandá e gravatá estão apresentadas na Figura 5.1. As análises de TG fornecem informações sobre as composições e estabilidades térmicas das fibras estudadas.

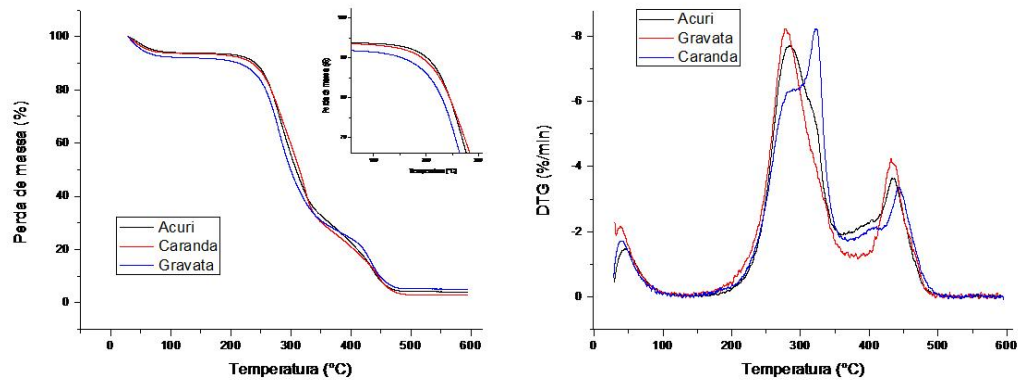


Figura 5.1 Curvas TG e DTG das fibras de acuri, carandá e gravatá em atmosfera de ar sintético, a 10 °C/min.

A Tabela 5.1 resume a composição das fibras vegetais com base no teor de compostos voláteis, orgânicos e inorgânicos, e mostra também a temperatura inicial de degradação (T_i).

Tabela 5.1 Composições e T_i s das fibras de acuri, carandá e gravatá.

Fibra	%Voláteis (<160 °C)	%Orgânicos (160 a 500 °C)	%Resíduos (500 °C)	T_i (°C)
Acuri	6,3	89,5	4,3	250,5
Carandá	6,55	90,5	3,0	258,2
Gravatá	8,2	86,5	5,3	247,9

Há uma primeira etapa de perda de massa que ocorre entre a temperatura ambiente e 160 °C, a qual é atribuída à presença de água absorvida ou ligada às fibras vegetais e são encontrados valores de 6,2 a 8,2 % de perda de massa nessa região para as diferentes fibras vegetais. Entre aproximadamente 160 e 500 °C ocorre uma perda de massa atribuída à degradação térmica de compostos orgânicos, principalmente celulose, hemicelulose e lignina. É possível identificar algumas regiões de degradação térmica de fibras vegetais; a hemicelulose é o componente de menor

estabilidade térmica, a qual é degradada entre 200 e 260 °C e a celulose entre 240 e 350 °C. Já a lignina, com maior estabilidade térmica, é degradada termicamente entre 280 a 500 °C [67], no entanto não é possível separar os diferentes processos de degradação dos componentes das fibras em uma atmosfera oxidante devido à complexidade das reações, havendo uma superposição dos picos nestas regiões.

Com isso, pode ser explicada a maior estabilidade térmica das fibras de acuri e carandá se comparadas com o gravatá, o qual possui menor teor de lignina (vide **seção 5.7**). Os teores de compostos orgânicos das fibras vegetais ficaram na faixa de 86,5 a 90,5 % para as diferentes fibras. A partir de 500 °C não é observada mais nenhuma perda de massa das fibras vegetais, restando apenas resíduo inorgânico, o qual está em uma faixa de 3 a 5,3 % em massa das fibras vegetais. Esta massa residual pode ser associada à presença de sílica e outros óxidos metálicos, também presentes em outras fibras vegetais [68].

Outro parâmetro a ser observado é a temperatura inicial de degradação térmica (T_i), o qual será importante no processamento dos compósitos de TPS e fibras vegetais. Assim, durante o processamento, não deve ser excedida esta T_i para que não ocorra nenhuma mudança nas propriedades das fibras vegetais. Foram encontrados valores na ordem de 250 °C para as T_i s das fibras vegetais estudadas, valor este 40% maior que a temperatura utilizada no processamento dos compósitos.

Ensaio mecânicos de tração das fibras vegetais

Curvas de tensão-deformação foram obtidas para as fibras de acuri, carandá e gravatá e estão apresentadas na Figura 5.2. Estas curvas apresentam um comportamento frágil das fibras, com baixos valores de deformação relativa (ϵ), similar à de outras fibras vegetais, como a juta, o cânhamo e sisal (**Tabela 2.2**). Os módulos elásticos (E) das fibras vegetais

foram obtidos a partir da região linear das curvas, e as tensões máximas (σ_{\max}) das fibras foram obtidas na ruptura das fibras vegetais.

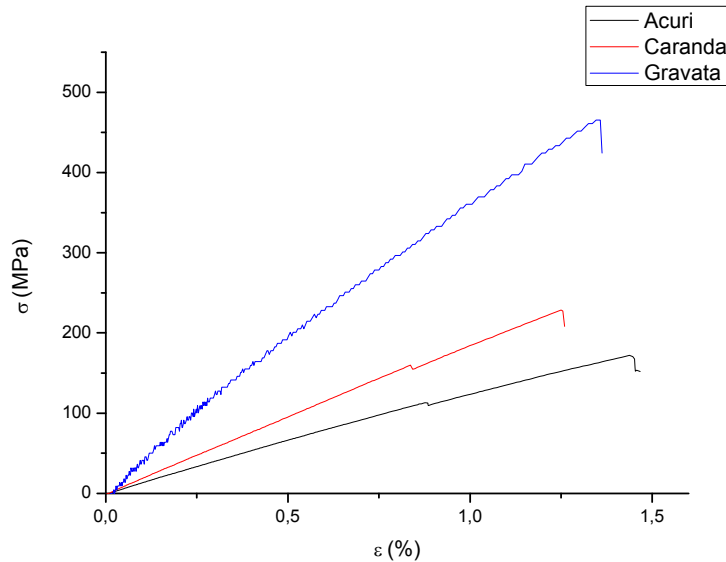


Figura 5.2 Curvas de tensão-deformação das fibras de acuri, carandá e gravatá, com velocidade de ensaio de 2 mm/min.

Os valores médios de E , σ_{\max} e ϵ das fibras estão apresentados na Tabela 5.2, assim como os valores médios dos diâmetros das seções transversais das fibras testadas. Para calcular as áreas das seções transversais das fibras, foram feitas medidas em três regiões dentro do comprimento útil do teste de ensaio. As seções transversais das fibras de acuri e de carandá foram aproximadas a uma elipse, enquanto que as das fibras de gravatá foram aproximadas a um círculo.

Tabela 5.2 Propriedades mecânicas das fibras de acuri, carandá e gravatá.

Fibra	d_1 (mm)	D_2 (mm)	σ_{\max} (MPa)	E (GPa)	ϵ (%)
Acuri	$0,43 \pm 0,17$	$0,32 \pm 0,10$	$178,1 \pm 89,9$	$13,4 \pm 3,8$	$1,38 \pm 0,52$
Carandá	$0,23 \pm 0,12$	$0,19 \pm 0,08$	$230,6 \pm 148,6$	$19,7 \pm 9,6$	$1,19 \pm 0,46$
Gravatá	$0,07 \pm 0,01$	-	$577,3 \pm 96,8$	$49,6 \pm 20,0$	$1,68 \pm 0,81$

Pelos valores apresentados na Tabela 5.2 pode-se perceber que a fibras de gravatá é a mais rígida e resistente mecanicamente, com valores de E na ordem de 40 GPa e de σ_{\max} na ordem de 580 MPa. Os valores de E e σ_{\max} das 3 fibras vegetais encontradas são comparáveis com outras fibras naturais já estudadas, como as que estão apresentadas na **Tabela 2.2**, as quais já são utilizadas com sucesso como reforços em compósitos poliméricos, indicando o potencial na utilização das fibras de acuri, carandá e principalmente do gravatá como reforços em matrizes poliméricas.

As áreas transversais das fibras de acuri, as mais espessas, variaram de 0,018 a 0,404 mm², as de carandá variaram de 0,015 a 0,139 mm², enquanto que as fibras de gravatá, as mais estreitas, variaram de 0,002 a 0,006 mm². Muitos autores já discutiram o efeito do diâmetro nas propriedades mecânicas de diversas fibras, como o couro [69], o sisal [70], o abacaxi [71] e a banana [72]; e foi relatada uma diminuição tanto no módulo elástico como na resistência à tração dessas fibras naturais conforme era maior o diâmetro.

Nas Figuras 5.3 a 5.5 estão apresentados valores de módulos elásticos e resistências à tração em função das áreas das fibras de acuri, carandá e gravatá.

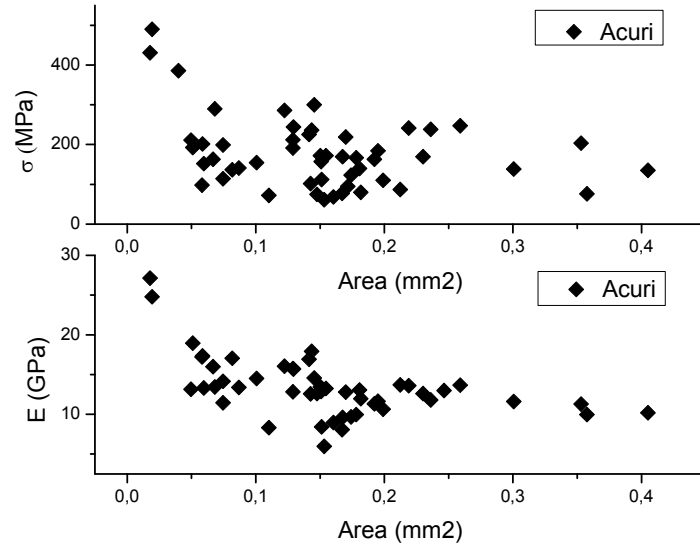


Figura 5.3 Resistência à tração e módulo elástico em função da área das fibras de acuri.

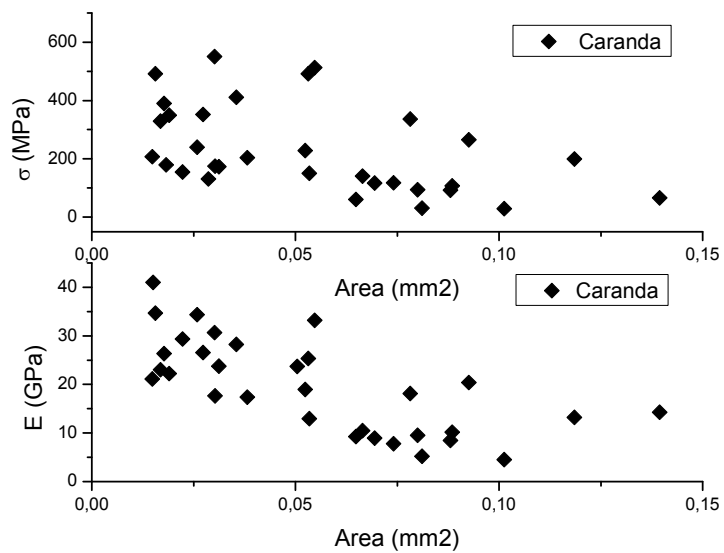


Figura 5.4 Resistência a tração e módulo elástico em função da área das fibras de carandá.

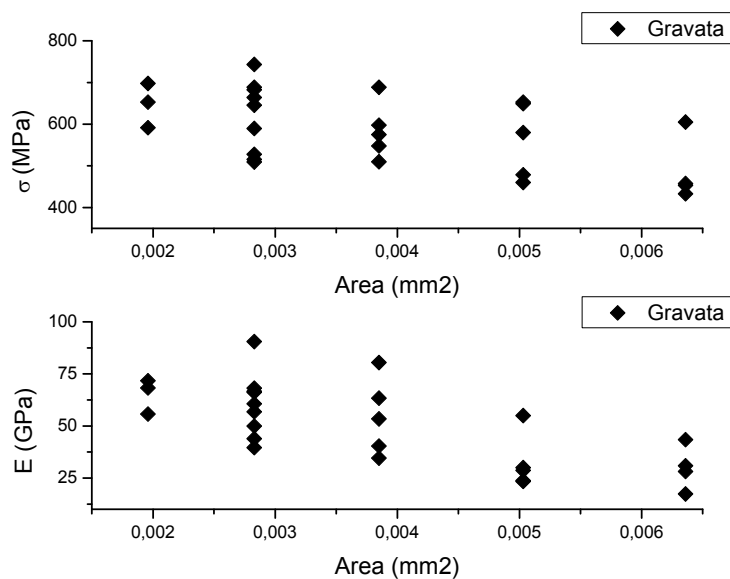


Figura 5.5 Resistência a tração e módulo elástico em função da área das fibras de gravatá.

Apesar da grande dispersão dos resultados, pode ser observado o mesmo comportamento de queda do módulo elástico e resistência à tração com o aumento da área da fibra natural. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, assim como as áreas das fibras naturais aumentam, outros parâmetros estruturais delas, como a quantidade de defeitos e a área do lúmen (que pode ser considerado um vazio central existente no interior das fibras) também aumentam [73]. No **anexo I** estão apresentadas fotomicrografias de MEV da fratura criogênica dos compósitos, onde podem ser observadas estas estruturas “ocas” das fibras.

Outros parâmetros que controlam a relação estrutura-propriedade mecânica nas fibras naturais são o teor de celulose, o ângulo microfibrilar, e outras variáveis estruturais como dimensões das células, que consistem em fibrilas celulósicas cristalinas arranjadas helicoidalmente em uma matriz amorfa e complexa de lignina-celulose. O ângulo microfibrilar é o ângulo em que as espirais de celulose cristalina formam com o eixo longitudinal da fibra [74], e o módulo elástico de uma fibra natural aumenta com a diminuição do ângulo microfibrilar.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras vegetais

Foram realizadas análises de MEV com aumento de 1000x das fibras vegetais, foi possível observar a seção longitudinal das fibras, que estão apresentadas nas Figuras 5.6 a 5.8.



Figura 5.6 Fotomicrografia de MEV da fibra de acuri (1000x).

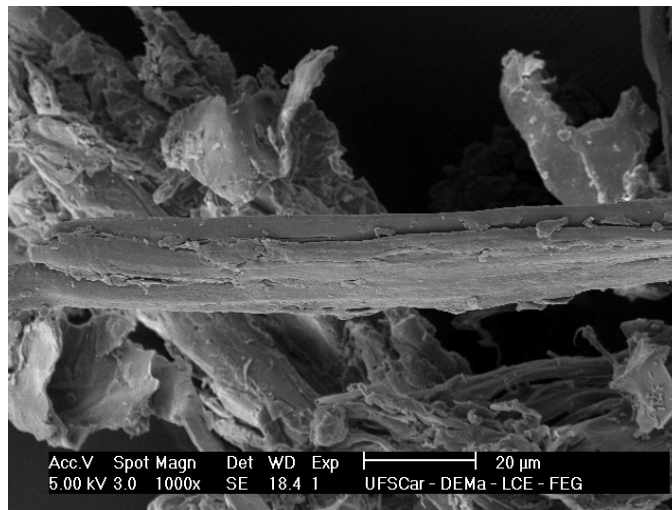


Figura 5.7 Fotomicrografia de MEV da fibra de carandá (1000x).

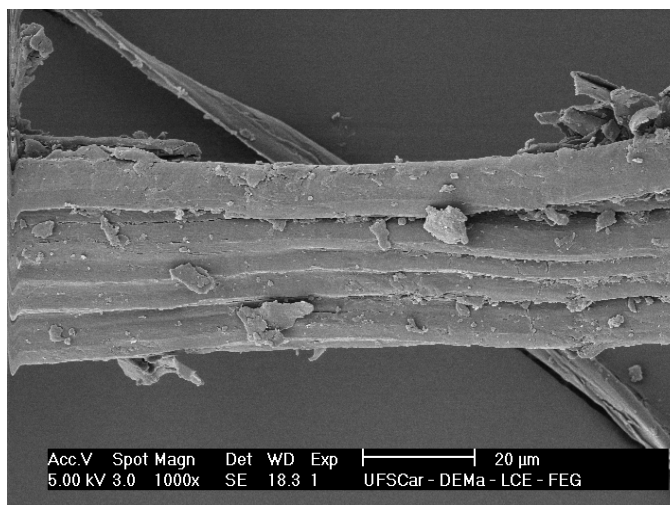


Figura 5.8 Fotomicrografia de MEV da fibra de gravatá (1000x).

As superfícies das fibras se apresentaram recobertas por ceras e outros tipos de ácidos graxos naturais das próprias fibras, uma vez que elas não sofreram nenhum tipo de tratamento químico. É conhecido que tratamentos alcalinos são capazes de retirar estas substâncias das superfícies das fibras, tornando-a mais rugosa, melhorando sua interação com matrizes poliméricas [74].

Além disso, pode ser observada a presença de fragmentos na superfície de todas as fibras, especialmente no carandá. Estes fragmentos são provenientes de resíduos de células parenquimais nas quais as fibras estavam ligadas, que não foram completamente retiradas pelo método de obtenção das fibras vegetais.

Difração de Raios X das fibras vegetais

As análises de difração de raios X foram utilizadas para se determinar a cristalinidade das fibras de acuri, carandá e gravatá. Os perfis de difração com os picos de deconvolução das fibras vegetais podem ser observados nas Figuras 5.9 a 5.11. Nas Figuras estão indicados também os Índices de cristalinidade (I_c), os coeficientes de determinação (r^2) de cada análise e o valor

da área dos picos cristalinos (dentro dos retângulos vermelhos) e amorfos com seus respectivos centros.

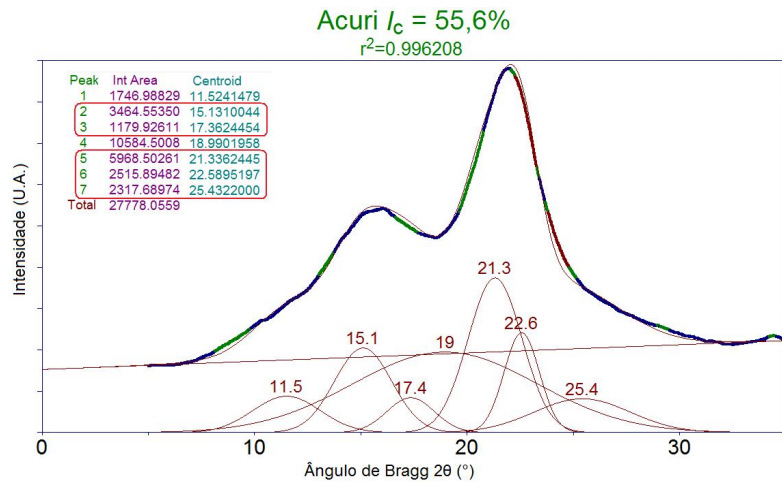


Figura 5.9 Perfil de difração de raios X com deconvolução em picos das fibras de acuri.

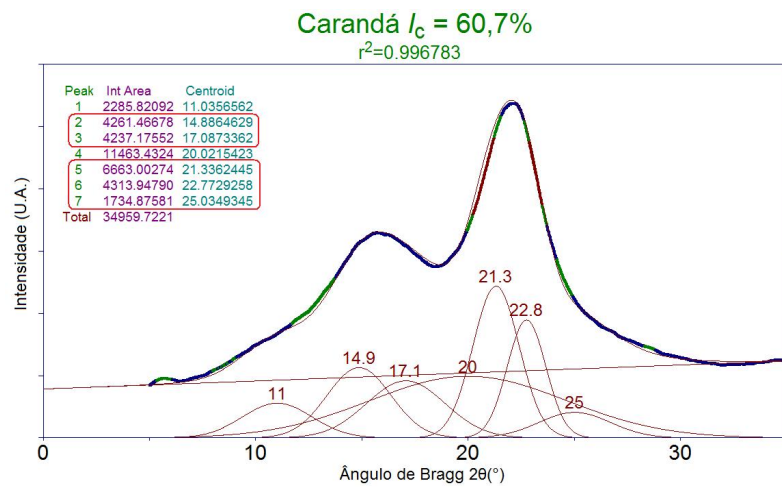


Figura 5.10 Perfil de difração de raios X com deconvolução em picos das fibras de carandá.

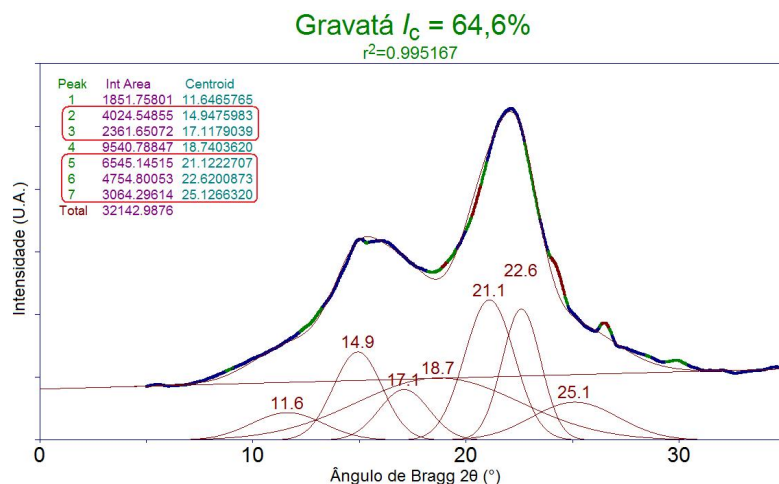


Figura 5.11 Perfil de difração de raios X com deconvolução em picos das fibras de gravatá.

Os índices de cristalinidade foram calculados através da equação 4.2 a partir da deconvolução em picos dos difratogramas de raios X com a ajuda do software PeakFit v4.1. Os perfis de difração de raios X das fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá estão apresentados no **Anexo II**.

As três fibras vegetais apresentaram perfis de difração de raios X semelhantes, apresentando picos característicos de estrutura de celulose tipo I, com picos de difração em $2\theta = 15^\circ$, 17° e $22,7^\circ$ [75], com valores de I_c próximos aos de outros materiais naturais já estudados e utilizados em compósitos biodegradáveis, como o bagaço de cana ($I_c = 47\%$) [76], fibra de curauá ($I_c = 67\%$) [77] e sisal ($I_c = 72\%$) [78, 79].

Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR) das fibras vegetais

A espectroscopia por infravermelho (FT-IR) é uma técnica que pode ser utilizada na caracterização de fibras lignocelulósicas devido à presença de bandas características de seus constituintes. Assim, as fibras de acuri, carandá e gravatá foram caracterizadas por FT-IR, e seus espectros estão apresentados na Figura 5.12. Os espectros mostram bandas de absorção dos grupos funcionais característicos dos componentes das fibras lignocelulósicas:

celulose, hemicelulose e lignina. Estes componentes são compostos principalmente por alcanos e grupos aromáticos, diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, como éster, cetona e álcool.

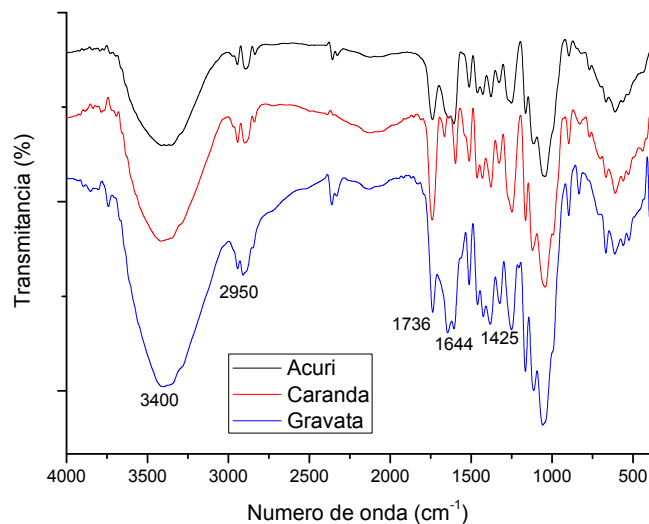


Figura 5.12 Espectros de FT-IR das fibras de acuri, carandá e gravatá.

São observadas diversas bandas de absorção, como as bandas largas entre 3660 e 3040 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações O-H da celulose, hemicelulose e da água, os picos de média intensidade em 2950 cm^{-1} típicos dos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H de cadeias alifáticas, além de outros na região entre 1800 e 400 cm^{-1} referentes às unidades de repetição da celulose, hemicelulose e lignina, os quais são similares àqueles descritos na literatura para outras fibras lignocelulósicas, como para o curauá [80]. Em 1736 e 1644 cm^{-1} estão presentes os picos referentes do estiramento C=O de ácidos carboxílicos e de aldeídos, respectivamente. Alguns picos característicos do esqueleto aromático presente na lignina podem ser observados em 1505 , 1425 e 1330 cm^{-1} , referentes à vibração das ligações C=C em anéis aromáticos, vibração das ligações C-H em anéis aromáticos e à condensação dos anéis de siringila e guaiacila, respectivamente [81].

Composição Química das fibras vegetais

Foram determinados os teores de celulose, hemicelulose e lignina das fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá. Dentre as três fibras vegetais utilizadas, o gravatá foi o que apresentou maior teor de celulose ($57,5\% \pm 0,7$) e o acuri foi o que apresentou maior teor de lignina ($29,1\% \pm 5,7$). Estes resultados estão de acordo com dados de outras fibras naturais utilizadas em compósitos poliméricos, já estudadas e bem discutidas na literatura [46].

A Tabela 5.3 mostra os resultados da determinação dos principais constituintes das fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá e a Tabela 5.4 correlaciona o teor de celulose de cada fibra com seus respectivos módulos elásticos (E) e índices de cristalinidade (I_c).

Tabela 5.3 Teor dos principais componentes das fibras de acuri, carandá e gravatá.

<i>Fibra</i>	<i>Celulose (%)</i>	<i>Hemicelulose (%)</i>	<i>Lignina (%)</i>
Acuri	$38,5 \pm 3,8$	$21,6 \pm 3,6$	$29,1 \pm 5,7$
Carandá	$41,7 \pm 0,9$	$25,3 \pm 0,9$	$21,0 \pm 4,8$
Gravatá	$57,5 \pm 0,7$	$28,5 \pm 0,7$	$14,1 \pm 0,7$

Tabela 5.4 Teor de celulose, módulo elástico e índice de cristalinidade das fibras de acuri, carandá e gravatá.

<i>Fibra</i>	<i>Teor de celulose (%)</i>	<i>E (GPa)</i>	<i>I_c (%)</i>
Acuri	$38,5 \pm 3,8$	$15,5 \pm 8,1$	55,6
Carandá	$41,7 \pm 0,9$	$36,0 \pm 9,3$	60,7
Gravatá	$57,5 \pm 0,7$	$49,6 \pm 20,0$	64,6

O teor de celulose é um importante parâmetro para caracterizar uma fibra natural, o qual pode ser relacionado com propriedades mecânicas e com o índice de cristalinidade de uma fibra lignocelulósica [46, 82]. É possível

observar que tanto o módulo elástico como o índice de cristalinidade das fibras aumentam com o aumento do teor de celulose.

Absorção de água dos materiais obtidos

As propriedades de absorção de água da matriz de TPS e dos compósitos obtidos foram avaliadas em um ambiente com umidade controlada de $52 \pm 3\%$. Os resultados dos experimentos de absorção de água em função do tempo dos materiais estão apresentados nas Figuras 5.13 a 5.15.

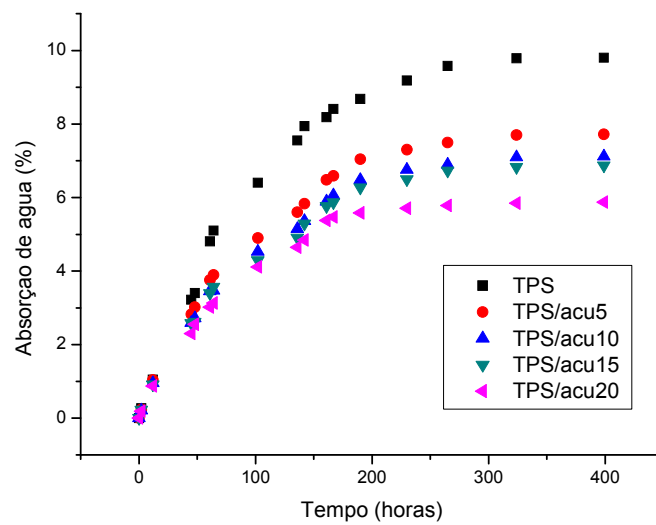


Figura 5.13 Absorção de água dos materiais TPS/acu em função do tempo.

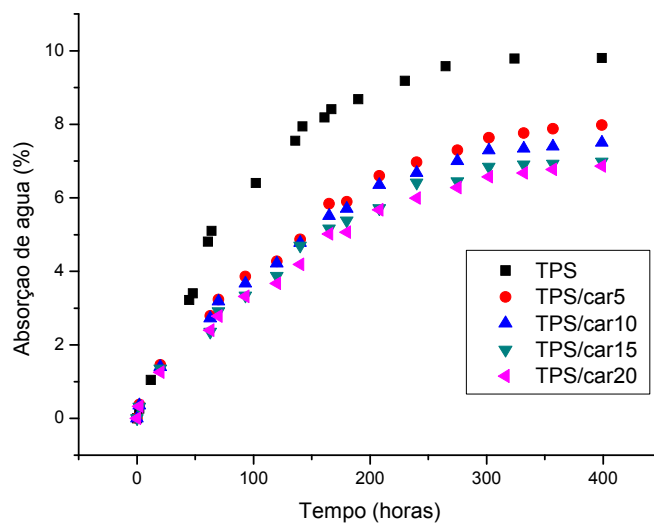


Figura 5.14 Absorção de água dos materiais TPS/car em função do tempo.

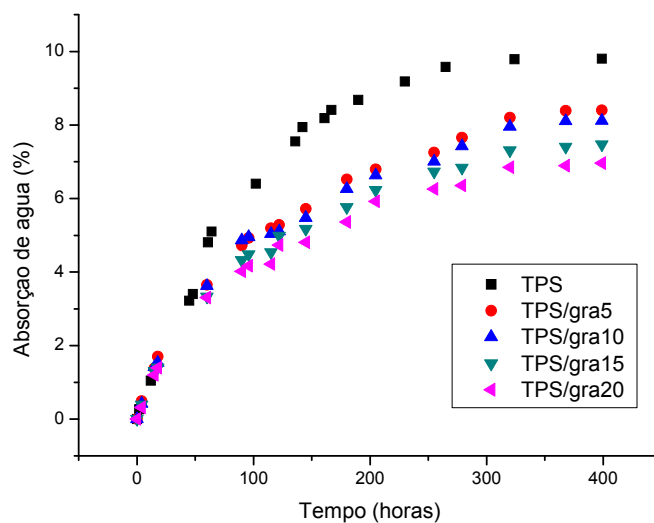


Figura 5.15 Absorção de água dos materiais TPS/gra em função do tempo.

A partir das curvas obtidas de absorção de água em função do tempo, é possível afirmar que, para todos os materiais a velocidade de absorção de água é alta no início, e após 350 horas, ou aproximadamente 15 dias, todos os materiais atingem o equilíbrio com o ambiente de umidade controlada.

A matriz de amido de milho termoplástico atinge o equilíbrio com o ambiente úmido ($52 \pm 3\%$ u.r.) após absorver 9,8% de seu peso em água. Já os compósitos, absorveram menores quantidades de água, com valores decrescentes de absorção de água conforme é aumentado o teor de fibras vegetais incorporadas na matriz. A Figura 5.16 mostra esse fenômeno, onde é apresentado o teor de água absorvido no equilíbrio após 400 horas em função do teor de fibra vegetal incorporada na matriz

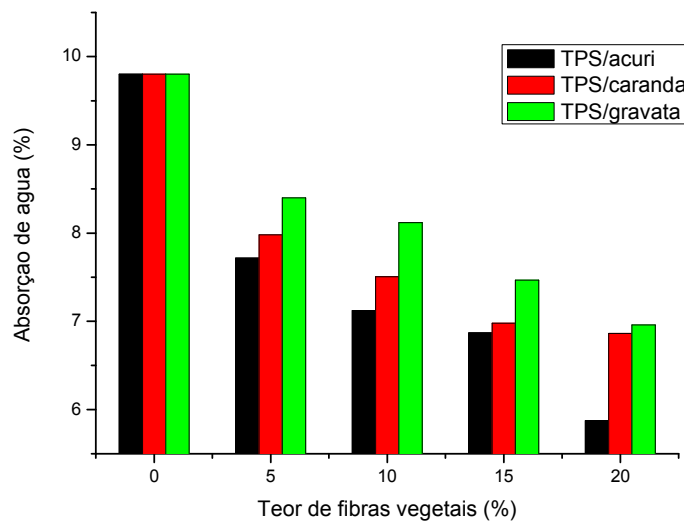


Figura 5.16 Absorção de água dos materiais obtidos em função do teor de fibra natural incorporada.

Os compósitos reforçados com fibras de acuri foram os que menos absorveram água comparativamente com os outros compósitos de iguais teores de fibras vegetais incorporadas; 7,71%, 7,12%, 6,86% e 5,87%, para os materiais TPS/acu5, TPS/acu10, TPS/acu15 e TPS/acu20, respectivamente. Já os compósitos TPS/car5, TPS/car10, TPS/car15 e TPS/car20 absorveram, respectivamente 7,98%, 7,50%, 6,98% e 6,86% de água, e os compósitos TPS/gra5, TPS/gra10, TPS/gra15 e TPS/gra20 foram os que absorveram mais água, 8,40%, 8,12%, 7,46% e 6,96%, respectivamente.

As propriedades de absorção de água dos materiais foram determinadas principalmente pelo caráter hidrofílico/hidrofóbico de seus constituintes. O amido possui propriedades hidrofílicas mais intensas que as das fibras vegetais lignocelulósicas, uma vez que o amido apresenta grupos OH por toda sua estrutura, enquanto que as fibras vegetais são constituídas não só por celulose e hemicelulose, mas também por lignina e uma pequena fração de óleos e ceras, as quais são substâncias hidrofóbicas.

Assim, quanto maior o teor de fibras vegetais incorporadas ao amido, menor quantidade de água será absorvida pelo material e; quanto maior o teor de lignina na fibra vegetal, menor a quantidade de água absorvida pelo material em que a fibra está incorporada. Compósitos reforçados com fibra de acuri (alto teor de lignina) absorvem uma menor quantidade de água se comparados com compósitos reforçados com fibras de gravatá (alto teor de celulose). Além deste fator, com a incorporação de fibra na matriz de TPS, o coeficiente de difusão do sistema pode ter diminuído, dificultando o transporte de água no interior do material. No entanto, apenas com estudos subseqüentes será possível afirmar e entender com maior clareza este fenômeno ocorrido.

Ensaio mecânico de tração dos materiais obtidos

Nas Figuras 5.17 a 5.19 estão apresentadas as curvas de tensão-deformação obtidas através dos ensaios de tração para a matriz de TPS e dos compósitos obtidos com diferentes teores das fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá.

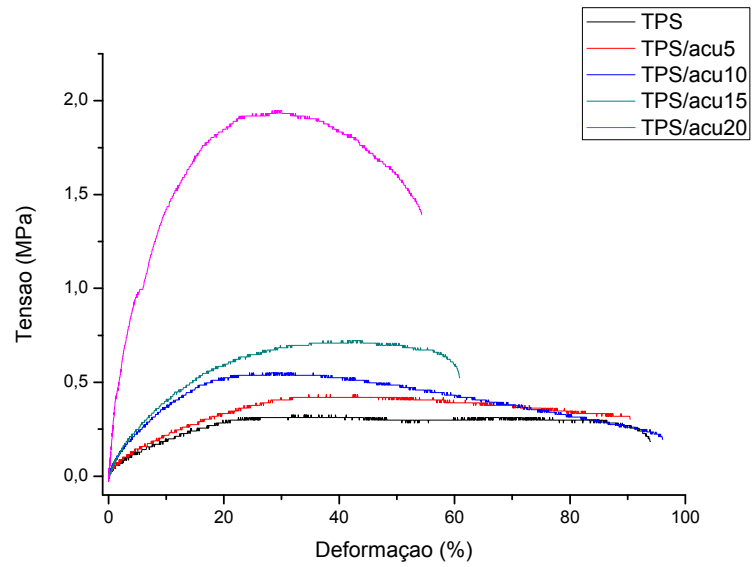


Figura 5.17 Curvas de tensão-deformação dos materiais TPS/acu, com velocidade de ensaio de 5 mm/min.

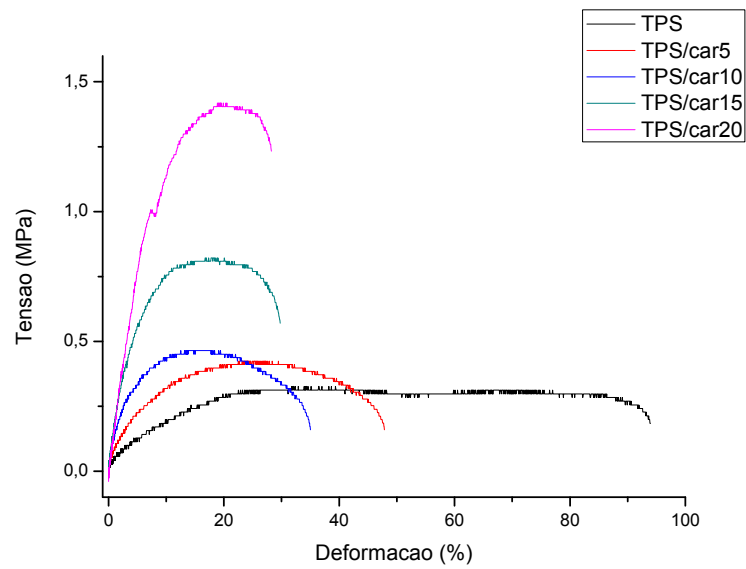


Figura 5.18 Curvas de tensão-deformação dos materiais TPS/car, com velocidade de ensaio de 5 mm/min.

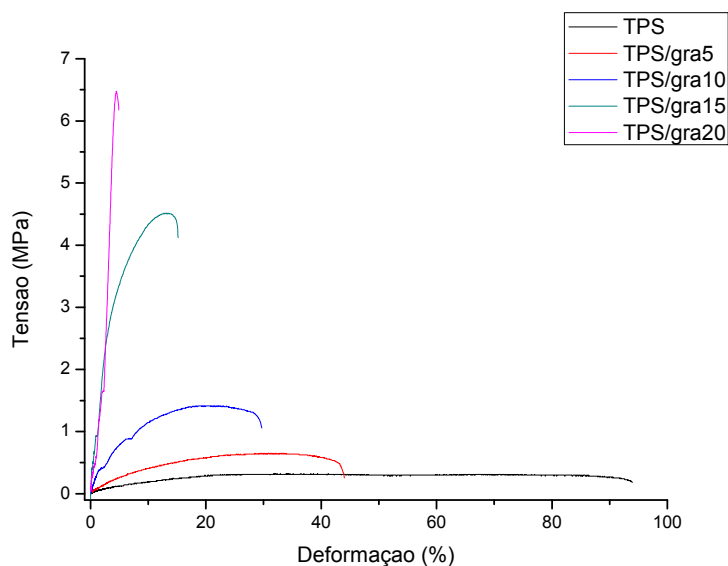


Figura 5.19 Curvas de tensão-deformação dos materiais TPS/gra, com velocidade de ensaio de 5 mm/min.

Pode ser observada a mudança no comportamento mecânico do TPS puro conforme teores diferentes de fibras vegetais eram incorporados, como um aumento no módulo elástico e na resistência à tração, e uma diminuição na flexibilidade do material. A incorporação de fibras tornou o material mais rígido e menos dúctil conforme o aumento do teor de fibras.

Os compósitos TPS/acuri foram os que menos foram influenciados pela incorporação de fibras, uma vez que mesmo com 20% de fibra de acuri incorporada ainda é observada uma deformação média na ruptura de 44%. Com 5% de fibra de acuri, a matriz de TPS sofreu pequenas alterações em suas propriedades mecânicas, e com 10% e 15%, o módulo elástico e a resistência à tração do material apresentou um aumento de aproximadamente 100%. Já com 20% de fibra de acuri, o TPS/acu20 apresentou módulo elástico e resistência à tração 7 e 5 vezes maior, respectivamente, que a matriz de TPS puro.

Os compósitos de TPS/carandá já apresentaram alterações significativas com apenas 5% de fibra, apresentando um módulo elástico mais de 2 vezes maior que o TPS, resistência à tração quase 2 vezes maior e uma deformação

na ruptura com valor menor que a metade do TPS puro. Já com 20% de fibra de carandá, o módulo foi aumentado em 6 vezes, resistência à tração em 4 vezes e deformação na ruptura 3 vezes menor. Os compósitos TPS/car10 e TPS/car15 apresentaram propriedade mecânicas intermediárias ao TPS/car5 e TPS/car20.

Os compósitos de TPS/gravatá foram os que apresentaram melhores propriedades mecânicas, onde na Figura 5.19 pode ser observada a mudança do comportamento tenaz da matriz de TPS para um comportamento rígido no material TPS/gra15 e TPS/gra20. Com 15% de fibras de gravatá, o material apresentou um aumento de 25 vezes o valor do módulo elástico e 13 vezes na resistência à tração, e uma deformação na ruptura 10 vezes menor que a matriz de TPS. O TPS/gra20 apresentou uma resistência à tração ainda maior, com um aumento de 20 vezes frente à matriz de TPS pura. No entanto, apresentou-se um material quebradiço com uma deformação na ruptura de 4%, sendo causada pela grande quantidade de fibra incorporada na matriz, tendo início interações do tipo fibra-fibra no interior do material.

Os valores médios do módulo elástico (E), resistência à tração (σ_{\max}) e deformação na ruptura (ϵ_r), calculados a partir das curvas tensão-deformação estão apresentados na Tabela 5.5. Estes valores também estão em um gráfico em função do teor de fibras vegetais incorporadas nos compósitos e estão apresentados no **Anexo III**.

É observado que a incorporação das fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá melhoraram as propriedades mecânicas da matriz de TPS, uma vez que tiveram uma boa adesão na matriz de TPS, como poderá ser observado na **seção 5.13**.

Tabela 5.5 Propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

<i>Amostra</i>	<i>Resistência à Tração (MPa)</i>	<i>Módulo Elástico (MPa)</i>	<i>Deformação (%)</i>
TPS	0,32 ± 0,07	3,59 ± 1,62	107,06 ± 15,02
TPS/acu5	0,36 ± 0,07	4,83 ± 2,47	99,98 ± 19,34
TPS/acu10	0,59 ± 0,17	8,81 ± 1,88	56,58 ± 21,94
TPS/acu15	0,71 ± 0,02	9,68 ± 3,49	56,37 ± 18,86
TPS/acu20	1,68 ± 0,42	26,14 ± 5,51	44,24 ± 17,23
TPS/car5	0,52 ± 0,13	8,11 ± 1,91	41,41 ± 4,56
TPS/car10	0,41 ± 0,05	12,17 ± 1,54	41,33 ± 6,99
TPS/car15	0,73 ± 0,29	14,96 ± 3,55	33,81 ± 14,47
TPS/car20	1,21 ± 0,17	22,32 ± 5,70	34,42 ± 17,63
TPS/gra5	0,52 ± 0,15	7,41 ± 2,11	28,78 ± 10,51
TPS/gra10	1,37 ± 0,23	25,09 ± 5,48	28,80 ± 2,83
TPS/gra15	4,13 ± 0,59	92,21 ± 23,86	9,38 ± 3,01
TPS/gra20	6,52 ± 0,19	89,01 ± 18,83	4,49 ± 0,67

Uma possível abordagem quanto à seleção de materiais pode ser tratada de duas formas, macroscópica e microscopicamente. Microscopicamente, um material pode apresentar diversas morfologias e estruturas, o que influenciará macroscopicamente em suas propriedades, como por exemplo, em suas propriedades mecânicas.

Selecionar um material é um processo primordial em um projeto para que assim possamos obter um bom desempenho do produto final. Contudo uma das grandes dificuldades existentes é obter de forma organizada e sucinta todas as características importantes de um material. A essência do conceito de seleção de materiais encontra-se nos Mapas das Propriedades dos Materiais, desenvolvidos por M. F Ashby [83]. Um exemplo desses mapas está apresentado na Figura 5.20, onde é relacionada a resistência à tração de um material com sua densidade. A importância de um diagrama como este está justamente na possibilidade de selecionar um material de alta resistência mecânica que possua o menor volume específico possível, e conseqüentemente depender um menor custo.

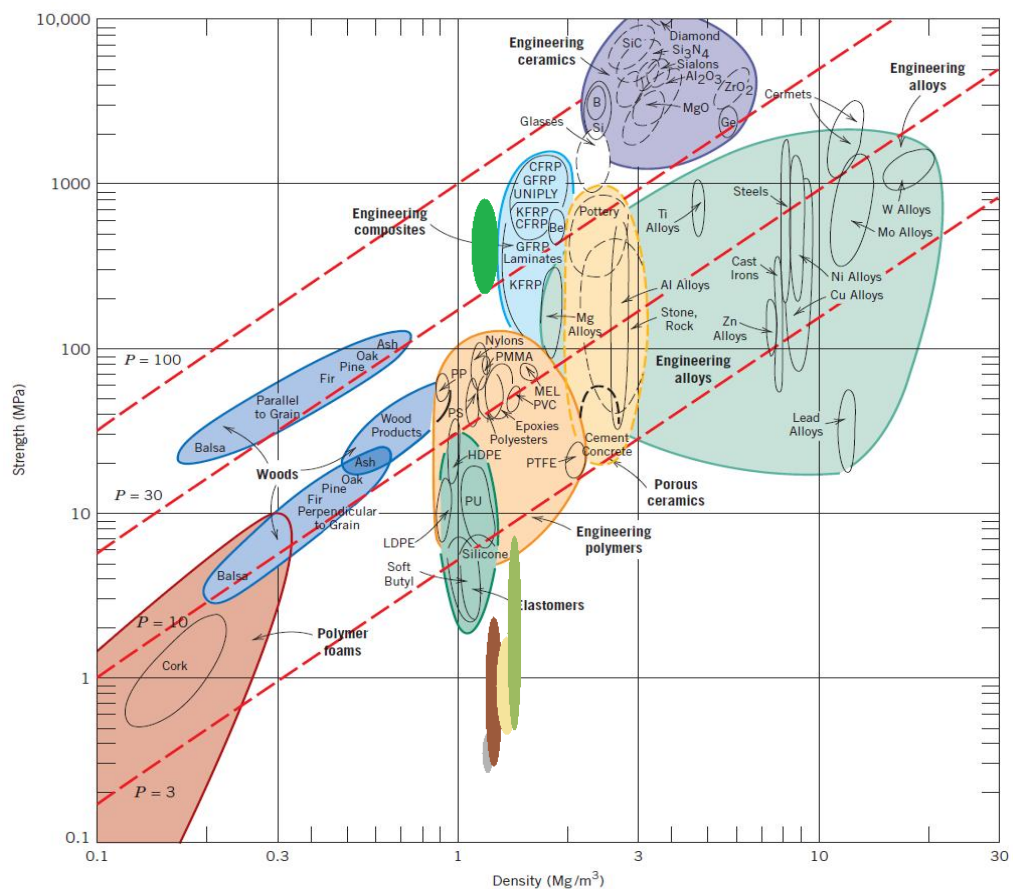


Figura 5.20 Diagrama de Ashby, onde foram incluídos os resultados para o TPS (em cinza), dos materiais processados TPS/acu (em marrom), TPS/car (em amarelo), TPS/gra (em verde claro) e das fibras naturais estudadas (em verde escuro).

Pode ser observado pelo diagrama acima, que com a incorporação de fibras vegetais (resistência à tração na ordem de 200-800 MPa) na matriz de TPS (resistência à tração na ordem de 0,3 MPa), pode-se obter materiais compósitos com até uma ordem de grandeza maior que o TPS puro.

Termogravimetria (TG) dos materiais obtidos

A estabilidade térmica do TPS e dos compósitos processados foram avaliadas por termogravimetria (TG). Nas Figuras 5.21 a 5.23 estão representadas as curvas TG do TPS e dos compósitos TPS/acuri, TPS/carandá e TPS/gravatá, respectivamente. As curvas TG, obtidas para

todos os materiais, exibem uma perda de massa progressiva a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 200°C, associada com a perda de água e glicerol (ponto de ebulição do glicerol é 198°C) dos materiais obtidos.

A degradação do TPS e dos compósitos processados ocorrem em 2 estágios, o primeiro de 200 até 350°C onde ocorre a degradação térmica da hemicelulose e celulose provenientes das fibras vegetais e a degradação térmica da matriz de amido. Em temperaturas acima de 350°C resta apenas a lignina proveniente das fibras e a degradação das substâncias geradas da degradação do TPS, com maior estabilidade térmica.

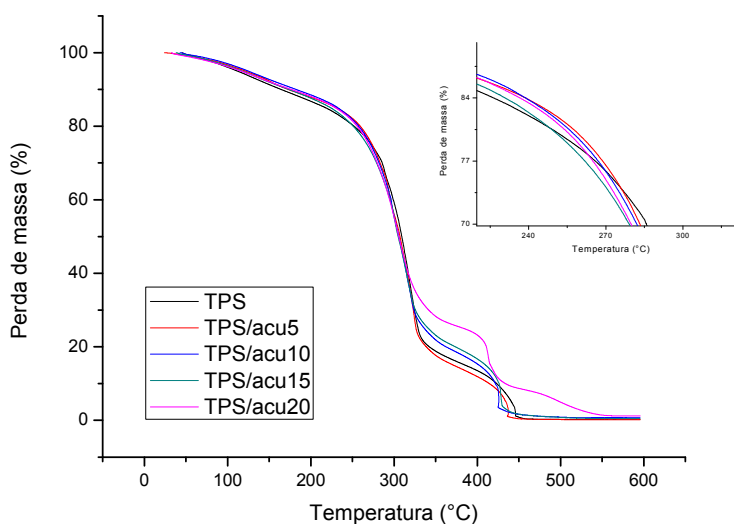


Figura 5.21 Curvas TG dos materiais TPS/acu com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

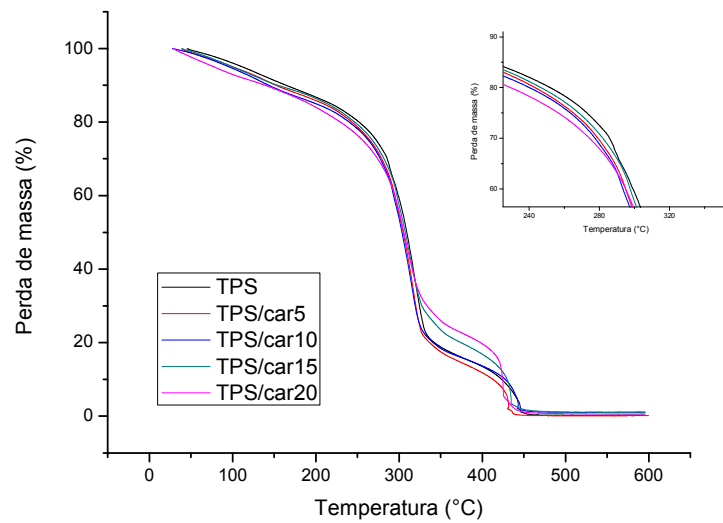


Figura 5.22 Curvas TG dos materiais TPS/car com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

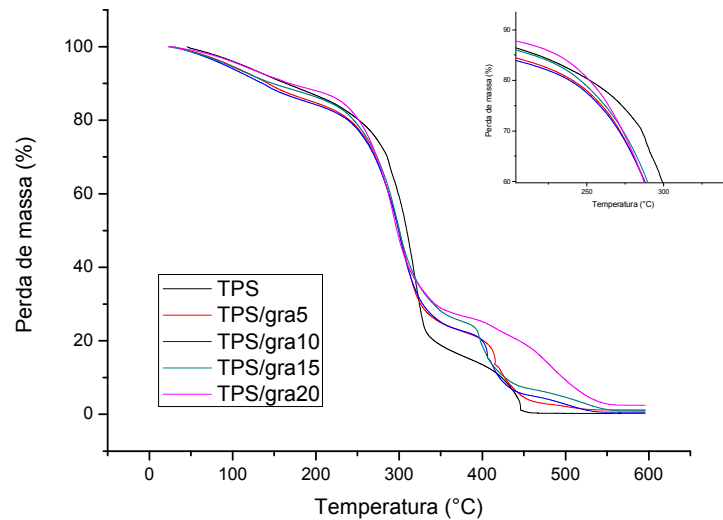


Figura 5.23 Curvas TG dos materiais TPS/gra com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

É observado também, que ocorre uma pequena diminuição na estabilidade térmica dos compósitos frente ao TPS puro. Isto pode ser explicado baseando-se na menor estabilidade térmica das fibras vegetais (T_i das fibras está em torno de 250°C, discutido na **seção 5.2**), enquanto que a T_i do TPS é 280°C. Mesmo assim, a partir das T_i dos compósitos é possível afirmar que os

materiais não sofreram degradação térmica durante o processamento, uma vez que a temperatura mais alta de processamento foi de 150°C. A Tabela 5.6 fornece valores de T_i dos compósitos com as fibras vegetais processados.

Tabela 5.6 Temperaturas de início de degradação térmica dos materiais obtidos.

<i>TPS/acuri</i>		<i>TPS/carandá</i>		<i>TPS/gravatá</i>	
<i>Teor de fibra</i>	<i>T_i (°C)</i>	<i>Teor de fibra</i>	<i>T_i (°C)</i>	<i>Teor de fibra</i>	<i>T_i (°C)</i>
5%	273,7	5%	276,8	5%	259,4
10%	271,1	10%	275,6	10%	260,1
15%	268,6	15%	274,8	15%	258,7
20%	268,3	20%	275,2	20%	252,9

Reometria de Torque

Nas Figuras 5.24 a 5.26 estão apresentadas as curvas de torque em função do tempo de mistura para a matriz de TPS e os compósitos com diferentes teores de fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá.

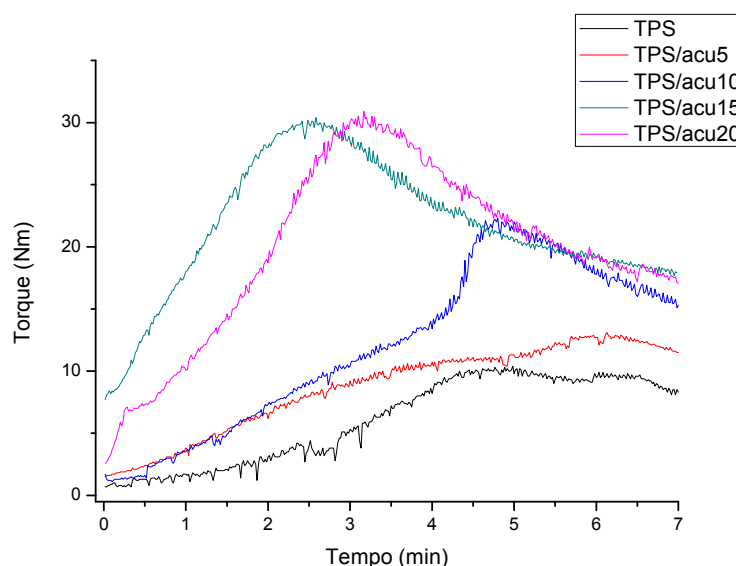


Figura 5.24 Curvas de torque em função do tempo dos materiais TPS/acuri, a 160 ° e 50 rpm.

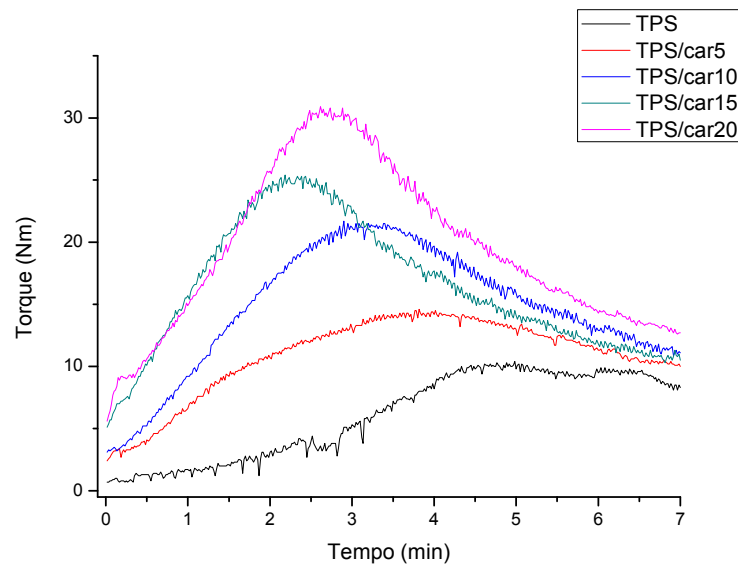


Figura 5.25 Curvas de torque em função do tempo dos materiais TPS/car, a 160 ° e 50 rpm.

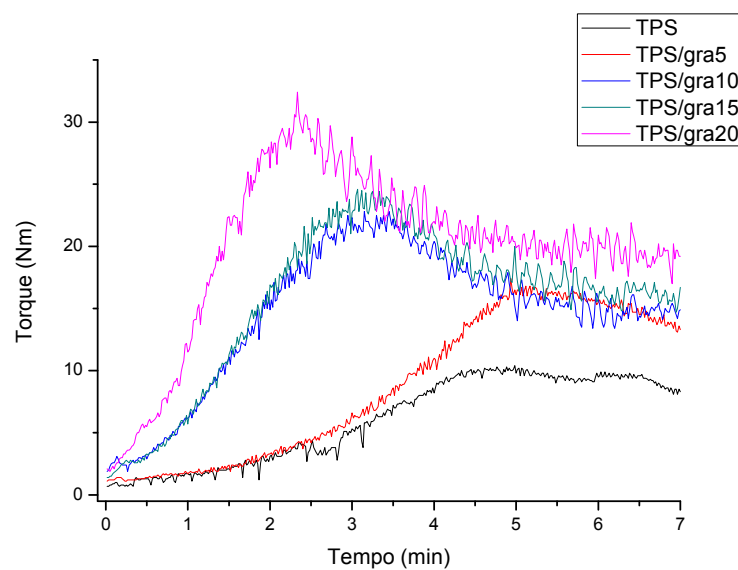


Figura 5.26 Curvas de torque em função do tempo dos materiais TPS/gra, a 160 ° e 50 rpm.

Durante o processamento de apenas a matriz de TPS, o torque desenvolvido ficou constante após aproximadamente 4,4 minutos de mistura, enquanto que o torque desenvolvido no processamento dos compósitos ficou constante em uma faixa de 5 a 7 minutos. Observa-se também que o aumento no teor de fibras vegetais incorporadas na matriz de TPS aumenta o torque

desenvolvido dos materiais, indicando que a sua presença e o teor incorporado dificulta o processamento dos compósitos. Na Figura 5.27 estão apresentados valores dos torques desenvolvidos em 7 minutos da matriz de TPS e dos compósitos em função dos diferentes teores de fibras vegetais.

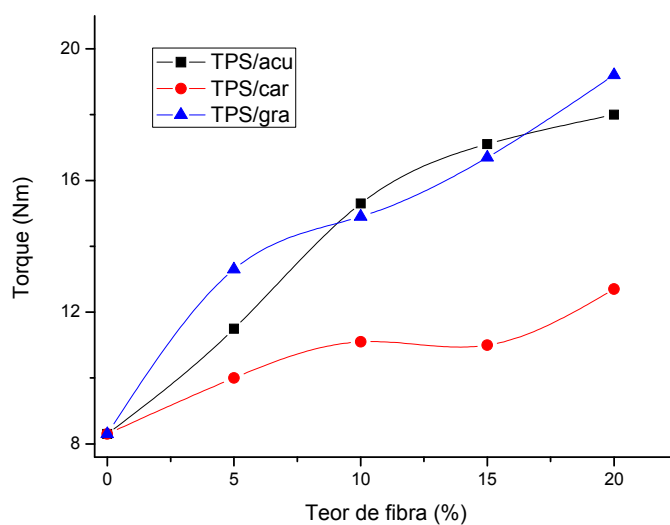


Figura 5.27 Curvas de torque em função do teor de fibra incorporada na matriz de TPS em 7 minutos de mistura.

Pode ser observado pela Figura 5.27 que os compósitos de TPS/car desenvolveram um torque de estabilização menor que os compósitos de TPS/acu e TPS/grã, sendo que todas as formulações resultaram em uma boa plastificação da matriz de TPS. Além disso, os compósitos TPS/acu15, TPS/acu20 e TPS/gra20, os quais apresentaram torques de estabilização maiores que 17 Nm, apresentaram problemas durante o processamento em extrusora dupla-rosca, seja pelo alto torque ou por entupimento na matriz.

Difração de Raios X dos materiais obtidos

Os difratogramas de raios X do amido de milho nativo e do TPS estão apresentados na Figura 5.28, e pode ser observado que houve uma mudança no perfil de difração do amido nativo para o TPS. O amido nativo apresentou picos de difração, correspondentes ao ângulo 2θ em 15, 17 e 18 (sobrepostos) e em 23°, os quais são característicos de cereais tipo “A”, o que está de acordo com o relatado na **seção 2.2**.

Já o TPS apresentou picos de difração de raios X correspondentes às suas duas estruturas cristalinas mais comuns de serem observadas: cristalinidade tipo B, que é associada à recristalização de cadeias de amilopectina ($2\theta = 16,8^\circ$); e cristalinidade tipo V criada a partir da cristalização da amilose ($2\theta = 12,6, 13,2, 19,4$ e $20,6^\circ$), como relatado anteriormente na **seção 2.3.1**.

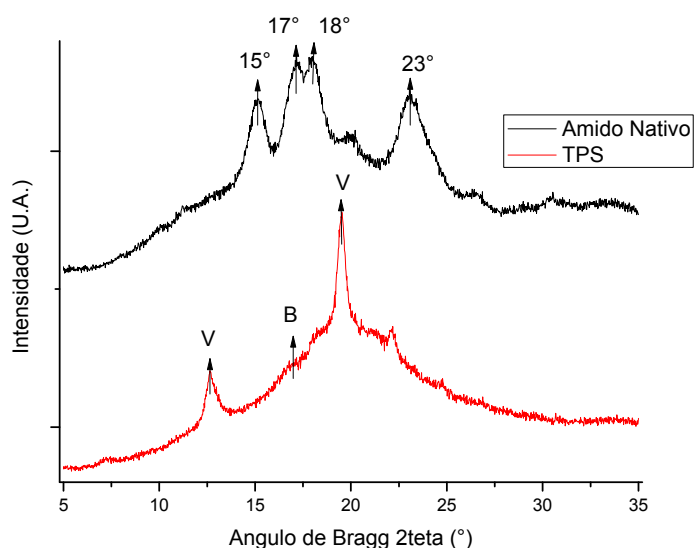


Figura 5.28 Perfis de difração de raios X do amido nativo e do TPS.

Os difratogramas de raios X dos compósitos de TPS e fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá estão apresentados nas Figuras 5.29 a 5.31. Os perfis de difração para todos os compósitos são semelhantes, com picos de difração referentes às estruturas cristalinas da celulose I e do TPS (cristalinidade tipo B e tipo V), com diferenças apenas em suas intensidades

causadas pelo teor de fibras incorporadas em cada compósito. Pode-se afirmar também que a incorporação de fibras vegetais na matriz de TPS não gerou a formação de novas estruturas cristalinas.

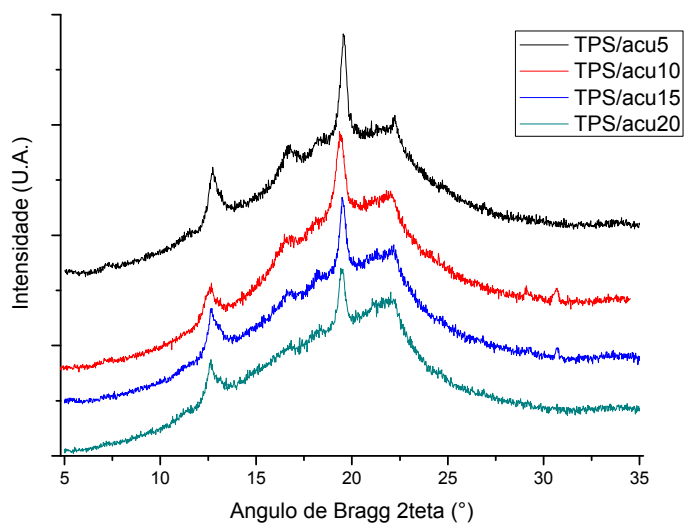


Figura 5.29 Perfis de difração de raios X dos materiais TPS/acu.

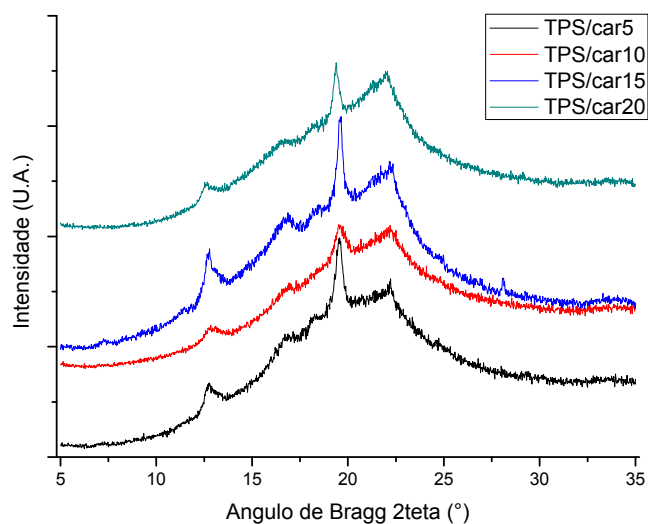


Figura 5.30 Perfis de difração de raios X dos materiais TPS/car.

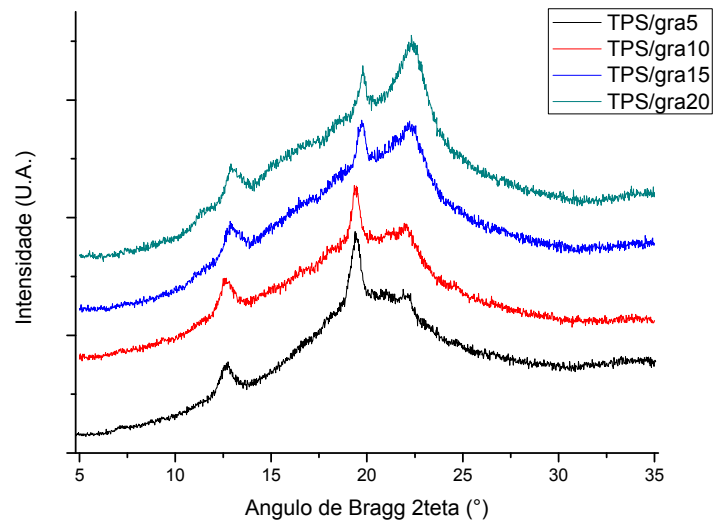


Figura 5.31 Perfis de difração de raios X dos materiais TPS/gra.

Foram calculados os índices de cristalinidade tanto para o tipo B (X_B) como para o tipo Vh (X_{Vh}) do TPS e dos compósitos de TPS com fibras vegetais, e os valores encontrados estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 Índices de cristalinidades dos materiais obtidos.

Material	X_B (17°)	X_{Vh} (19,5°)
TPS	0,27	0,42
TPS/acu5	0,20	0,31
TPS/acu10	0,16	0,29
TPS/acu15	0,14	0,29
TPS/acu20	0,11	0,26
TPS/car5	0,14	0,29
TPS/car10	0,10	0,27
TPS/car15	0,12	0,22
TPS/car20	0,08	0,20
TPS/gra5	0,14	0,29
TPS/gra10	0,12	0,28
TPS/gra15	0,05	0,20
TPS/gra20	0,02	0,18

Os índices de cristalinidade do tipo B e tipo Vh determinados da matriz de TPS estão de acordo com o encontrado na literatura [34]. Outro fenômeno importante observado é a diminuição no grau de cristalinidade tipo B e tipo Vh com a incorporação e o aumento do teor de fibras vegetais na matriz de TPS. Uma vez que a cristalinidade tipo B deve-se principalmente à formação de duplas-hélices das ramificações de amilopectina e a cristalinidade tipo V deve-se a interação de cadeias de amilose com lipídeos e outras substâncias como o glicerol [84], pode-se afirmar que a presença dessas fibras vegetais impediu parcialmente a recristalização da amilopectina e da amilose, diminuindo suas mobilidades de cadeias, dificultando seus rearranjos moleculares.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos materiais obtidos

As estruturas morfológicas do amido de milho nativo e a superfície de fratura frágil de fratura do TPS podem ser observadas na Figura 5.32 com um aumento de 2000x. Devido ao cisalhamento e às condições de temperatura imposta, juntamente com a ação do plastificante, as estruturas granulares do amido de milho nativo foram completamente rompidas, gerando uma matriz contínua e homogênea de amido de milho termoplástico (TPS).

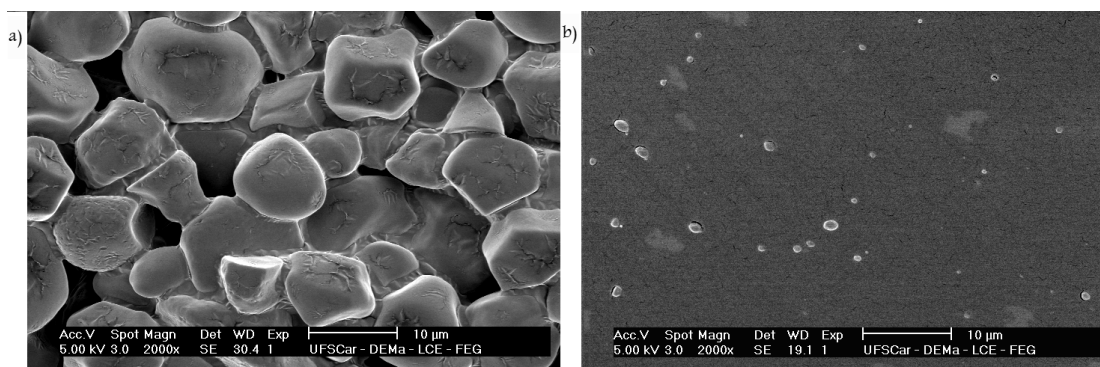


Figura 5.32 Fotomicrografias de MEV do amido nativo (a) e do TPS (b).

As estruturas morfológicas de fratura frágil dos compósitos de TPS e as fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá podem ser observadas na Figura 5.33. As Figuras 5.33a, 5.33c e 5.33e (à esquerda) mostram fotomicrografias de MEV com aumento de 2000x, onde podem ser observadas as interfaces matriz-fibra, as quais apresentam uma boa interação entre a matriz de TPS e as fibras vegetais. No entanto, o material TPS/car apresentou vazios na interface matriz-fibra, indicando uma menor adesão, provavelmente causado pela grande quantidade de fragmentos residuais da extração da fibra de carandá.

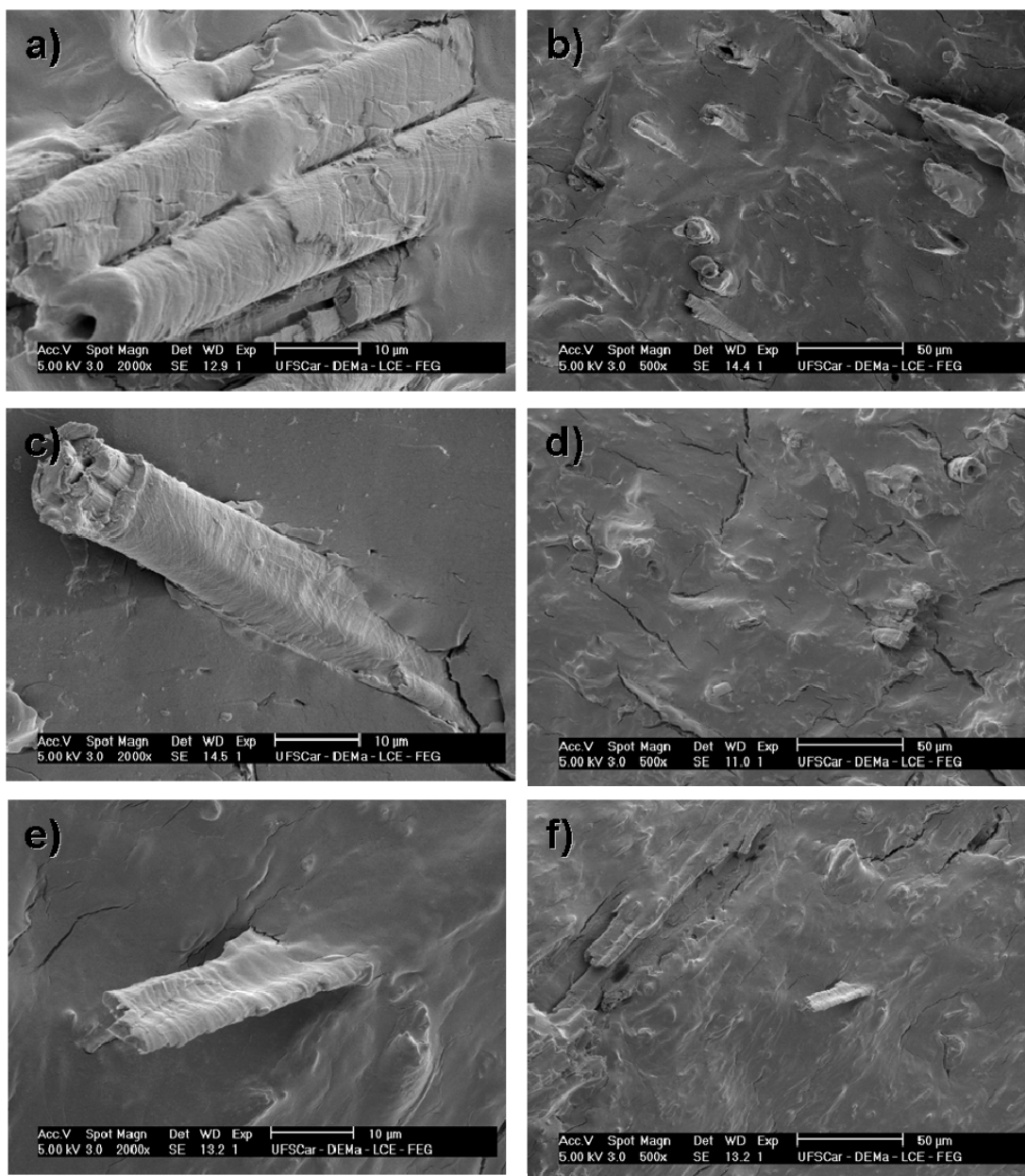


Figura 5.33 Fotomicrografias de MEV de TPS/acu5 (a) (200X); TPS/acu20 (b) (500x); TPS/car5 (c) (200X); TPS/car20 (d) (500x); TPS/gra5 (e) (200X) e TPS/gra20 (f) (500x);

Já as Figuras 5.33b, 5.33d e 5.33f (à direita) mostram fotomicrografias de MEV com aumento de 500x, as quais revelam uma boa dispersão das fibras na matriz com uma distribuição e orientação aleatória na matriz.

A boa adesão observada pode ser atribuída à forte interação entre as fibras lignocelulósicas utilizadas e a o TPS, uma vez então que a ruptura do material ocorreu tanto na matriz como também na fibra utilizada como reforço.

Outro fato importante a ser observado é que mesmo incorporando um alto teor de fibras vegetais (15% e 20%), não estão presentes estruturas granulares de amido de milho nativo, ao contrário do que é relatado na literatura [39], onde o autor relata a dificuldade em processar compósitos de TPS contendo mais de 15% de fibras vegetais em massa. Assim, mesmo dificultando o processo de extrusão dos compósitos, o teor de fibra incorporada na matriz de TPS não influenciou o fenômeno de plastificação do TPS.

CONCLUSÃO

Fibras vegetais de acuri, carandá e gravatá, até então desconhecidas da comunidade científica, foram extraídas e caracterizadas neste estudo. O método de extração manual mostrou-se eficiente, no entanto com baixo rendimento para a fibra de gravatá (4%), a qual foi extraída a partir de suas folhas, onde com um auxílio de uma máquina desfibradeira tornaria o trabalho menos dispendioso de tempo, e seria possível obter fibras mais expostas e limpas. Já as fibras de acuri e o carandá, extraídas a partir de seus pecíolos, tiveram bons rendimentos (87 e 82%), mas também apresentaram a presença de resíduos da planta.

As fibras apresentaram estabilidades térmicas semelhantes, sendo suas temperaturas iniciais de degradação térmica na faixa de 250°C. Suas composições químicas com base no teor de componentes voláteis, orgânicos e inorgânicos foram determinadas a partir das curvas TG como sendo, em média, 7%, 89% e 4%, respectivamente.

As fibras vegetais apresentaram um comportamento frágil sob tração, com baixos valores de deformação específica, entre 1,38 e 1,68%. Foram determinados os módulos elásticos, sendo os valores encontrados na faixa de 13 – 48 GPa, e as resistências máximas a tração na faixa de 178 – 577 MPa, sendo o gravatá a fibra mais resistente dentre as estudadas. As fibras apresentaram diferentes áreas transversais, com as quais foram discutidas suas influências nas propriedades mecânicas, onde tanto o módulo elástico como a resistência à tração aumentam com a diminuição da área da fibra.

Foram estudadas a morfologia e a superfície das fibras vegetais através de fotomicrografias de MEV, as quais mostraram uma relativa desagregação das microfibrilas das fibras vegetais, o que possibilitou uma boa adesão das fibras na matriz de TPS. Também podem ser observados resíduos das plantas na superfície da fibra, provenientes do método utilizado para extração das fibras.

Análises de difração de raios X nos informaram sobre a cristalinidade das fibras vegetais, estando presentes apenas as estruturas cristalinas de celulose

tipo I nas três fibras vegetais. Foram determinados também seus índices de cristalinidade, I_c , com valores iguais a 55,6, 60,7 e 64,6% para as fibras de acuri, carandá e gravatá, respectivamente.

A composição química dos principais componentes das três fibras vegetais foi determinada, e obtiveram-se valores para os teores de celulose, hemicelulose e lignina, os quais as presenças foram confirmadas pelas análises de FT-IR. A fibra de gravatá foi a que apresentou maior teor de celulose, 57,5%.

A partir da caracterização das fibras, elas puderam ser incorporadas com diferentes teores na matriz de TPS e foram estudadas suas influências nos compósitos obtidos. Foi possível a obtenção de compósitos à base de TPS e fibras vegetais utilizando métodos convencionais de processamento, como extrusão, mesmo com altos teores de fibras vegetais, onde foram observadas maiores viscosidades tanto pela reometria de torque como pelo próprio processo de extrusão.

Foram avaliadas as propriedades de absorção de água dos materiais obtidos, e verificou-se a que a presença de fibras vegetais consegue inibir em até 40% a absorção de água com a incorporação de 20% (em massa) de fibra de acuri na matriz de TPS. As utilizações de fibras de carandá e gravatá também se mostraram eficientes, devido ao caráter menos hidrofílico das fibras vegetais frente ao TPS.

Propriedades mecânicas como módulo elástico e resistência à tração à tração foram melhoradas com a incorporação de fibras na matriz de TPS, obtendo-se valores de até 20 vezes a resistência máxima à tração do TPS com a incorporação de 20% de fibras de gravatá, a qual, juntamente com o TPS/gra15 se mostraram as melhores formulações.

A presença de fibras vegetais não teve grande influência na estabilidade térmica dos materiais obtidos, nem geraram novas estruturas cristalinas nos compósitos. Os compósitos apresentaram menores graus de cristalinidade tipo B e Vh que o TPS devido à presença das fibras, as quais impediram parcialmente a recristalização das cadeias de amilopectina e amilose. Os

materiais obtidos apresentaram uma morfologia homogênea e as fibras tiveram uma boa adesão na matriz de TPS, como apresentado pelas fotomicrografias de MEV.

Em resumo, este trabalho demonstrou a possibilidade de obtenção de fibras vegetais a partir de novas fontes. Estas fibras apresentaram propriedades semelhantes de fibras comumente utilizadas em compósitos com matrizes termoplásticas, e foram incorporadas com sucesso em uma matriz de TPS biodegradável através de extrusão, incrementando suas propriedades mecânicas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar uma máquina desfibradeira para realizar as extrações das fibras vegetais do acuri, carandá e gravatá; uma vez que foi despendido um grande período de tempo e também foram encontrados muitos resíduos das plantas. Além disso, com o auxílio de uma máquina desfibradeira será possível obter um maior rendimento das fibras de gravatá.
- Realizar um estudo para a obtenção de nanoestruturas de celulose a partir das fibras vegetais de gravatá, a qual se mostrou com maior potencial devido ao seu maior teor de celulose, e caracterizar as nanoestruturas obtidas.
- Misturar o TPS com outros polímeros biodegradáveis e obter blendas biodegradáveis, onde deverá ser realizado um estudo de miscibilidade/compatibilidade entre as partes deste sistema, e também caracterizá-los à respeito de suas estruturas, morfologias e propriedades térmicas e mecânicas.
- Fabricar e formular composições de nanocompósitos poliméricos utilizando nanoestruturas de celulose e blendas poliméricas biodegradáveis, e avaliar suas propriedades mecânicas e a influência da utilização/teor das nanoestruturas de celulose utilizadas como reforço.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. Sustainable bio-composites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. **Journal of polymers and the environment**, v. 10, n. 1-2, 2002.
- [2] MAMMERI, F.; ROZES, L.; BOURHIS, E.L.; Sanchez. C. Elaboration and mechanical characterization nanocomposites thin films Part II: Correlation between structures and properties of SiO₂-PMMA hybrid materials. **Journal of the european ceramic society**, v. 26, p. 267-272, 2006.
- [3] SAWADA, H. ISO Standard activities standardization of biodegradability of plastics – development of test methods and definitions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59. p. 365-370, 1998.
- [4] ASTM D 6400. Standard Specification for Compostable Plastics. **Filadelfia** [s.n.], vol. 08.03, 2003.
- [5] DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**, 2.ed., p. 201-2012, 2008.
- [6] KIM, Y.D.; KIM, S.C., Effect of Chemical Structure on the Biodegradation of Polyurethanes under Composting Conditions **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p. 343-352 , 1998.
- [7] POIRIER, Y.; DENNIS, D.E.;NAWRATH C.; SOMERVILLE C. Progress Toward Biologically Produced Biodegradable Thermoplastics. **Advanced Materials**, v. 5, p. 30-37 , 1993.
- [8] www.biocycle.com.br.
- [9]. SAAD, G.R., Lee, Y. J.; SELINGER, J. Shintesys and carактерization of biodegradable poly(ester-urethanes) based on bacterials poly(r-3-hidroxybutirates) **Applied Polymer Science**, v. 83, p. 703-718, 2002.
- [10] PELLICANO, M.; Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/ECOFLEX e suas modificações com amido. 2008. 156p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

- [11] AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science-Polymer**, v. C24, p. 231-274, 2004.
- [12] VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papelreira. **O Papel**, São Paulo, p. 50-61, Agosto, 1996.
- [13] TESTER, F. R.; KARKALAS, J. The effects of environmental conditions on the structural features and physico-chemical properties of starches. **Starke : internationale zeitschrift fur die erforschung, verarbeitung und verwendung von kohlenhydraten und deren derivaten = Starch : international journal for the investigation, processing and user of carbohydrates and their derivatives**, Weinheim, v. 53, p. 513-519, 2001.
- [14] JEROEN, J. G.; VAN SOEST, J. J. G.; JOHANNES, F. G. V. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Focus**, v. 15, p. 208, 1997.
- [15] COULTATE, T. P. **Food: The chemistry of its components**. London: Royal Society of Chemistry, 2002. p. 43-45.
- [16] TESTER, F. R.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 151-161, 2004.
- [17] BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Mini review: Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.
- [18] CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 268-273, 2005.
- [19] BLANSHARD, J. M. V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: GALLIARD, T. **Starch: Properties and Potentials**. Chichester: John Wiley, p. 16-54, 1987.

[20] PENG, L.; ZHONGDONG, L.; KENNEDY, J., F. The study of starch nano-unit chains in the gelatinization process. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 360-366, 2007.

[21] CHANG, P.R; MA, X.; YU, J. Properties of biodegradable thermoplastic pea starch/carboxymethyl cellulose and pea starch/microcrystalline cellulose composites. **Carbohydrate Polymers**, v.72, 2008, p. 369-375.

[22] HAN, C. D. - **Rheology in Polymer Processing**, Academic Press, Londres, cap.4, p.76, 1976.

[23] DELLA VALLE, G.; COLLANA, P.; PÁTRIA, A. Influence of amylose content on the viscous behavior of low hydrated molten starches. **Journal of Rheology**, v. 40, p. 347-362, 1996.

[24] DELLA VALLE, G.; BULEON, A.; CARREAU, P. J.; LAVOIE, P. A.; VERGNES, B. Relationship between structure and viscoelastic behavior of plasticized starch. **Journal of Rheology**, v. 42, p. 507-525, 1998.

[25] LAI, L. S.; KOKINI, J. L. The effect of extrusion operating conditions on the on line apparent viscosity of 98% amylopectin (amioca) and 70% amylose (Hylon 7) corn starches during extrusion. **Journal of Rheology**, v. 34, p. 1245-1266, 1990.

[26] CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E.M.; AGNELLE, J.A.M.; MATTOZO, L.H.C. Amido termoplástico. Embrapa Instrumentação Agropecuária, 27 p. ISSN 1518-7179;30, 2007

[27] MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 1101-1108, 2002.

[28] DA ROZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p.417-424, 2006.

[29] TEIXEIRA, E. M. Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos. 2007. 201p .Tese (Doutorado em Físico-

Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2007.

[30] CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Análise térmica dinâmico-mecânica. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (Ed.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, p. 263- 284, 2003.

[31] CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Análise Termico Dinâmico-Mecânica para Sistemas Poliméricos: Parte I - O Amortecimento ($\tan\delta$). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 6, p. 36-40, 1991.

[32] MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1996. p. 25.

[33] LOTTI, C.; CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Temperature Calibration of a Dynamic-Mechanical Thermal Analyzer. **Polymer Testing**, v. 17, p. 523-530, 1998.

[34] CORRADINI, E. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho. 2004.132p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

[30] VAN SOEST, J. J. G.; ESSER, P. Influence of amylose-amylopectin ration on properties of extruded starch plastic sheets. **Pure and Applied Chemistry**, v. 34, n. 9, p. 1665- 1689, 1997.

[31] VAN SOEST, J.J.G.; DE WIT, D.; VLIAGENTHART, J.F.G. Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch. **Journal of Applied Polymer Science**, v.61, p.1927-1937, 1996.

[32] CARVALHO, A.J.F. Compósitos de amido termoplástico e fibras celulósicas: Preparação, caracterização e estudo do efeito dos teores de plastificação e reforço. 2000.140p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

- [33] HULLEMAN, S. H. D.; KALISVAART, M. G.; JANSEN, F. H. P.; FEIL, H.; Vliegenthart, J. F. G. Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-molded potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 39, p. 351-360, 1999.
- [34] MURAYAMA, T. "Dynamic mechanical analysis of polymeric material", **Elsevier Scientific Publishing Company**, New York, cap. 3, p.63, 1978.
- [35] FISHMAN, M. L., COFFIN, D. R., KONSTANCE, R. P. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 317–325, 2000.
- [36] FORSSEL, P. M., MIKKILA, J. M., MOATES, G. K. Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, p. 275–282, 1997.
- [37] MA, X. F., YU, J. G., & FENG, J. Urea and Formamide as a Mixed Plasticizer for Thermoplastic starch. **Polymer International**, v. 53, p. 1780–1785, 2004.
- [38] MA, X. F., YU, J. G. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 197–203, 2004.
- [39] YU, J.; MA, X.; KENNEDY, J.F.; Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. **Carbohydrate Polymer**, v. 62, p. 19-24, 2005.
- [40] FAGURY, R.G.V.. Avaliação De Fibras Naturais Para a Fabricação de Compósitos: Açaí, Coco e Juta. 2005. 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Pará, Pará, 2005.
- [41] FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, USA, 1989.
- [42] DENCE, C. W.; REEVE, D.W. **Pulping bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: Tappi, 1996.

- [43] CHAND, N. TIWARY, R. K., ROGHATI, P. K. Resource structure properties of natural cellulosic fibres - an annotated bibliography. **Journal of Materials Science**, v.23, p. 381-387, 1988
- [44] LEWIN, M.; GOLDENSTEIN, I. **Wood structure and composition. International fiber science and technology series**. USA: Marcel Dekker, v.11, 1991.
- [45] BROWNING, B. L. **The Chemistry of Wood**. New York, Interscience, 1963.
- [46] BLEDZKI, A. K.; GASSAN, J. Composite Reinforced with Celulose Based Fibers. **Progress in Polymer Science**, v.24, p.200-272, 1999.
- [47] REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for applications. **Trends in Biotechnology**, v.23, p. 22-27, 2005.
- [48] KHEDARI, J.; WATSANASATHAPORN, P.; HIRUNLABH, J. Development of fibrebase soil-cement block with low thermal conductivity. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, p. 111-116, 2005.
- [49] van DAM, J. E. G. Process for production of high density/high performance binderless boards from hole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products**. v.19, p. 207-216, 2004.
- [50] SANTOS, A.M.; Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia. 2006. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná – Paraná, 2006.
- [51] POTT, A.; POTT, V. J. **Plantas do Pantanal**. Brasília, DF: CPAP e SPI, 320p. 2004.
- [52] POTT, V. J. **Plantas Aquáticas do Pantanal**. Brasília, DF: CPAP e CTT, 404p. 2004.
- [53] SIMAO, J.A. Compósitos de amido termoplástico com fibras vegetais. 2009, 49p. Monografia (conclusão do curso de Química), Instituto de Química de São Carlos, USP, 2009.

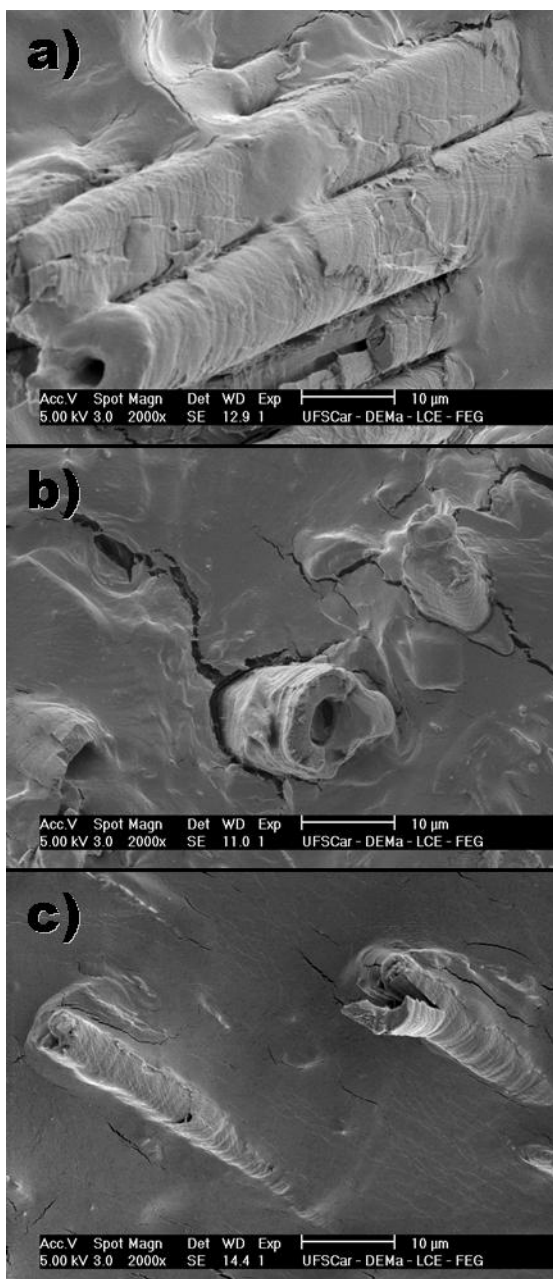
- [54] RABELLO, M.; **Aditivação de Polímeros**, ArtLiber, São Paulo, 2000.
- [55] CALLISTER, W.D.; **Materials Science and Engineering: An Introduction**; John Wiley & Sons, 7th ed. 2007.
- [56] NETO, F.L., PARDINI, L.C.; **Compósitos Estruturais Ciência e Tecnologia**, Edgard Blücher, São Paulo, 2006.
- [57] HRISTOV, V. N.; LACH, R.; GRELLMANN, W.. Impact fracture Behavior of modified Polypropylene/Wood Fiber Composites. **Polymer Testing**. v. 23, p. 381-389, 2004.
- [58] NAVARRO, R. F.; MEDEIROS, J.; MARIZ, T. F.. Determinação do conteúdo de celulose e lignina em fibras de Luffa Cilíndrica. **Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo, 1991.
- [59] YU, L., DEAN, K., LI, L.; Polymer blends and composites from renewable resources, **Progress Polymer Science**, v.31, p. 576–602, 2006.
- [60] DUFRESNE A, DUPEYRE D, VIGNON RM. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, p. 2080-2092, 2000.
- [61] ROMHÁNY G, KARGER–KOCSIS J, CZIGÁNY T. Tensile fracture and failure behavior of thermoplastic starch with unidirectional and cross-ply flax fiber reinforcements. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 9, p. 699-707, 2003.
- [62] CURVELO A, de CARVALHO A, AGNELLI J. Thermoplastic starch–cellulose fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymer**, v. 45, p. 183-188, 2001.
- [63] OH, S. Y.; YOO, D. I.; SHIN Y.; KIM, H. Y.; CHUNG, Y. S.; PARK, W. H.; YOUK, J. H. Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 2376-2391, 2005.

- [64] TAPPI TEST METHODS. T 222 om-88: **Acid insoluble lignin wood and pulp**. Atlanta, 1999.
- [65] RAZERA, I. A. T. Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica. 2006. 189p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [66] BROWNING, B. L. Methods of wood chemistry. **New York: Interscience Publishers**, p. 561-587, 1967.
- [67] TOMCZAK, F., SYDENSTRICKER, T. H. D., SATYANARAYANA, K. G., Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morfology and properties of brazilian coconut fibers. **Composites Part A**. v. 38, p.1710-1721, 2007.
- [68] SATYANARAYANA, K.G., WYPYCH, F.. **Engineering biopolymers: homopolymers, blends and composites**. Hanser Publishers; 2007.
- [69] KULKANNI, A.G., SATYANARAYANA, K.G., SUKUMARAN, K., ROHATGI, P.K.. Mechanical behavior of coir fibers under tensile load. **Journal of Materials Science** v.16, p. 905-914, 1981.
- [70] CHAND, N., HASMI, S.A.R. Effect of plant age on structure and strength of sisal fibre. **Metal Materials Processing** v.5, p. 51-58, 1993.
- [71] MUKHERJEE, P.S., SATYANARAYANA, K.G. Structure and properties of some vegetable fibres – Part 2 Pineapple fibre. **Journal of Materials Science** v.21, p. 51-56, 1986.
- [72] SATYANARAYANA, K.G, KULKARNI, A.G., ROHATGI, P.K. Mechanical properties of banana fibres (*Musa sepientum*). **Journal of Materials Science** v.18, p. 2290-2296, 1983.
- [73] BALEY, C. Analysis of the flax fibers tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. **Composites Part A**. v.33, p. 939-948, 2002.
- [74] SILVA, S.S., de SOUZA, D.A., MACHADO, J.C., HOUSTON, D.J. Mechanical and thermal characterization of native brazilian coir fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v.76, p. 1197-1206, 2000.

- [75] KLEMM, D., HEUBLEIN, B., FICK, H-P., BOHN, A. Cellulose : Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie**. v.44, p. 3358-3393, 2005.
- [76] FILHO, P.A., BAHR, O. Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil. **Applied Energy** v.77, p. 51-67, 2004.
- [77] CORREA, A. C. Preparação de nanofibras a partir de fibras de curauá para desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. 2010. 153p. (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [78] SYDENSTRICKER, T.H.D., MONACHNACZ, S., AMICO, S.C. Pull-out and other evaluations in sisal reinforced polyester composites. **Polymer Testing** v.22, p. 275-280, 2003.
- [79] SYDENSTRICKER, T.H.D., MONACHNACZ, S., TANOBE, V.O.A., Amico, S.C. Characterization of polyester/luffa cylindrica and sisal biocomposites. In: **58th annual congress of association of metallurgy and materials of Brasil (ABM)**, Rio de Janeiro; p. 1671–679, 2003.
- [80] TOMCZAK, F., SATYANARAYANA, K. G., SYDENSTRICKER, T. H. D., Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morfology and properties of brazilian curauá fibers. **Composites Part A**. v.38, p. 2227-2236, 2007.
- [81] HON, D.N-S., SHIRAICHI, N., **Wood and cellulose chemistry**. Marcel Dekker Inc, p. 275-385, 2001.
- [82] AVÉROUS, L., le DIGABEL, F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. **Carbohydrate Polymers**, v.66, p. 480-493, 2006.
- [83] ASM Handbook. Materials Selection and Desing. V.20, **ASM International**, 1997.
- [84] TEIXEIRA, E.M., da RÓZ, A.L., CARVALHO, A.J.F., CURVELO, A.A.S. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v.69, p.619 – 624, 2007.

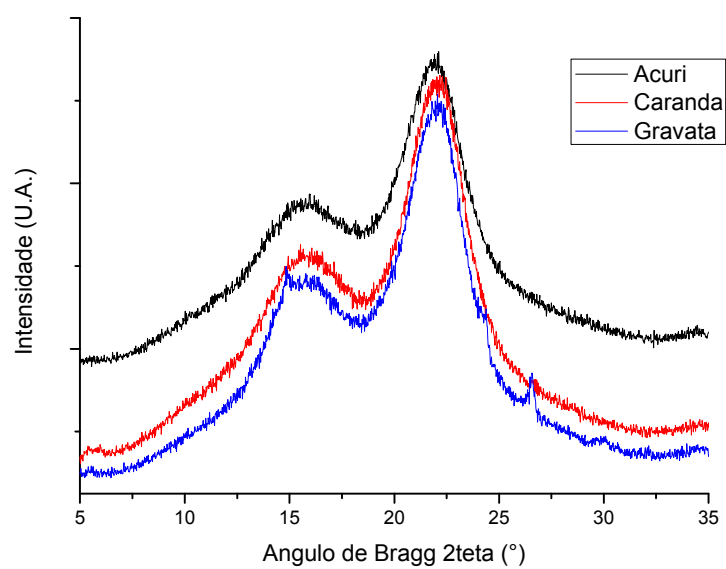
APÊNDICE I

Fotomicrografias de MEV de TPS/acu15 (a), TPS/car20 (b) e TPS/gra20 (c), onde podem ser observados os interiores das fibras vegetais, onde se localiza o lúmen.



APÊNDICE II

Difratogramas de raios X das fibras de acuri, carandá e gravatá.



APÊNDICE III

Influência do teor de fibras nos materiais obtidos em função do módulo elástico (a), da resistência à tração (b) e da deformação relativa (c).

