

UNICAMP Universidade Estadual de Campinas

FEQ – Faculdade de Engenharia Química

ACCTM – Concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais

Processamento e Caracterização de Biocompósitos de PHB com Fibras Naturais de Coco e Sisal Acetiladas e Não-Acetiladas

Autor: Rodolfo Cardoso de Jesus Orientadora: Profa. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei

Local: Faculdade de Engenharia Química / UNICAMP **Data:** 28 de fevereiro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

1

J499p	Jesus, Rodolfo Cardoso de Processamento e caracterização de biocompósitos de PHB com fibras naturais de coco sisal acetiladas e não acetiladas / Rodolfo Cardoso de JesusCampinas, SP: [s.n.], 2008.
	Orientador: Lúcia Helena Innocentini Mei Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Materiais compostos. 2. Fibras naturais. 3. Sisal. 4. Coco. I. Mei, Lúcia Helena Innocentini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Processing and characterization of biocomposites of PHB with acetylated and non-acetylate natural fibres of coconut and sisal Palavras-chave em Inglês: Compound material, Natural fibres, Biodegradable, Polyhydroxybutyrate, sisal, Coconut Área de concentração: Ciências e Tecnologia de Materiais Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Sergio Persio Ravagnani, Sandra Gomes Moraes Data da defesa: 28/02/2008 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado defendida por Rodolfo Cardoso de Jesus e aprovada 28 de fevereiro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. - Lúcia Helena Innocentini Mei

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Prof. Dr. Sandra Gomes Moraes

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado ou Tese de Doutorado em Engenharia Química.

Profa. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei

Dedico este trabalho às todas as pessoas que amo, sobre tudo aos meus pais, Diogenes e Rosalina; aos meus amigos, Fernando, Mariana, Paula, Cesar e Silviane e em especial dedico este trabalho a Silvio. O autor deste trabalho é grato a todos que tenham participado da execução do mesmo, seja de forma direta ou indireta. Agradecemos a CAPS, CNPq e FAPESP pelos investimentos em projetos científicos que puderam fomentar estes estudos.

Um agradecimento especial a Professora Lúcia que na dose certa mescla orientação e aprendizado com carinho e proteção. Agradeço também todos os professores do DTP, mais do que auxiliarem em meu desenvolvimento profissional e acadêmico; também me ajudaram na formação do meu caráter e do ser humano que sou. Agradeço ao Disney, a Maria Tereza, ao Lúcio e ao Adriano pelo companheirismo e compreensão.

Sou grato a todos funcionários e alunos da FEQ, pois no mínimo, constituíram um ambiente social saudável e amistoso para que este trabalho fosse desenvolvido. Agradeço em especial os alunos do grupo da Professora Lúcia; Rodrigo, Cleber, Pilar e André, dentre tantos motivos para agradecer, eu destacarei o empenho, o carinho e a colaboração. Agradeço aos alunos de iniciação Fabiana, Thiago e Cleber, sem vocês este trabalho não teria acontecido.

Agradeço ao Instituto de Química pelos equipamentos, pela graduação e pelo apoio. Um agradecimento especial aos Professores Marco Aurélio De Paoli e Maria Isabel Felisberte, desde a graduação foram excelentes mestres e fonte de inspiração. Agradeço também a técnica Aline que auxiliou nas análises mecânicas e na injeção dos materiais.

Agradeço a ESALQ, principalmente a Professora Elke Jurandy Bran Nogueira Cardoso e toda sua equipe que nos foram tão solícitos nas análises de respirometria cedendo a nos espaço equipamentos e conhecimento.

Agradeço a UNICAMP e toda sua estrutura por permitir a realização deste trabalho. Agradeço também a Industria Eletromecânica Balestro e a todos seus funcionários e colaboradores por investirem e acreditarem em mim, um agradecimento especial a Cinthia pela grande ajuda no tratamento das figuras.

Por fim, agradeço nestas últimas linhas a todos meus amigos, parentes e familiares. Fico triste por não poder por o nome de cada um de vocês aqui e ao mesmo tempo fico feliz por saber que vocês são muitos e por isso não cabem individualmente nesta página. De todo meu coração, da força que tenho em minha alma, recebam todos o meu sincero **MUITO OBRIGADO!**

"Deixem dormir o futuro como ele merece. Se o acordarem antes do tempo, teremos um presente sonolento". Franz Kafka

Resumo

O problema do acúmulo de lixo urbano tem aumentado nas últimas décadas e o grande consumo de plásticos é um dos responsáveis por esta situação. Estes materiais possuem a capacidade de permanecer no ambiente por muitos anos o que dificulta ainda mais a sua destinação correta. Este problema foi a principal motivação do trabalho aqui apresentado. O PHB é um material termoplástico biodegradável produzido por bactérias que se alimentam de sacarose, tais microorganismo convertem a sacarose em PHB. O Brasil é hoje um dos maiores produtores de PHB, entretanto este material possui baixas propriedades mecânicas quando comparados a plásticos mais usados industrialmente. Algumas propriedades mecânicas foram melhoradas com a adição de triacetina como agente de plastificação, mas a resistência ao impacto diminui com este aditivo. Fibras são materiais utilizados em compósitos de matriz plástica para conferir resistência e flexibilidade a estes materiais. Fibras naturais têm sido empregadas com sucesso na tentativa de diminuir custos de compósitos e gerar reforço estrutural, além de diminuir o impacto ambiental dos plásticos. Neste trabalho foram obtidos compósitos de PHB, Triacetina e Fibras de Coco ou de Sisal, acetiladas e não-acetiladas, através de processos de extrusão e injeção. Os compósitos foram caracterizados por Análises Térmicas, Mecânicas, Espectroscópicas, Microscópicas e de Biodegradação. Os compósitos obtidos apresentaram vantagem em relação a matriz de PHB nos desempenhos mecânicos e de biodegradação devido a adição das fibras naturais e da triacetina. A reação de acetilação aparentemente melhorou a interação entre a superfície fibra-matriz e aparentemente foi mais bem sucedida na fibra de sisal.

Abstract

The problem of urban waste accumulation has increased in recent decades and the large consumption of plastics is one of those responsible for this situation. These materials have the ability to remain in the environment for many years making it difficult further to provide its correct destination. This problem was the main motivation of the work presented here. The PHB is a biodegradable thermoplastic material produced by bacteria feeding on sucrose, such microorganisms convert the sucrose in PHB. Brazil is today one of the largest producers of PHB, however this material has low mechanical properties compared to most plastics used industrially. Some mechanical properties were improved with the addition of triacetin as agent for plasticization, but the resistance to the impact decreases with this additive. Fibers are used materials in plastic matrix composite to give strength and flexibility to these materials. Natural fibers have been used successfully in the attempt to reduce costs, and generate structural reinforcement composites, in addition to reducing the environmental impact of plastics. In this study were obtained from composites PHB, triacetate and Fibers of Coconut or Sisal, acetylated and non-acetylated through extrusion and injection processes. The composites were characterized by Thermal Analysis, Mechanical, Spectroscopics, Microscopics and Biodegradation. The composites obtained showed advantage over the array of PHB in the mechanical and performance degradation due to the addition of natural fibers and triacetate. The acetylation reaction apparently improved the interaction between the surface fiber-matrix and apparently was more successful in the sisal fiber.

Sumário

I.	INTI	RODU	ÇÃO	1
II.	REVISÃO TEÓRICA			2
	II.1.	<u>Poly-</u>	-β-hydroxybutyrate (PHB)	2
	II.2.	<u>Fibra</u>	<u>s Naturais</u>	3
	II.3.	Modi	ificação Química de Fibras Naturais	
		<u>(Sisa</u>	<u>l e Coco) – Acetilação</u>	4
	II.4.	Com	pósitos de Fibras Naturais e Reação	
		<u>de A</u>	<u>cetilação</u>	7
	II.5.	Alter	nativas para diminuição do lixo plástico	9
III.	MAT	[ERIA]	IS E MÉTODOS	11
	III.1.	Prepa	aro das Fibras Naturais de Sisal e de Coco	
		<u>Não-</u>	Modificadas	11
	III.2.	Prepa	aro das Fibras Naturais de Sisal e de Coco	
		Mod	ificadas Quimicamente por Acetilação	12
	III.3.	Carao	cterização das Fibras Acetiladas	13
	II	I.3.a.	Infravermelho por Transformada de Fourier	
			<u>(FTIR)</u>	13
	II	I.3.b.	Análise Termogravimétrica (TGA)	14
	III.4.	<u>Prepa</u>	aro das Formulações dos Compósitos	14
	III.5.	Proce	essamento dos Compósitos	16
	II	I.5.a.	Extrusão	16
	II	I.5.b.	Injeção	17
	III.6.	Carao	cterização dos Compósitos	17

II	I.6.a.	Impacto Izod : Ruptura e Resistência ao	
		Impacto	
II	I.6.b.	<u>Tração: (Força Máxima, Tração Máxima,</u>	
		Alongamento Máximo e Módulo de	
		Elasticidade)	
II	I.6.c.	Microscopia Eletrônica Exploratória (MEV):	
		Morfologia e Interação Fibra-Matriz	18
II	I.6.d.	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC):	
		Plastificação e Cristalinidade	
II	I.6.e.	Análise Termo Dinâmica Mecânica (DMTA	
		ou DMA): Comportamento Viscoelástico	20
II	I.6.f.	Ensaios de Biodegradação	21
RESU	ULTAD	OS E DISCUSSÕES	
IV.1.	Infrav	ermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	
	<u>das Fi</u>	bras	22
IV.2.	<u>Anális</u>	e Termogravimétrica (TGA) das Fibras	23
IV.3.	<u>Extrus</u>	ao dos Compósitos	25
IV.4.	<u>Injeçã</u>	o dos Compósitos	26
IV.5.	Ensaic	os Mecânicos – Tração e Impacto	26
IV	V.5.a.	Ruptura e Resistência ao Impacto (Izod) dos	
		Compósitos	27
IV	V.5.b.	Tração: Força Máxima, Tração Máxima,	
		Alongamento Máximo de Módulo de Elasticidade	
		dos Compósitos	

IV.

VI.	BIBL	IOGRAFIA	57
V.	CON	CLUSÕES	55
	IV	7.9.b. <u>Perda de Massa</u>	52
	IV	7.9.a. <u>Mineralização</u>	50
		dos Compósitos	50
	IV.9.	Respirometria: Mineralização e Biodegradação	
		ou DMA): Comportamento Viscoelástico	45
	IV.8.	Análise Termo Dinâmica Mecânica (DMTA	
		Plastificação e Cristalinidade dos Compósitos	34
	IV.7.	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC):	
		Interação Fibra-Matriz dos Compósitos	30
	IV.6.	Microscopia Eletrônica Exploratória: Morfologia e	

I. INTRODUÇÃO

Considera-se como polímero ambientalmente biodegradável todo material plástico que em contato com microorganismos presentes na natureza, sob condições ambientais adequadas, pode sofrer mudanças em sua estrutura química, resultando na perda de algumas propriedades importantes, como por exemplo: massa molecular e resistência mecânica.

Destaca-se aqui que estes materiais não degradam espontaneamente em qualquer ambiente, ao contrário, esses materiais poderão durar muitos anos se não forem submetidos às condições adequadas de biodegradação.

O processo de biodegradação aeróbica sabidamente gera subprodutos como CO₂, água, húmus (material orgânico), sem produzir resíduos tóxicos ou potencialmente perigosos (Chiellini & Solaro, 2003). Num esquema simples, representado pela reação a seguir, tem-se que:

$$CH_2$$
 + Microorganismos + $O_2 \longrightarrow CO_2$ + H_2O + Novos Microorganismos + Cinzas

Os polímeros biodegradáveis causaram uma corrida tecnológica em virtude das suas atrativas propriedades ambientalmente corretas; porém ainda necessitam de muitos estudos no sentido de otimizar algumas de suas outras propriedades para que possam ser aplicados plenamente como materiais de engenharia. Além disso, deve-se ter em mente que estes materiais ainda fazem parte da lista de materiais poliméricos com um custo elevado para competir com as outras resinas existentes hoje no mercado, comercializados a um custo bastante atraente.

Para se baratear custos de resinas biodegradáveis e obter boas propriedades finais dos produtos poliméricos manufaturados, pesquisas com compósitos reforçados com fibras naturais tem sido exploradas para as mais diversas aplicações, onde boas propriedades térmicas e mecânicas são desejadas. O uso de fibras naturais se destaca devido a grande diversidade de fibras naturais dentro do Brasil, algumas ainda pouco exploradas.

Este trabalho tem o objetivo de estudar materiais compósitos de resina de PHB e fibras de sisal e coco acetiladas ou não a fim de analisar a viabilidade, processabilidade, características mecânicas e biodegradáveis destes compósitos como alternativa a solução do problema de descarte de lixo plástico.

II. REVISÃO TEÓRICA

<u>II.1 – Poly-</u>β–hydroxybutirato (PHB)

O "poly-β-hydroxybutyrate", mais conhecido como polihidroxibutirato ou PHB, tem sido amplamente estudado por diversos cientistas no mundo todo. Este investimento científico é justificado pela capacidade quase única deste polímero termoplástico ser biodegradado e ser obtido de fontes renováveis (Gassner and Owen, 1992; Koning and Lemstra, 1993 e Tokywa and Calabia, 2004).

O PHB é obtido através da fermentação realizada por alguns tipos de bactérias que, a partir de sacarose ou óleo de soja, convertem estes materiais em sua reserva nutritiva (PHB), ou seja, o PHB é uma molécula criada por microorganismos a partir de fontes renováveis para ser destruída pelos mesmos microorganismos, gerando energia (Wang et al, 2003; Ceccorulli et al, 1993).

O PHB ainda possui algumas desvantagens comerciais e tecnológicas: a primeira é seu custo elevado, quando comparado a outros termoplásticos; a segunda é sua dificuldade de processamento; e, por último apresenta propriedades mecânicas muito pobres para utilização em engenharia, devido à sua elevada cristalinidade (Verhogt et al, 1994).

Trabalhos recentes vêm apontando sensíveis melhorias na obtenção de materiais mais flexíveis e processáveis tendo como base o PHB; destaca-se aqui o Laboratório de Biomateriais e Polímeros Biocompatíveis, coordenado pela Profa. Dra. Lúcia H. I. Mei, localizado no DTP / FEQ / UNICAMP, onde já foram realizados grandes progressos em estudos de plastificação e blendagem de PHB (Baltieri et al, 2003), visando obter um material útil e de menor custo.

No caminho de melhorar a qualidade mecânica do PHB, tornando-o um material economica e tecnologicamente viável, sem que isto implique na perda das propriedades biodegradáveis, deparou-se com a possibilidade de se estudar a obtenção de biocompósitos obtidos através de fibras naturais, visando o reforço mecânico e melhorias nas propriedades de resistência ao impacto e à tração.

Esta abordagem traria vários beneficios a enumerar-se: melhorias das propriedades mecânicas do PHB; diminuição do custo do PHB; utilização de matéria prima de fontes renováveis; produção de materiais biodegradáveis; geração de tenologia nacional; aproveitamento das fibras vegetais em substituição as fibras artificiais como as de carbono.

II.2 – Fibras Naturais

Fibras têm sido usadas como reforço de material polimérico sempre que se faz necessário o aumento das propriedades mecânicas. As fibras naturais têm sido muito utilizadas, pois além de possuir a capacidade funcional de substituir a fibra de vidro, possuem, também, vantagens sobre esta no que diz respeito ao peso e à adesão fibra-matriz, no caso de matrizes polares. A utilização dessas fibras também é importante pela questão de redução de resíduos no meio ambiente, pois são biodegradáveis e, se incineradas, produzem uma quantidade menor de fumaça. Algumas das fibras naturais utilizadas são: juta, sisal, algodão, linho, fibra de palmeira, fibra de coco e fibras feitas de celulose regenerada (Callun et al, 1998).

As propriedades mecânicas dos polímeros são geralmente melhoradas com a adição de fibras naturais por conferirem uma resistência à tração superior e uma menor deformação, quando comparadas a matriz (Greco and Martuscelli, 1989).

A fibra de sisal é obtida da planta <u>Agave</u> <u>sisalana</u>, de origem do sul da Índia e México, mas também presente no nordeste do Brasil. Além da utilização dessa fibra para produção de vassouras e cordas, o sisal vem sendo cada vez mais usado como reforço, não só de polímeros, mas também de cimento na área de construção civil (Zhang et al, 1997).

As fibras naturais são constituídas basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. A celulose presente no sisal varia entre 50% a 61%, enquanto que a lignina entre 3% e 4%. Essa variação é decorrente da idade da planta que é extraída a fibra.

A utilização de fibras naturais como reforço confere várias vantagens, como a melhoria das propriedades mecânicas do polímero; mantém a sua biodegrabilidade e gera empregos em áreas rurais ou de baixo desenvolvimento industrial e tecnológico.

3

Deve-se ter em mente que a qualidade de um compósito reforçado com fibra depende fundamentalmente da interação fibra-matriz, pois apenas uma interface com boa interação permite a transferência de tensão da matriz para a fibra. Portanto, apesar de parecer atrativo o uso fibras naturais para reforço, estas fibras possuem alta hidrofilicidade, uma inconveniência que as tornam quimicamente incompatíveis com a maioria das matrizes poliméricas utilizadas, de caráter hidrofóbico.

Existem na literatura algumas alternativas para solucionar este tipo de problema, sendo uma delas a modificação química da matriz ou da fibra, no sentido de mudar suas características hidrofóbicas ou hidrofílicas, respectivamente. Dentre estas alternativas, o tratamento químico de fibras naturais tem sido explorado (Decriaud et al, 1998; Tita, 2002; Callun, 1998; Weyenberg, 2003; Bledzki and Gassan, 1999).

O uso de tratamentos químicos na modificação de fibras é bastante questionado por gerar resíduos no processo, entretanto, neste trabalho veremos que a modificação química gera como resíduos apenas soluções de álcali bastante diluídas que podem ser neutralizadas e descartadas sem maiores inconvenientes ambientais e também ácido acético que pode ser purificado por evaporação e reutilizado com solvente no próprio processo de acetilação.

Quando se trabalha com o PHB, deve-se ter em mente que a adição de fibras naturaria tem a dupla função de inferir boas propriedades mecânicas e garantir ao mesmo tempo a sua total biodegradação. Além disso a janela de processabilidade do PHB é um tanto restrita, necessitando de agentes plastificantes para auxiliar o processamento. Choi et al, 2004; utilizando alguns plastificantes biodegradáveis como o óleo de soja, óleo de soja epoxidado e trietilcitrato (TEC), notaram que a presença do plastificante em geral aumenta a elongação na ruptura do polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV); no entanto, diminui sua resistência e módulo de elasticidade. Assim, torna-se necessário a utilização de reforços de fibras para se aliar a facilidade de processamento com a característica mecânica desejada.

II.3 – Modificação Química de Fibras Naturais (Sisal e Coco) – Acetilação

Fibras naturais de origem vegetal, como o sisal e o coco, passaram a ter grande importância científica e tecnológica na área de reforço de materiais e compósitos biodegradáveis (Fung et al, 2002).

Além de possuírem a propriedade da biodegradabilidade, estes materiais são obtidos a partir de fontes renováveis, o que vem aumentar ainda mais o interesse por eles (Hill et al 1998; Fung et al, 2002).

O sisal e o coco são plantas abundantes no nordeste brasileiro (maior produtor do mundo) e sabe-se que esta região do Brasil precisa de uma atenção especial em seu desenvolvimento econômico (Tita et al, 2002). A exploração destes materiais e sua utilização como reforço de polímeros termoplásticos e termorrígidos poderá gerar tecnologias novas que certamente auxiliariam no desenvolvimento econômico regional do nordeste brasileiro.

Fibras vegetais são materiais lignocelulósicos, ou seja, possuem em sua composição a lignina e a celulose (figura 1).



Monômeros da Lignina

Figura 1: Estruturas da Celulose e da Lignina.

Estes dois polímeros naturais possuem muitos grupos hidroxila ao longo de suas cadeias, o que confere uma grande hidrofilicidade à fibra. A celulose é responsável pela estrutura da fibra, enquanto a lignina é um biopolímero responsável por manter as fibras unidas e conferir rigidez ao material final (Bledzki and Gassan, 1999; Sun and Sun, 2002).

Ao contrário das fibras, muitas das resinas poliméricas termoplásticas existentes possuem caráter hidrofóbico, como o polihidroxibutirato (PHB) (figura 2). Pretendendo-se obter um compósito, é preciso que os materiais constituintes possuam alguma afinidade química, para que, no final, o compósito obtido seja estável e possa ser utilizado para as devidas aplicações (Bledzki and Gassan, 1999; Sreekala and Thomas, 2003).



Figura 2: Estrutura da unidade repetitiva do Polihidroxibutirato (PHB).

Resinas hidrofóbicas são quimicamente incompatíveis com fibras hidrofílicas; compósitos destes dois materiais costumam apresentar problemas estruturais causados pela incompatibilidade dos mesmos. Assim, pode-se contornar o problema através de alterações químicas na superfície das fibras, para torná-las mais compatíveis com a matriz e, por conseqüência, melhorar as propriedades físicas do compósito final.

As mudanças também podem ser realizadas no polímero que constitui a matriz; no entanto, manipular o polímero em sistemas de solventes para realizar reações, ou mesmo alterações físicas, pode ser mais caro e muito mais difícil do que modificar a superfície de uma fibra.

Existem duas formas principais de modificar a superfície de um material: através de métodos físicos, como tratamento corona e irradiações eletromagnéticas que podem causar reações nesta superfície; ou através de métodos químicos, no qual reações químicas ocorrem na superfície do material substituindo grupos funcionais. Os dois métodos possuem vantagens e desvantagens. Métodos físicos podem ser muito caros e exigem por vezes estrutura e aparelhagem complexa; por outro lado, métodos químicos geram resíduos.

As primeiras fibras introduzidas no preparo de compósitos foram fibras artificiais, como as de carbono e aramida, tendo em vista o seu alto valor de módulo de elasticidade. Atualmente, muito se tem pesquisado a utilização de fibras naturais no preparo de compósitos, uma vez que estas são provenientes de fontes renováveis, e não causam danos devido à abrasão dos equipamentos durante seu processamento, como faz a fibra de vidro por exemplo (Joseph et al, 1999).

A principal limitação no uso de fibras naturais como reforço é a natureza hidrofílica destas, fazendo com que a adesão interfacial com a matriz polimérica hidrofóbica seja pobre, dificultando sua mistura com a mesma (Brahmakumar et al, 2005).

Para aumentar a interação entre a fibra e a matriz, várias técnicas de grafitização (ou enxertia) podem ser usadas, introduzindo desde pequenas moléculas até cadeias poliméricas na superfície das fibras. Estas técnicas melhoram a adesão da fibra com a matriz, resultando, em geral, em melhores propriedades mecânicas.

São diversos os compósitos que utilizam fibras naturais em sua composição: concretos; tijolos cerâmicos; termorrígidos em algumas peças de automóveis e estofados e muitos termoplásticos. Também são muitas as modificações de superfícies estudadas. Dentre elas evidencia-se a acetilação (figura 3) de uma fibra natural genérica.



Tibla Andrido Maleico Tibla Modificada Acido Activ

Figura 3: Esquema da Reação de Acetilação de Fibras Naturais.

Esta reação promove uma modificação química na superfície das fibras, substituindo uma hidroxila por um grupo acetila, diminuindo a hidrofilicidade da superfície da mesma e aumentando a afinidade dela com materiais hidrofóbicos.

Existem outras reações, até mesmo outros métodos (químicos ou físicos) também capazes de reduzir o número de hidroxilas de uma fibra. Entretanto, esta reação tem se demonstrado simples, rápida e utiliza dois reagentes relativamente baratos e seguros de manipular.

As fibras de coco possuem uma camada contínua de um composto alifático em sua superfície, às vezes referida como camada cerosa, constituída de ácidos graxos e seus produtos de condensação. Esta camada é incompatível com resinas poliéster, e a remoção é necessária para que haja uma boa adesão interfacial da fibra em compósitos que possuam matrizes polares, segundo Brahmakumar et al, (2005).

As fibras de sisal, por sua vez, têm características hidrofílicas (Joseph et al, 1999), necessitanto de modificação para se tornarem compatíveis com matrizes de PHB.

A resistência de um compósito reforçado com fibras depende do grau com que o esforço aplicado é transmitido pelas fibras, sendo este uma função do tamanho e da magnitude da ligação interfacial entre a fibra e a matriz. Em compósitos reforçados com fibras curtas, existe um comprimento crítico da fibra, que é requerido para que a fibra exerça sua função como reforço; assim, se a fibra for mais curta do que este comprimento crítico, ao ser exposta ao esforço irá separar-se da matriz com consequente rompimento do material, mesmo submetido à uma carga baixa. (Joseph et al, 1999).

Trabalhando com compósitos de polietileno com fibras de coco, Brahmakumar et al, (2005); notaram que a resistência dos compósitos inicialmente aumenta com o conteúdo de fibras, e então diminue a partir de uma quantidade limite, devido às interações que começam a ocorrer entre elas. Além disso, concluíram que as fibras curtas possuem um alinhamento melhor na matriz do que as longas, de forma que as interações fibra-fibra só aparecem em cargas de fibra maiores.

Fung et al, 2002; utilizaram fibras de sisal reforçando uma matriz de polipropileno, notando que a resistência à tensão é maior quando a matriz é grafitizada com anidrido maleico, pois esta possui mais afinidade com a fibra, gerando uma ligação superficial mais forte entre esta e a matriz. Esta ligação mais forte, contudo, mostrou efeito negativo no ensaio de impacto Charpy, sendo que a presença do anidrido maleico diminuiu a resistência ao impacto. Esta redução foi associada com o mecanismo de absorção de energia: para a matriz de polipropileno, este consiste em (1) separação da matriz e da fibra, que pode não ser muito significante para uma ligação fraca; e (2) arrancamento (pull out) da fibra; já para a matriz contendo anidrido maléico, a absorção consiste apenas na fratura da matriz e da fibra, sendo o efeito do arrancamento (pull-out) suprimido.

II.5 – Alternativas para diminuição do lixo plástico

Com relação aos plásticos, a maioria que é produzida e utilizada no planeta não é biodegradável, ou seja, não se decompõem sob a ação de microorganismos, como o papel, a madeira, o couro e outros. Surge daí um problema ambiental que tende a crescer no futuro próximo, adquirindo proporções indesejáveis.

Só no Brasil, existe uma estimativa de que cada habitante descarta aproximadamente 20kg de plástico por ano (em média), um volume bem inferior ao dos países desenvolvidos, mas já preocupante em parâmetros ambientais.

Mesmo não sendo o maior consumidor e produtor de resinas plásticas do planeta, é bom lembrar que o Brasil é um país industrializado, em desenvolvimento econômico crescente e um mercado de consumo potencial para estes materiais. Desta forma, muitas pesquisas têm surgido nos últimos anos oferecendo alternativas para a solução deste problema, tais como incineração, reciclagem, produção e/ou introdução de polímeros biodegradáveis no mercado e outras.

Dentre tantas opções este estudo tratou de selecionar e trabalhar com uma matriz polimérica biodegradável produzida no Brasil e também duas fibras naturais de origem vegetal obtidas de plantas típicas do solo brasileiro que são abundantes neste país, o sisal e o coco. Os objetivos deste trabalha foram:

 Obter compósitos biodegradáveis usando PHB como matriz, plastificados com triacetina e reforçados com fibras naturais de coco ou de sisal com propriedades de mecânicas superiores as propriedades da matiz de PHB;

9

 Desenvolver uma metodologia de processamento viável industrialmente para produção dos compósitos usando de processos clássicos para termoplásticos como extrusão e injeção;

 Desenvolver uma metodologia de modificação química para as fibras de sisal e de coco que melhorasse a interação entre as fibras e a matriz sem causar grande impacto ambiental;

• Caracterizar os compósitos mecanicamente, termicamente, estruturalmente e morfologicamente, bem como avaliar o comportamento biodegradável dos mesmos.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

Para dar sequência a este trabalho foi necessário dividi-lo em três grandes etapas:

 Primeiramente a modificação química das fibras (acetilação) bem como o prepara das fibras para serem incorporadas aos compósitos com PHB, nesta etapa foi necessário realizar caracterizações nas fibras que confirmassem a acetilação;

 A segunda parte consistiu em produzir os compósitos através do processamento, pesagem dos componentes, extrusão, picotagem e injeção;

 A última etapa foi determinante para a avaliação do estudo feito; tratou-se da caracterização dos compósitos produzidos, através das observações de seus comportamentos mecânicos, térmicos, morfológicos e de sua biodegradação em solo.

Todas as metodologias e materiais empregados para a realização deste trabalho estão descritos nos itens subseqüentes desta dissertação.

III.1 – Preparo das Fibras Naturais de Sisal e de Coco Não-Modificadas

As fibras de sisal recebidas já chegaram picotadas, mas com o comprimento bastante variado. Para uniformizar o tamanho das fibras de sisal, estas foram submetidas a um moinho de facas, posteriormente foram peneiradas em peneira de 10 mesh.

As fibras de coco chegaram na forma de novelos emaranhados de fibras longas e foram submetidas ao mesmo tratamento que as fibras de sisal até produzirem fibras do com comprimento semelhante ao das fibras de sisal.

Uma pequena quantidade das duas fibras, em torno de 10 gramas, foram destinadas aos primeiros testes da reação de acetilação.

III.2 – Preparo das Fibras Naturais de Sisal e de Coco Modificadas Quimicamente por Acetilação

Para determinar um procedimento de modificação química das fibras de sisal e de coco via acetilação foi preciso realizar alguns testes preliminares que norteariam os passos futuros deste trabalho, desta forma o procedimento descrito a seguir foi adotado com base em revisões bibliográficas (Decriaud et al, 1998; Tita, 2002; Callun, 1998; Weyenberg, 2003; Bledzki and Gassan, 1999) e testes experimentais, assim procedeu-se:

- Pesou-se 10 g de cada uma das fibras;
- Imergiu-se as fibras em solução aquosa de NaOH 2% em massa por 20 minutos em banho de gelo;
- Retirou-se as fibras da solução de álcali e lavou-se o excesso de solução impregnada nas fibras usando água até obter-se pH 7 na água de lavagem residual;
- Secou-se as fibras em estufa com circulação de ar, termostatizada na temperatura de 80°C por um período de 24 horas;
- Colocou-se as fibras em um reator de vidro de fundo redondo e cobriu-se as mesmas com uma solução 1:1 em volume de ácido acético e anidrido maleico;
- Colocou-se um termômetro em uma das entradas do reator, um condensador de bolas com circulação de água em outra entrada e fechou-se a terceira e última entrada do reator;
- Aqueceu-se o reator até uma temperatura de 80°C ± 5°C por um período de quatro horas;
- As fibras foram removidas por filtração e lavadas com água até a total remoção dos solventes;
- Secou-se as fibras em estufa com circulação de ar, termostatizada na temperatura de 80°C por um período de 24 horas;
- Caracterizou-se as fibras por análises de FTIR e TGA.

O mesmo procedimento foi realizado novamente, mas desta vez utilizou-se temperatura de ebulição da mistura de solventes para realizar a reação, comparando os resultados obtidos das caracterizações dos dois procedimentos. Adotou-se como procedimento padrão o uso a temperatura de refluxo dos solventes durante a reação, pois esta demonstrou resultados superiores nas acetilações dos materiais.

III.3 – Caracterização das Fibras Acetiladas

Para determinar se de fato ocorreu a reação de acetilação nas fibras fez-se duas análises em cada material submetido ao tratamento. A primeira caracterização foi a Análise Termogravimétrica (TGA), a determinação das curvas de degradação térmica das diferentes fibras pode indicar se houve ou não modificação na fibra.

A segunda caracterização foi feita através de análises de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), neste caso a caracterização é mais precisa, pois trata-se da identificação de bandas de absorção de energias especificas para cada ligação química. Desta forma, espera-se encontrar o desaparecimento das bandas de absorção relacionadas a presença de grupos hidroxilas (OH) que deverão ser substituídos por grupos acetila, que vão gerar uma nova banda de absorção específica no espectro de infravermelho.

As metodologias de caracterização de cada uma das técnicas mencionadas estão descritas nos tópicos que se seguem.

III.3.a – Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram feitas em um equipamento FTIR da Nicolet modelo Magna 550 com microscópio acoplado INSPECT IR marca Spectratech. A resolução das análises foi de 4.000m⁻¹; usou-se o acessório de ATR (reflectância atenuada) com 32 scans.

Para a realização das análises de TGA utilizou-se o equipamento SDT 2969 da TA Instruments adotando-se o seguinte procedimento:

- Ajustou-se o fluxo de gás nitrogênio ultra-seco e ultrapuro (grau cromatográfico) dentro do equipamento para 100cm³/s;
- Com o equipamento devidamente calibrado pesou-se em um porta amostra de platina uma amostra aproximada de 20mg de óxido de alumínio como referência diretamente no prato da balança do equipamento no qual se deve posicionar a referência;
- No outro prato da balança do equipamento, destinado a amostra, pesou-se aproximadamente 20mg de amostra em um porta amostra de platina (devidamente tarado);
- Fechou-se o forno do equipamento;
- A temperatura foi equilibrada a 40°C. Manteve-se uma isoterma nesta temperatura por 1 minuto e submeteu-se amostra e referência a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até atingir a temperatura final de 700°C;
- Resfriou-se o equipamento e novo material foi submetido ao mesmo procedimento;
- Todos os materiais deram origem a um gráfico de Teor de Massa (%) por Temperatura (°C).

III.4 – Preparo das Formulações dos Compósitos

Depois de caracterizadas as fibras e escolhido o melhor processo para realizar a acetilação das mesmas, foi realizada a acetilação de fibras de sisal e de coco em grande escala de maneira a se produzir fibras modificadas em quantidades suficientes para processarmos todos os compósitos.

A princípio decidiu-se trabalhar com compósitos com teores de 5%, 10%, 20% e 30% em massa de fibras, e que todos os compósitos teriam 20% de plastificante (triacetina). O restante da massa seria PHB (matriz polimérica).

Depois de alguns testes observou-se que no nosso processo de extrusão seria impossível incorporar mais de 10% de fibras no compósito e, portanto, mudou-se os teores de fibra para 2,5%, 5% e 10% em massa. As formulações usadas estão descritas na tabela 1.

Formulação	Composição – Teor de Massa (%)
1	РНВ
2	PHB + triacetina (20%)
3	PHB + triacetina (20%) + fibras de sisal modificadas (2,5%)
4	PHB + triacetina (20%) + fibras de sisal modificadas (5%)
5	PHB + triacetina (20%) + fibra de sisal modificadas (10%)
6	PHB + triacetina (20%) + fibras de sisal (2,5%)
7	PHB + triacetina (20%) + fibras de sisal (5%)
8	PHB + triacetina (20%) + fibras de sisal (10%)
9	PHB + triacetina (20%) + fibras de coco modificadas (2,5%)
10	PHB + triacetina (20%) + fibras de coco modificadas (5%)
11	PHB + triacetina (20%) + fibras de coco modificadas (10%)
12	PHB + triacetina (20%) + fibras de coco (2,5%)
13	PHB + triacetina (20%) + fibras de coco (5%)
14	PHB + triacetina (20%) + fibras de coco (10%)

Tabela 1: Compóstios de PHB com fibras naturais estudados.

Os três componentes de todos os compósitos foram pesados em balança semianalítica, gerando uma formulação final de 1,5kg para cada compósito preparado. Além dos compósitos, foram preparados 1,5kg de PHB puro e 1,5kg de PHB plastificado com 20% de triacetina para serem usados como referência para as análises de caracterização. Depois de pesados os compósitos foram homogeneizados e levados para extrusão. Todas as formulações passaram por dois processos de processamento bastante distintos, primeiramente extrusão monorosca, com a intenção de prover uma mistura mais íntima entre os componentes dos compósitos. A extrusora usada foi uma Wortex WESD-30.

Posteriormente as formulações passaram pelo processo de injeção para obtenção de corpos de prova de ensaios de tração e de flexão. A injetora usada foi uma Arburg, modelo 221 K.

Os processos de extrusão e de injeção estão descritos nos próximos itens.

III.5.a – Extrusão

Cada formulação passou por uma extrusora monorosca (Wortex WESD-30) sem a parte da matriz e do troca telas, obtendo-se o material misturado direto na saída da rosca; ou seja, a extrusora foi utilizada simplesmente como um misturador do material. As temperaturas utilizadas nas zonas de aquecimento foram de 160°C (Zona 1), 165°C (Zona 2), 170°C (Zona 3) e 170°C (Zona 4); sendo que, a menor temperatura foi referente à região após a zona de dosagem.

Utilizou-se uma velocidade da rosca de 25 rpm, o que permitiu que a temperatura da massa de todas as formulações ficasse entre 150 e 160 °C. A velocidade de 25 rpm para a rosca é uma velocidade razoavelmente alta, o que permite que o material passe rapidamente pelo extrusora dificultando que a massa polimérica mantenha-se abaixo da temperatura ajustada. Em outras palavras, alta velocidade da pasagem do material por dentro da extrusora impediu que o equilíbrio térmico entre a parede do canhão e o material fosse estabelecido de maneira que o material nunca atinja a mesma temperatura da estrusora.

O objetivo desta passagem rápida de material pela extrusora era de manter integros alguns componentes do compósito como a triacetina e próprio PHB evitando a degradação térmica de ambos.

O material foi recolhido em formas de alumínio e, após o resfriamento, este foi picotado em um moinho de facas, obtendo o material pronto para injeção.

III.5.b – Injeção

As formulações foram injetadas em uma injetora da marca Arburg, modelo 221 K, pertencente ao IQ/UNICAMP. As temperaturas das zonas de aquecimento foram: 155°C, 160°C, 170°C, 175°C e 170°C.

A pressão de injeção utilizada foi de 1100bar a 1000bar, velocidade de 3,0cm³/s a 2,0cm³/s, com uma pressão de recalque de 500bar/12s e um tempo de resfriamento de 20 segundos.

Depois de injetadas, as amostras tiveram suas rebarbas retiradas e foram destinadas aos ensaios de caracterização.

III.6 - Caracterização dos Compósitos

Os compósitos foram caracterizados para que fosse avaliada a eficiência das fibras nas melhorias das propriedades mecânicas; para tanto, é importante ficar atento para três variáveis importantes: o tipo da fibra (sisal ou coco), o teor de fibras no compósito (2,5%, 5% e 10% em massa) e o tratamento dado as fibras (acetilada e não-acetilada).

Para caracterização mecânica foram realizados os Ensaios de Tração e de Impacto Izod. Para a caracterização morfológica, fez-se a microscopia eletrônica exploratória (MEV) das superfícies dos materiais injetados e das superfícies de fratura em nitrogênio líquido dos mesmos. III.6.a – Impacto Izod : Ruptura e Resistência ao Impacto

Os ensaios de impacto (Izod) seguiram a norma ASTM D 256-93A num equipamento EMIC modelo AIC 01 pertencente ao laboratório de ensino da FEQ/UNICAMP.

III.6.b – Tração: (Força Máxima, Tração Máxima, Alongamento Máximo e Módulo de Elasticidade)

Os ensaios de tração foram realizados seguindo a norma ASTM D 638-99 no equipamento do tipo EMIC modelo DL 2000 pertencente ao laboratório de polímeros do IQ/UNICAMP.

III.6.c – Microscopia Eletrônica Exploratória (MEV): Morfologia e Interação Fibra-Matriz

Foram realizadas micrografias eletrônicas das superfícies das formulações injetadas e das superfícies de fratura das mesmas a fim de se estudar a morfologia dos materiais processados. Estas micrografias foram obtidas por (MEV) em um equipamento da marca LEO, modelo LEO 440i, sendo necessário metalizar as superfícies das amostras com ouro, visto que os plásticos, em geral, são não-condutores. As fraturas foram obtidas através da quebra dos corpos de prova injetados submetidos a imersão em nitrogênio líquido.

III.6.d – Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC): Plastificação e Cristalinidade

As Análises de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) foram realizadas com os principais intuitos de observar a efetiva plastificação da triacetina através do comportamento da TG e também de verificar a cristalinidade da matriz de PHB nas formulações. O equipamento DSC 2920 – Modulated DSC da TA Instruments foi utilizado para as análises de calorimetria. Este equipamento pertence ao Laboratório de Análises Térmicas do DTP/FEQ/UNICAMP.

Os seguintes passos foram utilizados para realizar as análises:

- Ajustou-se o fluxo de gás nitrogênio ultra seco e ultra puro para 55cm³/s tanto para o gás de purga quanto para o gás de arraste do forno;
- Usou-se um porta amostra de alumínio fechado com uma tampa de alumínio como referência e colocou-se este porta amostra na sua devida posição dentro do forno de DSC;
- Dentro de outro porta amostra de alumínio pesou-se com balança analítica aproximadamente 10,00mg de amostra;
- Em seguida, fechou-se o porta amostra (contendo a amostra já pesada) com uma tampa de alumínio, usando a prensa apropriada para esta finalidade;
- Colocou-se o porta amostra com a amostra em seu devido lugar dentro do forno do DSC e fechou-se o forno;
- Resfriou-se a amostra até -60°C; que permaneceu nesta temperatura por 1 minuto;
- A seguir elevou-se a temperatura até 200°C, usando uma rampa de 10°C/min, a amostra permaneceu em isoterma por 1 minuto;
- Resfriou-se até -60°C usando uma rampa de 10°C/mim, em -60°C foi mantida em isoterma por 1 min;
- Aqueceu-se novamente até 200°C com uma rampa de 10°C/min;
- Ao término deste aquecimento, o DSC foi resfriado até temperatura ambiente e nova amostra foi analisada.

Para o resfriamento das amostras foi utilizado o acessório LNCA da TA Instrumente que utiliza nitrogênio líquido para controlar o resfriamento.

III.6.e – Análise Termo Dinâmica Mecânica (DMTA ou DMA): Comportamento Viscoelástico

Para a realização dos DMTAs foi utilizado o equipamento DMA 2960 da TA Instrument. Esta análise foi feita para acompanhar o comportamento dos Módulos de Armazenamento (E') e Perda (E'') e a Tangente do Ângulo de Delta (Tanδ) dos compósitos.

Os seguintes passos foram seguidos para realizar os ensaios de DMA:

- Corpos de prova de flexão injetados foram divididos ao meio no sentido da largura para realizar as análises;
- Informou-se ao software o comprimento, a largura e a espessura da amostra;
- Trabalhou-se no modo de flexão, com a garra conhecida como duplo cantiléver;
- Fixou-se a amplitude da deformação (80µm) e também a freqüência de solicitação (1Hz);
- A amostra, depois de fixada no equipamento, foi refrigerada até -120°C;
- Permaneceu em isoterma nesta temperatura por 5 minutos;
- Em seguida foi aquecida a 2°C/min até atingir a temperatura de 60°C;
- O equipamento foi resfriado até temperatura ambiente e nova amostra foi analisada.

Todos os resfriamentos foram realizados pelo equipamento usando nitrogênio líquido.

III.6.f – Ensaios de Biodegradação

Os ensaios de biodegradação dos compostos foram realizados por um período de 90 dias em solo agrícola. A metodologia utilizada consiste na quantificação da mineralização do carbono (C) orgânico proveniente do material enterrado, seguindo a norma ASTM D 5988 – 96 ("Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting") e a metodologia proposta por Anderson, 1982.

Este método permite a determinação da quantidade de CO_2 produzido através da biodegradação de matéria orgânica por microorganismos. Através de análise elementar pode-se determinar a quantidade de carbono presente no material analisado, ao se determinar o teor de CO_2 produzido pode-se calcular a conversão de carbono da matéria orgânica para CO_2 em percentual.

Os materiais injetados em corpos de prova para ensaio de Flexão foram cortados em três partes, de aproximadamente mesma massa e volume, suas massas foram determinadas em balança analítica. Procedeu-se o ensaio de respirometria em solo. Nestes ensaios os materiais foram enterrados em solo reservado em frascos de tampas vedantes e a umidade corrigida a 60 % da capacidade máxima de retenção de água. A quantificação do dióxido de carbono liberado foi realizada através da captura do mesmo por uma solução de hidróxido de sódio 0,5 N. O CO₂ reagido com o NaOH da solução foi precipitado com cloreto de bário (BaCl₂) e o hidróxido excedente titulado com ácido cloridríco 0,5 N.

Como controle positivo, utilizado para a avaliação da atividade microbiana do solo, empregou-se amido de milho.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente trabalho utilizou uma série de análises e caracterizações visando determinar a eficiência e influência do processamento de compósitos de PHB e fibras de sisal e de coco, naturais e modificadas. Buscando uma caracterização eficiente e vasta, lançou-se mão de uma ampla diversidade de técnicas, tais como: espectroscópicas, térmicas, mecânicas, microscópicas, titrimétricas dentre outras.

Os resultados destas análises e a influência destes processos são discutidos nesta seção, sendo apresentados de uma maneira seqüencial desde o início do trabalho realizado com as matérias-primas, até a caracterização final dos compostos. A seguir observam-se os resultados da primeira análise aqui discutida, relativa às fibras naturais de coco e sisal e seu processo de acetilação que foi caracterizado primeiramente por espectroscopia de infravermelho.

<u>IV.1 – Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das Fibras</u>



Figura 4: Espectro de FTIR das fibras de sisal não acetiladas e acetiladas.



Figura 5: Espectro de FTIR das fibras de coco não acetiladas e acetiladas.

A análise de infravermelho se monstrou especialmente útil para confirmar a acetilação das fibras de sisal e de coco (figuras 4 e 5 respectivamente).

Através dos espectros de infravermelho observados nas figuras 4 e 5, fica evidente que ambas a fibras foram acetiladas com sucesso devido a diminuição da intensidade da banda de absorção na região de comprimento de onda de 3340 a 3410cm⁻¹ e também devido ao aumento da intensidade da banda na região de 1735cm⁻¹.

A primeira banda diz respeito a deformação por estiramento das ligações de grupos hidroxilas (–OH) altamente hidrofilícos; já a segunda banda de absorção é referente a deformação por estiramento das ligações carbonila de éster (–COO–) menos hiodrofílico que as hidroxilas.

Tais resultados demonstram que a reação com acetato de etila foi bem sucedida, pois, uma vez que os grupos hidroxilas presentes nas fibras antes do processo de acetilação foram substituídas pelos grupos ésteres observados após a reação, como era esperado.

Também observa-se que a eficiência da substituição é maior no processo em que o meio reativo foi mantido na temperatura de ebulição da mistura de solventes,

aproximadamente 110°C. Isto pode ser afirmado porque se observa que, nesta situação, a intensidade da banda de absorção que indica presença dos grupos hidroxila é menos intensa no espectro das fibras de coco e que as bandas de absorção que indicam a presença de grupos ésteres são mais intensas para as fibras de sisal de coco.

IV.2 – Análise Termogravimétrica (TGA) das Fibras

A termogravimetria também foi empregada para caracterizar a acetilação das fibras naturais de coco e sisal, modificadas ou não.



Figura 6: – TGA de fibras de sisal não acetiladas e acetiladas.
Assim como as análises de infravermelho, as análises de TGA (figuras 6 e 7) também demosntraram diferentes comportamentos entre as fibras modificadas e as fibras naturais sem alteração.



Figura 7: – TGA de fibras de coco não acetiladas e acetiladas.

A análise de TGA das fibras de sisal (figura 6) modificadas e não modificadas exibe dois comportamentos distintos.

A primeira diferença que se observa diz respeito a uma perda expressiva de massa nas fibras de sisal não acetiladas na região ao redor da temperatura de 100°C; enquanto que as fibras de sisal, acetiladas, não demonstram esta perda. Esta perda de massa nesta temperatura é atribuida, geralmente, à evaporação de voláteis presentes no material. Não é possível afirmar ao certo de qual volátil se trata, pois o equipamento de TGA utilizado não possui um equipamento de FTIR ou Espectrometro de Massa acoplado, porém esta região é característica da evaporação de moléculas de água, o que seria uma boa suposição, já que as fibras foram previamente lavadas e apesar da secagem, são de natureza hidrofílica. Como já foi demonstrado, as análises de infravermelho confirmaram a eficiência da reação de acetilação e, portanto, é de se supor que as fibras não modificadas mantenham afinidade pela umidade enquanto as fibras modificadas não.

Um segundo comportamento distinto observado foi a velocidade de degradação das fibras modificadas. Observou-se pela figura 6 que as fibras de sisal modificadas demoraram mais para degradar; enquanto as fibras não modificadas começaram a degradar em torno de 220°C, as fibras modificadas só começaram a degradar em torno de 300°C.

A priori este efeito não era esperado, talvez seja pertinente dizer que esperava-se justamente um comportamento inverso, já que as fibras modificadas foram submetidas as agressões do processo de acetilação (temperaturas elevadas, solventes químicos, agitação, etc). Há duas hipóteses, entretanto, que poderiam justificar este comportamento; a primeira é que os grupos ésteres são mais resistente à temperatura do que os grupos hidroxilas; a segunda é de que o processo de acetilação tenha removido impurezas da fibra que poderiam auxiliar ou acelerar o processo de degradação térmica.

Por fim, a última diferença observada entre os TGAs das fibras modificadas e não modificadas é que as fibras modificadas tendem a gerar um percentual menor de resíduos sólidos no final do processo de degradação.

As análises de TGA para as fibras de coco modificadas e não modificas (figura 7) mostram um comportamente um pouco diferente das fibras de sisal. Os termogramas da fibra de coco modificada e não-modificada são parecidos entre si e parecidos com o TGA da fibra de sisal modificada.

Existe uma explicação razoável para este comportamento, como abordado anteriormente, as fibras de coco possuem um revestimento ceroso que é difícil de ser removido, mesmo utilizando-se de processos de limpeza com hidróxido de sódio. É possível que este revestimento tenha impedido uma acetilação das fibras de coco mais efetiva como a observada nas fibras de sisal.

26

IV.3 – Extrusão dos Compósitos

A etapa de processamento dos compósitos é iniciada na pesagem e dosagem dos constituintes, mas é a extrusão o primeiro processo de transformação e moldagem do material. Por não ser a última etapa de transformação pelas quais os materiais passariam, não dedicou-se nenhuma análise de caracterização a esta etapa, entretanto algumas conclusões forão tomadas a respeito da mesma.

Os parâmetros escolhidos para este trabalho foram inspirados no trabalho de doutorado desenvolvido por Baltieri R. C. (2003). Não houve modificações muito grandes para processamento do PHB puro e do PHB com Triacetina, entretanto, para extrudar os compósitos com fibras fora necessário remover a matriz e a tela da região de troca teles, para não entupir a saída do equipamento. Em outras palavras, usou-se a extrusora apenas como um misturador.

Nesta etapa, imaginou-se que poderia ter sido utilizado outros tipos de misturadores, mas como não havia nenhum outro tipo de misturador com grande capacidade para este estudo à disposição, optou-se pela extrusão.

Após a passagem pela extrusora, o material teve de ser submetido a um moinho de facas para granulação e posterior injeção dando origem aos corpos de prova de ensaios mecânicos.

IV.4 – Injeção dos Compósitos

Para se obter corpos de provas para caracterização dos compósitos, as formulações foram extrudadas e injetadas seguindo o mesmo procedimento Baltieri R. C. (2003).

O procedimento demonstrou-se eficiente e os corpos de provas obtidos puderem ser avaliados nos ensaios de caracterização.

27

Um dos principais objetivos que moveu este trabalho foi a tentativa de melhorar as propriedades mecânicas finais do PHB, sem perda da propriedade de biodegradabilidade; para isto utilizou-se a plastificação com a triacetina que já havia sido objeto de estudo deste grupo em outros trabalhos Baltieri R. C. (2003).

A outra tentativa foi a incorporação de fibras naturais na matriz poliméricas e a modificação destas fibras para melhorar a compatibilidade entre fibras e matriz, tentando, assim, obter reforço mais significativo e melhoria de algumas das propriedades mecânicas do material.

A maneira mais eficiente de se avaliar estes efeito são os ensaios mecânicos e, desta forma, procedeu-se com ensaios de tração e impacto seguindo as normas ASTM, onde avaliou-se a resitência ao impacto, a resitência à ruptura, a força máxima, a tração máxima, a força na tração máxima, o alongamento máximo e o módulo de elasticidade de cada compósito. O resultados apresentam-se na seqüência.

IV.5.a Ruptura e Resistência ao Impacto (Izod) dos Compósitos



Figura 8: Resistência ao impacto Izod.

A figura 8 mostra o resultados de resistência ao impacto tipo Izod dos compósitos estudados, segundo a tabela 1. A figura 9 mostra os resultados de ruptura dos mesmos materiais.



Resistência a Ruptura

Figura 9: Resistência a ruptura para os compósitos.

Fica basta evidente, observando os resultados de resitencia ao impacto (figura 8), que a plastificação melhora esta propriedade, entretanto, é mais evidente o efeito do reforço gerado pela presença das fibras, sobretudo das de sisal.

Nota-se sobretudo que o efeito de reforço mais eficiente nesta propriedade ocorreu na formulação 5. Esta formulação contém 10% de fibra de sisal modificada, ou seja, a maior incorporação de fibra possível e a fibra deste compósito foi acetilada com o objetivo de aumentar a compatibilidade entre fibra e matriz.

O efeito de reforço na propriedade de impacto é maior no grupo de fibras de sisal modificado, isto leva a creer que o efeito de compatibilização da fibra com a matriz, que foi gerado pela acetilação, impacta de forma favorável.

Quando se observa as fibras de coco, tanto as modificadas quanto as não modificadas, é possível verificar que todas melhoraram a propriedade de impacto, entretanto, todas na mesma ordem do reforço obtido pela fibra de sisal não modificada. Fica

evidente que no caso das fibras de coco o tratamento das fibras é ineficiente e desenecessário, o que gera economia no processo do compósitos com fibras.

Observando a figura 9, nota-se, como era de esperar, que o PHB puro apresenta um valor de ruptura bastante alto; entretanto o PHB plastificado com triacetina demonstra uma queda acentuada no valor de ruptura, o que também já era esperado. Por outro lado, observase que a presença de fibras pouco alterou os valores desta propriedade, independente da quantidade, do tipo ou da modificação química das mesmas. Talvez isto ocorra porque a ruptura seja uma propriedade bastante influenciada pelo Módulo de Young; este não aumenta com a presença do reforço, mas certamente diminui na presença de plastificante.

IV.5.b – Tração: Força Máxima, Tração Máxima, Alongamento Máximo de Módulo de Elasticidade dos Compósitos





Através das figuras 10 e 11 observam-se respectivamente o comportamento da força máxima e da tração máxima de ruptura dos compósitos ensaiados no teste de tração. Como a tração é função da força, é de se esperar que os resultados das duas propriedades sigam o mesmo comportamento e é justamente isto que se obseva a seguir.





Figura 11: Tensão na força máxima.

Assim como a propriedade de ruptura, observa-se que o efeito da plastificação sobre o desempenho da força e da tensão máximas é pronunciada, entretanto as formulações com fibras não modificam sensivelmente a faixa de valores destas propriedades para a formulação do PHB com triacetina sem fibras.



Figura 12: Alongamento máximo.

Módulo de Elasticidade



Figura 13: Módulo de elasticidade.

A variação do alongamento máximo dos compósitos estudados pode ser observada na figura 12, enquanto a variação dos módulos de elasticidade pode ser observada na figura 13.

A propriedade de alongamento máximo foi claramente melhorada pela presença do plastificante triacetina, entretanto, houve um pequeno ganho de propriedade na presença das fibras. Observa-se ainda que os compósitos com as fibras tratadas, tanto de coco quanto de sisal, apresentaram um desempenho menor do que os compósitos com fibras não tratadas. Observa-se também que o aumento do teor de fibras no compósito, tanto de coco, quanto de sisal, tratadas ou não tratadas, causa uma pequena queda no alongamento.

O fato das fibras não modificadas apresentarem uma contribuição pouco mais acentuada para o alongamento sugere que interação com a matriz polimérica seja menor permitindo que as fibras tenham maior mobilidade durante o ensaio de tração.

A presença das fibras não garantiu um aumento considerável nas propriedades de alongamento, como se desejava. Acredita-se que o aumento da quantidade de fibras na matriz facilite o surgimento de pontos de fragilidade que levam a perda de propriedade; porém, em menor quantidade as fibras contribuem para aumentá-la.

A propriedade de elasticidade do PHB sofre uma queda com a presença do plastificante, entretanto, a presença das fibras no sistema não reverteu esse comportamento.

<u>IV.6 – Microscopia Eletrônica Exploratória: Morfologia e Interação Fibra-Matriz dos</u> <u>Compósitos</u>

A morfologia dos compósitos foi investigada pela técnica de microscopia eletrônica exploratória.



Figura 14: Micrografia da superfície de fratura criogênica do PHB (150X).

Na figura 14 observa-se a micrografia da superfície de fratura de um corpo de prova de PHB injetado; já na figura 15 observa-se a mesma superfície de fratura para um corpo de prova de PHB plastificado com 20% de triacetina.



Figura 15: Micrografia da superfície de fratura criogênica do PHB T (150X).

Observando as superfícies de fratura apresentadas nas figuras 14 e 15, fica claro que o PHB puro é um material mais cristalino que o PHB plastificado com triacetina, a irregularidade da fratura do corpo de PHB demonstra este comportamento bem como as regiões esbranquiçadas da micrografía.

A micrografia do PHB plastificado se apresenta mais homogênea na superfície de fratura e também possui poucas regiões esbranquiçadas, demonstrando que o material se tornou mais amorfo.

Este comportamento é bastante previsível; quando um plastificante é adicionado intencionalmente a uma matriz polimérica, ele insere-se entre as cadeias e confere uma maior mobilidade a elas devido ao distanciamento entre as mesmas, que impede sua ordenação e cristalização.



Figura 16: Micrografia da superfície de fratura criogênica do composto de PHB, Triacetina e Sisal Modificado (1000X).



Figura 17: Micrografia da superfície de fratura criogênica do composto de PHB, Triacetina e Sisal (1000X).



Figura 18: Micrografia da superfície de fratura criogênica do composto de PHB, Triacetina e Coco Modificado (1000X).



Figura 19: Micrografia da superfície de fratura criogênica do composto de PHB, Triacetina e Coco (1000X). Nas micrografías das figuras 16, 17, 18 e 19 observam-se, respectivamente, os compósitos de PHB com fibra de: sisal modificado coco, sisal, coco modificado e coco.

Aparentemente a única informação segura que pode ser extraída destas imagens é a de que as fibras induziram a cristalinidade das matrizes, as quais apresentam superfícies de fratura irregulares e muitas regiões esbranquiçadas, sugerindo a presença de regiões cristalinas.

Este tipo de efeito é esperado sempre que existe a presença de partículas sólidas em um composto semicristalino. Estas partículas, neste caso as fibras de sisal e de coco, causam o que é conhecido como efeito nucleante; ou seja, as fibras induzem a formação de cristalitos por toda a matriz polimérica, aumentando as cristalinidades dos compósitos quando comparados à matriz sem fibras.

Outra possibilidade é que as fibras possam ter absorvido parte da triacetina que teria migrado da matriz de PHB para os espaços intersticiais das fibras diminuindo a plastificação da matriz e aumentando as regiões cristalinas dos compósitos.



Figura 20: Micrografia da interface da Matriz de PHB T e Fibra de Sisal Modificada (800X).



Figura 21: Micrografia da interface da Matriz de PHB T e Fibra de Sisal (800X).



Figura 22: Micrografia da interface da Matriz de PHB T e Fibra de Coco Modificada (800X).



Figura 23: Micrografia da interface da Matriz de PHB T e Fibra de Coco (800X).

Nas micrografias observadas nas figuras 20, 21, 22 e 23 observam-se, respectivamente, as micrografias das interfaces entre a matriz de PHB plastificado com triacetina e as fibras de: sisal modificado, sisal, coco modificado e coco.

Infelizmente não há muita nitidez nas micrografias obtidas, isto se torna um problema, pois gera margem para dúvida o que nos leva a crer que a análise de interação da interface fibra-matiz não se demonstrou eficiente neste caso. Algumas observações foram feitas, entretanto, é difícil com as imagens obtidas, afirmar ou até mesmo apontar tendências.

Nas três últimas micrografias observam-se, aparentemente, a presença de espaços vazios, como uma espécie de folga, entre as fibras e a matriz, mas ao olhar com atenção para a primeira micrografia parece que não existe este espaço entre a fibra de sisal modificado e a matriz polimérica.

É proposto novamente que a acetilação tenha sido mais intensa na fibra de sisal e por isso a fibra de sisal modificada possui um contato mais íntimo com a matriz de PHB do que as outras fibras, que possuem aspecto hidrofílico e por isso não interagem com a mesma eficiência, como era de fato de se esperar. Isto sugere que a acetilação nas fibras de coco

tenha sido menos intensa o que a tornaria menos hidrofóbica. Este resultado viria confirma a tendência já observada nos resultados de FTIR, TGA e de alguns ensaios mecânicos.

IV.7 - Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC): Plastificação e Cristalinidade

As técnicas de análises térmicas têm sido empregadas como poderosas ferramentas na caracterização de polímeros, blendas e compósitos; sobretudo a análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

Neste trabalho optou-se pelo uso de uma técnica bastante difundida de análise de DSC, a técnica de se apagar o histórico térmico. Os materiais poliméricos, principalmente os termoplásticos possuem a habilidade de registrar na sua estrutura algumas informações sobre o último processo térmico sob o qual foi submetido.

Muitas vezes os materiais processados podem ser aquecidos ou resfriados em diferentes temperaturas ou sobre diferentes taxas de aquecimento ou resfriamento. Isto permite que algumas propriedades sejam alteradas como cristalinidade e transição vítrea, por isso, mesmo quando submetidos a um mesmo histórico de processamento, é importante realizar ensaios no qual apaga-se o histórico térmico das amostras a fim de equalizar as amostras em termos de condicionamento térmico. Um segundo motivo para se apagar o histórico térmico é a possibilidade de se obter a transição vítrea (Tg) do material durante o segundo aquecimento. Para realizar o apagamento do histórico térmico é preciso aquecer o material até sua fusão sob uma taxa constante, depois resfriá-lo sob a mesma taxa, a partir daí, pode-se realizar um segundo aquecimento e obter as informações com histórico térmico térmico apagado.

Termoplásticos muito cristalinos, como o PHB, costumam possuir Tg de difícil identificação em DSC, uma forma de se detectar a Tg destes materiais é apagando o histórico térmico, pois a cristalização é um fenômeno não só entálpico, mas também cinético. O rápido aquecimento, seguido de rápido resfriamento e seguido de um novo aquecimento não permite que toda a fase cristalina seja reconstituída em tempo, desta forma, durante o segundo aquecimento a fase amorfa é suficientemente grande para apresentar a Tg do material na análise de DSC.



Figura 24: DSC do primeiro aquecimento (PHB, Triacetina e Sisal Modificado).



Figura 25: DSC do primeiro aquecimento (PHB, Triacetina e Sisal).



Figura 26: DSC do primeiro aquecimento (PHB, Triacetina e Coco Modificado).



Figura 27: DSC do primeiro aquecimento (PHB, Triacetina e Coco).

Nas figuras 24, 25, 26 e 27 observam-se as curvas de DSC obtidas a partir do primeiro aquecimento dos compósitos de PHB com fibras de sisal e de coco, modificadas e não modificadas. A partir destes gráficos construiu-se a tabela de dados (tabela 2).

Formulação	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔHc (J/g)	ΔHm (J/g)	Xc (%)
1 PHB	57,5	175,5	0,00	94,88	64,99
2 PHB T 20%	-10,7	160,7	0,00	69,57	38,12
3 Sisal Mod.	49,6	158,9	0,00	59,63	31,65
4 Sisal Mod.	-8,0	159,3	0,00	62,49	32,10
5 Sisal Mod.	-11,8	156,1	0,00	57,46	27,55
6 Sisal	-9,6	159,8	0,00	63,69	33,81
7 Sisal	47,4	157,5	0,00	59,98	30,81
8 Sisal	55,9	158,1	0,00	58,92	28,25
9 Coco Mod.	62,5	165,0	0,00	55,55	29,49
10 Coco Mod.	46,5	158,5	0,00	58,12	29,86
11 Coco Mod.	-8,5	158,2	0,00	55,25	26,49
12 Coco	-14,5	160,4	0,00	62,54	33,20
13 Coco	-8,2	159,7	0,00	65,78	33,79
14 Coco	-6,9	157,7	0,00	58,72	28,15

Tabela 2: Resultados do DSC das amostras (Primeiro Aquecimento).

Observando os gráficos de DSC do primeiro aquecimento das diversas formulações (figuras 24 a 27) e tabela 2, observa-se que aparentemente, a maior modificação de comportamento se reflete na diminuição da temperatura de fusão da matriz de PHB com a adição de triacetina; ou seja, em função da plastificação houve uma esperada diminuição nas temperaturas de fusão.

A tabela 2 apresenta também os resultados de transição vítrea, nota-se que estes resultados não apresentaram uma tendência consistente, apesar de confirmarem o abaixamento da Tg do PHB com a adição da triacetina como era esperado.

Mais adiante serão mais bem discutidos os resultados de temperaturas energias e cristalização, expressos na tabela 2. Os resultados estão apresentados em forma gráfica nas figuras 34 a 38.



DSC - Sisal Acetilado Aquecimento 2

Figura 28: DSC do segundo aquecimento (PHB, Triacetina e Sisal Modificado).



Figura 29: DSC do segundo aquecimento (PHB, Triacetina e Sisal).



Figura 30: DSC do segundo aquecimento (PHB, Triacetina e Coco Modificado).



Figura 31: DSC do segundo aquecimento (PHB, Triacetina e Coco).

Os comportamentos das temperaturas de fusão observadas no segundo aquecimento nas análises de DSC demonstradas nas figuras 28, 29, 30 e 31 confirmam o que já havia sido observado no primeiro aquecimento, ou seja, a plastificação diminuiu o ponto de fusão.

Formulação	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔHc (J/g)	ΔHm (J/g)	Xc (%)
1 PHB	4,7	174,5	11,73	86,22	51,02
2 PHB T 20%	-	166,3	10,82	71,6	33,30
3 Sisal Mod.	-	163,6	6,74	63,59	30,18
4 Sisal Mod.	-	163,3	10,33	68,09	29,67
5 Sisal Mod.	-	161,2	10,91	59,49	23,29
6 Sisal	-	165,0	9,69	67,66	30,77
7 Sisal	-	162,3	7,80	60,88	27,27
8 Sisal	50,8	162,9	7,51	65,00	27,56
9 Coco Mod.	-	165,5	6,23	59,87	28,47
10 Coco Mod.	-	163,9	4,36	62,73	29,98
11 Coco Mod.	54,5	164,0	3,79	63,29	28,53
12 Coco	46,5	161,3	0,00	64,53	34,25
13 Coco	56,3	158,9	0,00	71,29	36,62
14 Coco	-	161,6	7,84	64,81	27,31

 Tabela 3: Resultados do DSC das amostras (Segundo Aquecimento).

Ao contrário do esperado, a temperatura de transição vítrea não foi detectada para muitas composições durante o segundo aquecimento. Através dos gráficos observados nas figuras 28, 29, 30 e 31 construiu-se a tabela de dados demonstrada a seguir (tabela 3).

Mais adiante serão mais bem discutidos os resultados de temperaturas energias e cristalização, expressos na tabela 2. Os resultados estão apresentados em forma gráfica nas figuras 34 a 38.

O segundo aquecimento é utilizado com a expectativa de apagar o histórico térmico do processamento do material, mas ainda assim, os resultados de transição vítrea não revelaram um comportamento linear das amostras. De fato, nem se quer conseguiu-se determinar a maioria das Tgs durante o segundo aquecimento.

As tabelas 2 e 3 também apresentam dados de entalpias de fusão e cristalização que foram utilizados para calcular os valores apresentados na última coluna das tabelas, os valores de cristalinidade dos materiais.

Os valores de Tg (transição vítrea), Tf (temperatura de fusão), $\Delta_c H$ (entalpia de cristalização), $\Delta_f H$ (entalpia de fusão) e Xc (cristalinidade) serão discutidos individualmente com maiores detalhes em gráficos apresentados posteriormente neste trabalho. Estas discussões se darão logo após serem apresentados os cálculos e as considerações usadas para obter os valores de cristalinidade dos compósitos.

De posse das entalpias de fusão e de cristalização extraídas das tabelas 2.a e 2.b e também do valor teórico da entalpia padrão de fusão ($\Delta_f H^{\Theta} = 146,0 \text{ J/g}$) (Rosa, D. S.; Penteado, D. F.; Calil M. R) da matriz de PHB, foi possível se calcular a cristalinidade de cada um dos compósitos preparados em cada um dos aquecimentos. Os valores de cristalinidade foram obtidos tomando como base a equação 1.

$$X_{c} = \frac{\Delta_{f} H}{\Delta_{f} H^{\circ}} x100 \qquad (\text{Equação 1})$$

Equação 1: Equação da cristalinidade Xc.

Os valores de entalpia, tanto de fusão quanto de cristalização, foram devidamente corrigidos, pois o equipamento considera a massa total dos compostos quando faz as medições e os cálculos de entalpia. Assim o percentual de fibras e de triacetina adicionados devem ser considerados e corrigidos para cada composto preparado e analisado para que se tenha a mesma base de cálculo em relação ao teor de polímero (Baltieri et al, 2003). Esta correção é efetuada através do coeficiente α que foi adicionado a equação 1 gerando a equação 2.

$$X_{c} = \frac{\Delta_{f} H x \alpha}{\Delta_{f} H^{\odot}} x100 \qquad (Equação 2)$$

Equação 2: Equação da cristalinidade Xc corrigida para os compósitos.

Material - % em massa	Cálculo de α	a (Teor de PHB)
PHB Puro	$\alpha = 1,000 - 0$	1,000
PHB e 20% de Triacetina	$\alpha = 1,000 - 0,200$	0,800
PHB, 20% de Triacetina e 2,5 % de Fibras	$\alpha = 1,000 - 0,200 - 0,025$	0,775
PHB, 20% de Triacetina e 5% de Fibras	$\alpha = 1,000 - 0,200 - 0,050$	0,750
PHB, 20% de Triacetina e 10 % de Fibras	$\alpha = 1,000 - 0,200 - 0,010$	0,700

Tabela 4: Valores de α .

A tabela 4 demonstra os valores de α aplicado para cada tipo de compósito formulado neste estudo. Com os valores expressos nas tabelas 2 e 3, foram construídos os gráficos observados nas figuras 29, 30, 31, 32 e 33.



Figura 34: Transição Vítrea (Tg) obtida por DSC dos compósitos de PHB.

Na figura 34 observa-se o comportamento da transição vítrea no primeiro e no segundo aquecimento dos compósitos preparados.

Foi observado que todas as formulações apresentaram uma transição vítrea durante o primeiro aquecimento, mas que, após se apagar o histórico térmico durante o segundo aquecimento, apenas algumas formulações mantiveram a transição, um comportamento muito inesperado. Trabalhos anteriores Baltieri R. C. (2003), mostraram o abaixamento da Tg da matriz de PHB plastificadas por triacetina, entretanto o autor não trabalhou com nenhuma adição de fibras em seus materiais.

Há a possibilidade de que as fibras absorvam a triacetina impedindo que esta plastifique o sistema, ou mesmo que as fibras induzam a recristalização do sistema. De qualquer maneira é muito difícil de se obter conclusões de fato, pois os ensaios mecânicos demonstraram plastificação efetiva dos compósitos, o que conflita os ensaios.

Nas análises de DSC, sabe-se que a transição vítrea é observada através de uma mudança muito sutil na linha de base, isto por se tratar de uma transição de segunda ordem. Sua detecção será função da precisão do equipamento e das técnicas utilizadas na análise. Assim a transição vítrea foi mais bem avaliada através das análises de DMA como será observado mais a diante ainda neste trabalho, visto que esta técnica é mais sensível para determinar este tipo de transição.



Figura 35: Temperatura de Fusão para Compósitos de PHB com Fibras.

Na figura 35 se observa o comportamento da temperatura e fusão dos compostos de PHB reforçados com fibras de sisal e de coco tanto no primeiro quanto no segundo aquecimento.

Aparentemente, observa-se uma queda na temperatura de fusão da matriz de PHB após a adição da triacetina que está relacionada com o possível aumento da fase amorfa devido à plastificação. É possível que a presença das fibras também causem alguma interferência, mas como não temos desvios das medidas, não podemos afirmar isto. De qualquer maneira, a presença da triacetina tem maior efeito no abaixamento do valor de Tf.

O comportamento da entalpia de fusão também foi acompanhado para o primeiro e para o segundo aquecimento e está demonstrado na figura 36.



Figura 36: Entalpia de Fusão dos Compósitos de PHB e Fibras de Sisal e de Coco.

Observa-se que, assim como a temperatura de fusão é sensível a plastificação causada pela triacetina, a entalpia de fusão também é modificada. Observou-se uma diminuição do valor da entalpia de fusão em função da presença da triacetina para todos os compósitos. Da mesma forma, é possível que as fibras também tenham colaborado para isto, entretanto o efeito da triacetina é mais expressivo.

Este efeito é muito comum em sistemas plastificados, a presença de moléculas de menor peso molecular entre as moléculas de polímero aumenta o volume livre entre as cadeias afastando-as e contribuindo para o aumento da região amorfa do material. As regiões cristalinas diminuem e, por isso, percebemos uma diminuição de entalpia de fusão. Apenas lembrando, menos cristais para serem fundidos, menor será a energia necessária para fundi-los.

Outros resultados obtidos das análises de DSC foram as entalpias de cristalização que aparecem nos gráficos de DSC como picos endotérmicos. As entalpias de cristalização estão demonstradas na figura 37. A primeira observação feita sobre a entalpia de cristalização é que durante o primeiro aquecimento nenhum dos materiais analisados apresentaram esta transição, de onde se conclui que as cristalizações dos materiais já haviam atingido a cristalização máxima possível em cada compósito.



Figura 37: Entalpia de Cristalização dos Compósitos de PHB e Fibras.

Por outro lado, observa-se que durante o segundo aquecimento, praticamente todas as composições, com exceção de duas com fibras de coco não modificadas, apresentaram um valor pequeno de entalpia de cristalização (figura 37). Pelos resultados obtidos, este valor é mais alto para a matriz de PHB pura, seguida pela matriz de PHB plastificada, e posteriormente pelos compósitos com fibras de sisal. Os materiais que apresentaram os valores de entalpia de cristalização mais baixos são justamente os constituídos com fibras de coco.

Este comportamento nos sugere que as fibras podem ter absorvido parcialmente a triacetina utilizada como plastificante, através da migração desta para o interior das fibras. Possivelmente as fibras de cocos foram mais eficientes no processo de absorção da triacetina, o que teria contribuído para diminuição do volume livre entre as cadeias do PHB e um aumento da cristalização da matriz. Entretanto, não devemos descartar a atuação das fibras como agentes nucleantes. A figura 37 exibe o comportamento da entalpia de cristalização dos materiais durante a segunda corrida.

Sugere-se que pela natureza distinta das fibras, talvez as fibras de coco sejam mais eficientes na indução da cristalização ou no seqüestro de plastificante; isto faria com que toda a fase cristalina do PHB de fato se cristalizasse durante o resfriamento nos matérias que contivessem fibras de coco, em quanto os materiais com fibra de sisal seriam menos eficientes em promover a cristalização, terminando sua cristalização definitivamente durante o segundo aquecimento.

O acompanhamento do valor da entalpia de cristalização é importante para informações cinéticas do processo de cristalização, entretanto é o valor da entalpia de fusão que revela efetivamente qual cristalinidade do material como já foi demonstrado anteriormente nas Equações 1 e 2 (página 47).



Figura 38: Cristalinidade Obtida por DSC dos Compósitos de PHB e Fibras.

A figura 38 demonstra a cristalinidade das amostras testadas no primeiro e no segundo aquecimento.

Segundo os resultados obtidos nos ensaios de DSC, conclui-se primeiro que, em quase todos os materiais testados, o primeiro aquecimento apresenta uma cristalinidade superior ao segundo. Isto certamente indica que o processo pelo qual o material é submetido durante a confecção do artefato final é impactante na estrutura cristalina final deste material e, portanto, das propriedades mecânicas que o artefato apresentará.

Confirmando tudo que já foi observado a respeito da plastificação, de fato, a triacetina, como todo plastificante, atua na diminuição da cristalinidade da matriz, cujo efeito já havia sido observado nos resultados dos ensaios mecânicos e morfológicos (páginas 27 a 39).

Outra importante consideração a se fazer é que, apesar dos resultados de entalpias de cristalização apontarem para um aumento na cinética de cristalização da matriz, o valor

da cristalinidade demonstra que o efeito do plastificante é mais expressivo. Ou seja, as cristalinidades das amostras plastificadas estão muito próximas entre si e abaixo da cristalinidade da matriz pura. A presença das fibras não causou o aumento da cristalinidade dos compósitos, apenas interferiram na velocidade com que a matriz é cristalizada. Este tipo de observação só pode ser feito quando se trabalho com segundo aquecimento e apagamento do histórico térmico.

IV.8 – Análise Termo Dinâmica Mecânica (DMTA / DMA): Comportamento Viscoelástico

A análise de DMA ou DMTA como é conhecida investiga um comportamento muito especial típico de materiais poliméricos, a viscoelasticidade. Ao receber uma solicitação mecânica um corpo físico pode responder de duas formas: escoar se deformando indefinidamente como é típico de líquidos; ou responder com uma força contrária oposta a solicitação sem sofrer deformações como é típico de sólidos.

O comportamento viscoelástico é observado em sólidos de estrutura semicristalina como os materiais poliméricos. Ao serem solicitados eles respondem com uma deformação (componente viscosa) e também com uma força contrária a solicitação aplicada (componente elástica). A componente viscosa sempre responde de maneira lenta e atrasada em relação a solicitação, diz-se que ela está fora de fase. Por outro lado a componente elástica sempre responde prontamente a solicitação, diz-se que responde em fase. Parte da energia gasta na resposta viscosa é perdida e não pode ser recuperada, entretanto, toda energia usada na resposta elástica é recuperada quando a solicitação é removida.

Em geral, aplica-se esta análise para se determinar os valores do módulo de armazenamento (E') que é a componente elástica do sistema; e do módulo de perda (E'') que é a componente viscosa do sistema. Com estes dois módulos é possível calcular o valor da tangente de delta (Tan δ) que é o compromisso existente entre E' e E'', a equação 3 demonstra este compromisso.

$$Tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

Equação 3: Cálculo da Tangente de Delta (Tanδ).



Módulo de Armazenamento (E´) - Sisal Acetilado

Figura 39: E' dos compósitos (PHB, Triacetina e Sisal Modificado).



Figura 40: E' dos compósitos (PHB, Triacetina e Sisal).



Figura 41: E' dos compósitos (PHB, Triacetina e Coco Modificado).



Figura 42: E' dos compósitos (PHB, Triacetina e Coco).

Observando os resultados de modulo de armazenamento dos compósitos (figuras 39, 40, 41 e 42), é possível concluir que a plastificação com triacetina diminui o valor de E' da matriz polimérica em temperatura ambiente e também antecipa a diminuição do mesmo com o aumento da temperatura. Observou-se também uma queda no valor do módulo com o aumento de quantidade de fibra nas composições.

Aparentemente o valor de E' também se demonstrou menor quando as fibras são modificadas quimicamente. Quanto a natureza das fibras; para as fibras de sisal o E' tende a diminuir menos do que aquele observado para as fibras de coco em baixas temperaturas, porém não se trata de um resultado muito expressivo.

O abaixamento de E' em função da plastificação já era esperado, visto que este é função do teor de cristalinidade nos materiais. Quando se utilizou triacetina para plastificar estes sistemas, promoveu-se o aumento das regiões amorfas e a conseqüente diminuição da cristalinidade dos mesmos. O módulo de armazenamento mede justamente a componente resistiva de um sistema a uma solicitação mecânica.

Em outras palavras, o módulo de armazenamento é a resposta elástica dada por um material viscoelástico a uma solicitação mecânica sem que ocorra deformação permanente. Ele será maior, quanto maiores forem as interações intercadeias que dificultam a propagação da tensão pelo polímero através do fluxo.

No caso das fibras fica mais difícil compreender porque a presença delas diminui o módulo de elasticidade no lugar de aumentá-lo. Em princípio, sendo as fibras bastantes resistentes à tração, esperava-se um aumento do E'; porém, se a interface entre fibra-matriz for fraca, esta situação pode se reverter. Em outras palavras, o valor de E' cai. Porém, isto acarreta em um ganho na dutilidade do composto devido as fibras serem capazes de absorver melhor a energia de impacto e transmiti-la sem que o material se rompa facilmente.

Graças a maior sensibilidade do DMA; foram observados os efeitos de modificação das fibras. As fibras que foram modificadas demonstraram um abaixamento maior no E', que atribui-se a uma maior interação fibra matriz.

O comportamento do módulo de perda E'' dos compósitos estudados estão ilustrados nos gráficos das figuras 43, 44, 45 e 46.

56



Módulo de Perda (E´´) - Sisal Acetilado

Figura 43: E'' dos compósitos (PHB, Triacetina e Sisal Modificado).

Módulo de Perda (E´´) - Sisal



Figura 44: E'' dos compósitos (PHB, Triacetina e Sisal).



Módulo de Perda (E´´) - Coco Acetilado

Figura 45: E'' dos compósitos (PHB, Triacetina e Coco Modificado).

Módulo de Perda (E´´) - Coco



Figura 46: E'' dos compósitos (PHB, Triacetina e Coco).

Os resultados de DMA relativos ao comportamento de E'' demonstram claramente o efeito plastificante da triacetina, uma vez que o módulo de perda mede a componente viscosa do material analisado, ou seja, a tendência que este material tende a fluir. Entretanto, é bastante visível que este resultado não apresenta grande diferença no que tange a presença das fibras.

Pode-se dizer que a intensidade da transição vítrea é maior para os materiais plastificados quando comparados com a matriz pura e que o deslocamento da Tg para temperaturas inferiores também é evidente para os materiais plastificados, entretanto estes valores são muito próximos para todos os compósitos plastificados analisados neste estudo, independente das fibras presentes.

A transição foi deslocada para a esquerda do gráfico com a presença de plastificante, o ombro presente do lado esquerdo da transição é referente ao PHB, o máximo desta mesma transição é referente ao uso de triacetina.



Tangente de Delta (Tan δ) - Sisal Acetilado

Figura 47: Tanδ dos compósitos (PHB, Triacetina e Sisal Modificado).



Figura 48: Tano dos compósitos (PHB, Triacetina e Sisal).

Tangente de Delta (Tan δ) - Coco Acetilado



Figura 49: Tano dos compósitos (PHB, Triacetina e Coco Modificado).


Figura 50: Tano dos compósitos (PHB, Triacetina e Coco).

A última propriedade observada nas análises de DMA é a Tangente do ângulo delta e o comportamento desta propriedade foi demonstrado nos gráficos das figuras 47, 48, 49 e 50. Quanto maior a Tanδ, significa que maior é a componente viscosa em relação a componente elástica.

Pode-se concluir olhando para os resultados de Tanδ que a presença da plastificação abaixou a região da transição vítrea (eixo das abscissas, deslocamento da Tg para esquerda) aumentando a mobilidade do sistema em temperatura ambiente, bem como tornou a transição mais intensa.

Ao mesmo tempo, a presença as fibras não interferem de maneira regular no valor da intensidade de Tanδ (eixo das ordenadas, sinal pouco variável) fazendo com que a quantidade e/ou qualidade das fibras não torne o material significativamente mais ou menos deformável quando comparado a matriz plastificada.

De uma forma geral, os compósitos adquirem maior mobilidade devido o abaixamento da temperatura de Tg.

IV.9.a - Mineralização

Observou-se que a inserção de 5 e 10% de fibra de sisal e 10% de fibra de sisal modificada apresentaram diferença significativa na aceleração da taxa de biodegradação (velocidade com a qual os microorganismos biodegradam matéria orgânica) do PHB quando comparados com o PHB puro.

Nota-se através da tabela 5 que a formulação que mais se destacou em termos de mineralização é a composta de 10% de fibra de sisal modificada. Em geral, a baixa taxa de biodegradação atingida pode ter sido causada pela espessura do material enterrado e pelo tipo de solo utilizado.

O ensaio geralmente se aplica para filmes finos com espessura da ordem de micrometros.

Tabela 5: Porcentagem de mineralização (conversão de carbono orgânico emcarbono inorgânico – CO_2) dos compósitos de PHB e fibras naturais e modificadas

Compósitos	Mineralização média (%)		
PHB	2,22		
PHBT	3,29		
PHBSM 2,5	4,49		
PHBSM 5	3,03		
PHBSM 10	6,46		
PHBS 2,5	3,85		
PHBS 5	6,19		
PHBS 10	7,14		
PHBCM 2,5	4,37		
PHBCM 5	5,17		
PHBCM 10	4,63		
PHBC 2,5	4,38		
PHBC 5	4,01		
PHBC 10	5,00		



Mineralização dos Biocompósitos em 90 Dias

Figura 51: Porcentagem de mineralização dos compósitos de PHB.

Pela figura 51 é possível constatar que quanto maior é a quantidade de fibras adicionada ao PHB maior é a mineralização do compósito.

Alvarez, et al, 2006, relataram após estudo de biodegradação de biocompósitos a base de Mater Bi-Y e fibra de sisal que as fibras apresentam um papel secundário na biodegradação, visto que permanecem estáveis durante o período de incubação. Por outro lado, elas servem como suporte para o ataque microbiano e favorecem a entrada de água na matriz polimérica, o que acelera o processo de hidrólise.

Biodegradação dos Biocompósitos de Sisal



Figura 52: Mineralização dos compósitos (PHB, Triacetina e Sisal).

Mineralização (%) Tempos (dias)

Biodegradação dos Biocompósitos de Coco

Figura 53: Mineralização dos compósitos (PHB, Triacetina e Coco).

Através da figura 52 e 53 podemos observar a velocidade da biodegradação dos compósitos de sisal e dos compósitos de coco no decorer do ensaio.

Os resultados observados nas figuras 52 e 53 deixam claro que quanto maior o teor de fibras no composto, mais rapidamente o material é biodegradado pelos microorganismos; sendo que, os piores resultados estão associados à matriz de PHB pura, seguida da matriz de PHB plastificada.

IV.9.b – Perda de Massa

Os dados de perda de massa apresentaram diferenças significativas para todos os compósitos, e comparados com o PHB puro e o PHB com triacetina. Estes resultados, além de confirmarem os dados obtidos pela respirometria, mostram que a adição de fibras naturais pode acelerar a taxa de biodegradação. Nesse caso, como mostram a tabela 6 e a figura 49, os compósitos contendo 10% de fibras naturais e modificadas apresentaram a maior perda de massa.

Este comportamento do PHB não surpreende, uma vez que sua natureza hidrofóbica atrasa o processo de biodegradação, já que este depende de umidade para ocorrer.

Compósitos	Perda de Massa (%)	Compósitos	Perda de Massa (%)
PHB	4,21	PHBT	6,17
PHBS 2,5	9,51	PHBC 2,5	11,76
PHBS 5	12,79	PHBC 5	13,05
PHBS 10	18,54	PHBC 10	16,81
PHBSM 2,5	11,71	PHBCM 2,5	10,68
PHBSM 5	10,79	PHBCM 5	11,51
PHBSM 10	15,41	PHBCM 10	13,94

Tabela 6: Porcentagem de perda de massa dos compósitos

Porcentagem de Perda de Massa dos Compósitos



Figura 54: Perda de massa dos compósitos durante incubação em solo.

Através da figura 54 observa-se que as fibras naturais não-modificadas apresentaram um menor desempenho na biodegradação, porém, mesmo estas formulações foram melhores que o PHB puro ou plastificado.

Os resultados de perda de massa divergem parcialmente dos resultados de mineralização, isto é fácil de se compreender tendo em vista que perda de massa é medida através da pesagem dos corpos de prova antes e depois da respirometria, não é difícil de se imaginar que parte do corpo de prova pode se desprender em forma de fragmentos durante a biodegradação e ainda que a massa não se converta em CO₂, sua ausência será notada durante a pesagem.

A partir dos resultados observados neste trabalho chegaram-se as seguintes conclusões:

• É possível alterar quimicamente as fibras naturais de sisal e de coco através da reação de acetilação utilizando uma mistura 1:1 de anidrido acético com ácido acético; para conseguir reações de acetilação mais eficientes é preciso fazer uma limpeza na superfície das fibras naturais com solução aquosa de hidróxido de sódio a 2% em massa. Este tratamento é especialmente importante para fibra de coco, pois esta possui uma camada cerosa na superfície da fibra dificultando a acetilação da mesma e que as análises de espectroscopia de infravermelho e termogravimétrica se demonstraram eficazes para determinação e acompanhamento das reações de acetilação das fibras naturais de sisal e de coco;

É possível produzir compósitos reforçados com fibras naturais de coco e de sisal (modificas e não modificadas quimicamente) utilizando PHB como matriz polimérica e triacetina como plastificante em extrusora monorosca. Para tanto é preciso trabalhar com a extrusora sem tela e sem matriz e o teor (em massa) da fibra no compósito não deve exceder a 10% e é possível produzir artefatos destes compósitos pelo processo de injeção usando;

Os ensaios mecânicos, sobretudo, os resultados de Impacto Izod e Alongamento Máximo, demonstraram que a adição de fibras pode alterar as propriedades mecânicas do material conferindo mais resistência; comprovaram a eficiência da triacetina em plastificar o sistema e também demonstraram que o efeito de plastificação se sobrepõe ao efeito de reforço gerado pelas fibras e demonstram que a modificação química das fibras contribui para a modificação de efeitos mecânicos, mas de forma pouco significativa;

67

 As análises morfológicas por MEV da superfície de fratura dos materiais estudados forneceram boas informações sobre a mudança do aspecto cristalino das amostras, principalmente com relação ao uso de plastificante. Entretanto, não demonstrou muita significância para análises de interação entre fibras e matriz;

 As análises de DSC demonstraram que a triacetina plastificou o PHB gerando um abaixamento sensível na Tg e também na cristalinidade dos compósitos; também mostram que as fibras podem alterar a cinética de cristalização e a cristalinidade do composto de PHB dependendo da natureza química da fibra usada no reforço;

 O acompanhamento de E', E'' e Tanδ; através de técnicas de DMA, demonstra que a quantidade de fibras, o tipo de fibra e o tratamento químico dado as fibras podem alterar o comportamento mecânico dos compostos processados; as análises de DMA também confirmam a eficiência da substância triacetina na plastificação da matriz de PHB através do abaixamento de Tg;

 Os ensaios de biodegradação e mineralização demonstram que a matriz de PHB é biodegradável; que a presença de triacetina aumenta a biodegradação e acelera o processo de biodegradação; que as fibras de coco e de sisal aumentam a velocidade de biodegradação do composto e que quanto maior for a quantidade de fibras no material, mais rapidamente o mesmo será biodegradado;

VI. BIBLIOGRAFIA

ASTM D 5988 – Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting– American Society for Testing and Materials (1996).

ASTM D 256 – Standard test method for determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics – American Society for Testing and Materials (1993).

ASTM D 638 – Standard test method for tensile properties of plastics - American Society for Testing and Materials (1999).

Aziz, S. H.; Ansell, M. P.; The Effect of Alkalization and Fibre Alignment on the Mechanical and Thermal Properties of Kenaf and Hemp Bast Fibre Composites: Part 1 – Polyester Resin Matrix, *Composites Science and Technology* 2004, 63, p 1219-1230

Aziz, S. H.; Ansell, M. P.; The Effect of Alkalization and Fibre Alignment on the Mechanical and Thermal Properties of Kenaf and Hemp Bast Fibre Composites: Part 2 – Cashew Nut Shell Liquid Matrix, *Composites Science and Technology* 2004, 63, p 1231-1238.

Baltieri, R.C., L.H.I. Mei e J.R. Bartoli, Study of the Influence of Plasticizers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(3-Hydroxybutyrate) Compounds, Macromol. Symp. 2003, 197, 33–44.

Baltieri, R.C., L.H.I. Mei e J.R. Bartoli, Mechanical and Thermal Properies of Poly (3-Hydroxybutyrate) Blends with Starch and Starch Derivatives, Macromol. Symp. 2003, 197, 77–88. Bledzki A. K.; Gassan J.; Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres; Progress in Polymer Science; 24: 221-274, 1999.

Brahmakumar, M. Pavithran, C.; Pillai, R. M.; *Composites Science and Technology* 65 (2005) 563-569.

Callun H. A. S.; Khalil A. H. P. S.; Hale M. D.; A Study of the Potencial to Improve the Properties of Plant Fibres; Industrial Crops and Products; 8 : 53-63, 1998.

Ceccorulli, G.; Pizzoli, M.; Scandola, M.; Effect of a Low Molecular Weight Plasticizer on the Thermal and Viscoelastic Properties of Miscible Blends of Bacterial Poly(3hydroxybutyrate) with Cellulose Acetate Butyrate, *Macromolecules* 1993, 26, 6722-6726.

Chiellini E. and Solaro R.; Biodegradable Polymers and Plastics, cap. 2 / Francesco Degli Innocenti / Novamont – Novara / Italy, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003.

Choi, J. S. Park, W. H.; Polymer Testing 23 (2004) 455-460.

Decriaud, A. C.; Maurel, V.; Silvestre, F.; Advances in Polymer Science; 135: 208-224, 1998.

Franco, C. R. di; Cyras, V. P.; Busalmen, J. P.; Ruseckaite, R. A.; Vázquez, A.; Degradation of Polycaprolactone/starch Blends and Composites with Sisal Fibre, *Polymer Degradation and Stability* 2004.

Fung, K. L.; Li, R. K. Y.; Tjong, S. C.; Interface Modification on the Properties of Sisal Fiber – Reinforced Polypropylene Composites, *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 85, 169-176. Gassner, F. and Owen, A. J.; On the Physical Properties of BIOPOL / Ethylene-Vinyl Acetate Blends, *Polymer* 1992, 33, 12.

Gatenholm, P.; Kubát, J.; Mathiasson, A.; Biodegradable Natural Composites. I. Processing and Properties, *Journal of Applied Polymer Science* 1992, 45, 1667-1677.

Gatenholm, P.; Mathiasson, A.; Biodegradable Natural Composites. II. Synergistic Effects of Processing Cellulose with PHB, *Journal of Applied Polymer Science* 1994, 51, 1231-1237.

Greco, P.; Martuscelli, E.; Crystallization and Thermal Behavior of Poly (D(-) -3-Hydroxybutyrate)-Based Blends, Polymer 1989, 30, 1475-1483.

Hill, C. A. S.; Khalil, H. P. S. A.; Hale, M. D.; A Study of the Potential of Acetylation to Improve the Properties of Plant Fibres, *Industrial Crops and Products* 1998, 8, 53-63.

Joseph P.V., Kuruvilla J., Sabu T., Composites Science and Technology, 59 (1999) 1625-1640.

Koning, G. J. M. de. and Lemstra, P. J.; Crystallization Phenomena in Bacterial Poly[(R)-3-Hydroxybutyrate]: 2. Embrittlement and Rejuvenation, *Polymer* 1993, 34, 19.

Maekawa, M; Pearce, R.; Marchessault, R. H.; Manley, R. C. J.; Miscibility and Tensile Properties of Poly(β-hydroxybutyrate)-Cellulose Propionate Blends, *Polymer* 1999, 40, 1501-1505. Nair, K. C. M.; Thomas, S.; Groeninckx, G.; Thermal and Dynamic Mechanical Analysis of Polystyrene Composites Reinforced with Short Sisal Fibres, *Composites Science and Technology* 2001, 61, 2519-2529.

Pizzoli, M.; Scandola, M.; Ceccorulli, G.; Crystallization Kinetics and Morphology of Poly(3-hydroxybutyrate)/Cellulose Ester Blends, *Macromolecules* 1994, 27, 4755-4761.

Ray, D.; Sarkar, B. K.; Das, S.; Rana, A. K.; Dynamic Mechanical and Thermal Analysis of Vinilester-resin-matrix Composites Reinforced with Untreated and Alkali-treated Jute Fibres, *Composites Science and Technology* 2002, 62, 911-917.

Regiane, A. M.; Pawlicka, A.; Curvelo, A. A. S.; Gandini, A.; Nest, J. F. Le; Hidroxietil Celulose Enxertada com Poliéteres, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 1999, 45-50.

Rosa, D. S.; Penteado, D. F.; Calil M. R; Thermal Properties and Biodegradability of PCL and PHB Submitted in Fungi Pool, *Revista de Ciência e Tecnologia* 2000, 15, 75-80.

Singleton, A. C. N.; Baillie, C. A.; Beaumont, P. W. R.; Peijs, T.; On the Mechanical Properties, Deformation and Fracture of a Natural Fibre/Recycled Polymer Composite, *Composites: Part B* 2003, 34, 519-526.

Sreekala, M. S.; Thomas, S.; Effect of Fibre Surface Modification on Water-Sorption Characteristics of Oil Palm Fibres, *Composites Science and Technology* 2003, 63, 861-869.

Sun, X. F.; Sun, R. C.; Sun, J. X.; Acetylation of Sugar Cane Bagasse Using NBS as a Catalyst under Mild Reaction Condictions for the Production of Oil Sorption-Active Materials, *Bioresource Technology* 2004, 95, 343-350.

Sun, R. C.; Sun, X. F.; Structural and Thermal Characterization of Acetylated Rice, Wheat, Rye, and Barley Straws and Poplar Wood Fibre, *Industrial Crops and Products* 2002, 16, 225-235.

Tita, S. P. S.; Efeito dos Tratamentos de Superfície das Fibras de Bagaço de Cana-de-Açúcar e Sisal nas Propriedades de Compósitos de Matriz Fenólica e Lignofenólica; p. 1-4, 2002.

Tita, S. P. S.; Paiva, J. M. F.; Frollini, E.; Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de-açúcar, *Polímeros* 2002, 12, 4.

Tokywa, Y. and Calabia, B. P.; Degradation of Microbial Polyesters, *Biotechnology Letters* 2004, 26, 1181-1189.

Verhogt, H.; Hamsei, B. A.; Favis, B. D.; Polymer Blends Containing Poly (3-Hydroxy Alkanoate)s, *Polymer* 1994, 35, 24.

Wang, T.; Cheng, G.; Ma, S.; Cai, Z.; Zhang, L.; Cristallization Behavior, Mechanical Properties, and Environmental Biodegradability of Poly(β-hydroxybutyrate)/Cellulose Acetate Butyrate Blends, *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 89, 2116-2122.

Weyenberg I. V. de; Coster A. D.; Kino B.; Baetens E.; Verpoest I.; Influence of Processing and Chemical Treatment of Flax Fibres on Their Composites; Composites Science and Technology; 63: 1241-1246, 2003.

Wielage, B.; Lampke, Th.; Utschick, H.; Soergel, F.; Processing of Natural-fibre Reinforced Polymers and the Resulting Dynamic-Mechanical Properties, *Materials Processing Technology* 2003, 139, 140-146.

Zhang, L.; Deng, X.; Huang, Z.; Miscibility, Thermal Behavior and Morphological Structure of Poly(3-Hydroxybutyrate) and Ethyl Cellulose Binary Blends, *Polymer* 1997, 38, 21.

Zhang, L; Deng, X.; Zhao, S.; Huang, Z.; Biodegradable Polymer Blends of Poly(3-hydroxybutyrate) and Hydroxyethyl Cellulose Acetate, *Polymer* 1997, 38, 24.