



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Lidiane Dias Mazzaro

**Avaliação da biodegradabilidade de compósitos à base de poliéster
e amido com fibra de coco verde**

Rio de Janeiro
2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Lidiane Dias Mazzaro

**Avaliação da biodegradabilidade de compósitos à base de poliéster
e amido com 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
2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

M477 Mazzaro, Lidiane Dias.
Avaliação da biodegradabilidade de compósitos à base de poliéster e amido com fibra de coco verde. / Lidiane Dias Mazzaro. - 2010.
127 f.

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

1. Poliesteres - Teses. 2. Amidos – Teses. 3. Compósitos poliméricos - Teses. 4. Fibras – Teses. I. Leite, Márcia Christina Amorim Moreira. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU541.6

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

Assinatura

Data

Lidiane Dias Mazzaro

Avaliação da biodegradabilidade de compósitos à base de poliéster e amido com
fibra de coco verde

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

Aprovado em: 21 de julho de 2010.

Banca examinadora:

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

Prof^a. Dr^a. Luciana Portal da Silva
Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste – (UEZO)

Prof. Dr. Pedro Ivo Canesso Guimarães
Instituto de Química da UERJ

Rio de Janeiro

2010

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus amigos Marco Antônio Alves, Grazielle Lopes e Ingridy Santos Lopes. Foi deles o incentivo para iniciar esse curso, e sem os conselhos e apoio eu não teria dado o passo inicial. Em especial ao Marco que foi quem acompanhou desde os dias de inscrição e veio “azucrinando” o curso inteiro.

Também a minha amiga e companheira de curso Cristiane Nunes da Costa que sempre esteve ao meu lado. Nós percorremos a mesma caminhada e compartilhamos as angústias e alegrias, assim estivemos sempre apoiando uma a outra (ela sabe bem do que falo).

A vocês amigas e amigo!!!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar saúde, equilíbrio e determinação para alcançar os meus objetivos.

Aos meus pais e ao meu esposo que sempre permaneceram ao meu lado incentivando, compreendendo e dando o amor e a força que foram essenciais para realização desse trabalho.

A todo restante da minha família, pois tenho certeza que todos sempre torceram por mim e se sentem muito orgulhosos com minhas conquistas.

A minha orientadora, Professora Márcia Christina Amorim Moreira Leite, pela orientação competente, amizade, compreensão e paciência durante a realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório: Wemerson Vieira de Paula, Raphael Henrique Sanches de Carvalho e Silva, Wendel Rodrigues Cezário, Paulo Osório de Bettencourt Pimenta e Valter de Souza Félix pela agradável convivência, companheirismo e amizade ao longo do desenvolvimento desse trabalho. Em especial aos colegas Wemerson e Rafael, que foram os que mais estiveram presentes no meu dia a dia, me aturando, escutando as angústias, as reclamações, aconselhando, enfim...

A todos os professores que participaram desta caminhada e puderam passar suas informações com muita sabedoria e profissionalismo. Em especial a professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho (*in memoriam*), que soube deixar muito bem seu legado a todos que tiveram a honra de recebê-la como mestre em uma sala de aula.

As alunas de iniciação científica, Daniela dos Santos Bragança e Liliam Rocha pela grande ajuda prestada a este trabalho.

Ao INT pelo processamento das misturas, as injeções dos corpos de prova e as análises de MEV, em especial a Márcia Gomes ao Marcelo Ferreira Leão de Oliveira e ao Renato Oliveira pela atenção e dedicação prestadas a este trabalho.

A técnica Rita Maria Pinheiro de Sá (UERJ) pelas análises de FTIR.

Ao técnico Alan (UERJ) pelas análises de MEV.

Ao Técnico Eduardo (UERJ) pela valiosa colaboração na prensagem das placas e nas análises de Microscopia Ótica.

A Técnica Mônica Machado da Silva (UERJ) pelas análises de TGA.

A Mônica Machado da Silva e Flávia Lúcia Bottini Omena de Oliveira (UERJ) pelas análises de DSC.

Ao Harrison Lourenço Correa (UERJ) pelas análises mecânicas.

As colegas Monalisa Cristina Gomes da Silva, Flávia Lúcia Bottini Omena de Oliveira e Lessandra de Oliveira Couto pelo auxílio e orientações prestados a esse trabalho.

Ao Dr. Daniel Vidal (EMBRAPA), pela doação do solo utilizado neste trabalho.

A CAPES pela bolsa.

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

Há três coisas na vida que nunca voltam atrás: a flecha lançada, a palavra pronunciada e a oportunidade perdida.

Provérbio chinês

RESUMO

Mazzaro, Lidiane Dias. Avaliação da biodegradabilidade de compósitos à base de poliéster e amido com fibra de coco verde. 2010. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Os materiais poliméricos tem sido uma das causas dos problemas ambientais discutidos em todo mundo nos últimos tempos. Como uma das soluções para esse problema, estão os polímeros biodegradáveis que são materiais que se degradam pela ação de microorganismos. Uma Indústria sediada no Brasil lançou recentemente um poliéster biodegradável que surge boa alternativa para o crescimento no mercado dos polímeros biodegradáveis, principalmente por possuir em sua composição matéria prima de fonte renovável. Neste trabalho foram preparados compósitos com matriz de poliéster biodegradável e fibra de coco verde com e sem modificação química por acetilação em misturador interno Haake. Foi estudada a biodegradabilidade em solo simulado do polímero puro e de seus compósitos e foram avaliadas as propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas do polímero puro e de alguns de seus compósitos. O teste de biodegradabilidade foi feito pelo enterro das amostras em solo simulado por períodos distintos, variando de duas a dezessete semanas, seguindo a Norma ASTM G 160 – 03. Após cada período de teste, as amostras foram retiradas do solo e analisadas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e análise mecânica de tração. Os resultados obtidos indicaram que tanto o polímero puro quanto os seus compósitos sofreram biodegradação, a presença da fibra apenas atrasa o processo de biodegradação, as fibras de coco tiveram uma boa afinidade com a matriz polimérica, a incorporação de 5% fibra de coco na matriz torna o compósito mais rígido e a incorporação da fibra e o processo de biodegradação alteram as características da fase cristalina no material polimérico.

Palavras-chave: Biodegradabilidade, poliéster biodegradável, fibra de coco, morfologia, compósitos poliméricos.

ABSTRACT

The final disposal of the polymer materials have been one of the causes of environmental problems discussed around the world in recent times. As one of the solutions to this problem comes the biodegradable polymers, which are materials that are degraded by microorganisms. An industry based in Brazil recently launched a biodegradable polyester that comes good alternative for growth in the market for biodegradable polymer, mainly by having in its composition raw material from renewable resources. In this work, composites were prepared with biodegradable polyester matrix and green coconut fiber with and without chemical modification acetylation internal mixer Haake. The degradation of pure polymer and their composites in simulated soil were evaluated and also the morphology, thermal and mechanical properties of the polymer and some of its composites. The biodegradability test was carried out by burying the samples in simulated soil for different periods ranging from two to seventeen weeks, following the ASTM G 160-03. After each test, samples were removed from the soil and analyzed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FTIR) and analysis of stress strength. The results indicated that both the polymer pure as their composites suffered biodegradation, the presence of the fiber only delays the process of biodegradation. The coconut fibers had affinity with the polymer matrix and the incorporation of 5% coconut fiber in the matrix polyester made it became stiffer. Besides, the incorporation of the fiber and the biodegradation process changes the characteristics of the polymer crystalline phase.

Keywords: biodegradability, biodegradable polyester, coconut fiber, morphology, polymer composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo da biodegradação de um material biodegradável e de fonte renovável	24
Figura 2 – Estrutura química da amilose e amilipectina	26
Figura 3 – Celulas bacterianas contendo grânulos de polímero biodegradável, da família dos poli(hidroxiálconoatos)no seu interior.....	27
Figura 4 – Estrutura química dos poli(hidroxiálconoatos): a) poli(hidroxiabutirato); b) poli(hidroxiálvalerato) e, c) poli(hidroxiabutirato-co-valerato).....	28
Figura 5 – Estrutura química do poli(ácido láctico) (PLA).....	29
Figura 6 – Estrutura química da poli(ε-caprolactona) (PCL).....	30
Figura 7 – Estrutura química do poli(butileno adípato-co-tereftalato) (PBAT).....	31
Figura 8 – Alguns artefatos produzidos com o poliéster biodegradável.....	32
Figura 9 – Selo de compostabilidade.....	33
Figura 10 – Sistema utilizado em ensaio para monitorar a produção de CO ₂	38
Figura 11 – Estrutura de uma fibra vegetal.....	41
Figura 12 – Secção de corte de um coco maduro.....	43
Figura 13 – Esquema para acetilação das fibras.....	51
Figuras 14 – Ilustrações da Haake com as amostras para o processamento.....	52

Figuras 15 – Ilustrações da Haake com as amostras para o processamento.....	52
Figura 16 – Corpos de prova para os ensaios mecânicos.....	53
Figura 17 – prensagem do polímero.....	54
Figura 18 – Armazenamento do solo simulado.....	55
Figura 19 – Foto da amostras previamente identificadas antes do enterro.....	56
Figura 20 – Foto do esquema de enterro das amostras.....	57
Figura 21 – Foto do sistema no início do experimento.....	57
Figura 22 – EMIC no momento da realização do ensaio de tração.....	62
Figura 23 – Espectro de FTIR da fibra de coco verde modificada não modificada....	63
Figura 24 – Micrografias da fibra de coco sem modificação.....	64
Figura 25 – Micrografias da fibra de coco modificada.....	65
Figura 26 – Fotografias das placas antes e após tempos de biodegradabilidade.....	66
Figura 27 – Gráfico de perda de massa do polímero puro e de seus compósitos após os tempos de biodegradação.....	69
Figura 28 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75X do polímero puro e de seus compósitos antes do teste de enterro (A ₀), (B ₀), (Bb ₀), (C ₀), (Cc ₀), (D ₀), (Dd ₀), respectivamente.....	70
Figura 29 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x do polímero puro antes do teste de enterro (A ₀), na segunda semana (A ₂), quarta semana (A ₄), décima segunda semana (A ₁₂), décima quinta semana (A ₁₅) e décima sétima semana de enterro (A ₁₇).....	71

- Figura 30 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x do polímero com 1% fibra de coco verde antes do teste de enterro (B_0), na segunda semana (B_2), quarta semana (B_4), décima segunda semana (B_{12}), décima quinta semana (B_{15}) e décima sétima semana de enterro (B_{17}).....73
- Figura 31 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x do polímero com 1% fibra de coco verde modificada antes do teste de enterro (Bb_0), na segunda semana (Bb_2), quarta semana (Bb_4), décima segunda semana (Bb_{12}), décima quinta semana (Bb_{15}) e décima sétima semana de enterro (Bb_{17}).....74
- Figura 32 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x dos compósitos com 5% fibra de coco verde antes do teste de enterro (C_0), na segunda semana (C_2), quarta semana (C_4), décima segunda semana (C_{12}), décima quinta semana (C_{15}) e décima sétima semana de enterro (C_{17}).....75
- Figura 33 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x dos compósitos com 5% fibra de coco verde modificada antes do teste de enterro (Cc_0), na segunda semana (Cc_2), quarta semana (Cc_4), décima segunda semana (Cc_{12}), décima quinta semana (Cc_{15}) e décima sétima semana de enterro (Cc_{17}).....76
- Figura 34 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x dos compósitos com 10% fibra de coco verde antes do teste de enterro (D_0), na segunda semana (D_2), quarta semana (D_4), décima segunda semana (D_{12}), décima quinta semana (D_{15}) e décima sétima semana de enterro (D_{17}).....78
- Figura 35 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x dos compósitos com 10% fibra de coco verde modificada antes do teste de enterro (Dd_0), na segunda semana (Dd_2), quarta semana (Dd_4), décima

segunda semana (Dd ₁₂), décima quinta semana (Dd ₁₅) e décima sétima semana de enterro (Dd ₁₇).....	79
Figura 36 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do polímero puro antes do teste de enterro (A ₀), na quarta semana (A ₄) e na décima quinta semana de enterro (A ₁₅).....	80
Figura 37 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 1% fibra de coco antes do teste de enterro (B ₀), na quarta semana (B ₄) e na décima quinta semana de enterro (B ₁₅).....	81
Figura 38 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 1% fibra de coco modificada antes do teste de enterro (Bb ₀), na quarta semana (Bb ₄) e na décima quinta semana de enterro (Bb ₁₅).....	82
Figura 39 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 5% fibra de coco antes do teste de enterro (C ₀), na quarta semana (C ₄) e na décima quinta semana de enterro (C ₁₅).....	83
Figura 40 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 5% fibra de coco modificada antes do teste de enterro (Cc ₀), na quarta semana (Cc ₄) e na décima quinta semana de enterro (Cc ₁₅).....	84
Figura 41 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 10% fibra de coco antes do teste de enterro (D ₀), na quarta semana (D ₄) e na décima quinta semana de enterro (D ₁₅).....	85
Figura 42 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 10% fibra de coco modificada antes do teste de enterro (Dd ₀), na quarta semana (Dd ₄) e na décima quinta semana de enterro (Dd ₁₅)...	86
Figura 43 – Curva de DSC do polímero puro antes do teste de biodegradabilidade (amostra A ₀).....	88

Figura 44 – Curva de DSC do polímero puro após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra A ₁₅).....	88
Figura 45 – Curva de DSC do compósito com 1% fibra de coco antes do teste de biodegradabilidade (amostra B ₀).....	89
Figura 46 – Curva de DSC compósito com 1% fibra de coco após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra B ₁₅).....	89
Figura 47 – Curva de DSC do compósito com 1% fibra de coco tratada antes do teste de biodegradabilidade (amostra Bb ₀).....	89
Figura 48 – Curva de DSC do compósito com 1% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Bb ₁₅).....	90
Figura 49 – Curva de DSC do compósito com 5% fibra de coco antes do teste de biodegradabilidade (amostra C ₀).....	90
Figura 50 – Curva de DSC compósito com 5% fibra de coco após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra C ₁₅).....	90
Figura 51 – Curva de DSC do compósito com 5% fibra coco tratada antes do teste de biodegradabilidade (amostra Cc ₀).....	91
Figura 52 – Curva de DSC do compósito com 5% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Cc ₁₅).....	91
Figura 53 – Curva de DSC do compósito com 10% fibra de coco antes do teste de biodegradabilidade (amostra D ₀).....	91
Figura 54 – Curva de DSC do compósito com 10% fibra coco após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra D ₁₅).....	92

Figura 55 – Curva de DSC do compósito com 10% fibra coco tratada antes do teste de biodegradabilidade (amostra Dd ₀).....	92
Figura 56 – Curva de DSC do compósito com 10% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Dd ₁₅).....	92
Figura 57 – Curva de TGA do polímero puro antes do teste de biodegradabilidade (amostra A ₀).....	93
Figura 58 – Curva de TGA do polímero puro após quatro semanas do teste de biodegradabilidade (amostra A ₄).....	93
Figura 59 – Curva de TGA do polímero puro após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra A ₁₅).....	94
Figura 60 – Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco antes do teste de biodegradação (amostra D ₀).....	95
Figura 61 – Curva de TGA do <i>Ecobras</i> com 10% fibra de coco tratada após quatro semanas do teste de biodegradação (amostra D ₄).....	95
Figura 62 – Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradação (amostra D ₁₅).....	96
Figura 63 – Espectros FTIR do polímero puro antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado.....	97
Figura 64 – Espectros FTIR do <i>Ecobras</i> com 1% fibra de coco antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado.....	98
Figura 65 – Espectros FTIR do compósito com 1% fibra de coco tratada antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado.....	99

Figura 66 – Gráfico das propriedades mecânicas do polímero puro e dos compósitos com 5% fibra de coco tratada e sem tratamento.....101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de filmes de poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e de polietileno de baixa densidade (PEBD) com 50 μm de espessura....	31
Tabela 2 – Classificação das fibras naturais.....	40
Tabela 3 – Valores de densidade e propriedades mecânicas de fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos.....	44
Tabela 4 – Condições de processamento das misturas.....	52
Tabela 5 – Códigos de identificação das amostras.....	56
Tabela 6 – Valores de perda de massa do polímero puro e de seus compósitos após os tempos de enterro em solo simulado.....	67
Tabela 7 – Valores de perda de massa do polímero puro e de seus compósitos após 17 semanas do teste de enterro em solo simulado.....	68
Tabela 8 – Valores de T_m e ΔH_f para o polímero puro e seus compósitos antes do teste de enterro em solo simulado e após 15 semanas do teste.....	87
Tabela 9 – Propriedades mecânicas do polímero puro e dos compósitos com 5% fibra de coco tratada e sem tratamento.....	100

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	20
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
1.1 Polímeros biodegradáveis.....	23
1.1.1 <u>Polímeros biodegradáveis naturais</u>	25
1.1.1.1 Amido de milho.....	25
1.1.1.2 Poliésteres Bacterianos.....	27
1.1.2 <u>Polímeros biodegradáveis sintéticos</u>	28
1.1.2.1 Poli(ácido láctico) (PLA).....	29
1.1.2.2 Poli(ε-caprolactona) (PCL).....	29
1.1.2.3 Copolíesteres alifáticos aromáticos (AAC).....	30
1.2 Degradação de polímeros.....	33
1.2.1 <u>Tipos de degradação de polímeros</u>	34
1.2.1.1 Degradação química.....	34
1.2.1.2 Degradação térmica.....	34
1.2.1.3 Degradação mecânica.....	34
1.2.1.4 Degradação oxidativa.....	35
1.2.1.5 Fotodegradação.....	35
1.2.1.6 Degradação por hidrólise.....	35
1.2.1.7 Biodegradação.....	36
1.3 Métodos para monitorar a biodegradação de polímeros.....	37
1.4 Compósitos poliméricos.....	39
1.5 Fibras naturais.....	40
1.5.1 <u>Fibra de coco</u>	42
1.6 Compósitos poliméricos com fibras naturais.....	43
1.7 Técnicas usualmente utilizadas para caracterização de materiais	
Poliméricos.....	46
2. OBJETIVO.....	48
2.1 Objetivos específicos.....	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Materiais.....	49
3.2 Equipamentos.....	49
3.3 Preparo dos compósitos.....	50

3.3.1	<u>Tratamento químico da fibra</u>	50
3.3.2	<u>Mistura dos compósitos</u>	51
3.3.3	<u>Preparo dos corpos de prova para os ensaios mecânicos</u>	53
3.3.4	<u>Preparo dos corpos de prova para o ensaio de biodegradabilidade</u>	53
3.4	Avaliação de biodegradabilidade	54
3.4.1	<u>Preparo do solo simulado</u>	54
3.4.2	<u>Teste de biodegradabilidade</u>	56
3.5	Caracterização dos corpos de prova	58
3.5.1	<u>Avaliação da biodegradabilidade</u>	58
3.5.1.1	Análise macroscópica.....	58
3.5.1.2	Perda de massa.....	58
3.5.2	<u>Análise morfológica</u>	59
3.5.2.1	Microscopia ótica (MO).....	59
3.5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
3.5.3	<u>Análise térmica</u>	59
3.5.3.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	59
3.5.3.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	60
3.5.4	<u>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</u>	60
3.5.5	<u>Análise mecânica</u>	61
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1	Avaliação da viabilidade do solo	63
4.2	Avaliação do tratamento químico das fibras de coco verde	63
4.3	Caracterização dos compósitos e do polímero puro	65
4.3.1	<u>Avaliação da biodegradação</u>	65
4.3.1.1	Análise macroscópica.....	65
4.3.1.2	Perda de massa.....	67
4.3.2	<u>Avaliação da morfologia</u>	69
4.3.2.1	Microscopia ótica (MO).....	69
4.3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	80
4.3.3	<u>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</u>	86
4.3.4	<u>Análise termogravimétrica (TGA)</u>	93
4.3.5	<u>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</u>	97
4.3.6	<u>Análise mecânica</u>	100
5.	CONCLUSÕES	102

6.	SUGESTÕES.....	103
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
	ANEXO I.....	111
	ANEXO II.....	126

INTRODUÇÃO

Durante o surgimento dos materiais poliméricos muito se falou nas vantagens que esses materiais traziam, dentre elas, as diversas aplicações oferecidas por eles, o preço e a durabilidade. Hoje, os materiais poliméricos ocupam papel importante para a sociedade moderna, se fazendo presente em nosso dia a dia e participando ativamente em diversas áreas da economia. Com isso o aumento do uso desses materiais cresceu muito em todo o mundo, e sua produção é estimada em torno de 180.000.000 t/ano o que ocasionou uma enorme quantidade de resíduos sólidos desses materiais plásticos e que vem se acumulando no meio-ambiente. Tendo em vista que esses materiais são extremamente resistentes a degradação natural, sendo em sua maioria derivados de fontes não-renováveis (como petróleo), iniciou-se então, uma preocupação em como dar destino ao rejeito desses materiais. Iniciativa importante já que esse volume de resíduo tende a aumentar cada vez mais causando danos ao meio-ambiente (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; BORSCHIVER et al., 2008).

Os polímeros biodegradáveis ou também chamados plásticos ambientalmente degradáveis (PADs) vêm despertando interesse no mercado e diversas pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de aumentar a produção desses materiais e substituir a enorme utilização dos plásticos convencionais que se acumulam nos aterros municipais. Principalmente quando a reciclagem é difícil, diminui o desempenho do material e desvaloriza o produto gerado (POVEDA, 2008).

A descoberta dos polímeros biodegradáveis trouxe muita expectativa para a esperada solução aos problemas de descarte dos materiais poliméricos, porém, outro problema começou a ser avaliado e grande tem sido o interesse mundial em estudos e pesquisas que tentam resolver ou diminuir as dificuldades com o elevado custo na produção dos materiais biodegradáveis, que vem tornando inviável em alguns casos, sua produção em grande escala. Ainda assim, atendendo as exigências do novo mercado mundial algumas empresas já comercializam polímeros biodegradáveis, por exemplo, os poliésteres alifáticos e os copoliésteres alifáticos e aromáticos. Uma indústria sediada no Brasil lançou recentemente um poliéster biodegradável que é uma mistura de copoliéster alifático e aromático com um

polímero vegetal a base de milho e apresenta características bastante promissoras para os problemas do acúmulo de lixo plástico (ROSA et al., 2001; POVEDA, 2008).

Outro futuro promissor é com a utilização de fibras naturais em compósitos poliméricos que tem sido bastante estudada uma vez que sua utilização como carga reforçante diminui o custo do material. As fibras naturais são materiais de fonte renovável e biodegradável, tem baixo custo e muitas vezes são obtidas como descarte de indústrias alimentícias ou encontradas na própria natureza, portanto, sua utilização ainda minimiza o problema do lixo sólido causado pelo rejeito dessas fibras. No Brasil, a fibra de coco verde merece destaque, principalmente pelo grande consumo e posterior descarte do coco nas áreas litorâneas que causam um grande volume com o rejeito desse material. No estado do Rio de Janeiro se produz cerca de 12000 t/mês de rejeito de coco verde no verão (ISHIZAKI et al., 2006).

Diversas outras fibras têm sido utilizadas, dentre elas: sisal, juta, malva, rami, abacaxi, banana e a fibra de coco. O uso dessas fibras pode ajudar a resolver o problema do alto custo com os polímeros biodegradáveis e ainda muitas vezes melhorar algumas propriedades nesses materiais, além de contribuir com a destinação dos rejeitos dessas fibras (MISHRA, 2009).

As maiores desvantagens na utilização das fibras vegetais em compósitos poliméricos estão relacionadas à natureza polar e hidrofílica dessas fibras que resulta em uma fraca adesão interfacial polímero-fibra na maioria das matrizes poliméricas. Contudo, este problema tem sido solucionado através de algumas possibilidades de modificações químicas ou física nas fibras. A literatura mostra diversos trabalhos realizados utilizando algumas dessas técnicas entre elas pode-se citar a modificação química na superfície da fibra por tratamento com NaOH, o tratamento químico por acetilação e também o uso de agentes de acoplamento (LIU et al., 2009).

Neste trabalho foi avaliada a biodegradabilidade em solo simulado de compósitos com uma matriz de poliéster e amido com fibra de coco verde com e sem modificação química das fibras por acetilação. Também foram avaliadas algumas propriedades desses materiais, visando um estudo das possíveis modificações que possam ser geradas nos compósitos com a adição das fibras de coco verde. Esse estudo é de grande importância, já que a matriz polimérica utilizada é um material industrial que pode ter sua utilização ampliada com a presença da fibra de coco que provavelmente irá melhorar algumas de suas

propriedades mecânicas e aumentar sua taxa de biodegradação, abrindo assim, sua utilização para uma faixa de uso com artefatos de diversos seguimentos. Além de ser um polímero novo no mercado e com raros trabalhos encontrados na literatura.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Polímeros biodegradáveis

As preocupações e consciência com as causas ambientais vêm ganhando força desde a década de 80 e os produtos que não agridem o ambiente tende cada vez mais liderar o mercado. Para atender essas novas exigências e minimizar os problemas ambientais o mercado de materiais poliméricos vem se buscando por produtos com boa durabilidade e biodegradabilidade após o descarte. Assim, por volta da década de 90 surgiram os polímeros biodegradáveis que segundo estabelecido pela “American Standard for Testing and Methods” (ASTM D-833) são materiais que se degradam pela ação de microorganismos, tais como fungos, bactérias e algas que ocorrem na natureza e geram CO₂, CH₄ entre outros. Sua participação no mercado ainda é pouco significativa, mesmo com todas as vantagens que esses materiais oferecem ao meio ambiente. Isso ocorre devido ao alto custo que a fabricação desses polímeros gera e também a limitação de suas aplicações devido às propriedades diferenciadas em relação aos polímeros convencionais. Esses fatores têm gerado vários estudos para que esses problemas sejam sanados ou ao menos minimizados (PELLICANO et al., 2009; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

Por persistirem por muitos anos na natureza após seu descarte, os polímeros como polipropileno e polietileno que tem sido muito utilizado para embalagens em geral não são apropriados do ponto de vista ambiental, para essas e também outras aplicações em que o descarte do artefato é rápido e algumas vezes a reciclagem não é indicada. Em contrapartida, os polímeros biodegradáveis teriam ótimo desempenho, já que para aplicações de rápida utilização e posterior descarte o material polimérico não necessita de tempo de vida prolongado. Portanto, vê-se que é grande a necessidade da produção dos polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis para atender o mercado verde e a literatura mostra que os investimentos nessa área estão crescendo significativamente (GROSS et al., 2002).

Segundo Pellicano e colaboradores (2009), o mercado mundial de polímeros biodegradáveis cresceu de 18.400 t em 2006 para 24.350 t em 2007 e estima-se que venha a atingir algo em torno de 54.000 t até 2012.

Existem também os polímeros *semibiodegradáveis* ou *fragmentáveis* que são obtidos por mistura de polímeros sintéticos com aditivos biodegradáveis como, por exemplo, o amido. O amido é biodegradado por enzimas e os polímeros sintéticos apenas sofrem fragmentação em tamanhos menores. Nesse caso somente ocorre a diminuição do volume desses plásticos, mas os resíduos deles permanecem na natureza por longo tempo. Os plásticos biodegradáveis derivados de recursos naturais se degradam totalmente na natureza sem deixar resíduos prejudiciais. Segundo a norma ASTM D6400-99, os *polímeros biodegradáveis* são aqueles em que a degradação resulta da ação de microorganismos de ocorrência natural, tais como *bactérias, fungos e algas*. Entretanto, com o crescimento das pesquisas relacionadas com a biodegradabilidade no meio ambiente, torna-se necessário estabelecer com critério os termos a serem utilizados, pois os mesmos têm-se aprimorado nos últimos anos (JESUS, 2007). A Figura 1 ilustra o ciclo da biodegradabilidade de um material biodegradável e de fonte renovável.



Figura 1 - Ciclo da biodegradabilidade de um material biodegradável e de fonte renovável (SILVA, 2009)

Diversos polímeros biodegradáveis vêm sendo estudados nos últimos anos, tanto de matéria-prima totalmente renovável, como de fontes não renováveis também. Entre eles, uma classe muito estudada no Brasil é a dos polihidroxicarbonatos que são de fonte totalmente renovável e possuem características próximas dos polímeros convencionais (SILVA et al., 2007).

No Brasil existe uma grande disponibilidade de matéria-prima de fonte renovável e um número satisfatório de mão-de-obra com boa qualificação nessa área, e isso o torna um dos países com um futuro bastante promissor na produção e

exportação em grande escala de polímeros biodegradáveis de fonte renovável (PELLICANO et al., 2009).

Segundo Franchetti & Marconato (2006), os polímeros biodegradáveis podem ser agrupados em duas classes principais: naturais e sintéticos.

1.1.1 Polímeros biodegradáveis naturais

Os polímeros naturais, em sua maioria, apresentam materiais de menor custo, entretanto, suas desvantagens são em termos das propriedades, seja mecânica ou térmica, que são bastante diferenciadas quando comparadas aos polímeros convencionais ou mesmo aos biodegradáveis sintéticos. Na família dos biodegradáveis naturais, temos compostos derivados de ácido láctico, polissacarídeos, celulose, amidos. Os investimentos com esses materiais são crescentes no mercado. Há aplicações na área de adesivos para embalagens em geral, mantas protetoras de plantações e vasos, filmes e chapas, entre outras. Na área médica também houve um avanço bastante significativo, com utilização em fios de sutura, liberação controlada de princípio ativo, fixação óssea, membranas e telas (JESUS, 2007).

Dentre os polímeros biodegradáveis naturais estão os: polissacarídeos, ácidos algínicos, polipeptídios naturais e os poliésteres bacterianos.

Os polissacarídeos mais comuns são a celulose e o amido que são os de principal interesse comercial. A celulose é formada de unidades de glicose e está presente principalmente na madeira e em fibras de origem vegetal. Existem também os carboidratos mais complexos como: quitosanas, quitinas e xantanas (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

1.1.1.1 Amido de milho

O milho é um cereal bastante conhecido e cultivado em grande parte do mundo. Ele é muito utilizado como alimento humano e também para ração animal, devido suas qualidades nutricionais. O grão do milho possui rica fonte de amido e isso proporciona mais uma utilidade para este cereal, que é fornecer o amido para

suas diversas utilidades. Segundo costa (2008), o milho é a maior fonte de amido do mundo. No Brasil quem representa também um excelente fornecedor de amido é a mandioca, que é produzida com abundância pelo país.

O amido é um polissacarídeo vegetal encontrado sob a forma de grãos nas sementes, caules e raízes de plantas como a batata, mandioca, milho, arroz, entre outros. Sua formação química se dá por cadeias ramificadas e lineares de moléculas de glicose chamadas amilopectina e amilose (COSTA, 2008). Conforme ilustra a Figura 2.

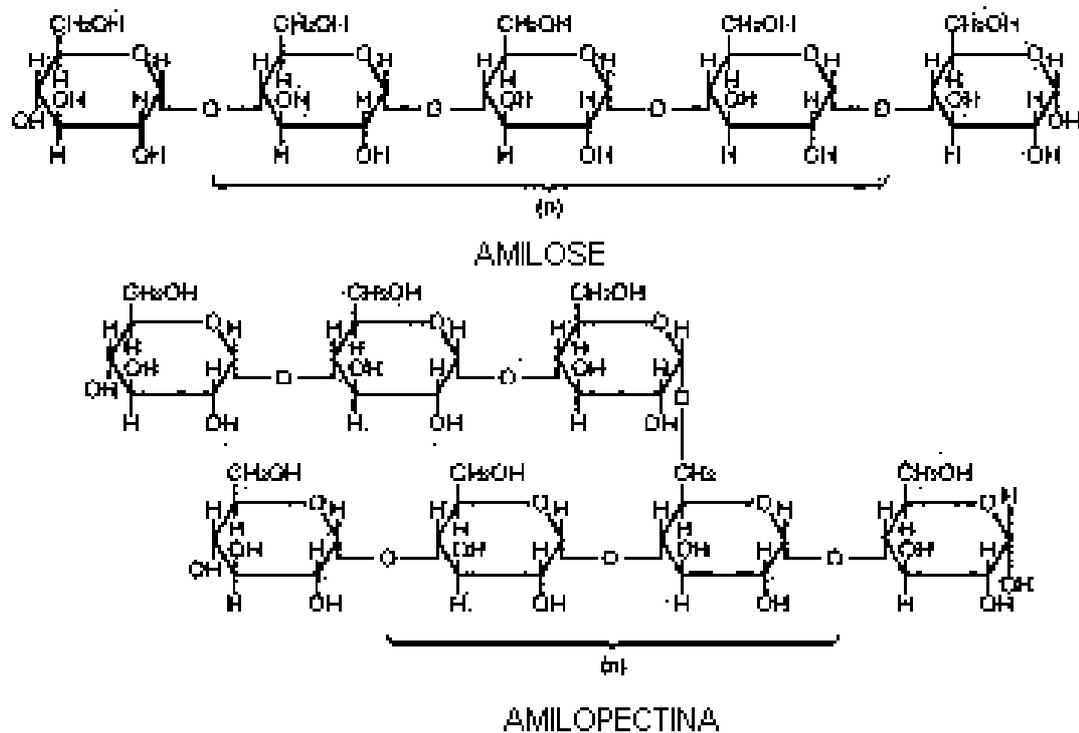


Figura 2 – Estrutura da amilose e amilopectina (COSTA, 2008)

Por ser um produto de fonte renovável, a utilização do amido como biopolímero apresenta uma solução interessante ao ser comparado com polímeros biodegradáveis comerciais, devido seu baixo custo e abundância na natureza (COSTA, 2008). Segundo Ghem (2006), o amido não é um verdadeiro termoplástico, mas na presença de plastificante em altas temperaturas e cisalhamento, ele derrete e flui, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, tal como os plásticos sintéticos.

O amido tem se destacado no mercado e vem sendo muito utilizado na produção de filmes e em diversos estudos que analisam suas propriedades

mecânicas e de barreiras e que também visam a sua transformação em um material termoplástico (COSTA, 2008; VOLKERT et al., 2010).

As propriedades mecânicas do amido quando comparadas aos plásticos sintéticos são muito pobres. O amido é um material de natureza hidrofílica o que o faz absorver muita água e resultar em materiais com certa fragilidade. Estudos mostram a necessidade de modificar quimicamente a estrutura do amido aumentando sua hidrofobicidade. Outra alternativa que tem sido bastante estudada, é a utilização do amido em blendas poliméricas visando o desenvolvimento de materiais com maior biodegradabilidade (VOLKERT et al., 2010; FERREIRA et al. 2009).

1.1.1.2 Poliésteres bacterianos

Esses poliésteres são produzidos por uma grande variedade de bactérias na forma de grânulos intracelulares de reserva de carbono, energia e equivalentes redutores. São polímeros biodegradáveis e tem a vantagem de utilizarem matéria-prima de fontes renováveis. A sua formação acontece com o ciclo de crescimento de organismos vivos, e na síntese são envolvidas reações catalisadas por enzimas e também de crescimento de cadeia por monômeros ativados, que se formam dentro das células por processos metabólicos complexos e a grande variedade de monômeros encontrados para produção desses poliésteres garantem polímeros com propriedades bastante diversificadas (CAVALHEIRO et al., 2009).

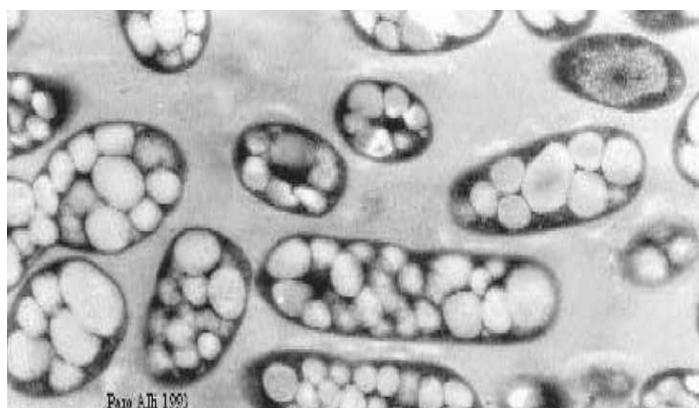


Figura 3 – Células bacterianas contendo grânulos de polímero biodegradável, da família dos poli-hidroxialconoatos no seu interior (fotomicrografia eletrônica) (SILVA et al., 2007)

polimérica se ajusta aos sítios ativos das enzimas e isto ocorre pela flexibilidade das cadeias alifáticas. Com os poliésteres aromáticos esta ação não ocorre (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

1.1.2.1 Poli(ácido láctico) (PLA)

Geralmente produzido por policondensação do ácido láctico, o poli(ácido láctico), é um poliéster alifático linear. Compostos contendo ácido láctico possuem facilidade de metabolização de seus produtos em CO₂, água e biomassa por vários tipos de microorganismos.

O PLA é muito utilizado em compósitos com amido, que ajudam na biodegradabilidade e na redução de custos. Entretanto, essas misturas algumas vezes fragilizam o material. Esse problema tem sido resolvido com a adição de plastificantes de baixo peso molecular (SHAH et al., 2008). A Figura 5 apresenta a estrutura química do PLA.

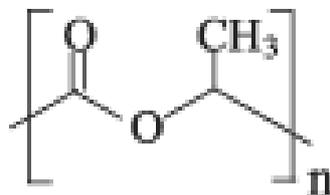


Figura 5 – Estrutura química do poli(ácido láctico) (PLA), (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006)

1.1.2.2 Poli(ε-caprolactona) (PCL)

Pertencente a família dos poliésteres alifáticos o PCL é um polímero atrativo por suas propriedades de flexibilidade e biodegradabilidade, porém o alto custo dificulta sua produção em escala industrial. O PCL é sintetizado pela polimerização por abertura do anel de ε-caprolactona e a possibilidade de se fabricar blendas ou compósitos com PCL reduz o custo dos seus artefatos, possibilitando o uso comercial desse polímero (SILVA, 2009).

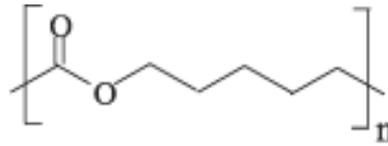


Figura 6 – Estrutura química da poli(ε-caprolactona) (PCL), (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006)

1.1.2.3 Copoliésteres alifáticos e aromáticos (AAC)

A maioria dos polímeros biodegradáveis são poliésteres alifáticos, esses polímeros, apesar de possuírem ótima biodegradabilidade não atendem, em sua maioria, as necessidades exigidas pelo mercado, pois as propriedades desses materiais são muito limitadas quando comparadas aos polímeros convencionais. Hoje, já é comprovado que os copoliésteres que contenham grupamentos aromáticos em sua estrutura também são susceptíveis ao ataque dos microorganismos (WITT et al., 2001).

Os copolímeros alifático-aromáticos surgem como a resposta para os problemas dos plásticos biodegradáveis, pois, aliam biodegradabilidade com propriedades muito próximas dos plásticos convencionais (NAKAJIMA-KAMBE, 2009).

A literatura tem apresentado alguns trabalhos que visam um maior entendimento no processo de biodegradação desses materiais. Tan e colaboradores (2008) avaliaram a biodegradabilidade de um copoliéster alifático aromático sob condições mesofílicas com o objetivo de identificar os fatores que têm impacto sobre a biodegradabilidade desses polímeros tão promissores, e concluíram que comparada à degradação de um poliéster alifático a biodegradação do AAC foi mais lenta em temperatura ambiente que em situação de compostagem, porém, provavelmente acabariam por se degradar em período maior de exposição aos micróbios nestas temperaturas.

Em 1998 uma empresa que possui sede no Brasil, iniciou na Alemanha a comercialização de um copoliéster alifático e aromático. O poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é obtido pela combinação de 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico. Esse polímero foi desenvolvido com o objetivo de unir biodegradabilidade, com boas propriedades mecânicas e de processamento. Além de ser compatível com materiais de fonte renovável, o que facilita sua utilização em

compósitos e blendas poliméricas tornando o produto viável economicamente (POVEDA, 2008; COSTA, 2008; HARRADA, 2008). A Figura 7 ilustra a estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato).

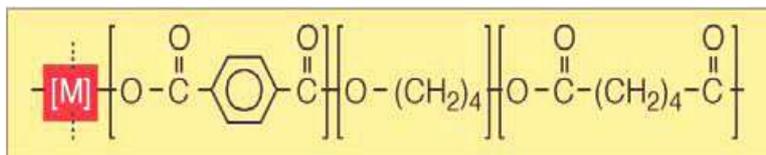


Figura 7 - Estrutura química do poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) (HARRADA, 2008)

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) é certificado e atende os requisitos de biodegradabilidade e compostabilidade exigidos pela Norma Européia EN 13432, GreenPla – Sistema para teste e certificação do Japão e Sistema Americano de Certificação do BPI (Instituto de Produtos Biodegradáveis), de acordo com a norma ASTM 6400 (HARRADA, 2008).

Esse polímero é altamente compatível com produtos de fontes naturais, como o amido e o pó de madeira, é perfeito para a fabricação de filmes, oferece barreira à passagem de água e tem boa estabilidade térmica (até 230 °C). Outra grande vantagem do poli(butileno adipato-co-tereftalato) é por possuir propriedades bem próximas as do polietileno de baixa densidade (PEBD), podendo ser utilizado em equipamentos tradicionais. O que descarta o investimento em novos equipamentos para a fabricação dos filmes de embalagens com esse polímero (POVEDA, 2008; COSTA, 2008; HARRADA, 2008). A Tabela 1 exhibe algumas propriedades do PBAT comparadas ao PEBD.

Tabela 1- Propriedades de filmes de poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e de polietileno de baixa densidade (PEBD) com 50 µm de espessura (COSTA, 2008).

Propriedades	PBAT	PEBD
Transparência (%)	82	89
Resistência máxima à tração (N/mm ²)	35/34	26/20
Elongamento (%)	560/710	300/60 0
Permeabilidade a O ₂ [(mL/m ² .d.bar)]	1400	2900
Taxa de permeabilidade a vapor de água [(g/m ² d)]	170	1,7

Segundo Harrada (2008), as possíveis aplicações para o poli(butileno adipato-co-tereftalato) são as embalagens para alimentos de “fast foods”, sacolas e os filmes flexíveis, como para revestimento de papel ou filmes para impermeabilização de bandejas.

Outro copolímero alifático e aromático foi lançado no ano de 2007 por indústria sediada no Brasil. É um polímero que possui mais de 50% de matéria prima de fonte renovável e é 100% biodegradável. O polímero surgiu como resultado de uma parceria de sucesso entre duas empresas sediadas no Brasil. Esse polímero é uma mistura do poli(butileno adipato-co-tereftalato) com amido de milho. Tendo sido lançado recentemente, ele é novidade no mercado e segundo a pesquisa “O Brasil que Inova”, realizada pela Revista Exame e pela consultoria Monitor, ele foi eleito uma das dez maiores inovações brasileiras da última década (KLEMENT e MORALES, 2009).

Sua utilização é direcionada para tubetes e sacos plásticos para reflorestamento, canetas, embalagens injetadas, filmes para seguimentos alimentícios, sacolas plásticas, entre outros, conforme ilustra a Figura 8 (KLEMENT e MORALES, 2009).



Figura 8 – Alguns artefatos produzidos com o poliéster biodegradável (HARRADA, 2008)

O copolímero possui propriedades adequadas para injeção e extrusão, também pode ser processado em equipamentos tradicionais de injeção e extrusão, além de possuir boa compatibilidade com fibras naturais. (HARRADA, 2008)

Também vale ressaltar, que esse plástico inovador é certificado por uma importante entidade mundial com o selo “**Compostable Logo**” (selo de compostabilidade), conferido aos produtos que atendem aos requisitos da norma norte-americana ASTM D6400 e EN 13432, pelo *Biodegradable Products Institute* (BPI – Instituto de Produtos Biodegradáveis dos Estados Unidos). O copolímero por sua vez, além do selo de compostabilidade, é certificado como produto totalmente compostável pelo *GreenPla* (do Japão) e *European BioPlastics*.



Figura 9 - Selo de compostabilidade (Harrada, 2008)

1.2 Degradação de polímeros

Os polímeros podem sofrer alteração em suas propriedades através da ação de alguns fatores, tais como luz, calor, umidade, radiação, condições químicas, físicas ou biológicas. Cada um desses fatores poderá agir de acordo com as características do polímero que pode estar mais ou menos susceptível a essas condições, causando mudanças no material como desenvolvimento de fissuras, perda das propriedades mecânicas, elétricas ou ópticas, mudança de cor entre outras propriedades (SHAH et al., 2008).

A degradação causada pela ação de intempéries, muitas vezes não é desejada já que os materiais poliméricos devem ter resistência durante sua vida útil (LUCAS et al., 2008). Este problema tem sido tratado com a incorporação de aditivos anti-degradantes, tendo em vista, que a degradação somente é desejada no final da vida útil do artefato.

1.2.1 Tipos de degradação de polímeros

1.2.1.1 Degradação química

A degradação química se dá através da cisão das cadeias poliméricas. Uma espécie química reage com o material polimérico formando radicais livres e resultando na quebra das ligações químicas com consequente redução no peso molecular (COUTO, 2008).

1.2.1.2 Degradação térmica

A estabilidade térmica de um material polimérico varia de acordo os grupos químicos presente, que irão definir a energia de dissociação das ligações. Quando a energia térmica, adicionada ao polímero, é superior à energia das ligações na molécula, na ausência de oxigênio, ocorre à degradação térmica rompendo as ligações pela ação da temperatura (LUCAS et al., 2008).

As propriedades térmicas do polímero são levadas em consideração no momento da escolha do polímero dependendo do tipo de material a que ele se destina, para que tenha boa vida útil, e propriedades adequadas ao processamento. Para alguns polímeros, que possuem baixa estabilidade térmica e, portanto, dificuldades no processamento a temperaturas elevadas, utilizam-se estabilizadores térmicos específicos, compatíveis com o mecanismo de degradação térmica do polímero a ser protegido (JESUS, 2007).

1.2.1.3 Degradação mecânica

Ocorre quando se é aplicado ao material alguma força originando a quebra física do material, que pode ocorrer devido compressão, tensão e/ou forças de cisalhamento. Esses processos podem contribuir para a perda de algumas propriedades do polímero e muitas vezes esses danos podem não ser perceptíveis macroscopicamente se iniciando a degradação ao nível molecular e os danos aparecendo posteriormente (LUCAS et al., 2008).

Segundo Lucas e colaboradores (2008), fatores mecânicos não são predominantes durante a biodegradação, mas os danos causados por ações mecânicas podem vir a ativar ou talvez acelerar o processo de degradação do material.

1.2.1.4 Degradação oxidativa

Os processos oxidativos de degradação ocorrem tipicamente através de reações em cadeia, *via* radical livre. Nesses processos, as propriedades do polímero se deterioram gradativamente. Alguns polímeros são susceptíveis ao ataque do oxigênio durante a sua síntese, armazenamento, processamento e/ou uso como produto final, dependendo da estrutura química e da morfologia do polímero (LUCAS et al., 2008).

1.2.1.5 Fotodegradação

É o processo que consiste na degradação do polímero através da sua exposição à luz solar. Através da radiação ultravioleta que normalmente, iniciam as reações nos grupos fotossensíveis das cadeias poliméricas, podendo resultar em quebras de cadeia e conseqüente degradação do polímero. A fotodegradação é determinada pela característica de absorção de luz do polímero.

Segundo Rosa e colaboradores (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.

1.2.1.6 Degradação por hidrólise

De um modo geral, a hidrólise enzimática de um polímero vai depender da hidrofiliabilidade da cadeia polimérica. Como o ataque por microorganismos deve ocorrer inicialmente na superfície do polímero, a degradação por hidrólise pode ser facilitada pelo aumento da hidrofiliabilidade superficial do polímero. Grande parte dos polímeros biodegradáveis são poliésteres, que possuem grupos funcionais ésteres em sua estrutura, esses polímeros são facilmente atacados por fungos através de hidrólise. Devido à facilidade de degradação por hidrólise, esses poliésteres perdem

facilmente algumas de suas propriedades em condições de alta umidade, o que tem limitado algumas aplicações com esses materiais (KIM & KIM, 2008).

Coelho e colaboradores (2008), investigaram a biodegradabilidade da blenda de poli(β -hidroxibutirato-co-valerato)/amido anfótero na presença de microrganismos. Os resultados comprovaram a biodegradabilidade da blenda em função do tempo, de acordo com os resultados do teste de Sturm e com o aparecimento de grupos carboxílicos terminais, que foram evidenciados através dos espectros de FTIR indicados pela absorbância a 3290 cm^{-1} e que provavelmente ocorreram devido à hidrólise enzimática da blenda.

1.2.1.7 Biodegradação

Segundo Franchetti & Marconato (2006), biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química, causada pela ação de microrganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio, nutrientes orgânicos e minerais adequados. Na biodegradação de polímeros, além dos fatores já descritos também influenciam fatores como o peso molecular, a cristalinidade, os grupos funcionais substituintes, os aditivos adicionados, enfim a natureza do material polimérico. Hoje o processo de biodegradação de polímeros é mais bem compreendido e vem sendo descrito em várias etapas como:

- Biodegradação:** é a etapa inicial do processo, ocorre à quebra das cadeias poliméricas em frações menores causada pela ação de microrganismos.

- Despolimerização:** quando o material já está fragmentado, agentes microbianos como enzimas e radicais livres, conseguem agir reduzindo o peso molecular do polímero e levando a geração de oligômeros, dímeros e monômeros.

- Assimilação:** algumas moléculas são reconhecidas pelas células microbianas receptivas e podem ir por toda membrana plasmática. As outras podem sofrer diversas modificações produzindo energia, biomassa, metabolitos primários e secundários.

- Mineralização:** concomitantemente, alguns metabolitos simples e complexos podem ser excretados e chegar ao extracelular, moléculas como ácidos e aldeídos, e as moléculas simples como CO_2 , CH_4 , N_2 e H_2O são completamente oxidadas e liberadas no ambiente (LUCAS et al., 2008; SHAH et al., 2008).

1.3 Métodos para monitorar a biodegradação de polímeros

O uso e comercialização de polímeros biodegradáveis tem sido uma solução para que se resolva o problema de descarte no meio ambiente, muito se tem estudado e várias pesquisas são desenvolvidas para que esta comercialização seja cada vez maior. No entanto outro problema que se encontra é com a ausência de métodos padronizados para avaliar a biodegradação desses plásticos, métodos que sejam reconhecidos nos diversos países e comunidades (JESUS, 2006).

Geralmente a biodegradação está ligada a mudanças físicas, químicas e nas propriedades mecânicas do material. Alguns dos parâmetros investigados são: a perda de massa, as propriedades de tensão, o exame visual, as características térmicas, etc.

Algumas metodologias foram propostas pela *American Standard for Testing and Methods* (ASTM) para acompanhamento da biodegradação de polímeros em meio microbiano ativo. Entre os meios propostos como inoculantes para avaliar a biodegradação desses materiais está o lodo ativado, solo compostado, solo simulado, etc. (ROSA et al., 2002).

A simulação de compostagem 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 deixam qualquer material visível (COUTO, 2008).

O método de avaliação de biodegradabilidade por solo simulado está descrito na ASTM G-160-03 e envolve o enterro de filmes ou placas do material termoplástico em solo previamente preparado. O acompanhamento ao longo das semanas da perda de massa e das características morfológicas das amostras avalia o processo de biodegradação.

A temperatura do solo é um fator muito importante para degradar o material, pois a taxa abiótica dos processos de degradação, tais como a de hidrólise, são controladas pela temperatura, o que afeta a biodegradabilidade do polímero. Uma mobilidade maior facilita o contato das ligações químicas suscetíveis com os locais ativos de degradação do material (COUTO, 2008).

Outro método utilizado é o teste de sturm que é um ensaio para avaliar a biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo, este método avalia a

produção de CO_2 . A produção de CO_2 na biodegradação do polímero é considerada um parâmetro importante do processo. Ela constitui uma fase, mas não a única, para obtenção de informações sobre a biodegradação do material polimérico, informações como: quantidade de CO_2 liberada, fragmentação do material e tempo de degradação podem ser analisados (ROSA et al., 2002).

Vinhas e colaboradores (2007) utilizaram o teste de Sturm para avaliar a biodegradação de blendas de PHB/amido e PHB-HV/amido, com monitoramento a cada 24 h e puderam observar uma grande produção de CO_2 logo nos primeiros dias de ensaio, que associaram ao consumo de glicose presente no meio. Após esse consumo observaram que os fungos passaram a consumir gradativamente as blendas poliméricas e também, que após o décimo dia a produção de CO_2 foi maior pela blenda de PHB/amido que a do PHB-HV/amido. A Figura 10 mostra o esquema de monitoramento de CO_2 .

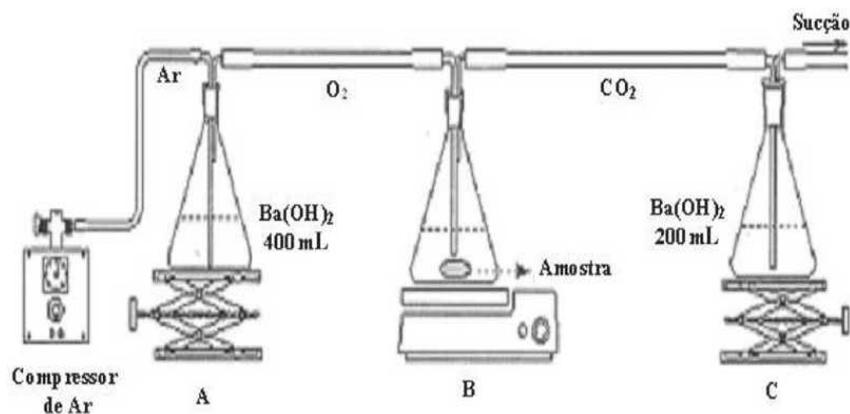


Figura 10 – Sistema utilizado em ensaio para monitorar a produção de CO_2 (VINHAS et al., 2007)

A degradação *in vitro* é outra proposta para avaliação de biodegradação. Este teste está direcionado a polímeros biodegradáveis para 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. A principal utilização da degradação *in vitro* é em poliésteres alifáticos, produzidos a partir de monômeros, como ácido glicólico e ácido lático, presentes normalmente no corpo humano (COUTO, 2008).

1.4 Compósitos poliméricos

Desde o surgimento dos materiais poliméricos tem-se observado que é crescente a necessidade no desenvolvimento de novas técnicas para atender as exigências do mercado. Certas aplicações necessitam de algumas propriedades específicas e ao invés de desenvolver novos polímeros surge a possibilidade de incorporar cargas nas matrizes poliméricas para tentar alcançar as propriedades desejadas. Esses materiais são chamados de compósitos poliméricos.

Os materiais compósitos resultam da combinação de dois ou mais componentes que algumas vezes se distinguem nas propriedades físicas e químicas de cada mistura. Em sua maioria, os materiais poliméricos compósitos são constituídos por uma matriz polimérica em maior fração e uma carga em fase dispersa, que atua como reforço para promover características específicas para o material desejado ou apenas para diminuir o custo do artefato (ESMERALDO, 2006).

Para a escolha da matriz polimérica são observadas propriedades físicas, mecânicas e térmicas necessárias para cada aplicação dependendo do processo de fabricação escolhido e do custo associado. Assim, como na escolha da carga, onde também devem ser levados em conta as condições de uso, as ações mecânicas atuantes, o ambiente, os agentes degradadores, os custos e os benefícios durante a vida útil do material. Para então, se desenvolver um compósito polimérico adequado as necessidades requeridas (ESMERALDO, 2006).

Vários polímeros termoplásticos e termorrígidos têm sido utilizados em materiais compósitos com cargas diversificadas, que vão desde cargas inorgânicas como a argila até fibras de origem natural.

A utilização de fibras de origem natural em compósitos poliméricos é um mercado em desenvolvimento bastante promissor. A disponibilidade de uma grande variedade de fibras, que são de fonte renovável, possui baixo custo e ainda são biodegradáveis vem possibilitando cada vez mais a utilização dessas fibras. Alguns segmentos industriais como o têxtil já vem utilizando as fibras naturais em grandes quantidades como na fabricação de tapetes, por exemplo, (ONAL & KARADUMAN, 2009).

Existem também as blendas ou misturas poliméricas, que podem ou não envolver a utilização de cargas. Blenda é uma mistura de dois ou mais polímeros e

que também tem como finalidade desenvolver materiais com propriedades diferenciadas dos materiais iniciais (JESUS, 2006).

1.5 Fibras naturais

As fibras naturais podem ser encontradas como fibras de origem vegetal, de origem animal ou mineral e podem ser utilizadas “*in natura*” ou após receber tratamento (MARINELLI et al., 2008). Dentre as fibras naturais, as de origem vegetal têm despertado maior interesse na indústria de materiais poliméricos e as mais utilizadas são o sisal, juta, malva e a fibra de coco. A Tabela 2 apresenta a classificação das fibras naturais.

Tabela 2 – Classificação das fibras naturais (ESMERALDO, 2006)

FIBRAS NATURAIS	ANIMAIS	Lã e pêlos finos	Angorá Cashemira Coelho Lã de ovelha Mohair
		Pêlos grossos	Cabra
		Seda	Seda cultivada Seda silvestre
	MINERAIS	Amianto (asbesto)	Cristofila Crocidolita
	VEGETAIS	de Caules	Cânhamo Juta Linho Malva Ramí
		de Folhas	Caroá Sisal Tucum
		de Frutos e Sementes	Algodão Côco

Fisicamente, as fibras vegetais são compostas de fibrilas e material celulósico, unidos pelo material ligante da planta. Em relação à composição química, as fibras vegetais são muito semelhantes, sendo compostas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, associada a outros materiais em pequenas proporções (ESMERALDO, 2006).

A Celulose é um polissacarídeo composto por unidades de D-glicopiranosose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas que apresentam tendência a estabelecer ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Seu grau de cristalinidade varia com sua origem e processamento. A celulose de algodão, por exemplo, possui maior cristalinidade que a celulose de árvores. A hemicelulose é bastante hidrofílica, contém alto grau de ramificação entre suas cadeias, é altamente amorfa e têm peso molecular relativamente baixo quando comparado a celulose. A lignina é uma macromolécula natural, tridimensional e amorfa, formada basicamente por unidades fenilpropano conectadas, constituindo uma estrutura ramificada que contém diversos grupos funcionais (SILVA et al., 2009). A Figura 11 ilustra a estrutura de uma fibra vegetal.

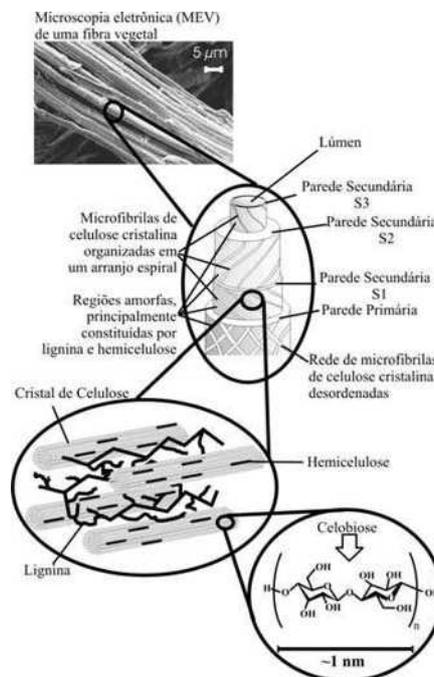


Figura 11. Estrutura de uma fibra vegetal. A imagem de MEV se refere à fibra de eucalipto (SILVA et al., 2009)

Várias fibras vegetais são produzidas em todo o mundo. No Brasil se encontram fibras vegetais com propriedades bem diferenciadas, essas fibras são produzidas por comunidades em alguns estados, como os do Norte e Nordeste com grande potencial social, porque trazem a geração de renda ao redor dessas comunidades. O Brasil possui grande potencial de liderança no desenvolvimento

desse mercado, pois, possui recursos naturais em abundância e grandes áreas para plantio, o que torna a utilização dessas fibras bastante viável (SANTOS et al., 2009).

Segundo Silva e colaboradores (2009), a Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO-ONU - *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) declarou o ano de 2009 como o ano internacional das fibras naturais. Visando a conscientização e a estimulação na utilização das fibras encorajando governos e empresários para exploração dessa matéria-prima.

1.5.1 Fibra de coco

Das diversas fibras utilizadas a de coco tem mostrado potencial elevado para utilização na indústria polimérica. A fibra de coco é retirada da casca do fruto e pode ser utilizada tanto do fruto verde quanto do fruto maduro e a maioria dessas cascas é descartada na natureza após o consumo do fruto ou da água do coco, gerando resíduos que se acumulam nos aterros. Cerca de 55 milhões de cocos são colhidos anualmente em todo o mundo e somente 15% das fibras geradas por esses frutos são aproveitados, caracterizando grande desperdício de recursos naturais (WEI, & GU, 2008).

A fibra de coco é uma fibra lignocelulósica obtida do mesocarpo fibroso do coco, fruto do coqueiro (*Cocosnucifera*) cultivado extensivamente nos trópicos. O consumo da água de coco verde no Brasil é crescente e significativo, principalmente no verão, ao longo de todo o litoral estando o país entre os 10 maiores produtores da fruta no mundo. Esse consumo crescente traz como consequência imediata uma grande produção de resíduo sólido formado pelas cascas fibrosas. Em Natal, no Estado do Rio Grande do Norte, são produzidas 250 toneladas de lixo orgânico, dos quais 20% são referentes aos resíduos sólidos do coco. No estado do Rio de Janeiro se produz cerca de 12000 t/mês de rejeito de coco verde no verão, daí se torna necessário que se leve em conta a utilização dessas fibras. Portanto, a valorização do resíduo de lixo sólido com a utilização da casca do coco verde além da importância econômica e social, é extremamente importante do ponto de vista ambiental (ISHIZAKI et al., 2006). Vale apenas ressaltar, que de acordo com a literatura, a fibra de coco possui uma relação carbono/nitrogênio considerada alta e que a relação carbono/nitrogênio retrata a facilidade do ataque dos

microorganismos, quanto mais alta for essa relação mais lenta é a degradação. Assim, a fibra de coco possui uma degradação considerada lenta (SALAZAR & LEÃO, 2006). Segundo Silva (2009), a fibra é um material de difícil decomposição levando mais de oito anos para se decompor.

A possibilidade de aproveitar os resíduos gerados após consumo da água de coco no fruto verde tem despertado grande interesse de pesquisadores, já que a fibra do coco madura já vem sendo utilizada na agricultura e na indústria e a fibra do coco verde ainda não tem utilização considerável (ISHIZAKI et al., 2006). A Figura 12 apresenta a estrutura do coco.



Figura 12 – Secção de corte de um coco maduro (SILVA, 2009)

1.6 Compósitos poliméricos com fibras naturais

A grande alternativa para resolver os problemas ambientais causados pelo descarte dos polímeros convencionais é a utilização dos polímeros biodegradáveis. Porém, as aplicações tecnológicas de polímeros biodegradáveis normalmente requerem melhorias nas suas propriedades mecânicas e também nos custos, que são bastante elevados. Os compósitos poliméricos vêm sendo estudados como uma boa solução para esse problema, que tem atrapalhado a utilização dos polímeros biodegradáveis em grande escala (KAPULSKIS et al., 2005).

O uso de fibras de origem natural em matrizes poliméricas biodegradáveis tem sido uma excelente alternativa para obtenção de produtos com boas

propriedades mecânicas, sem comprometimento da biodegradabilidade e com diminuição nos custos de produção. A literatura reporta que a adição de fibras naturais em polímeros biodegradáveis como polihidroxialcanoatos e poli(ácido láctico) foram eficientes para melhores propriedades mecânicas desses polímeros (IBRAHIM et al., 2009).

Já nas décadas de 70, as fibras naturais eram utilizadas como reforços em compósitos poliméricos. Logo após, as fibras naturais foram substituídas pelas fibras sintéticas, devido ao seu melhor desempenho e aspectos econômicos. A partir da década de 90, quando surge uma visão mais realista e ambiental dos processos industriais, fez-se necessário o interesse em fontes renováveis e novamente as fibras naturais voltaram a despertar interesse (ESMERALDO, 2006).

Muitos esforços para viabilizar a utilização das fibras naturais como reforço em materiais compósitos tem sido realizado. As fibras naturais ganharam importância em aplicações como na indústria automotiva, substituindo em alguns casos o uso das fibras de vidro. Elas possuem propriedades bastante importantes nessa área, já que podem ter ótimas propriedades mecânicas e baixo peso, além de suas vantagens ecológicas (WOLLERDORFER & BADER, 1998). A Tabela 3 apresenta algumas propriedades mecânicas e de densidade de algumas fibras convencionalmente utilizadas.

Tabela 3 – Valores de densidade e propriedades mecânicas de fibras convencionalmente utilizadas como reforço em compósitos (MARINELLI et al., 2008)

Fibra	Densidade (g/cm ³)	Alongamento (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Modulo de Young (GPa)
Algodão	1,5-1,6	7,0-8,0	287-597	5,5-12,6
Juta	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5
Rami	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128
Linho	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
Sisal	1,5	2,0-2,5	5511-635	9,4-22
Fibra de côco	1,2	3,0	175	4,0-6,0
Vidro-E	2,5	2,5	2000-3500	70,0
Vidro-S	2,5	2,8	4750	86,0
Aramida (normal)	1,4	3,3-3,7	3000-3150	63,0-67,0
Carbono (padrão)	1,4	1,4-1,8	4000	230,0-240,0
Curauá	1,4	4,2	890-4.200	50,4

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 diferem das propriedades hidrofóbicas de vários materiais poliméricos. Para que se obtenham boas propriedades em compósitos é necessário haver afinidade entre a matriz e o reforço para melhorar a adesão interfacial entre ambos. Quando isso não acontece, uma das alternativas é a modificação de um ou outro por diversos métodos. A modificação química, por exemplo, pode diminuir o caráter hidrofílico das fibras naturais e aumentar a adesão interfacial entre a fibra e a matriz polimérica apolar (SANGTHONG et al., 2009).

Muitos tratamentos têm sido empregados em fibras para que se obtenha uma melhor adesão superficial com a matriz polimérica. Segundo Esmeraldo (2006), o tratamento mais recorrente é a imersão das fibras em hidróxido de sódio (NaOH), tratamento alcalino (*método da mercerização*), que visa limpar a superfície da fibra removendo constituintes solúveis em baixíssimas concentrações de álcali. Gu (2009), Também descreve que dentre os métodos para melhorar o caráter adesivo da fibra, o tratamento alcalino pode ser considerado a técnica mais econômica.

Ibrahim e colaboradores (2009), utilizaram a técnica de tratamento alcalino com diferentes concentrações de NaOH para modificação de fibras de kenaf, e utilizaram as fibras em compósitos com Ecoflex. Estudaram os efeitos dos diferentes percentuais de cargas de fibra e as modificações químicas nas diferentes concentrações de solução alcalina. Puderam concluir que o tratamento químico com concentração de 4% de NaOH e a carga de 40% de fibra no compósito, foram eficientes e melhoraram a resistência à tração e resistência à flexão do compósito quando comparados as mesmas concentrações de fibra sem o tratamento alcalino.

Outras técnicas, como a de acetilação também tem se mostrado bastante eficientes na modificação química de fibras. D'Almeida e colaboradores (2005), realizaram a modificação química por acetilação na fibra de bucha com a idéia de substituir os grupos hidroxilas existentes na fibra por grupos carbonila, reduzindo a polaridade da fibra e aumentando a afinidade com a matriz polimérica e obtiveram sucesso no tratamento realizado.

A adesão entre as interfaces das células externas de fibras e matriz é um fator decisivo no comportamento mecânico. A efetividade do tratamento depende de fatores como, concentração, tempo, temperatura e do sistema matriz/fibra.

Condições adequadas de tratamento asseguram melhores propriedades de tração aos compósitos (ESMERALDO, 2006).

1.7 Técnicas usualmente utilizadas para caracterização de materiais poliméricos

Atualmente existem diversas técnicas que possibilitam estudar os materiais e suas diversas propriedades. Algumas das propriedades que tem sido determinada por meio dessas técnicas são a morfologia, propriedades mecânicas, cristalização, ponto de fusão, capacidade calorífica, degradação térmica, oxidativa, mecânica, biodegradação, entre outras. Essas técnicas possibilitam um estudo mais detalhado das características dos materiais e das prováveis mudanças decorrentes de modificações que possam ser realizadas nos materiais visando melhorias em suas propriedades.

As propriedades do material podem ser monitoradas por algumas técnicas como: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise termogravimétrica (TGA), Técnicas de Microscopia, Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Índice de Fluidez (MFI), Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA), Difractometria de Raios-X (DRX), entre outras. Diversos estudos têm sido realizados em materiais poliméricos utilizando essas técnicas para a caracterização. Estudos da mistura de polímeros, da adição de cargas em materiais compósitos, da biodegradação de polímeros, da influência de aditivos, e muitas outras modificações que são realizadas em materiais poliméricos em geral.

Pelliccano e colaboradores (2009) estudaram a influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex, utilizaram as técnicas de MEV, MFI e ensaios mecânicos de tração e de impacto. Com os resultados obtidos nas técnicas, foi possível concluir que o amido atuou como uma carga inerte, que a adesão matriz/carga é baixa, e que a adição do amido aumenta a taxa de biodegradação do composto. Segundo os autores, a técnica de resistência ao impacto Izod, com entalhe, mostra-se uma técnica simples e muito útil na avaliação de biodegradação de blendas e compósitos poliméricos biodegradáveis.

D'Almeida e colaboradores (2005) utilizaram a técnica de FTIR e MEV para avaliar a acetilação da fibra de bucha. Através do MEV foi possível observar que a

camada mais externa da fibra foi eliminada, revelando a estrutura fibrilar interna. A confirmação da acetilação da fibra foi feita pelos espectros de FTIR, que mostram uma redução significativa na intensidade da banda de hidroxila (3500 cm^{-1}) e um intenso sinal em 1722 cm^{-1} que corresponde à vibração da carbonila de um éster, confirmando a reação de esterificação.

2. OBJETIVO

O objetivo desta dissertação é avaliar o comportamento de biodegradação e de algumas propriedades dos compósitos com matriz polimérica de poliéster e amido com fibra de coco verde com e sem tratamento químico.

2.1 Objetivos específicos

→ Avaliar a biodegradabilidade do polímero puro e dos compósitos com fibra de coco verde, verificando a influência da incorporação da fibra no tempo de biodegradabilidade, utilizando o método de solo simulado e caracterizando com as técnicas de microscopia (Ótica e de Varredura), Espectroscopia na região do Infravermelho e estudos de perda de massa.

→ Avaliar a eficiência do tratamento químico por acetilação nas fibras de coco para os compósitos com a matriz de poliéster, investigando as possíveis mudanças na adesão matriz/fibra após o tratamento.

→ Avaliar as propriedades térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura e Análise Termogravimétrica do polímero puro e dos compósitos, antes e após o teste de biodegradabilidade.

→ Avaliar a influência da adição das fibras com e sem tratamento químico nas propriedades mecânicas (resistência a tração) dos compósitos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, os princípios básicos das técnicas utilizadas e a instrumentação utilizada para as análises.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Poliéster biodegradável – Procedência: Indústria sediada no Brasil.
- Fibra de coco verde – Procedência: Projeto Coco Verde, RJ.
- 5,0 Kg de areia de praia, recolhida na Praia da Barra da Tijuca, no Estado do Rio de Janeiro.
- 5,0 Kg de esterco de cavalo, coletado em um sítio localizado em Xerém, RJ.
- 5,0 Kg de solo fértil com baixo teor de argila, doado gentilmente pela EMBRAPA solos do Rio de Janeiro, retirado da camada superficial (0-20 cm) de planossolo do município de Tanguá (Estado do Rio de Janeiro) contendo as seguintes especificações: pH = 5,6; Areia = 838 g/kg⁻¹; Argila = 50 g/kg⁻¹; Matéria Orgânica = 11 g/kg⁻¹.
- Solução aquosa de (NH₄)₂SO₄.
- Ácido acético glacial P.A.
- Anidrido acético P.A.
- Ácido clorídrico P.A.
- Solução aquosa de hidróxido de sódio 2%.

3.2 Equipamentos

- Medidor de umidade e pH, modelo PH-2500.
- Estufa para cultura bacteriológica com circulação de ar e refrigeração modelo 410DR, marca Nova Ética.
- Estufa ICAMO modelo 3.
- Balança digital, marca Mettler Toledo, modelo AB 204 S, com sensibilidade de 0,0001g.

- Balança digital, marca Marte, modelo AS 2000 C, com sensibilidade de 0,01g.
- Peneira 35 mesh.
- Peneira 40 mesh.
- Prensa modelo PH 350 x 350 x 1.
- Misturador Haake modelo Polylabos.
- Máquina injetora Battenfeld, modelo plus 35.
- Calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer, modelo *Pyris 1 DSC*.
- Analisador termogravimétrico (TGA), TA, modelo Q50.
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca Leo, modelo 1450VP (UERJ).
- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo Inspect S 50, fabricado pela Fei Company (INT – Cenano).
- Metalizador, marca Gressington 108.
- Microscópio ótico, marca Olympus, modelo MIC-D (UERJ).
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer, modelo *Spectrum One*.
- Máquina Universal de Ensaio Mecânicos EMIC, modelo DL 2000.

3.3 Preparo dos compósitos

As misturas dos compósitos de material polimérico puro, material polimérico com fibra de coco verde e com fibra de coco verde modificada por acetilação nos percentuais de 1%, 5% e 10% fibra de coco foram realizados no misturador Haake modelo Polylabos.

3.3.1 Tratamento químico da fibra

As fibras de coco verde foram peneiradas com peneira de 35 mesh e após peneiramento passaram por uma seleção manual para retirada de possíveis resíduos e fibras muito longas que passaram pela peneira. Após, sofreram uma modificação química por acetilação com anidrido acético seguindo os seguintes procedimentos: As fibras de coco verde foram colocadas em solução aquosa 2 % NaOH e agitadas por 20 min, com aquecimento entre 50-60°C e em seguida lavadas com água destilada. As fibras foram acondicionadas em estufa por cerca de 6 horas

em uma temperatura que variou de 50 – 70 °C. Em seguida as fibras secas foram colocadas em um reator com 30 mL de anidrido acético, 30 mL de ácido acético e 5 gotas de ácido clorídrico. A mistura foi aquecida por 3 horas com temperatura variando de 75 - 85°C, conforme mostra a Figura 13. Posteriormente, as fibras foram lavadas abundantemente com água destilada até pH neutro. As fibras foram secas em estufa por 3 horas com temperatura entre 80 -100°C (Silva, 2009).

Para verificação do efetivo tratamento químico da fibra foi realizado análise de espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), onde é possível a observação das alterações na estrutura química do material analisado, também foi realizado análises de microscopia para observação de possíveis mudanças na superfície das fibras.



Figura 13 – Esquema para acetilação das fibras

3.3.2 Mistura dos compósitos

As misturas foram processadas em um reômetro de torque modelo Haake Rheomix 05. Após alguns testes preliminares foram escolhidas as melhores

condições de processamento para a mistura dos compósitos. As melhores condições encontradas para o processamento do material foram:

Tabela 4 – Condições de processamento das misturas

Composição das Misturas (% em peso)		Condições de Processamento da Haake		
Fibra de Coco	Polímero	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Velocidade (rpm)
1	99	115	8	60
5	95	115	8	60
10	90	115	8	60
Fibra de coco modificada	Polímero	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Velocidade (rpm)
1	99	115	8	60
5	95	115	8	60
10	90	115	8	60

As Figuras 14 e 15 ilustram a Haake no momento do processamento das misturas.



Figura 14 - ilustração da Haake com as amostras para o processamento



Figuras 15 - ilustração da Haake com as amostras para o processamento

3.3.3 Preparo dos corpos de prova para os ensaios mecânicos

A injeção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos foi realizada em máquina injetora Battenfeld, modelo plus 35. A Figura 16 ilustra os corpos de prova, que foram preparados seguindo a norma DIN 53504, sob as seguintes condições de injeção:

- Temperatura de injeção = 120 °C.
- Temperatura do molde na torre de resfriamento = 25 °C.
- Tempo de resfriamento = 30.
- Pressão de recalque = 65 bar.
- Pressão de injeção = 100 bar.



Figura 16 – Corpos de prova para os ensaios mecânicos

3.3.4 Preparo dos corpos de prova para o ensaio de biodegradabilidade

Os corpos de prova foram preparados por compressão em forma de placas no tamanho de 2,5 x 2,5 cm e 3 mm de espessura. A prensa utilizada para obtenção das placas foi de modelo PH 350 x 350 x 1 com temperatura de 115 °C, força de 15000 lbf e tempo de 30 min. As condições de prensagem foram determinadas após alguns testes preliminares. A Figura 17 ilustra a prensagem do polímero.



Figura 17 – Prensagem do polímero

3.4 Avaliação de biodegradabilidade

O ensaio de biodegradabilidade foi realizado em solo simulado seguindo a norma ASTM G 160-03, controlando a umidade do solo e a temperatura do sistema. O ensaio foi realizado por um período de 17 semanas e as amostras submetidas às caracterizações conforme descrito no item 3.5

As amostras testadas foram às placas de: polímero puro, polímero com 1%, 5% e 10% fibra de coco verde e polímero com 1%, 5% e 10% fibra de coco verde modificada, as placas foram devidamente identificadas conforme descrito na Tabela 6. As amostras foram enterradas e retiradas após os períodos de 2, 4, 12, 15 e 17 semanas. Para verificação da perda de massa, todas as amostras foram pesadas antes e após serem submetidas ao teste no solo. Posteriormente, as placas foram analisadas e comparadas com as placas que não foram enterradas (tempo zero) para observação das possíveis modificações.

3.4.1 Preparo do solo simulado

O solo simulado foi preparado com partes iguais de solo fértil com baixo teor de argila, esterco de cavalo e areia de praia. A areia e o solo fértil foram peneirados (peneira de 40 mesh) e misturados com o esterco de cavalo seco ao sol por três

dias, segundo a norma ASTM G-160-03. Posteriormente, o solo simulado ficou armazenado em um vaso plástico, coberto com tela (Figura 18).



Figura 18 – Armazenamento do solo simulado

O solo armazenado foi envelhecido por três meses. Durante o envelhecimento foram monitorados pH e umidade, com intervalos de tempo de dois a três dias, de forma que o seu pH mantivesse valores entre 6,5 – 7,5 e o teor de umidade permanecesse entre 20 – 30 %.

Após os três meses de envelhecimento do solo, foi realizado um teste para viabilidade do solo que consiste no enterro de uma lona de algodão cru (por cinco dias), com uma gramatura de 400 a 475 g/m³ e posterior teste mecânico na lona. Decorridos cinco dias, a lona foi desenterrada e seca a temperatura ambiente para realização do teste de resistência à tração em dinamômetro, seguindo a Norma NBR 11912/1991. Verificando a perda de no mínimo 50% da resistência à tração quando comparada a uma lona de algodão sem ser enterrada, o solo foi considerado próprio para uso. A fim de melhorar as condições para biodegradabilidade no solo, foi necessário aumentar o teor de nitrogênio no meio, o que foi feito através da adição de (NH₄)₂SO₄ na proporção de 0,05% em relação à massa total de solo.

Após a verificação da viabilidade do solo, foi dado início aos testes de biodegradabilidade.

3.4.2 Teste de biodegradabilidade

O solo preparado foi adicionado em onze Béqueres de 1000 mL. Foram preparados 2 Béqueres para as amostras de 2 semanas, 2 para as de 4 semanas, 2 para as de 12, 2 para as de 15, 2 para as de 17 e 1 Béquer que serviu como padrão para verificação de pH e umidade. As amostras receberam códigos de identificação conforme relata a Tabela 5.

Tabela 5 - Códigos de identificação das amostras

Tempo em Semanas	Polímero puro	Polímero + 1% fibra de coco	Polímero + 1% fibra de coco tratada	Polímero + 5% fibra de coco	Polímero + 5% fibra de coco tratada	Polímero + 10% fibra de coco	Polímero + 10% fibra de coco tratada
Tempo 0	A₀	B₀	Bb₀	C₀	Cc₀	D₀	Dd₀
Tempo 2	A₂	B₂	Bb₂	C₂	Cc₂	D₂	Dd₂
Tempo 4	A₄	B₄	Bb₄	C₄	Cc₄	D₄	Dd₄
Tempo 12	A₁₂	B₁₂	Bb₁₂	C₁₂	Cc₁₂	D₁₂	Dd₁₂
Tempo 15	A₁₅	B₁₅	Bb₁₅	C₁₅	Cc₁₅	D₁₅	Dd₁₅
Tempo 17	A₁₇	B₁₇	Bb₁₇	C₁₇	Cc₁₇	D₁₇	Dd₁₇

Após receberem os códigos de identificação, as amostras foram preparadas para o enterro em solo simulado conforme ilustra a Figura 19.

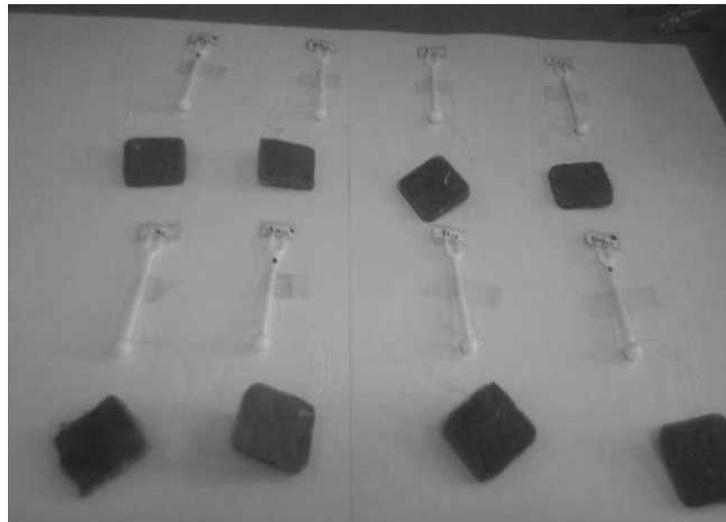


Figura 19 – Foto da amostras previamente identificadas antes do enterro

As amostras foram enterradas nos Béqueres conforme a ilustração a seguir. Todas as amostras foram enterradas em duplicata.



Figura 20 – Foto do esquema de enterro das amostras

Em seguida, os Béqueres foram colocados em estufa de modelo 410DR, marca Nova Ética com circulação de ar e refrigeração como pode ser observado na Figura 21. A estufa foi mantida a uma temperatura de $30^{\circ}\text{C} (\pm 2^{\circ}\text{C})$ e as amostras foram retiradas da estufa nos tempos determinados.



Figura 21 – Foto do sistema no início do experimento

Após serem retiradas da estufa (em seus determinados tempos), as placas foram cuidadosamente limpas com auxílio de um pincel macio, fotografadas, pesadas usando uma balança digital com sensibilidade de $0,0001\text{g}$ e levadas para o dessecador até a obtenção de uma massa constante. Então, foram feitas as

avaliações preliminares e todas as amostras foram encaminhadas para análises de caracterização.

3.5 Caracterização dos corpos de prova

Os corpos de prova foram submetidos a diferentes tipos de análises a cada etapa do experimento. As análises efetuadas foram: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Termogravimetria (TGA), Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ensaio Mecânico de tração (que foi realizado apenas em amostras de tempo zero) e as Análises de Biodegradabilidade, que foram Análise Macroscópica e de Perda de Massa.

3.5.1 Avaliação da biodegradabilidade

3.5.1.1 Análise macroscópica

As amostras foram fotografadas antes do enterro e após cada período do teste de biodegradabilidade, para posterior comparação.

3.5.1.2 Perda de massa

Após cada período do teste de biodegradabilidade, as amostras foram desenterradas, limpas com um pincel macio e levadas ao dessecador. As amostras foram pesadas em Balança digital marca Mettler Toledo, modelo AB 204 S, com sensibilidade de 0,0001g até peso constante, e os valores das massas foram comparados com os valores obtidos no início do experimento (antes do enterro). A perda de massa foi calculada utilizando o seguinte cálculo:

$$\% \text{ perda de massa} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa início}} \times 100$$

3.5.2 Análise morfológica

3.5.2.1 Microscopia ótica (MO)

Na microscopia ótica a imagem é produzida pela interação entre a luz e a amostra. A imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Podem-se observar fases constituintes de uma mistura, avaliando-se estruturas cristalinas, dispersão de fases, etc. (Piccoli et al, 2006).

As placas moldadas com o material polimérico puro e com os compósitos foram observadas em microscópio ótico marca Olympus modelo MIC-D, com utilização de luz refletida oblíqua.

3.5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de varredura a imagem é formada ponto a ponto a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra, durante a passagem do feixe pela superfície, apresentando resolução na ordem de até 10 nm e imagens tridimensionais (Piccoli et al, 2006).

A morfologia das amostras foi analisada por esta técnica em Microscópio Eletrônico de Varredura marca Leo modelo 1450VP e outro de modelo Inspect S 50 da Fei Company. A superfície das placas foi metalizada com fina camada de ouro em metalizador marca Gressington.

3.5.3 Análise térmica

3.5.3.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O DSC mede as mudanças de energia calorífica em uma substância quando submetida a um programa pré-determinado de temperatura. É possível detectar e

medir transições físicas e reações químicas que são acompanhadas de variação na energia calorífica.

A análise de DSC das amostras foi realizada em equipamento da Perkin Elmer, modelo Pyris 1 DSC, calibrado com padrões de índio e de zinco. As amostras foram lacradas em cápsulas de alumínio e analisadas em atmosfera inerte de nitrogênio, à vazão de 20,0 mL/min, em uma corrida única de 50 a 200°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Utilizando aproximadamente 6 mg de massa.

A temperatura de fusão foi determinada através do pico de temperatura, onde ocorre variação de entalpia e de volume, a entalpia de fusão foi obtida pela área sob o pico de fusão, de acordo com a norma ASTM – D3417.

3.5.3.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é o um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo a uma temperatura constante. O TGA é muito utilizado para determinar a composição de misturas, estabilidade térmica dos polímeros, cinética de decomposição, além de permitir o estudo do efeito da adição de aditivos, muito utilizado em polímeros comerciais (Jesus, 2007).

A análise termogravimétrica neste trabalho foi realizada sob fluxo de nitrogênio, nas seguintes condições:

- Faixa de temperatura: 10 – 600 °C.
- Razão de aquecimento: 20 °C/min.
- Massa de amostra: \approx 3 mg.

3.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho. Assim, em um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma, permite caracterizar os

grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido (Piccoli et al, 2006).

A análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada neste trabalho para caracterização do material polimérico puro e de seus compósitos em um espectrofotômetro modelo Perkin Elmer. As amostras foram colocadas diretamente sobre as placas de cristal e prensadas em seguida. As análises foram realizadas utilizando-se o método de reflectância total atenuada (ATR).

3.5.5 Análise mecânica

A análise mecânica de tração foi realizada neste trabalho para caracterização do polímero puro e dos compósitos com 5% fibra de coco antes do teste de enterro. Através do ensaio mecânico de tração podem ser determinadas as propriedades de resistência a tração, módulo de elasticidade e alongamento. A resistência à tração é verificada pela carga máxima aplicada ao material por unidade de área. O alongamento representa o aumento percentual do comprimento da peça no momento de ruptura, o módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação considerando o regime elástico, onde a deformação é reversível e proporcional à tensão (Esmeraldo, 2006; Casarin, 2004).

As análises foram realizadas em uma máquina universal de ensaio mecânico EMIC, modelo DL 2000 sob temperatura ambiente. A Figura 22 ilustra o momento do ensaio, que foi realizado de acordo com a norma DIN 53504, sob as seguintes condições:

- Distância entre as garras = 20mm.
- Velocidade de ensaio = 50mm/min.
- Célula de carga = 500 N.



Figura 22 – EMIC no momento da realização do ensaio de tração

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Avaliação da viabilidade do solo

O solo preparado foi testado conforme descrito no item 3.4.1. A lona de algodão foi testada e apresentou uma perda de resistência à tração próxima a 80%, tornando o solo próprio para o início dos testes, uma vez que a perda mínima satisfatória é de 50%.

4.2 Avaliação do tratamento químico das fibras de coco verde

Para verificar eficiência do tratamento químico aplicado nas fibras de coco foi realizada análise de FTIR. O teste foi feito com a fibra de coco verde modificada e com a fibra sem modificação, para comparação dos espectros obtidos. A Figura 23 apresenta os espectros de FTIR das fibras modificada e não modificada.

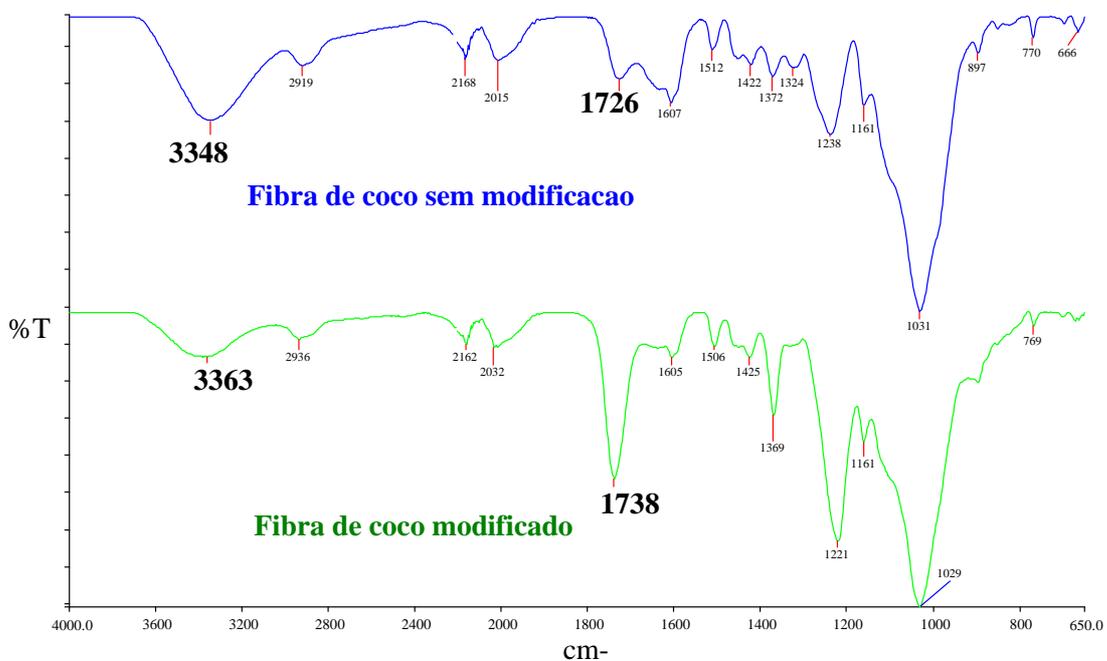


Figura 23 – Espectros de FTIR da fibra de coco verde modificada e não modificada

Ao se comparar os espectros da fibra de coco verde sem modificação com os espectros da fibra modificada é possível observar as alterações obtidas pela modificação química sofrida pela fibra. Antes da reação de acetilação, a fibra de coco apresenta uma banda larga na região de 3348 cm^{-1} , correspondente ao grupamento das hidroxilas (-OH) presente nos componentes da fibra, o que lhe confere uma característica polar. Após a reação de acetilação, verifica-se uma menor intensidade da banda das hidroxilas (3363 cm^{-1}). Também é possível observar, que no espectro das fibras modificadas surge uma banda intensa na região de 1738 cm^{-1} , correspondente a vibração do grupo carbonila gerado pela esterificação de uma parte dos grupos (-OH). Assim, é possível afirmar que a reação de acetilação foi realizada com sucesso, diminuindo a polaridade da fibra. A diminuição da polaridade pode ser responsável por um aumento na adesão interfacial matriz/fibra.

Também foi realizada análise de MO, para detectar possíveis alterações na superfície da fibra de coco após a modificação. Pode-se perceber um aumento na porosidade da superfície da fibra, o que ocorreu devido à modificação química sofrida pela fibra. As Figuras 24 e 25 ilustram as micrografias da fibra.

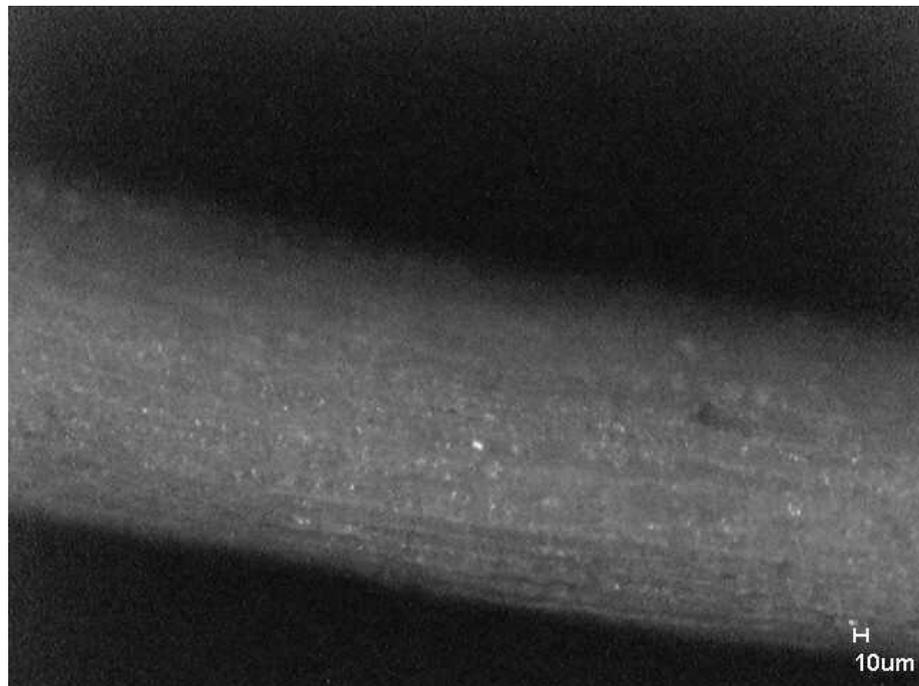


Figura 24 – Micrografias da fibra de coco verde sem modificação – Luz refletida e aumento de 255X

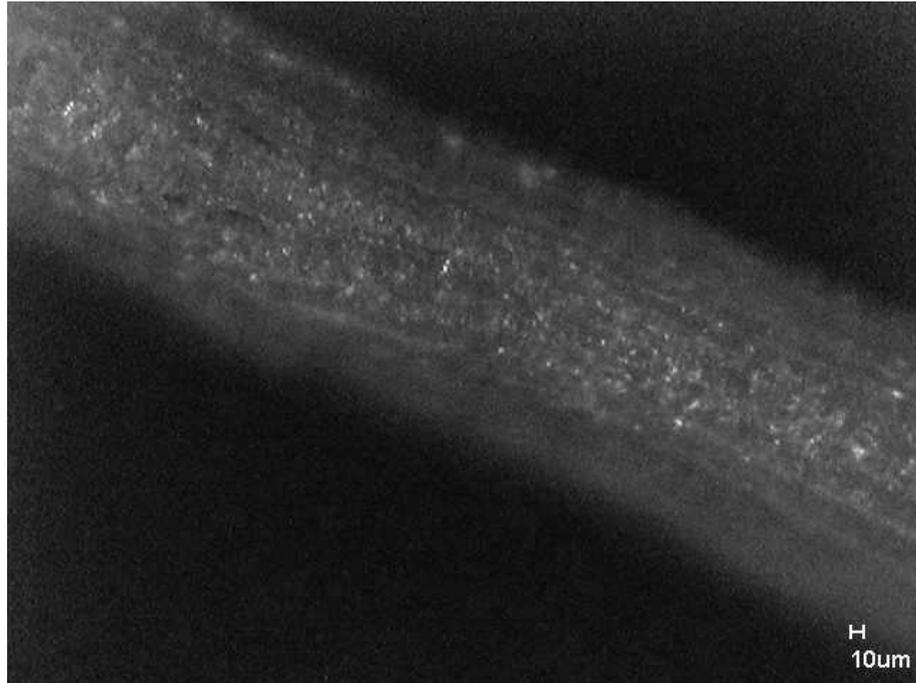


Figura 25 – Micrografias da fibra de coco verde modificada – Luz refletida e aumento de 255X

4.3 Caracterização dos compósitos e do polímero puro

4.3.1 Avaliação da biodegradação

4.3.1.1 Análise macroscópica

As amostras foram fotografadas antes de serem enterradas (tempo 0) e depois do desenterro, após cada tempo do teste de biodegradabilidade (2,4,12,15 e 17 semanas). A Figura 26 ilustra as placas do material polimérico e de seus compósitos, antes e após os tempos de biodegradabilidade.

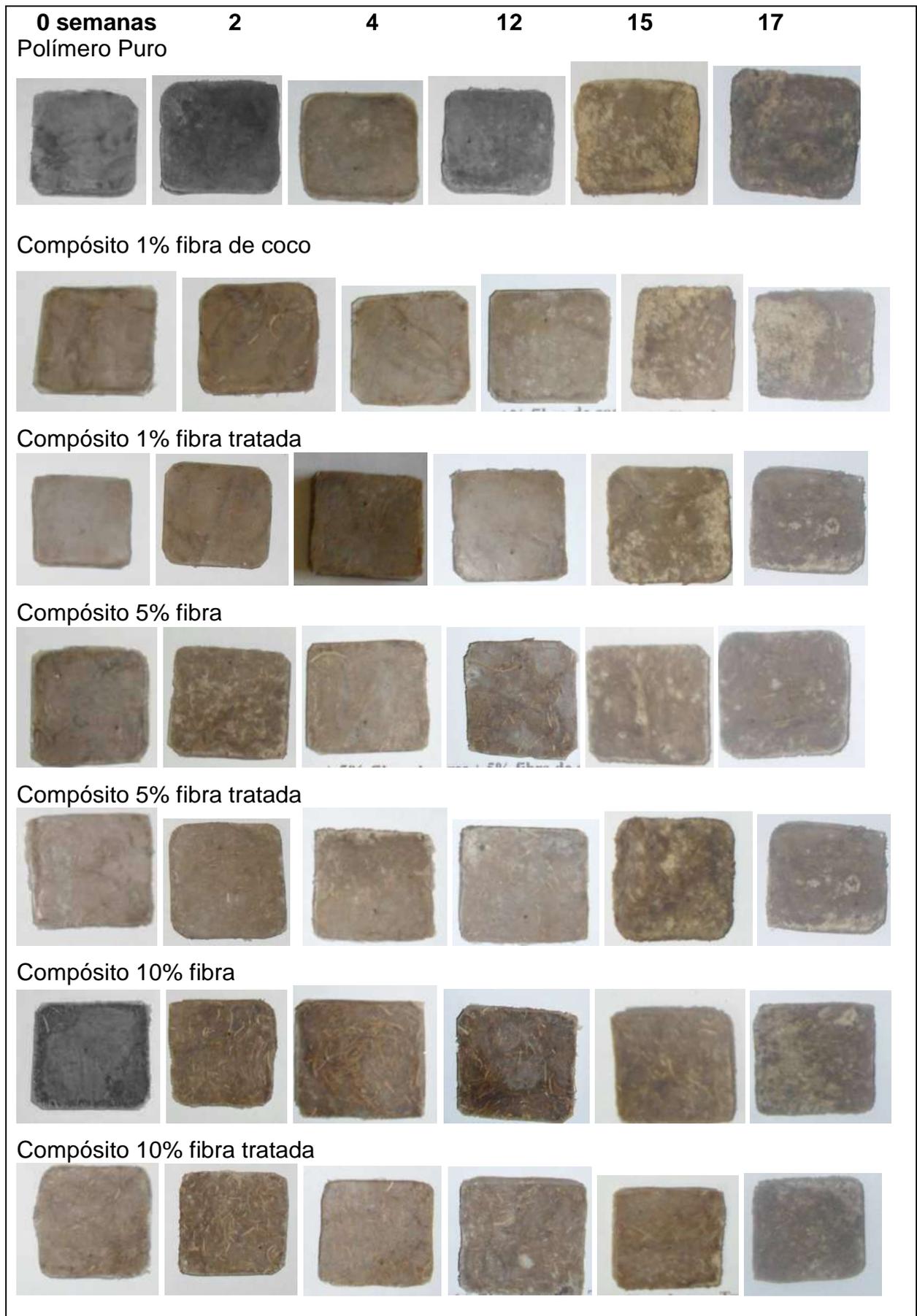


Figura 26 – Fotografias das placas antes e após os tempos de biodegradabilidade

Analisando as fotografias é possível observar as alterações na superfície das placas, provocadas pela biodegradabilidade. O que se torna mais perceptível com o aumento do tempo de enterro. Confirmando a eficácia da análise macroscópica para uma avaliação preliminar de biodegradabilidade. Também é possível perceber, que a degradação ficou mais evidente entre 15 e 17 semanas de enterro, e que nos tempos anteriores (2, 4 e 12 semanas) a degradação se manteve relativamente estável. O que pode ser confirmado com as análises de perda de massa, citadas a seguir.

4.3.1.2 Perda de massa

A perda de massa das placas do polímero puro e de seus compósitos foi determinada conforme o item 3.5.1.2. De acordo com os tempos de biodegradabilidade que foram de 2, 4, 12, 15 e 17 semanas. O percentual de perda de massa foi calculado e a Tabela 6 apresenta os valores obtidos.

Tabela 6 – Valores de perda de massa do polímero puro e de seus compósitos após os tempos de enterro em solo simulado

Percentual de perda de massa (%)							
Tempo em Semanas	Amostra A Polímero puro	Amostra B Compósito 1% fibra	Amostra Bb Compósito 1% fibra tratada	Amostra C Compósito 5% fibra	Amostra Cc Compósito 5% fibra tratada	Amostra D Compósito 10% fibra	Amostra Dd Compósito 10% fibra tratada
0	0	0	0	0	0	0	0
2	1,8	1,7	1,5	1,8	1,7	1,6	1,5
4	2,6	1,6	1,9	2,0	2,3	2,1	2,1
12	3,4	2,7	2,8	2,5	2,4	1,8	1,9
15	10,5	9,0	9,3	7,4	7,6	6,2	5,8
17	11,3	9,4	9,2	7,9	8,1	5,9	6,1

Analisando a Tabela 6, que apresenta os valores de perda de massa do polímero puro e de seus compósitos, observa-se que houve um aumento na perda de massa das placas com o passar das semanas, confirmando a biodegradabilidade da matriz polimérica. Entretanto, fica evidente que a perda de massa tanto do polímero puro quanto de seus compósitos, acontece de forma bem mais acentuada após um período de 15 semanas, o que já havia sido indicado pelas análises

macroscópicas. Observa-se também, que de 15 semanas para 17 semanas não ocorreu aumento significativo nos percentuais de perda de massa.

Comparando os valores de perda de massa do polímero puro com a perda de massa dos compósitos foi possível perceber que conforme aumentam os percentuais de fibra de coco nos compósitos ocorre uma diminuição na perda de massa. Entre os compósitos com fibra tratada e com a fibra sem tratamento, não foi possível observar diferenças significativas nos percentuais de perda de massa.

Fazendo uma breve comparação entre as amostras de 17 semanas apresentadas na Tabela 7, fica clara a visualização das diferenças na perda de massa entre o polímero puro e os compósitos. A diminuição da perda de massa com o aumento do teor de fibra nos compósitos pode ser explicado pelo fato das fibras dificultarem o acesso dos microorganismos, comportamento este que já havia sido observado no trabalho de Silva (2009), com outra matriz polimérica. Vale a pena ressaltar que conforme já havia sido descrito anteriormente, a fibra de coco é um material de difícil decomposição, podendo levar mais de 8 anos para se decompor.

Tabela 7 – Valores de perda de massa do polímero puro e de seus compósitos após 17 semanas do teste de enterro em solo simulado

17 Semanas	A (Polímero puro)	B (Polímero + 1% fibra)	Bb (Polímero + 1% fibra tratada)	C (Polímero + 5% fibra tratada)	Cc (Polímero + 5% fibra tratada)	D (Polímero + 10% fibra tratada)	Dd (Polímero + 10% fibra tratada)
	11,3 %	9,4 %	9,2 %	7,9 %	8,1 %	5,9 %	6,1 %

Os dados obtidos na Tabela 6 foram colocados na Figura 27. Assim, também foi possível perceber que entre 2, 4 e 12 semanas houve uma perda de massa estável e que após 15 semanas ocorre uma perda de massa consideravelmente maior que se estabiliza no tempo 17. Também fica evidente a queda no percentual de perda com a adição da fibra de coco, e isto se confirma conforme aumenta o teor de fibra nos compósitos.

Não foi possível perceber diferenças consideráveis entre as perdas nos compósitos com fibra de coco tratada ou sem o tratamento. O que pode ser explicado pelo fato do polímero possuir amido em sua estrutura, diminuindo a sua natureza apolar e, portanto, se tornando mais compatível com cargas de natureza polar.

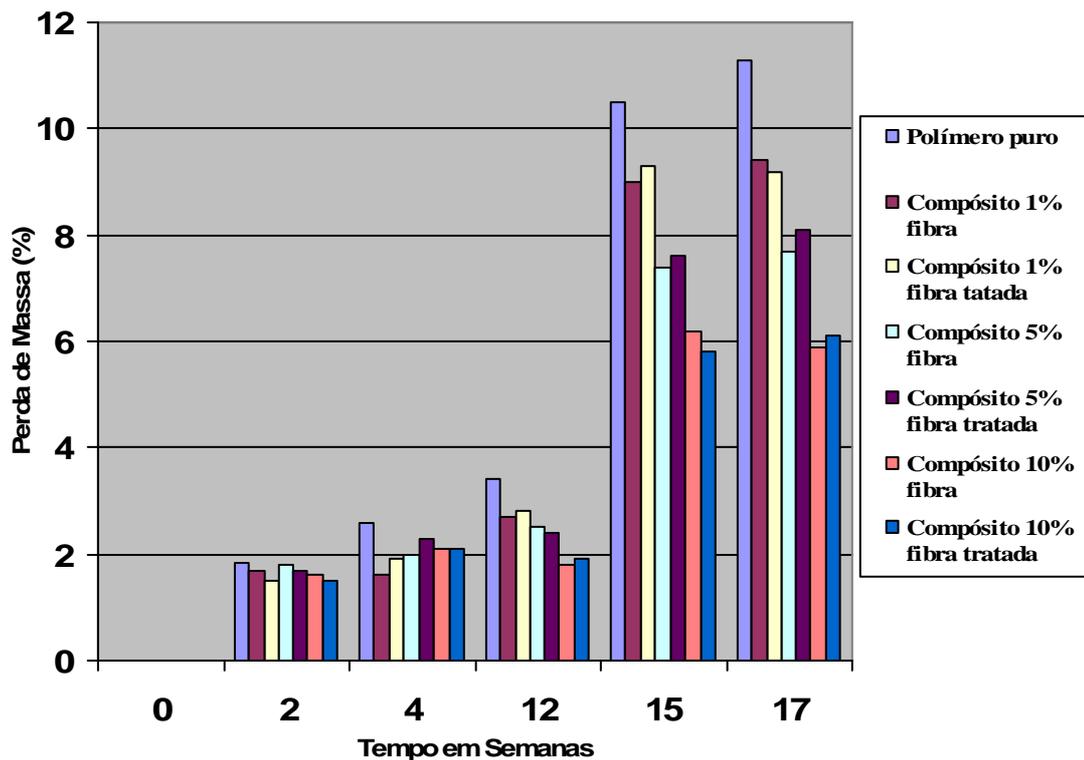


Figura 27 – Gráfico de perda de massa do polímero puro e de seus compósitos após os tempos de biodegradação

4.3.2 Avaliação da morfologia

A morfologia das amostras de polímero puro e dos compósitos com fibra de coco verde modificada e sem modificação nos diferentes percentuais de fibra foi analisada por meio da microscopia ótica (conforme o item 3.5.2.1) e microscopia eletrônica de varredura (conforme o item 3.5.2.2).

4.3.2.1 Microscopia ótica (MO)

As micrografias ilustradas na Figura 28 apresentam a morfologia obtida no MO das placas de polímero puro e de seus compósitos, com 1, 5 e 10% de fibra de coco verde antes do teste de enterro.



A₀ (Polímero puro – 0 semana)



B₀ (Compósito 1% fibra – 0 semana)



Bb₀ (Compósito 1% fibra tratada – 0 semana)



C₀ (Compósito 5% fibra – 0 semana)



Cc₀ (Compósito 5% fibra tratada – 0 semana)



D₀ (Compósito 10% fibra – 0 semana)



Dd₀ (Compósito 10% fibra tratada – 0 semana)

Figura 28 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75X do polímero puro e de seus compósitos antes do teste de enterro (A₀), (B₀), (Bb₀), (C₀), (Cc₀), (D₀), (Dd₀), respectivamente

Através da Figura 28 pode-se confirmar a presença da fibra de coco verde modificada e sem modificação na matriz polimérica. Nota-se que a fibra teve uma boa adesão com a matriz polimérica, inclusive nos compósitos com maior percentual de fibra que são as amostras D₀e Dd₀.

As micrografias ilustradas na Figura 29 apresentam a morfologia obtida no MO das placas de polímero puro antes do enterro (tempo 0) e após cada tempo de biodegradabilidade.



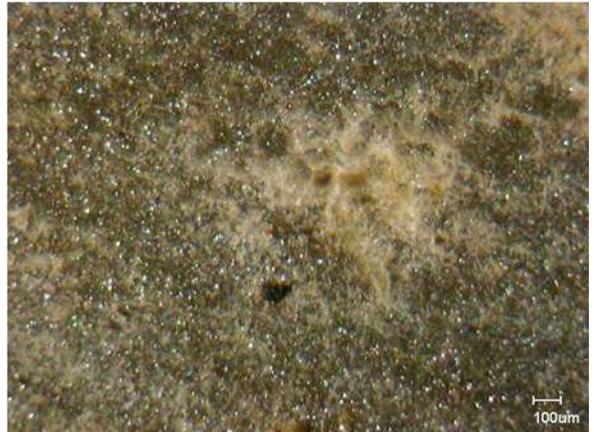
A₀ (Polímero puro - 0 semana)



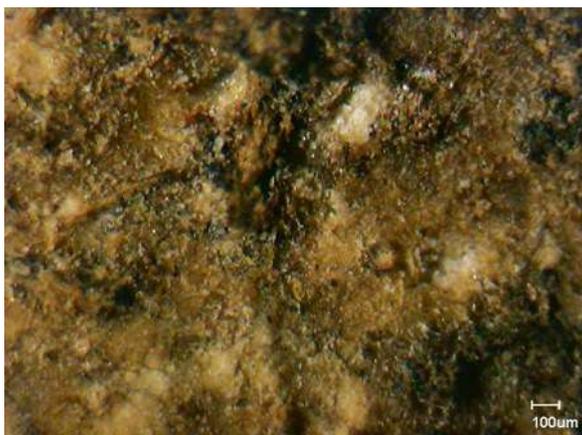
A₂ (Polímero puro - 2 semanas)



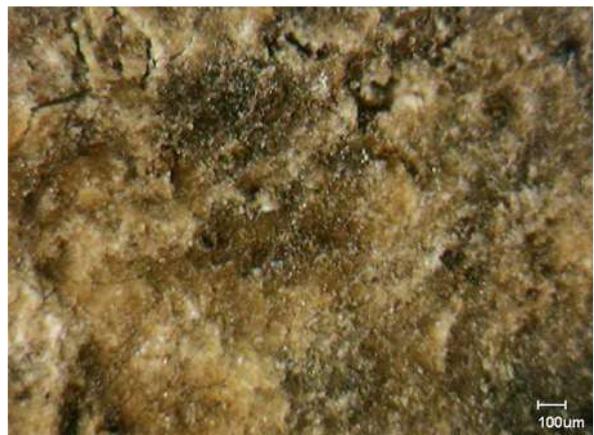
A₄ (Polímero puro - 4 semanas)



A₁₂ (Polímero puro - 12 semanas)



A₁₅ (Polímero puro - 15 semanas)



A₁₇ (Polímero puro - 17 semanas)

Figura 29 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x do polímero puro antes do teste de enterro (A₀), na segunda semana (A₂), quarta semana (A₄), décima segunda semana (A₁₂), décima quinta semana (A₁₅) e décima sétima semana de enterro (A₁₇)

A Figura 29, que apresenta as micrografias do material polimérico puro antes e após cada tempo do teste de enterro, ilustra perfeitamente as mudanças na morfologia das amostras causada pela biodegradabilidade. Através das micrografias é possível observar perfeitamente o surgimento de uma superfície mais porosa e de micro fraturas após os tempos de enterro das amostras, confirmando a biodegradabilidade do polímero. Também, conforme já havia sido evidenciada pelos testes de perda de massa e pelas análises macroscópicas, a perda de massa provocada pelo ataque dos microorganismos ao polímero fica mais evidente após 15 semanas de enterro e se mantém estável com 17 semanas. Observa-se que nos períodos entre 2, 4 e 12 semanas que tiveram perda de massa em torno de 2 a 3% a superfície das placas se tornaram mais rugosas, já nos períodos entre 15 e 17 semanas que perderam entre 10 e 11% é visível o surgimento de poros e microfraturas.

As micrografias ilustradas na Figura 30 apresentam a morfologia obtida no MO das placas do polímero com 1% fibra de coco verde antes do enterro (tempo 0) e após cada tempo de biodegradabilidade.



B₀ (Compósito 1% fibra – 0 semana)



B₂ (Compósito 1% fibra - 2 semanas)



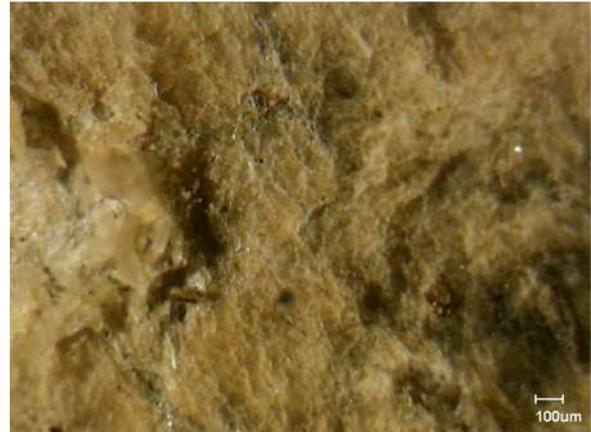
B₄ (Compósito 1% fibra - 4 semanas)



B₁₂ (Compósito 1% fibra - 12 semanas)



B₁₅ (Compósito 1% fibra - 15 semanas)



B₁₇ (Compósito 1% fibra - 17 semanas)

Figura 30 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x do polímero com 1% fibra de coco verde antes do teste de enterro (B₀), na segunda semana (B₂), quarta semana (B₄), décima segunda semana (B₁₂), décima quinta semana (B₁₅) e décima sétima semana de enterro (B₁₇)

A Figura 31 ilustra a morfologia obtida no MO das placas do polímero com 1% fibra de coco verde modificada antes do enterro (tempo 0) e após cada tempo de biodegradabilidade.



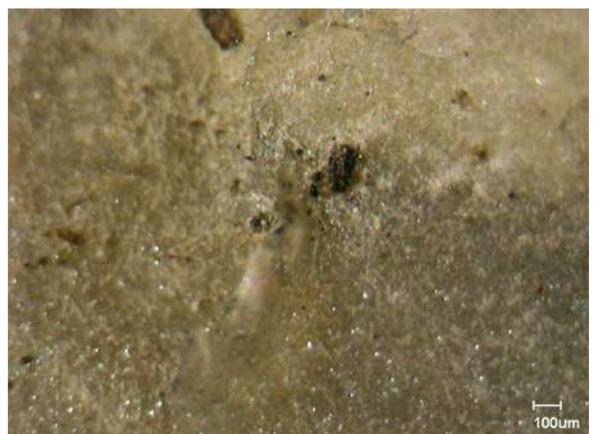
Bb₀ (Compósito 1% fibra tratada – 0 semana)



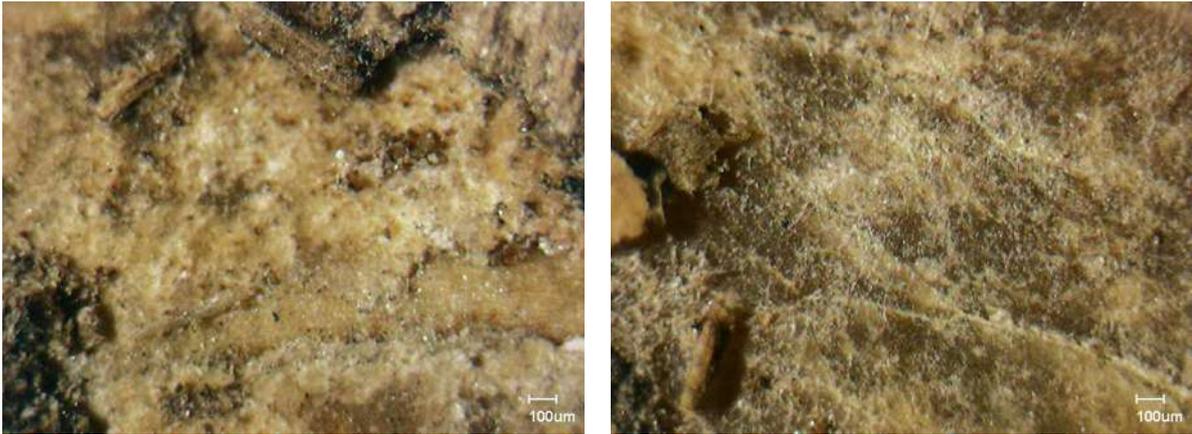
Bb₂ (Compósito 1% fibra tratada - 2 semanas)



Bb₄ (Compósito 1% fibra tratada - 4 semanas)



Bb₁₂ (Compósito 1% fibra tratada - 12 semanas)



Bb₁₅ (Compósito 1% fibra tratada - 15 semanas)

Bb₁₇ (Compósito 1% fibra tratada - 17 semanas)

Figura 31 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x do polímero com 1% fibra de coco verde modificada antes do teste de enterro (Bb₀), na segunda semana (Bb₂), quarta semana (Bb₄), décima segunda semana (Bb₁₂), décima quinta semana (Bb₁₅) e décima sétima semana de enterro (Bb₁₇)

As Figuras 30 e 31 ilustram as micrografias no MO das placas do polímero com 1% fibra de coco verde sem modificação química (fig. 30) e com modificação química (fig. 31). É possível observar a presença da fibra na matriz polimérica com uma boa adesão, tanto nos compósitos com fibra tratada quanto nos compósitos com a fibra sem tratamento. As modificações na morfologia do material confirmam a biodegradabilidade também dos compósitos e conforme já havia sido observado nos testes de perda de massa, não ocorrem diferenças significativas na biodegradabilidade dos compósitos com fibra tratada ou sem o tratamento. Novamente fica claro que as amostras tiveram uma biodegradabilidade estável entre 2, 4 e 12 semanas e após 15 semanas houve um salto na biodegradabilidade, confirmando o que havia sido observado nos testes de perda de massa e nas análises macroscópicas.

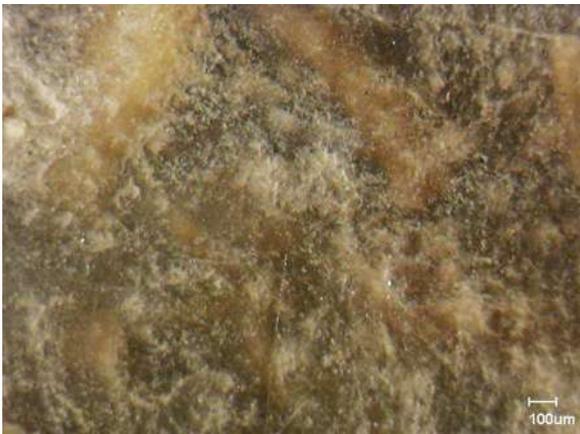
As micrografias ilustradas na Figura 32 apresentam a morfologia obtida no MO das placas dos compósitos com 5% fibra de coco verde antes do enterro (tempo 0) e após cada tempo de biodegradabilidade.



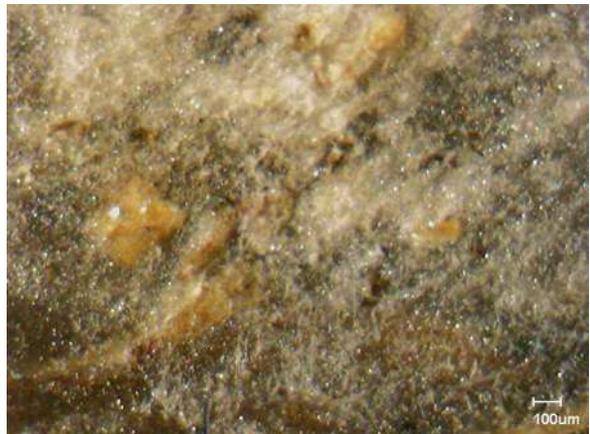
C₀ (Compósito 5% fibra – 0 semana)



C₂ (Compósito 5% fibra – 2 semanas)



C₄ (Compósito 5% fibra - 4 semanas)



C₁₂ (Compósito 5% fibra – 12 semanas)



C₁₅ (Compósito 5% fibra – 15 semanas)



C₁₇ (Compósito 5% fibra – 17 semanas)

Figura 32 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x dos compósitos com 5% fibra de coco verde antes do teste de enterro (C₀), na segunda semana (C₂), quarta semana (C₄), décima segunda semana (C₁₂), décima quinta semana (C₁₅) e décima sétima semana de enterro (C₁₇)

As micrografias ilustradas na Figura 33 apresentam a morfologia obtida no MO dos compósitos com 5% fibra de coco verde modificada antes do enterro (tempo 0) e após cada tempo de biodegradabilidade.



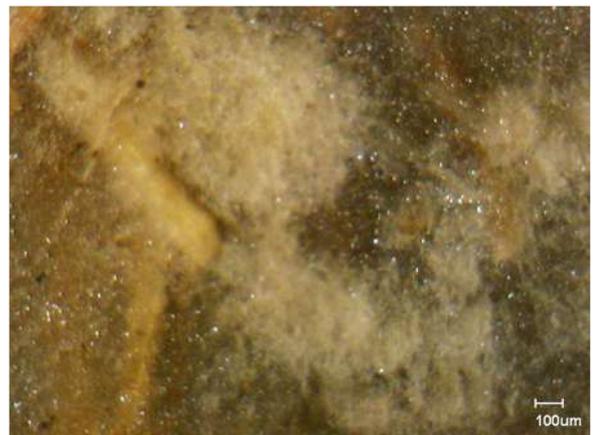
CC₀ (Compósito 5% fibra tratada – 0 semana)



CC₂ (Compósito 5% fibra tratada – 2 semanas)



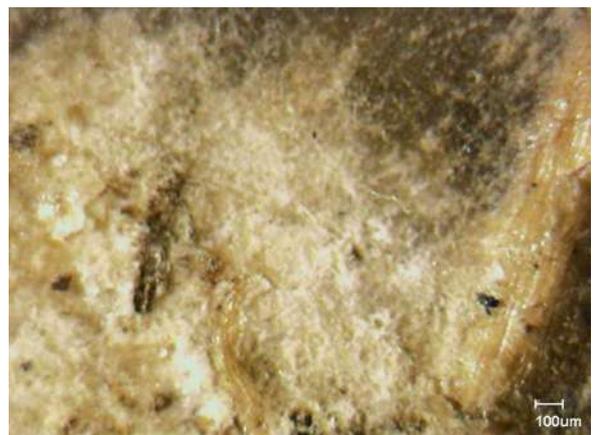
CC₄ (Compósito 5% fibra tratada – 4 semanas)



CC₁₂ (Compósito 5% fibra tratada – 12 semanas)



CC₁₅ (Compósito 5% fibra tratada – 15 semanas)



CC₁₇ (Compósito 5% fibra tratada – 17 semanas)

Figura 33 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x dos compósitos com 5% fibra de coco verde modificada antes do teste de enterro (CC₀), na segunda semana (CC₂), quarta semana (CC₄), décima segunda semana (CC₁₂), décima quinta semana (CC₁₅) e décima sétima semana de enterro (CC₁₇)

Com as micrografias ilustradas nas Figuras 32 e 33, nota-se que nos compósitos com 5% fibra de coco não tratada e tratada também ocorreu biodegradabilidade. Observa-se que houve mudanças na morfologia do material, tanto nos compósitos com a fibra tratada quanto nos compósitos com a fibra sem tratamento, porém é possível perceber uma pequena diminuição na formação dos poros ao analisar as amostras de 15 e 17 semanas comparada às mesmas amostras do polímero puro. Este fato se deve a presença da fibra de coco que com uma porcentagem de 5% em fibra dificulta o ataque dos microorganismos, já nos compósitos com apenas 1% em fibra não fica tão perceptível o impedimento das fibras ao ataque dos microorganismos, o que já havia sido observado nos testes de perda de massa, onde os compósitos com 5% em fibra perdem em torno de 3% menos massa que o polímero puro, enquanto que os compósitos com apenas 1% em fibra perdem menos 1% que o polímero puro. No trabalho de Silva (2009), que avaliou compósitos de PCL com fibra de coco verde esse comportamento também foi observado, onde se percebeu diminuição na perda de massa do PCL puro para o PCL com 1% fibra de coco verde.

As micrografias ilustradas na Figura 34 apresentam a morfologia obtida no MO dos compósitos com 10% fibra de coco verde antes do enterro (tempo 0) e após cada tempo de biodegradabilidade.



D₀ (Compósito 10% fibra – 0 semana)



D₂ (Compósito 10% fibra – 2 semanas)



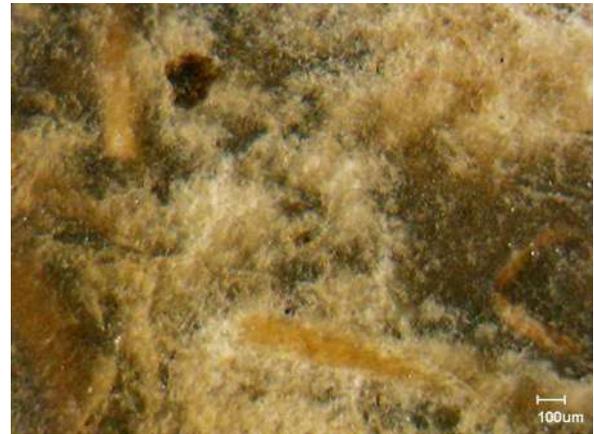
D₄ (Compósito 10% fibra – 4 semanas)



D₁₂ (Compósito 10% fibra – 12 semanas)



D₁₅ (Compósito 10% fibra – 15 semanas)



D₁₇ (Compósito 10% fibra – 17 semanas)

Figura 34 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x dos compósitos com 10% fibra de coco verde antes do teste de enterro (D₀), na segunda semana (D₂), quarta semana (D₄), décima segunda semana (D₁₂), décima quinta semana (D₁₅) e décima sétima semana de enterro (D₁₇)

As micrografias ilustradas na Figura 35 apresentam a morfologia obtida no MO dos compósitos com 10% fibra de coco verde modificada antes do enterro (tempo 0) e após cada tempo de biodegradabilidade.



Dd₀ (Compósito 10% fibra tratada – 0 semana)



Dd₂ (Compósito 10% fibra tratada – 2 semanas)



Dd₄ (Compósito 10% fibra tratada – 4 semanas)



Dd₁₂ (Compósito 10% fibra tratada – 12 semanas)



Dd₁₅ (compósito 10% fibra tratada – 15 semanas)



Dd₁₇ (Compósito 10% fibra tratada – 17 semanas)

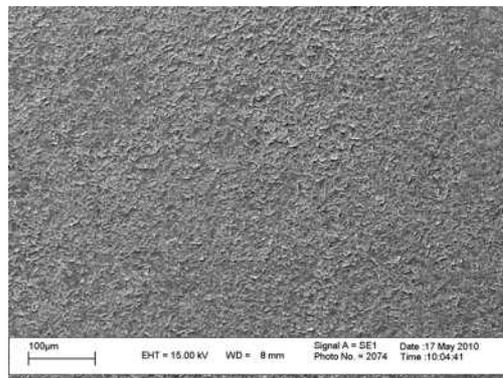
Figura 35 – Micrografias obtidas em MO, com luz refletida e aumento de 75x dos compósitos com 10% fibra de coco verde modificada antes do teste de enterro (Dd₀), na segunda semana (Dd₂), quarta semana (Dd₄), décima segunda semana (Dd₁₂), décima quinta semana (Dd₁₅) e décima sétima semana de enterro (Dd₁₇)

Analisando a Figura 34 e 35, consta-se que modificações na superfície do material também ocorreram, sendo resultantes da ação dos microorganismos do meio. Os compósitos com a fibra de coco modificada tiveram um estágio de degradação semelhante aos compósitos com fibra sem modificação. O que se pode constatar, é que existe uma diferença perceptível entre as micrografias do polímero puro e dos compósitos com 10% fibra. Também se percebe diferenças entre os compósitos com 10% e os compósitos com menor teor de fibra 5% e 1%, é possível observar que conforme aumenta o teor de fibra nos compósitos a formação de estruturas degradadas com poros e microfaturas diminuem. Estas mudanças na morfologia das amostras durante a biodegradação são compatíveis com os dados de perda de massa e se justificam pelo impedimento que as fibras causam ao ataque dos microorganismos, conforme citado anteriormente.

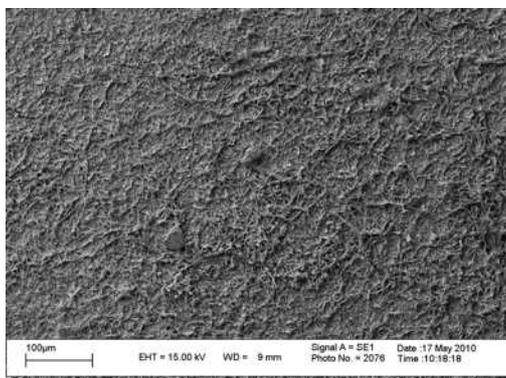
4.3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com os resultados obtidos nas análises anteriores que foram de perda de massa, análise macroscópica e microscopia ótica, foi possível perceber que tanto o polímero puro quanto os seus compósitos tiveram um comportamento de biodegradabilidade estável nos períodos entre 2, 4 e 12 semanas, que houve um salto da semana 12 para a semana 15, e que na semana 17 houve estabilidade quando comparada a semana 15. Portanto, as análises de MEV foram realizadas apenas nas amostras de tempo 0, 4 e 15 semanas. Através destas análises obtidas por MEV foi possível avaliar a superfície das amostras e os efeitos da biodegradabilidade no decorrer do tempo de exposição em solo simulado, também se observa a presença da fibra de coco verde tratada e não tratada nos compósitos.

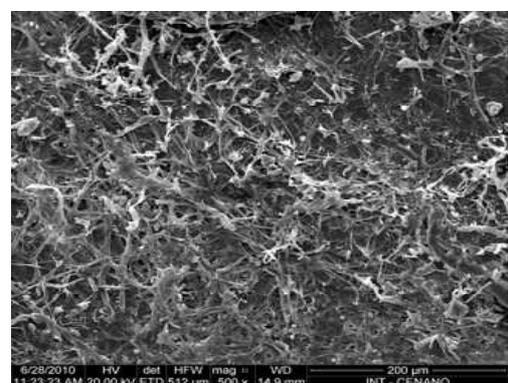
As micrografias ilustradas na Figura 36 apresentam a morfologia obtida no MEV das placas do polímero puro antes do enterro (tempo 0) e após quatro e quinze semanas de biodegradabilidade.



A₀ (Polímero puro – 0 semana)



A₄ (Polímero puro – 4 semanas)

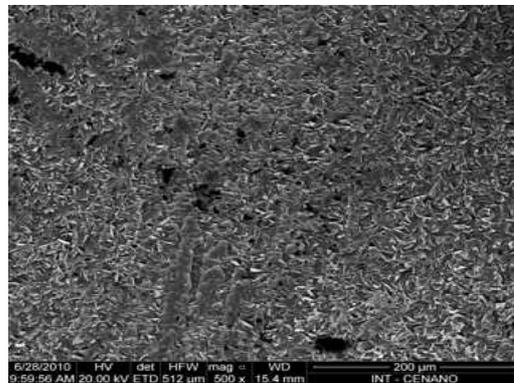


A₁₅ (Polímero puro – 15 semanas)

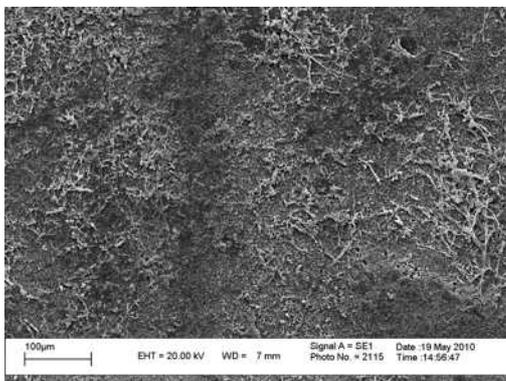
Figura 36 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do polímero puro antes do teste de enterro (A₀), na quarta semana (A₄) e na décima quinta semana de enterro (A₁₅) – Aumento de 500x

As micrografias apresentadas nas Figuras 36 são do polímero puro, observa-se que existe diferença na morfologia do material com o passar do tempo de enterro. Nas placas com 4 semanas de enterro visualiza-se uma estrutura mais rugosa que no tempo 0, causada pela perda de massa e que fica bem mais perceptível com maior tempo de enterro em solo simulado, conforme pode ser avaliado nas micrografias da semana 15, onde já é possível verificar a formação de poros nas placas.

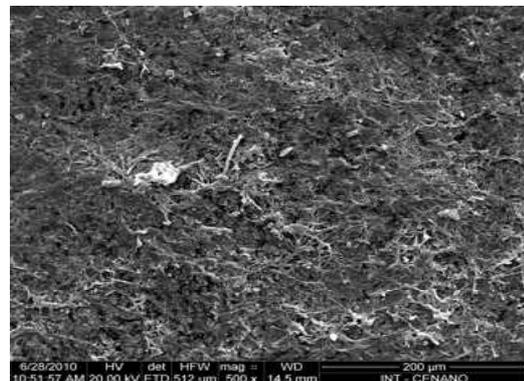
As micrografias ilustradas na Figura 37 apresentam a morfologia obtida no MEV dos compósitos com 1% fibra de coco antes do enterro (tempo 0) e após quatro e quinze semanas de biodegradabilidade.



B₀ (Compósito 1% fibra – 0 semana)



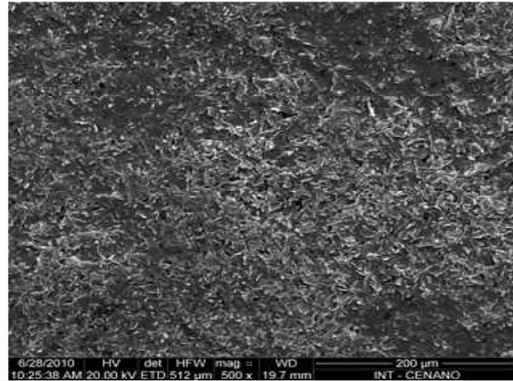
B₄ (Compósito 1% fibra – 4 semanas)



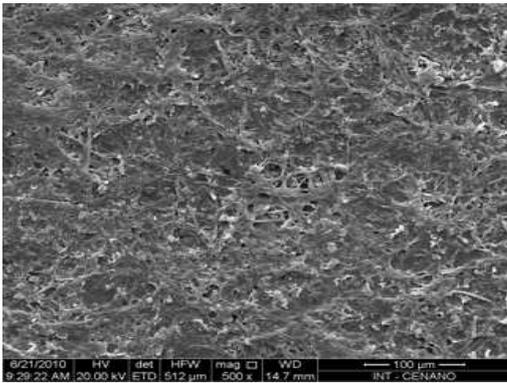
B₁₅ (Compósito 1% fibra – 15 semanas)

Figura 37 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 1% fibra de coco antes do teste de enterro (B₀), na quarta semana (B₄) e na décima quinta semana de enterro (B₁₅) – Aumento de 500x

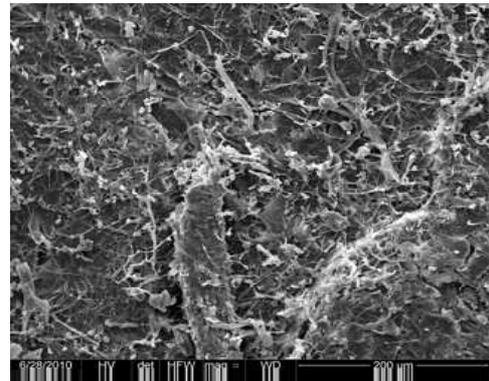
As micrografias ilustradas na Figura 38 apresentam a morfologia obtida no MEV dos compósitos com 1% fibra de coco modificada antes do enterro (tempo 0) e após quatro e quinze semanas de biodegradabilidade.



Bb₀ (Compósito 1% fibra tratada – 0 semana)



Bb₄ (Compósito 1% fibra tratada – 4 semanas)

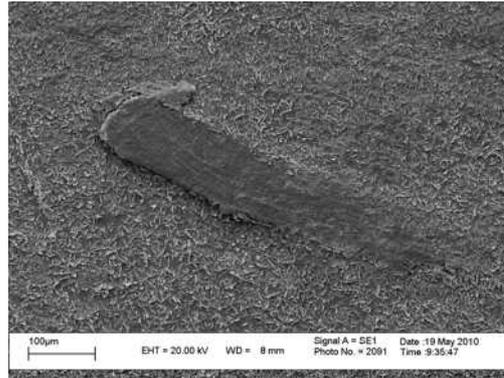


Bb₁₅ (Compósito 1% fibra tratada – 15 semanas)

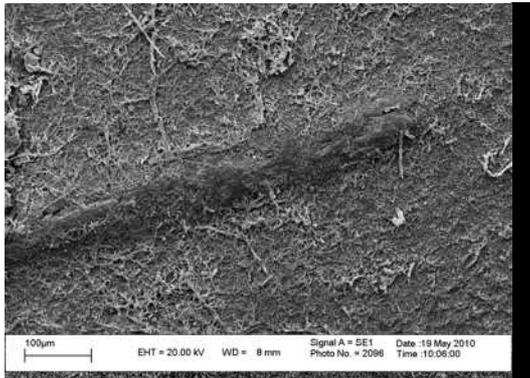
Figura 38 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 1% fibra de coco modificada antes do teste de enterro (Bb₀), na quarta semana (Bb₄) e na décima quinta semana de enterro (Bb₁₅) – Aumento de 500x

As Figuras 37 e 38 ilustram as micrografias dos compósitos com 1% fibra de coco sem tratamento e 1% fibra de coco tratada onde se observa um comportamento de biodegradabilidade bem parecido com os do polímero puro. A biodegradabilidade na quarta semana de enterro é notada por um aumento na rugosidade do material e após a décima quinta semana já se percebe com mais clareza as mudanças morfológicas nas placas causadas pela biodegradabilidade do material. Entretanto, comparando as micrografias que apresentam as placas com 1% de fibra sem tratamento com as placas com 1% fibra tratada não se percebe diferenças significativas, o que indica que tanto as fibras tratadas quanto às fibras sem tratamento tiveram uma boa adesão com a matriz polimérica, conforme já havia sido evidenciado nas análises anteriores.

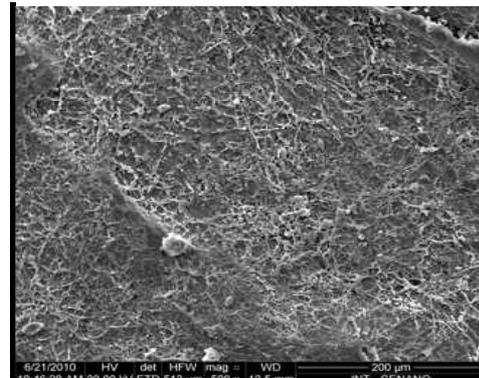
As micrografias ilustradas na Figura 39 apresentam a morfologia obtida no MEV dos compósitos com 5% fibra de coco antes do enterro (tempo 0) e após quatro e quinze semanas de biodegradabilidade.



C₀ (Compósito 5% fibra – 0 semana)



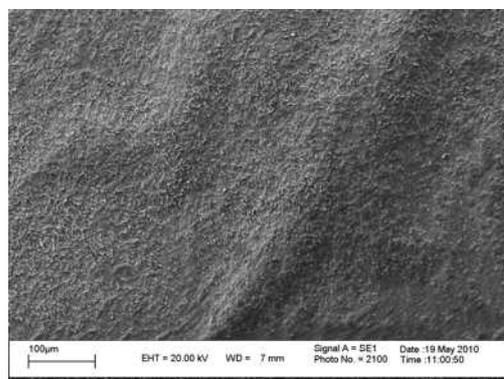
C₄ (Compósito 5% fibra – 4 semanas)



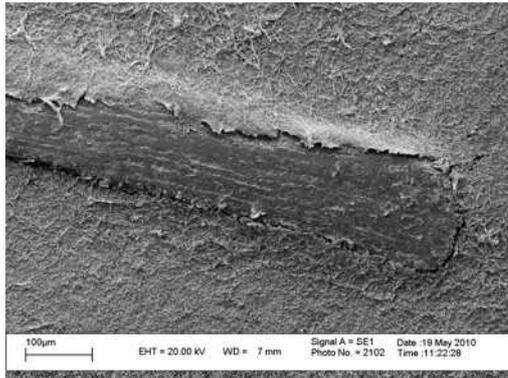
C₁₅ (Compósito 5% fibra – 15 semanas)

Figura 39 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 5% fibra de coco antes do teste de enterro (C₀), na quarta semana (C₄) e na décima quinta semana de enterro (C₁₅) – Aumento de 500x

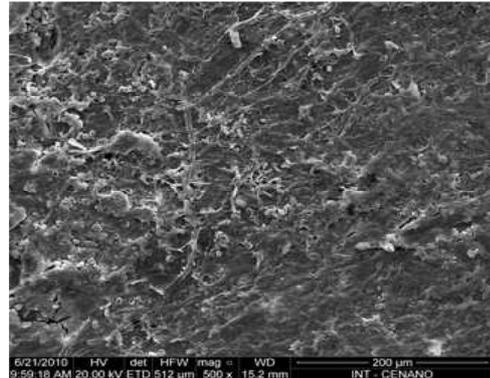
As micrografias ilustradas na Figura 40 apresentam a morfologia obtida no MEV dos compósitos com 5% fibra de coco modificada antes do enterro (tempo 0) e após quatro e quinze semanas de biodegradabilidade.



CC₀ (Compósito 5% fibra tratada – 0 semana)



Cc₄ (Compósito 5% fibra tratada – 4 semanas)



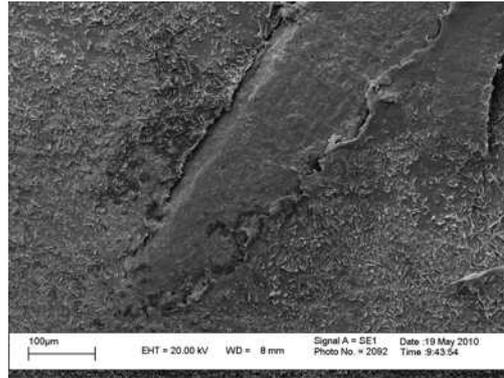
Cc₁₅ (Compósito 5% fibra tratada – 15 semanas)

Figura 40 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 5% fibra de coco modificada antes do teste de enterro (Cc₀), na quarta semana (Cc₄) e na décima quinta semana de enterro (Cc₁₅) – Aumento de 500x

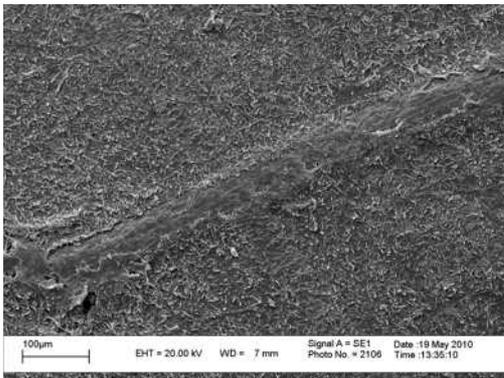
A Figura 39 apresenta as micrografias dos compósitos com 5% fibra de coco sem tratamento. Verifica-se que a biodegradabilidade também ocorreu nesses compósitos e que obteve maior intensidade a partir do período de quinze semanas de enterro em solo simulado, também foi possível confirmar a presença da fibra no material polimérico. Na Figura 40 estão as micrografias dos compósitos com 5% fibra tratada e o comportamento de biodegradabilidade foi semelhante aos dos compósitos sem o tratamento, conforme já havia sido observado para os compósitos com 1% de fibra.

Comparando as micrografias da décima quinta semana dos compósitos com 5% fibra com as mesmas micrografias do polímero puro, percebe-se que existe uma diferença de biodegradabilidade entre as placas, a intensidade na formação de poros para o polímero puro é maior que nos compósitos com 5% fibra tanto para a fibra tratada quanto para a fibra sem tratamento. Esse comportamento se explica pela presença da fibra em um percentual considerável causando impedimento ao ataque dos microorganismos, conforme reportado na literatura (SILVA, 2009).

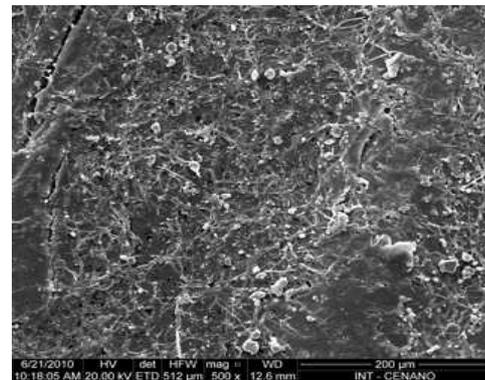
As micrografias ilustradas na Figura 41 apresentam a morfologia obtida no MEV dos compósitos com 10% fibra de coco antes do enterro (tempo 0) e após quatro e quinze semanas de biodegradabilidade.



D₀ (Compósito 10% fibra – 0 semana)



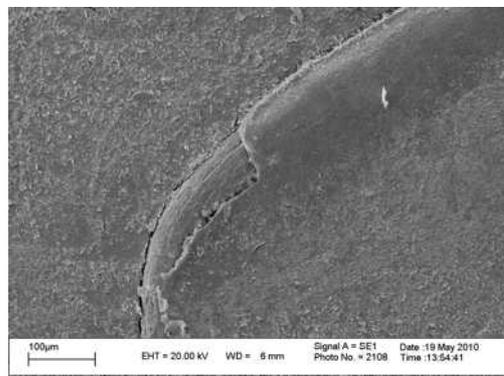
D₄ (Compósito 10% fibra – 4 semanas)



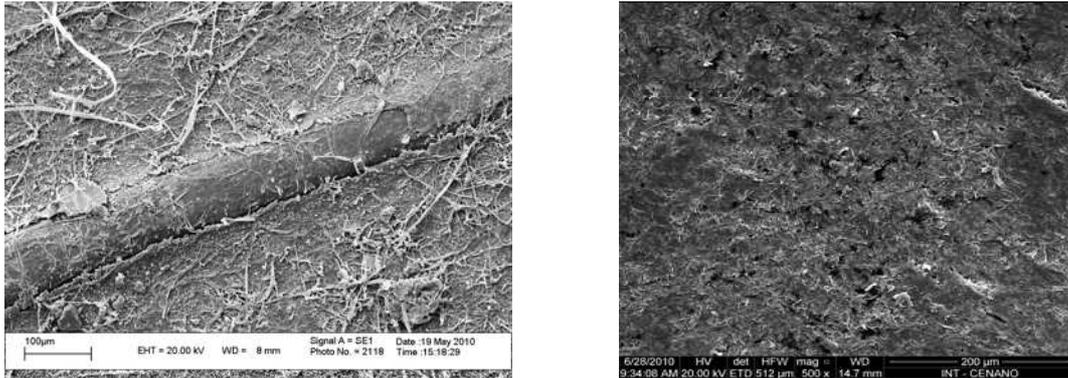
D₁₅ (Compósito 10% fibra – 15 semanas)

Figura 41 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 10% fibra de coco antes do teste de enterro (D₀), na quarta semana (D₄) e na décima quinta semana de enterro (D₁₅) - Aumento de 500x

As micrografias ilustradas na Figura 42 apresentam a morfologia obtida no MEV dos compósitos com 10% fibra de coco modificada antes do enterro (tempo 0) e após quatro e quinze semanas de biodegradabilidade.



Dd₀ (Compósito 10% fibra tratada – 0 semana)



Dd₄ (Compósito 10% fibra tratada – 4 semanas) **Dd₁₅** (Compósito 10% fibra tratada – 15 semanas)

Figura 42 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos com 10% fibra de coco modificada antes do teste de enterro (Dd₀), na quarta semana (Dd₄) e na décima quinta semana de enterro (Dd₁₅) – Aumento de 500x

As Figuras 41 e 42 ilustram as micrografias obtidas no MEV dos compósitos com 10% fibra de coco verde sem tratamento e tratada. Foi possível observar que houve biodegradabilidade nos compósitos e que ela aumentou conforme o tempo de enterro em solo simulado, ainda se observa que mesmo com 10% fibra obteve-se compósitos com boa adesão matriz/fibra, para os compósitos com fibra sem tratamento e para os compósitos com fibra tratada.

O comportamento que havia sido observado nos compósitos com 5% fibra de coco também se observa para estes compósitos, quando a biodegradabilidade comparada ao polímero puro é menor, o que já havia sido observado nas análises anteriores. Mostrando que existe coerência entre os resultados obtidos nas diferentes análises realizadas.

4.3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As amostras foram submetidas às análises de DSC conforme descrito no item 3.5.3.1. Os dados obtidos foram colocados na Tabela 8, que lista as temperaturas de fusão (T_m) e o calor latente de fusão (ΔH_f) para o polímero puro e seus compósitos, antes do enterro e após quinze semanas de enterro no solo simulado. Não foi possível determinar o grau de cristalinidade das amostras, pois, não há ainda o valor de referência da entalpia de fusão do polímero 100% cristalino. Portanto, sabendo

que a cristalinidade aumenta ou diminui proporcionalmente ao calor latente de fusão, os comentários foram feitos em relação ao ΔH_f .

Tabela 8 – Valores de T_m e ΔH_f para o polímero puro e seus compósitos antes do teste de enterro em solo simulado e após 15 semanas do teste

Amostra	Teor de fibra (%)	Tempo de enterro (semanas)	Tratamento químico da fibra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
A₀	0	0	-	166,6	88,0
B₀	1	0	Não	175,2	39,3
Bb₀	1	0	Sim	170,4	54,1
C₀	5	0	Não	167,1	96,0
Cc₀	5	0	Sim	175,6	75,6
D₀	10	0	Não	172,2	103,6
Dd₀	10	0	Sim	163,3	120,2
A₁₅	0	15	-	159,0	62,0
B₁₅	1	15	Não	170,0	66,6
Bb₁₅	1	15	Sim	185,1	45,0
C₁₅	5	15	Não	159,3	84,0
Cc₁₅	5	15	Sim	165,1	72,2
D₁₅	10	15	Não	174,0	61,0
Dd₁₅	10	15	Sim	168,4	79,5

Analisando a Tabela 8 é possível observar que a incorporação de 5 e 10% fibra de coco verde aumentou o ΔH_f do material, o que mostra que o teor de cristalinidade do polímero e dos compósitos aumentou, indicando que a incorporação da fibra pode ter alterado a fase cristalina dos compósitos quando comparada ao polímero puro.

Comparando-se as amostras antes e após o processo de biodegradação observa-se que tanto no polímero puro quanto nos compósitos, de uma forma geral,

houve diminuição no ΔH_f após 15 semanas de enterro em solo simulado. O que provavelmente se deve a ação dos microorganismos degradando o material já que com esse tempo de enterro houve perda de massa entre 6 e 10%. As Figuras 43 até 56 apresentam as curvas de DSC das amostras.

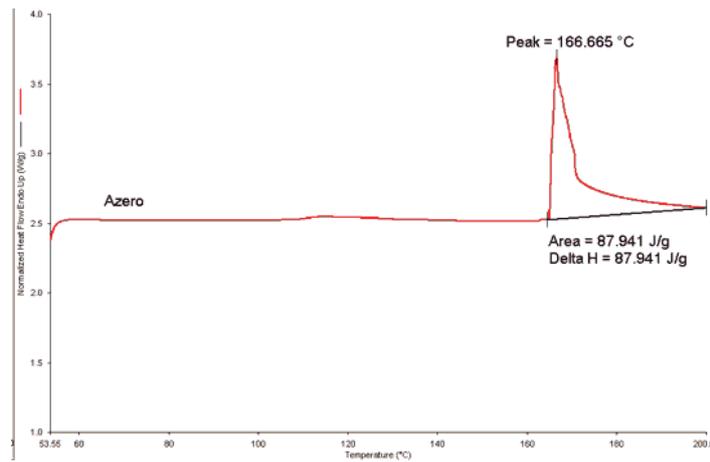


Figura 43 – Curva de DSC do polímero puro antes do teste de biodegradabilidade (amostra A₀)

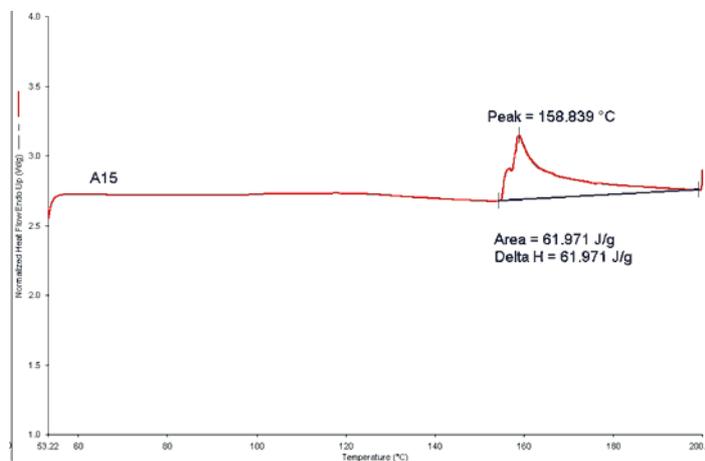


Figura 44 – Curva de DSC do polímero puro após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra A₁₅)

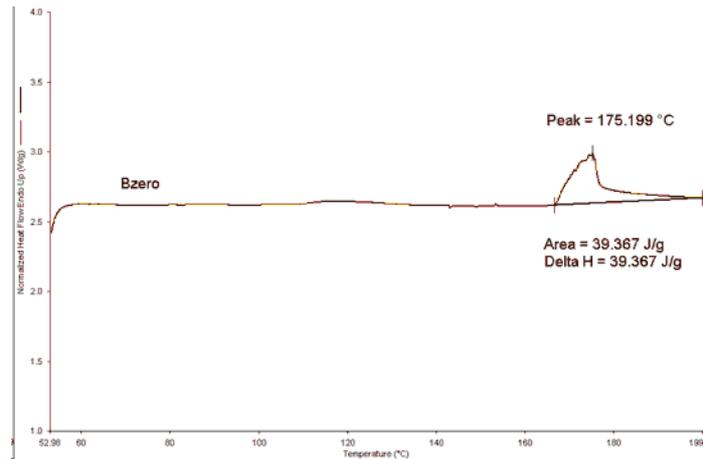


Figura 45 – Curva de DSC do compósito com 1% fibra de coco antes do teste de biodegradabilidade (amostra B₀)

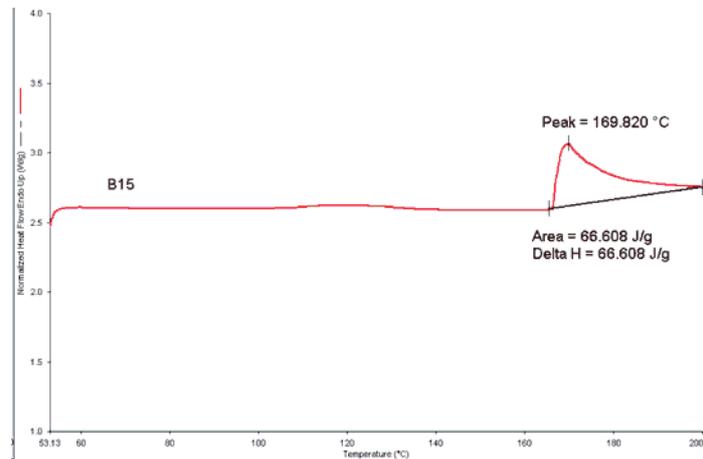


Figura 46 – Curva de DSC do compósito com 1% fibra de coco após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra B₁₅)

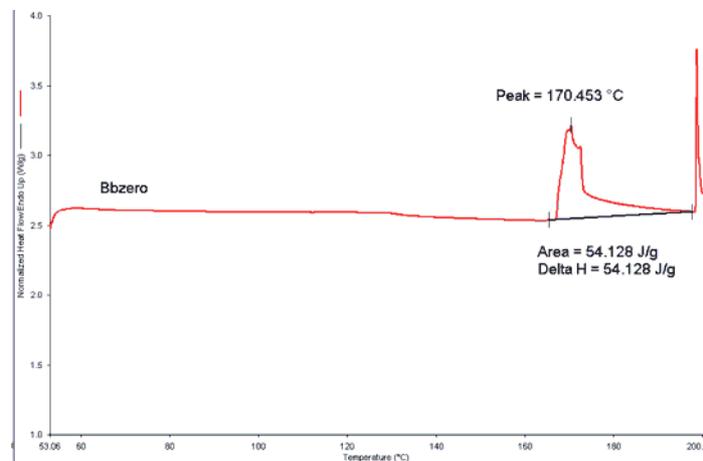


Figura 47 – Curva de DSC do compósito com 1% fibra de coco tratada antes do teste de biodegradabilidade (amostra Bb₀)

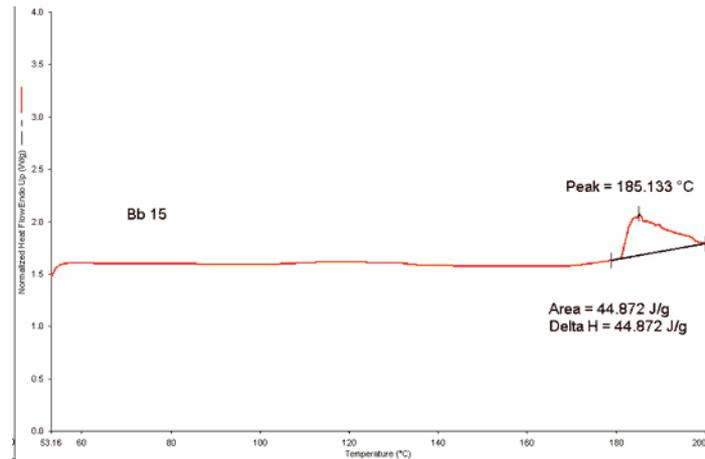


Figura 48 – Curva de DSC do compósito com 1% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Bb₁₅)

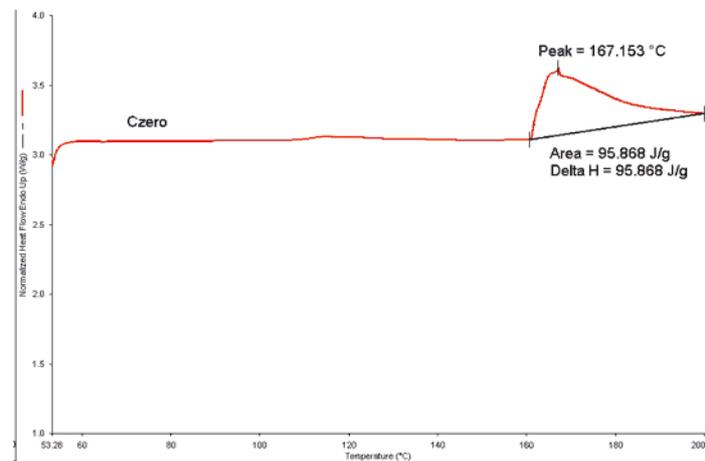


Figura 49 – Curva de DSC do compósito com 5% fibra de coco antes do teste de biodegradabilidade (amostra C₀)

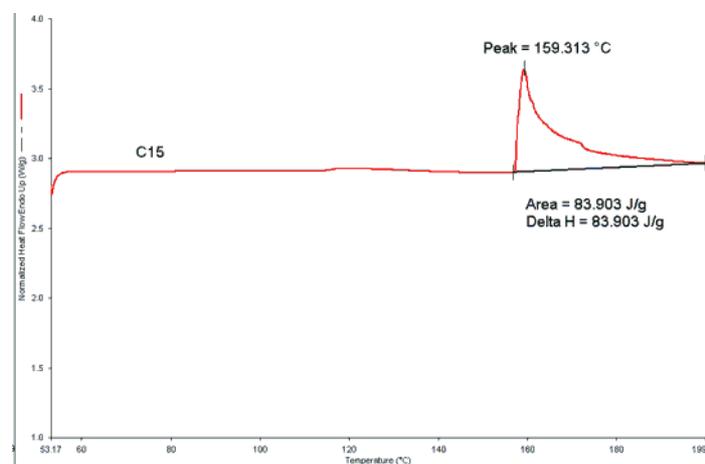


Figura 50 – Curva de DSC do compósito com 5% fibra de coco após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra C₁₅)

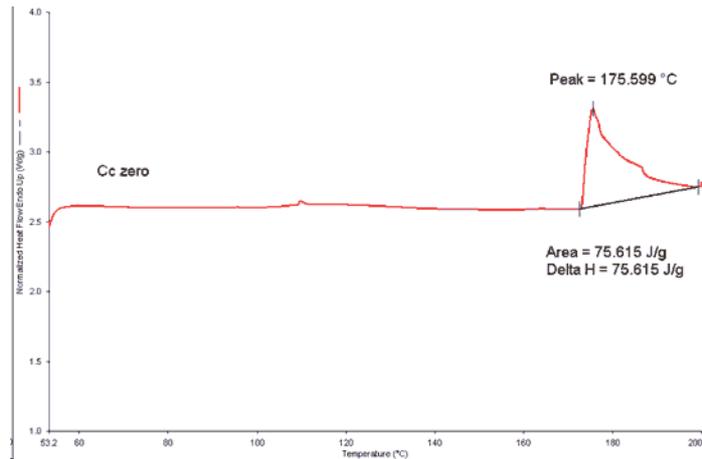


Figura 51 – Curva de DSC do compósito com 5% fibra de coco tratada antes do teste de biodegradabilidade (amostra Cc₀)

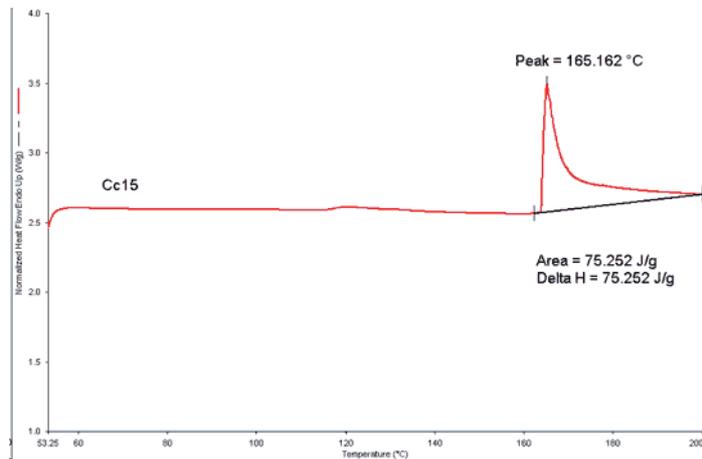


Figura 52 – Curva de DSC do compósito com 5% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Cc₁₅)

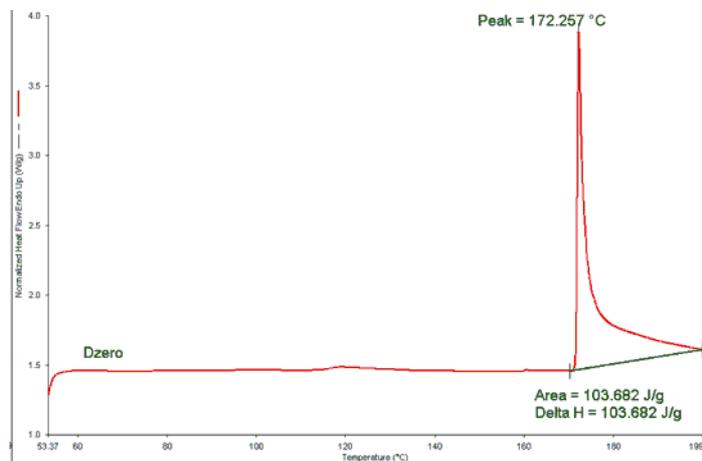


Figura 53 – Curva de DSC do compósito com 10% fibra de coco antes do teste de biodegradabilidade (amostra D₀)

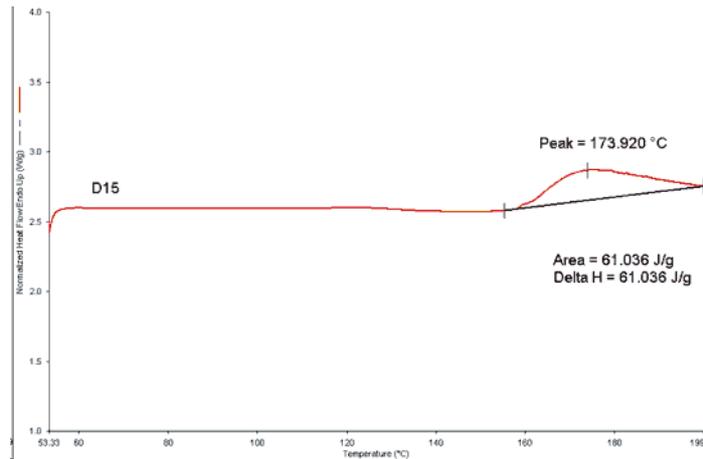


Figura 54 – Curva de DSC do compósito com 10% fibra de coco após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra D₁₅)

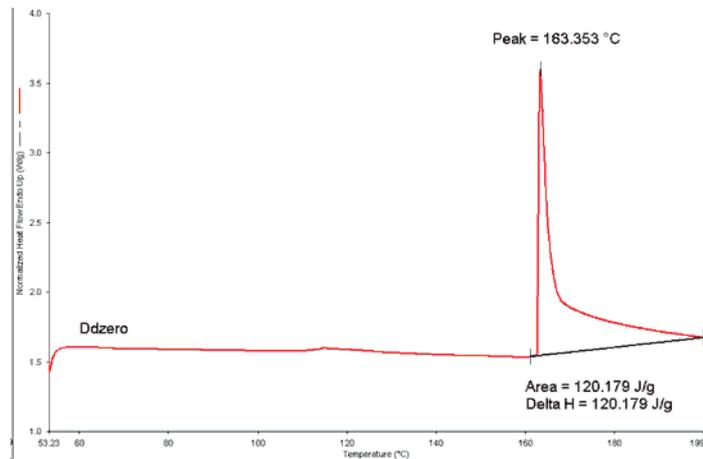


Figura 55 – Curva de DSC do compósito com 10% fibra de coco tratada antes do teste de biodegradabilidade (amostra Dd₀)

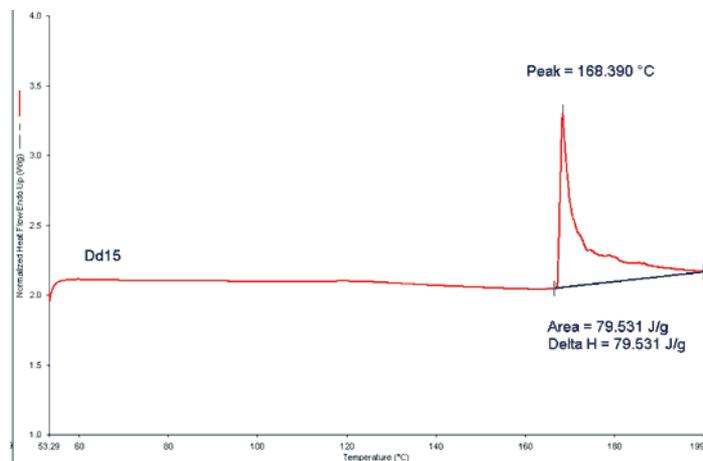


Figura 56 – Curva de DSC do compósito com 10% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Dd₁₅)

4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Com a finalidade de determinar as temperaturas de degradação térmica do polímero puro e de seus compósitos, as amostras foram submetidas às análises de TGA conforme descrito no item 3.5.3.2.

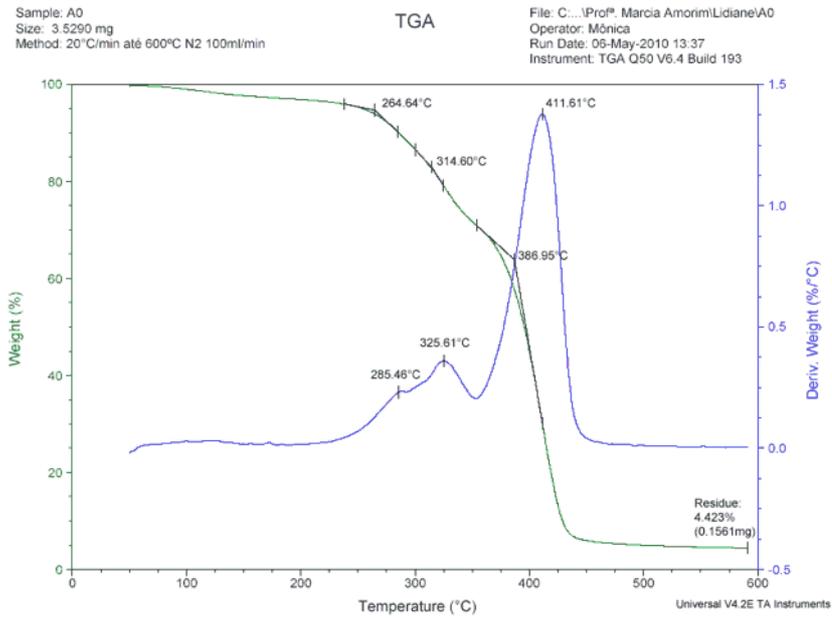


Figura 57 – Curva de TGA do polímero puro antes do teste de biodegradabilidade (amostra A₀)

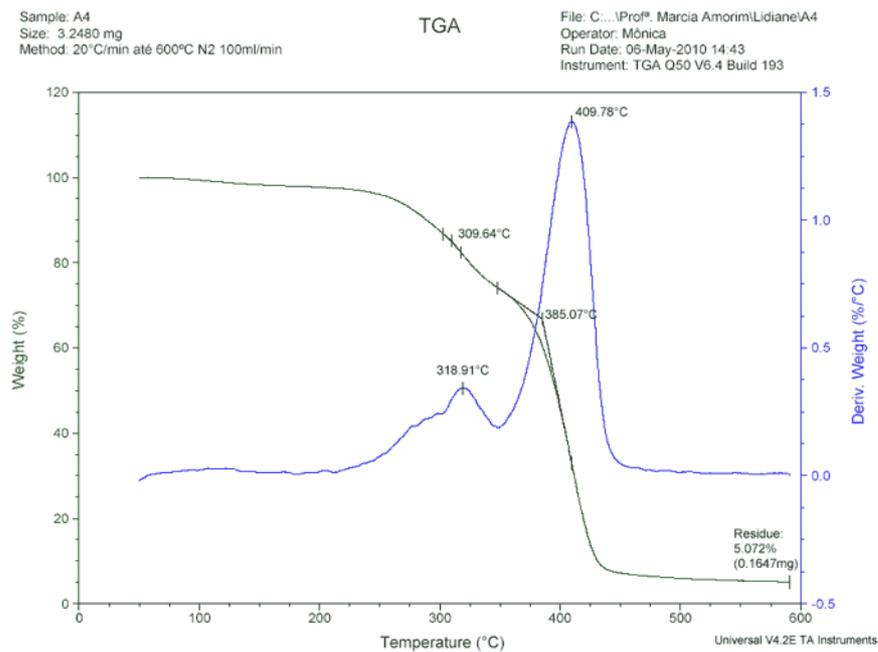


Figura 58 – Curva de TGA do polímero puro após quatro semanas do teste de biodegradabilidade (amostra A₄)

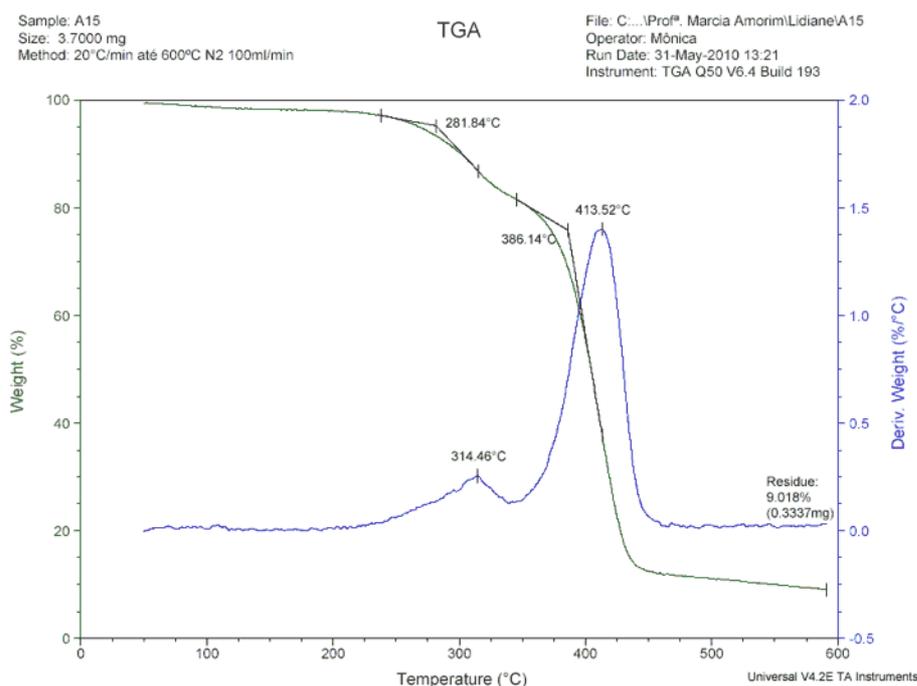


Figura 59 – Curva de TGA do polímero puro após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra A₁₅)

As curvas de TGA ilustradas nas Figuras 57, 58 e 59, são do polímero puro nos tempos de enterro em solo simulado de 0, 4 e 15 semanas respectivamente. Observa-se que a degradação das amostras de polímero puro ocorre em vários estágios de degradação. Um pequeno estágio de degradação pode ser observado em torno de 120 °C e provavelmente se deve a presença de água nas amostras. Outros estágios de degradação se encontram em torno de 230 °C a 390 °C e o estágio máximo de degradação se encontra em torno de 410 °C. Conforme reportado na literatura, o poli(butileno adipato-co-tereftalato) possui boa estabilidade térmica em até 230 °C e o amido entre 315 e 495 °C perde 86,1% de sua massa, (HARRADA, 2008; GUIMARÃES et al.,2010). Sabendo-se que o polímero utilizado é a mistura do poli(butileno adipato-co-tereftalato) com amido, conforme já citado anteriormente, pode-se atribuir os estágios de degradação térmica entre 230 °C e 410 °C a degradação do material polimérico analisado. Não foi possível observar diferenças significativas na temperatura de degradação térmica do polímero puro durante os tempos de enterro em solo simulado.

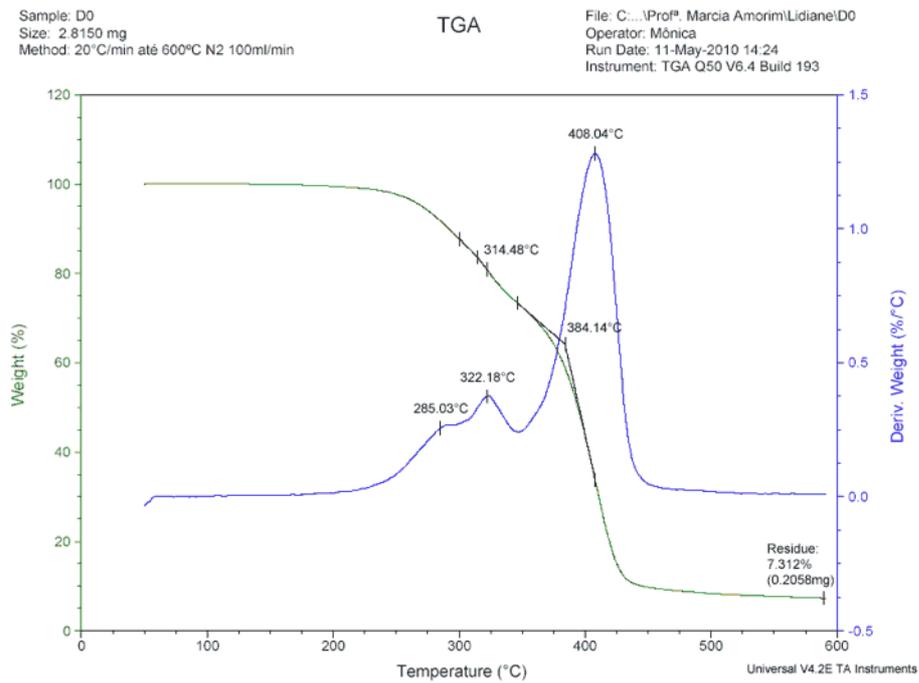


Figura 60 – Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco antes do teste de biodegradação (amostra D₀)

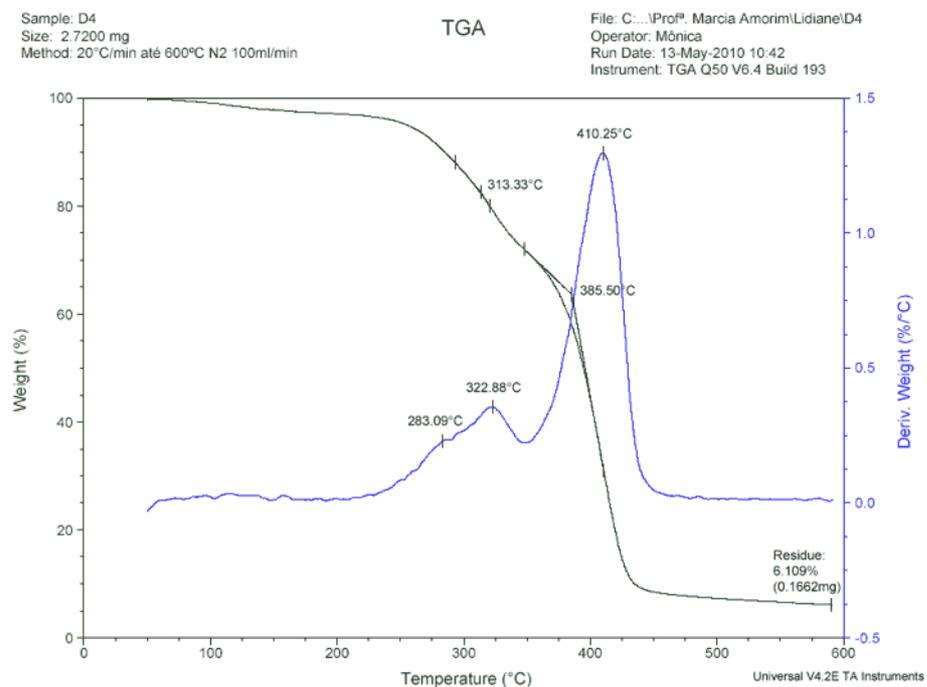


Figura 61 – Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada após quatro semanas do teste de biodegradação (amostra D₄)

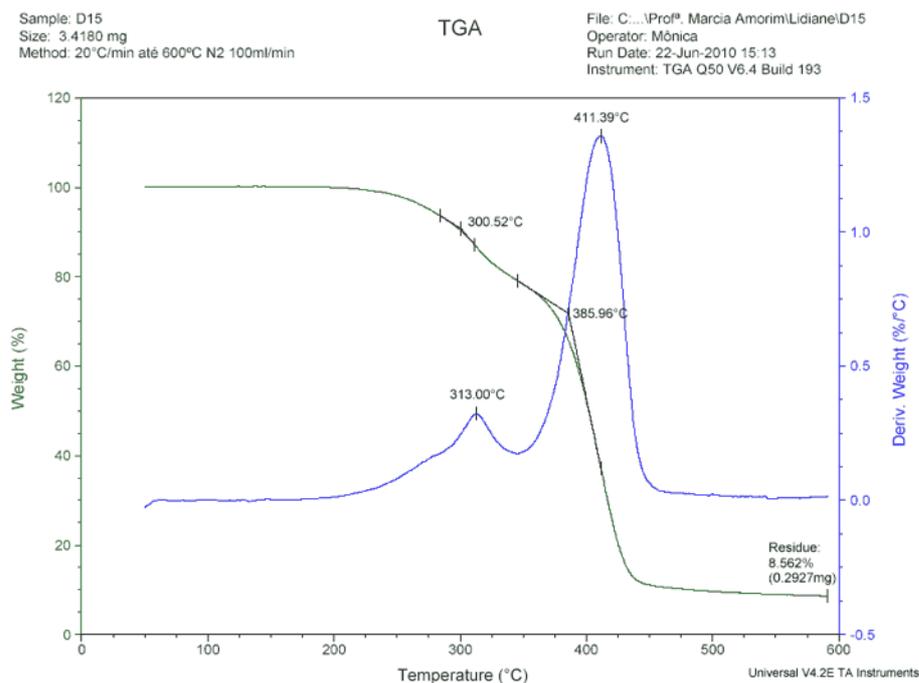


Figura 62 – Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradação (amostra D₁₅)

As Figuras 60, 61 e 62 ilustram as curvas de TGA dos compósitos com 10% fibra de coco sem tratamento nos tempos 0, 4 e 15 semanas de enterro em solo simulado, respectivamente. Não foi possível verificar diferenças expressivas nas temperaturas de degradação térmica entre o polímero puro e seus compósitos. Os compósitos apresentam um início na perda de massa próximo a 230 °C, conforme já havia sido observado nas curvas do polímero puro. No caso dos compósitos, esse início de degradação também pode ser atribuído a degradação da fibra de coco verde, que conforme observado no trabalho de Couto (2008), a sua degradação se inicia em torno de 200 °C. Também, conforme as análises do polímero puro, não se observam para os compósitos diferenças significativas nas temperaturas de degradação térmica durante os tempos de biodegradabilidade.

Como todas as amostras apresentaram o mesmo perfil, as curvas de TGA das outras amostras e também das amostras A e D (em outros tempos de enterro) que foram realizadas estão no Anexo I.

4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas para o polímero puro e seus compósitos, antes do tempo de enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas. As amostras de 2 e 12 semanas não foram submetidas ao teste por não terem apresentado diferenças significativas nos resultados obtidos nos testes anteriores. As análises foram realizadas conforme descrito no item 3.5.4.

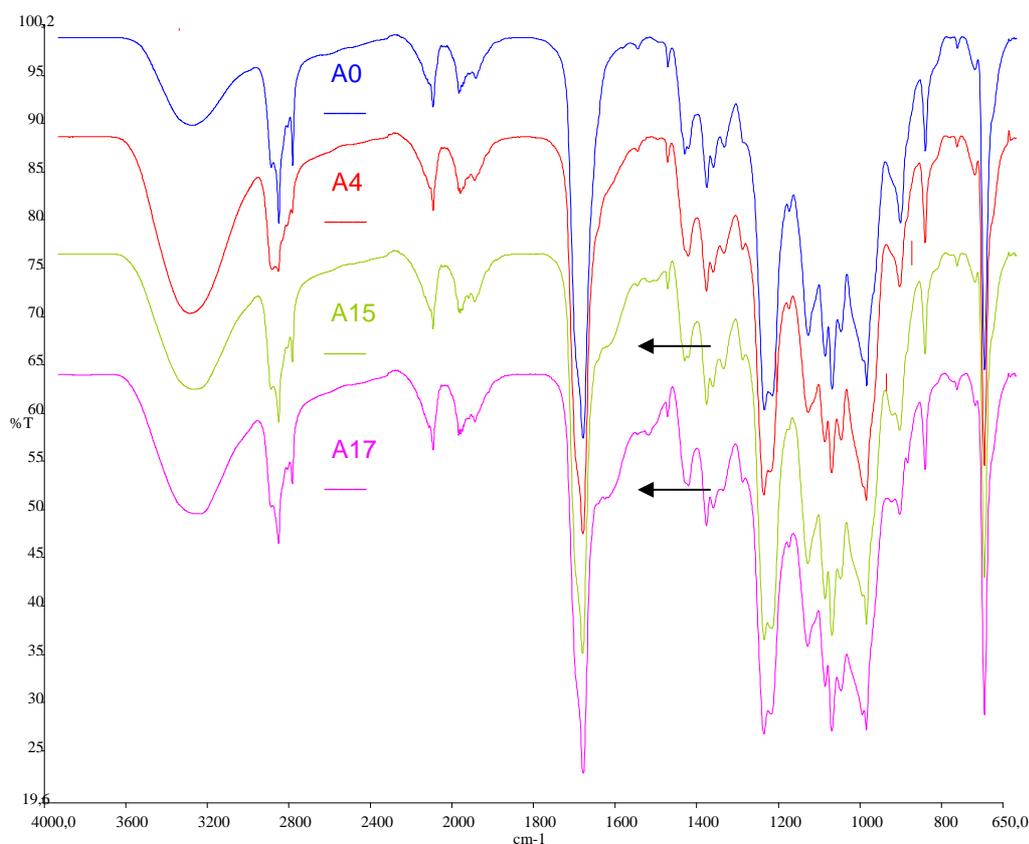


Figura 63 – Espectros FTIR do polímero puro antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado

A Figura 63 apresenta os espectros das amostras do polímero puro antes do tempo de enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas de enterro. Analisando o espectro da amostra A_0 , observa-se que existe uma banda na região de 3350 cm^{-1} proveniente dos grupamentos hidroxila presente no amido. Na região de 1710 cm^{-1} se encontra os estiramentos (C=O) e na região de 1263 cm^{-1} os estiramentos C-O em ésteres, que comprovam a identificação do produto como sendo um éster. Também se observam bandas na região de 1100 cm^{-1} que são os

estiramentos C-O em C-O-H, uma forte banda em 728 cm^{-1} característica das deformações fora do plano do anel benzênico, a banda em 2950 cm^{-1} que se atribui aos estiramentos C-H e as bandas entre 1400 e 1450 cm^{-1} atribuídas às deformações no plano de C-H em C-H₂, conforme descrito na literatura (COSTA, 2008).

Comparando o espectro da amostra A₀ com os espectros das amostras A₄, A₁₅ e A₁₇ (todos representados na Figura 63), é possível observar que existe um aumento na intensidade das bandas em 3350 cm^{-1} que são provenientes dos grupamentos hidroxila, esse aumento pode estar relacionado à provável absorção de água pelas amostras durante o teste de enterro, também se verifica o aparecimento de uma pequena vibração próxima a região de 1600 cm^{-1} nas amostras A15 e A17 que pode ser proveniente de ácido alifático saturado, resultante de uma possível reação de hidrólise ocasionada devido à presença de água nas amostras. Esse fato, já havia sido observado no trabalho de Couto (2008).

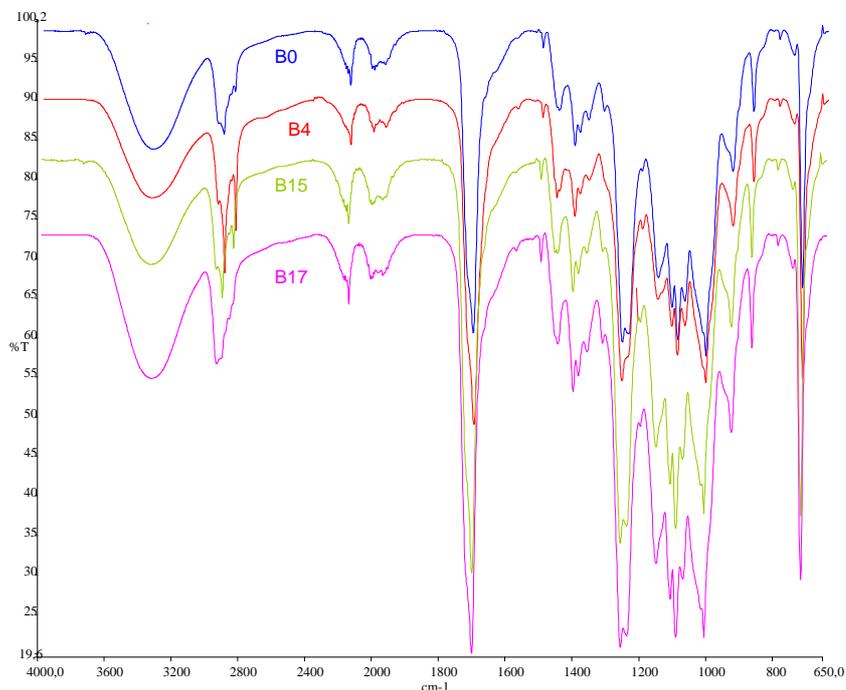


Figura 64 – Espectros FTIR dos compósitos com 1% fibra de coco antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado

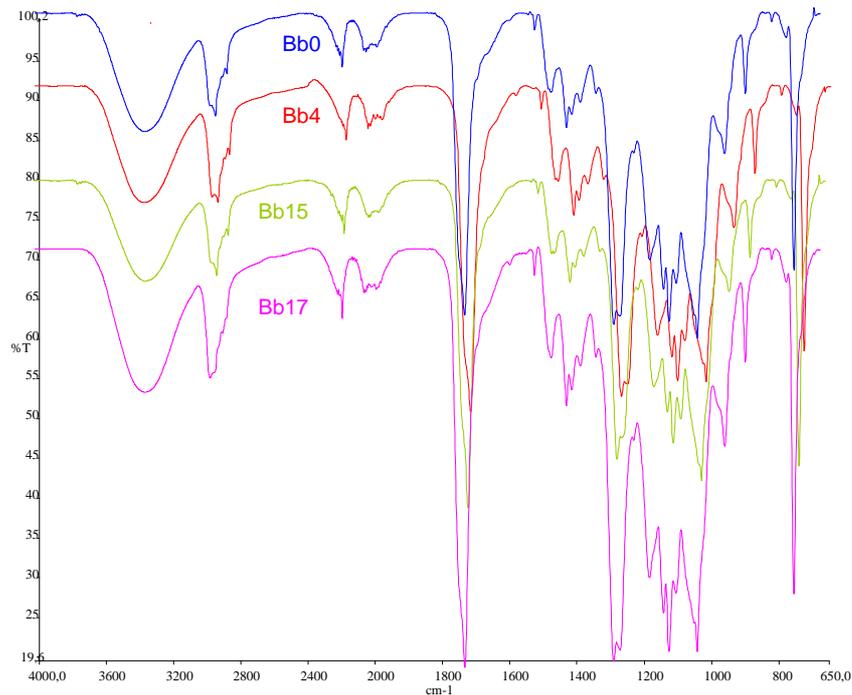


Figura 65 – Espectros FTIR dos compósitos com 1% fibra de coco tratada antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado

Para os espectros dos compósitos com 1% fibra de coco tratada e não tratada que estão nas Figuras 64 e 65, nota-se apenas um pequeno aumento na intensidade da banda em 3350 cm⁻¹ que pode estar relacionado à provável absorção de água pelas amostras, porém, não se percebe o aparecimento de bandas em 1600 cm⁻¹ como foi observado para os espectros do polímero puro, o que pode se explicar pela pequena diferença na perda de massa entre os compósitos com 1% fibra de coco e o polímero puro. Já para as análises dos demais compósitos, não foi possível observar diferenças consideráveis entre os espectros no decorrer do tempo de enterro em solo simulado, o que pode ser explicado pelo fato dos compósitos terem alcançado uma perda de massa menor que a perda de massa do polímero puro, principalmente para os compósitos com 5 e 10 % fibra de coco tratada e não tratada. Entre as amostras com fibra de coco tratada e não tratada, também não se observam diferenças significativas para os espectros de todos os compósitos, assim os espectros dos compósitos com 5 e 10 % fibra de coco tratada e não tratada foram colocados no Anexo II.

4.3.6 Análise mecânica

O polímero puro e os compósitos com 5% fibra de coco verde e 5% fibra de coco verde tratada foram submetidos ao ensaio de resistência a tração, antes do enterro em solo simulado. As análises foram realizadas conforme descrito no item 3.5.5.

Analisando a Tabela 9 nota-se que a adição da fibra de coco verde torna os compósitos bem mais rígidos que o polímero puro, aumentando o módulo de elasticidade dos compósitos em cerca de 5,5 vezes quando comparado ao módulo de elasticidade do polímero puro. Ainda se percebe, que mesmo os compósitos se tornando muito mais rígidos, a adição da fibra de coco não altera sua resistência, pois a tensão na ruptura não teve modificações significativas, sendo alterada apenas a deformação na ruptura. Esses resultados mostram que a incorporação da fibra pode vir a ampliar as possibilidades de aplicação do material para outros artefatos. Na Figura 66 podem ser observadas na forma de gráfico as propriedades mecânicas do polímero puro e de seus compósitos.

Tabela 9 – Propriedades mecânicas do polímero puro e dos compósitos com 5% fibra de coco tratada e sem tratamento

Propriedades	Composição polimérica		
	Polímero Puro	Compósito 5% Fibra de coco	Compósito 5% Fibra de coco tratada
Módulo elástico (MPa)	114,0	667,6	613,7
Deformação específica na ruptura (%)	456,8	321,6	383,0
Tensão na ruptura (MPa)	9,8	9,6	9,9

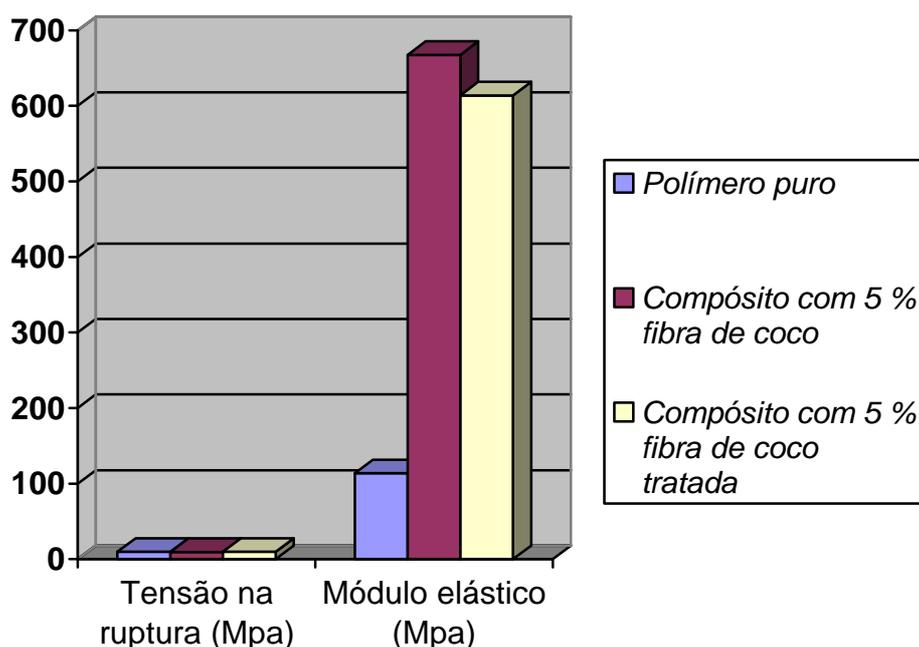


Figura 66 – Gráfico das propriedades mecânicas do polímero puro e dos compósitos com 5% fibra de coco tratada e sem tratamento

Nesse ensaio, assim como nos ensaios anteriores (resistência térmica, perda de massa e avaliação morfológica) não foi possível observar diferenças entre os compósitos com fibra tratada e não tratada. O que leva a crer que no caso da matriz polimérica utilizada não há necessidade do tratamento químico das fibras para o preparo dos compósitos. Isso provavelmente se deve a presença do amido na matriz de poliéster, conferindo certa característica polar a matriz e, portanto, apresentando uma boa afinidade com a fibra.

5. CONCLUSÕES

- O polímero puro e seus compósitos com 1, 5, e 10% fibra de coco verde sofreram biodegradação independente da presença da fibra. A presença da fibra apenas retarda o processo de biodegradação. Assim, tanto o polímero puro como seus compósitos podem ser considerados materiais biodegradáveis segundo a norma ASTM G 160-03.
- A biodegradabilidade do polímero puro e de seus compósitos, se manteve estável nos períodos entre 2, 4 e 12 semanas e a partir da décima quinta semana houve um salto na perda de massa que se estabilizou com dezessete semanas.
- As fibras de coco verde tiveram uma boa afinidade com a matriz polimérica assim, não foi possível perceber diferenças entre os compósitos com fibra tratada ou sem tratamento na resistência a tração, na resistência térmica, na perda de massa e nas observações morfológicas.
- A resistência a degradação térmica do polímero puro e de seus compósitos, não se alterou durante as dezessete semanas de enterro em solo simulado.
- A incorporação de 5% fibra de coco na matriz polimérica torna o compósito mais rígido (aumento do módulo de elasticidade) e não diminui sua resistência (tensão na ruptura não se altera), ampliando a faixa de uso do material.
- A incorporação da fibra e o processo de biodegradação alteram as características da fase cristalina da matriz polimérica.
- A morfologia do polímero puro e dos compósitos revela a perda de massa ocorrida durante o processo de biodegradação.

6. SUGESTÕES

- Avaliar a biodegradabilidade do polímero e dos compósitos em um tempo maior de enterro em solo simulado.
- Preparar compósitos com maiores teores de fibra para verificação da incorporação na matriz e a influência na biodegradabilidade.
- Avaliar com mais detalhes as propriedades mecânicas do polímero puro e dos compósitos com fibra coco.
- Utilizar a técnica de difração de raio-X para avaliar mais profundamente a fase cristalina do material.
- Processar o material polimérico e seus compósitos em extrusora de dupla – rosca com alimentador lateral e comparar a processabilidade do material.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

d'ALMEIDA, A.L.F.S.; CALADO, V.; BARRETO, D.W.; d'ALMEIDA, J.R.M. **Acetilação da Fibra de Bucha (*LUFFA CYLINDRICA*)**. Polímeros Ciência e Tecnologia, Vol. 15, nº 01, p. 59-62, 2005.

BASF – The Chemical Company. Disponível em: < <http://www.basf.com.br/?id=4422>>
Acesso em: 26 de março de 2010 – 15:10h.

BORSCHIVER, S; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN T. **Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 3, p. 256-261, 2008.

CARVALHO, L.H. de. ; CAVALCANTI, W. S. **Propriedades Mecânicas de Tração de Compósitos Poliéster/Tecidos Híbridos Sisal/Vidro**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº1, p. 33-37, 2006.

CASARIN, S.A.; **Desenvolvimento e caracterização de blendas e de compostos empregando polímeros biodegradáveis**. 2004. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos.

CAVALHEIRO, J.M.B.T.; ALMEIDA, M.C.M.D.de; GRANDFILS, C.; FONSECA, M.M.R.da. **Poly(3-hydroxybutyrate) production by *Cupriavidus necator* using waste glycerol**. Process Biochemistry 44 (2009) 509–515.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. **Biodegradable polymers**. Progress in Polymer Science. 1998, v.23, 1273 – 1335.

CORN PRODUCTS. Disponível em:<<http://www.cornproducts.com.br/ecobras/>>
Acesso em: 26 de março de 2010 – 15:30h.

COSTA, D.L.M.G.da. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. 2008. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina.

COUTO, L.O. **Avaliação da biodegradabilidade de compósito de poli(ϵ -caprolactona) e fibra de coco verde**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

COELHO, S.N.; ALMEIDA, B.M.Y.; VINHAS. M.G.; **A Biodegradabilidade da Blenda de Poli(β -Hidroxi-butilirato-co-Valerato)/Amido Anfótero na Presença de Microrganismos**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 3, p. 270-276, 2008

ESMERALDO, M.A. **Preparação de novos compósitos suportados em matriz de fibra vegetal/natural**. 2006. 119f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará.

FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J.C. **Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos**. *Química Nova*. V.29, n. 4, 811 – 816, 2006.

GHEM, J.L.D. **Avaliação da biodegradabilidade de produtos à base de mandioca e mamona**. 2006. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia agrícola) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

GROSS, R.A. ; KALRA, B. **Biodegradable polymers for the environment**. *Science* 297, 803 (2002).

GU, H. **Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment**. *Materials and Design* (2009), doi: 10.1016/j.matdes.2009.01.035.

GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F.; SAUL, C.K.; RAMOS, L.P.; SATYANARAYANA, K.G. **Studies of the processing and characterization of corn starch and its**

composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. Carbohydrate Polymers 80 (2010) 130–138.

HARRADA, J. **Linha BASF de Biopolímeros Biodegradáveis e Compostáveis.** Especialidades Estirênicas América do Sul - Plastshow, 2008.

IBRAHIM, N.A.; HADITHON, K.A.; ABDAN, K. **Effect of Fiber Treatment on Mechanical Properties of Kenaf Fiber_Ecoflex Composites.** Journal of Reinforced Plastics and Composites OnlineFirst, published on December 7, 2009.

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

JESUS, F M.de. **Avaliação da biodegradabilidade de misturas poliméricas de policarbonato/poli(ε-caprolactona) em solo simulado.** 2007. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

KAPULSKIS, T.A.; de JESUS, R.C.; MEI, L.H.I. **Modificação química de coco e sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis.** 2005 VI congresso brasileiro de engenharia química em iniciação científica. Universidade Estadual de Campinas.

KLEMENT, C.F.F.; MORALES, F.G. **O Processo de Desenvolvimento de Novos Produtos da BASF: O Caso Ecobras.** XII Simpósio de Administração da Produção, Logística e Operações Internacionais, Tema: O Fator Humano na Gestão de Produção e Operações, 2009/FGV-EAESP.

KIM, H; KIM, H. **Enhanced hydrolysis resistance of biodegradable polymers and bio-composites.** Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 1544–1553.

LIU, L.; YU, J.; CHENG, L.; QU, W. **Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre.** Composites: Part A 40 (2009) 669–674.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.E. Review **Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques.** Chemosphere 73 (2008) 429-442.

MARINELLI, A.L.; MONTEIRO, M.R.; AMBRÓSIO, J.D.; BRANCIFORTI, M.C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A.D. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras naturais da biodiversidade:** Uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. Polímeros: Ciência e Tecnologia. V.18, n. 2, p. 92-99, 2008.

MARTINS, G.S.; IOZZI, M.A.; MARTINS, M.A.; MATOSSO, L.H.C.; FERREIRA, F.C. **Caracterização Mecânica e Térmica de Compósitos de Poli (cloreto de vinila) Reforçados com Fibras de Sisal.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº5, p. 326-333, 2004.

MATTOSO, L.H.C.; PEREIRA, N.; SOUZA, M.L.de.; AGNELLE, J.A.M. **Utilização de fibras vegetais para reforço de plásticos.** Embrapa nº3, Nov/1996, p.1-4.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, Disponível em: < <http://canalciencia.ibict.br> >. Acesso em: 24 de novembro de 2008 - 11:00h.

NAKAJIMA-KAMBE, T.; ICHIHASHI, F.; MATSUZOE, R.; KATO, S.; SHINTANI, N. **Degradation of aliphatic–aromatic copolyesters by bacteria that can degrade aliphatic polyesters.** Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 1901–1905.

ONAL, L.; KARADUMAN, Y. **Mechanical Characterization of Carpet Waste Natural Fiber-reinforced Polymer Composites.** Journal of Composite Materials 2009; 43; 1751. DOI: 10.1177/0021998309339635.

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W. ; AGNEILLI, J.A. M. **Influência da Adição de Amido de Mandioca na Biodegradação da Blenda Polimérica PHBV/Ecoflex®** . Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 3, p. 212-217, 2009.

PICCOLI, R.; MEXIAS, A.; FIGUEIRA, R.; MONTEDO, O.; BERTAN, F. **Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

POVEDA, P.N.S. **Estudo do efeito da radiação por feixe de elétrons nas propriedades de filmes de copoliéster alifático aromático**. 2008. 61f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo.

ROSA, D.S.; FRANCO, 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.; CHIU, Q.S.H.; FILHO,R.P.; AGNELLE, J.A.M.. **Avaliação da biodegradação de poli- ϵ -(hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. V. 12, n.4, p. 311-317, 2002.

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

SAHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. **Biological degradation of plastics: A comprehensive review**. Biotechnology Advances 26 (2008) 246-265.

SALAZAR, V.L.P.; LEÃO, A.L. Biodegradação das fibras de coco e de sisal aplicadas na indústria automotiva. **Energia na Agricultura**. V.21, n.2, p.99-133, 2006.

SANGTHONG,S.;PONGPRAYOON,T.;YANUMET,N. **Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers.** Composites: Part A 40 (2009) 687–694.

SANTOS, M.S.; DIAS, M.L.; PACHECO, E.B. **Propriedades Térmicas e Mecânicas de Materiais Reciclados á Base de PET e Cargas de Coco.** Jornal de Plásticos. Disponível em: <<http://www.jornaldeplasticos.com.br/jpjan03/pag09.html>>. Acesso em: 26 de novembro de 2008 – 10:00h.

SANTOS, P.A.; SPINACÉ, M.A.S.; FERMOSELLI, K.K.G.; PAOLI, M.A.de. **Efeito da Forma de Processamento e do Tratamento da Fibra de Curauá nas Propriedades de Compósitos com Poliamida-6.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 1, p. 31-39, 2009

SANTOS, A.M.; **Estudo de Compósitos Híbridos de Polipropileno/Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia.** 2006. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de pós-graduação em engenharia mecânica – Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

SILVA, L.F.da; GOMEZ, J.C.G.; ROCHA, R.S.C.; TACIRO, M.K.; PRADELLA, J.G.C. **da Produção biotecnológica de poli-hidroxiálconoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil.** Química Nova. V.30, n. 7, 1732 – 1743, 2007.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBINA, A.F. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos.** Química Nova, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009.

TAN, F.T.; COOPER, D.G.; MARIC, M.; NICELL, J.A. **Biodegradation of a synthetic co-polyester by aerobic mesophilic microorganisms.** Polymer Degradation and Stability 93 (2008) 1479–1485.

VINHAS, G. M.; ALMEIDA, Y.M.B.de.; LIMA, M.A.G.de. A.; SANTOS, L.A. **Estudo das propriedades e biodegradabilidade blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano.** Quim. Nova, Vol. 30, No. 7, 1584-1588, 2007.

VOLKERT, B.; LEHMANN, A.; GRECO, T.; NEJAD, M.H. **A comparison of different synthesis routes for starch acetates and the resulting mechanical properties.** Carbohydrate Polymers 79 (2010) 571–577.

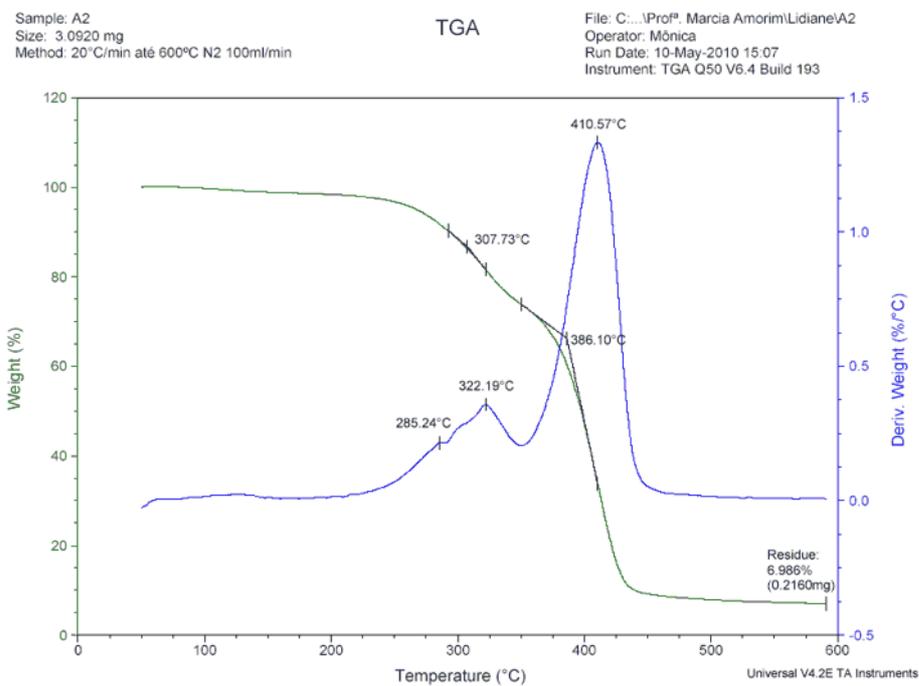
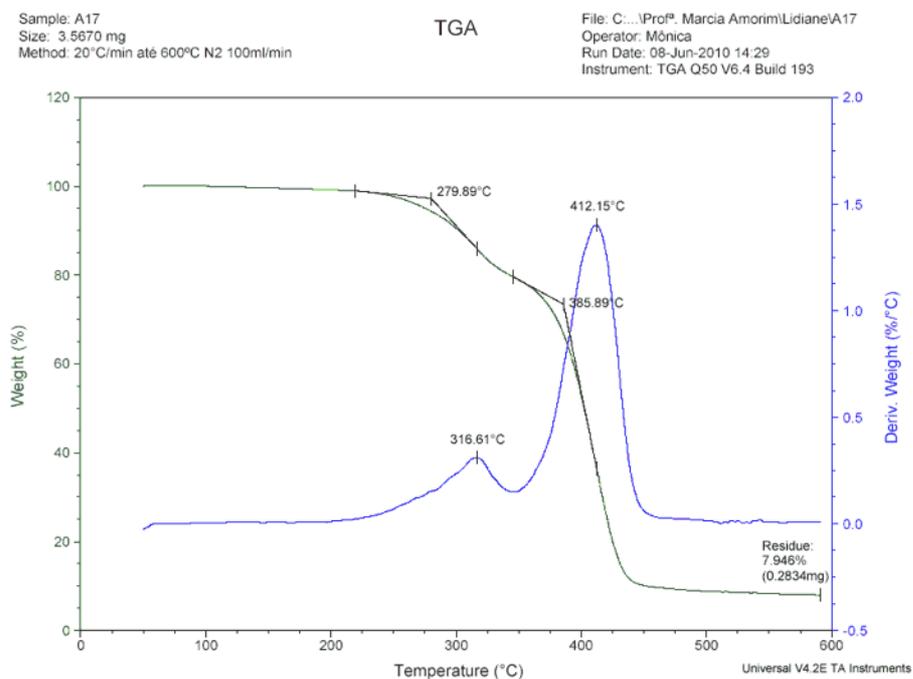
WEI, W.; GU, H. **Characterisation and utilization of natural coconut fibres composites.** Materials and Design xxx (2008) xxx–xxx.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.D.; MULLER, R.J. **Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates.** Chemosphere 44 (2001) 289-299.

WOLLERDORFER, M.; BADER, H. **Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers.** Industrial Crops and Products 8 (1998) 105-112.

WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Disponível em: <
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Celulose>>. Acesso em: 19 de novembro de 2008 - 12:30h.

ANEXO I – Curvas de TGA

Figura I - Curva de TGA do polímero puro após duas semanas do teste de biodegradabilidade (amostra A₂)Figura II - Curva de TGA do polímero puro após dezessete semanas do teste de biodegradabilidade (amostra A₁₇)

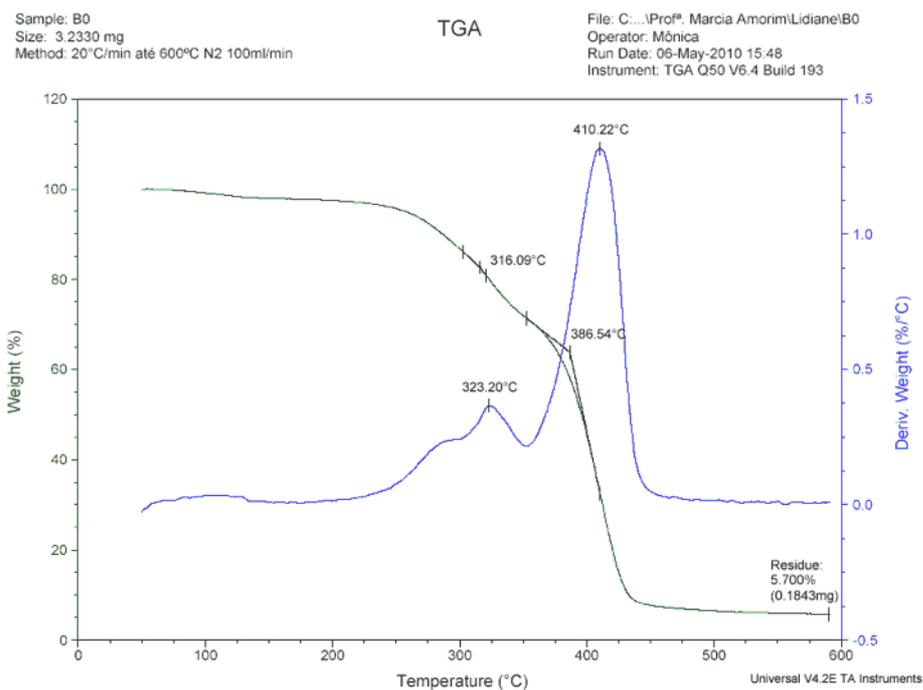


Figura III - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco antes do teste de biodegradabilidade (amostra B₀)

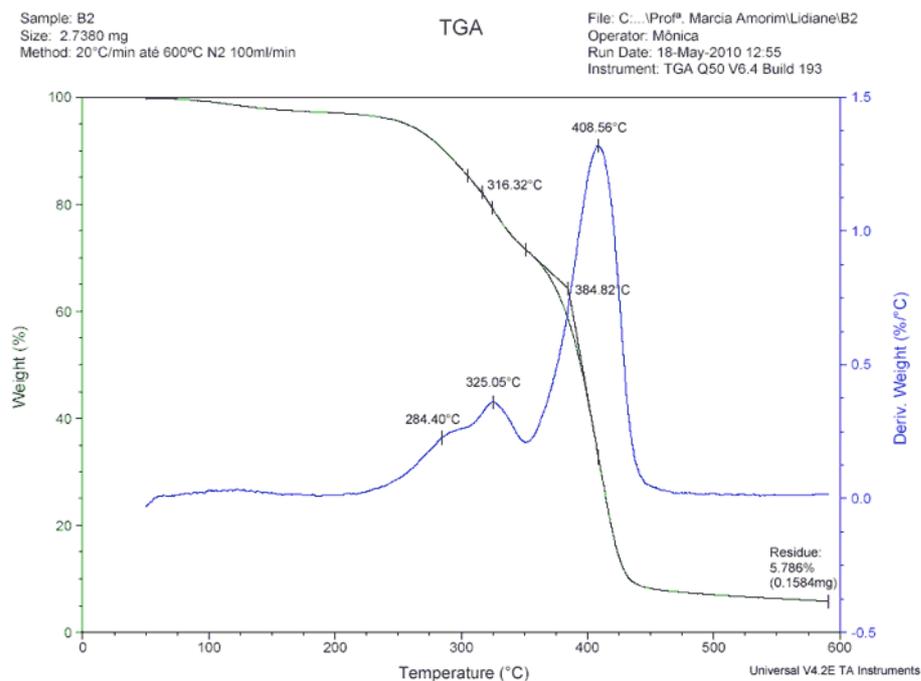


Figura IV - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco após duas semanas do teste de biodegradabilidade (amostra B₂)

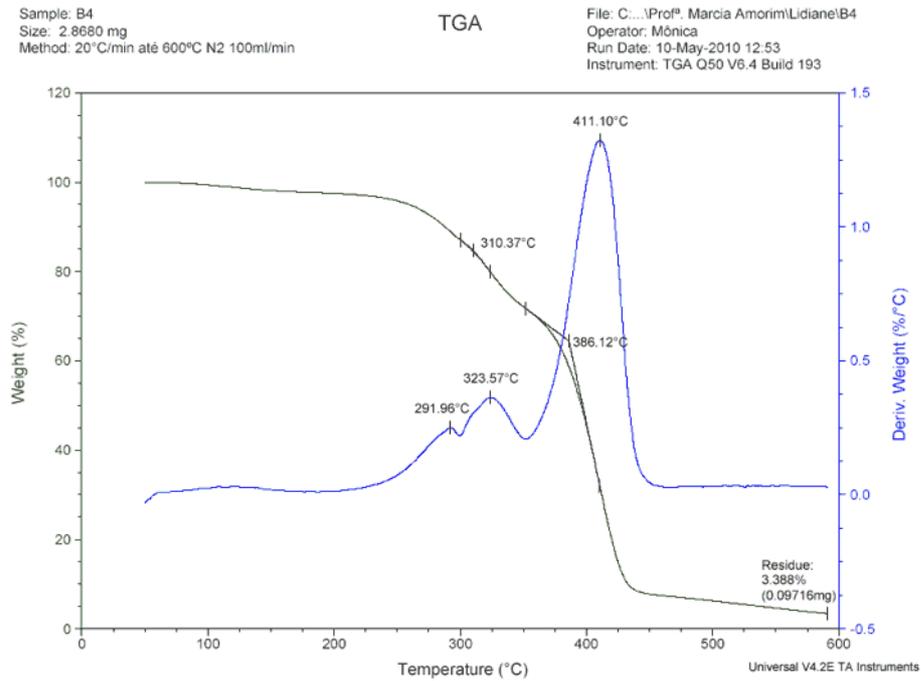


Figura V - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco após quatro semanas do teste de biodegradabilidade (amostra B₄)

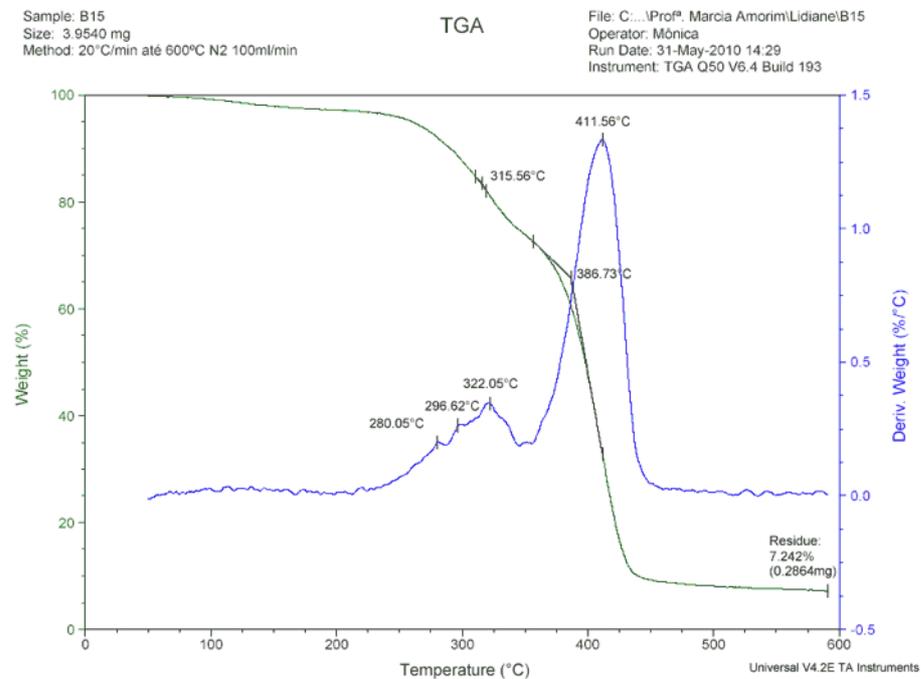


Figura VI - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra B₁₅)

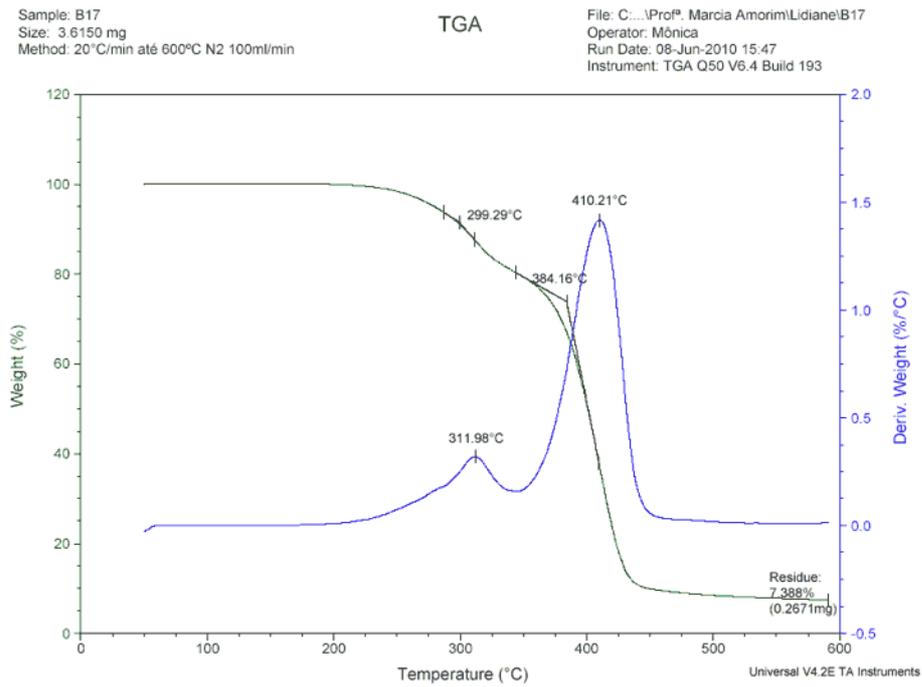


Figura VII - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco após dezessete semanas do teste de biodegradabilidade (amostra B₁₇)

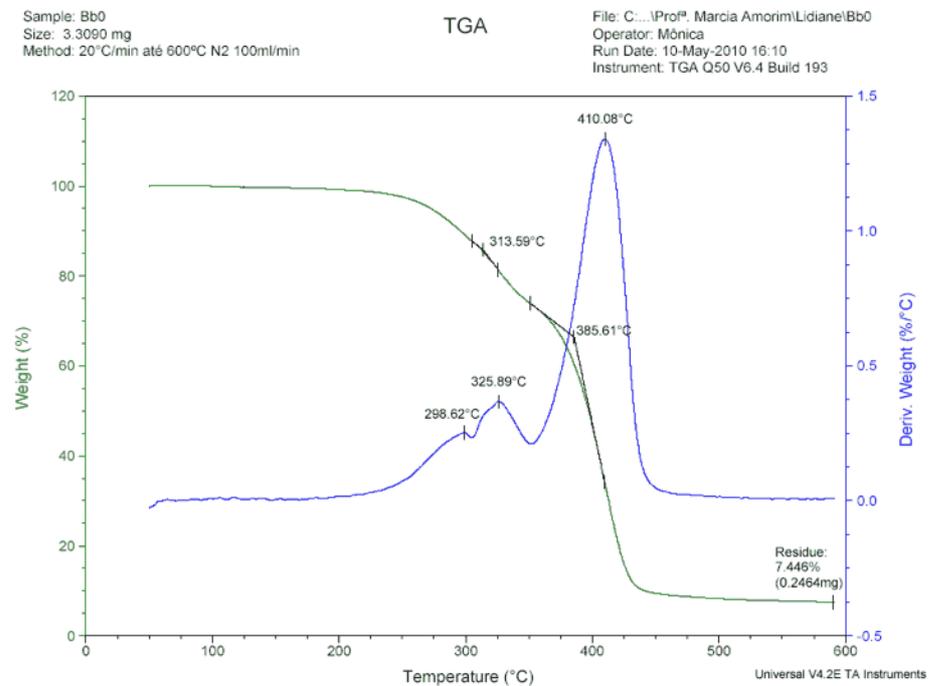


Figura VIII - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco tratada antes do teste de biodegradabilidade (amostra Bb₀)

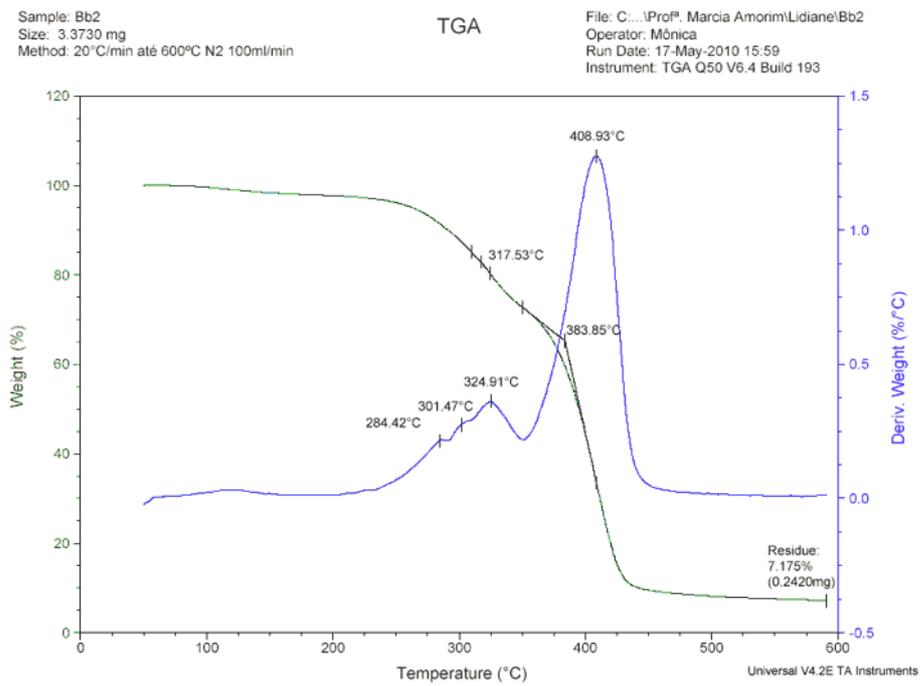


Figura IX - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco tratada após duas semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Bb₂)

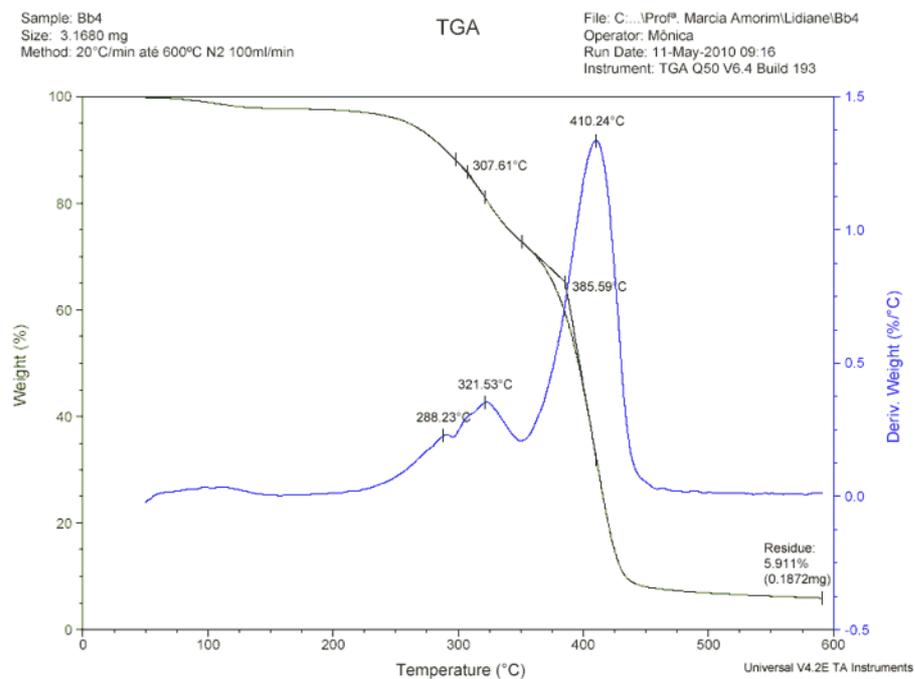


Figura X - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco tratada após quatro semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Bb₄)

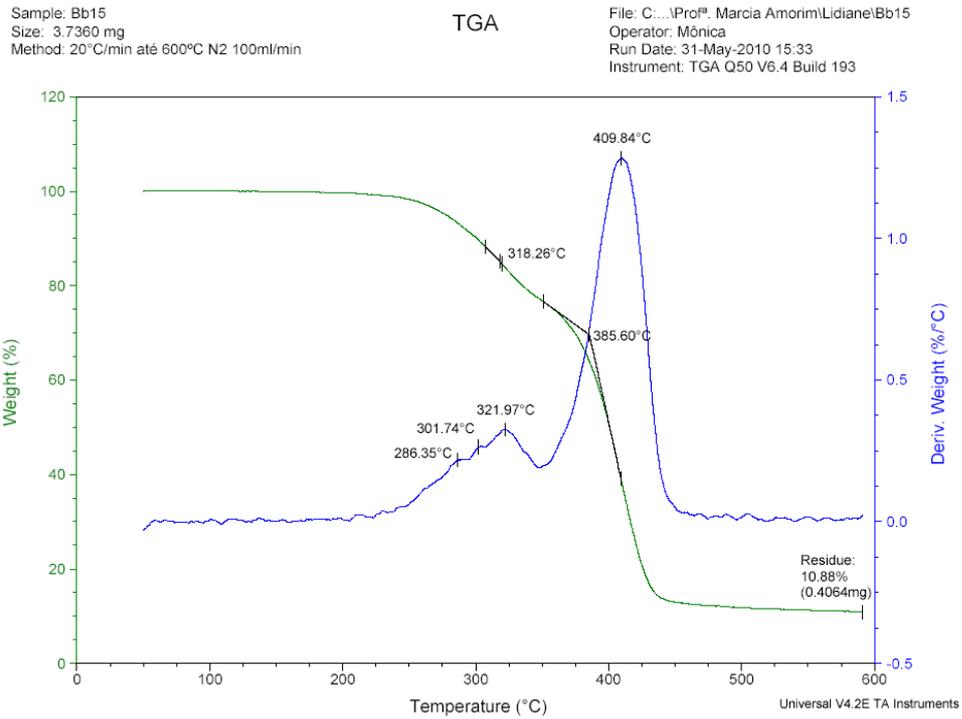


Figura XI - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Bb₁₅)

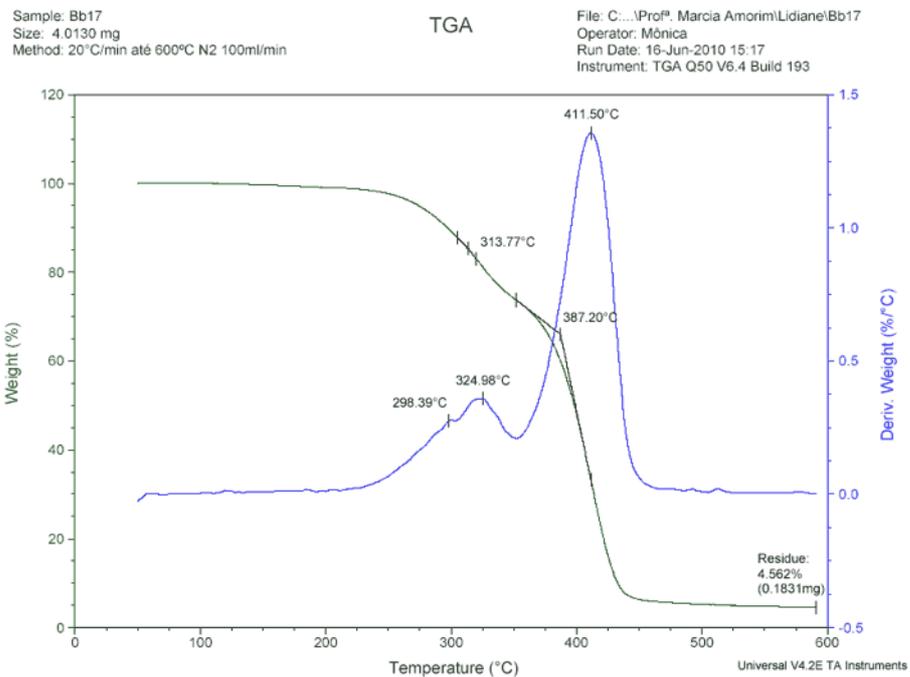


Figura XII - Curva de TGA do compósito com 1% fibra de coco tratada após dezessete semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Bb₁₇)

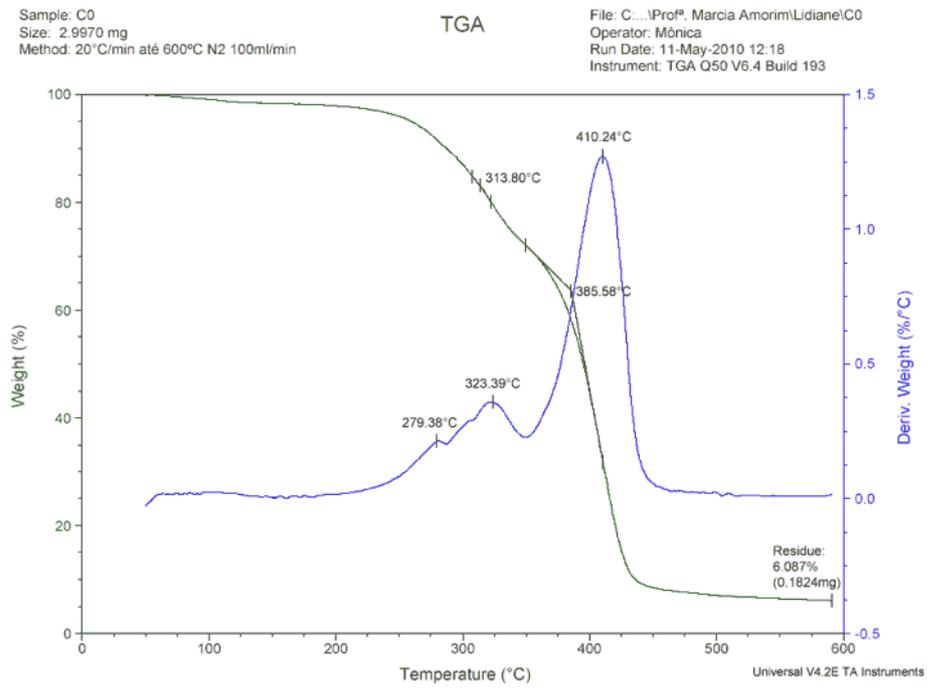


Figura XIII - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco antes do teste de biodegradabilidade (amostra C₀)

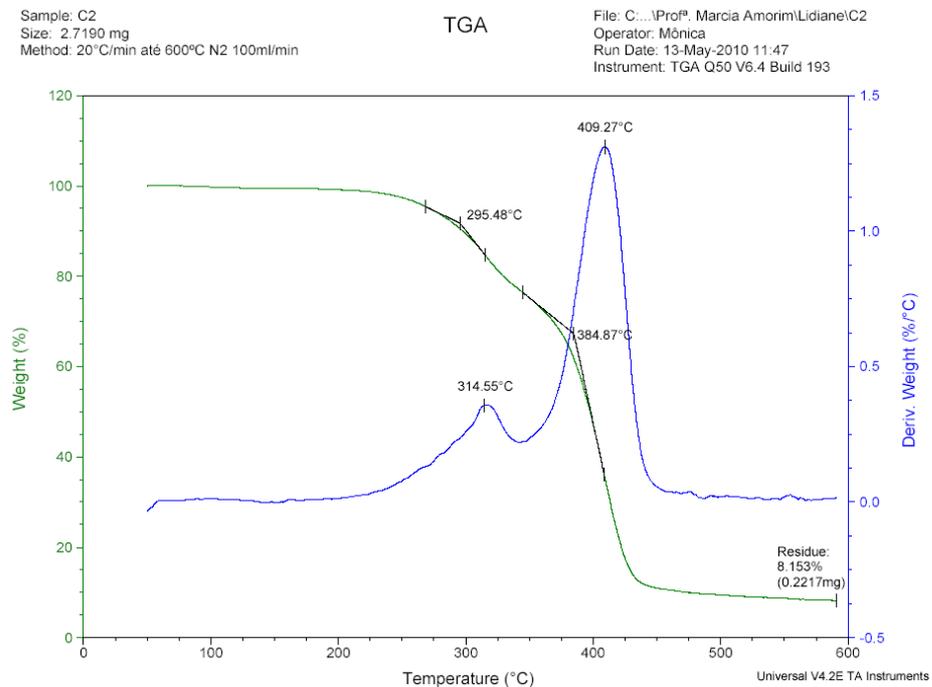


Figura XIV - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco tratada após duas semanas do teste de biodegradabilidade (amostra C₂)

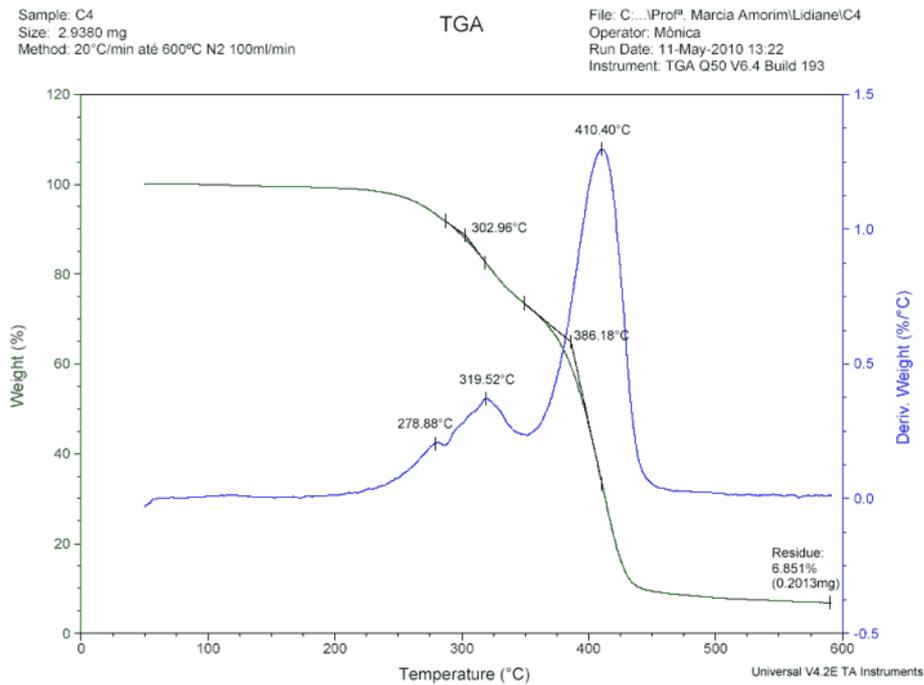


Figura XV - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco tratada após quatro semanas do teste de biodegradabilidade (amostra C₄)

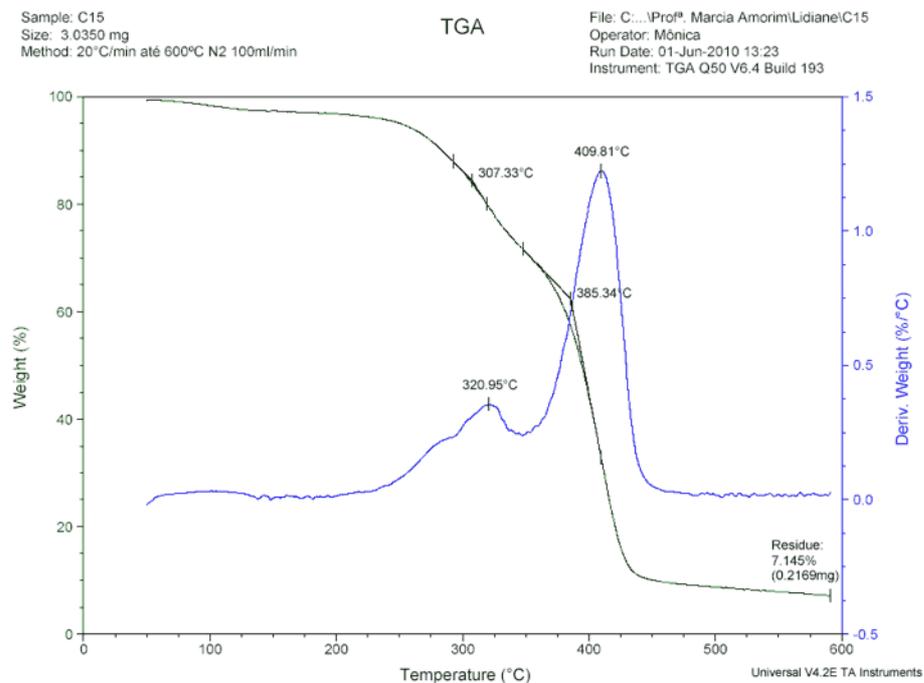


Figura XVI - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra C₁₅)

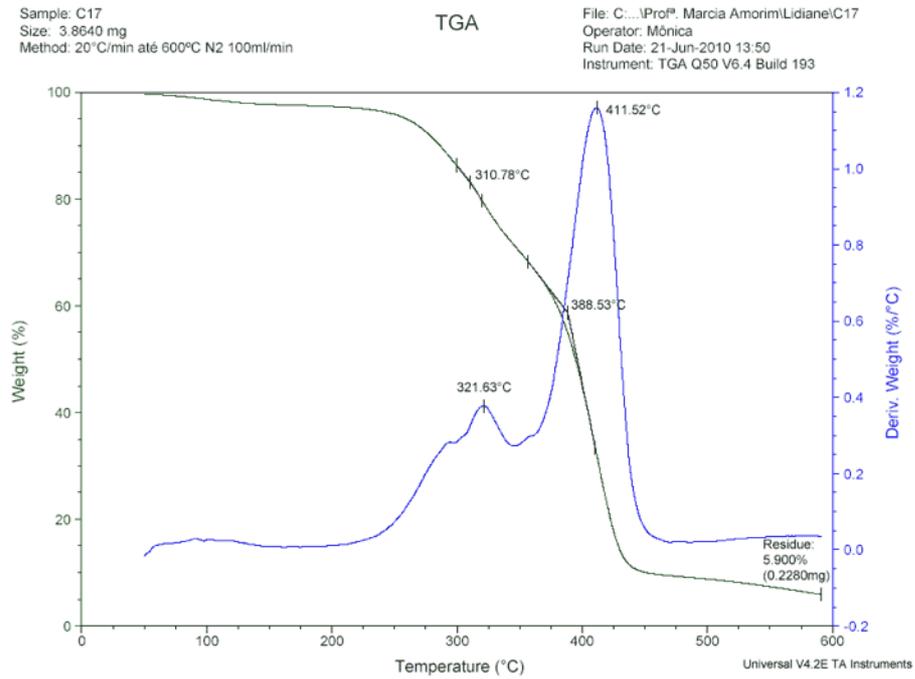


Figura XVII - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco tratada após dezessete semanas do teste de biodegradabilidade (amostra C₁₇)

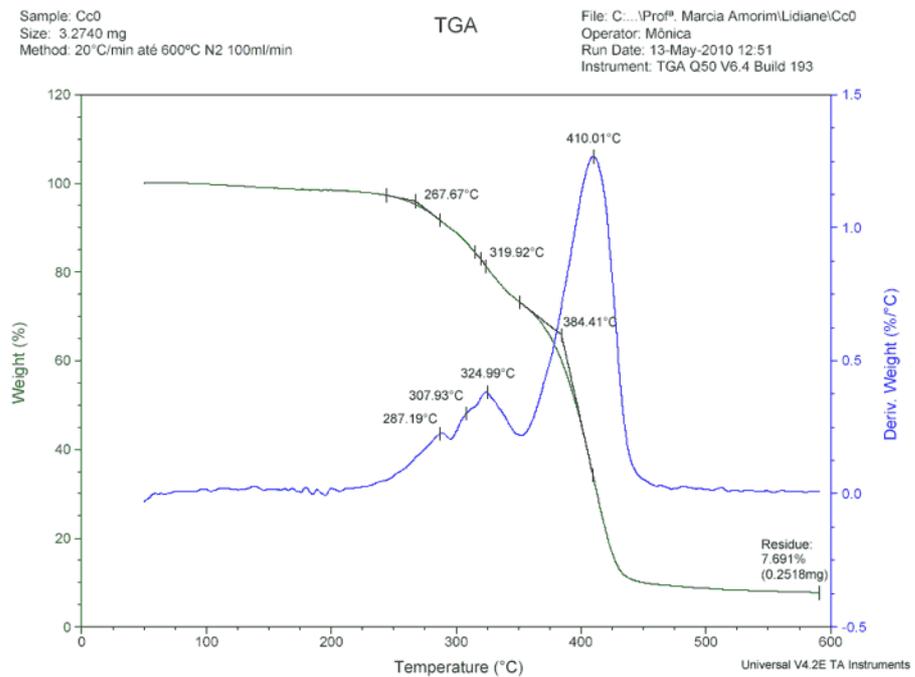


Figura XVIII - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco tratada antes do teste de biodegradabilidade (amostra Cc₀)

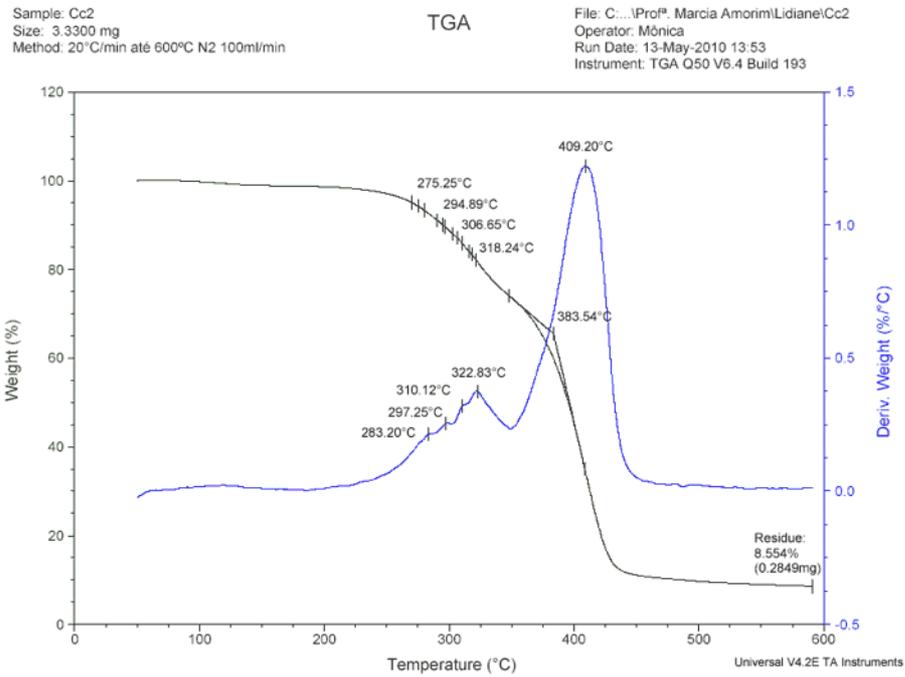


Figura XIX - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco tratada após duas semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Cc₂)

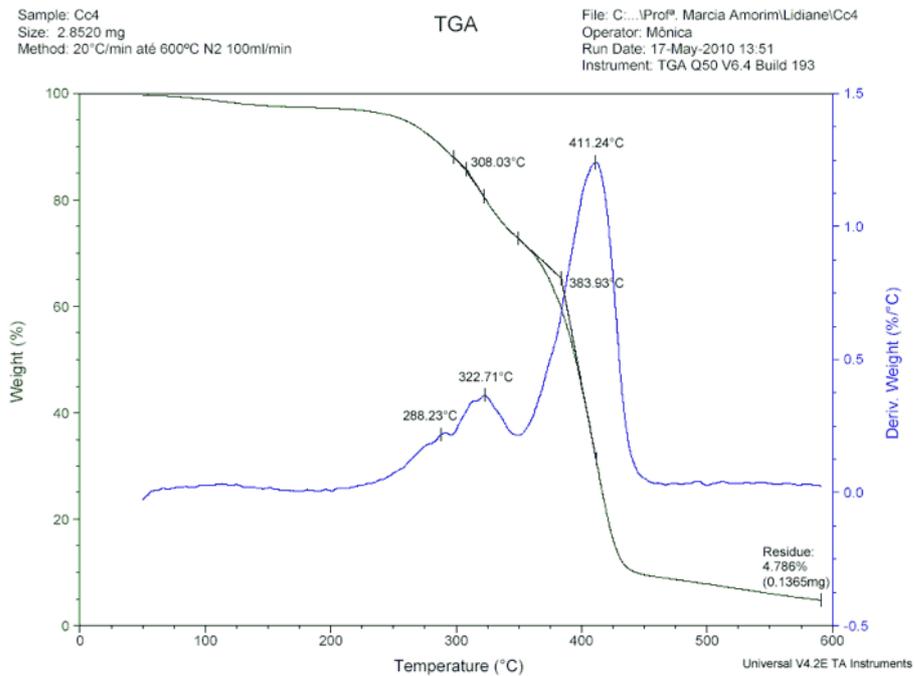


Figura XX - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco tratada após quatro semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Cc₄)

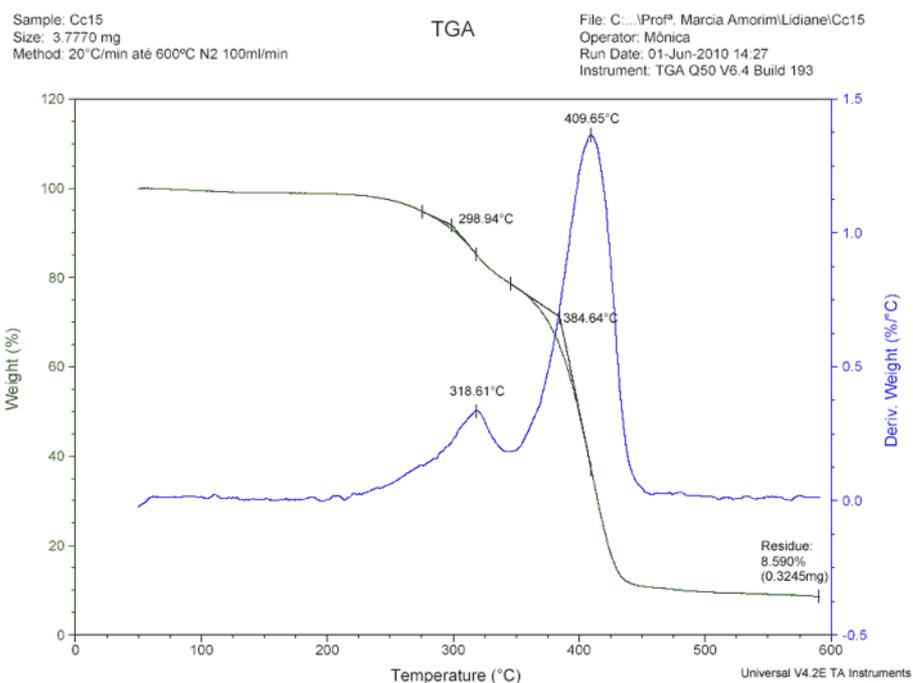


Figura XXI - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Cc₁₅)

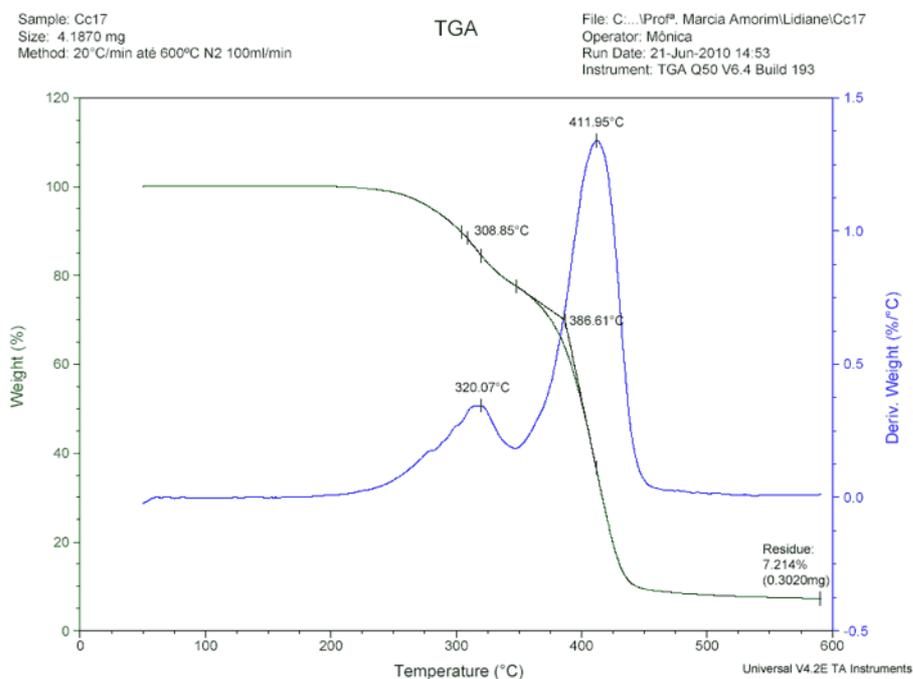


Figura XXII - Curva de TGA do compósito com 5% fibra de coco tratada após dezessete semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Cc₁₇)

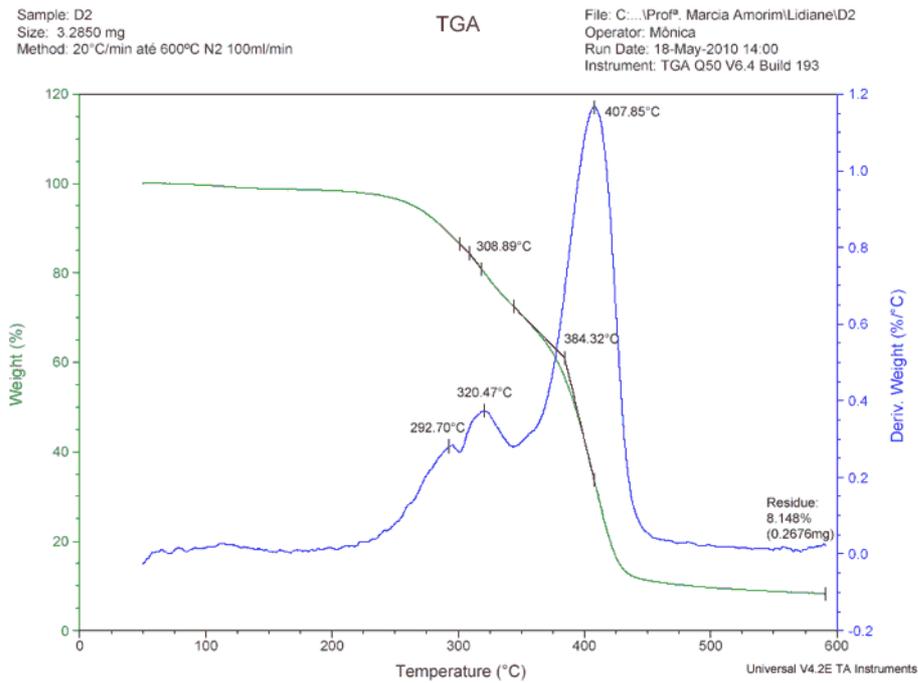


Figura XXIII - Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada após duas semanas do teste de biodegradabilidade (amostra D₂)

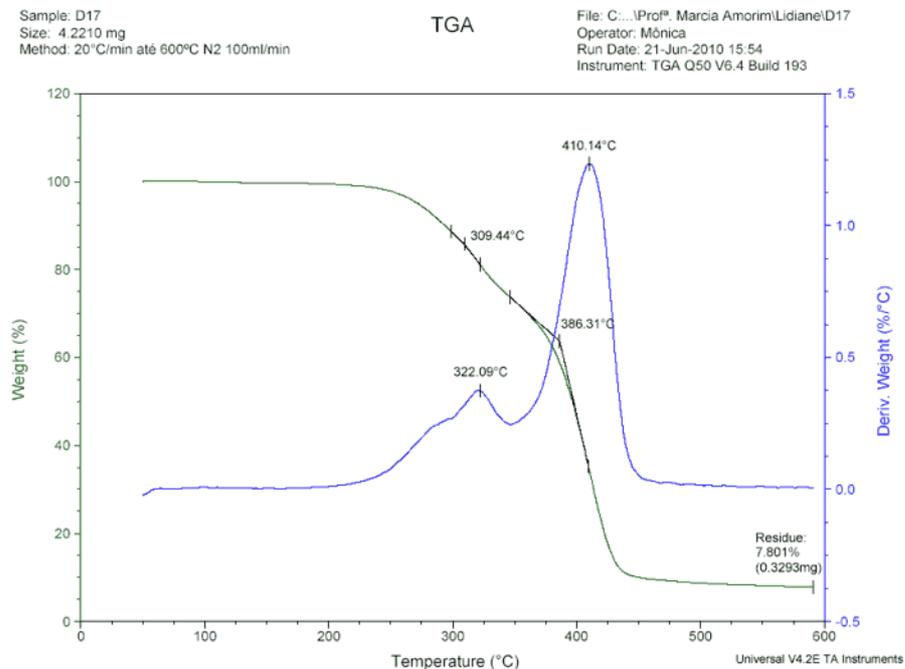


Figura XXIV - Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada após dezessete semanas do teste de biodegradabilidade (amostra D₁₇)

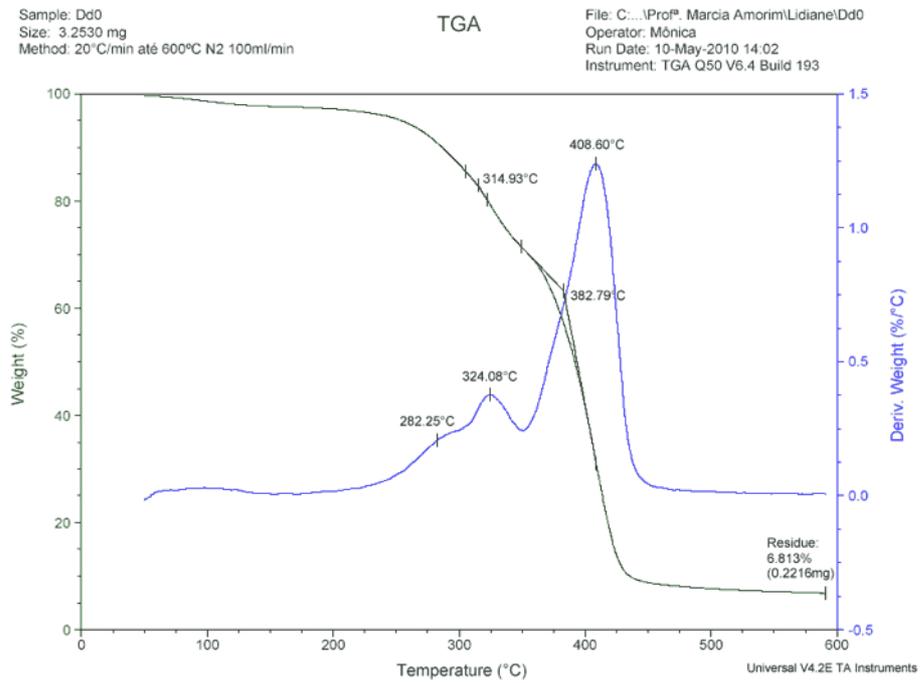


Figura XXV - Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada antes do teste de biodegradabilidade (amostra Dd₀)

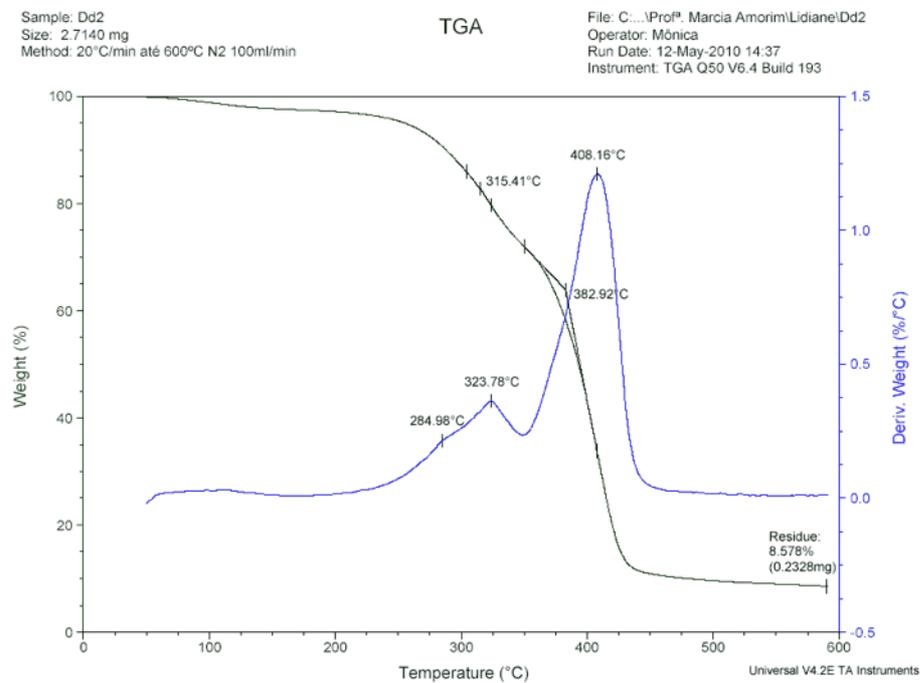


Figura XXVI - Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada após duas semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Dd₂)

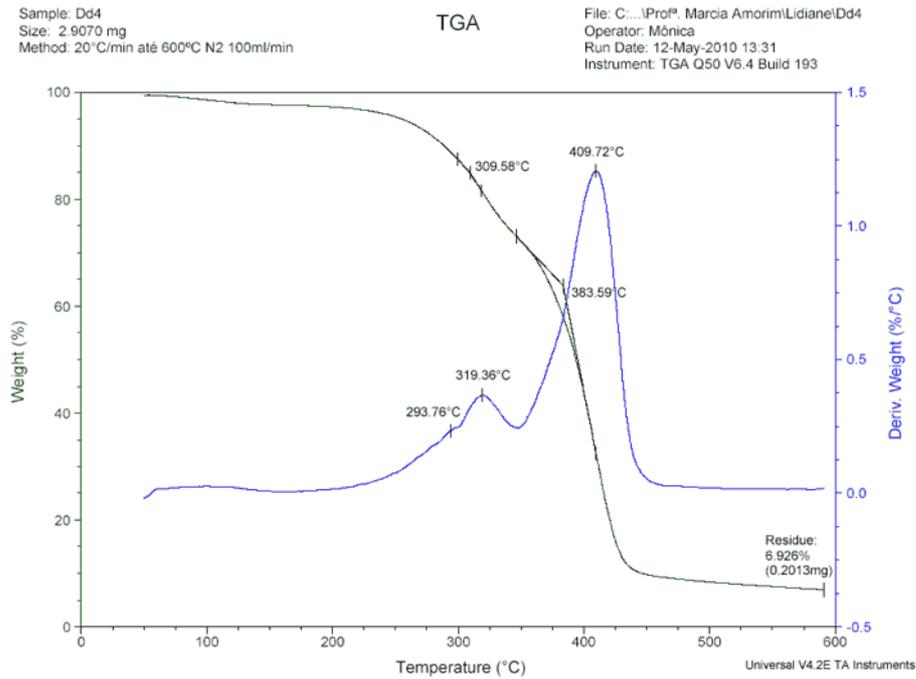


Figura XXVII - Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada após quatro semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Dd₄)

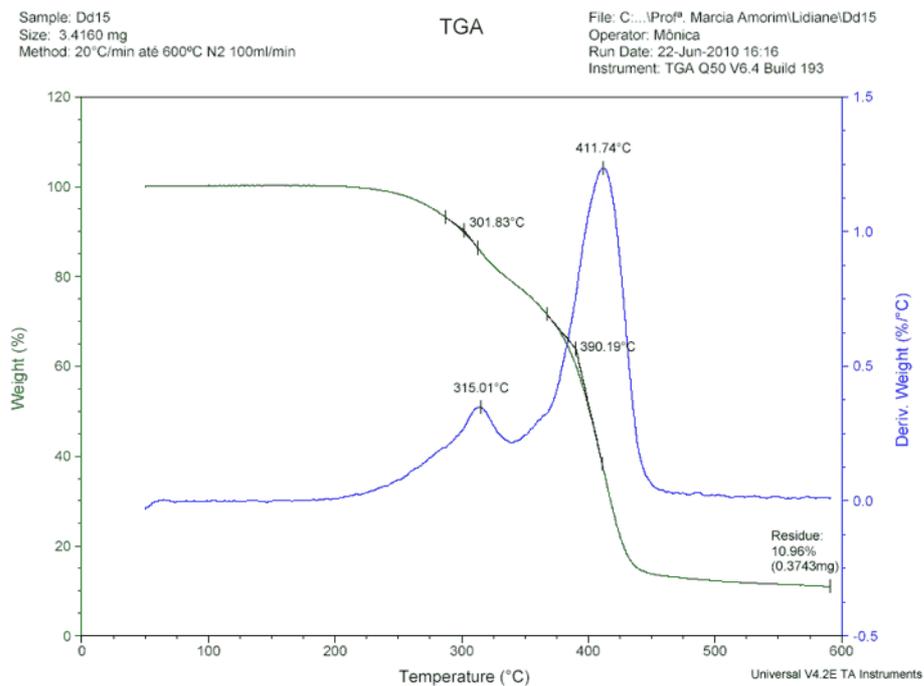


Figura XXVIII - Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada após quinze semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Dd₁₅)

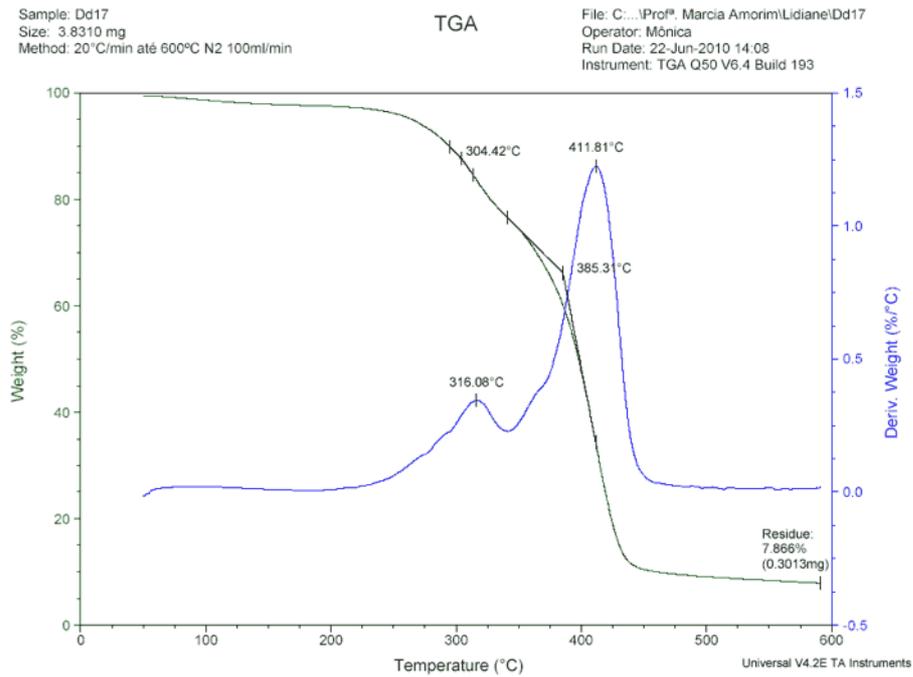


Figura XXIX - Curva de TGA do compósito com 10% fibra de coco tratada após dezessete semanas do teste de biodegradabilidade (amostra Dd₁₇)

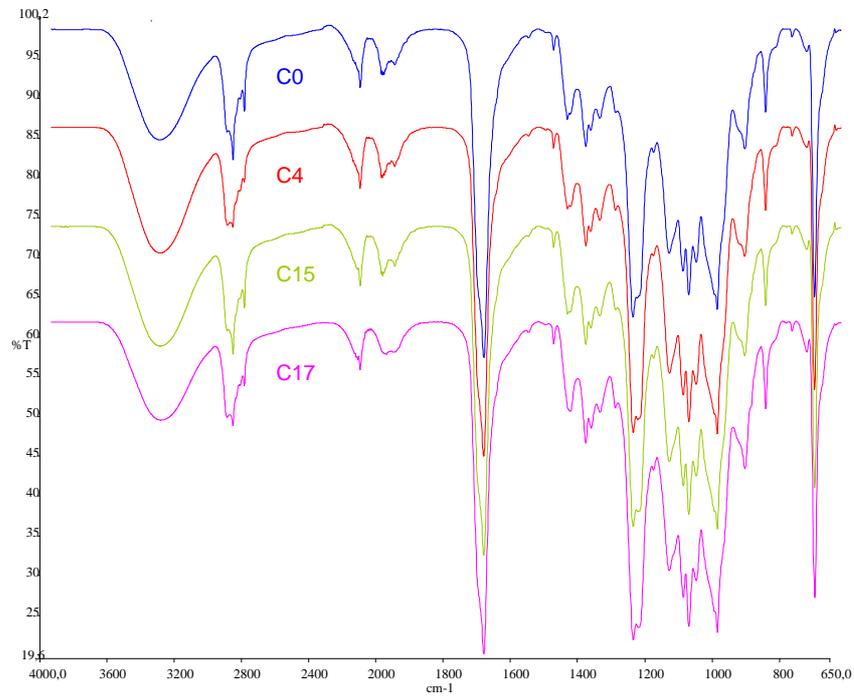
ANEXO II – Espectros de FTIR

Figura I - Espectros FTIR dos compósitos com 5% fibra de coco antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado.

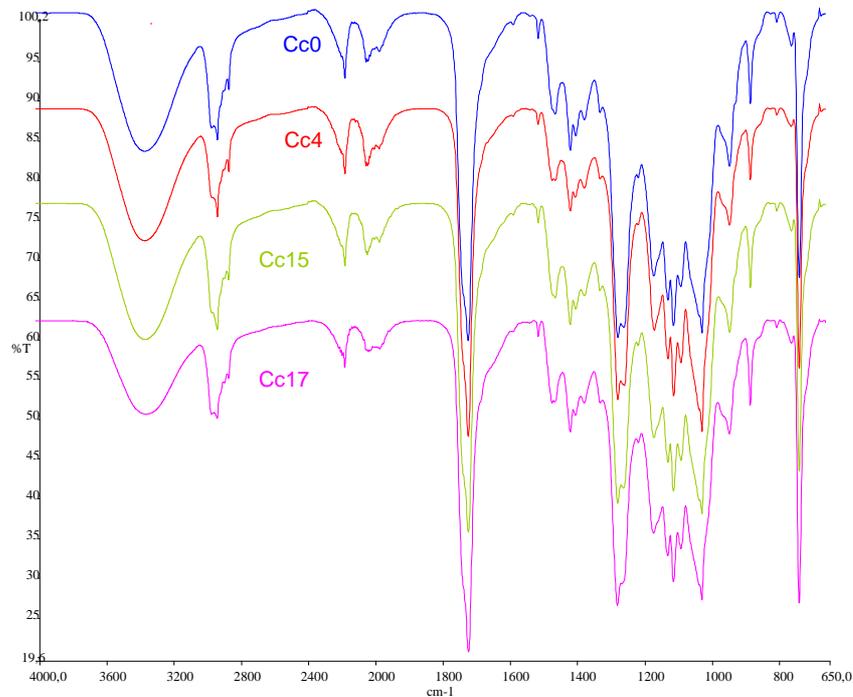


Figura II - Espectros FTIR dos compósitos com 5% fibra de coco tratada antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado.

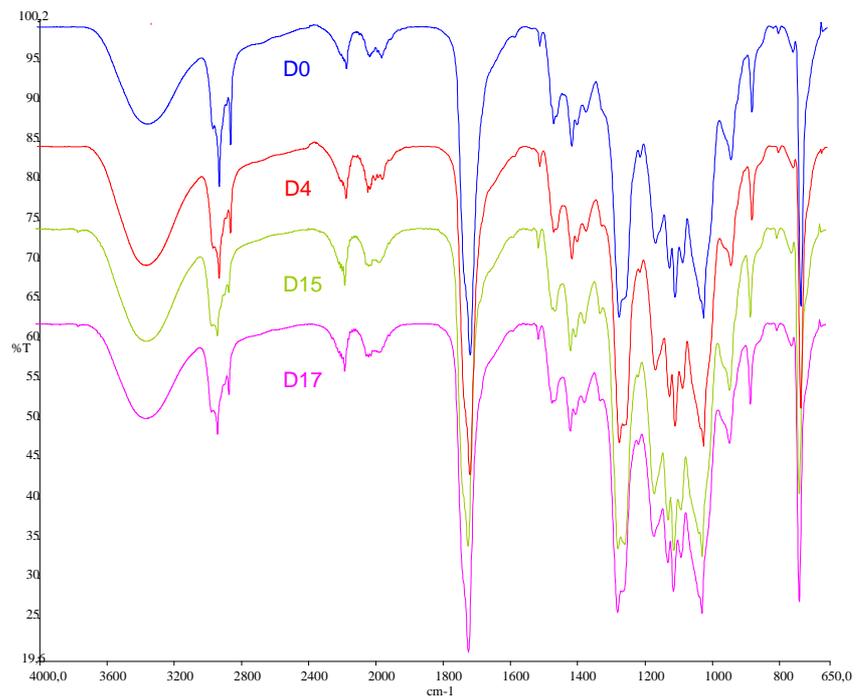


Figura III - Espectros FTIR dos compósitos com 10% fibra de coco antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado.

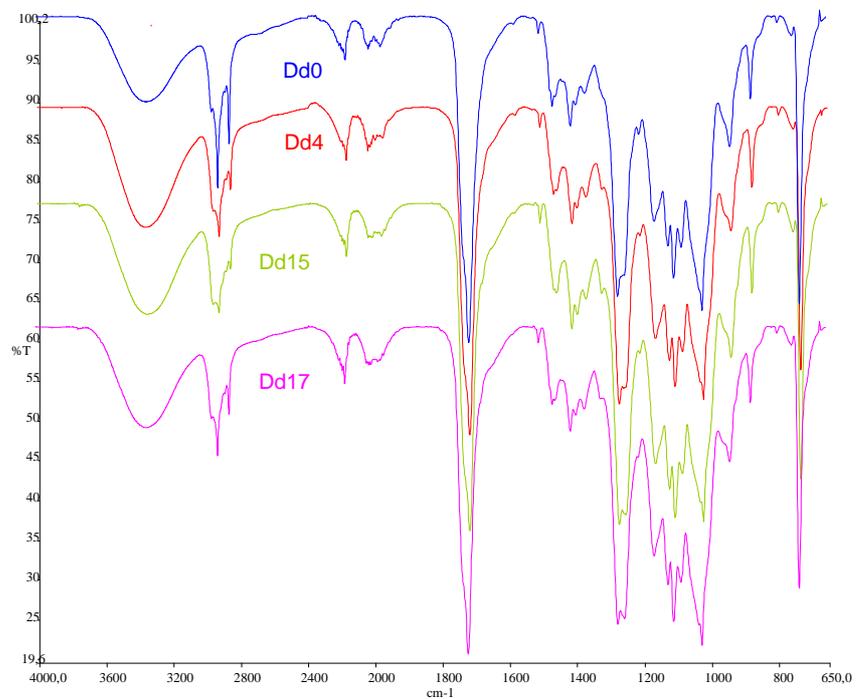


Figura IV - Espectros FTIR dos compósitos com 10% fibra de coco tratada antes do enterro em solo simulado e após 4, 15 e 17 semanas do teste de enterro em solo simulado

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](#)