



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Lessandra de Oliveira Couto

**Avaliação da biodegradabilidade de compósito de
poli(ϵ -caprolactona) e fibra de coco verde**

Rio de Janeiro

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Lessandra de Oliveira Couto

Avaliação da biodegradabilidade de compósito de poli(ϵ -caprolactona) e fibra de coco verde

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marcia Christina Amorim Moreira Leite

Rio de Janeiro

2008

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/NPROTEC

C871 Couto, Lessandra de Oliveira
Avaliação da biodegradabilidade de compósito de poli(ε-caprolactona) e fibra de coco verde / Lessandra de Oliveira Couto – 2008.
131 f.

Orientador : Marcia Christina Amorim Moreira Leite.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Compósitos poliméricos – Teses. 2. Celulose – Biodegradação – Teses. 3. Fibra de coco – Biodegradação – Teses. I. Leite, Marcia Christina Amorim Moreira.. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 544.022.346

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

Assinatura

Data

Lessandra de Oliveira Couto

Avaliação da biodegradabilidade de compósito de poli(ϵ -caprolactona) e fibra de coco verde

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa da Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Aprovado em: _____

Banca examinadora: _____

Prof^a. Dr^a. Marcia Christina Amorim Moreira Leite (Orientadora)
Instituto de Química da UERJ

Prof^a. Dr^a. Maria Inês Bruno Tavares
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da UFRJ

Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro

2008

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Maria Helena e Benedito, as minhas irmãs (Lilian e Leiliane) e, especialmente, ao meu querido avô, Benedito Filinho (em memória). Pelo apoio, incentivo e compreensão irrestritos e fundamentais ao longo de todos esses anos. A todos vocês o meu imenso e sincero Muito Obrigado!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela luz e proteção durante toda essa jornada e por tudo que tem realizado na minha vida.

A minha mãe, por sempre estar ao meu lado, me apoiado e fortalecendo.

A Professora Marcia Christina Amorim Moreira Leite pelo apoio, dedicação, paciência, carinho e amizade durante a orientação deste trabalho, que sempre me fez acreditar que tudo iria dar certo.

A professora Cristina Russi Guimarães Furtado pelo apoio e por compartilhar comigo seus conhecimentos, não medindo esforços para sua realização.

A grande amiga Flavia Omena, amiga de todas as horas, pela ajuda em todas as horas difíceis, pelo carinho e discussão dos resultados.

Á todos os meus amigos do Instituto de Química da UERJ: Gisele Miranda, Alexandre Zacarias, Cíntia Nogueira, Tiago Bouças, Marcelo, Harrison Corrêa, André Simões, Felícia de Jesus pelo apoio e amizade.

Ao aluno de iniciação científica Tiago Correia pelo empenho dedicado a este trabalho.

A minha tia Fátima Maria Batista pelo apoio, conselhos e ajuda.

Agradeço a minhas irmãs que são meus anjos da guarda, Lilian e Leiliane pela paciência, ajuda e dedicação além de compreender e respeitar meus anseios.

Ao D.Sc. Daniel Vidal Pérez e a Embrapa Solos, pela doação do solo utilizado neste experimento.

Ao INT pela realização das misturas.

A Nitriflex em especial a Lins pela pelo uso do laboratório.

A Luciene Brauns, responsável técnico do Laboratório de Ensaios Físicos e Composição do Senai/Cetiqt, pelas análises de resistência à tração.

As Químicas Lorna Rubenich e Rita Maria Sá pelas análises de TGA e FTIR.

Ao professor Rainer do Cetem pela metalização das amostras.

A Alan Moraes e Jorge Santos, do Laboratório de Microscopia Eletrônica Profº Luiz Henrique Monteiro-Leal – HP-UERJ, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e pela compreensão e paciência.

A FAPERJ pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para o meu sucesso.

RESUMO

COUTO, Lessandra de Oliveira. *Avaliação da biodegradabilidade de compósito de poli(ϵ -caprolactona) e fibra de coco verde*. 2008. 131f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Neste trabalho foram preparados compósitos de poli(ϵ -caprolactona) e fibras oriundas da casca de coco verde onde foi realizado o tratamento químico por acetilação das fibras. Foi estudada a biodegradabilidade de PCL puro e dos compósitos em solo simulado e foram avaliadas suas propriedades térmicas e morfológicas. O teste de biodegradabilidade foi efetuado pelo enterro das amostras em solo simulado por períodos variando de duas a dezessete semanas, seguindo a Norma ASTM G 160 – 03. Após cada período de enterro, as amostras foram retiradas do solo e analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os compósitos de PCL/fibra de coco verde com ou sem modificação química foram considerados materiais biodegradáveis de acordo com a norma utilizada. O tratamento químico por acetilação foi efetivo para modificar as fibras de coco verde, química e morfológicamente. A presença de grupos funcionais acetila foi confirmada por FTIR e a morfologia da superfície das fibras passou de lisa para rugosa. Esta modificação gerada pelo tratamento químico provocou o aumento da adesão da fibra na matriz de PCL.

Palavras-chave: Biodegradabilidade, Poli(ϵ -caprolactona), fibra de coco, compósitos, acetilação.

ABSTRACT

In this work were prepared composites of poly (ϵ -caprolactone) and fibers from green coconut, which was treated by acetylation. Were studied the Biodegradation of PCL pure and composites in simulated soil was studied and its thermal and morphological properties were evaluated. The biodegradability test was carried out burying samples in simulated soil for periods ranging from two to seventeen weeks, according to ASTM standard G 160 to 03. After each period of burial, the samples were taken out of the soil and analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA); optical microscopy (OM); scanning electron microscopy (SEM) and the absorption spectrometry in the infrared region with Fourier transform (FTIR). The composites of PCL/green coconut fiber, with or without chemical modification were considered biodegradable materials in accordance with the standard method employed. The chemical treatment by acetylation was effective in changing the chemical structure and the morphology of coconut fibres. The presence of acetyl groups were confirmed by FTIR and the fiber surface morphology becomes rough. The change generated by the chemical treatment caused an increase of fiber adhesion in PCL matrix.

Keywords: Biodegradation, Poly(ϵ -caprolactone), coconut fiber, composites, acetylation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática das vias de degradação de um polímero...	21
Figura 2 – Embalagem de bombons com filme NatureWorks produzido a partir do milho.....	23
Figura 3 – Recipientes de amido produzidos a partir do amido da mandioca.....	23
Figura 4 – Ciclo fechado sustentável do PHA	25
Figura 5 – Fórmula estrutural geral dos PHAs	26
Figura 6 – Microscopia de MET dos grânulos de polímero de PHB	26
Figura 7 – Fórmula estrutural do PHB-V	27
Figura 8 – Reação de polimerização do PCL	28
Figura 9 – Principais mercados para compósitos termoplásticos com madeira por aplicação final do produto	31
Figura 10 – BMW serie 7 com as peças de fibras vegetais	32
Figura 11 – Esquema de estrutura da fibra de celulose e de uma macrofibra.....	35
Figura 12 – Obtenção da fibra de sisal	37
Figura 13 – Banco para automóveis com fibra de coco	38
Figura 14 – Representação esquemática da oxidação de um polímero.....	44
Figura 15 – Sistema de monitoramento de CO ₂ para o Teste de sturm	47
Figura 16 – Foto das amostras antes do enterro.....	58
Figura 17 – Solo preparado para o envelhecimento.....	55
Figura 18 – Acondicionamento das amostras	56
Figura 19 – Figura dos sistemas no início do experimento.....	57
Figura 20 – Micrografias das fibras de coco verde de 35 mesh.....	62
Figura 21 – Micrografias das fibras de coco verde 65 mesh.....	62
Figura 22 — Espectro de FTIR das fibras de coco verde.....	63
Figura 23 - Termograma de DSC das fibras de coco verde.....	64
Figura 24 – Curva de TGA das fibras de coco verde de 35 mesh e 65 mesh modificadas e não modificadas.....	65
Figura 25 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de Fibra de coco verde de 35 mesh não modificada	66
Figura 26 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de Fibra de coco verde de 35 mesh modificada.....	66

Figura 27 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de Fibra de coco verde de 65 mesh não modificada	67
Figura 28 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de Fibra de coco verde de 65 mesh modificada.....	67
Figura 29 – Fotos dos PCL puros e dos compósitos nos tempos T_0 , T_2 , T_4 , T_{12} , T_{15} e T_{17}	68
Figura 30 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado do PCL puro.....	71
Figura 31 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado de PCL/Fibra de coco de 35 mesh.....	72
Figura 32 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado de PCL/Fibra de coco de 35 mesh modificada	72
Figura 33 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado de PCL/Fibra de coco de 65 mesh.....	73
Figura 34 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado de PCL/Fibra de coco de 65 mesh modificada.....	73
Figura 35 – Curvas de DSC para as amostras de PCL puro durante todo o ensaio de biodegradabilidade	75
Figura 36 – Curvas de DSC para as amostras de PCL/fibra de coco de 35 mesh não modificada durante todo o ensaio de biodegradabilidade.....	75
Figura 37 – Curvas de DSC para as amostras de PCL/fibra de coco de 35 mesh modificada durante todo o ensaio de biodegradabilidade.....	76
Figura 38 - Curvas de DSC para as amostras de PCL/fibra de coco de 65 mesh não modificada durante todo o ensaio de biodegradabilidade.....	76
Figura 39 - Curvas de DSC para as amostras de PCL/fibra de coco de 65 mesh modificada durante todo o ensaio de biodegradabilidade.....	77
Figura 40 - Curva de TGA do PCL puro (amostra A_0) antes do teste de biodegradabilidade	81
Figura 41 - Curva de TGA da amostra A_{12} no tempo de 12 semanas de teste de enterro em solo simulado.....	82
Figura 42 – Curva de TGA da amostra A_{17} no tempo de 17 semanas de teste de enterro em solo simulado.....	82
Figura 43 – Curva de TGA da amostra C_0 antes do teste de biodegradabilidade.....	83

Figura 44 – Curva de TGA da amostra C ₁₂ no tempo de 12 semanas de teste de enterro em solo simulado.....	83
Figura 45 – Curva de TGA da amostra C ₁₇ no tempo de 17 semanas de teste de enterro em solo simulado	84
Figura 46 – Micrografias dos compósitos de PCL/fibra de coco verde de 35 mesh (a), PCL/fibra de coco verde de 35 mesh modificado (b), PCL/fibra de coco verde de 65 mesh (c), de PCL/fibra de coco verde de 65 mesh modificado (d) e PCL puro (e).....	86
Figura 47 - Micrografias de PCL puro antes de enterrar (A ₀) e após duas (A ₂), quatro (A ₄), doze (A ₁₂), quinze (A ₁₅) e dezessete (A ₁₇) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade.....	87
Figura 48 – Micrografias de PCL/ Fibra de coco verde de 35 mesh antes de enterrar (B ₀) e após duas (B ₂), quatro (B ₄), doze (B ₁₂), quinze (B ₁₅) e dezessete (B ₁₇) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade.....	89
Figura 49 - Micrografias de PCL/ Fibra de coco verde de 35 mesh modificada antes de enterrar (C ₀) e após duas (C ₂), quatro (C ₄), doze (C ₁₂), quinze (C ₁₅) e dezessete (A ₁₇) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade.....	90
Figura 50 – Micrografias de PCL/ Fibra de coco verde de 65 mesh antes de enterrar (D ₀) e após duas (D ₂), quatro (D ₄), doze (D ₁₂), quinze (DA ₁₅) e dezessete (D ₁₇) emanas de enterro do teste de biodegradabilidade	91
Figura 51– Micrografias de PCL/ Fibra de coco verde de 65 mesh modificadas antes de enterrar (E ₀) e após duas (E ₂), quatro (E ₄), doze (E ₁₂), quinze (E ₁₅) e dezessete (A ₁₇) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade.....	92
Figura 52 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL puro durante o teste de enterro de solo simulado (A ₀ , A ₂ , A ₄ , A ₁₂ , A ₁₅ e A ₁₇).....	94
Figura 53 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura PCL puro após 17 semanas de teste de solo simulado.....	95
Figura 54 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura PCL puro antes do teste de Biodegradabilidade em solo simulado.....	96
Figura 55 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL/Fibra de coco de 35 mesh não modificada durante o teste de enterro de solo simulado (B ₀ , B ₂ , B ₄ , B ₁₂ , B ₁₅ e B ₁₇).....	97

Figura 56 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL/ Fibra de coco de 35 mesh modificada durante o teste de enterro de solo simulado (C ₀ , C ₂ , C ₄ , C ₁₂ , C ₁₅ e C ₁₇).....	98
Figura 57 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra B ₁₇ depois de 17 semanas de teste.....	99
Figura 58 – Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra C ₁₇ depois de 17 semanas de teste.....	99
Figura 59 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL/ Fibra de coco de 65 mesh não modificada durante o teste de enterro de solo simulado (D ₀ , D ₂ , D ₄ ,D ₁₂ , D ₁₅ e D ₁₇).....	100
Figura 60 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL/ Fibra de coco de 65 mesh modificada durante o teste de enterro de solo simulado (E ₀ , E ₂ , E ₄ ,E ₁₂ , E ₁₅ e E ₁₇).....	101
Figura 61 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra D ₁₇ depois de 17 semanas de teste.....	102
Figura 62 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra E ₁₇ depois de 17 semanas de teste.....	102
Figura 63 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de PCL/fibra de coco 35 mesh modificada (C ₀).....	103
Figura 64 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de PCL/fibra de coco 35 mesh modificada (C ₀).....	104
Figura 65 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra PCL/Fibra de coco 35 mesh (B ₀).....	104
Figura 66 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de PCL/Fibra de coco 35 mesh modificada (C ₀).....	105
Figura 67 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra PCL/Fibra de coco 65 mesh (D ₀).....	106
Figura 68 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra PCL/Fibra de coco 65 mesh (E ₀).....	106
Figura 69 – Espectro de FTIR da amostra de PCL puro antes do teste de solo simulado (A ₀).....	108
Figura 70 – Espectro de FTIR da amostra de PCL puro durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (A ₀ , A ₁₂ e A ₁₅).....	109

Figura 71 – Espectro de FTIR da amostra de PCL/fibra de 35 mesh durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (B ₀ , B ₁₂ e B ₁₅).....	110
Figura 72 – Espectro de FTIR da amostra de PCL/fibra de coco de 35 mesh modificada durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (C ₀ , C ₁₂ e C ₁₅).....	110
Figura 73 – Espectro de FTIR da amostra de PCL/fibra de coco de 65 mesh durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (D ₀ , D ₁₂ e D ₁₅).....	111
Figura 74 – Espectro de FTIR da amostra de PCL/fibra de 65 mesh modificada durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (E ₀ , E ₁₂ e E ₁₅).....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Representação das estruturas de alguns poliésteres biodegradáveis.....	24
Tabela 2 – Fibras naturais no Brasil.....	36
Tabela 3 – Esquema de identificação de amostras	57
Tabela 4 – Valores de perda de massa de PCL puro durante todo o teste de biodegradabilidade.....	69
Tabela 5 – Valores de perda de massa de PCL/fibra de coco de 35 mesh durante todo o teste de biodegradabilidade.....	70
Tabela 6 – Valores de perda de massa de PCL/fibra de coco de 35 mesh modificada durante todo o teste de biodegradabilidade.....	70
Tabela 7 – Valores de perda de massa de PCL/fibra de coco de 65 mesh durante todo o teste de biodegradabilidade.....	70
Tabela 8 – Valores de perda de massa de PCL/fibra de coco de 65 mesh modificada durante todo o teste de biodegradabilidade.....	71
Tabela 9 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL puro durante todo o teste de biodegradabilidade.....	77
Tabela 10 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL/fibra de coco de 35 mesh durante todo o teste de biodegradabilidade.....	78
Tabela 11 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL/Fibra de coco de 35 mesh modificada durante todo o teste de biodegradabilidade.....	78
Tabela 12 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL/Fibra de coco de 65 mesh durante todo o teste de biodegradabilidade	79
Tabela 13 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL/Fibra de coco de 65 mesh modificada durante todo o teste de biodegradabilidade.....	79

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	18
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
1.1 Polímeros biodegradáveis.....	21
1.1.1 <u>Poliésteres alifáticos.....</u>	24
1.1.1.1 Polihidroxialcanoatos.....	25
1.1.1.2 Poli(ϵ -caprolactona).....	28
1.2 Misturas Poliméricas.....	29
1.3 Fibras Naturais.....	31
1.3.1 <u>Fibra de Sisal.....</u>	36
1.3.2 <u>Fibra de coco.....</u>	37
1.3.3 <u>Modificação Química.....</u>	40
1.4 Degradação de Polímeros.....	41
1.4.1 <u>Tipos de Degradação.....</u>	42
1.5 Avaliação da Biodegradabilidade.....	46
1.5.1 <u>Teste de Sturm.....</u>	46
1.5.2 <u>Simulação de Compostagem de Plásticos.....</u>	48
1.5.3 <u>Degradação in vitro dos Plásticos.....</u>	49
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
2.1 Materiais.....	51
2.2 Equipamentos.....	52
2.3 Preparo dos Compósitos.....	52
2.3.1 <u>Tratamento Química da Fibra de Coco.....</u>	52
2.3.2 <u>Preparo dos Compósitos.....</u>	53
2.3.3 <u>Preparo dos Corpos de Prova.....</u>	54
2.4 Avaliação da Biodegradabilidade.....	54
2.4.1 <u>Preparo do solo simulado.....</u>	54
2.4.2 <u>Teste de Biodegradabilidade.....</u>	56
2.4.3 <u>Avaliação da Perda de massa.....</u>	58
2.5 Caracterização dos Compósitos e do Polímero Puro.....	59
2.5.1 <u>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....</u>	59
2.5.2 <u>Análise Termogravimétrica (TGA).....</u>	59
2.5.3 <u>Análise Morfológica com Microscópio Ótico.....</u>	60

2.5.4	<u>Análise Morfológica - Microscopia Eletrônica de Varredura</u>	60
2.5.5	<u>Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</u>	60
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
3.1	Avaliação da viabilidade do solo	62
3.2	Caracterização das fibras de coco verde	62
3.2.1	<u>Verificação do teor de umidade, pH e densidade da fibra de coco verde</u>	63
3.2.2	<u>Avaliação da modificação química das fibras de Coco Verde</u>	63
3.3	Avaliação dos Compósitos e do Polímero Puro	68
3.3.1	<u>Avaliação da Biodegradação</u>	68
3.3.1.1	Análise Macroscópica.....	68
3.3.1.2	Perda de Massa.....	69
3.3.2	<u>Análise Térmica</u>	74
3.3.2.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	74
3.3.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	80
3.3.3	<u>Análise Morfológica</u>	85
3.3.3.1	Microscopia Ótica (MO).....	85
3.3.3.2	<u>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</u>	93
3.3.4	<u>Análise por Espectrometria de Absorção na Região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</u>	107
4	CONCLUSÕES	113
	SUGESTÕES	115
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
	ANEXO I	127

TRABALHOS APRESENTADOS EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

Parte dessa Dissertação foi apresentada no seguinte evento:

- ✓ XI Encontro da Sociedade Brasileira de Química – Regional Rio, Rio de Janeiro / RJ, 2007; sob o título: “Avaliação Morfológica e térmica de misturas de Poli(ϵ -caprolactona)/Fibra de coco verde.

INTRODUÇÃO

A evolução e as necessidades da vida moderna levam o homem a buscar novas fontes para a pesquisa e, até pouco tempo atrás, era importante descobrir materiais cada vez mais duráveis para a utilização diária e, dentre esses estavam os polímeros, com grande variedade de aplicações, devido às suas propriedades, versatilidade e preço. Porém, a proliferação dos materiais poliméricos de base petroquímica traz consigo a diminuição do uso de recursos não renováveis e, em muitos casos, acarreta para a sociedade um acúmulo de grande quantidade de lixo não biodegradável. O uso de sacolas de supermercado, garrafas plásticas, embalagens, e outros materiais de descarte rápido podem provocar um problema ambiental, uma vez que são descartados de forma inadequada no ambiente. Esse lixo, constituído, em grande parte, por polímeros sintéticos de longa durabilidade pode permanecer no meio ambiente por um período de tempo longo, dificultando a circulação de líquidos e gases, contaminando os solos e corpos d'água, retardando a estabilização de matéria orgânica e causando danos à natureza (ROSA et al. (2002); ROSA et al. (2003)). Segundo Moore e Saunders (1997), a incineração e a reciclagem são métodos utilizados como uma solução para este problema. Além desses métodos, os estudos têm se voltado para o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, principalmente devido às suas aplicações nas áreas biomédicas, áreas agrícolas e área de embalagens de alimentos.

Na área biomédica destaca-se a utilização de polímeros biodegradáveis na ortopedia da fixação de fratura; em implantes intra-ocular; para a liberação de drogas desde que o implante seja biocompatível. (FIALHO, et al (2003); INNOCENTINI- MEI et al. (2005)). Já na área agrícola, o uso desses materiais está relacionado, por exemplo, à aplicação de filmes biodegradáveis em embalagens de frutas e hortaliças (YAMASHITA et al. (2005)).

Na busca por novos materiais biodegradáveis, encontra-se a combinação de fibras naturais com materiais poliméricos biodegradáveis ou não. As fibras naturais podem conferir ao compósito a característica de reforço e, além disso, o uso da fibra oriunda de um resíduo pode minimizar a poluição ambiental e diminuir o custo de produção dos materiais (YANG et al., (2004)).

A incorporação de fibras naturais na matriz de polímero termoplástico está associada à melhoria de suas propriedades devido à vantagens como o fato das fibras serem biodegradáveis e menos abrasivas, quando comparadas às fibras sintéticas. Porém, seu uso é reduzido devido a sua incompatibilidade com a matriz do polímero termoplástico (CABRAL et al., (2005)). Para melhorar a adesão entre a fibra natural e a matriz polimérica, as fibras podem sofrer modificações químicas para aumentar a interação matriz-fibra. Como exemplos de aplicação de compósito desse tipo, pode ser citado o uso de resinas de poliésteres com fibras naturais em partes externas de componentes automotivos (WIBOWO et al, (2004)).

O polímero poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um polímero biodegradável com aplicações tecnológicas. O PCL tem características de tenacidade, flexibilidade e boa compatibilidade com vários polímeros (ROSA et al (2003)). As fibras de coco verde apresentam baixa densidade, não-abrasividade, biodegradabilidade, baixo consumo de energia, baixo custo quando incorporadas em compósitos plásticos altas propriedades mecânicas específicas como resistência a tração e flexão (CABRAL C. et al. (2005)).

Além de misturas de polímeros, uma possibilidade de melhorar as propriedades do material mantendo sua biodegradabilidade para aumentar sua área de aplicação pode ser a adição de fibras naturais, gerando um compósito. Além disso, a utilização das fibras naturais, principalmente oriundas de um resíduo como é o caso da fibra da casca do coco verde, é de grande importância, pois cria um destino adequado para este resíduo, gera um material biodegradável, diminuindo assim o impacto ambiental. A escolha da fibra oriunda da casca do coco verde se deve ao fato da fibra de coco ser um subproduto abundante da agroindústria do coco, de ampla disponibilidade no litoral brasileiro e de baixo valor no mercado (SENHORAS (2003)).

O desenvolvimento de compósitos biodegradáveis com fibras naturais aliada a utilização de resíduos é uma alternativa para a diminuição do problema ambiental, que necessita de estudos que visem à melhoria das propriedades desses novos materiais, além da redução do custo do processo e o conseqüente aumento na

produção. Esses fatores irão contribuir grandemente para a redução do volume de resíduos sólidos no ambiente.

Com o crescimento da preocupação com o ambiente vem se tentando desenvolver polímeros biodegradáveis como uma das soluções para o problema do descarte do grande volume de material polimérico. Nesse sentido vale ressaltar a importância e a aplicabilidade de polímeros biodegradáveis que podem ser utilizados puros, em misturas poliméricas ou em compósitos com fibras naturais.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Polímeros biodegradáveis

Segundo a norma ASTM D 883-99, os polímeros biodegradáveis são aqueles nos quais a degradação resulta principalmente da ação de microorganismo de ocorrência natural, tais como; bactérias, fungos e algas. Portanto, a biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de microorganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais adequados. Deve-se ressaltar a diferença entre polímeros biodegradáveis e polímeros degradáveis. Polímeros degradáveis, segundo a norma ASTM D 883-99, são aqueles produzidos para sofrer mudanças significativas em sua estrutura química sobre condições ambientais específicas, resultando na perda de algumas propriedades para o polímero e sua aplicação. A Figura 1 ilustra as vias de degradação de uma cadeia polimérica através de diferentes processos.

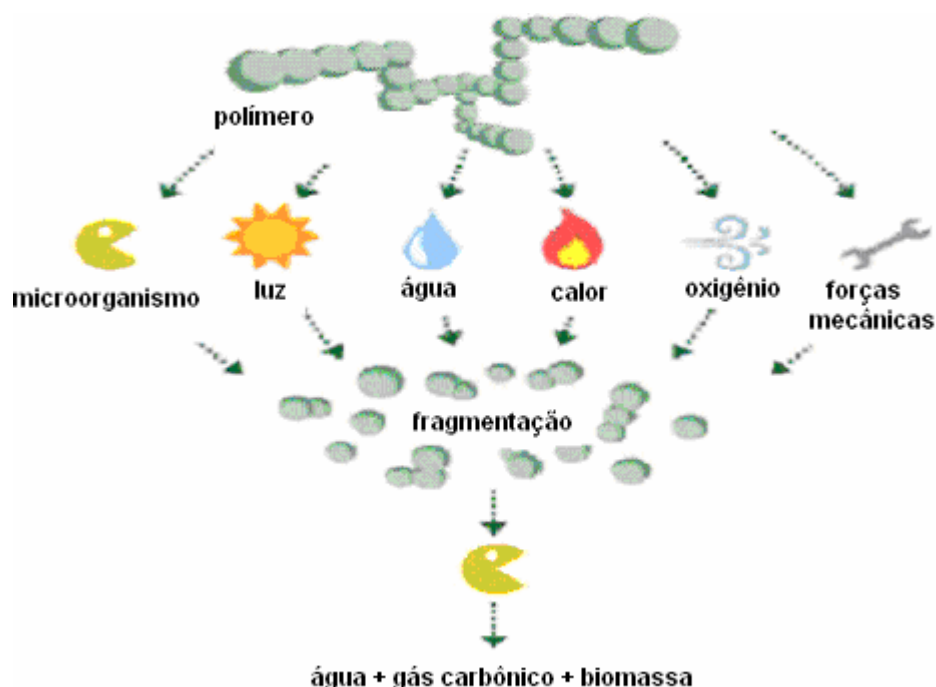


Figura 1 – Representação esquemática das vias de degradação de um polímero

Na área biomédica destaca-se a utilização de polímeros biodegradáveis na ortopedia da fixação de fratura, em implantes intra-ocular, para a liberação de drogas desde que o implante seja biocompatível. Para isso são utilizados polímeros biodegradáveis, dos quais os mais empregados são os poliésteres. Durante o processo de regeneração, o implante é degradado em produtos que são reabsorvidos, não deixando qualquer resíduo no organismo. (FIALHO et al (2003); INNOCENTNI-MEI et al. (2005)).

Na área agrícola o uso desses materiais está relacionado, por exemplo, à aplicação de filmes biodegradáveis em embalagens de frutas e hortaliças (YAMASHITA et al. (2005)). Segundo Gontard & Guilbert (1992) polímeros como as proteínas e o amido, podem ser usados para produzir embalagens biodegradáveis. Contudo, esses filmes apresentam propriedades mecânicas e de barreira a gases inferiores às dos polímeros convencionais. Entretanto, no caso de embalagem de frutas e hortaliças *in natura*, essas características não são limitantes para sua aplicação, pois em muitos casos, deseja-se que o filme tenha uma permeabilidade superior à dos filmes convencionais para que não haja formação de uma atmosfera deletéria para o produto, como o excesso de gás carbônico ou a falta de oxigênio.

Na área de embalagens de alimentos a utilização de materiais poliméricos está relacionada, por exemplo, à produção de sacolas de plásticos feitas a partir do ácido poliláctico (PLA), sintetizado a partir do milho e da beterraba (LOPES et al. (2002)). Um exemplo desse material é o NatureWorks, PLA desenvolvido pela Cargill Dow utilizado na produção de embalagens de Coca-Cola, e embalagens de bombons (Figura 2). (Revista Embalagem Marca (2002)).



Figura 2 - Embalagem de bombons com filme NatureWorks produzido a partir do milho (KAMIO (2002))

Outro exemplo é a utilização de recipientes feitos de amido extraído da mandioca da Tailândia (Figura 3). Essas embalagens, além de seu baixo custo de produção e de sua biodegradabilidade, possibilitam a utilização em freezer e em forno de microondas. Essas embalagens se desintegram em pouco tempo, quando em contato com solo e podem se transformar em adubo ou mesmo ração de gado (KAMIO, 2002).



Figura 3 - Recipientes de amido produzidos a partir do amido da mandioca (KAMIO, (2002))

Entre os materiais biodegradáveis, a família dos poliésteres alifáticos tem sido alvo de várias pesquisas, devido às propriedades mecânicas que estes polímeros biodegradáveis podem apresentar.

1.1.1 Poliésteres alifáticos

Os poliésteres alifáticos, por apresentarem uma boa biocompatibilidade e serem biodegradáveis, podem ser utilizados em diversas aplicações, principalmente na área biomédica como, por exemplo, na forma de fios para suturas e cápsulas de liberação de drogas. A maioria dos compostos de alta massa molecular que apresentam biodegradabilidade são poliésteres (ROSA et al. (2003)).

Os principais poliésteres alifáticos são os poli(hidroxicanoatos), a poli(caprolactona), poli(α -hidróxi-ácidos), dentre outros. A Tabela 1 apresenta as estruturas químicas dos principais poliésteres alifáticos.

Tabela 1–Representação das estruturas de alguns poliésteres biodegradáveis

Siglas	Polímeros	Estruturas
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)	$-(\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)_n$
PHB	Poli(β -hidroxibutirato)	$-(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-)_n$
PHB-V	Poli(β -hidroxivalerato)	$\left(\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right)_n \left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right)_n$

PLA	Poli(ácido láctico)	$\text{-(O-CH(CH}_3\text{)-C(=O)-)}_n$
-----	---------------------	--

1.1.1.1 Polihidroxialcanoatos

Os poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) são polímeros sintetizados por via bacteriana, termoplásticos, insolúveis em água, não tóxicos, biocompatíveis e biodegradáveis, que devido a essas propriedades, podem ser empregados em diversas áreas (SETEINBUHEL et al. (2003)), como por exemplo, na área médica nos tratamentos de doenças cardiovasculares. Estudos mostram o sucesso do uso do PHB em suturas do pericárdio, em cirurgias cardiovasculares, sem a formação de adesões entre o coração e o esterno (REDDY et al., (2003)).

De acordo com Braunegg et al. (1998) os PHAs apresentam um “ciclo fechado sustentável”, pois sua síntese pode ocorrer a partir de fontes de carbono renováveis, oriundas de rejeitos industriais ou da agricultura, conforme apresentado na Figura 4.



Figura 4 - Ciclo fechado sustentável do PHA

(www.metabolix.com/mbxbiocycle – acesso: 09-11-06)

A estrutura geral dos PHAs está representada na Figura 5. Eles podem apresentar uma variação em suas propriedades características desde plásticos rígidos e brilhantes, até plásticos flexíveis com boas propriedades de impacto, dependendo do tamanho do grupo alquila R, e da composição da mistura (CHANDRA et al., (1998)).

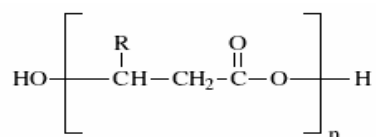


Figura 5 - Fórmula estrutural geral dos PHAs

O poliéster poli(β-hidroxibutirato) é altamente cristalino com uma temperatura de fusão em torno de 180°C e uma temperatura de cristalização em torno de 5°C. Uma combinação de alta cristalinidade e alta temperatura de fusão faz com que os seus filmes sejam bastante brilhantes. Por outro lado, apresentam rigidez e baixa resistência ao impacto (CHANDRA et al., (1998)).

O PHB é sintetizado e armazenado na forma de grânulos pela bactéria *Alcaligenes eutrophus*, presente no solo (ROSA et al. (2003)). A Figura 6 apresenta a microscopia dos grânulos de polímero biodegradável PHB no interior das bactérias.



Figura 6 – Microscopia de MET dos grânulos de polímero de PHB (ROSA et al (2003)).

O PHB apresenta boa resistência ao vapor d'água e à umidade. É estável sob circunstâncias de armazenamento normais. Quando o PHB é submetido a ambiente bacteriano, como, por exemplo, em aterros sanitários, sofre biodegradação. A sua

decomposição depende de fatores tais como a atividade microbiana do meio, temperatura, pH, peso molecular, cristalinidade do material, presença de oxigênio, umidade e nutrientes minerais (CARASCHI et al. (2002)).

Segundo Coutinho et al. (2004), apesar da vantagem no critério ambiental, os plásticos biodegradáveis são mais caros e, por serem menos flexíveis, têm aplicações mais limitadas que os polímeros sintéticos. Porém, as características físicas e mecânicas do plástico biodegradável são semelhantes às de alguns polímeros sintéticos provenientes do petróleo. Chandra et al. (1998), observou que o PHB possui propriedades físicas e mecânicas semelhantes as do polipropileno (PP).

O copolímero poli(β -hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V) é um copolímero que pode ser obtido pela introdução de β -hidroxivalerato na nutrição dos microorganismos (ROSA et al. (2003)). A Figura 7 representa a fórmula estrutural do PHB-V.

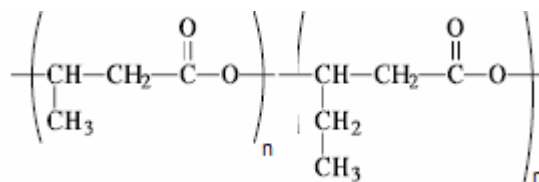


Figura 7 – Fórmula estrutural do PHB-V

A incorporação do poli(β -hidroxivalerato) confere uma melhora na ductibilidade e na resistência ao impacto, tornando o material mais interessante, do ponto de vista de aplicação e de produtos finais, do que o homopolímero de PHB. Porém, a concentração do valerato no copolímero pode causar uma variação no tempo de degradação, de algumas semanas a vários anos. Outra vantagem de se adicionar comonômeros na polimerização é a redução do custo de produção (SAVENKOVA et al. (2000); ROSA et al. (2003)).

1.1.1.2 Poli(ϵ -caprolactona)

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL), é um polímero da família dos poliésteres alifáticos, obtido pela polimerização por abertura do anel da ϵ -caprolactona, conforme mostrado na Figura 8 (CHUN et al. (2000)). O PCL é um polímero tenaz, flexível, semicristalino com ponto de fusão em torno de 60°C e temperatura de transição vítrea em torno de -70°C (ROSA et al (2003)).

De acordo com Rosa et al. (2003) a baixa temperatura de fusão desse material é um fator que contribui para dificultar a processabilidade, quando misturado com outros polímeros. Porém, as misturas físicas contendo PCL podem ser moldadas por sopro em paredes delgadas, utilizadas em recipientes para sementes ou plantas (CHANDRA et al. (1998)).

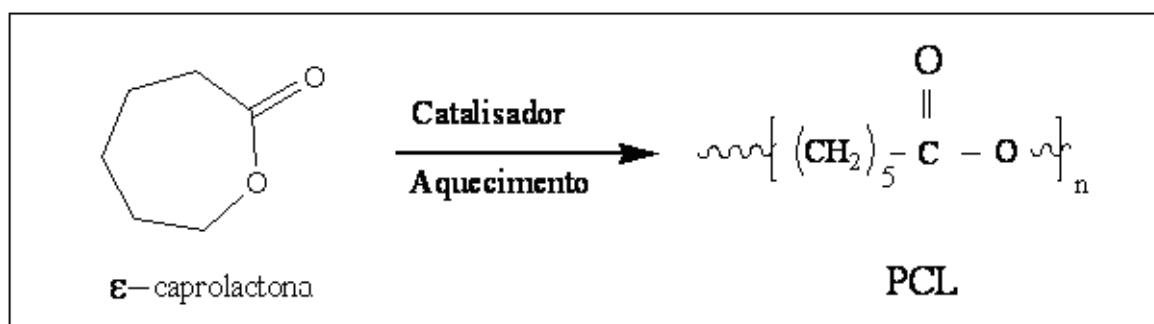


Figura 8 – Reação de polimerização do PCL

Misturas físicas de PCL e poliésteres foram enterradas em solo por alguns meses para observação da ocorrência de desintegração, endurecimento e biodegradação das misturas. Observou-se a degradação por fungos de maneira seletiva, com as regiões amorfas se degradando antes das regiões cristalinas. Os microorganismos produzem enzimas extracelulares, responsáveis por essa degradação seletiva. Essa seletividade pode ser atribuída à maneira menos organizada das regiões amorfas, que permite um acesso mais fácil para a degradação do que às regiões cristalinas. Portanto, o tamanho e a mobilidade das cadeias e o número de cristalitos do material polimérico afetam a degradação do material (CHANDRA et al. (1998); HANDBOOK OF BIODEGRADABLE POLYMER (2005)).

1.2 Misturas Poliméricas

O termo misturas poliméricas é utilizado para definir a mistura física de pelo menos dois polímeros, com o objetivo de obter materiais com propriedades específicas para uma determinada aplicação. Algumas das várias possibilidades para a utilização de misturas físicas está relacionada, por exemplo, à reticulação, à combinação de diferentes polímeros, à aditivação de polímeros visando o amolecimento, o enrijecimento ou outra alteração de propriedade (ROSA et al. (2003)).

Do ponto de vista do desenvolvimento e aplicações comerciais, as misturas poliméricas são um crescente ramo na tecnologia dos polímeros, uma vez que a descoberta de novos materiais poliméricos podem proporcionar ao material um custo menos elevado e melhores propriedades (MARSON, et al. (1976)). Misturas poliméricas apresentam algumas vantagens, como a obtenção de novas propriedades para o material. Segundo Mano & Mendes (1999) essas propriedades podem ser: rigidez, resistência ao impacto, tenacidade, estabilidade dimensional a altas temperaturas, resistência a intempéries entre outras.

Na maioria das vezes a escolha do par polimérico para a formação da nova mistura deve obedecer a alguns critérios como: custo, processabilidade e propriedades do par polimérico (MARSON, (1976)).

A adição de aditivos naturais como celulose ou amido (polímeros biodegradáveis naturais) em misturas físicas, tem sido bastante empregada para a obtenção de materiais biodegradáveis ou fragmentáveis. De acordo com Chandra et al. (1998), a mistura de polietileno com amido pode ser decomposta por microorganismos, provocando o esfarelamento do material, o que aumenta consideravelmente a velocidade de degradação do PE e a diminuição do impacto ambiental.

A utilização de fibras naturais à base de sisal, como reforço, é um método que pode ser utilizado para melhorar as propriedades mecânicas de plásticos biodegradáveis como o PHB. (RONQUI, et al. (2005)).

Polímeros e oligômeros contendo na sua cadeia principal somente ligações carbono-carbono quase não mostram nenhuma suscetibilidade às reações de degradação. Por isso, na maioria das vezes, se faz uso de modificação para facilitar a biodegradação (CHANDRA et al. (1998)).

Kapulskis et al. (2005) e colaboradores verificaram a melhora das interações interfaciais das fibras de coco e de sisal com as matrizes poliméricas biodegradáveis (PHB). Os autores observaram que a modificação química é necessária para diminuir o caráter hidrofílico das fibras naturais e aumentar a adesão interfacial das mesmas com a matriz biodegradável apolar. Essa modificação química se dá através da acetilação das fibras. Tanto as fibras de coco como as fibras de sisal sofreram a substituição dos grupos hidrofílicos hidroxila, a das cadeias dos polímeros naturais, por grupos acetila mais apolares, por meio da reação das fibras com o anidrido acético.

Segundo Rosa et al. (2003), o uso de misturas poliméricas de polímeros biodegradáveis com polímeros sintéticos vem crescendo, pois a ação dos microorganismos sobre os polímeros de origem natural tende a ser mais eficaz.

La Cara F. et al. (2003) avaliaram a biodegradabilidade da mistura de PCL/PHB e compararam com a dos seus respectivos homopolímeros, utilizando o meio microbiano. Os autores constataram a degradação completa do homopolímero de PHB. O homopolímero de PCL não se degradou completamente e na mistura de PCL/PHB 70/30 observou-se uma degradação, pois o PHB teve sua cristalinidade aumentada pela presença do PCL. A explicação dos autores se baseou no fato dos microorganismos atacarem seletivamente a fase amorfa do material.

Rosa, et al. (2001) preparam misturas poliméricas utilizando o amido derivado do milho, como aditivo, em mistura com os polímeros biodegradáveis PCL, PHB e PHB-V. O objetivo era obter novos materiais que apresentassem uma maior velocidade de degradação, ou seja, após o descarte provocariam menores danos no ambiente. Os autores constataram perda de propriedades mecânicas do PHB com a adição do amido, justificada pela baixa miscibilidade do amido com o PHB. Contudo, a taxa de degradação do PCL e do PHB-V aumentou com o aumento dos teores de

amido nos polímeros, o que evidencia a viabilidade de obtenção de materiais biodegradáveis de menor custo devido à adição do amido nas misturas.

1.3 Fibras Naturais

A introdução de fibras naturais na fabricação de materiais compósitos tem recebido grande atenção de pesquisadores e ecologistas, bem como da indústria. As fibras naturais apresentam excelentes propriedades mecânicas, são biodegradáveis, são um recurso renovável e apresentam baixo custo em relação às fibras sintéticas. Dentre as principais fibras naturais vegetais merecem destaque a do sisal, juta, o coco e bagaço da cana de açúcar, dentre outras.

As fibras naturais possuem várias vantagens comparadas aos correlativos inorgânicos (fibras sintéticas), citado como exemplos, o baixo custo, baixa densidade do material, baixa abrasividade, renováveis, altas propriedades específicas. (CABRAL C. et al. (2005)).

As fibras naturais têm encontrado grande aceitação no mercado dos EUA e Europa devido às suas aplicações na construção civil e como componentes automobilísticos, quando comparadas com a madeira “in natura” ou outros compósitos poliméricos reforçados com cargas minerais. Os principais mercados para compósitos termoplásticos com madeira por aplicação final do produto são mostrados na figura 9 (CORREA et al., (2003)).

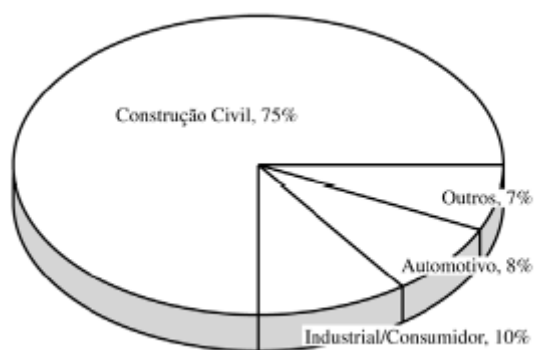


Figura 9 - Principais mercados para compósitos termoplásticos com madeira por aplicação final do produto.

As fibras naturais podem ser utilizadas como reforços em polímeros termoplásticos, termorrígidos e borrachas. Na indústria automotiva as utilizações de compósitos com fibras vegetais apresentaram uma valiosa alternativa aos materiais sintéticos. Na indústria automotiva a utilização de fibras vegetais forneceu uma redução do peso do automóvel em até 40%, quando comparado com as fibras de vidro, que estão presentes na maioria dos compósitos da indústria automotiva. A indústria automotiva europeia indica que o consumo de fibras vegetais cresceu de 50 a 70 mil toneladas em 2005, para mais de 100.000 toneladas em 2010. (SUDELL, (2002)).

O grupo BMW investe continuamente na utilização destes produtos visando a preocupação com questões ecológicas, disponibilidade da matéria prima no meio ambiente e redução de preço de peças. Um exemplo deste grupo está na fabricação do carro BMW série 7 que emprega 24 kg de materiais renováveis, dentre os quais mais de 13 Kg são fibras vegetais (Figura 10). As fibras vegetais são utilizadas nos revestimentos de portas além de outras partes internas do veículo. (BMW GROUP, (2006)).



Figura 10 - BMW serie 7 com as peças de fibras vegetais

Segundo Abu-Sharhh e colaboradores (2004), os compósitos de fibra de madeira com polipropileno estão sendo usados em carros atrás dos tapetes de vinil das portas, em consoles e encosto das poltronas. Além disso, o uso de compósitos

com fibra natural em automóveis, comparado com as fibras de vidro, pode reduzir o peso do veículo e, conseqüentemente, seu consumo de energia (WIBOWO et al., (2004)).

De acordo Griffin e colaboradores (1994), as fibras apresentam propriedades físicas e mecânicas com relação aos compósitos formados tais como:

- ❖ dimensões: a relação entre comprimento e diâmetro das fibras é fator determinante na transferência de esforços para a matriz;
- ❖ volume de vazios e absorção de água: devido à grande porcentagem volumétrica de vazios permeáveis, a absorção é muito alta já nos primeiros instantes de imersão. Como consequência direta, advém interferência negativa na relação água/aglomerante da matriz, entumescimento e posterior retração da fibra. Por outro lado, o elevado volume de vazios contribui para menor peso, maior absorção acústica e menor condutibilidade térmica dos componentes obtidos;
- ❖ resistência à tração: semelhante, em média, a das fibras de polipropileno;
- ❖ módulo de elasticidade: as fibras vegetais classificam-se como de baixo módulo, fator determinante para seu emprego em componentes construtivos que trabalhem no estágio pós-fissurado, com elevadas absorção de energia e resistência a esforços dinâmicos.

A composição das fibras naturais é basicamente formada por celulose, hemicelulose e lignina. Sua composição química varia de acordo com condições climáticas e idade da fibra (SANTOS, M.S, (2002)).

A celulose é um polissacarídeo linear constituído por um único tipo de unidade de açúcar, é o principal componente da parede celular de uma fibra natural. A celulose é considerada como sendo um polímero de alta massa molecular. (FRANZ e BLASCHEK, (1990)).

A celulose é formada por moléculas que tendem a se formar por ligações de hidrogênio intramoleculares que são responsável por uma certa rigidez das cadeias

unitárias e por ligações hidrogênio intermoleculares que são responsáveis pela formação da fibra vegetal. As sucessivas paredes celulares das fibras naturais são formadas pela ordenação das fibrilas. A formação das fibrilas ocorre a partir das microfibrilas, que são formadas pelo alinhamento das moléculas de celulose (SJÖSTRÖM, (1993)).

As hemiceluloses são polissacarídeos de baixa massa molecular que estão ligados diretamente a celulose e a lignina nos tecidos vegetais das fibras naturais e constituem cerca de 20% e 30 % da constituição das fibras naturais. A estrutura da hemiceluloses é semelhante a da celulose, porém, a hemicelulose é formada por vários tipos de unidade de açúcar (polioses), além de ser formada por polímeros de cadeias curtas e ramificadas (SJÖSTRÖM, (1993); LEWIN e GOLDENSTEIN, (1991)).

A lignina é considerada um polímero amorfo de composição química complexa, que fornece rigidez e firmeza estrutural as fibras da celulose além de atuar como um ligante permanente de ligação entre as células. Algumas ligninas possuem certas quantidades de ácidos carboxílicos aromáticos na forma de éster. A lignina não é uma substância química definida, por isso, ela não é a mesma em todas as plantas, porém, a lignina possui uma classe de compostos correlatos. A lignina não pode ser descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações, como no caso das celulosas e hemiceluloses (SJÖSTRÖM, (1993)).

As fibras naturais são constituídas por células individuais, dispostas em camadas com diferentes espessuras e ângulos de orientação, portanto, denomina-se fibras como sendo um conjunto de células individuais, chamadas de microfibrilas, aglomeradas por lamela intercelular, conforme apresentado na Figura 11 (COUTTS, (1990)).

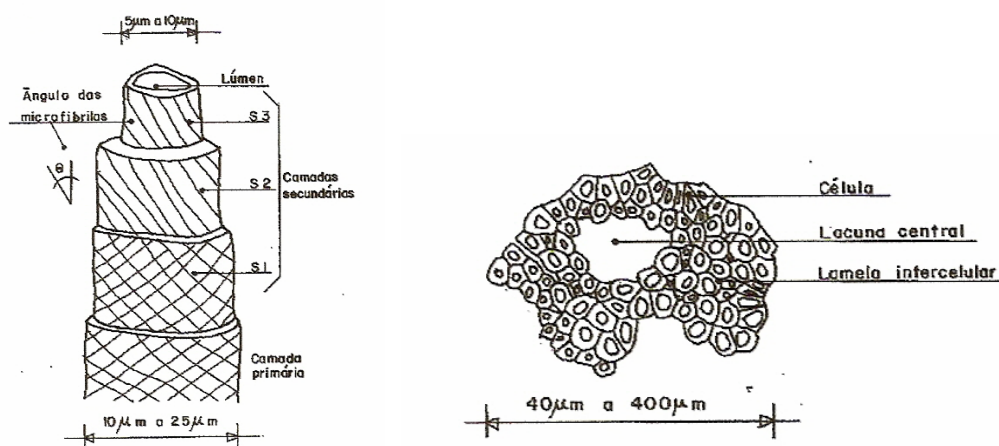


Figura 11 - Esquema de estrutura da fibra de celulose e de uma macrofibra

De acordo Young (1997) as fibras naturais podem ser agrupadas em cinco tipos, dependendo da parte e do tipo de vegetal do qual foi retirada, e são classificadas como:

- fibras de Gramíneas: retiradas das hastes das plantas monocotiledôneas, tendo como exemplo os cereais (trigo, aveia, cevada, arroz e outros). Junco, bambu e bagaço-de-cana;
- fibras de Folhas: retiradas ao longo do comprimento das folhas, exemplos típicos incluem a abacá, sisal e henequém;
- fibras de Caule: são de maços retirados do interior da casca (caule) de hastes de plantas, tendo como exemplos, linho, Juta, cânhamo e kenaf;
- fibras de Sementes e Frutos: os exemplos mais comuns são o algodão, a paina, coco e a esponja de *Luffa cylindrica*;
- fibras de Madeiras: são fibras provenientes do xilema de vegetais (angiospermas e gimnospermas). Exemplos incluem os eucaliptus, abetuos, pinus, entre outros.

Nos tempos atuais, especial atenção vêm sendo dada para o reaproveitamento e minimização de resíduos sólidos gerados nos diferentes processos industriais. De acordo com Lourdin (1995), um material deixa de ser resíduo pela sua valorização como matéria-prima, para a produção de novos produtos. Neste caso, o resíduo passa a ser tratado como subproduto do processo produtivo. Países tropicais geram grandes quantidades de resíduos agroindustriais

de fibra natural. Estas fibras naturais podem servir de fonte de matéria-prima para a produção de novos produtos, dependendo da quantidade, disponibilidade da matéria-prima, custo no transporte e coleta. A Tabela 2 apresenta algumas fibras naturais de interesse de centros produtores no Brasil (JOHN, (1997)).

Tabela 2 - Fibras naturais no Brasil

Fibra	Nome Botânico	Parte da Planta	Centros Produtores
Sisal	Agave sisalana	Folha	Semi-árido da Bahia e Paraíba
Piaçava	Attalea funifera	Bainha foliar	Região de Valença - BA
Coco	Cocos nucifera	Mesocarpo do fruto	Região de Recife - PE, Aracaju - SE
Algodão	Gossypium herbaceum	Semente	Campina Grande - PB
Celulose de Eucalipto	Eucaliptus grandis	Tronco	Aracruz - ES
Malva	Urena lobata	Caule	Amazônia

1.3.1 Fibra de Sisal

O sisal é uma importante fibra natural usada principalmente em artesanatos, mas que podem ter seu valor agregado multiplicado se utilizado como reforço de compósitos poliméricos. Esta fibra natural apresenta característica de ligno-

celulósica leve, biodegradável, atóxica, apresenta boas propriedades como isolante térmico e acústico. A versatilidade das fibras de sisal que se adequam aos diferentes processos de conformação dos compósitos tais como: as laminação; extrusão; injeção e outras torna este material potencialmente importante no desenvolvimento de novos compósitos (MOCHNACZ, et al. (2002)).

A fibra de sisal apresenta estabilidade térmica limitada devido aos suscetíveis desenvolvimentos de reações de degradação, quando expostas à altas temperaturas. Estas fibras estão agrupadas umas as outras pela presença da lignina, que tem a função de conferir resistência à folha e fornecer suporte aos vasos de condução de água da planta. A quantidade de celulose e lignina presentes nesta fibra dependem da idade da planta. A composição da planta de sisal é formada em média por 8% de lignina, 78% de celulose, 10% de hemicelulose e o restante como extrativos, porém, estes valores dependem do tipo de solo, idade da planta e etc. (PULS, (1993); MOCHNACZ, (2002)). A Figura 12 mostra uma representação da obtenção de fibras de sisal (MOCHNACZ, (2002)).



Figura 12 - obtenção da fibra de sisal (MOCHNACZ, (2002))

1.3.2 Fibra de coco

A fibra do coco é obtida do mesocarpo fibroso do coco, fruto do coqueiro (*Cocos nucifera*) cultivado extensivamente nos trópicos. (FURTADO, C.R.G. et al, (2006)). A fibra de coco é formada por uma massa fibrosa castanho-avermelhado obtida da casca externa do coco e o invólucro externo do núcleo. A fibra de coco é uma fibra lignocelulósica que possui rigidez e durabilidade atribuída ao alto teor de lignina (41 a 45%), quando comparadas às outras fibras naturais. As fibras normalmente devem ser adicionadas em materiais cujo processamento seja inferior a 220°C, pois acima dessa temperatura, observa-se a degradação das mesmas. A fibra de coco tem encontrado uso como reforço em materiais compósitos, é usada em confecções de pisos, fios, cordas, bancos e etc, conforme observado na Figura 13 (GEETHAMMA et al., (1998); PINO et al. (2005)).



Figura 13 - banco para automóveis com fibra de coco (Projeto B1)

Segundo Senhoras (2003) a fibra de coco verde tem sido muito estudada para a utilização na composição de novos materiais com polímeros tais como polietileno, poliéster, polipropileno. Neste caso, a utilização da fibra de coco para a obtenção de novos materiais é importante por serem materiais baratos, naturais e renováveis. A maioria destes materiais apresenta um aumento de biodegradação em relação à matriz. Além disso, a fibra de coco verde age como um componente reforçador da matriz dos polímeros. Assim, altera as propriedades mecânicas destes compostos tais como: resistência em relação à tensão; tração e alongação na ruptura.

O uso de fibras de coco como reforço em matrizes poliméricas é recente, porém apresenta vantagens em relação a outras fibras vegetais. A utilização de fibra vegetal, em particular fibra de coco, como reforço em compósitos com plásticos, apresenta várias vantagens, quando comparada a outros materiais sintéticos, como: altas propriedades mecânicas específicas; biodegradabilidade; baixa densidade; não-abrasividade; baixo consumo de energia; baixo custo e oferta de empregos rurais (SANTIAGO et al., (2005)). Segundo Mendes e colaboradores (2002) a composição química das fibras de coco com relação às fibras vegetais são muito semelhantes, sendo compostas basicamente de celulose e lignina.

Estudos recentes mostram a utilização de fibras de coco como carga na indústria de embalagens para o PET, podendo gerar materiais plásticos com propriedades adequadas para aplicações práticas, resultando em redução do tempo de decomposição do plástico (SENHORAS (2003)).

De acordo com Senhoras (2003) as principais características técnicas da fibra de coco que lhe garante vantagens para a utilização industrial são as seguintes:

- inodora;
- resistente à umidade;
- amplia a difusão;
- não é atacada por roedores;
- não apodrece;
- não produz fungos;

A fibra de coco verde, em especial, necessita sofrer um processo de modificação química superficial, com a finalidade de proporcionar maior compatibilidade com as matrizes poliméricas. Esses processos dependem do tipo de polímero que vai ser utilizado, para compor o biopolímero e as características finais desejadas no artefato final. O tratamento com base, ácidos, acetilação e cianoetilação são exemplos de processos para o tratamento da superficial da fibra de coco. Estas modificações superficiais da fibra de coco podem otimizar a adesão da fibra com a matriz polimérica (SENHORAS (2003)).

A falta de adesão superficial matriz/fibra é o principal problema encontrado para o emprego efetivo em materiais compósitos. As características das fibras vegetais como materiais hidrofílicos vão de encontro com as propriedades hidrofóbicas dos materiais poliméricos. Inúmeros são os tratamentos propostos na literatura entre físicos e químicos para melhorar as características dos compósitos reforçados com fibras naturais (MENDES et al, (2002)).

1.3.3 Modificação Química

A compatibilidade entre as fibras naturais e a matriz polimérica exerce um papel bastante importante nas propriedades do compósito (ABU-SHARKH et al. (2004)). Segundo Espert e colaboradores (2004) as fibras naturais que atuam como reforços em matrizes poliméricas apresentam uma desvantagem principal no compósito que é a incompatibilidade entre a fibra natural hidrofílica e a matriz polimérica hidrofóbica, prejudicando a adesão entre fibra e matriz. Isso afeta o grau de dispersão das fibras na matriz e, sobretudo, a homogeneidade da estrutura do compósito (BLEDZKI et al. (2004)).

O papel da matriz em um compósito reforçado com fibra natural é transferir a carga para a fibra natural através do corte da tensão na interface. Portanto, esse processo requer uma boa ligação entre a matriz polimérica e as fibras naturais. Se a adesão na interface for fraca (“pobre”) significa que a capacidade total do compósito não pode ser explorada, deixando-o vulnerável às agressões do ambiente, que pode enfraquecê-lo e, portanto, diminuir sua vida útil (WAMBUA et al., (2003)).

As propriedades mecânicas do compósito de matriz polimérica com fibra natural podem ser favorecidas através de um tratamento físico (tratamento com plasma frio, tratamento com corona) e tratamento químico (anidrido maleico, organosilanos, isocianatos, hidróxido de sódio, permanganato e peróxido) tanto das fibras como do polímero melhorando a adesão entres matriz/fibra (WAMBUA et al., (2003)). Gauthier e colaboradores (1998) reportaram que o uso de agente acoplamento como o anidrido maleico pode melhorar a adesão da matriz/fibra, pois ocorre a incorporação de grupos hidroxila na matriz, que por sua vez, irão interagir

com os grupos hidroxilas das fibras aumentando a adesão. Esta adesão ocorre através de ligações hidrogênio, entre matriz/fibra produzindo uma ligação fibra/matriz mais forte.

Segundo Kapulskis, et al. (2005) a modificação química que ocorreu nas fibras de coco e nas fibras de sisal foi considerada um sucesso, pois ocorreu a substituição dos grupos –OH hidrofílicos das cadeias dos polímeros naturais, por grupos acetila mais apolares, por meio da reação das fibras com anidrido acético e observou-se alteração na degradação térmica das fibras, com aumento da estabilidade térmica das fibras de coco e de sisal modificadas. A mudança na morfológica na superfície das fibras de coco e de sisal foi observada pela remoção parcial da camada cerosa das fibras e o surgimento de fibras de coco e de sisal mais rugosas, após o tratamento químico.

1.4 Degradação de Polímeros

O desenvolvimento de estudos sobre a degradação de polímeros é muito importante no que se refere ao uso do material, ao descarte do material e ao processo de reciclagem do material polimérico. Segundo Rosa et al. (2003), a degradação de um polímero é um processo provocado por vários fatores responsáveis pela perda de propriedades físicas. Esses fatores podem ser decorrentes do processamento do material e dos efeitos ambientais sobre os mesmos. Em geral, no processo degradativo ocorre cisão da cadeia polimérica e também a quebra da estrutura do retículo cristalino (ROSA et al. (2003)).

Todos os materiais poliméricos podem sofrer degradação quando expostos a fatores como: calor; umidade; oxigênio; radiações diversas e microorganismos entre outros. A ação desses agentes vai resultar na alteração da composição química dos polímeros, bem como na redução de sua massa molecular. De uma forma geral, os efeitos causados pela degradação polimérica podem ser:

- ❖ alterações na estrutura química dos polímeros;

- ❖ alterações na superfície do polímero. (A maior parte das reações de degradação processa-se na superfície do material. Devido à degradação essa superfície pode tornar-se quebradiça e perder o seu brilho natural);
- ❖ perda das propriedades mecânicas do material;
- ❖ fragmentação do material;
- ❖ redução da massa molecular, devido a quebras nas cadeias poliméricas;
- ❖ perda de aditivos e agentes plastificantes
- ❖ perda da transparência do material entre outros.

1.4.1 Tipos de Degradação

➤ Degradação Térmica

Os polímeros podem se degradar por influência do calor quer, seja quando foram processadas ou quando em uso. Esse tipo de degradação pode acontecer na ausência de ar, mas o processo é bastante acelerado na presença de oxigênio. A decomposição térmica é a causa mais comum para a degradação de polímeros, tendo sido objeto de vários estudos ao longo dos últimos anos (BOUNEKHEL, et al. (1995); BOUNEKHEL, et al. (1996)).

Rosa e colaboradores (2001) realizaram um estudo sobre a degradação térmica do PHB por meio de TG (em atmosfera de argônio e ar sintético). Os autores concluíram que a degradação do PHB não ocorre em presença de oxigênio atmosférico, ou seja, não há influência da atmosfera no processo de degradação do PHB.

➤ Degradação mecânica

A degradação mecânica ocorre quando se aplica ao polímero uma força que pode originar a quebra física do material. Se os polímeros forem sujeitos a cortes devido ao seu processamento em extrusora, podem formar-se radicais que

aceleram a degradação. Esse processo contribuiu para a perda de propriedades do polímero, especialmente se for combinado com a ação de calor e de oxigênio (LA MANTIA, et al.(1994)).

➤ Degradação abiótica

A degradação abiótica ocorre na ausência de seres vivos, ou seja, na ausência de microorganismos vivos como fungos, algas e bactérias. Na maioria das vezes, o ataque biológico sobre materiais poliméricos é precedido por processos abióticos (ROSA et al. (2003)). A degradação abiótica pode ser ocasionada pela ocorrência de hidrólise e/ou oxidação no material. A cristalinidade do polímero é um fator determinante na ocorrência de degradações por hidrólise e por oxidação. Na medida em que as regiões cristalinas do polímero são impermeáveis à água e ao oxigênio, tanto a hidrólise como a oxidação ficam restritas às regiões amorfas do material polimérico (ROSA et al. (2003)).

➤ Degradação química

O processo de degradação química consiste eventualmente na cisão da cadeia polimérica. Essas reações químicas resultam em quebras de ligações com conseqüente redução da massa molecular do material polimérico. Portanto, nesse processo, líquidos corrosivos ou gases (ex: ozônio), atacam as estruturas poliméricas, causando quebra de suas cadeias ou oxidando seus grupos funcionais. (ROSA et al. (2003); RAGHAVAN (1995)).

• Degradação por oxidação

Muitos polímeros sofrem processos oxidativos de degradação, que dependem da estrutura química e da morfologia do polímero. As reações de degradação ocorrem, tipicamente, através de reações em cadeia, vias radicais livres. Assim, a oxidação de um material polimérico envolve três processos cinéticos distintos: iniciação, propagação e terminação, conforme ilustra a Figura 14, onde RH representa a cadeia polimérica (ROSA et al. (2003)).

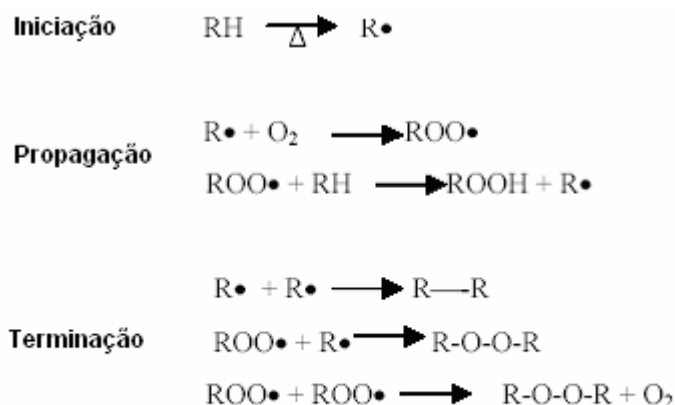


FIGURA 14 – Representação esquemática da oxidação de um polímero (ROSA, et al. (2003))

- Degradação por hidrólise

A degradação por hidrólise ocorre, principalmente, em poliésteres, e pode ser catalisada por ácidos. Alguns polímeros contêm grupos funcionais sensíveis aos efeitos da água, principalmente aqueles que têm tendência a absorvê-la. Esses polímeros degradam-se sob a ação da umidade, sendo os principais produtos de degradação ácidos, ésteres e glicóis (CAMPANELLI, et al.(1993); ZHANG, et al. (1995)).

➤ Fotodegradação

Segundo Rosa, et al. (2003), o termo fotodegradação é um processo de degradação, que consiste na decomposição de um material polimérico, quando o mesmo é exposto à luz solar. A radiação ultravioleta é, em geral, o componente do espectro eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo resultar em quebras de cadeia e conseqüente degradação do polímero.

A fotodegradação, de acordo com Couto e colaboradores (2006), é determinada pela característica de absorção de luz do polímero (fração da luz

incidente que o polímero é capaz de absorver) e pela interação da luz absorvida com a cadeia polimérica em relação à energia de suas ligações químicas.

➤ Biodegradação

O processo de degradação microbiológica é o processo de degradação de um polímero que resulta da ação de microorganismos, tais como bactérias, algas ou fungos, em ambientes aeróbios ou anaeróbios. Dessa forma, o processo só pode ocorrer na biosfera, uma vez que sua ocorrência depende da presença desses microorganismos (ROSA, et al. (2003)). A degradação microbiana não depende somente da atividade microbiana, mas sim de um conjunto de fatores como temperatura, pH, massa molecular e cristalinidade do material, umidade entre outros. (SUDESH et al. (2000)).

De acordo com Rosa, e colaboradores (2003), a biodegradação é um processo natural pelo qual compostos orgânicos, em contato com o meio ambiente, são convertidos em compostos mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares.

Conforme Doty (2005), a biodegradação é um processo no qual os microorganismos utilizam o material, em questão, como uma fonte de energia ou alimento. Embora a cadeia de hidrocarbonetos das poliolefinas seja uma excelente fonte de energia, existem dois problemas práticos. Primeiro: os microorganismos comumente associados aos processos biológicos “trabalham” em meios aquosos e os hidrocarbonetos não são passíveis de absorverem água e assim não dão acesso a microorganismos. Segundo: as cadeias poliméricas são muito grandes para serem digeridas pelos microorganismos, e não contêm oxigênio. Logo, para que ocorra a biodegradação, essas cadeias poliméricas precisam ser reduzidas, passíveis de serem umedecidas por água e incorporar oxigênio em sua estrutura. É sabido que as poliolefinas reagem muito lentamente com o oxigênio atmosférico, e que o processo oxidativo “quebra” a cadeia polimérica em fragmentos menores passíveis de serem umedecidos por água. Nas poliolefinas tradicionais, essa reação é muito lenta para levar à biodegradação em um período de tempo razoável. Os Plásticos Oxi-Biodegradáveis (OBP's) contêm aditivos que catalisam essa reação oxidativa sob

condições específicas. Além disso, a água não é necessária à reação oxidativa e dela não participa. Isso significa que os produtos fabricados com OBP's não são afetados pela presença de água até que sejam oxidados, diferentemente dos produtos baseados em amido ou hidrobiodegradáveis, que precisam da água para iniciarem a degradação (DOTY L.F. (2005)).

1.5 Avaliação da Biodegradabilidade

De acordo com Rosa e colaboradores (2003), para um polímero biodegradável ser utilizado para uma certa aplicação, ele deverá degradar no meio em que terá o seu destino final, após descarte, e necessariamente não degradar em qualquer outro meio. Dessa forma, um bom método para se avaliar a biodegradabilidade de um material polimérico deve levar em consideração a destinação final do polímero, ou seja, o ambiente a que esse será destinado após o descarte.

A ASTM, através do Comitê para Plásticos Degradáveis Ambientalmente, tem proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação de um polímero. Esses métodos de medição e avaliação da biodegradabilidade de materiais poliméricos têm sido utilizados para avaliar mudanças estruturais do material polimérico (ROSA et al. (2003)).

Para melhor entendimento dos métodos de avaliação da biodegradabilidade de materiais poliméricos, alguns desses métodos são citados a seguir.

1.5.1 Teste de Sturm

O Teste de Sturm é um ensaio para a avaliação da biodegradabilidade de um material polimérico em meio microbiano ativo, que avalia a produção de CO₂. A produção de CO₂ na biodegradação do polímero é considerada um parâmetro importante do processo. A produção de CO₂, em função do tempo, constitui uma fase, mas não a única, para obtenção de informações sobre a biodegradação do

material polimérico, tais como: quantidade de CO_2 liberada, fragmentação da material, tempo de degradação entre outros. (ROSA, et. al. (2003)). A Figura 15 mostra um esquema de monitoramento de CO_2 , utilizado para o Teste de sturm (ROSA et al. (2002)).

No teste de sturm a injeção de ar (principalmente fluxo de oxigênio) no reator que contém o suporte 1 é feita por meio de um compressor. Nesse primeiro reator é feita a adição de uma solução de hidróxido de bário, para garantir que a entrada de ar no segundo reator seja isenta de dióxido de carbono. Assim, no processo proposto, o dióxido de carbono gerado no terceiro reator, também contendo solução de hidróxido de bário, formará carbonato de bário se no segundo reator ocorrer a liberação de CO_2 . Nesse segundo reator são adicionadas água destilada, composto orgânico (húmus) e o material polimérico que se deseja degradar na forma de placas, pó ou filmes. Esse reator é mantido aquecido em uma temperatura estipulada pela norma ASTM e, quando necessário pode-se realizar o ajuste do sistema. O monitoramento do sistema deverá ser realizado a cada 24 horas, durante um período de 60 ou 180 dias de análise e o terceiro reator deverá se titulado com HCl para se calcular a massa de CO_2 liberada pelo segundo reator, que contém o material biodegradável (ROSA et al. (2003)).

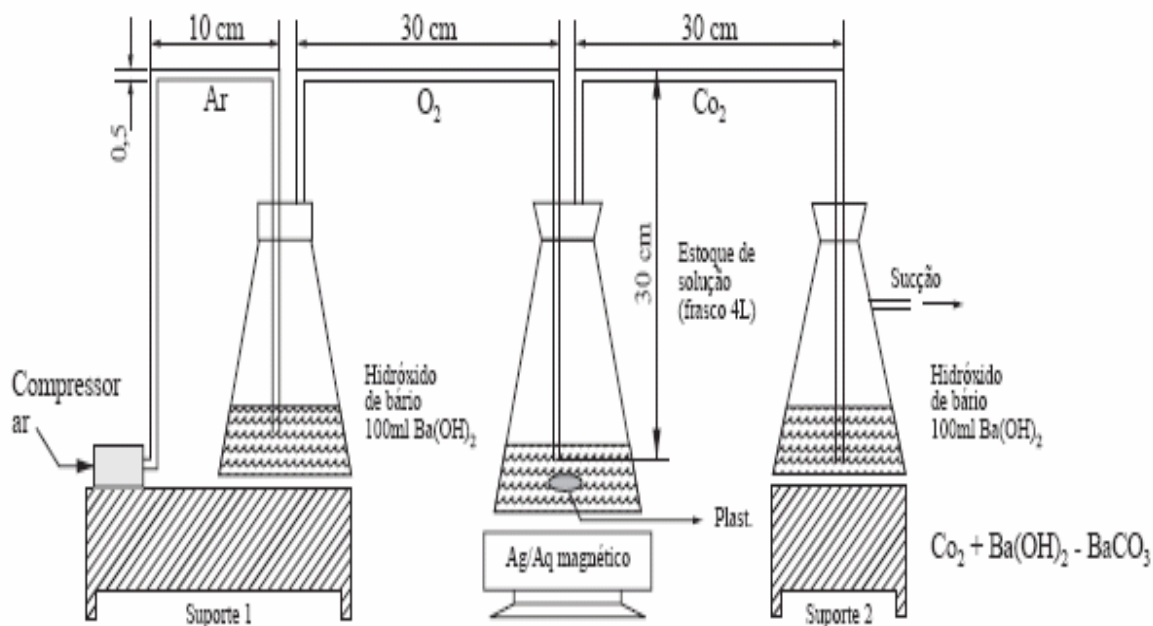


Figura 15 – Sistema de monitoramento de CO_2 para o Teste de sturm

Através do Teste de Sturm Alencar e colaboradores (2005) observaram que a biodegradabilidade de copolímeros de 1,1-lactídeo e poli(ϵ -caprolactona) está relacionada com a cristalinidade do material. Quanto menor for a cristalinidade maior será biodegradabilidade do material, ou seja, quanto maior a cristalinidade do material menos acessível este se torna ao ataque das enzimas microbianas.

Segundo Rosa e colaboradores (2002), a biodegradação de PCL, PHB e PHB-V em solo compostado foi avaliada pelo Teste de Sturm com 54 dias de monitoramento da massa de CO₂ em função do tempo. Pelos resultados obtidos, os autores concluíram que o PHB foi o polímero que mais se degradou, enquanto os demais polímeros tiveram uma degradação menos acentuada. No caso do PCL, a difícil biodegradação deve-se principalmente à estrutura formada por grupamentos de CH₂, que apresentam uma maior força de ligação e ausência de carbonos terciários. (ROSA et al. (2002)).

1.5.2 Simulação de Compostagem de Plásticos

A simulação de compostagem de um plástico é um método experimental que leva à degradação por processos biológicos. Durante esse processo há produção de CO₂, água, componentes inorgânicos e biomassa em uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos e, que não deixa qualquer material visível.

De acordo com Lotto e colaboradores (2004), os polímeros PHB, PHB-V e PCL foram incubados em solos de compostagem, para avaliar sua biodegradabilidade e, também, para investigar o efeito da temperatura na biodegradação. Os autores observaram a biodegradabilidade dos materiais durante o teste em solo de compostagem.

A temperatura do solo é um fator de extrema importância para degradar o material, pois a taxa abiótica dos processos de degradação, tais como a de hidrólise, são controladas pela temperatura. Isso por sua vez, afeta a biodegradabilidade do polímero, pois uma mobilidade molecular mais elevada facilitará o contato das

ligações químicas suscetíveis e os locais ativos de degradação do material (HANDBOOK – BIODEGRADABLE POLYMER (2005)).

Segundo Moraes e colaboradores (2004) a biodegradabilidade da mistura de PHB/Ecoflex (Ecoflex - poliéster elastomérico biodegradável) foi estudada de acordo com o método de Padrão para Determinação da Biodegradação Aeróbia sob Condições de Compostagem. Os resultados indicaram que ocorreu a biodegradação, principalmente, quando a porcentagem de Ecoflex foi de 10% na mistura. Esse fato está associado à presença de Ecoflex, que quebra a compactação das cadeias do PHB e gera uma região mais suscetível ao ataque dos microorganismos.

1.5.3 Degradação in vitro dos Plásticos

Degradação in vitro dos polímeros biodegradáveis está relacionada a aplicações médicas, onde os polímeros são degradados em tecidos vivos ou no ambiente do corpo vivo. Essa degradação ocorre em um ambiente biológico, principalmente, através de enzimas (HANDBOOK – BIODEGRADABLE POLYMER (2005)).

A degradação in vitro é principalmente utilizada em poliésteres alifáticos, produzidos a partir de monômeros, como ácido glicólico e ácido lático, presentes normalmente no corpo humano. (INNOCENTINI-MEI, et al. (2005)).

Rezende e colaboradores (2003) realizaram um estudo sobre a mistura do copolímero PLGA/PLLA (poli(ácido lático-co-glicólico)/(poli(ácido lático))). Os autores avaliaram a biodegradação de várias proporções dessa mistura. Placas de PLGA/PLLA são utilizadas em implantes e podem ser degradadas e absorvidas pelo organismo humano (degradação “in vitro”).

Barbanti e colaboradores (2005) afirmam que polímeros bioreabsorvíveis são materiais poliméricos e dispositivos sólidos que se degradam e são reabsorvidos em “in vitro”. Já polímeros bioabsorvíveis são materiais poliméricos e dispositivos que podem se dissolver em fluídos corpóreos sem qualquer clivagem da cadeia macromolecular ou diminuição da massa molecular.

OBJETIVO

O objetivo geral desta Dissertação é avaliar a biodegradabilidade de PCL puro e de compósitos de poli(ϵ -caprolactona) / fibra de coco verde com e sem tratamento químico, em solo simulado.

Objetivos Específicos

- avaliar a eficiência do tratamento químico nas fibras de coco verde em relação ao aumento na adesão à matriz polimérica de PCL.
- avaliar a biodegradabilidade através de estudo de perda de massa, morfologia (ótica e eletrônico de varredura) e as modificações dos grupos funcionais por FTIR dos compósitos e do polímero puro submetidos ao teste de biodegradabilidade em solo simulado.
- avaliar as propriedades térmicas do polímero puro e dos compósitos submetidos ao teste de biodegradabilidade em solo simulado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, equipamentos e metodologia utilizada neste trabalho.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta Dissertação são descritos a seguir:

- Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) – Procedência: Union Carbide; Grau de pureza: comercial; massa molar numérica média $M_n = 86992$.
- Fibra de coco verde utilizada foi fornecida pelo Projeto Coco verde, RJ, fornecidos em sacos de 10 kg.
- 4,0 Kg de areia de praia, recolhida na Praia das Dunas em Cabo Frio litoral do Estado do Rio de Janeiro;
- 4,0 Kg de esterco de cavalo, coletado em fazenda no interior do Estado do Rio de Janeiro, no município de Angra dos Reis;
- 4,0Kg de solo fértil com baixo teor de argila, doado gentilmente pela EMBRAPA solos do Rio de Janeiro, retirado da camada superficial (0-15cm) de Neossolo Quartzanêmico do município de Petrolina (Estado de Pernambuco) contendo as seguintes especificações: pH = 6,0; CTC = 2,0 cmol/Kg; argila = 40 g/kg; areia = 922 g/Kg; matéria orgânica = 3,7 g/Kg.
- vaso para plantas com capacidade para 20,0 Kg;
- tela de nylon;
- lona de algodão cru com gramatura de 445 g/m² e dimensões de 1,00m X 0,75m;
- 8 béqueres de vidro (600 mL);
- peneira 65 *mesh*;
- peneira de 40 *mesh*;
- peneira 35 *mesh*;
- ácido acético glacial P.A.;
- anidrido acético P.A.;
- ácido clorídrico 37 % P.A.;
- solução de hidróxido de sódio 2%;

3.2 Equipamentos

- medidor de umidade e pH, marca Takemura;
- estufa para cultura bacteriológica com circulação de ar e refrigeração modelo 410DR, marca Nova Ética;
- estufa ICAMO modelo 3;
- peneirador Retsch[®] GmbH, marca IPAS;
- calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), marca Perkin-Elmer, modelo Pyres 1, com faixa de temperatura entre – 50°C e 250°C;
- analisador termogravimétrico (TGA), TA Instruments, modelo Q 50;
- espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin Elmer, modelo Spectrum One;
- balança digital, marca Mettler Toledo, modelo AB 204 S, com sensibilidade 0,0001g;
- balança digital, marca Marte, modelo AS 2000 C, com sensibilidade 0,01g;
- microscópio eletrônico de varredura (SEM), marca Leo, modelo 1450VP;
- metalizador, marca Gressington 108;
- microscópio ótico, marca Olympus, modelo MIC-D;
- prensa modelo PH 350 x 350 x 1;
- haake de modelo Polylabos.

3.3 Preparo dos Compósitos

A etapa das misturas de PCL puro, PCL/fibra de coco de 35 mesh, PCL/fibra de coco de 65 mesh, PCL/fibra de coco de 35 mesh modificada e PCL/fibra de coco de 65 mesh modificada foram preparadas no misturador Haake (modelo Polylabos).

3.3.1 Tratamento Química da Fibra de Coco

As fibras de coco verde, utilizadas nesta Dissertação, sofreram peneiramento utilizando peneiras de 35 mesh e 65 mesh, para posterior modificação química e processamento das misturas (FURTADO, C.R.G. et al. 2006). As fibras de coco verde sofreram modificação química por acetilação conforme reportado na literatura.

A modificação química das fibras ocorreu por meio da acetilação com anidrido acético pelo fato da hidrofiliabilidade das fibras de coco verde. Trata-se de um método de substituição de hidroxilas das fibras de coco verde por grupos ésteres, com a finalidade de diminuição da hidrofiliabilidade destas. As fibras de coco verde foram lavadas em uma solução 2% de NaOH em água destilada. Em seguida as fibras foram colocadas em solução e agitadas por 20 minutos e, após lavadas com água destilada. As fibras foram acondicionadas em uma estufa, por cerca de seis horas, em uma temperatura que varia de 50 – 70 °C. Em seguida as fibras secas foram adicionadas em um reator com 30 mL de anidrido acético, 30 mL de ácido acético glacial e 5 gotas de ácido clorídrico, a mistura foi aquecida por cerca de três horas, com temperatura variando de 75 - 85°C. Posteriormente as fibras foram lavadas abundantemente com água destilada, para a diminuição da impregnação de ácido acético e anidrido acético e obtenção de uma pH neutro. As fibras foram secas em uma estufa, ICAMO modelo 3, por cerca de três horas com temperatura, variando de 80-100°C (KAPULSKIS, et al. (2005)).

3.3.2 Preparo dos Compósitos

As misturas foram preparadas nas seguintes condições de processamento, conforme reportado nas literaturas (FURTADO, C.R.G. et al. (2006)):

- Composição das misturas (% peso):
PCL - 99%;
Fibra de coco verde não modificada - 1%.
- Condições de processamento:
Temperatura - 70°C;
Velocidade - 60 rpm;
Tempo - 8 minutos.
- Composição das misturas (% peso):
PCL - 99%;
Fibra de coco verde modificada - 1%.

- Condições de processamento:

Temperatura	- 70°C;
Velocidade	- 60 rpm;
Tempo	- 8 minutos.

3.3.3 Preparo dos Corpos de Prova

Os corpos de prova (placas) foram preparados por compressão como descrito no item 3.3.2 no tamanho de 2,5 x 2,5 cm e com 3mm espessura cada placa Figura 16. As placas foram prensadas em uma prensa de modelo PH 350 x 350 x 1 com temperatura de 65°C e tempo de prensagem de 10 minutos, conforme relatado na literatura (JESUS, (2007)).

3.4 Avaliação da Biodegradabilidade

O teste de biodegradabilidade em solo simulado foi realizado segundo a norma ASTM G 160-03, controlando-se a umidade do solo e a temperatura do sistema. Este teste foi realizado por um período de 17 semanas e as amostras foram submetidas às análises de caracterização descrita no item 3.5. Neste ensaio foi utilizado o polímero PCL puro, as blendas PCL/fibra de coco verde de 35 mesh, PCL/fibra de coco verde de 35 mesh modificada, PCL/fibra de coco verde de 65 mesh, PCL/fibra de coco verde de 65 mesh modificada conforme descrito na Tabela 3.

3.4.1 Preparo do solo simulado

O solo simulado utilizado no ensaio de biodegradabilidade foi preparado misturando-se partes iguais de: solo fértil com baixo teor de argila, areia de praia seca e peneirada com peneira 40 *mesh*, e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias, seguindo a norma ASTM G-160-03.

O teste de resistência mecânica foi realizado no SENAI-CETIQT no laboratório de Análises Físicas por meio do teste de resistência à tração em Dinamômetro.

3.4.2 Teste de Biodegradabilidade

As amostras foram acondicionadas em sistemas diferentes para serem retiradas nos períodos de 2, 4, 12, 15 e 17 semanas, sendo que cada sistema continha uma amostra de cada composição anteriormente especificada (Tabela 3). O sistema é formado por béqueres com capacidade de 600 mL onde foi adicionado o solo preparado e as placas de cada mistura e a placa do material polimérico puro (PCL). As placas foram acomodadas verticalmente e totalmente cobertas pelo solo preparado. O sistema do enterro das placas foi feito como indicado na Figura 18.

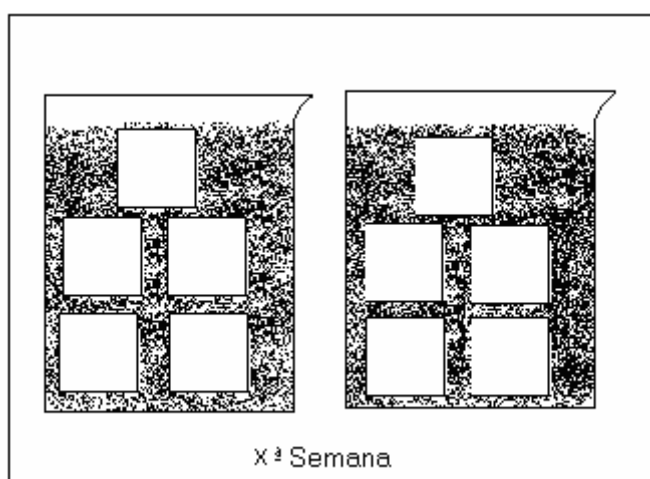


Figura 18 - Acondicionamento das amostras

Foram preparados oito béqueres sendo que dois destes béqueres foram utilizados como controle do solo, nos seis béqueres restantes foi colocado uma placa de cada mistura e uma placa de PCL puro. Os oito béqueres foram colocados em uma estufa, para cultura bacteriológica com circulação de ar e refrigeração modelo 410DR, marca Nova Ética. A estufa de cultura bacteriológica foi mantida a uma temperatura de 30°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) e os sistemas foram retirados após duas, quatro, doze,

quinze e dezessete semanas, sendo cada amostra identificada como indicado na Tabela 3. Na Figura 19 são mostrados os sistemas no início do experimento.

Tabela 3 – Esquema de identificação de amostras

IDENTIFICAÇÃO						
	0ªSeman a	2ªSeman a	4ªSema na	12ªSema na	15ªSeman a	17ªSeman a
PCL puro	A ₀	A ₂	A ₄	A ₁₂	A ₁₅	A ₁₇
PCL/ F 35 mesh	B ₀	B ₂	B ₄	B ₁₂	B ₁₅	B ₁₇
PCL/ F 35 mesh mod.*	C ₀	C ₂	C ₄	C ₁₂	C ₁₅	C ₁₇
PCL/ F 65 mesh	D ₀	D ₂	D ₄	D ₁₂	D ₁₅	D ₁₇
PCL/F 65 mesh mod.**	E ₀	E ₂	E ₄	E ₁₂	E ₁₅	E ₁₇

* PCL/F 35 mesh mod. = PCL/ Fibra de 35 mesh modificada

** PCL/F 65 mesh mod. = PCL/ Fibra de 65 mesh modificada



Figura 19 - Figura dos sistemas no início do experimento

As placas retiradas dos béqueres após o teste de enterro e devidamente retiradas na semana programada foram cuidadosamente limpas com um auxílio de um pincel macio, fotografadas e levadas para um dessecador para a obtenção de uma massa constante por meio de uma balança digital com sensibilidade de 0,0001g. As amostras sofreram avaliações preliminares, para posteriormente serem encaminhadas para as análises de caracterização.

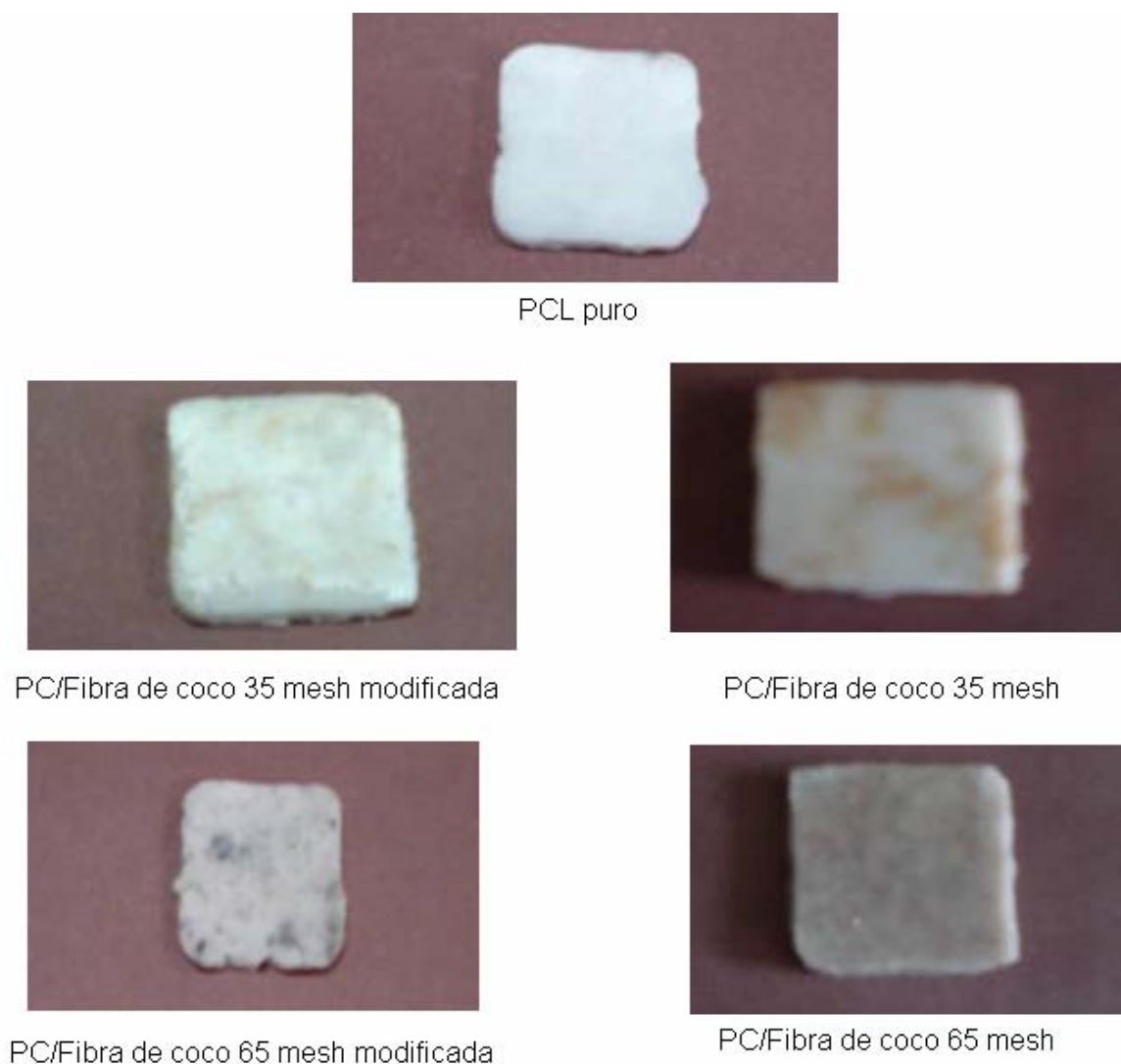


FIGURA 16 – Foto das amostras antes do enterro

3.4.3 Avaliação da Perda de massa

Após o período de enterro das amostras no solo simulado, essas foram desenterradas, limpas com pincel macio e encaminhadas para um dessecador. As

amostras foram pesadas para a obtenção de uma massa constante final, que foi utilizada para a verificação da perda de massa das amostras no teste de enterro de cada material, comparando com as massas iniciais de cada uma delas.

3.5 Caracterização dos Compósitos e do Polímero Puro

A caracterização do PCL puro, da fibra de coco verde de 35 mesh (modificada e não modificada), fibra de coco verde de 65 mesh (modificada e não modificada) e as misturas de PCL/fibra de coco verde, foi realizada através das seguintes técnicas: análise termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise morfológica com microscópio ótico (com luz refletida) e microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) consiste em medir propriedades físicas primárias em função da temperatura, ou em função do tempo. Mede as alterações de energia nas amostras, registrando-as em termos de calor (entalpia), emitido ou absorvido, relativamente a uma referência (Hatakeyama e Quinn, 1994). O estudo foi realizado em um equipamento modelo Perkin Elmer, modelo Pyris 1 DSC, todas as amostras foram analisadas em atmosfera inerte de nitrogênio, à vazão de 20,0 mL/min, com uma corrida variando de 50 – 280°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min e massa em torno de 6mg.

3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é um ramo da análise térmica, que examina a alteração da massa de uma determinada amostra, em função da gama de temperaturas em função do tempo, num processo isotérmico (Hatakeyama e Quinn, 1994). O estudo foi realizado em um TA Instruments, modelo Q 50, todas as amostras foram

analizadas sob atmosfera de nitrogênio, com faixa de temperatura variando de 10 - 950 °C, a uma razão de aquecimento de 10°C/min e massa em torno de 7mg para cada amostra.

3.5.3 Análise Morfológica com Microscópio Ótico

A Microscopia ótica consiste em analisar a superfície da amostra fornecendo uma imagem produzida pela interação entre a luz e a amostra, com um campo de observação bastante amplo.

Os compósitos e o polímero puro que foram moldadas por compressão foram observadas em microscópio ótico marca Olympus modelo MIC-D, com utilização de luz refletida oblíqua.

3.5.4 Análise Morfológica - Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) pode-se observar a morfologia através da análise de imagem, a determinação da distribuição, forma dos poros e tamanho dos componentes da mistura polimérica (MALISKA, A.M). As amostras foram metalizadas com uma camada fina de ouro, em um metalizador da marca Gressington 108. A superfície das amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (SEM), marca Leo, modelo 1450VP. No SEM, a imagem é formada ponto a ponto a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra metalizada, durante a passagem do feixe de elétrons pela superfície da amostra, com voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 10 kV.

3.5.5 Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) consiste em estudar a interação deste tipo de radiação com o material. Através desta técnica é possível verificar qualitativamente o

aparecimento ou desaparecimento de bandas relacionadas aos grupos funcionais na composição a ser analisada, portanto, permite detectar alterações na estrutura química do material polimérico. O estudo foi realizado em um equipamento modelo Espectrofotômetro Perkin Elmer, todas as amostras foram analisadas utilizando-se o método de reflectância total atenuada (ATR).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Avaliação da viabilidade do solo

A viabilidade do solo preparado foi testada conforme descrito no item 3.4.1. O resultado do teste de viabilidade do solo preparado foi satisfatório, pois ocorreu a perda de 80 % da resistência à tração da lona de algodão crua, que estava enterrada no solo preparado.

Acondicionou-se este solo em um recipiente plástico onde misturou-se 5,0 Kg do solo fértil com baixo teor de argila, 5,0 Kg de areia de praia peneirada e 5,0 Kg de esterco de cavalo seco. A mistura foi armazenada em um vaso plástico, coberta com tela (Figura 17). Este solo preparado foi envelhecido por três meses e durante estes três meses houve a verificação do pH e da umidade do solo em intervalos de tempo de dois em dois dias. O valor do teor de umidade do solo foi mantido em torno de 20 – 30 % e o pH permaneceu entre valores de 6,5 – 7,5 de acordo com a norma utilizada no teste de biodegradabilidade.



Figura 17 - Solo preparado para o envelhecimento

A viabilidade do solo preparado foi testada após três meses de envelhecimento. O teste realizado para a viabilidade do solo preparado foi segundo a Norma NBR 11912/1991, para a verificação da viabilidade solo preparado foi enterrado uma lona de algodão crua durante cinco dias, tomando-se cuidado de

deixar toda a superfície da lona em contato com o solo e, também, adicionou-se uma solução de $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ na proporção de 0,05% em relação à massa total de solo preparado, para melhorar as condições de interação dos microorganismos presentes no solo com a lona de algodão cru. Ao verificar que houve perda de, no mínimo, 50% da resistência à tração, o solo foi considerado próprio para uso. A partir da análise do teste de viabilidade do solo, o solo preparado foi acondicionado em sistemas para dar início aos testes de biodegradabilidade.

4.2 Caracterização das fibras de coco verde

Nas Figuras 20 e 21 são apresentadas às micrografias obtidas no microscópio ótico das fibras de coco verde de 35 mesh e 65 mesh. Para se realizar a determinação de parâmetros de comprimento e diâmetro dessas fibras de 35 e 65 mesh utilizou-se um programa de “image tool 3. 0”.



Figura 20 – Micrografias das fibras de coco verde de 35 mesh (22X)

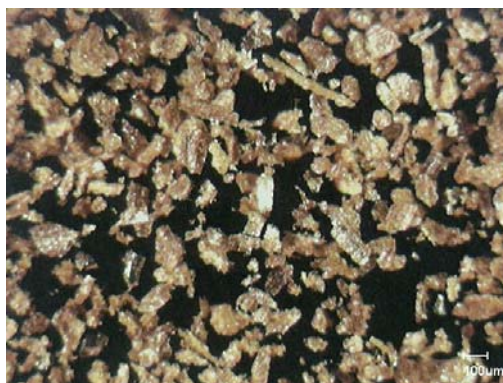


Figura 21 – Micrografias das fibras de coco verde 65 mesh (22X)

Através do método de “image tool 3.0” achou-se os seguintes parâmetros: comprimento da fibra de coco 35 mesh = 1,3 cm, diâmetro da fibra de coco de 35 mesh = 0,02 cm; comprimento da fibra de coco de 65 mesh = 0,02 cm e diâmetro da fibra de coco de 65 mesh = 0,02 cm.

4.2.1 Verificação do teor de umidade, pH e densidade da fibra de coco verde

Os valores de teor de umidade, pH e densidade das fibras de coco verde foram realizados em estudos anteriores (ISHIZAKI, (2005)). O estudo de Ishizaki (2005) mostrou que o valor de umidade das fibras de coco verde antes do teste de modificação química está em torno de 37% de umidade, o pH médio das fibras de coco verde acordo com a norma de ASTM D 1512–84 é de 4,81 de e a densidade das fibras de coco utilizadas é de 1,171 g/cm³.

4.2.2 Avaliação da modificação química das fibras de Coco Verde

As fibras de coco verde foram peneiradas em peneiras de 35 e 65 mesh, para posterior realização da modificação química. As fibras de coco verde sofreram modificação química por acetilação conforme descrito no item 3.3.1.

Os resultados de FTIR das fibras de coco verde de 35 mesh e 65 mesh não modificada, apresentaram diferenças após a modificação das mesmas. A Figura 22 mostra os espectros de FTIR referentes às fibras de coco sem e com modificação química. Observa-se que a intensidade das bandas relativas ao grupamento de -OH diminui com a modificação das fibras. Também foi verificado o surgimento de bandas em 1727cm⁻¹ (65 mesh acetilada) e 1724cm⁻¹ (35 mesh acetilada), que correspondem à vibração do grupo carbonila gerado pela modificação química da reação de acetilação das fibras.

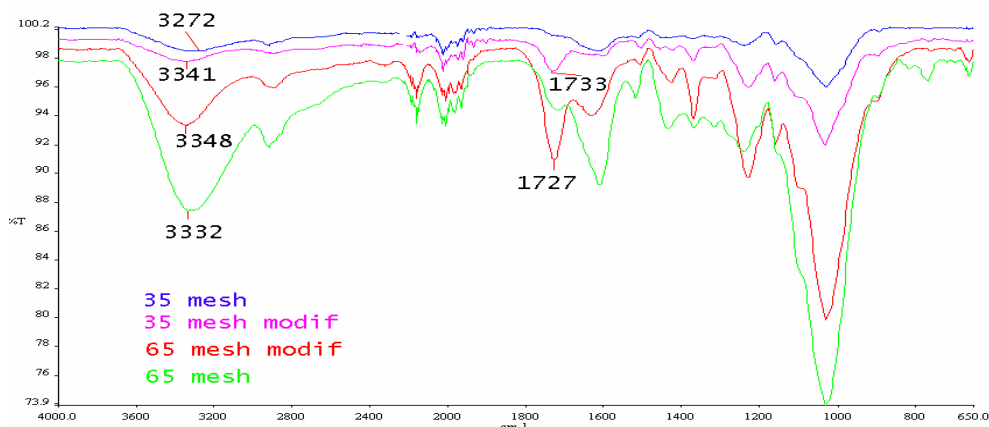


Figura 22 – Espectro de FTIR das fibras de coco verde

O comportamento térmico das fibras de coco verde antes e após a modificação química foi avaliado por Calorimetria de Diferencial de Varredura (DSC). De acordo com a Figura 23, as análises térmicas das fibras de coco verde de 35 mesh e 65 mesh modificadas e não modificadas, não apresentaram transições, quando analisadas por DSC.

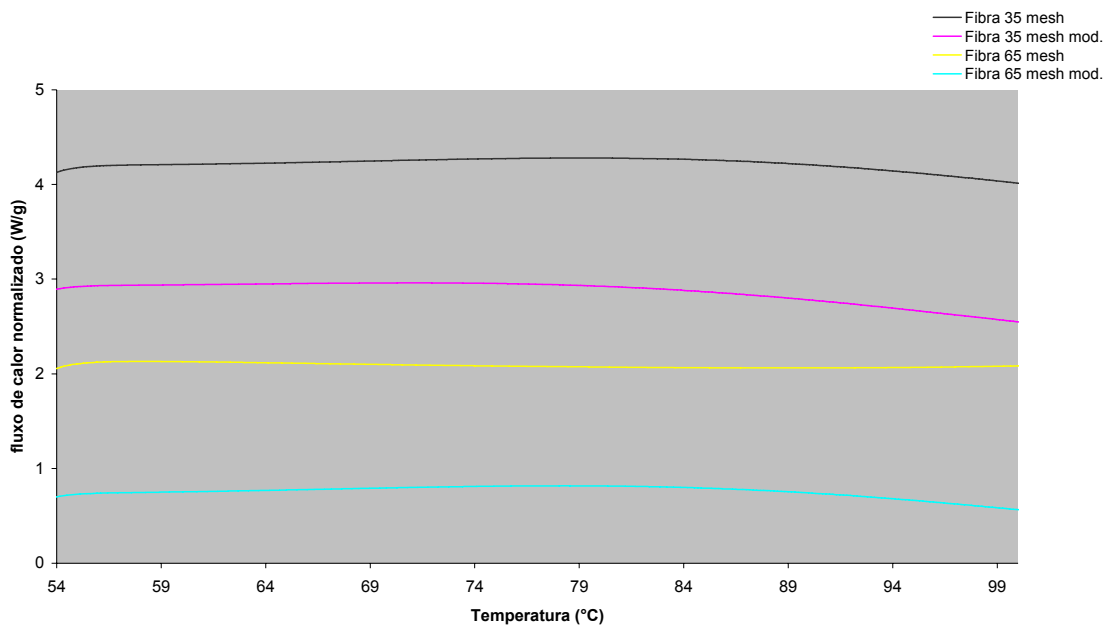


Figura 23 – Termograma de DSC das fibras de coco verde

O comportamento de degradação térmica das fibras de coco verde de 35 mesh e 65 mesh modificadas e não modificadas foram observados pela análise de

Termogravimetria (TGA). As curvas para as amostras de fibra de coco verde modificadas e não modificadas são mostradas na Figura 24.

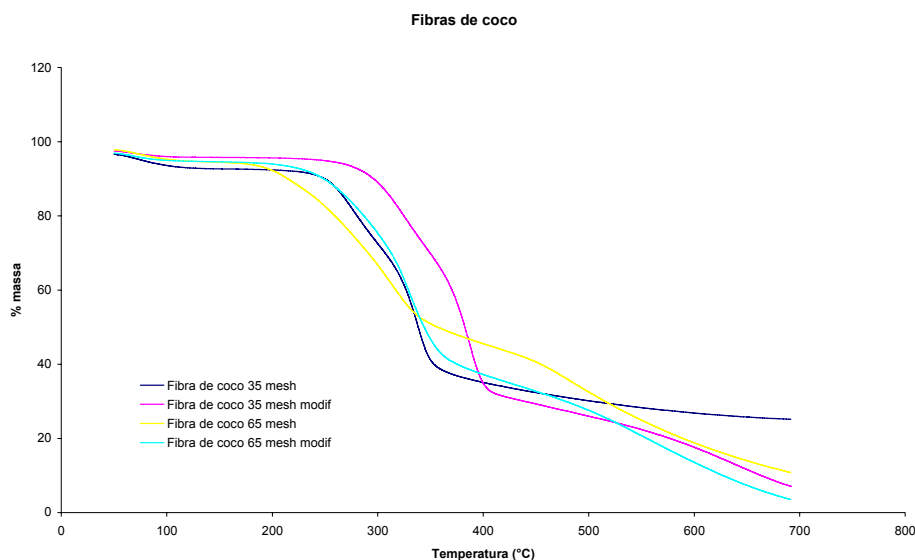


Figura 24 – Curva de TGA das fibras de coco verde de 35 mesh e 65 mesh modificadas e não modificadas

As curvas de TGA das fibras de coco verde de 35 mesh não modificadas e modificadas e as fibras de coco verde de 65 mesh não modificadas e modificadas (Figura 24) mostram uma pequena região de degradação no início da corrida térmica que pode ser justificada pela presença de grupos voláteis, provavelmente água, pois ocorre perda de massa na região próxima de 100°C. De acordo com Sjöström (1993), a perda de massa de 200 a 260°C está associada à degradação das hemiceluloses; a região entre 240 e 350°C está relacionada à decomposição da celulose e a região que compreende as temperaturas de 280 a 500°C está relacionada à decomposição da lignina. Observa-se também que as fibras de coco verde de 35 mesh modificada e de 65 mesh modificada possuem temperaturas mais estáveis termicamente, ocorrendo degradação térmica em temperaturas superiores as das fibras de coco verde sem modificação química. O aumento da estabilidade da temperatura de degradação das fibras modificadas deve-se à presença de grupos ésteres substituintes dos grupos hidroxila após a modificação química das fibras e pode ser confirmada pela literatura (KAPULSKIS, et al. (2005)).

As Figuras 25, 26, 27 e 28 mostram as fotomicrografias de SEM com aumento de 500x de amostra de fibras de coco verde de 35 mesh e 65 mesh antes e após a

modificação química das mesmas, respectivamente. Pode-se perceber claramente que as fibras sem modificação química eram mais lisas. Isto se deve a camada cerosa, existente na superfície das fibras (KAPULSKIS, et al. (2005)). Após a modificação química das fibras observou-se uma maior rugosidade das fibras após o tratamento químico (modificação química). Devido a maior rugosidade das fibras modificadas houve um aumento da área superficial destas fibras comparadas às fibras sem modificação química.

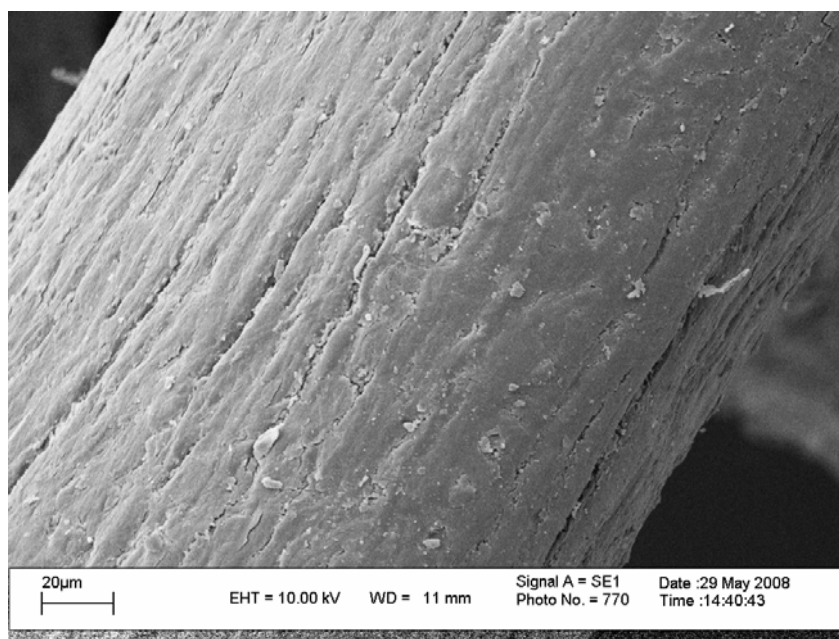


Figura 25 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de Fibra de coco verde de 35 mesh não modificada - Aumento de 500X.

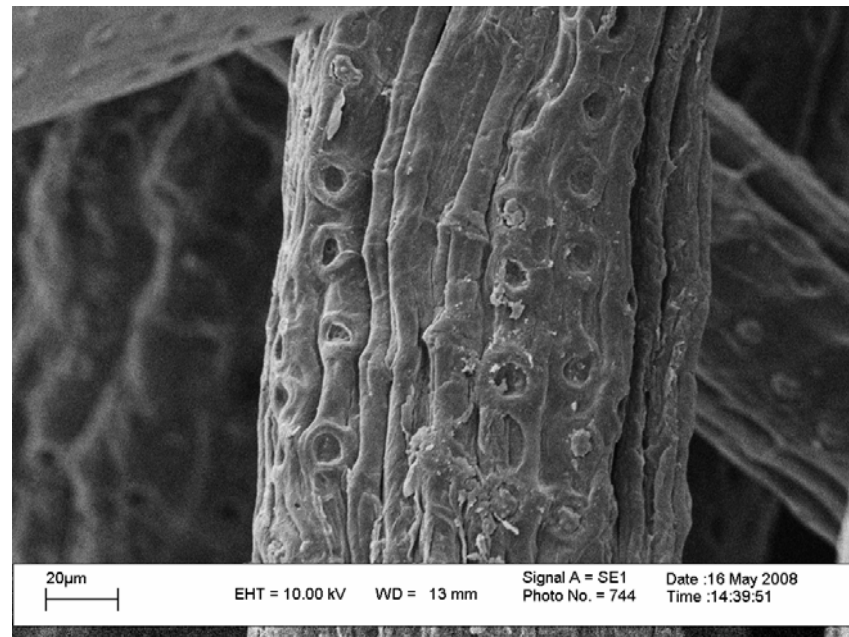


Figura 26 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de Fibra de coco verde de 35 mesh modificada - Aumento de 500X.

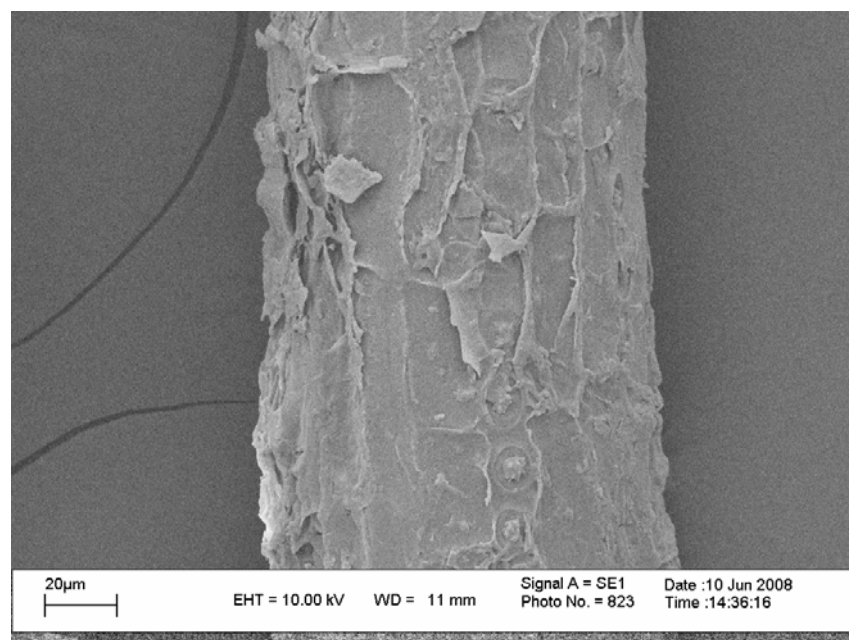


Figura 27 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de Fibra de coco verde de 65 mesh não modificada - Aumento de 500X.

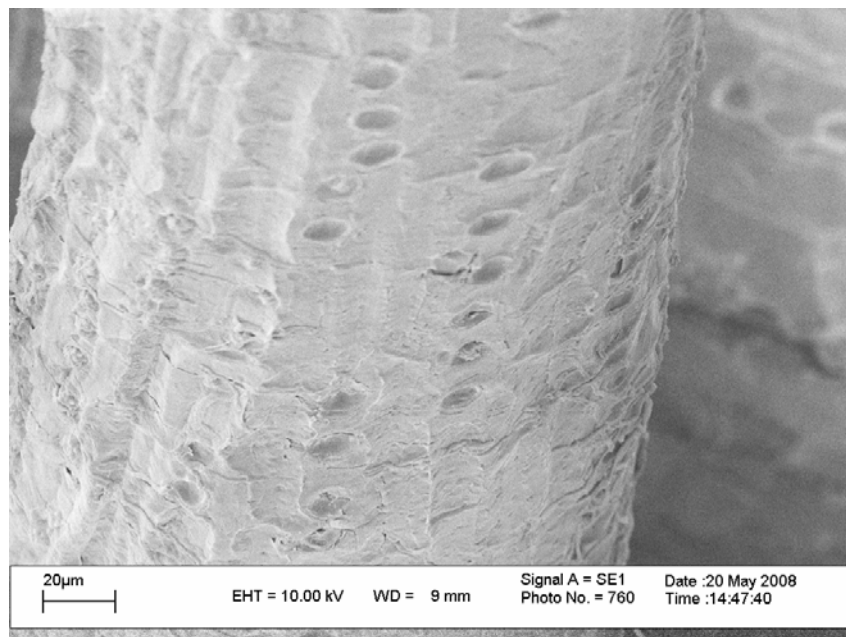


Figura 28 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de Fibra de coco verde de 65 mesh modificada - Aumento de 500X.

4.3 Avaliação dos Compósitos e do Polímero Puro

4.3.1 Avaliação da Biodegradação

4.3.1.1 Análise Macroscópica

Avaliação visual das amostras é de grande importância observar a aparência na degradação dos compósitos e do PCL puro. As amostras foram fotografadas antes do teste de biodegradabilidade e ao final de cada etapa do teste de biodegradabilidade. Na Figura 29 temos as amostras de PCL puro e os compósitos nos tempos T_2 , T_4 , T_{12} , T_{15} e T_{17} .

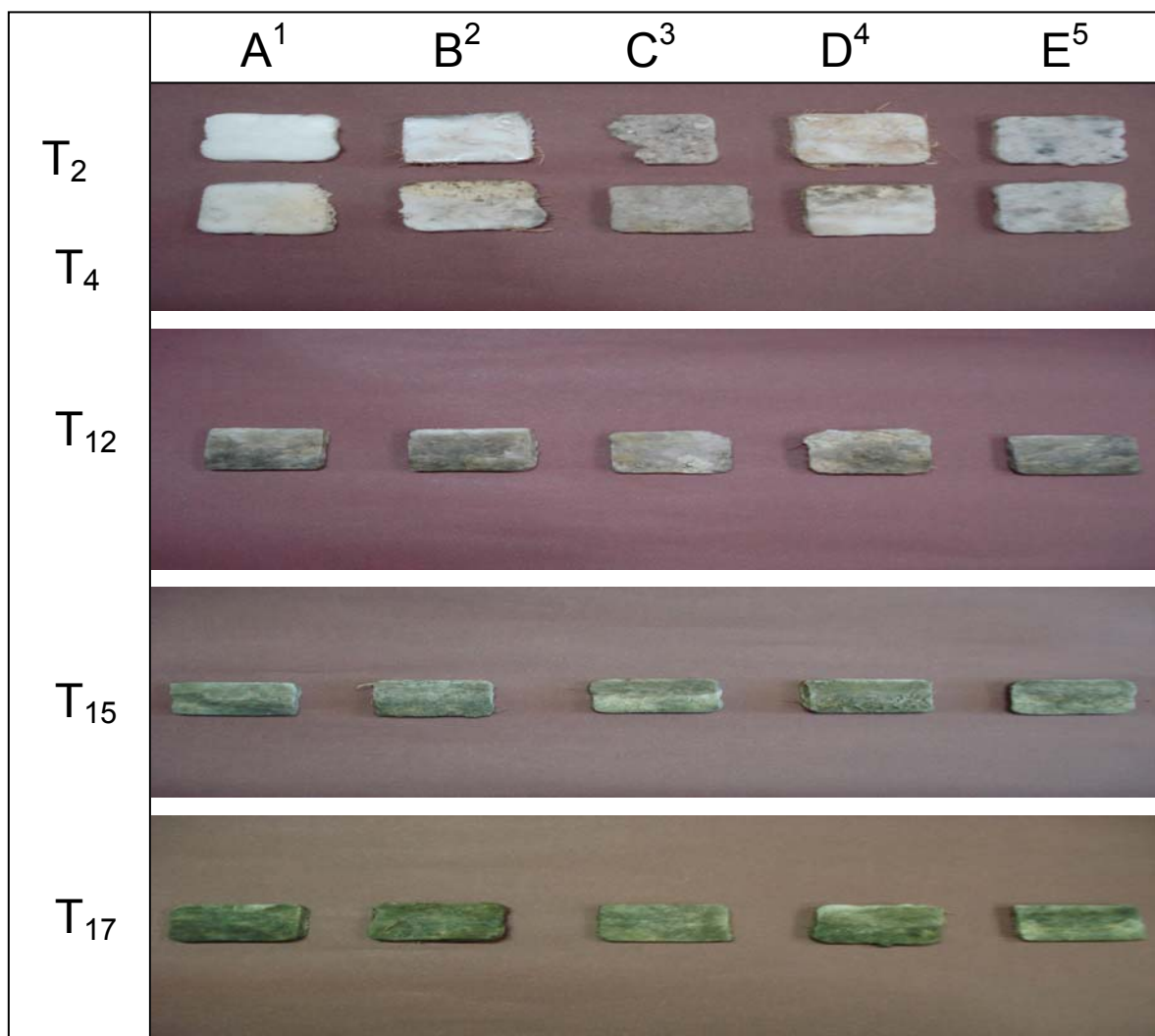


Figura 29 - Fotos dos PCL puros e dos compósitos nos tempos T₂, T₄, T₁₂, T₁₅ e T₁₇.

Observou-se que com o passar das semanas, as amostras apresentaram uma coloração levemente amarelada e houve desgaste das placas. Este fato já era esperado devido à biodegradabilidade natural da fibra de coco verde e a biodegradabilidade do PCL.

4.3.1.2 Perda de Massa

Os resultados de perda de massa do PCL puro e dos compósitos de fibras de coco foram analisados no período de zero, duas, quatro, doze, quinze e dezessete semanas, fornecendo a perda de massa percentual das amostras ao longo desse período do teste de biodegradabilidade, em solo simulado estão descrito nas Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8. Essas perdas de massa podem ser atribuídas a biodegradação do PCL e a biodegradação da fibra de coco. Foi observado que a perda de massa durante o ensaio de biodegradação aumentou com o passar das semanas de ensaio. Verificou-se, que os compósitos em que as fibras de coco que não haviam sido modificadas sofreram uma maior degradação comparada as fibras que sofreram modificações na superfície, devido à acetilação, ou seja, a acetilação pode estar dificultando o ataque do microorganismo nos compósitos. Além disso, a maior adesão da fibra à matriz de PCL provocada pelo tratamento químico das mesmas, pode estar dificultando o acesso do microorganismo. Os gráficos podem ser observados nas Figura 30, 31, 32, 33 e 34 a seguir.

Tabela 4 – Valores de perda de massa de PCL puro durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	% de perda de massa
A ₀	zero	0
A ₂	2	1
A ₄	4	5,2
A ₁₂	12	5
A ₁₅	15	7
A ₁₇	17	8,5

Tabela 5 – Valores de perda de massa de PCL/fibra de coco de 35 mesh durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	% de perda de massa
B ₀	zero	0
B ₂	2	1,1
B ₄	4	2,2
B ₁₂	12	4,8
B ₁₅	15	5
B ₁₇	17	7,1

Tabela 6 – Valores de perda de massa de PCL/fibra de coco de 35 mesh modificada durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	% de perda de massa
C ₀	zero	0
C ₂	2	0,2
C ₄	4	1,8
C ₁₂	12	3,3
C ₁₅	15	3
C ₁₇	17	6,8

Tabela 7 – Valores de perda de massa de PCL/fibra de coco de 65 mesh durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	% de perda de massa
D ₀	zero	0
D ₂	2	1,9
D ₄	4	0,18
D ₁₂	12	2,3
D ₁₅	15	4,8
D ₁₇	17	7,1

Tabela 8 – Valores de perda de massa de PCL/fibra de coco de 65 mesh modificada durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	% de perda de massa
E ₀	zero	0
E ₂	2	0,5
E ₄	4	0,7
E ₁₂	12	6
E ₁₅	15	5,2
E ₁₇	17	3,8

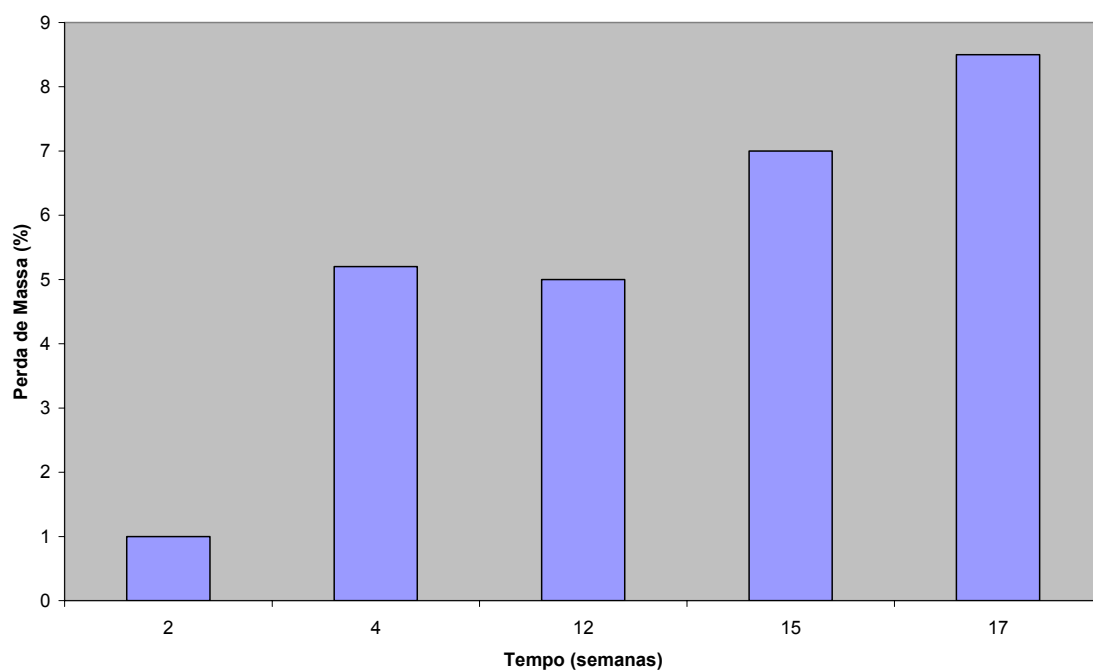


Figura 30 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado do PCL puro.

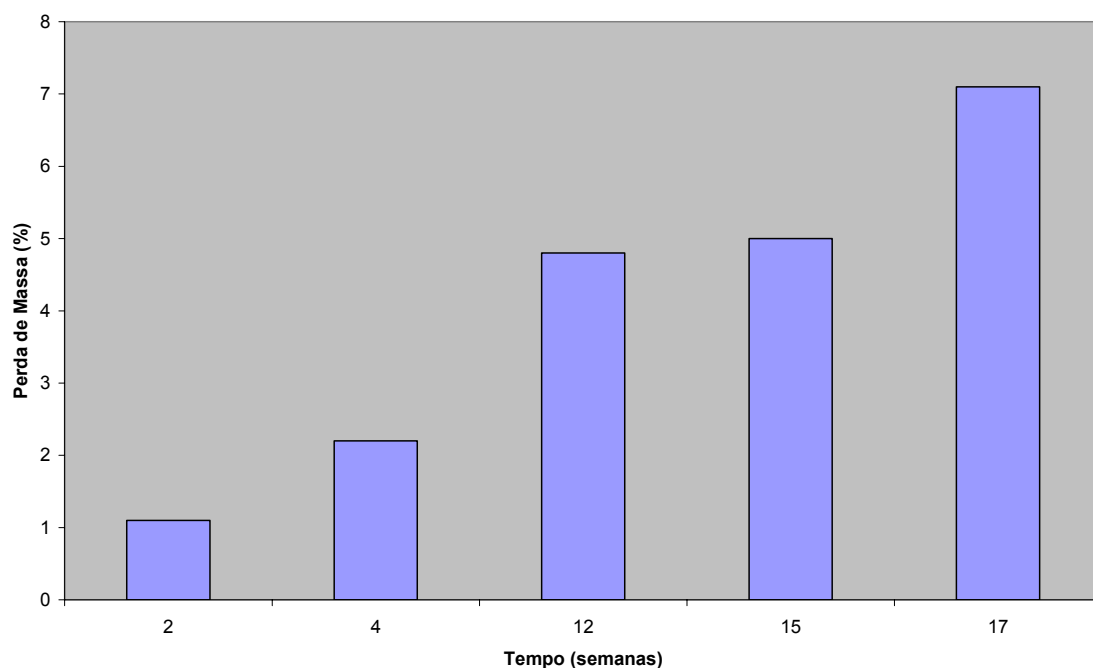


Figura 31 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado de PCL/Fibra de coco de 35 mesh.

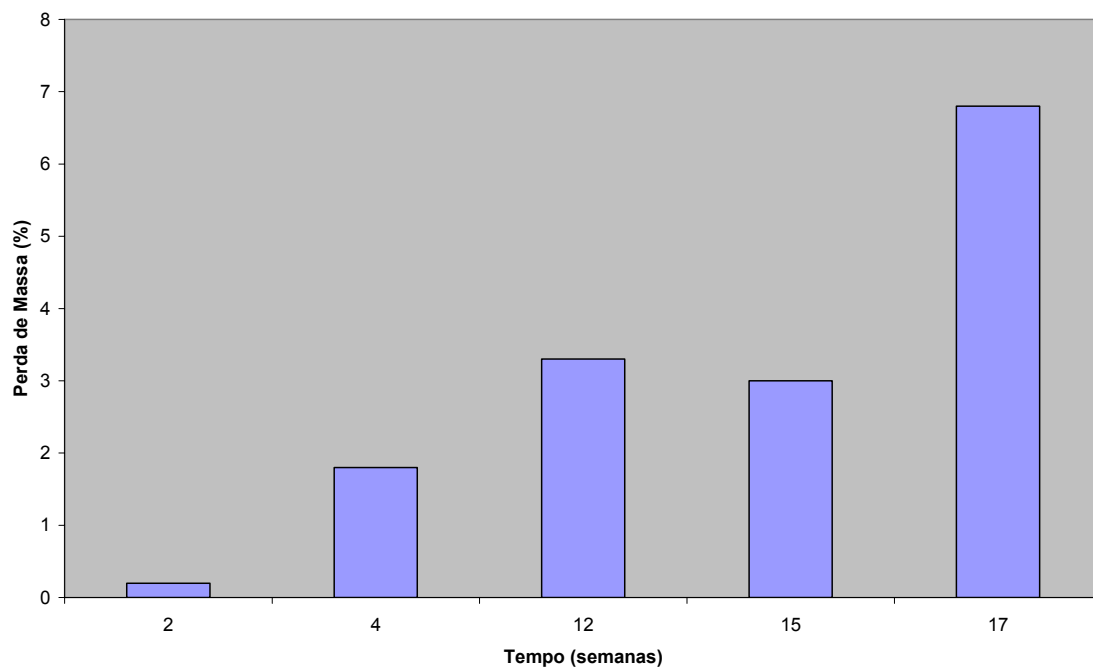


Figura 32 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado de PCL/Fibra de coco de 35 mesh modificada.

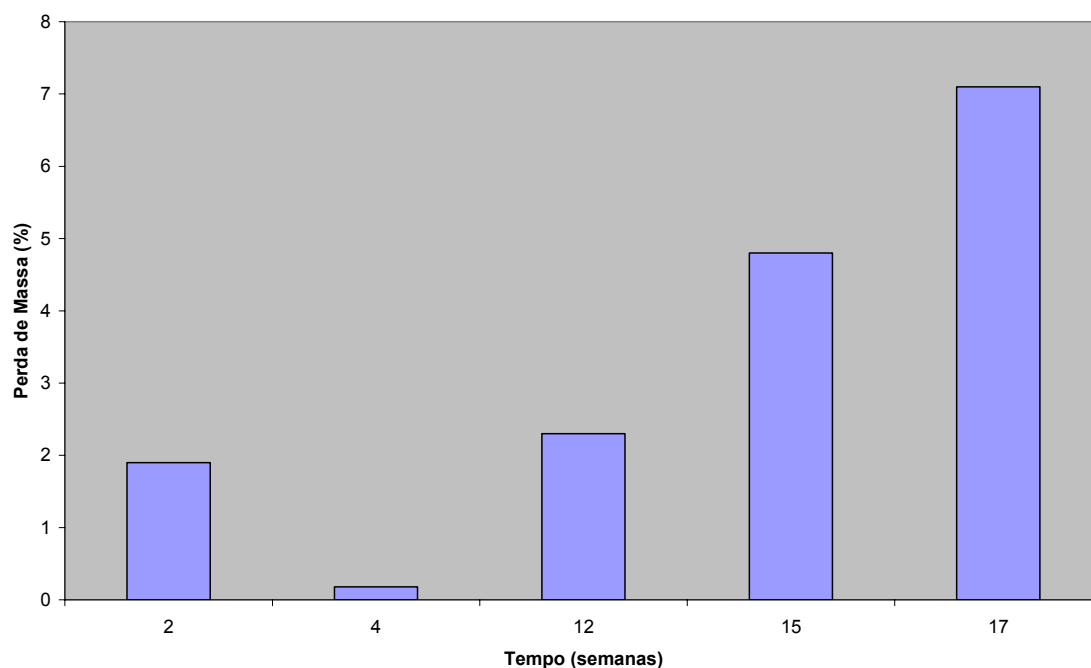


Figura 33 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado de PCL/Fibra de coco de 65 mesh.

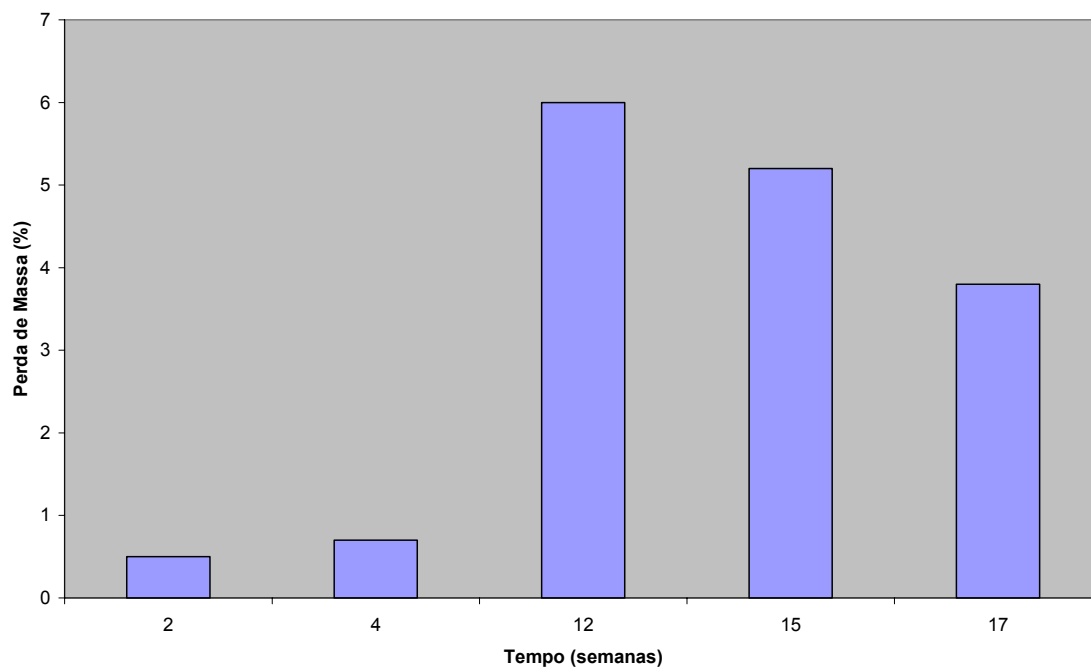


Figura 34 – Gráfico de perda de massa do teste de biodegradação em solo simulado de PCL/Fibra de coco de 65 mesh modificada.

Como pode ser observado nas Figuras 30, 31, 32, 33, e 34 houve biodegradação das amostras, durante o período de teste. De acordo com a Figura 30 houve uma diminuição linear da perda de massa do PCL puro, o que concorda com a literatura, que relata que valores de perda de massa de PCL puro apresentam uma diminuição linear com o decorrer das semanas de teste de biodegradação, conforme comprovado na Figura 30 (Hirotsu, 2000).

Como pode ser visto nas Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 os valores obtidos para a perda de massa são significativos para o teste de biodegradação, em solo simulado, uma vez que na literatura a perda de massa de amostras com PCL gira em torno de 3,5% para em condições semelhantes de análise, porém, o material utilizado na literatura é em forma de filme e, portanto, vale ressaltar que nessa Dissertação o material utilizado é em forma de placas com espessura de 3 mm. Portanto, deve-se levar em consideração a espessura das amostras com relação ao tempo de exposição das mesmas no solo simulado para que ocorra uma ação da quebra das ligações químicas das moléculas por meio de hidrólise e de absorção de água que facilitarão, posteriormente o ataque microbiótico do meio de cultura como relatado nas literaturas. (ROSA, et al. (2002)).

4.3.2 Análise Térmica

4.3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As Figuras 35, 36, 37, 38 e 39 mostram as curvas de DSC durante todo o ensaio de biodegradabilidade para cada amostra analisada. A partir dos dados de DSC foi possível calcular a temperatura de fusão (T_m) da fase cristalina e a variação de entalpia relacionada a essa fusão (ΔH_f) do PCL puro e nos compósitos de PCL/fibra de coco de 35 mesh não modificada e modificada e PCL/fibra de coco de 65 mesh não modificada e modificada, respectivamente. O grau de cristalinidade foi calculado a partir da equação: $X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0$, onde temos que X_c = grau de cristalinidade do polímero (%), ΔH_f = calor latente de fusão do polímero na mistura (cal/g) e ΔH_f^0 = calor latente de fusão padrão do polímero 100% cristalino igual a 146 J/g reportado na literatura (VOGELSANGER et al., (2003)). Os valores de T_m , ΔH_f e

percentual (%) de cristalinidade das amostras estão escritos nas Tabelas 9, 10, 11, 12 e 13.

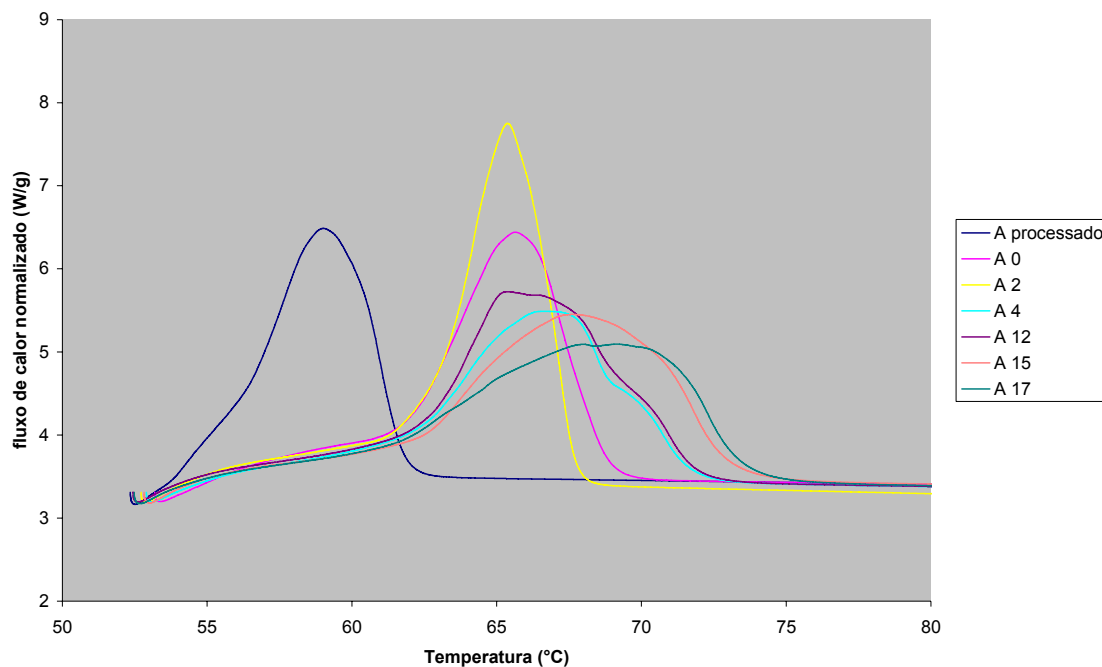


Figura 35 – Curvas de DSC para as amostras de PCL puro durante todo o ensaio de biodegradabilidade.

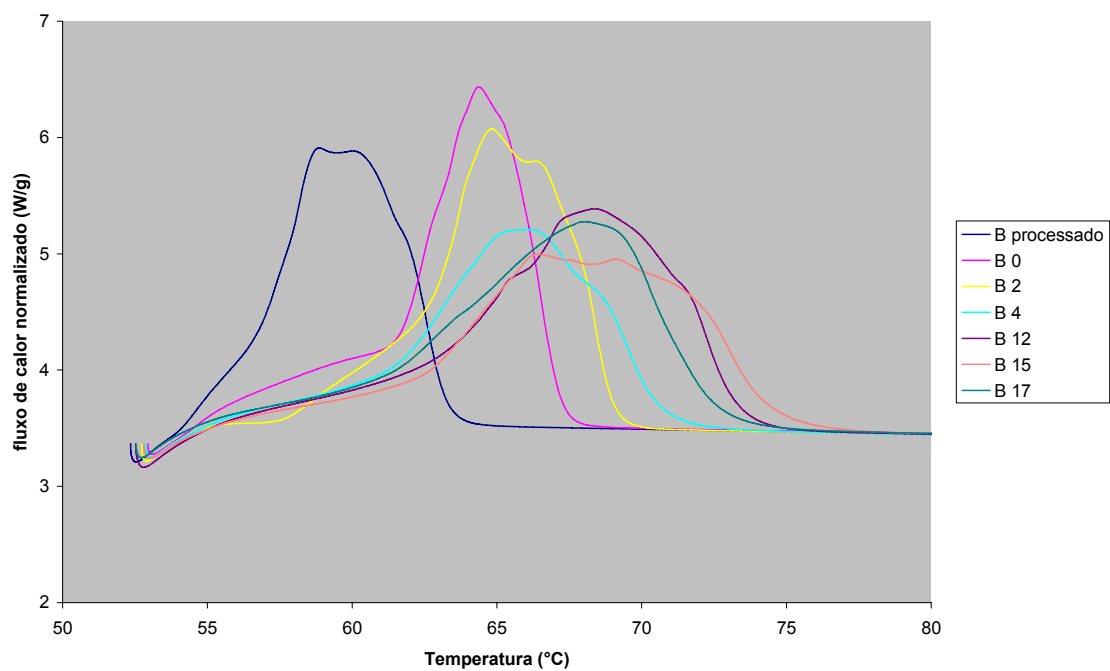


Figura 36 – Curvas de DSC para as amostras de PCL/fibra de coco de 35 mesh não modificada durante todo o ensaio de biodegradabilidade.

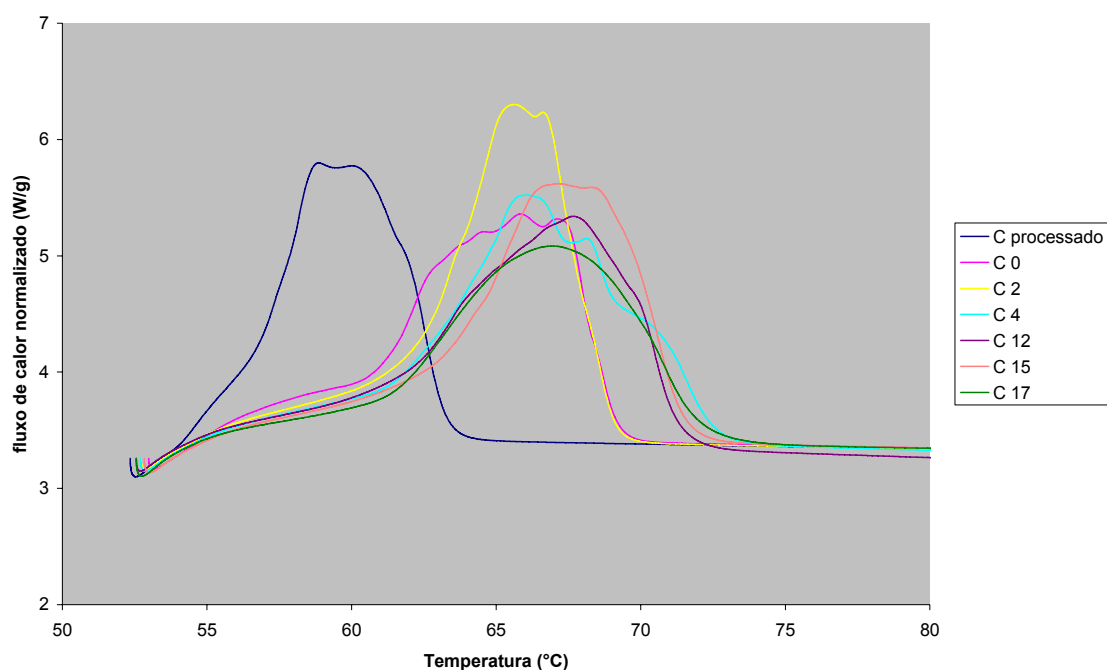


Figura 37 – Curvas de DSC para as amostras de PCL/fibra de coco de 35 mesh modificada durante todo o ensaio de biodegradabilidade.

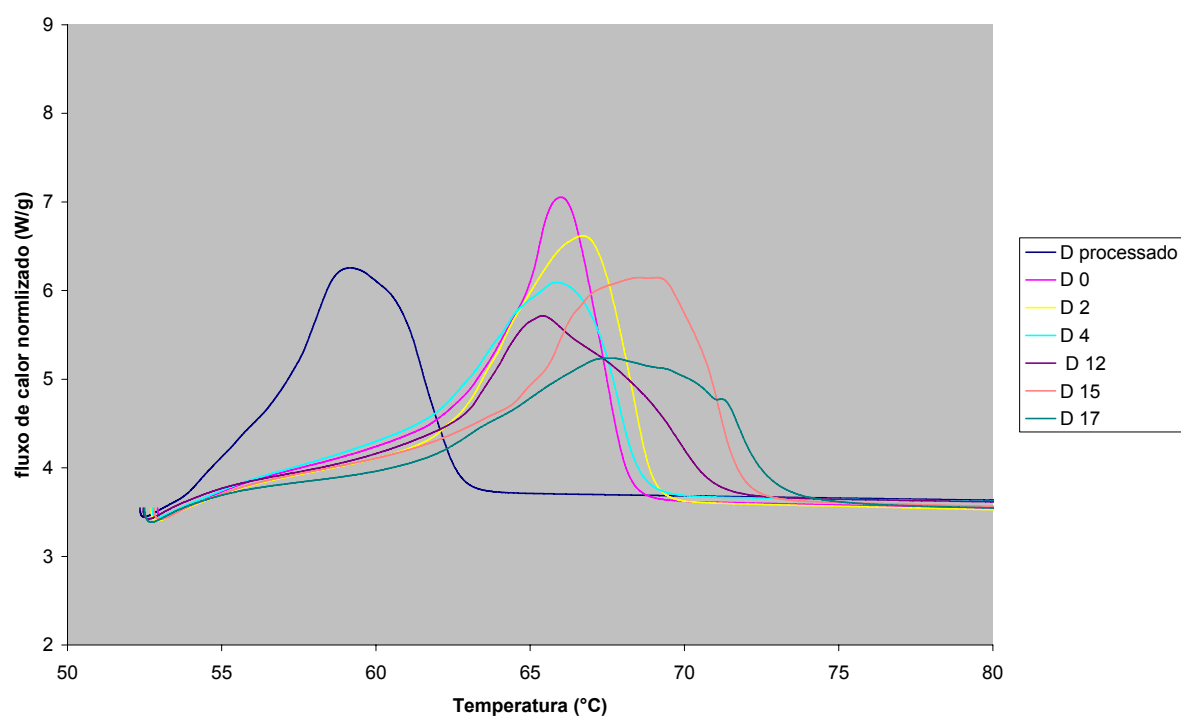


Figura 38 – Curvas de DSC para as amostras de PCL/fibra de coco de 65 mesh não modificada durante todo o ensaio de biodegradabilidade.

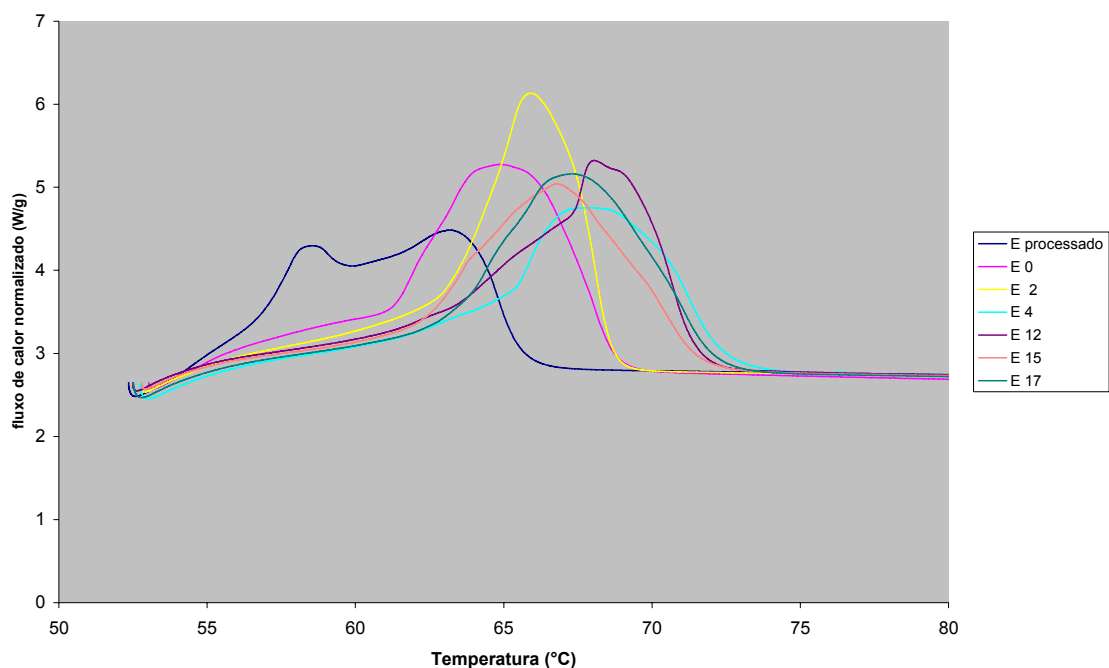


Figura 39 – Curvas de DSC para as amostras de PCL/fibra de coco de 65 mesh modificada durante todo o ensaio de biodegradabilidade.

Tabela 9 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL puro durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	% de cristalinidade
A_{pellets}	-	66,9	132,5	90,7
$A_{\text{processado}}$	-	58,9	86,6	59,3
A_0	zero	65,6	106,3	72,8
A_2	2	65,8	114,1	78,1
A_4	4	66,7	105,4	72,2
A_{12}	12	65,4	117,8	80,1
A_{15}	15	67,5	120,4	82,5
A_{17}	17	67,9	118,9	81,4

Tabela 10 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL/fibra de coco de 35 mesh durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	% de cristalinidade
B processado	-	60,9	78,4	53,7
B₀	zero	64,3	93,2	63,8
B ₂	2	66,6	101,8	69,7
B ₄	4	65,9	91,3	62,5
B ₁₂	12	68,4	120,2	82,3
B ₁₅	15	66,4	111,2	76,2
B₁₇	17	67,9	118,9	81,4

Tabela 11 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL/Fibra de coco de 35 mesh modificada durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	% de cristalinidade
C processado	-	58,8	85,7	58,7
C₀	zero	65,1	123,8	84,8
C ₂	2	65,6	106,8	73,2
C ₄	4	66,1	113,3	77,6
C ₁₂	12	67,7	109,5	75,0
C ₁₅	15	67,1	113,7	77,9
C₁₇	17	67,6	103,9	71,2

Tabela 12 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL/Fibra de coco de 65 mesh durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	% de cristalinidade
D _{processado}	-	59,1	83,3	57,1
D₀	zero	65,9	105,7	72,4
D ₂	2	66,7	110,3	75,5
D ₄	4	65,8	101,3	69,4
D ₁₂	12	65,4	102,0	69,9
D ₁₅	15	68,5	129,8	88,9
D₁₇	17	67,3	108,7	74,5

Tabela 13 – Valores de T_m , ΔH_f e percentual (%) de cristalinidade de PCL/Fibra de coco de 65 mesh modificada durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	% de cristalinidade
E _{processado}	-	58,5	87,5	59,90
E₀	zero	64,8	109,7	75,1
E ₂	2	65,9	108,7	74,5
E ₄	4	67,5	108,5	74,3
E ₁₂	12	68,1	112,1	76,8
E ₁₅	15	66,8	109,8	75,2
E₁₇	17	67,3	119,2	81,2

De acordo com a Tabela 9 o percentual de cristalinidade calculado para o PCL puro foi de 90,7%, um valor alto, mas que está coerente com aqueles encontrados na literatura (www.dow.com/tone/prodapp/polymers.htm; www.patentstorm.us/patents/6297349-description.html).

De acordo com os dados das tabelas 9, 10, 11, 12 e 13 e comparando-se os valores do teor de cristalinidade do PCL puro (A_{pellets}) com os valores dos compósitos preparados (B_0 , C_0 , D_0 e E_0) pode-se observar que a incorporação de fibras na matriz de PCL provoca uma diminuição da cristalinidade do material. Isso ocorreu, devido provavelmente a presença das fibras gerarem uma desorganização do empacotamento das cadeias na matriz de PCL. Este fato já foi observado em outros compósitos citados na literatura (ISHIZAKI, 2005).

Analizando as curvas de DSC (Figuras 35, 36, 37, 38 e 39) e Tabelas (9, 10, 11, 12 e 13) de DSC, observa-se que a influência da incorporação de fibra de coco (35 mesh e 65 mesh modificada e não modificada) na matriz de PCL provoca o aparecimento de dois picos de fusão, que pode estar relacionado a uma modificação na fase cristalina de PCL, gerada pela presença da fibra de coco verde.

Nas Tabelas 9, 10, 11, 12 e 13 comparando se os valores de T_m e valores de percentual de cristalinidade e dos compósitos antes do teste de biodegradabilidade (B_0 , C_0 , D_0 , e E_0) com os valores após o teste de biodegradabilidade (B_{17} , C_{17} , D_{17} , e E_{17}), pode-se observar que os valores de T_m permanecem praticamente constantes, com apenas ligeiras variações. Já nos resultados de percentual de cristalinidade, observam-se variações inclusive com aumento nos valores de cristalinidade ao final das 17 semanas de teste. Isso pode ser explicado pelo fato do ataque pelo microorganismo, que gera a perda de massa, ser preferencial para a fase amorfa onde o aceso é facilitado. Por isso, a massa de PCL perdida na biodegradação ao final do teste, deve ser apenas de polímero amorfo. Portanto, o resultado do cálculo do percentual de cristalinidade **relativa** pode aumentar, mas provavelmente a massa de PCL cristalina dever ter permanecido com nenhuma ou pouca alteração. Além disso, o cálculo do percentual de cristalinidade tem um erro inerente ao método.

4.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de termogravimetria foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, conforme descrito no item 2.5.2, com a finalidade de se determinar a temperatura de degradação térmica do PCL puro e do compósito de PCL com fibra

de coco de 35 mesh modificada. Através das curvas de TGA das amostras de A₀, A₁₂ e A₁₇ (Figuras 40, 41 e 42, respectivamente) observa-se que a degradação das amostras de PCL puro ocorre em um único estágio de degradação e não se observou uma diferença pronunciada na temperatura de degradação térmica do PCL puro durante as 17 semanas de teste de enterro de solo simulado.

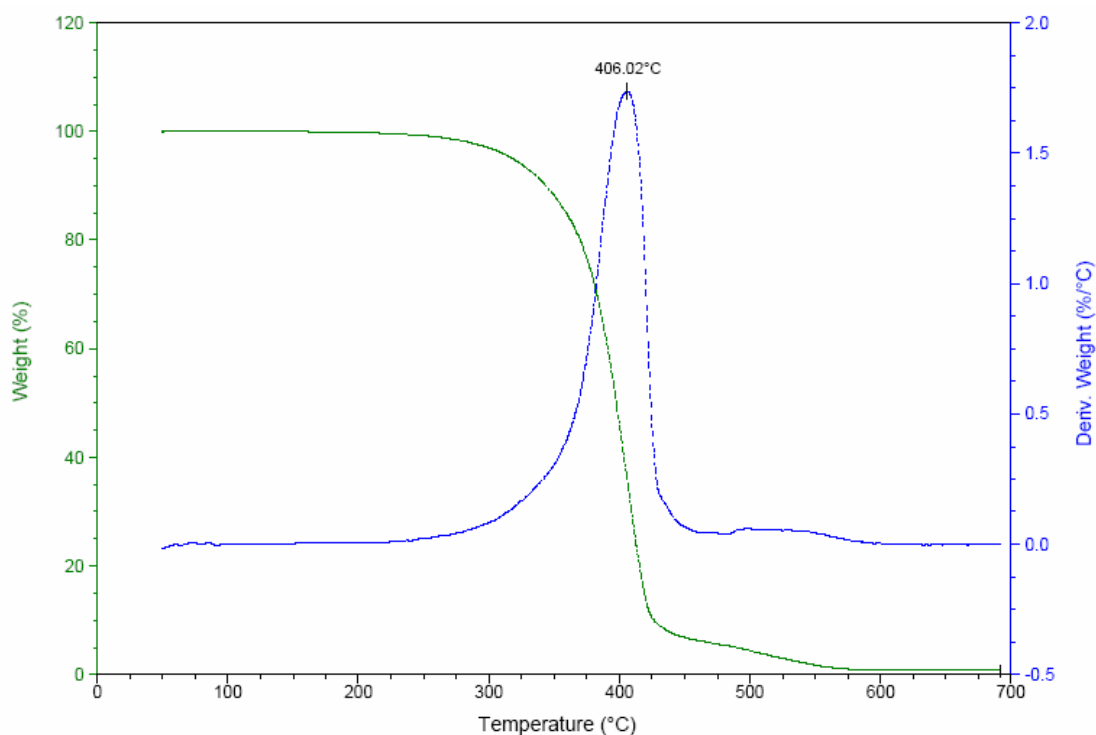


Figura 40 - Curva de TGA do PCL puro (amostra A₀) antes do teste de biodegradabilidade.

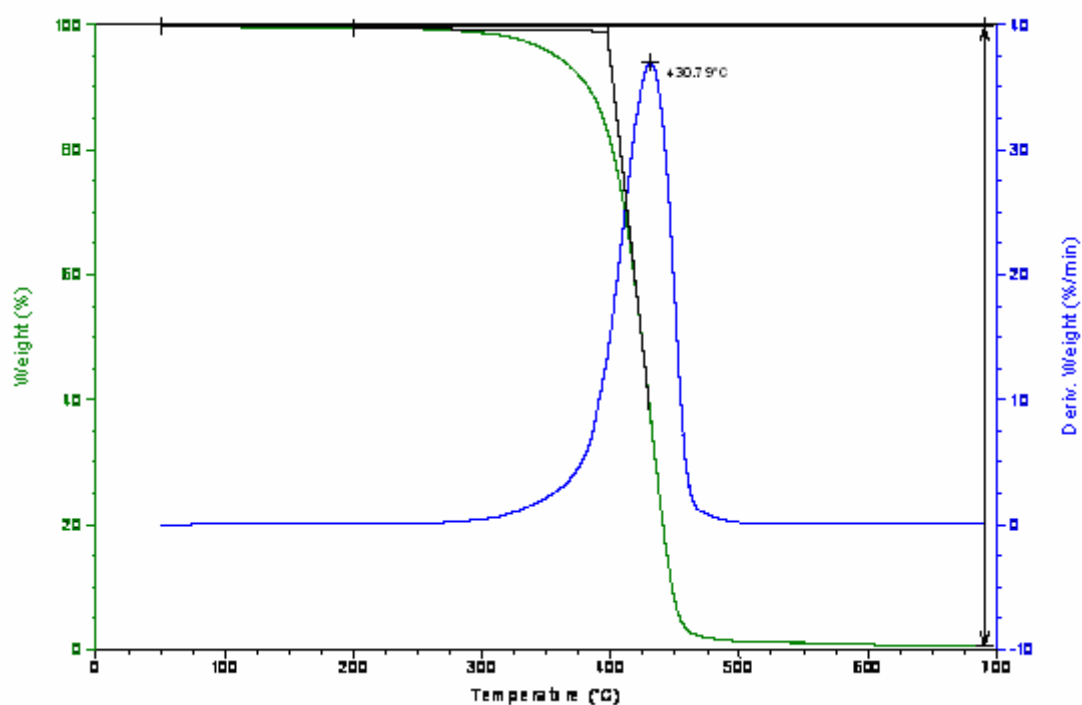


Figura 41 - Curva de TGA da amostra A₁₂ no tempo de 12 semanas de teste de enterro em solo simulado.

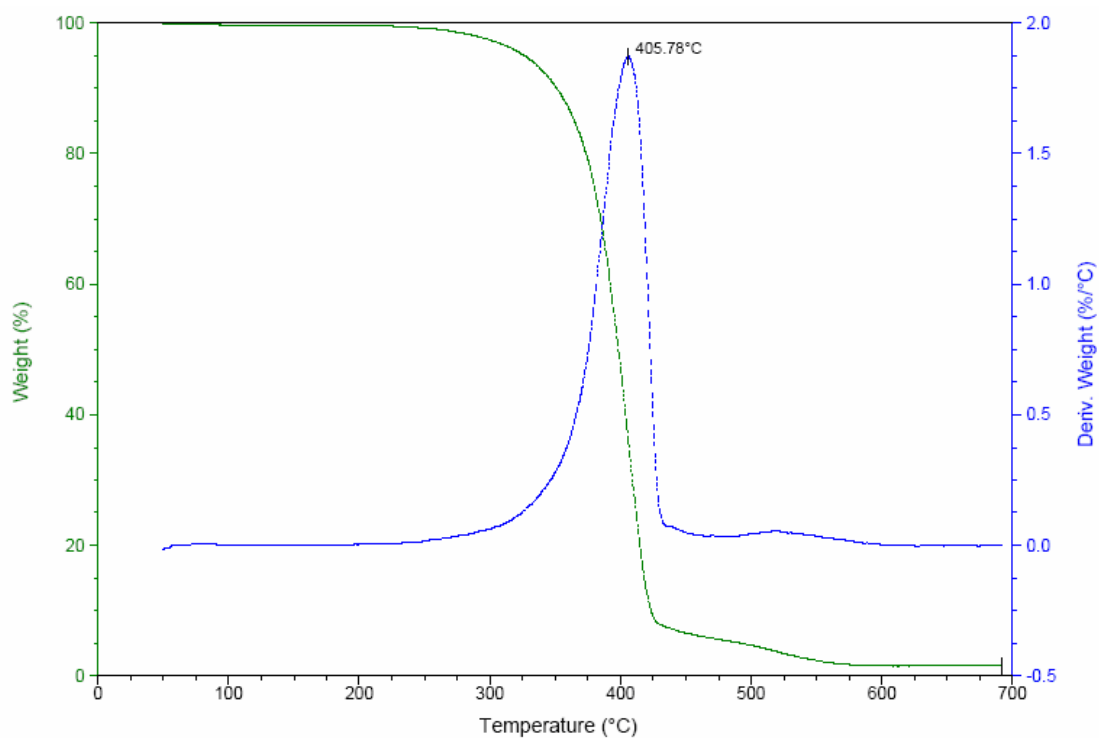


Figura 42 - Curva de TGA da amostra A₁₇ no tempo de 17 semanas de teste de enterro em solo simulado.

Nas Figuras 43, 44, 45, observa-se as curvas das amostras de C₀, C₁₂, C₁₇, respectivamente.

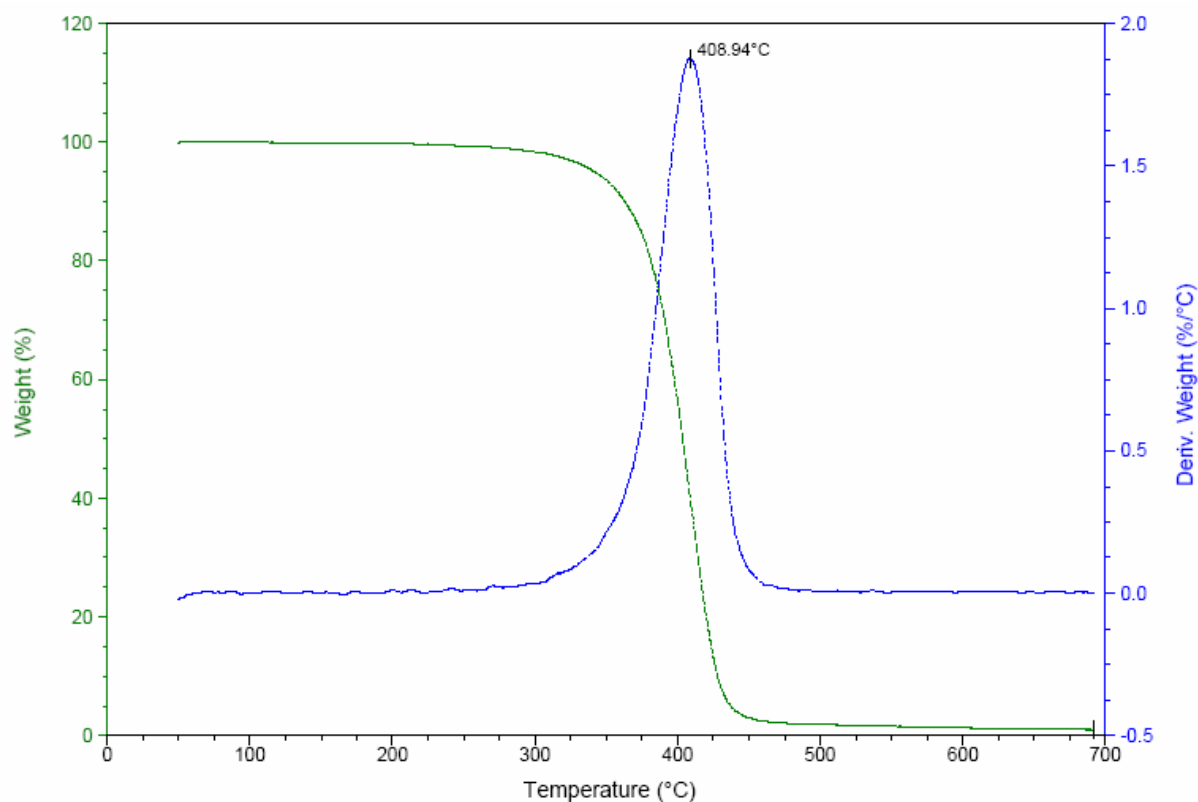


Figura 43 - Curva de TGA da amostra C₀ antes do teste de biodegradabilidade.

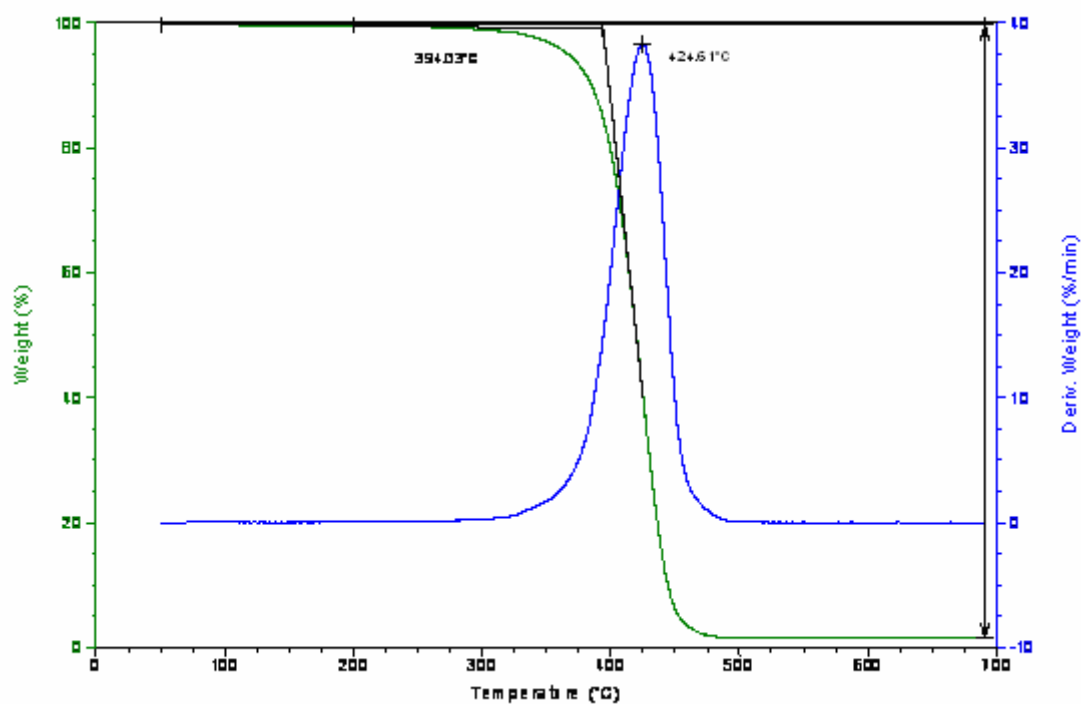


Figura 44 - Curva de TGA da amostra C₁₂ no tempo de 12 semanas de teste de enterro em solo simulado.

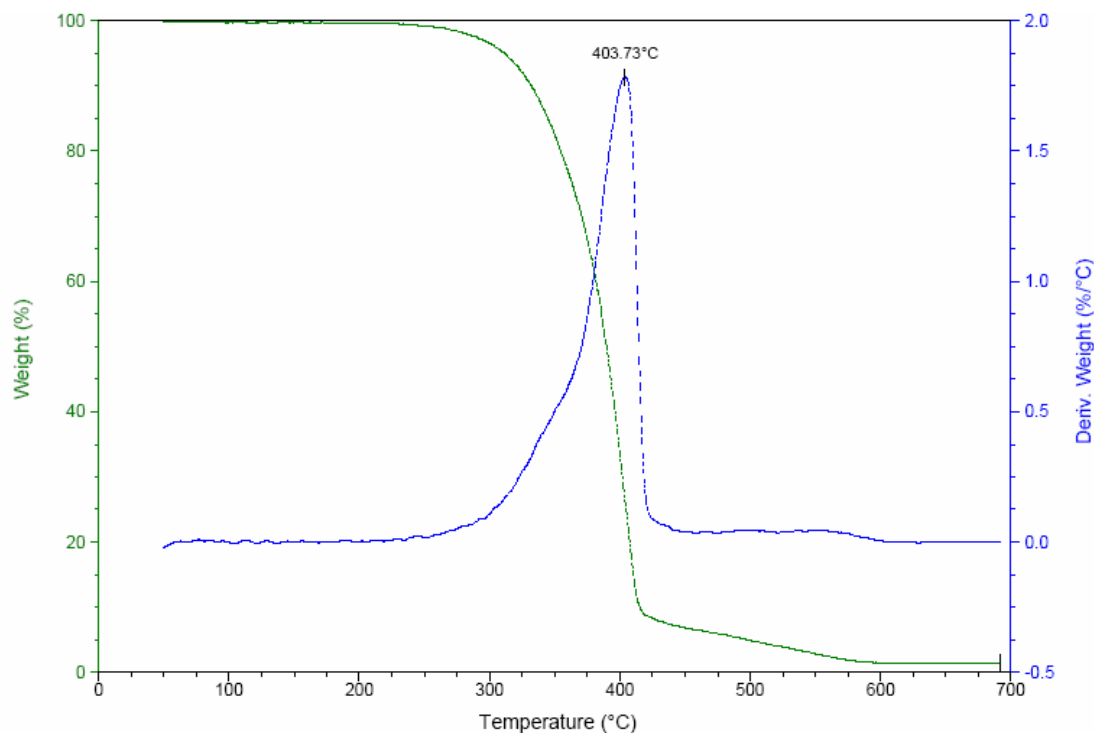


Figura 45 - Curva de TGA da amostra C₁₇ no tempo de 17 semanas de teste de enterro em solo simulado

As análises de TGA das Figuras 43, 44, 45 mostram a perda de massa expressiva dos compósitos a partir de 230°C, que é em função do início da degradação do PCL e da fibra de coco, como foi observado anteriormente na Figura 24, que mostra a curva de degradação térmica das fibras de coco. A temperatura em que a velocidade de degradação é máxima se encontra em torno de 400°C em todas as amostras. A incorporação das fibras de coco verde na matriz de PCL não altera a temperatura de início de degradação térmica do PCL. Além disso, esta temperatura de degradação do PCL também não se modifica durante as 17 semanas de teste de biodegradabilidade. Como todas as amostras apresentaram o mesmo perfil de degradação as curvas de TGA das outras amostras (comparadas no mesmo tempo) estão no anexo I.

4.3.3 Análise Morfológica

A morfologia das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL/Fibra de coco de 35 mesh e 65 mesh com modificação e sem modificação química foi avaliada através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.

4.3.3.1 Microscopia Ótica (MO)

Na Figura 46 são apresentadas micrografias obtidas no microscópio ótico dos compósitos de PCL puro e dos compósitos de PCL com fibra de coco verde de (35 mesh e 65 mesh) modificadas e não modificadas antes do teste de enterro em solo simulado. Pode-se verificar a presença de fibra na matriz de PCL em cada compósito.

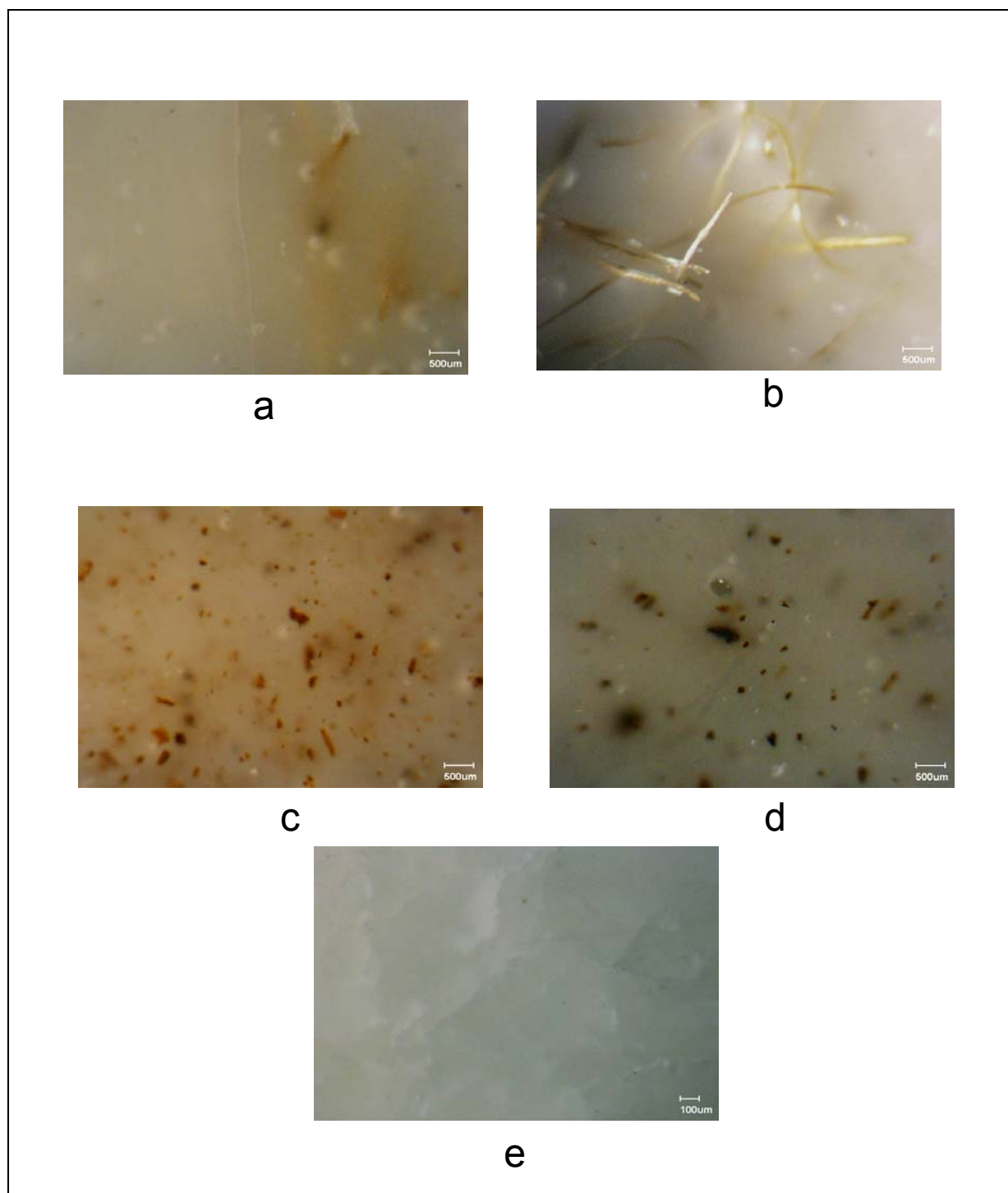


Figura 46 - Micrografias dos compósitos de PCL/fibra de coco verde de 35 mesh (a), PCL/fibra de coco verde de 35 mesh modificado (b), PCL/fibra de coco verde de 65 mesh (c), de PCL/fibra de coco verde de 65 mesh modificado (d) e PCL puro (e) – Aumento de 75X.

Na Figura 47 são apresentadas micrografias obtidas no microscópio ótico das amostras de PCL puro antes de enterrar (A_0) e após duas (A_2), quatro (A_4), doze (A_{12}), quinze (A_{15}) e dezessete (A_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade.

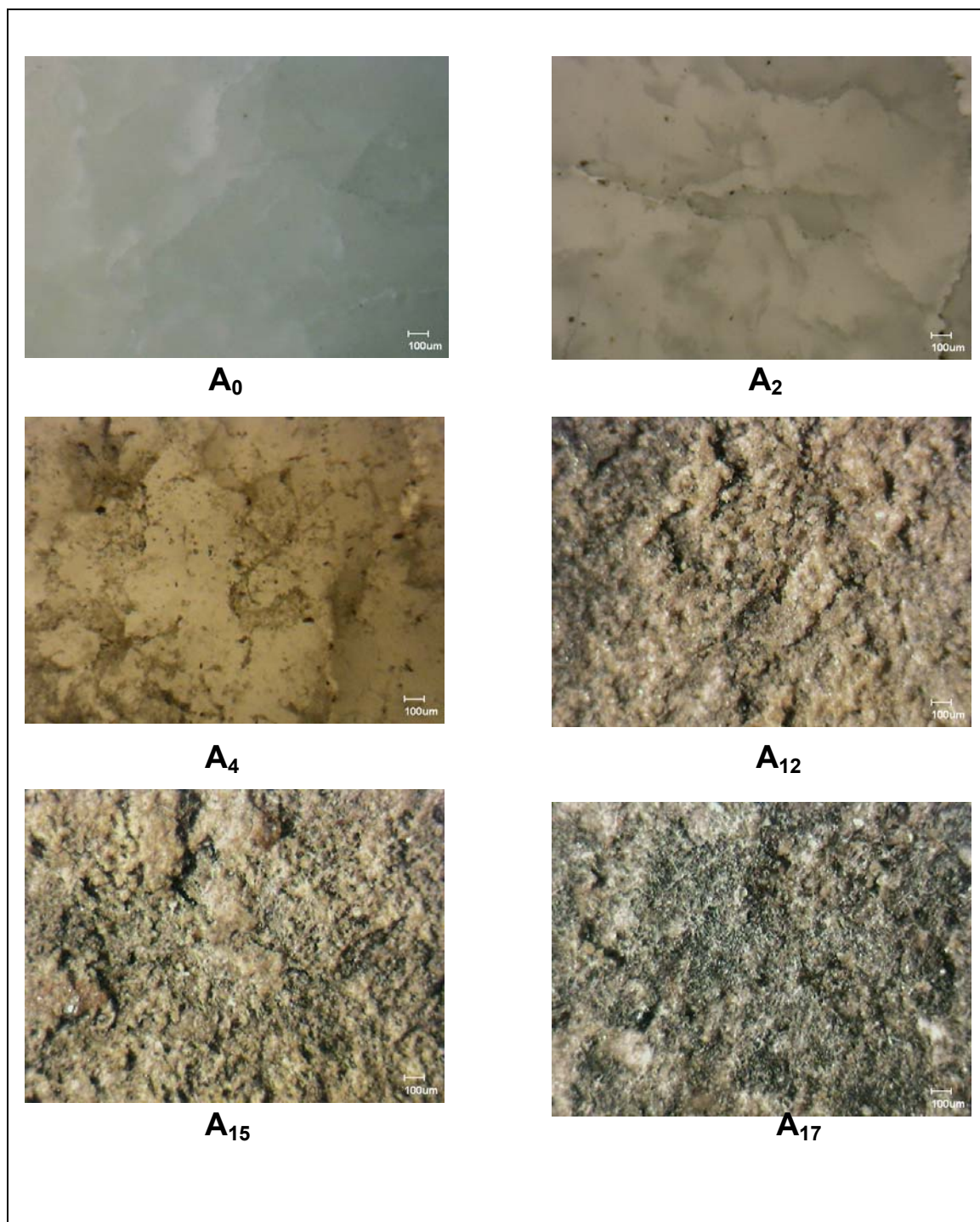


Figura 47 – Micrografias de PCL puro antes de enterrar (A_0) e após duas (A_2), quatro (A_4), doze (A_{12}), quinze (A_{15}) e dezessete (A_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade – Aumento de 75X.

Pode-se notar na Figura 47 que com o passar das semanas houve mudanças na superfície do material, ou seja, surgimento de espaços vazios na matriz de PCL puro, indicando a degradação do material.

Nas Figuras 48 e 49 são apresentadas micrografias obtidas no microscópio ótico das amostras de PCL/ fibra de coco verde de 35 mesh antes de enterrar (B_0) e após duas (B_2), quatro (B_4), doze (B_{12}), quinze (B_{15}) e dezessete (B_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade e dos compósitos de PCL/fibra de coco verde de 35 mesh modificadas antes de enterrar (C_0) e após duas (C_2), quatro (C_4), doze (C_{12}), quinze (C_{15}) e dezessete (C_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade, respectivamente.

**B₀****B₂****B₄****B₁₂**

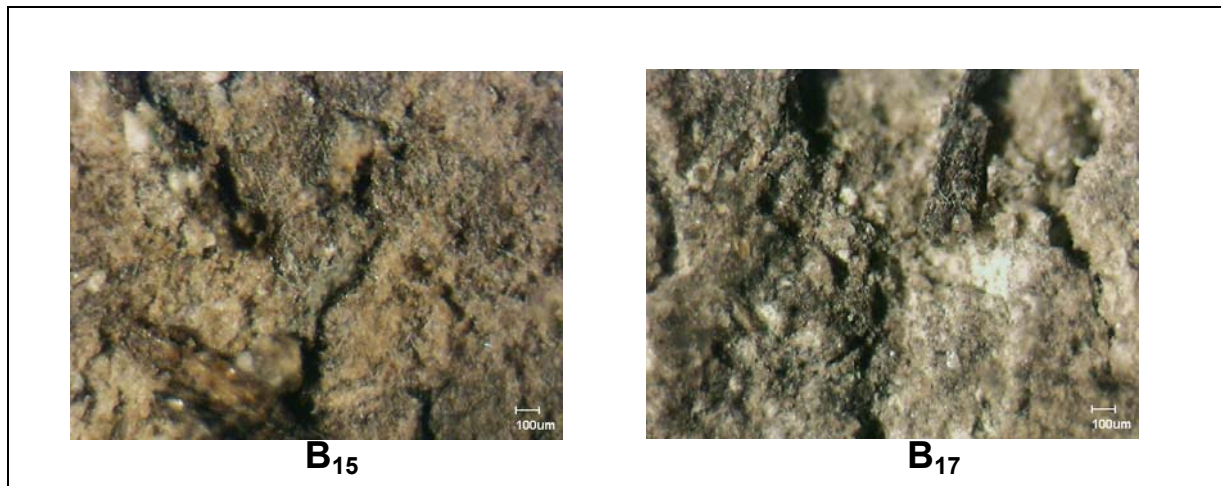
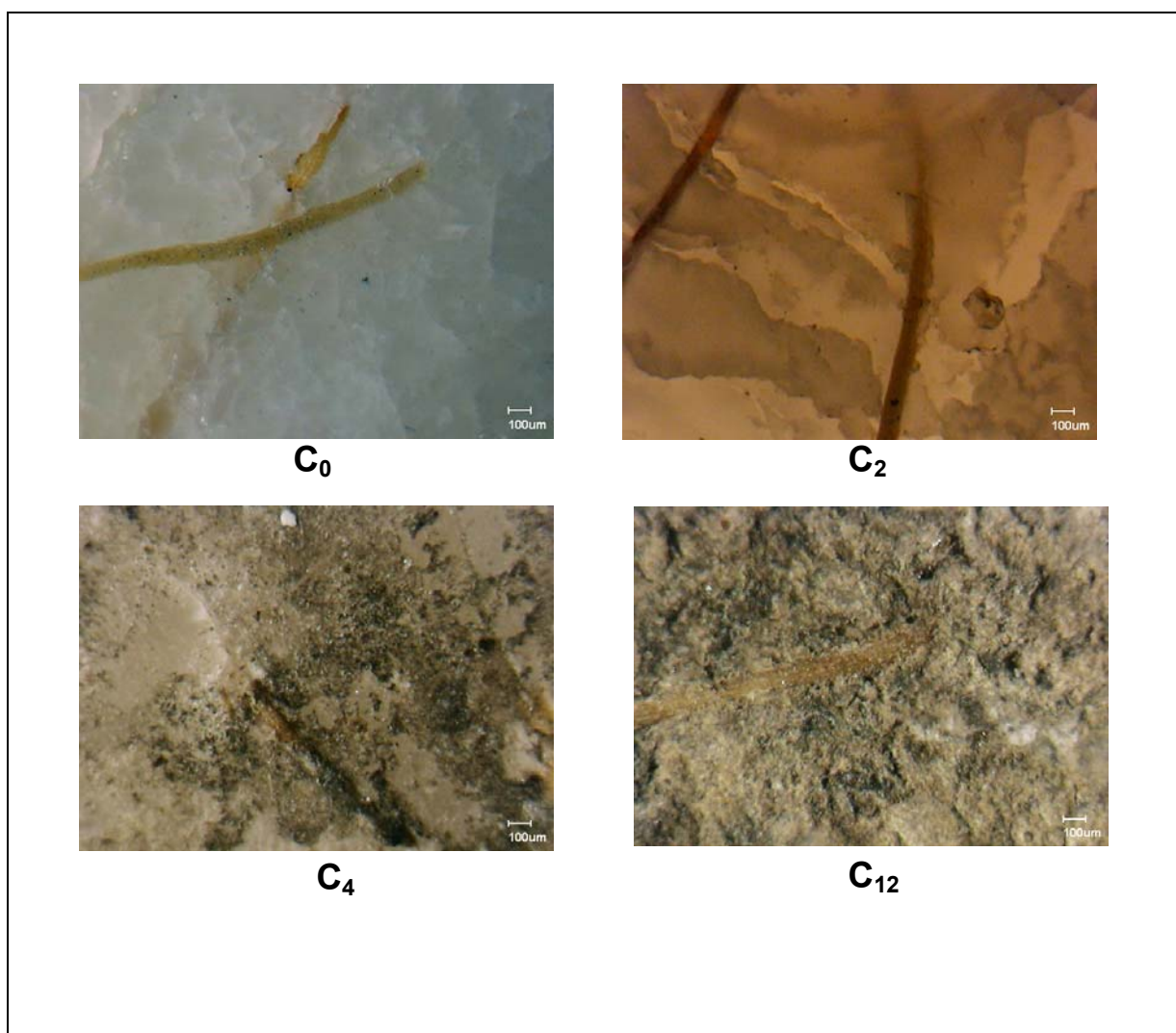


Figura 48 – Micrografias de PCL/ Fibra de coco verde de 35 mesh antes de enterrar (B_0) e após duas (B_2), quatro (B_4), doze (B_{12}), quinze (B_{15}) e dezessete (B_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade – Aumento de 75X.



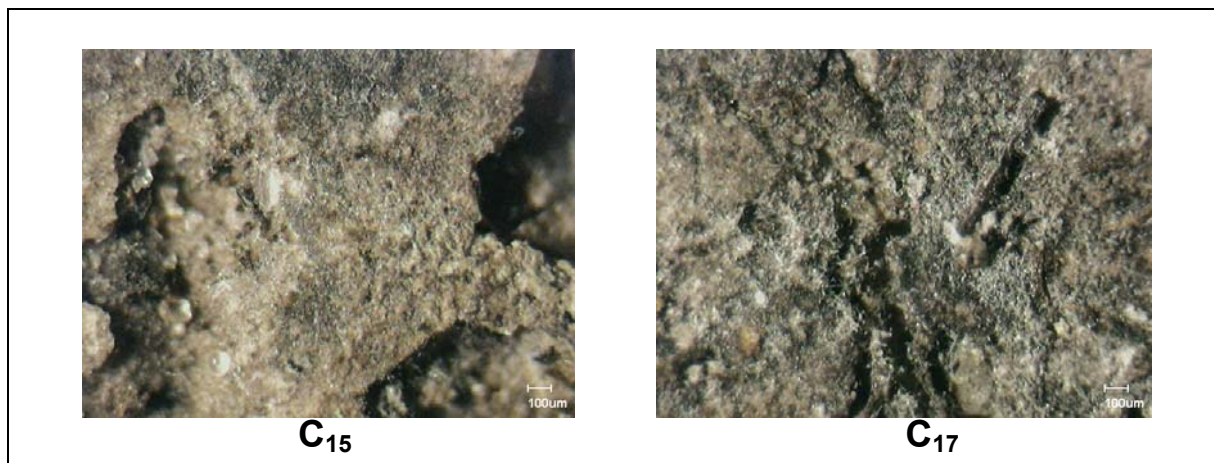


Figura 49 – Micrografias de PCL/ Fibra de coco verde de 35 mesh modificada antes de enterrar (C_0) e após duas (C_2), quatro (C_4), doze (C_{12}), quinze (C_{15}) e dezessete (C_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade – Aumento de 75X.

As Figuras 48 e 49 ilustram a morfologia dos compósitos que foram processados com fibra de 35 mesh não modificadas e modificadas, respectivamente, durante o teste de enterro em solo simulado. Verifica-se com o passar das semanas mudanças significativas na morfologia do material, que são constatadas através do surgimento de vazios ou orifícios na matriz de cada compósito.

Na Figura 50 e 51 são apresentadas micrografias obtidas no microscópio ótico das amostras de PCL/fibra de coco verde de 65 mesh antes de enterrar (D_0) e após duas (D_2), quatro (D_4), doze (D_{12}), quinze (D_{15}) e dezessete (D_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade e dos compósitos de PCL/ fibra de coco verde de 65 mesh modificadas antes de enterrar (E_0) e após duas (E_2), quatro (E_4), doze (E_{12}), quinze (E_{15}) e dezessete (E_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade, respectivamente.

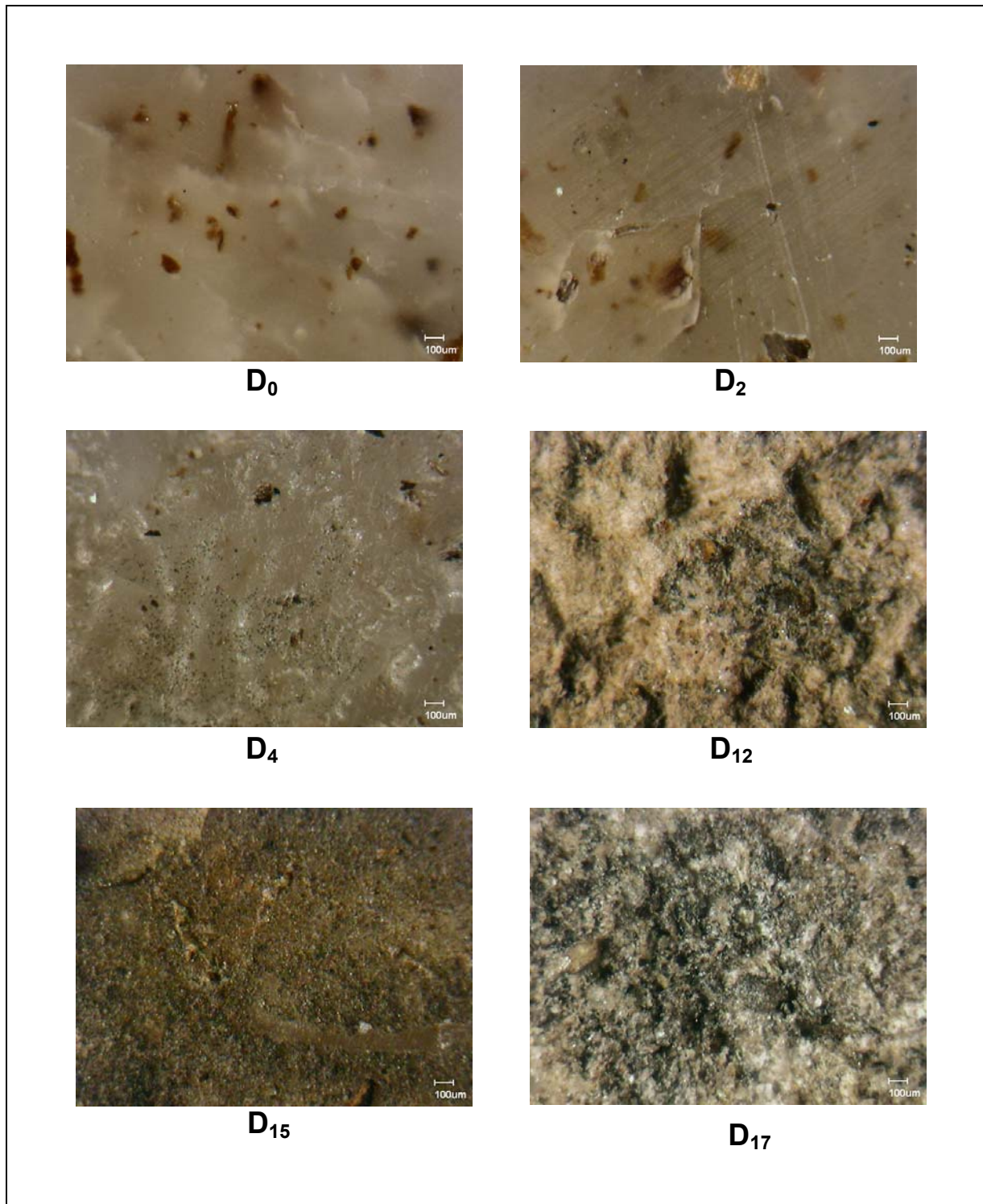


Figura 50 – Micrografias de PCL/ Fibra de coco verde de 65 mesh antes de enterrar (D₀) e após duas (D₂), quatro (D₄), doze (D₁₂), quinze (D₁₅) e dezessete (D₁₇) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade – Aumento de 75X.

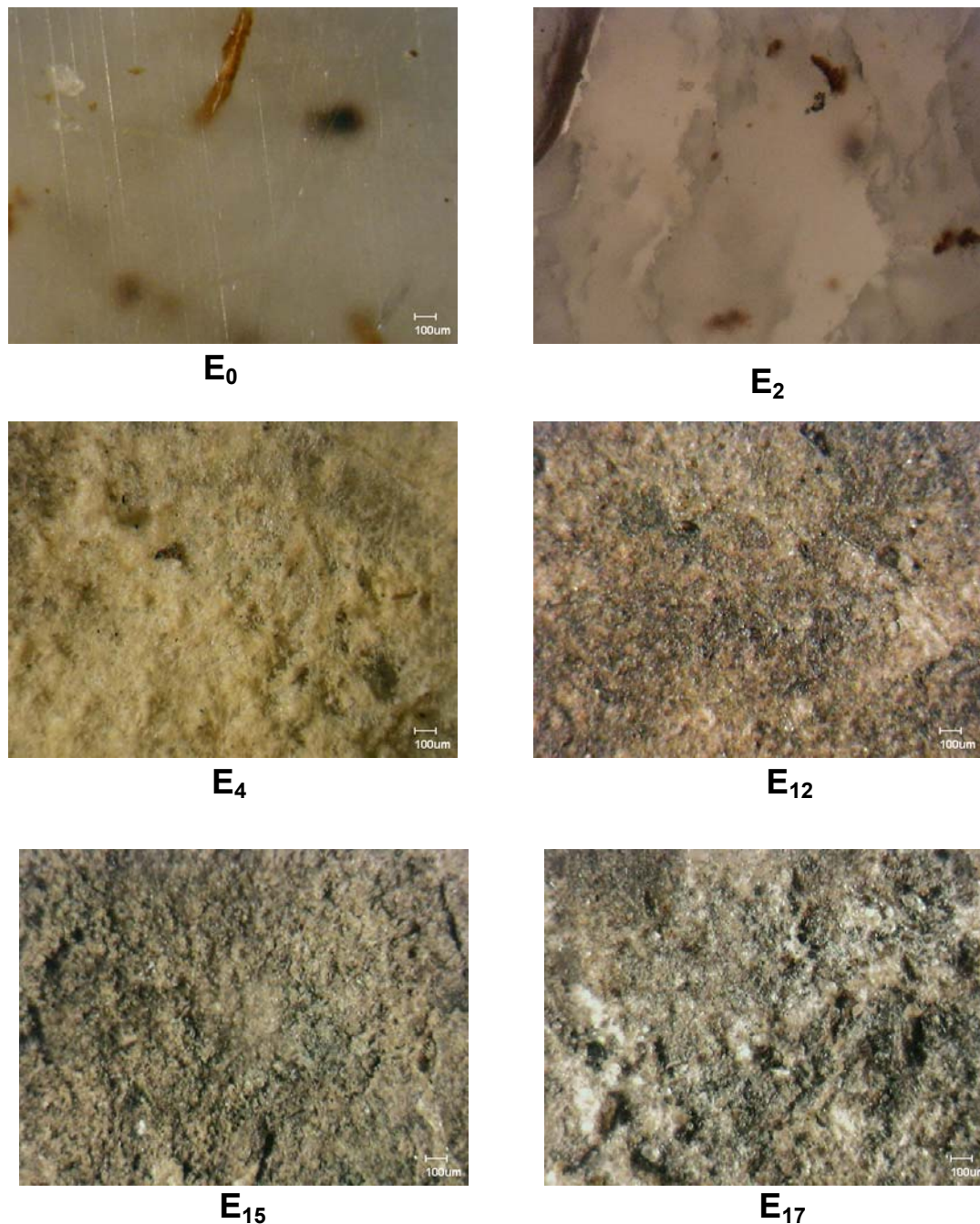


Figura 51– Micrografias de PCL/ Fibra de coco verde de 65 mesh modificadas antes de enterrar (E₀) e após duas (E₂), quatro (E₄), doze (E₁₂), quinze (E₁₅) e dezessete (E₁₇) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade – Aumento de 75X.

As Figuras 50 e 51 mostram a morfologia da superfície dos compósitos que foram processados com fibra de 65 mesh não modificadas e modificadas respectivamente durante o teste de enterro em solo simulado. Observa-se mudanças

significativas na morfologia superficial de cada amostra com o passar das semanas, que é constatada por meio do surgimento de vazios ou orifícios na matriz de cada amostra.

4.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Pelas avaliações por microscopia eletrônica de varredura das amostras pode-se discutir sobre a eficiência do processo de biodegradação, além do impacto do tratamento químico na morfologia das fibras de coco verde, nos compósitos de PCL/fibra de coco verde.

No SEM foram avaliadas as amostras de PCL puro e compósitos de PCL/fibra de coco de 35 mesh e 65 mesh modificadas e não modificadas no tempo zero, duas, quatro, doze, quinze e dezessete semanas de teste de enterro, respectivamente, para cada amostra. A Figura 52 mostra as micrografias de SEM das amostras de PCL puro, durante todo o teste de enterro em solo simulado.

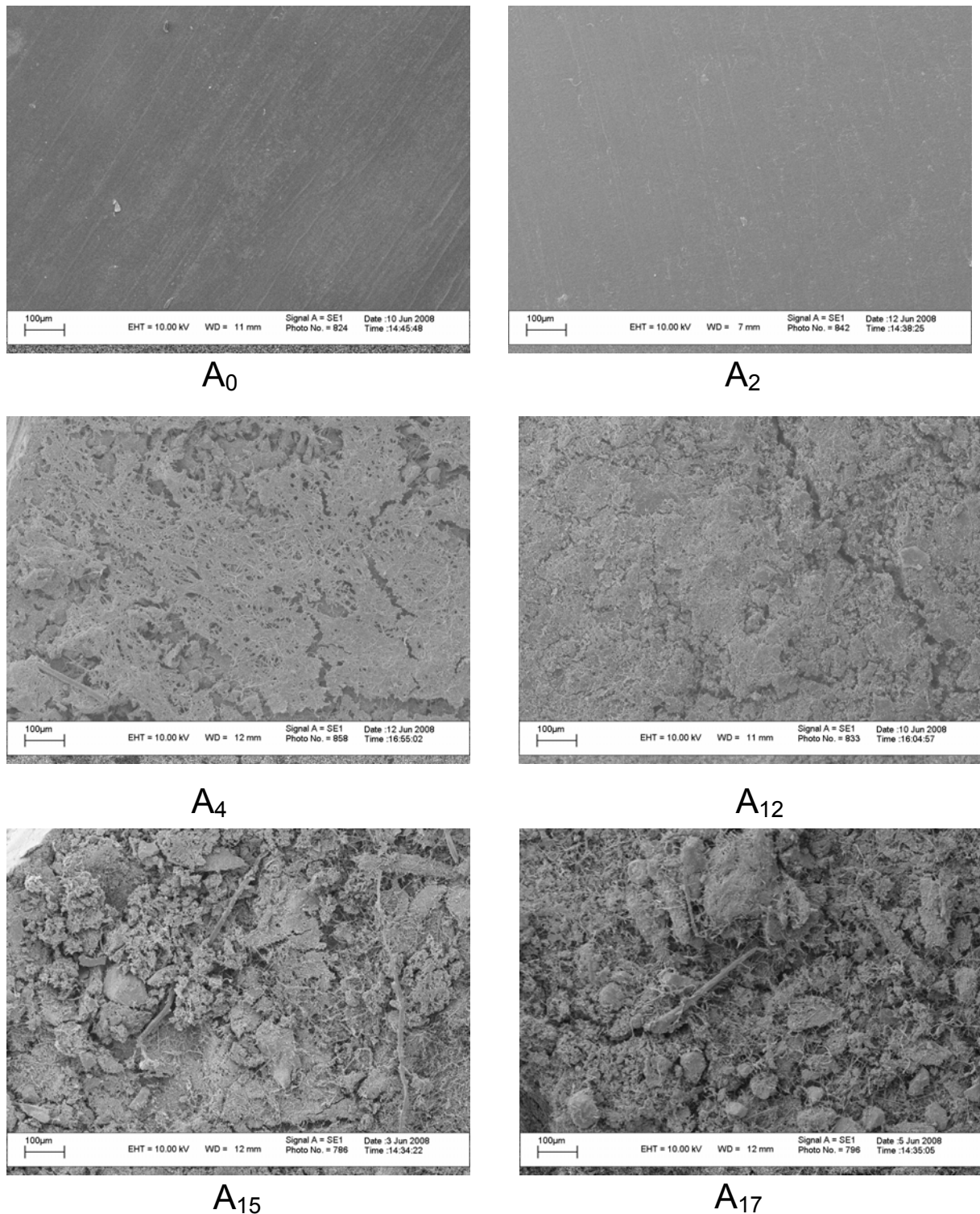


Figura 52 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL puro durante o teste de enterro de solo simulado (A₀, A₂, A₄, A₁₂, A₁₅ e A₁₇) – aumento de 100X.

Na Figura 52 pode-se observar que a superfície da amostra de PCL puro antes do teste de enterro em solo simulado (A₀) é bastante lisa e não apresenta

vazios ou orifícios na superfície do material. Com o passar das semanas do teste de enterro de solo simulado observa-se que as amostras possuem vazios ou orifícios na superfície do material e nota-se uma considerável mudança na morfologia do material.

Na Figura 53 retrata o PCL puro após 17 semanas do teste de biodegradação em solo simulado. A amostra (A_{17}) apresenta uma grande área atacada, com muitos vazios ou orifícios na superfície do material, indicando perda de massa. Comparando a Figura 53 com a Figura 54 (amostra A_4) foi possível verificar mudanças significativas na superfície das amostras de PCL puro, durante o teste de enterro em solo simulado. Portanto, pode-se concluir que este material sofreu uma degradação a partir do início do teste de enterro em solo simulado, uma vez que o PCL é um polímero biodegradável.

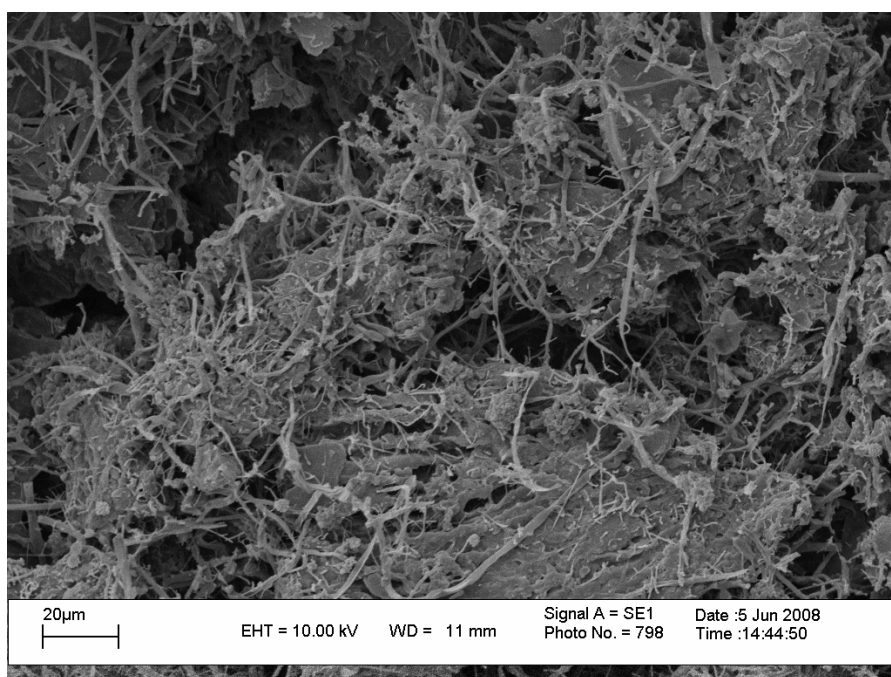


Figura 53 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura PCL puro após 17 semanas de teste de solo simulado - aumento de 500X.

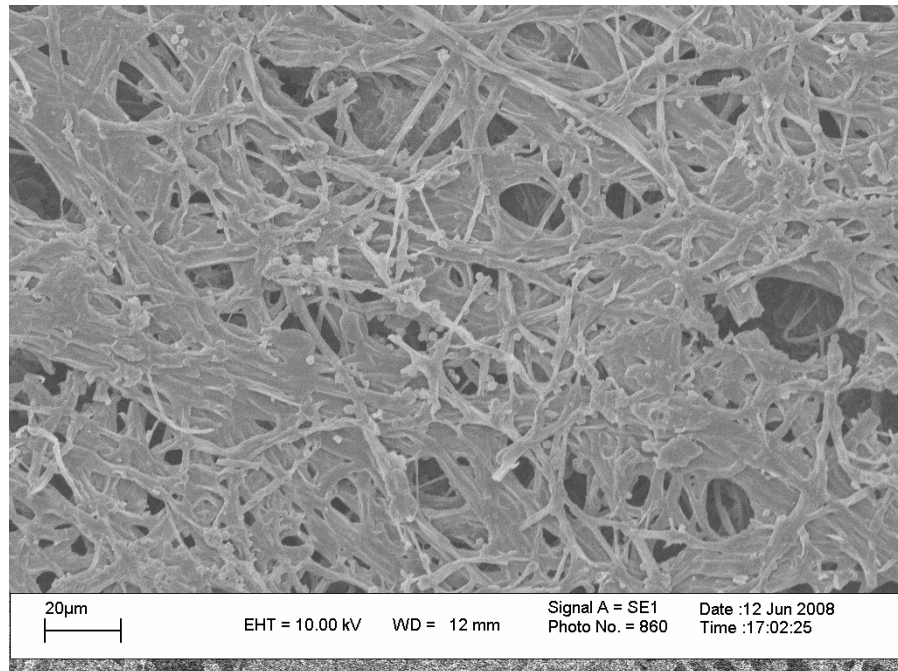


Figura 54 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura PCL puro após 4 semanas do teste de Biodegradabilidade em solo simulado - aumento de 500x.

Nas Figuras 55 e 56 são mostradas micrografias de SEM para os compósitos de PCL/fibra de coco 35 mesh não modificadas e modificadas no tempo de zero, duas, quatro, quinze e dezessete semanas de teste de enterro, respectivamente, com um aumento de 100X.

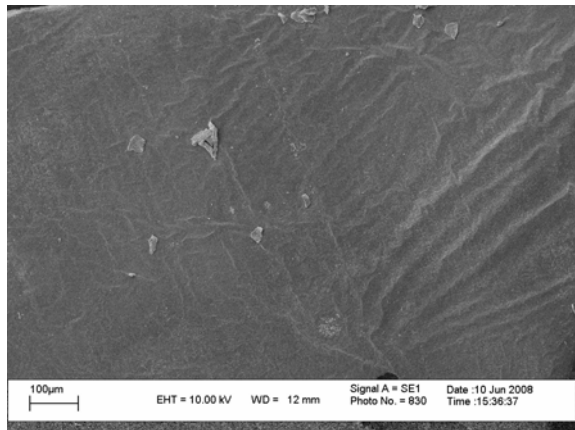
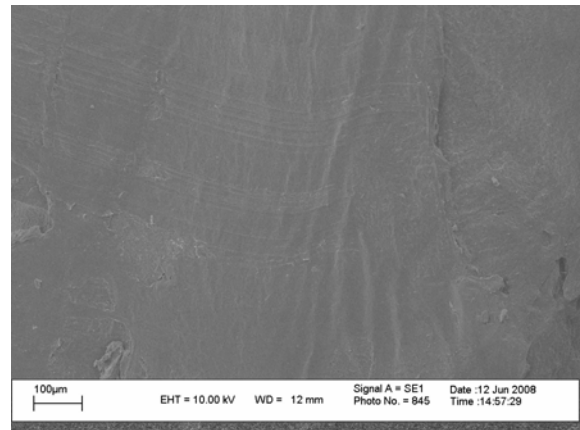
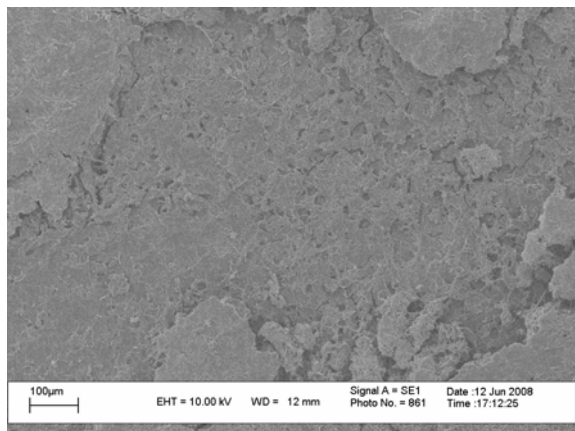
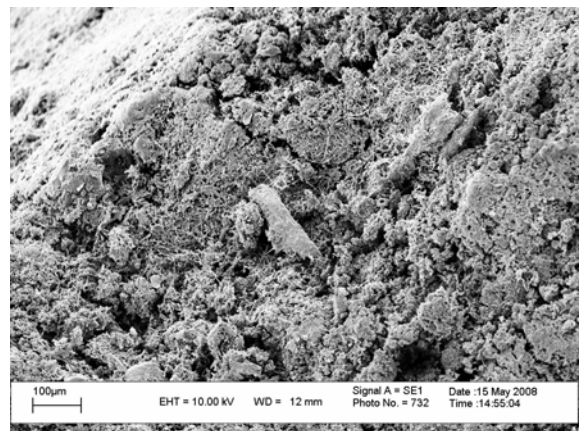
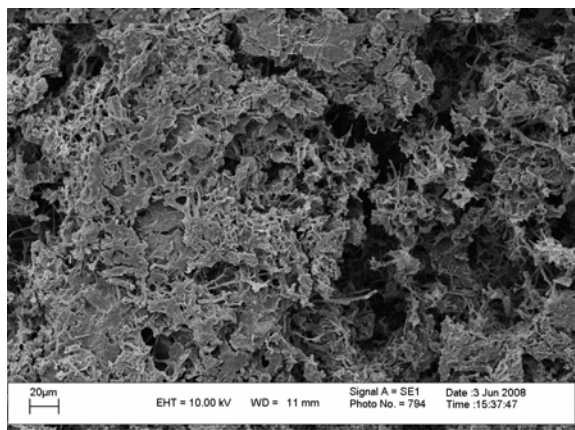
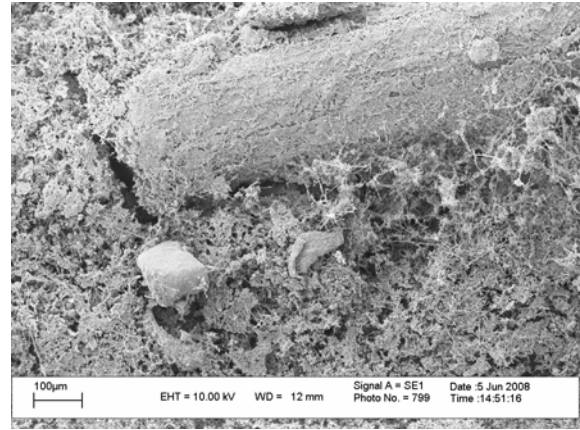
 B_0  B_2  B_4  B_{12}  B_{15}  B_{17}

Figura 55 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL/Fibra de coco de 35 mesh não modificada durante o teste de enterro de solo simulado (B_0 , B_2 , B_4 , B_{12} , B_{15} e B_{17}) – aumento de 100X.

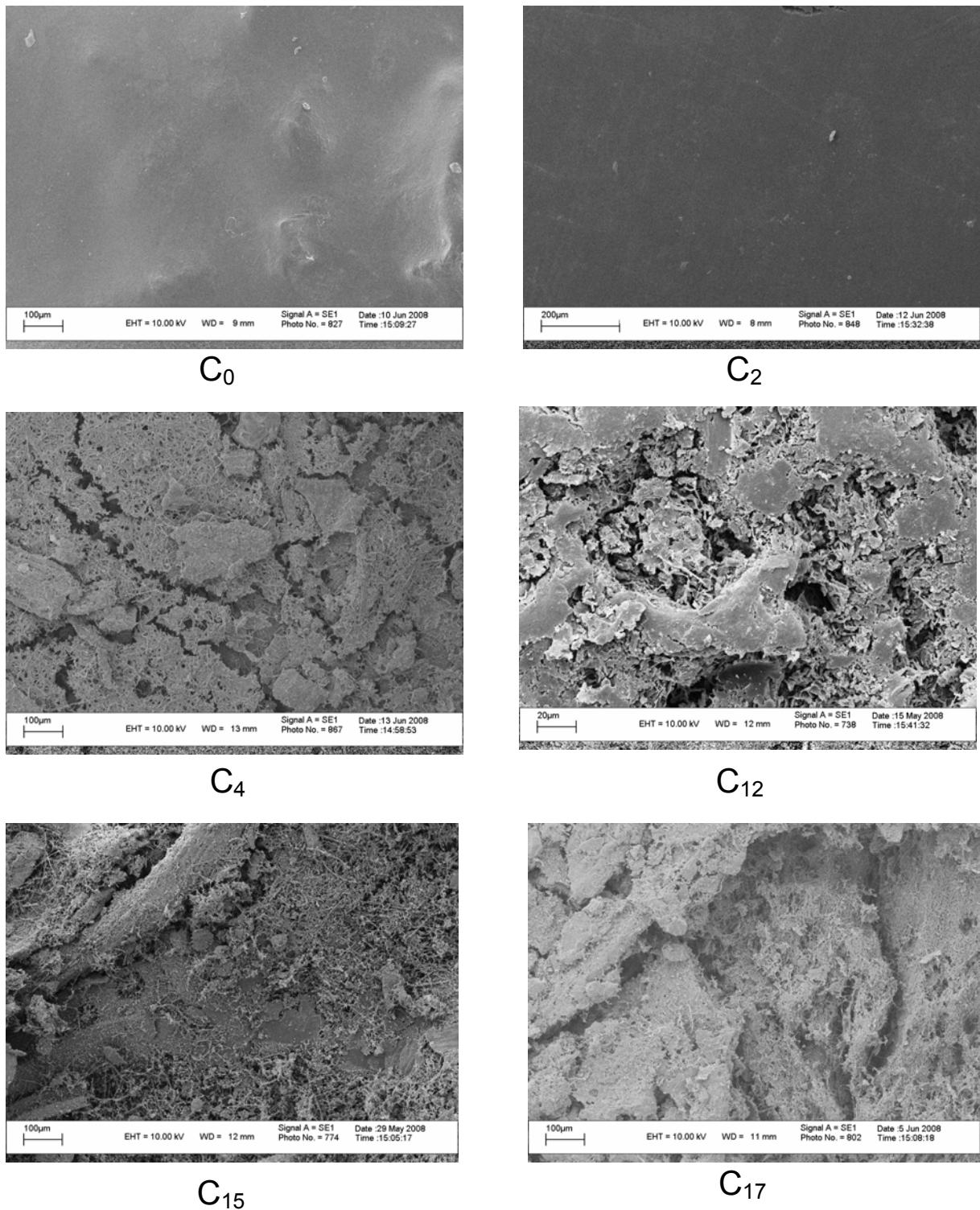


Figura 56 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL/ Fibras de coco de 35 mesh modificada durante o teste de enterro de solo simulado (C₀, C₂, C₄, C₁₂, C₁₅ e C₁₇) – aumento de 100X.

As Figuras 55 e 56 retratam a degradação sofrida pelas amostras, durante o teste de enterro em solo simulado. Nota-se uma considerável alteração na

morfologia das amostras, que é verificada pelo aparecimento de orifícios na superfície de cada amostra que apresentam-se mais acentuados com o passar das semanas como pode ser verificado nas Figuras 57 e 58.

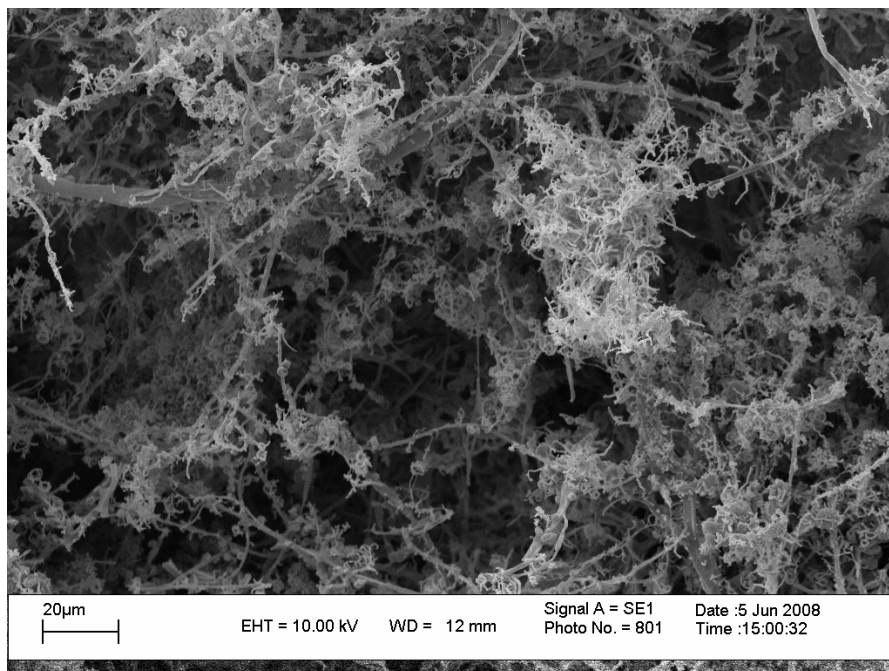


Figura 57 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra B₁₇ depois de 17 semanas de teste - aumento de 500X.

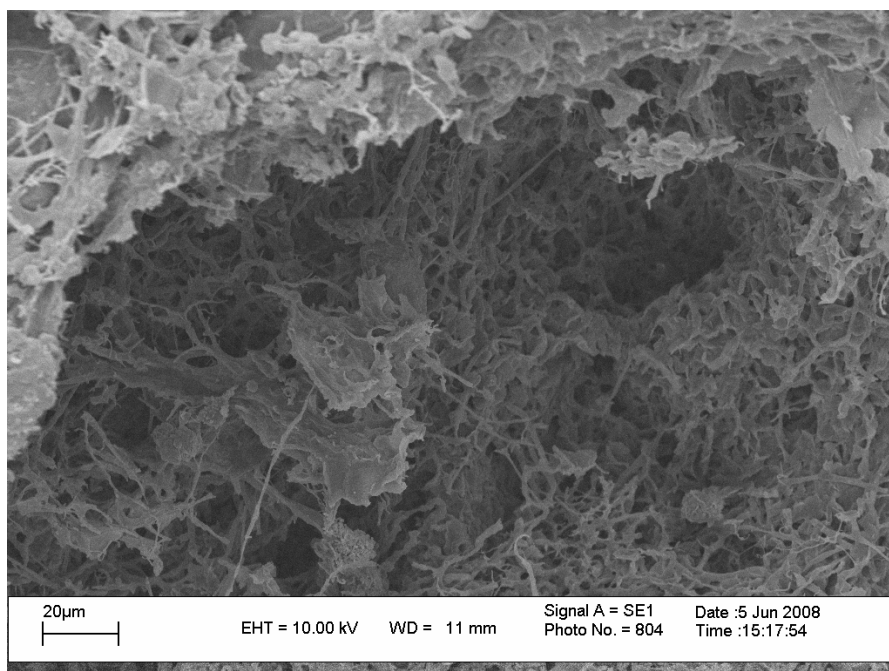


Figura 58 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra C₁₇ depois de 17 semanas de teste - aumento de 500X.

Nas Figuras 59 e 60 são mostradas micrografias de SEM para os compósitos de PCL/fibra de coco 65 mesh não modificadas e modificadas no tempo de zero,

duas, quatro, quinze e dezessete semanas de teste de enterro respectivamente com um aumento de 100X.

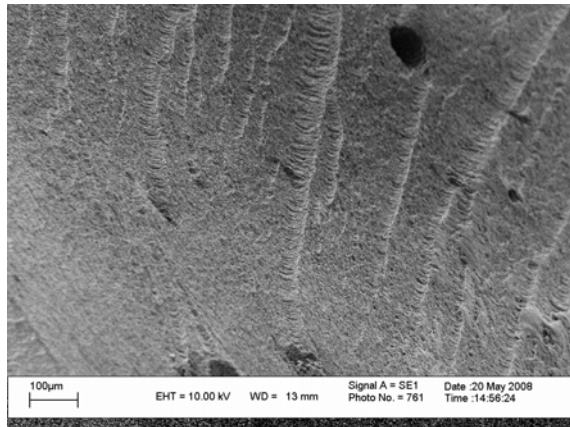
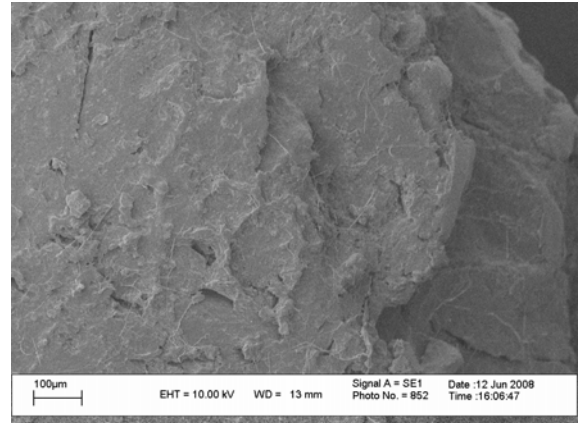
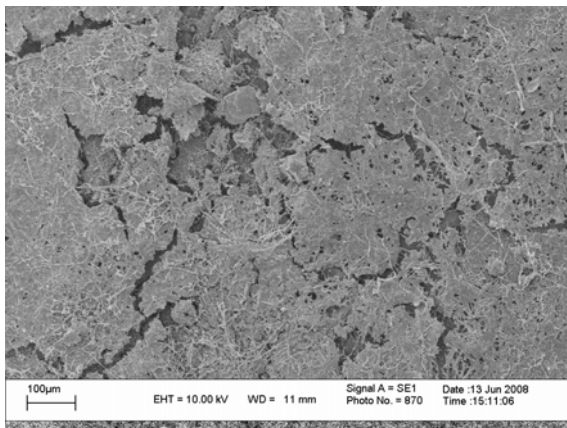
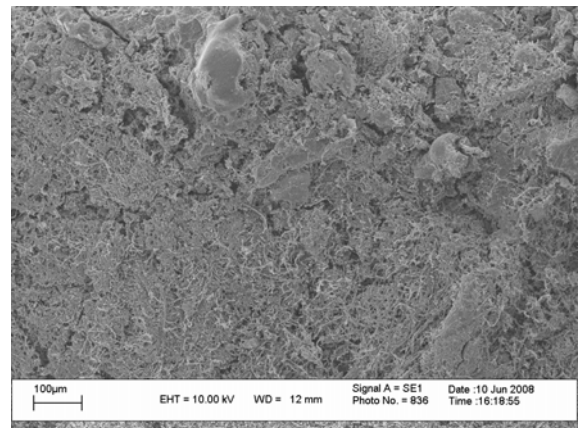
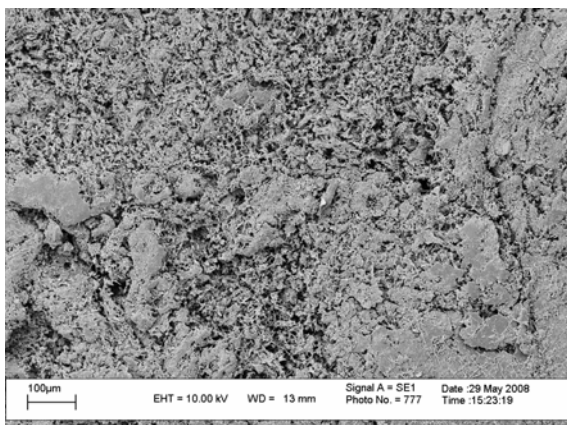
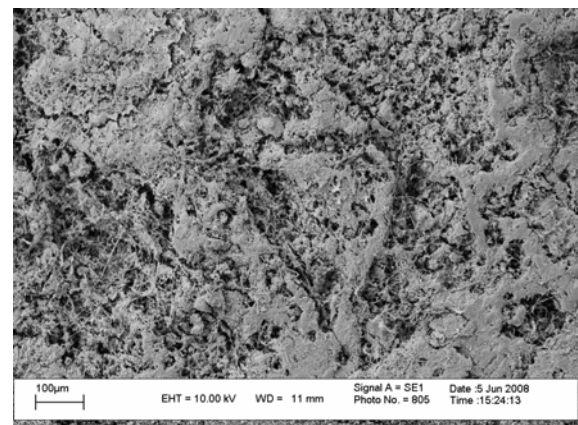
D₀D₂D₄D₁₂D₁₅D₁₇

Figura 59 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL/ Fibras de coco de 65 mesh não modificada durante o teste de enterro de solo simulado (D₀, D₂, D₄, D₁₂, D₁₅ e D₁₇) – aumento de 100X.

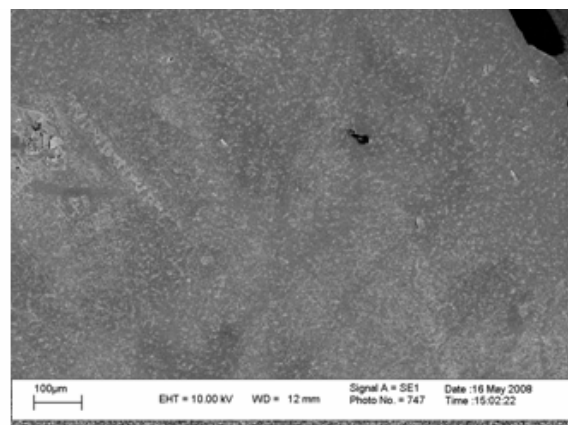
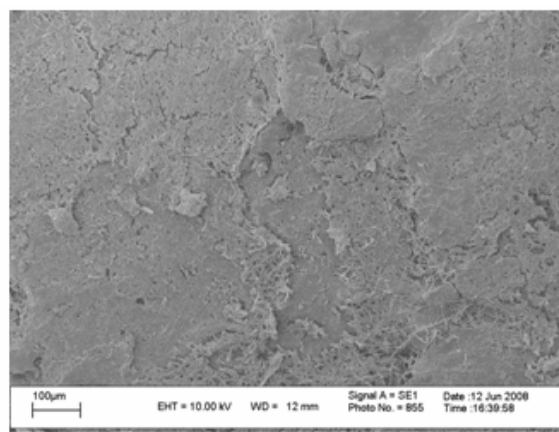
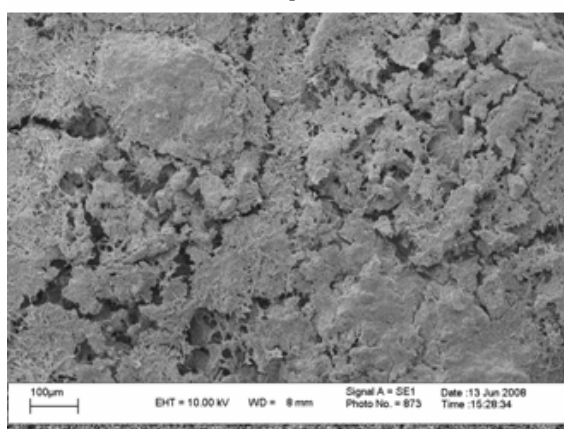
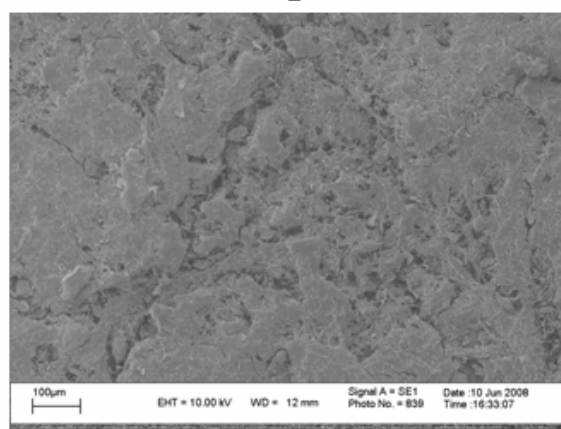
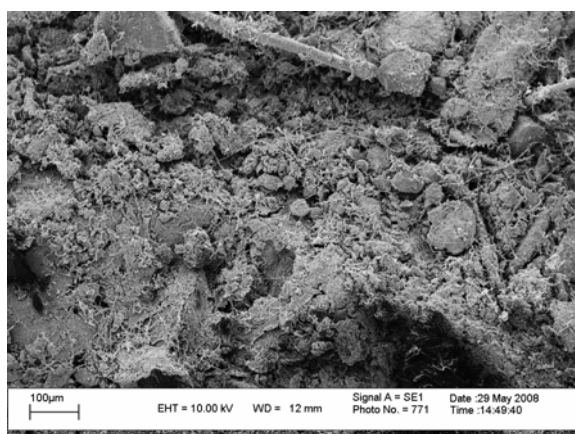
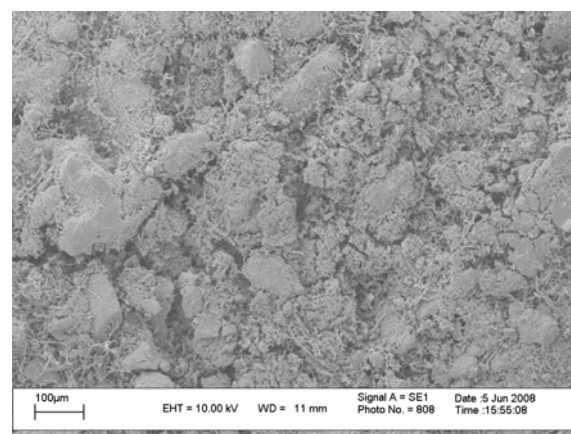
 E_0  E_2  E_4  E_{12}  E_{15}  E_{17}

Figura 60 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras de PCL/ Fibra de coco de 65 mesh modificada durante o teste de enterro de solo simulado (E_0 , E_2 , E_4 , E_{12} , E_{15} e E_{17}) – aumento de 100X.

As Figuras 59 e 60 de mostram a degradação sofrida pelas amostras durante o teste de enterro em solo simulado. Observa-se uma considerável alteração na

morfologia da superfície das amostras, que é verificada pelos orifícios na superfície de cada amostra. Estes orifícios apresentam-se mais acentuados com o passar das semanas, como pode ser verificado nas figuras 61 e 62.

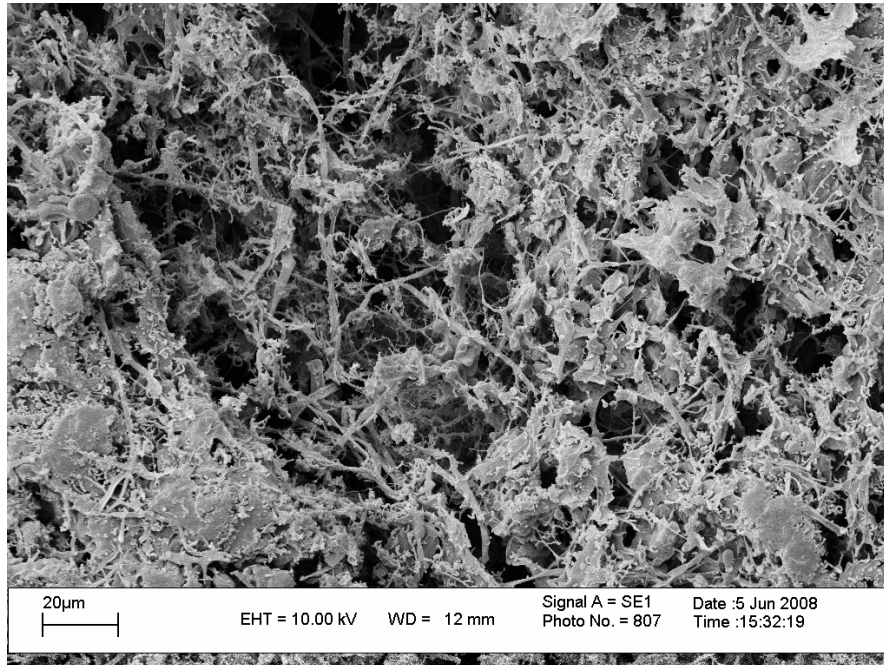


Figura 61 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra D₁₇ depois de 17 semanas de teste - Aumento de 500X.

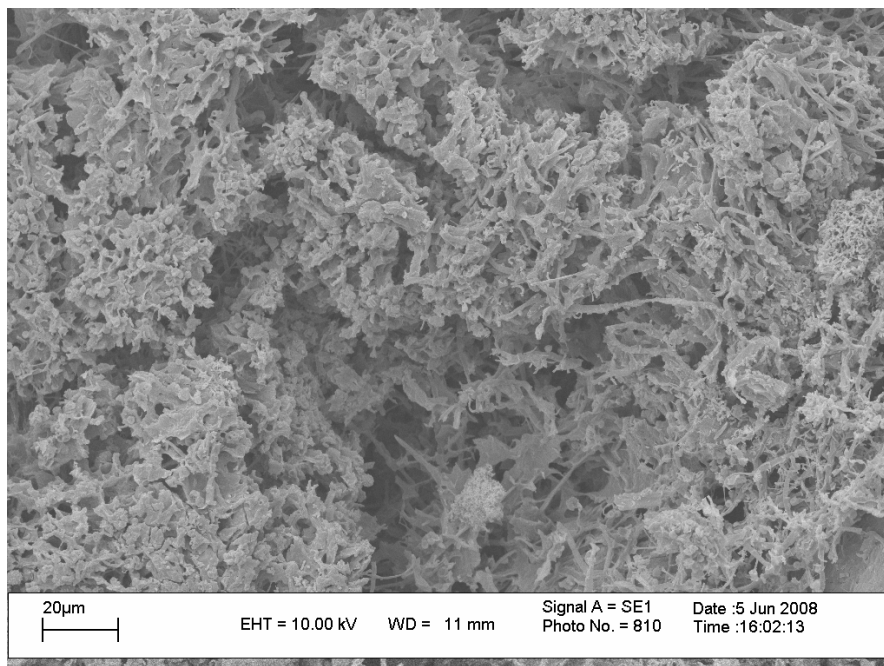


Figura 62 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra E₁₇ depois de 17 semanas de teste - Aumento de 500X.

Em relação à adesão da fibra na matriz de PCL o compósito que apresentou maior aderência entre a fibra e a matriz de PCL foi o que utilizou-se a fibra de 35 mesh modificada, como pode-se ser avaliado nas Figuras 63 e 64, que apresentam as micrografias de PCL/fibra de coco verde de 35 mesh modificadas pelo SEM, com aumento de 100X e de 300X, respectivamente. Nas Figuras 65 e 66 são apresentadas as micrografias dos compósitos de PCL/fibra de coco 35 mesh não modificada e modificada, respectivamente. Observa-se que a fibra de 35 mesh modificada está mais aderida a matriz de PCL, do que a fibra de 35 mesh sem modificação química.

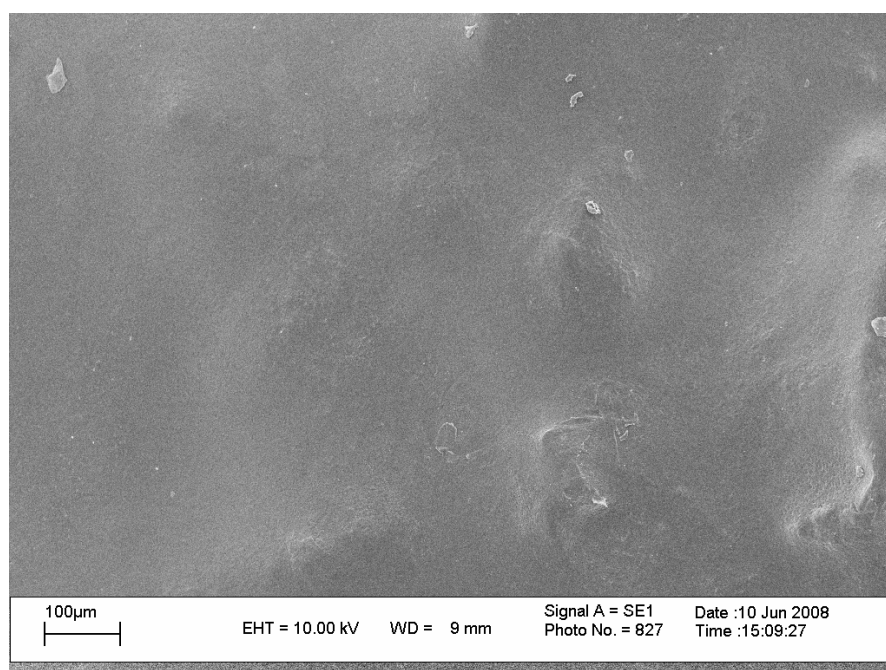


Figura 63 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de PCL/fibra de coco 35 mesh modificada (C₀) - Aumento de 100X.

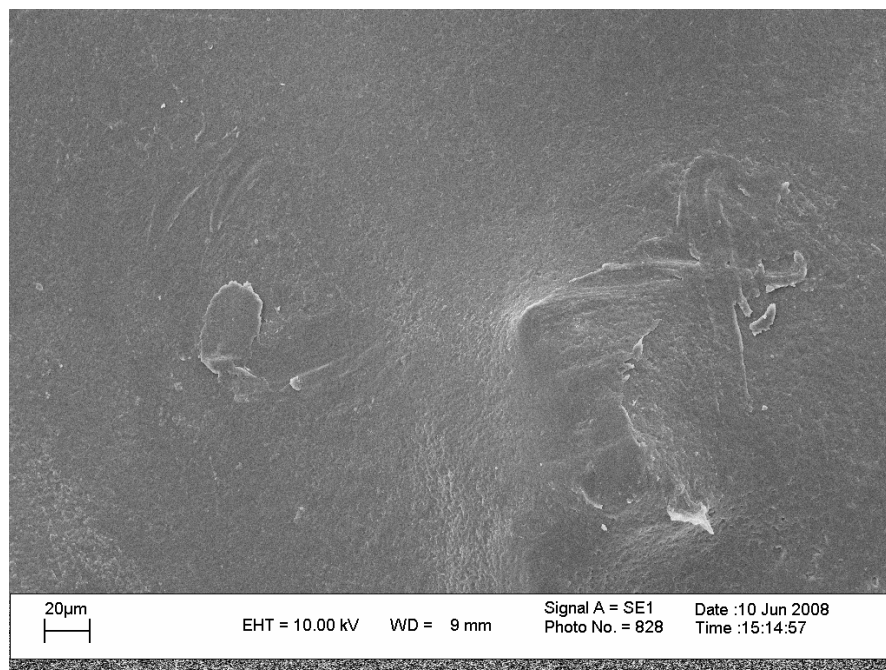


Figura 64 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de PCL/fibra de coco 35 mesh modificada (C₀) - aumento de 300X.

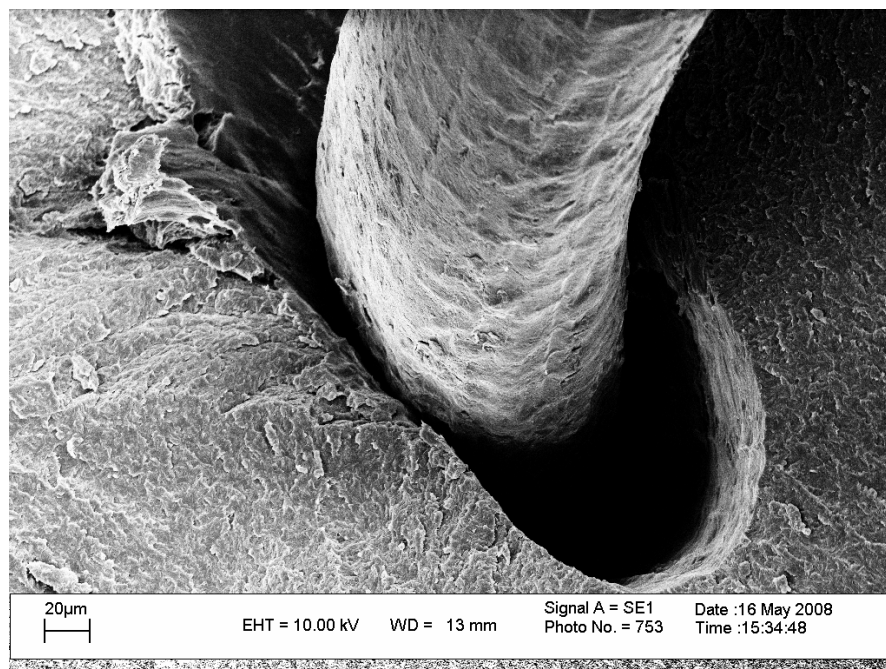


Figura 65 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra PCL/Fibra de coco 35 mesh (B₀) - aumento de 300X.

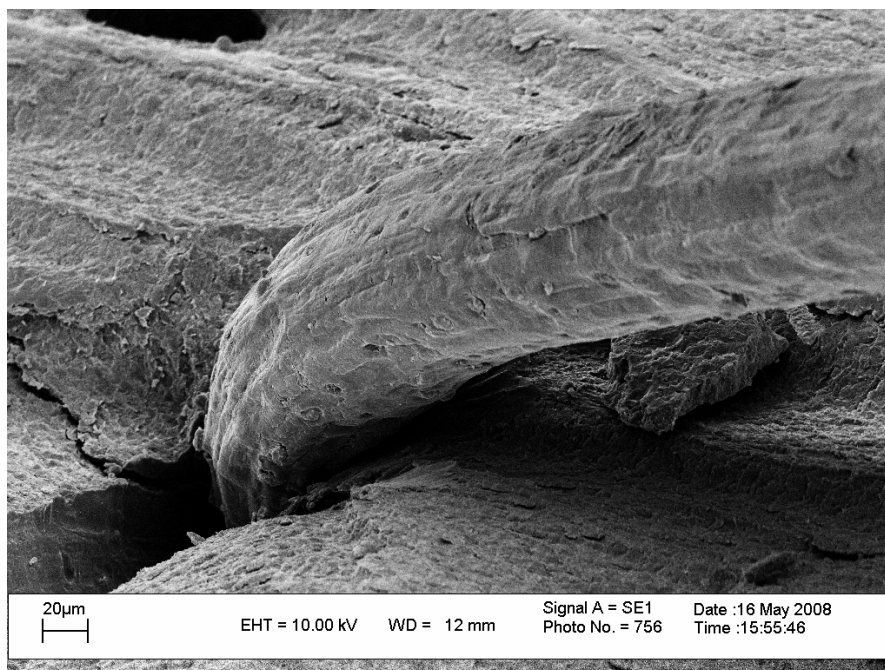


Figura 66 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra de PCL/Fibra de coco 35 mesh modificada (C_0) - aumento de 300X

O compósito de PCL/Fibra de coco 65 mesh não modificada e modificado foram os que apresentaram menor aderência entre fibra e matriz de PCL, como observado nas Figuras 67 e 68 pelo SEM com aumento de 300X. Pode-se notar que as fibras podem ser percebidas na superfície da amostra com a fibra sem tratamento (Figura 67), o que não acontece no compósito com fibra tratada (Figura 68) em que na superfície não é possível a visualização das fibras.

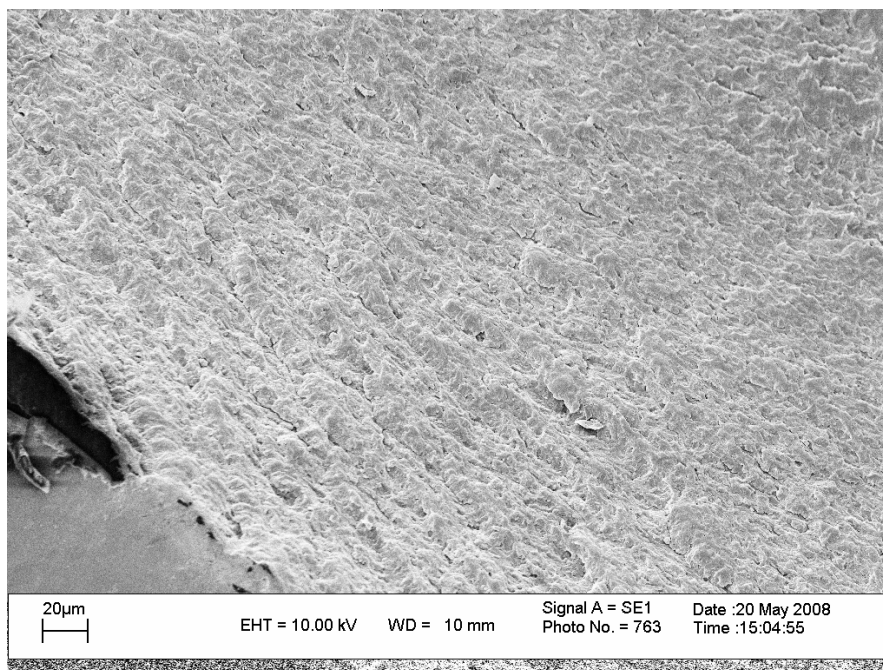


Figura 67 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra PCL/Fibra de coco 65 mesh (D_0) - aumento de 300X

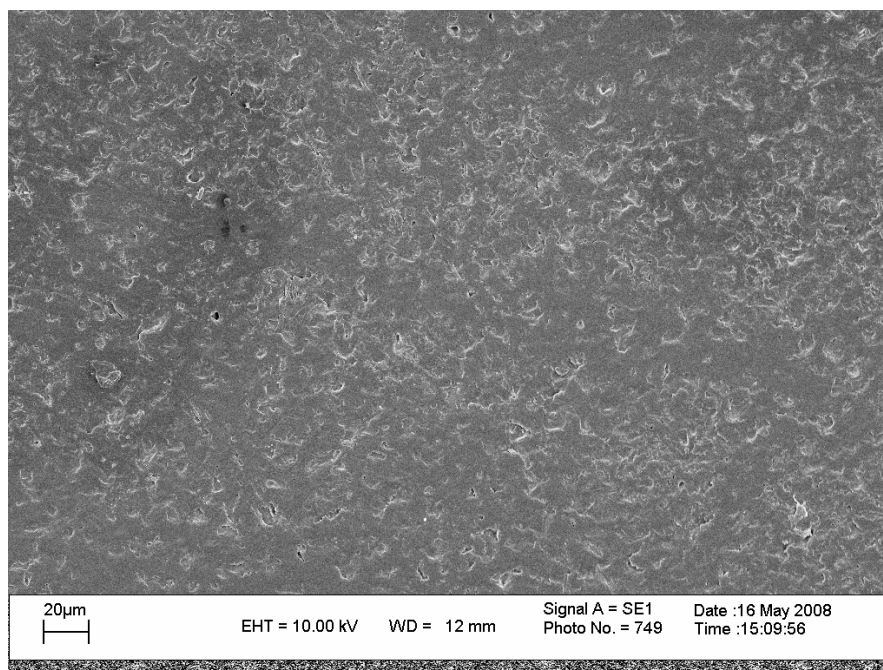


Figura 68 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da amostra PCL/Fibra de coco 65 mesh (E_0) - aumento de 300X.

Pelas avaliações das micrografias de SEM das amostras, observou-se que a aderência da fibra na matriz de PCL foi mais efetiva, utilizando a fibra de 35 mesh modificada do que nos outros compósitos avaliados. A degradação dos compósitos e do PCL puro aumenta com o passar das semanas de teste de solo simulado

devido ao aparecimento de orifícios ou vazios em cada amostra, que já era esperado, uma vez que o PCL e a fibra de coco são materiais biodegradáveis.

4.3.4 Análise por Espectrometria de Absorção na Região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 69, 70, 71, 72, 73 e 74, mostram os espectros de PCL puro (A_0), PCL puro durante o tempo zero, doze e quinze semanas (A_0 , A_{12} , A_{15}), PCL/fibra de coco de 35 mesh (B_0 , B_{12} , B_{15}), PCL/Fibra de coco 35 mesh modificada (C_0 , C_{12} , C_{15}), PCL/fibra de coco 65 mesh (D_0 , D_{12} , D_{15}) e PCL /fibra de coco 65 mesh modificada (E_0 , E_{12} , E_{15} , respectivamente), realizado por ATR.

A Figura 69 apresenta o espectro do A_0 durante o tempo zero antes do enterro do teste de solo simulado. Observa-se as deformações axiais de carbonila ($C=O$) a 1720 cm^{-1} , e de $C-O$ a 1172 cm^{-1} que comprovam a identificação do produto como sendo um éster de acordo com Rosa e Pântano (2003). Além destas bandas, foi possível identificar as bandas resultantes de estiramento da ligação $OC-O$ a 1239 cm^{-1} , bandas de 2944 cm^{-1} e 2865 cm^{-1} de estiramentos – CH – e a banda de 731 cm^{-1} característica de $-(CH_2)_n-$, onde $n \geq 4$ (NAKANISHI, (1962); BALSAMO et al., (2004); SANTOS, (2004); AGARWAL et al., (1998)). A banda característica da fase cristalina do PCL é identificada na banda de 1293 cm^{-1} , conforme descrito na literatura (NAKANISHI, (1962)).

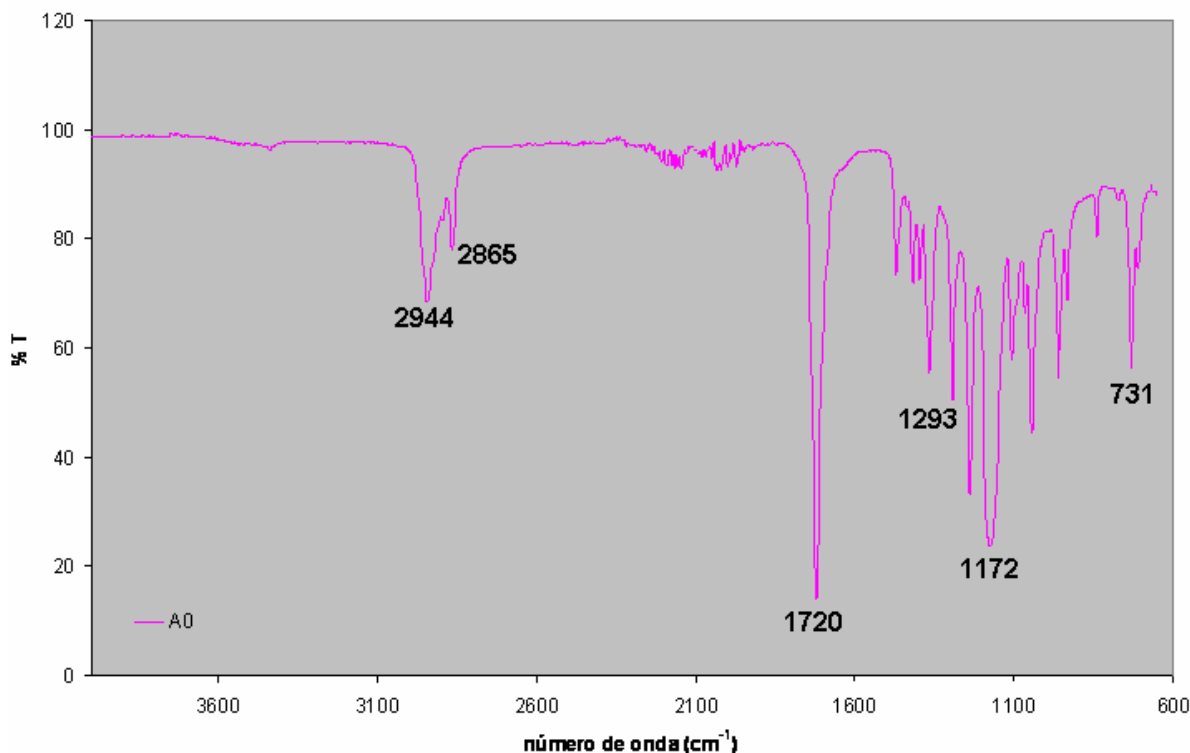


Figura 69 – Espectro de FTIR da amostra de PCL puro antes do teste de solo simulado (A₀).

A Figura 70 mostra o espectro de FTIR da amostra de PCL puro, durante o tempo de enterro no solo simulado, ou seja, durante o tempo de zero, doze e quinze semanas de enterro no solo. Pode-se observar o aparecimento de bandas de pequena intensidade na região em torno de 3300 cm⁻¹, que podem estar relacionadas a absorção de água, pelas amostras A₁₂ e A₁₅.

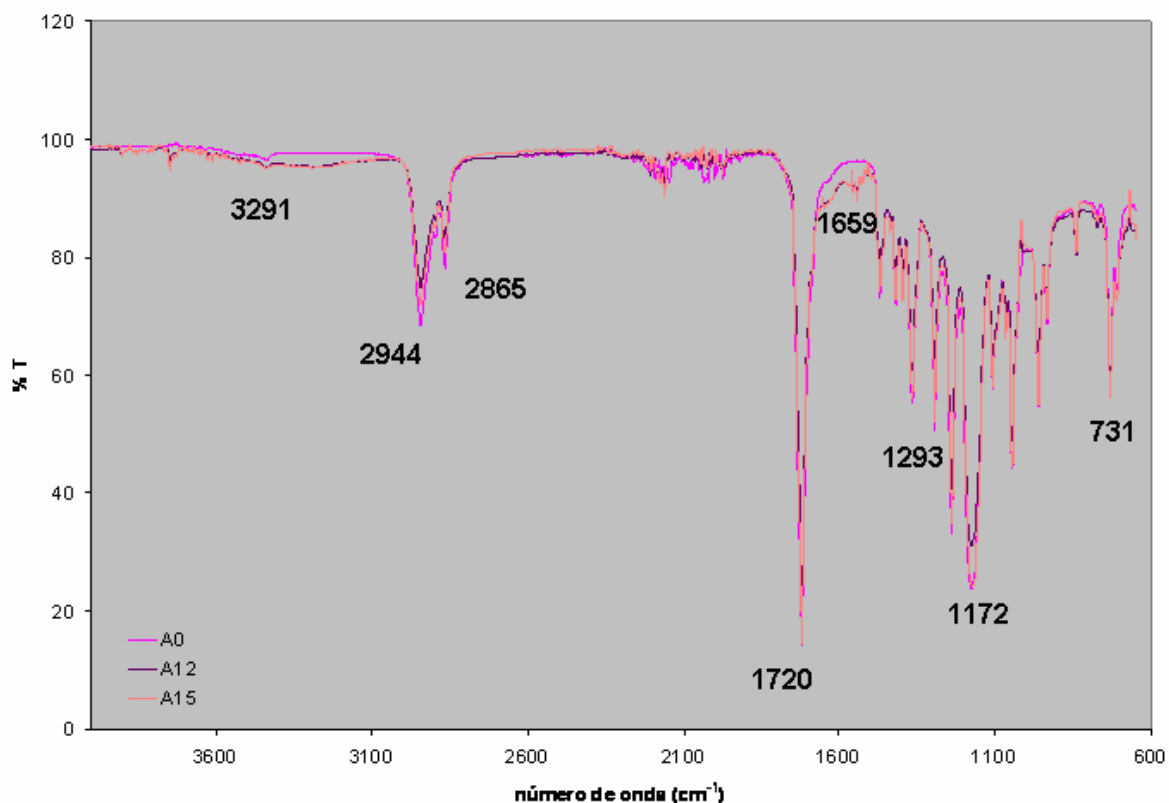


Figura 70 – Espectro de FTIR da amostra de PCL puro durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (A_0 , A_{12} e A_{15}).

As Figuras 71, 72, 73 e 74 apresentam os espectros de FTIR das amostras de PCL/fibra de coco com 35 não modificada e modificada e PCL/fibra de coco de 65 mesh não modificada e modificada, durante o teste de enterro em solo simulado. Observa-se a presença das mesmas bandas relacionadas na Figura 70. Vale ressaltar a presença de bandas de intensidade baixa em torno de 3300 cm^{-1} , que pode esta relacionada à provável absorção de água pelas as amostras, durante o teste de enterro. (Santos, (2004)). Observa-se ainda o aparecimento da pequena banda em torno de 1659 cm^{-1} relacionada carbonila de ácido alifático saturado, resultante da reação de hidrólise do PCL, que ocorreu devido á presença de água. (SILVERSTEIN (1979)).

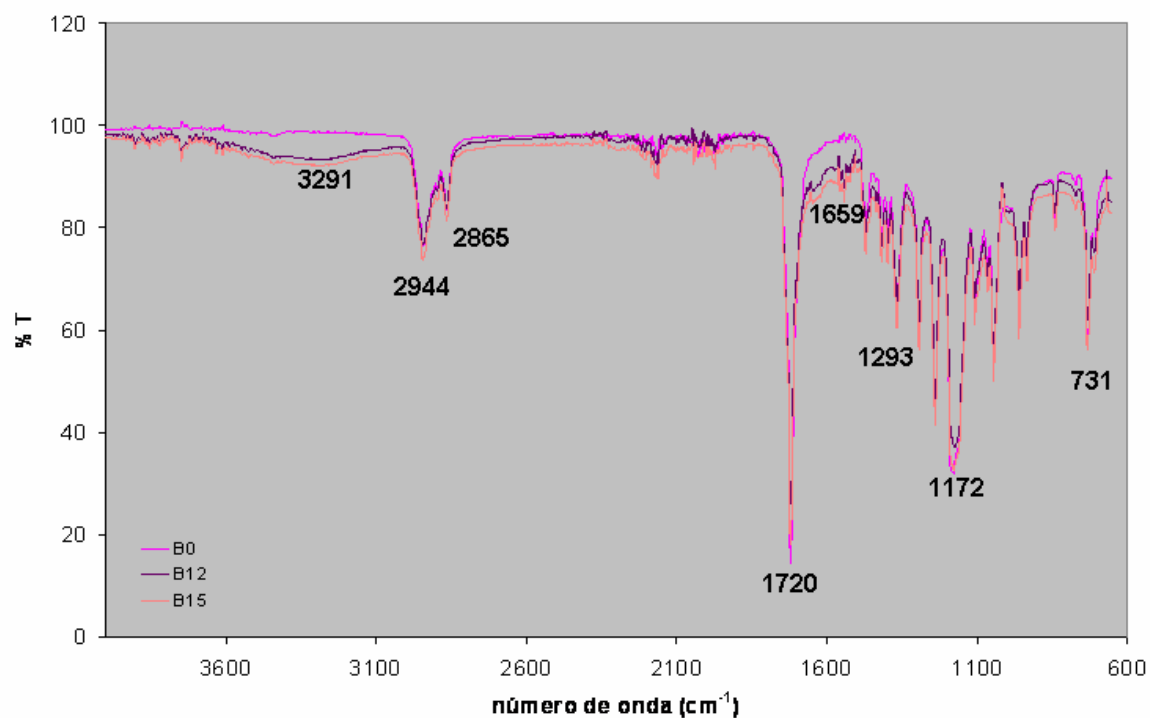


Figura 71 – Espectro de FTIR da amostra de PCL/fibra de 35 mesh durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (B₀, B₁₂ e B₁₅).

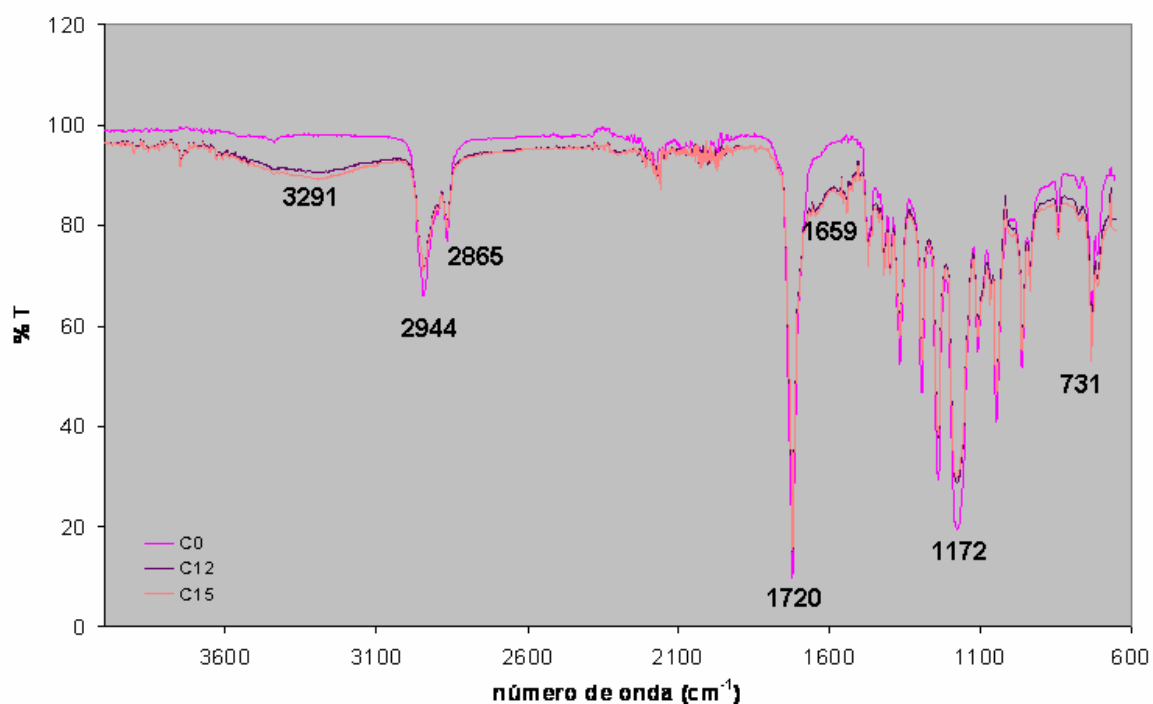


Figura 72 – Espectro de FTIR da amostra de PCL/fibra de coco de 35 mesh modificada durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (C₀, C₁₂ e C₁₅).

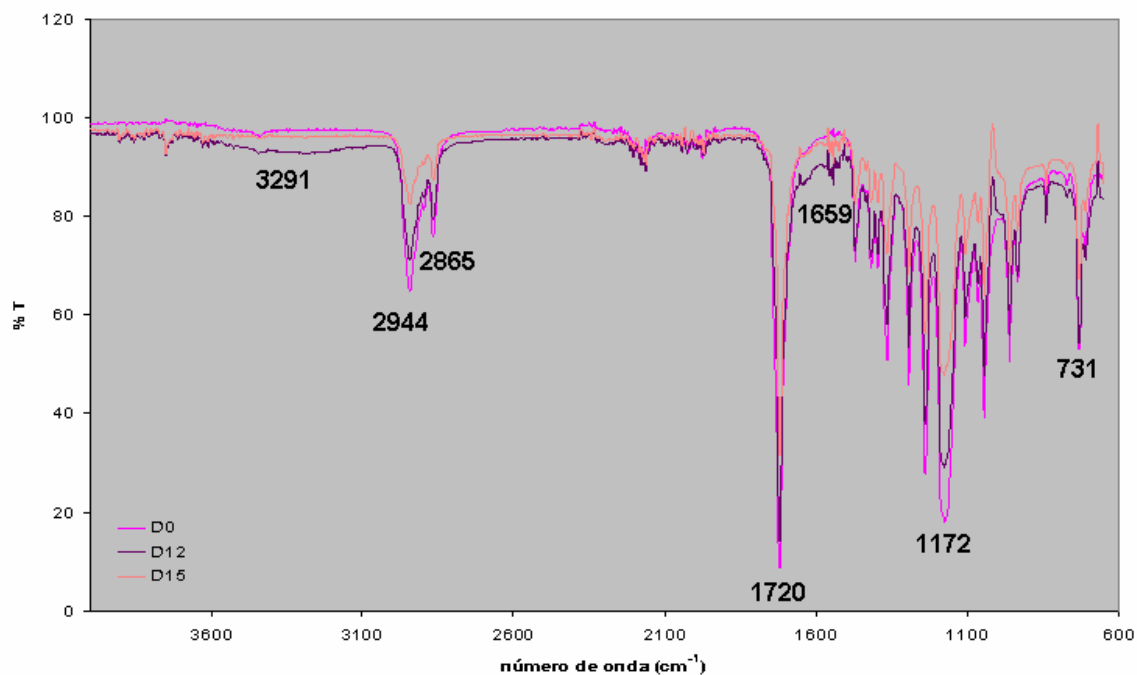


Figura 73 – Espectro de FTIR da amostra de PCL/fibra de coco de 65 mesh durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (D₀, D₁₂ e D₁₅).

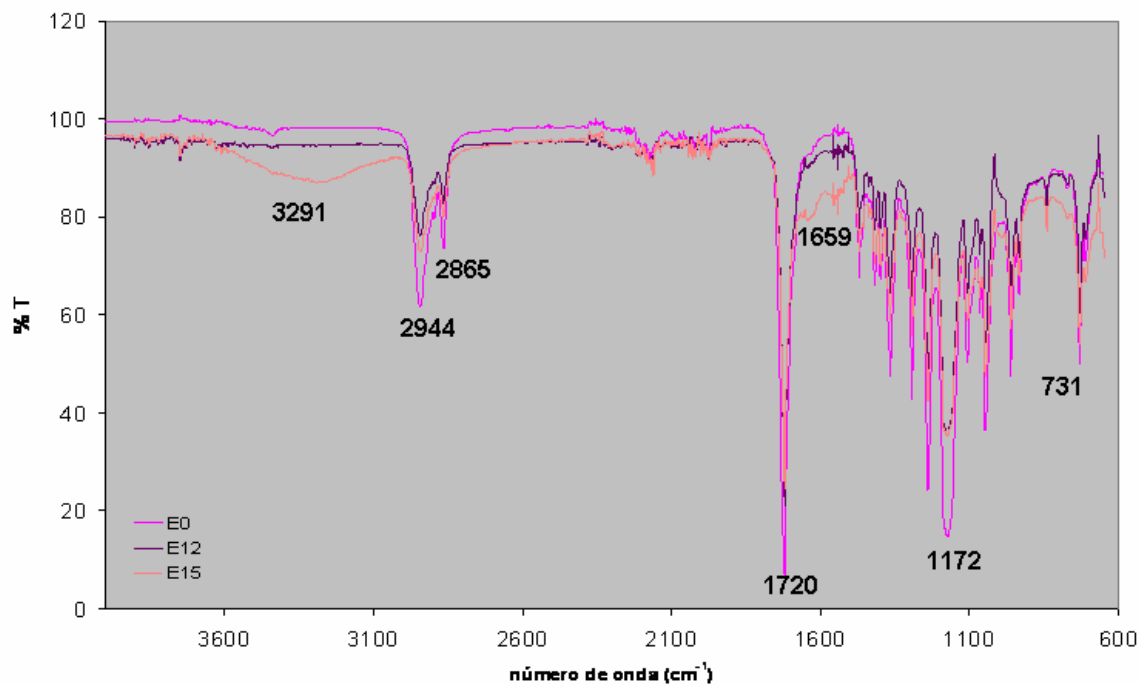


Figura 74 – Espectro de FTIR da amostra de PCL/fibra de 65 mesh modificada durante os tempos de zero, doze e quinze semanas do teste de solo simulado (E₀, E₁₂ e E₁₅).

De acordo com os resultados de FTIR, é possível confirmar que as amostras sofreram degradação química, durante o teste de enterro em solo simulado, comprovada pelo aparecimento de bandas em torno de 3300 cm^{-1} e de bandas de 1659 cm^{-1} , que estão relacionadas à presença de umidade (absorção de água pela amostras) e aprovável formação de grupos funcionais ácidos derivados da reação de hidrólise do éster. Vale ressaltar conforme relatado na literatura a degradação química, pode preceder ou ocorrer simultaneamente a degradação microbológica (ROSA, et al, ((2002)).

5 CONCLUSÕES

- ✓ O tratamento químico de reação por acetilação foi efetivo para modificar as fibras de coco verde química e morfologicamente. A presença de grupos funcionais acetila foi confirmada por FTIR e a morfologia da superfície das fibras passou de lisa para rugosa.
- ✓ A modificação na fibra gerada pelo tratamento químico provocou o aumento da adesão da fibra na matriz de PCL.
- ✓ O compósito de PCL/fibra de coco verde com tamanho de fibra de 1,3 cm (peneira de 35 mesh) modificada foi aquele que apresentou melhor adesão e incorporação da fibra na matriz.
- ✓ A incorporação das fibras de coco verde na matriz de PCL provoca diminuição da cristalinidade do PCL que ocorre devido a presença da fibra gerar uma desorganização no empacotamento das cadeias na matriz.
- ✓ A incorporação das fibras de coco verde na matriz de PCL não altera a resistência térmica do PCL.
- ✓ Tanto PCL puro quanto os compósitos de PCL/fibra de coco sofreram degradação química durante o teste de enterro em solo simulado.
- ✓ Os compósitos de PCL/fibra de coco verde com ou sem modificação química preparados podem ser considerados **materiais biodegradáveis**, de acordo com a Norma de Biodegradabilidade.
- ✓ O tratamento químico na fibra de coco verde aumenta ligeiramente o tempo de biodegradação do compósito de PCL/fibra de coco verde.
- ✓ A resistência térmica dos compósitos de PCL/fibra de coco verde não se alterou durante as 17 semanas de teste de biodegradabilidade.

SUGESTÕES

- ✓ Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos e do PCL puro por meio do teste de tração x deformação.
- ✓ Avaliar a biodegradabilidade dos compósitos PCL/fibra de coco verde comparando diferentes testes: solo simulado, solo compostado e o teste de sturm.
- ✓ Realizar outras modificações químicas na fibra de coco verde e posterior avaliação da adesão da fibra de coco na matriz de PCL e da degradação do compósito em solo simulado.
- ✓ Preparar compósitos com maiores teores de fibra de coco para a verificação da incorporação na matriz e degradação dos compósitos.
- ✓ Acompanhar as mudanças na estrutura química dos compósitos de PCL/fibra de coco e do PCL puro antes, durante e após o ensaio de biodegradação por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-SHARKH, B.F., HAMID, H. Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis. **Polymer Degradation and Stability**. v. 85, n.3, p. 967-973, 2004.

AGARWAL, M.; KOELLING, K.W.; CHALMERS, J.J.; **Characterization of the degradation of Polylactic Acid Polymer in a solid substrate environment**. Biotechnol. Prog., v.14, p. 517 – 526, 1998.

ALENCAR, J.N., GOMEZ, J.G.C., SILVA, L.F., CASTRO, M.L., WANG, S.H. **Congresso Brasileiro de Polímeros**. 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM D 5338 – 98**. Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions. v. 08.03, , p.472, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **ASTM G 160 - 03**. Standard practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial. v. 14.04, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. Terminology Relating to plastics: **ASTM D 883-99**, annual book of ASTM STANDARDS, v.08.01, 2000.

A REVISTA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO EM PORTUGAL, 2004. **Materiais inteligentes**.

BALSAMO, V. et al.; Miscibilidad em mezclas de Poli(estireno-co-anhídrido maleico) y Poli(ε-caprolactona) (SMA/PCL). **Revista Latino americana de Metalurgia**. v. 24(1): p. 17 – 30, 2004.

BARBANTI, S.H., ZAVAGLIA, C.A.C., DEUK, E.A.R. Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos – Polímeros. **Ciência e tecnologia**, v.15, n. 1, p. 13-21, 2005.

BMW GROUP, **Renewable raw materials in car production**. Disponível em <<http://www.nnfcc.co.uk/nnfcclibrary/productreport/download>>. Acesso em 09 set. 2006.

BLEDZKI, A.K, O.wood fibre reinforced polypropylene composites: Effect of fibre geometry and coupling agent on physico-mechanical properties. **Applied Composite Materials**. v.10, n.6, p. 365-379, 2003.

BOUNEKHEL, M; MCNEILL, I.C. **Polymer Degradation and Stability**. v.49, p. 347, 1995.

BOUNEKHEL, M; MCNEILL, I.C. **Polymer Degradation and Stability**. v. 51, p. 35, 1996.

BRAUNEGG, G.; LEFBVRE, G.; GENSER, K.F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. **Journal of Biotechnology**, v.65, p.127-161, 1998.

CABRAL, H., CISNEROS, M., KENNY, J.M., VAZQUEZ, A., BERNAL, C.R. Structure-properties relationship of shot jute fiber-reinforced polypropylene composites. **Journal of Composite Materials**. v. 39, p.51-65, 2005.

CAMPANELLI, J.R.; KAMAL, M.R. COOPER, D.G. **Journal of Applied Polym. Science**. v.48, p. 443, 1993.

CARASCHI, J.C.; RAMOS, U. M.; LEÃO, A.L. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação. **Acta Scientiarum**, v.24, n. 6, p. 1609-1614, 2002.

CATIA B. Handbook Of Biodegradable Polymers. **Rapra Technology Limited**, 2005.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Prog. Polymer Science**, London, v.23, p.1273-1335, 1998.

CHUN, Y.S.; KYUNG, Y.J.; JUNG, H.C.; KIM, W.N. Thermal and rheological properties of poly(ϵ -caprolactone) and polystyrene blends. **Journal Polymer**, v. 41, p. 8729-8733, 2000.

COUTINHO, B.C.; MIRANDA, G.B.; SAMPAIO, G.R.; SOUZA, L.B.S.; SANTANA, W.J.; COUTINHO, H.D.M. A importância e as vantagens do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável). **HOLOS**, Ano 20, p. 76-81, 2004.

COUTO, L. O.; **Polímeros biodegradáveis** . 2006. 30 f. Seminário (Mestrado em Química – Polímeros) Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

COUTTS, R.S.P., WARDEN, P.G. Effect of compaction on the properties of air-cured wood fibre reinforced cement. **Cement and Concrete Composites**. V.12, p.151-156, 1990.

CORREA , C.A. et al. Wood Plastic composites. **Polímeros, Ciências e Tecnologia**. v.13, n. 3, p. 154-165, 2003.

DOTY, L.F. **Oxo-biodegradable Plastics**. 2005.

DUARTE, M.A.T; JÚLIO C.F. Estudo da Compactação a Frio de Poli (3-Hidroxibutirato)-Morfologia e Resistência à Compressão. **Revista Matéria**, v. 9, n. 4, p. 386 – 391, 2004.

ESPERT, A., VILAPLANA, F., KARLSSON, S. Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood one-year crops in polypropylene composites

and its influence on their mechanical properties. **Composites Part A-Applied Science and Manufacturing**. V. 35, n.11, p.1267-1276, 2004.

FIALHO, S.L., REGO, M.G.B., CARDILLO, J.A., SIQUEIRA, R.C., JORGE, R., JÚNIOR, A.S.C. Implantes biodegradáveis destinados à administração intra-ocular. **Arq. Brás Oftalmol**, v.66, p 891-896, 2003.

FURTADO, C.R.G., LEITE, M.C.A.M., LEBLANC, J.L., ISHIZAKI, M.H., VISCONTE, L.Y. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibra de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros: ciências e tecnologia**. v. 16, n. 3, p. 182-186. 2006.

FRANZ, G. & BLASCHECK, W. **Cellulose**. In: Methods In Plant Biochemistry. v. 2, p.291-322, 1990.

GAUTHIER, R., JOLY,C., COMPAS, A., GAULTIER, H., ESCOUBES, M. Interfaces in polyolefin/cellulosic fibre composites: chemical coupling, morphology, correlation with adhesion and aging in moisture. **Polymer Composites**. V. 19, n.3, p. 287-300. 1998.

GEETHAMMA, V. G., MATHEW, K. T., LAKSHMINARAYANAN, R., THOMAS S. Composite of short coir fibres and natural rubber: effect of chemical modification, loading and orientation of fibre. **Polymer**, v. 39, n. 6-7, p. 1483-1491, 1998.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Edible Wheat Glúten Filmes: Influence of the Main Process Variables on Films Properties using Response Surface Methodology. **Jornal of Food Science**, v.57, n.1, 1992.

GRIFFIN, M.S. Utilización de materias primas vegetales para la producción de materiales de construcción: análisis crítico. **Tabajo Especial (Agregado)** – Universidad Central de venezuela - Facultad de Arquitectura y Urbanismo, Caracas, 11p, 1994.

HANDBOOK OF BIODEGRADABLE POLYMER, **Rapra Technology**, 2005.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer. New York: Wiley, p.158, 1994.

HIROTSU, TOSHIHIRO; KETELAARS, A.A.J.; NAKAYAMA, K. Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) - polycarbonate blend sheets. **Polymer Degradation and Stability**. V.68, p. 311-316, 2000.

INNOCENTINI-MEI, L.H.; MARIANI, P.D.S.C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs), 2005.

JOHN, V. M. Pesquisa e desenvolvimento de mercado para resíduos. In: Workshop reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil, 1996, São Paulo. **Anais de São Paulo:EP-USP/Antac**, p. 21-30, 1997.

JÚNIOR, H. S., AGOPYAN, V., OLIVEIRA L. Estudo da microestrutura das fibras vegetais e de suas implicações sobre o desempenho de compósitos cimentícios. **Engenharia Agrícola Jaboticabal**, v.17, n.1, p.113-124, 1997.

KAMIO,G.; HABERLI, L. **Design de embalagem 4º Semana: Embalagem Marca**, São Paulo, v.4, n.39, 2002.

KAPULSKIS, T.A., DE JESUS, R.C. E MEI, L.H.I. Modificação química de fibras de coco e de sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis, **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, p.1-6, 2005.

LA CARA, F. et al. Biodegradation of poly (ϵ -caprolactone)/poly- ϵ -hydroxybutyrate blend. **Polymer Degradation and Stability**.v. 79, p. 37-43, 2003.

LA MANTIA, F; VALENZA, A. Die Angew. **Makrom. Chemie**. V. 45, p. 216, 1994.

LEITE, M.C.A.M., Apostila de Processamento de Polímeros, Curso de mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.

LEWIN, M.; GOLDENSTEIN, I. Wood structure and composition. **Internacional fiber science and technology series**. USA: Marcel Dekker, v. 11, 1991.

LOPES, A. Ecoplástico: Vem aí o plástico vegetal. **Super Interessante**, São Paulo, n.180, 2002.

LOTTO, N.T., CALIL, M.R., GUEDES, C.G.F., ROSA, D.S. The effect of temperature on the biodegradation test. **Materials Science and Engineering**, v.24, p. 659-662, 2004.

LOURDIN, D; DELA VALE; G.; COLONNA P.; influence of amylose content on starch, films and forms. **Carbohydrate Polymer, Barking**, V. 27, Pág. 261- 270, 1995.

MANO, E.; MENDES, L.C. Introdução a Polímeros. Editora Edgard Blücher, São Paulo, São Paulo, 2ª, **Edição Revista e Ampliada**, 1999.

MARINA H. ISHIZAKI, LEILA L. Y. VISCONTE, CRISTINA R. G. FURTADO, JEAN L. LEBLANC, Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial de polipropileno e fibra de coco verde. **Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC)**; V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – V CBRATEC – 2006.

MALISKA, A.M. Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Disponível em: http://www.ppgq-ig.uerj.br/links_manuais.html. Acesso em: 08Jun. 2008.

MARSON, J.A. Polymers blends and composites. **Plenum Press**, New York. p. 515, 1776.

MENDES, J. Desenvolvimento de um compósito biodegradável para isolamento térmico. **Dissertação de Doutorado**. PDCEM/UFRN, Dezembro, 2002.

MOCHNACZ, S.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Caracterização de Fibras de Sisal para Utilização em Compósitos Polimérica os. **Anais do SULMAT**, Joinville, 10-14 Set/2002.

MOORE, G. F.; SAUNDERS, S.M. Advances in Biodegradable Polymers. **Rapra Review Report**, n. 98, 1997.

MORAES, M. A. S.; VASCONCELOS W.L.; ORÉFICE, R.L. Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato: Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, n 2, p. 129-133, 2004.

NAKANISHI, K.; Infrared Absortion Spectroscopy Practical. **Tokio (Japan): Nankodo Company Limited**, 1962.

PINO, G. A. H. Biossorção de Metais Pesados utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Rio de Janeiro, 110 f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais)** – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC – RJ, 2005.

PROJETO B1. **Materiais: Fibras naturais**. 14 Mai. 2007. Disponível em: <http://projetob1.blogspot.com/2007/05/materiais-fibras-naturais.html>. Acesso em 22 Jun. 2007.

PULS, J., SADDLER, J. N. Substrate analysis of forest and agricultural wastes. In: **Bioconversion of forest and agricultural plant residues**. London: C. A. B. International, p. 13-32, 1993.

RAGHAVAN, D. Characterization of Biodegradable Plastics; **Polymers Plastic Technol. Eng**. London; v. 34(1); p.41-63; 1995.

REDDY, C.S.K.; GHAI, R.; RASHMI, V.; KALIA, C. Polyhydroxyalkanoates: na overview. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 137-146, 2003.

REZENDE, C.A.; DEUEK, E.A.R. Blendas de poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)/Poli(ácido láctico): Degradação in vitro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V.13, n. 1, p. 36-44, 2003.

RONQUI, C. L.; JESUS, R.C.; Innocentini-Mei, L.H. Estudo para estabelecimento das melhores condições de processamento do PHB e de suas blendas com fibras naturais à base de sisal. **Vi Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – UNICAMP**, 2005.

ROSA, D.S.; FILHO P.R. Biodegradação, um ensaio com polímeros. **Ed. Moara Itatiba**, São Paulo; Ed.Universitária São Francisco, Bragança Paulista, São Paulo, 2003.

ROSA, D.S, M.A.G. BARDI; Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 1, 43-47, 2007.

ROSA, D.S.; FILHO, R.P.; CHI,Q.S.H.; CALIL,M.R.; GUEDES, C.G.F. The biodegradation of poly(β -hydroxybutyrate), poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate) and poly(ϵ -caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. **European Polymer Journal** . v. 39, p.233-237, 2003.

ROSA D.S.; FRANCO B.L.M.; CALIL M.R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.11, n. 2, p.82-88, 2001.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; FILHO P., R.; AGNELLI, J.A.M. Evaluation of biodegradation of poly(β -hydroxybutyrate), poly(β --hydroxybutyrate-valerate), and poly(ϵ -caprolactone) in composted soil. **Polimeros: Ciencia e Tecnologia**. v. 12 (4) p. 311-317, 2002.

ROSA, D.S. & PANTANO FILHO, R. Biodegradação: um ensaio com polímeros. Itatiba, SP: **Moura Editora**, 2003.

SANTIAGO, B.H.S., PANNIRSELVAM, PV. Desenvolvimento de Projeto para Produção de Fibra de coco com Inovação de Tecnologia Limpa e Geração de Energia. **Revista Analítica**. ISSN 1677-3055, Ano 3, n.15, p.56-62, 2005.

SANTOS, A.L.S.; **Influência do poli(sebacato de etileno) na morfologia do poli(hidroxibutirato). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)**, Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano - Universidade do Federal do Rio de Janeiro, 2004.

SANTOS, M., S. Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados de PET pós-consumo e carga de coco. p. 85. **Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

SAVENKOVA, L; GERBERGA, Z; MUTTER, O. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. **Process Biochemistry**, n.35, p. 573-579, 2000.

SENHORAS, E. M. Estratégias de uma Agenda para a Cadeia Agroindustrial do Coco: Transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes. **Monografia, Instituto de Economia, Universidade Estadual de Campinas**. Campinas, p. 36, 2003.

SETEINBUCHEL, A; EVERSLOH, T.L. Metabolic engineering and pathway construction for biotechnological production of relevant polyhydroxyalkanoates in microorganisms. **Biochemical Engineering Journal**, v.16, p.81-96, 2003.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, C. G.; MORRIL, T. C. Spectroscopic Identification of Organic Compounds, 5th Ed., New York, **Jonh Wiley & Sons**, Inc. 1991.

SJÖTRÖM, E. **Wood Chemistry. Fundamentals and Applications**, Academic Press, 2 nd. Edition. San Diego, p. 204-222, 1993.

SUDDLELL, B. C., EVANS, W. J., ISAAC, D. H., CROSKY, A., A survey into the application of natural fibre composites in the automotive industry. **Natural Polymers and Composites**. Anais. São Paulo, 2002. p. 455-460, n. 4, São Paulo, 2002.

SUDESH,K.; ABE, H.; DOI, Y. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. **Progress in Polymer Science**. v. 25, p. 1503-1555, 2000.

VERHOOGT, H.; RAMSAY, B.A.; FAVIS B.D. Polymer blends containing poly(3-hydroxyalkanoate). **Polymer**. v. 35, p . 5155-5169, 1994.

VOGELSANGER,N. et al. Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato) e poli(ϵ -caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. **Materials Research**. v. 6, n.3, p.359 – 365, 2003.

WAMBUA, P., IVENS, J., VERPOEST, I., Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastic. **Composites and technology**. v.63, n.9, p.1259-1264, 2003.

WIBOWO, A.C., MOHANTY, A.K., MISTRA, M., DRZAL, L.T. Chooped industrial hemp fiber reinforced cellulosic plastic biocomposites: Thermomechanical and morphological properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V.43, p. 4883-4888, 2004.

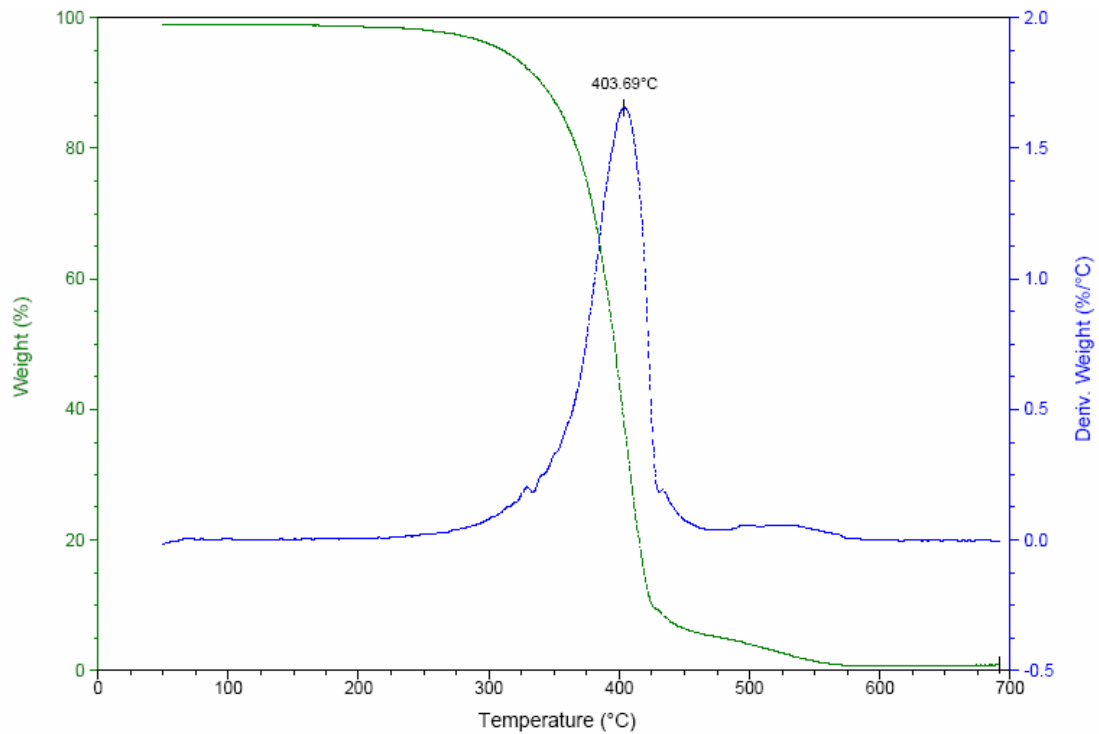
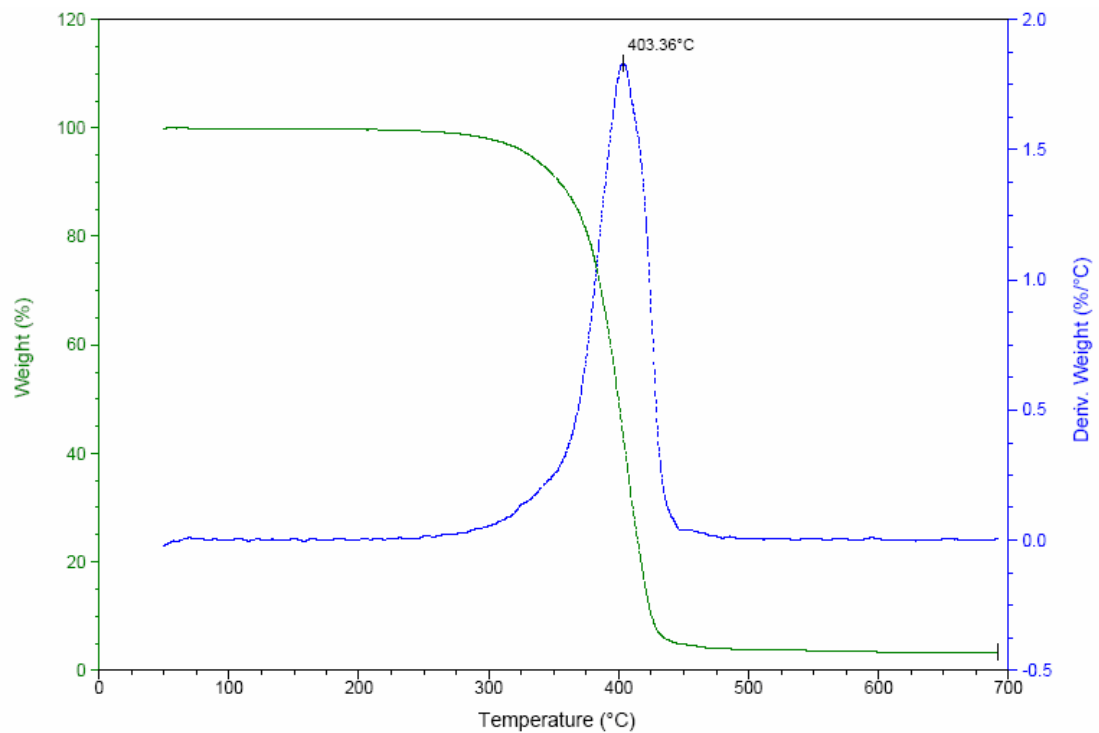
YAMASHITA, F.; NAKAGAWA, A.; VEIGA,G.,F.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Filmes biodegradáveis para aplicação em frutas e hortaliças minimamente processadas; **Braz. J.Food Tecchnol**. v. 8, n. 4; p.335-343, 2005.

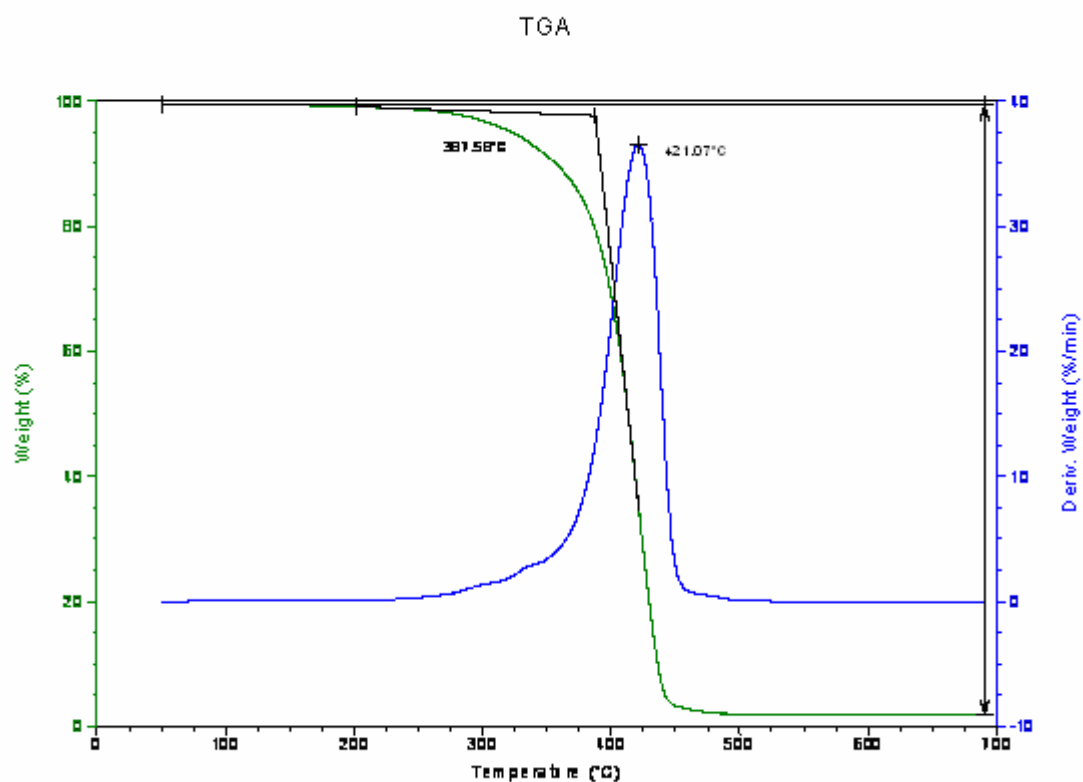
YANG, H.S., KIM, H.J., SON, J.G., PARK, H.J., HWANG, T.S., Rice-rusk flour filled polypropylene composites: mechanical and morfophological study. **Composite Structures**. V. 63, p.305-312, 2004.

YOUNG, R. A. Utilization of Natural Fibers: Characterization, Modification and Applications. **Lognocellulosic-Plastic Composites**, São Paulo, USP & UNESP, p.1-21, 1997.

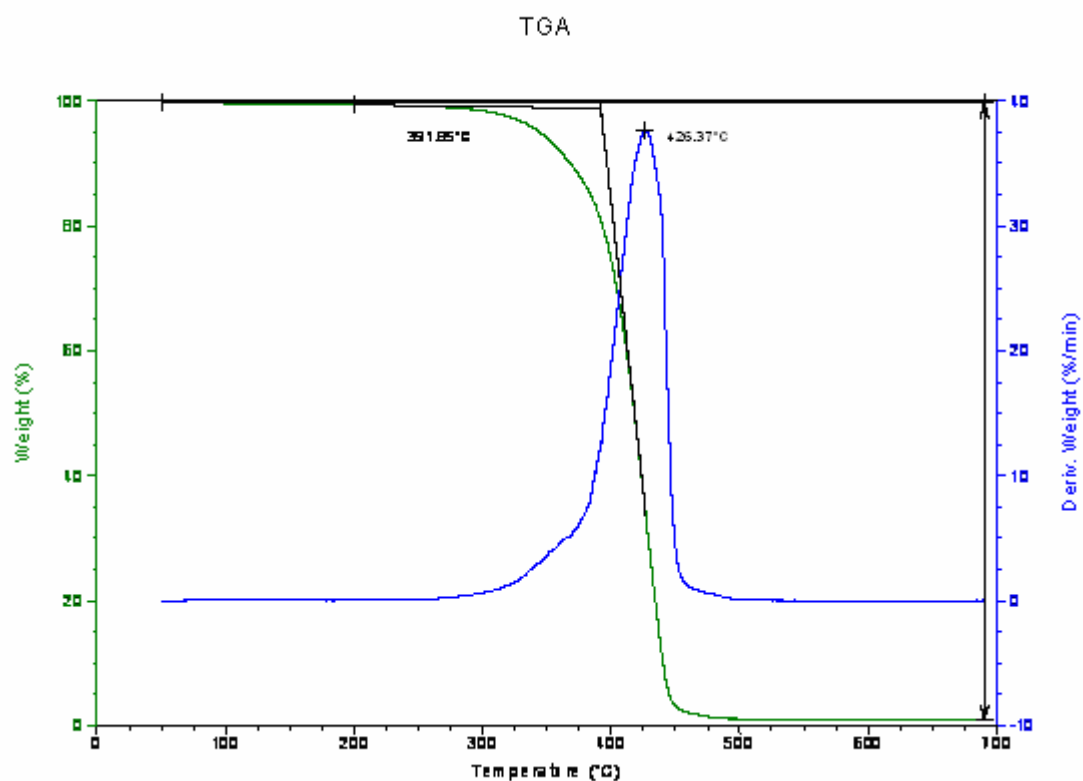
ZHANG, H; WARD, I.M. **Macromolecules**, v. 28.p. 7622, 1995.

ANEXO I

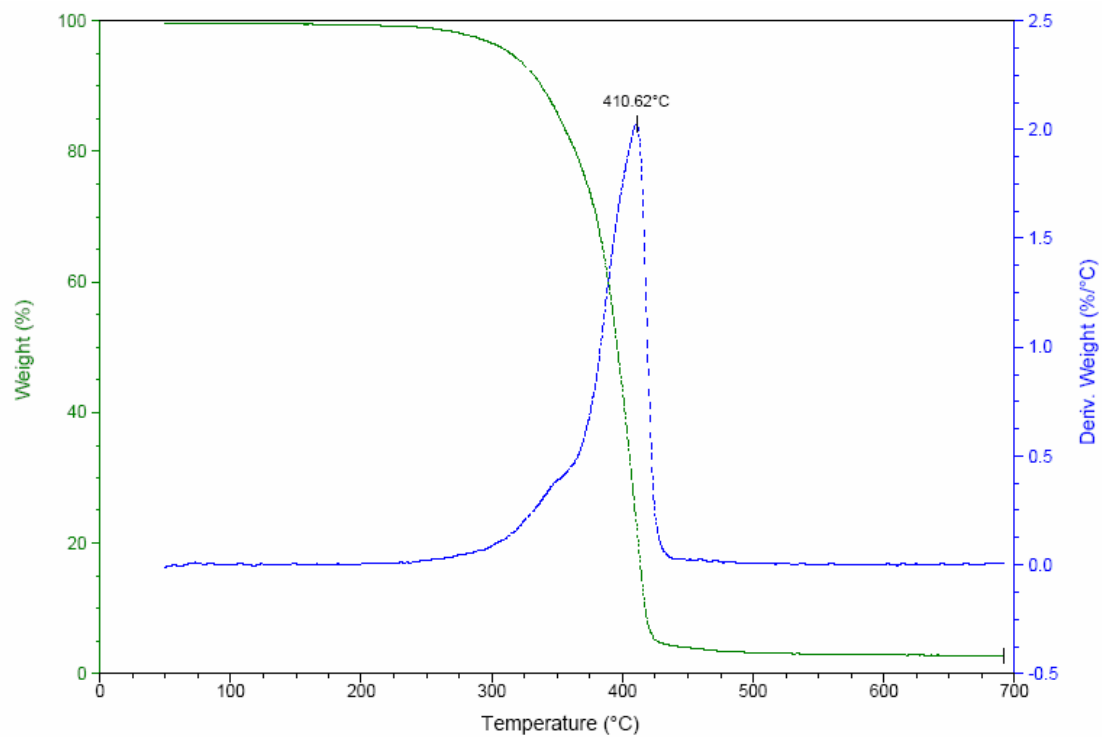
Curva de TGA da amostra B₀ antes do teste de biodegradabilidadeCurva de TGA da amostra B₁₇ no tempo de quatro semanas de teste de enterro em solo simulado.



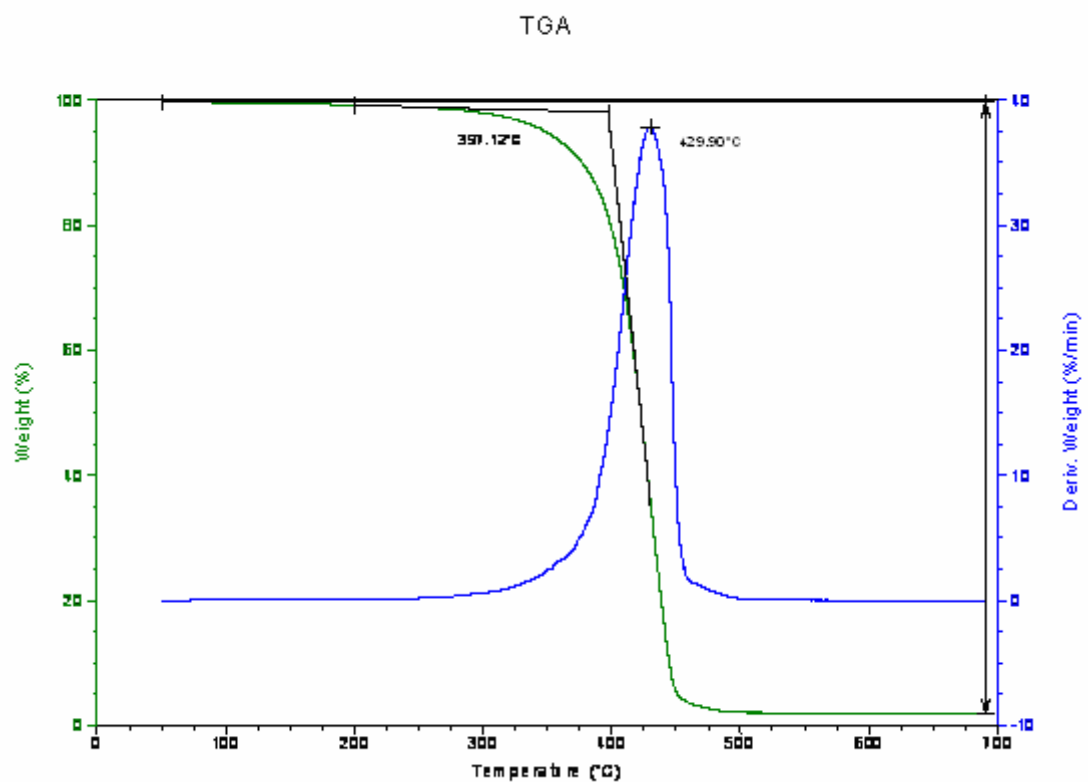
Curva de TGA da amostra B₄ no tempo de quatro semanas de teste de enterro em solo simulado.



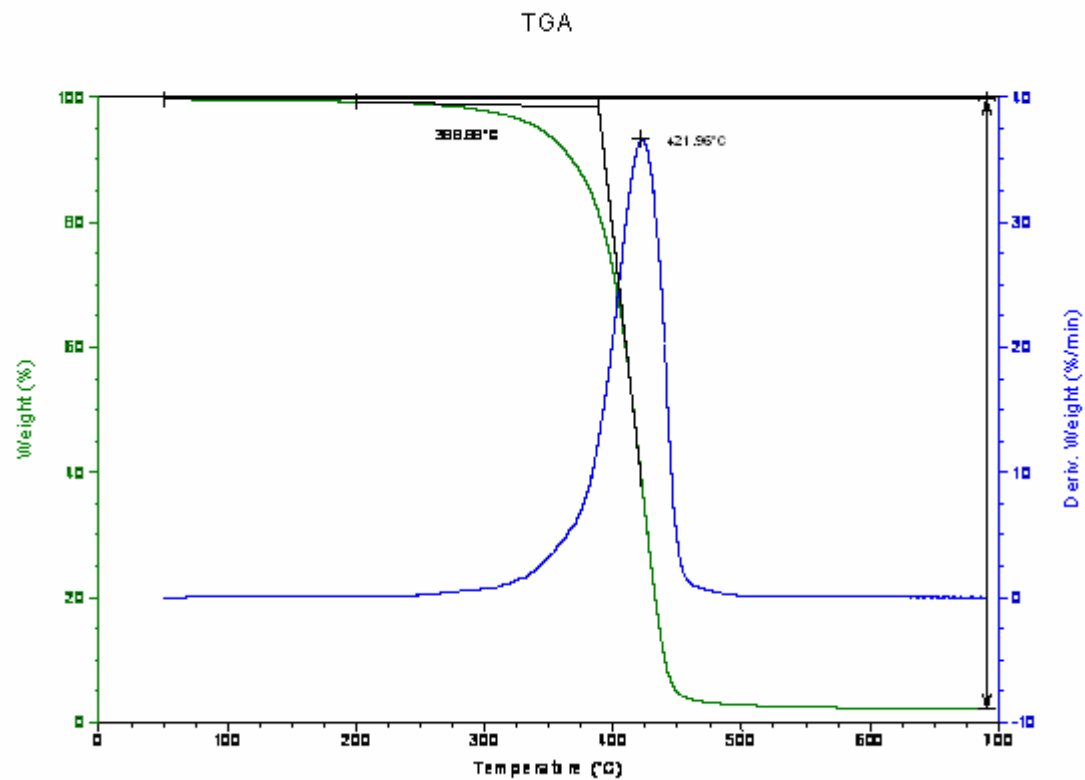
Curva de TGA da amostra B₁₂ no tempo de quatro semanas de teste de enterro em solo simulado.



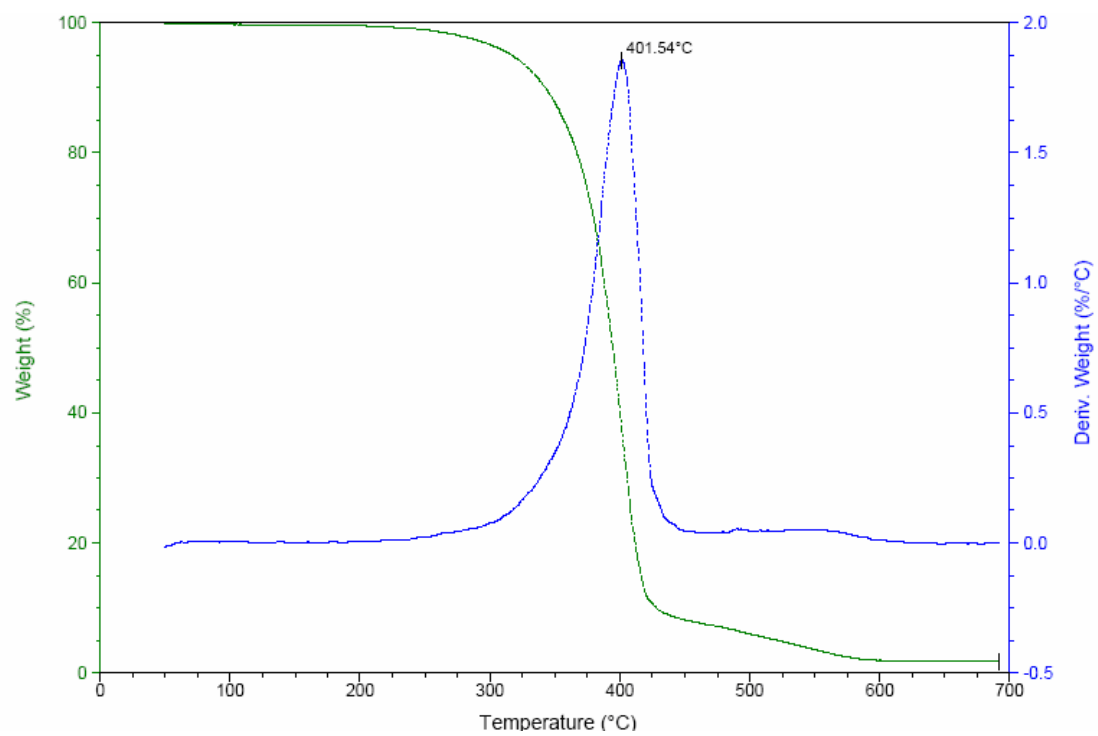
Curva de TGA da amostra D₁₇ no tempo de quatro semanas de teste de enterro em solo simulado.



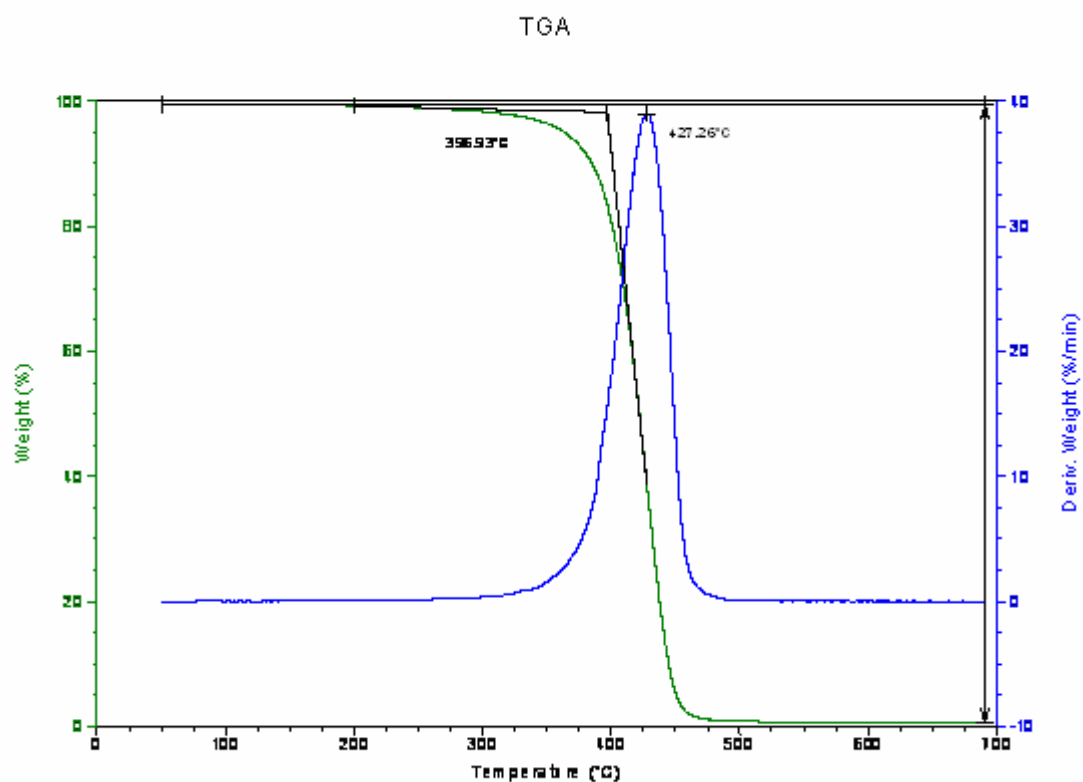
Curva de TGA da amostra D₄ no tempo de quatro semanas de teste de enterro em solo simulado.



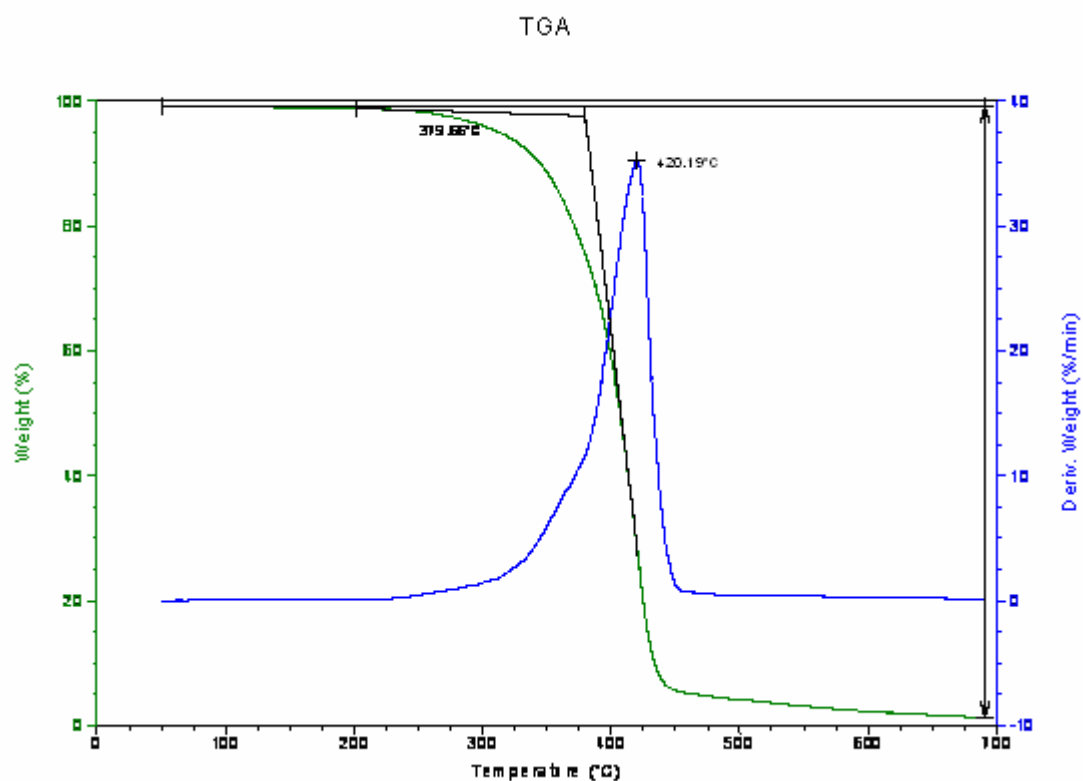
Curva de TGA da amostra D₁₂ no tempo de quatro semanas de teste de enterro em solo simulado.



Curva de TGA da amostra E₁₇ no tempo de quatro semanas de teste de enterro em solo simulado.



Curva de TGA da amostra E₄ no tempo de quatro semanas de teste de enterro em solo simulado.



Curva de TGA da amostra E₁₂ no tempo de quatro semanas de teste de enterro em solo simulado.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)