

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UnB GAMA/ FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA**

***ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
TÉRMICAS ENTRE COMPÓSITOS DE PHB
(POLIHIDROXIBUTIRATO) REFORÇADOS COM CASCA DE
ARROZ OU FIBRA DE COCO***

ADRIANA DA SILVA MOURA

ORIENTADOR (A): Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS
DA ENGENHARIA**

Março de 2014

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE GAMA / FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

ADRIANA DA SILVA MOURA

***ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
TÉRMICAS ENTRE COMPÓSITOS DE PHB
(POLIHIDROXIBUTIRATO) REFORÇADOS COM CASCA DE
ARROZ OU FIBRA DE COCO***

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA
FACULDADE UnB GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE
DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA
ENGENHARIA.**

ORIENTADORA: Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz

PUBLICAÇÃO: FGA.DM – 011A/2014

BRASÍLIA/DF: Março de 2014

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE GAMA/FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE
MATERIAIS DA ENGENHARIA.**

***ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
TÉRMICAS ENTRE COMPÓSITOS DE PHB
(POLIHIDROXIBUTIRATO) REFORÇADOS COM CASCA DE
ARROZ OU FIBRA DE COCO***

ADRIANA DA SILVA MOURA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA DA FACULDADE GAMA E FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM INTEGRIDADE DE MATERIAIS DA ENGENHARIA.

APROVADA POR:

**Prof^a Dr^a Sandra Maria da Luz
(Orientadora)**

**Prof. Dr. Edison Gustavo Cueva Galárraga
(Examinador Interno)**

**Dr. Divino Eterno Teixeira
(Examinador Externo)**

FICHA CATALOGRÁFICA

Adriana da Silva Moura

Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas e Térmicas entre os Compósitos de PHB (Polihidroxibutirato) Reforçados com Casca de Arroz ou Fibras de Coco. Brasília, Distrito Federal 2014.

N.p. 210 x 297 mm (FGA/FT/UnB, Mestre, Integridade de Materiais da Engenharia, 2014).

Dissertação de Mestrado - Universidade de Brasília. Faculdade UnB Gama. Programa de Pós-Graduação em Integridade de Materiais da Engenharia.

1. PHB (polihidroxibutirato)

2. Compósito

3. Fibras de Coco

4. Casca de Arroz

I. FGA/FT/UnB

II. Mestre

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MOURA, A. S. (2014). Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas e Térmicas entre os Compósitos de PHB (polihidroxibutirato) Reforçados com Casca de Arroz ou Fibra de Coco Dissertação de Mestrado em Integridade de Materiais, Publicação 011A/2014, Faculdade UnB Gama/FT/Universidade de Brasília, DF, nº.p 90

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Adriana da Silva Moura.

TÍTULO: Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas e Térmicas entre os Compósitos de PHB (Poli-hidroxibutirato) Reforçados com Casca de Arroz ou Fibra de Coco.

GRAU: Mestre

ANO: 2014

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Adriana da Silva Moura

CEP:90510-003 Porto Alegre, RS – Brasil.

adri_moura@yahoo.com.br

*Dedico este trabalho ao meu pai (in memoriam)
a pessoa que sempre acreditou
no que eu poderia me tornar.*

"Tenha coragem de seguir o seu próprio coração e a sua intuição.
Eles de alguma maneira já sabem o que você realmente quer se tornar".
Steve Jobs

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela vida e pela capacidade de aprender a cada dia;

Ao meu marido, pelo amor, paciência e incentivo e por não me deixar desistir, nunca dos meus sonhos;

Aos meus filhos, pelo carinho amor e paciência;

A minha amiga Rosineide Miranda Leão, pelo apoio e doação infinitos;

Ao meu amigo Renan Demori, pelo grande apoio ao trabalho prático e dedicação;

A minha orientadora Sandra Maria da Luz;

A prof^a Suzana Avila, pela indicação do curso e indicação da orientação;

Aos meus amigos: Rose, Silvia, Isabel, Vanessa, Frederico e Thiago, pelo companheirismo, amizade e motivação;

Aos Professores, Laura Hecker de Carvalho/UFCG-RN, pela ajuda com entusiasmo e pela cedência do polímero PHB, para o estudo e Raquel Mauler/UFGRS, pelo processamento do material estudado.

Ao laboratório da Biologia. UnB pelas análises de MEV.

Ao Laboratório de Produtos Florestais SFB pela cedência da fibra de coco e uso das instalações laboratoriais;

E ao Sr. Paulo Barzoni. Uruguaiana-RS, pela doação da casca de arroz.

A todos que me apoiaram de alguma maneira, durante os dois anos de estudo.

.

RESUMO

Moura, A.S. Estudo Comparativo das Propriedades Mecânicas e Térmicas entre os Compósitos de PHB (Polihidroxibutirato) Reforçados com Casca de Arroz ou Fibra de Coco, 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) – Faculdade UnB Gama/Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2014.

Atualmente, nossa sociedade passou a preocupar-se em desenvolver tecnologias mais “verdes” com o intuito de reduzir impactos ao meio ambiente. Assim, o desenvolvimento de estudos na área de compósitos reforçados com fibras naturais teve um grande impulso. Um dos fatores que favorecem a utilização das fibras naturais é a sua abundância na natureza e o fato de que provêm de recursos renováveis. Deste modo, o principal objetivo deste trabalho é estudar e comparar as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de PHB (polihidroxibutirato) reforçados com casca de arroz ou fibra de coco. Inicialmente, a casca de arroz e a fibra de coco foram submetidas a tratamento da superfície com água quente a 80°C. A eficiência deste tratamento foi avaliada pelas análises de FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) e MEV (microscopia eletrônica de varredura), que também foram utilizadas para avaliação da interface fibra-matriz dos compósitos. Os Compósitos de PHB com 10% e 20% em massa de casca e fibra foram obtidos em câmara de mistura Haake, tendo como temperatura de processamento 160°C e a velocidade de cisalhamento de 60 rpm e, depois de injetados, foram caracterizados extensivamente por ensaios mecânicos (tração e impacto). O PHB puro e o compósito de PHB reforçado com casca e fibra foram caracterizados por análises de TGA - análise termogravimétrica e DSC – calorimetria exploratória diferencial. Os resultados mostraram que os compósitos obtidos em câmara de mistura apresentam distribuição uniforme da casca e fibra dentro da matriz. Os compósitos de casca de arroz e fibra de coco *in natura* 10%/PHB aumentaram a resistência à tração em relação ao PHB puro e as fibras de coco *in natura* e tratadas de 10% e 20%/PHB aumentaram a resistência ao impacto consideravelmente em relação ao PHB puro. A análise da microestrutura por MEV dos materiais compósitos mostrou boa adesão entre fibra e matriz. As análises

térmicas mostraram que a estabilidade térmica do PHB puro é semelhante à dos compósitos. Para as curvas DSC, com a adição de reforço, houve uma diminuição do grau de cristalinidade do PHB em relação ao PHB puro. Desta forma, conclui-se que o reforço do PHB com fibras de coco e cascas de arroz melhora as propriedades físicas do PHB, na maioria dos casos, além de se obter um material mais amigável ao meio ambiente, por que permitem o aproveitamento de resíduos, mitigando o problema de destinação.

Palavras-chave: PHB, compósito, casca de arroz, fibra de coco.

ABSTRACT

Nowadays, our society has a concern in developing "greener" technologies as to reduce the impact on the environment. Hence, studies development in the area of composites reinforced with natural fibers had a considerable boost. One of the factors that favors the use of natural fibers is its abundance in nature and the fact that it comes from renewable resources. The main objective of this work is to study and compare the mechanical and thermal properties of composites PHB (polyhydroxybutyrate) boosted with rice husk or coconut fiber. Initially, rice hulls and coconut fibers were subjected to surface treatment with hot water at 80°C. The efficiency of this treatment was assessed by analysis of FTIR (infrared spectroscopy with Fourier transform) and SEM (scanning electron microscopy), which were also used to assess the fiber - matrix interface of composites. The composites of PHB with 10% to 20% by mass of hulls and fibers were obtained in a Haake chamber, with the processing temperature at 160°C and shear speed of 60 rpm and then injected were extensively characterized by mechanical tests (tensile and impact). The pure PHB and PHB composite reinforced with shell and fibers were characterized by thermal analysis - TGA and DSC analysis - differential scanning calorimetry. The results showed that the composite obtained in the mixing chamber had uniform distribution of hulls and fibers within the matrix. The composites of rice hulls and coconut fiber *in natura* 10 %/PHB increased tensile strength compared to pure PHB and coconut fibers *in natura* and treated with 10% and 20 % / PHB increased impact resistance considerably compared to pure PHB. The analysis of the microstructure of the composite material by SEM revealed good adhesion between fiber and matrix. The thermal analysis showed that the thermal stability of pure PHB is similar to the composite. For the DSC curve, with the addition of reinforcement, there was a decrease in the degree of crystallinity of PHB compared to pure PHB. Thus, the study concludes that the enhanced PHB with coconut fibers and rice hulls improves the physical properties of PHB, in most cases, apart from obtaining a more environmentally friendly material, which allows the utilization of waste and mitigates the problem of disposal.

Keywords: PHB, composite, rice hulls, coconut fiber.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Molécula de celulose.....	25
Figura 2 – Detalhamento de um grão de arroz	28
Figura 3 – <i>Cocus nucifera</i> e sua constituição tropical	30
Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de colônia de <i>rastoniaeutropha</i> contendo 90% de seu organismo preenchido por PHB.....	32
Figura 5 - Estrutura química do PHB polihidroxicanoato (PHB).....	34
Figura 6 – Produção percentual do PHB por microrganismos.....	35
Figura 7- Classificação de compósitos quanto ao reforço	38
Figura 8 – Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho.....	45
Figura 9 – Corpo de prova submetido a ensaio de tração.....	48
Figura 10 - Imagens microscópicas da casca de arroz: cascas <i>in natura</i> (A), cascas tratadas com água quente a 80°C (B).....	51
Figura 11 - Imagens de microscópicas das fibras de coco não tratadas e tratadas: fibras <i>in natura</i> (A), fibras tratadas com água quente a 80°C (B).....	52
Figura 12 - Micrografias obtidas em MEV das cascas de arroz <i>in natura</i> (A e B) e tratadas (C e).....	55
Figura 13 - Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco <i>in natura</i> (A e B) e tratadas (C e D).....	56
Figura 14 - Espectro de FTIR do PHB da casca de arroz e da fibra de coco <i>in natura</i> e tratada: PHB puro (A); fibra de coco tratada (B); fibra de coco <i>in natura</i> (C); casca de arroz <i>in natura</i> (D); casca de arroz tratada (E).....	57
Figura 15 - (A) Câmara de mistura; (B) Compósito de casca de arroz tratadas 20% (m/m)/PHBmoído; (C) Mini Injetora.....	59
Figura 16 - Corpos de prova do PHB puro e dos compósitos de casca de arroz e fibra de coco tratadas 20% (m/m)/PHB: PHB puro (A); compósito de casca de arroz tratadas 20% (m/m)/PHB (B); compósitos de fibra de coco tratadas 20% (m/m)/PHB (C).....	60

Figura 17 - Curvas TGA da casca de arroz e da fibra de coco <i>in natura</i> e tratada.....	61
Figura 18 – Curvas DTG das fibras <i>in natura</i> e tratadas.....	61
Figura 19 – Comportamento das curvas TGA para os compósitos de casca de arroz <i>in natura</i> e tratada/PHB.....	64
Figura 20 – Comportamento das curvas TGA para os compósitos de fibra de coco <i>in natura</i> e tratada/PHB.....	64
Figura 21 – Comportamento gráfico dos ensaios de tração para PHB puro e para os compósitos de casca de arroz <i>in natura</i> 10% (m/m)/PHB, fibra de coco <i>in natura</i> 10%(m/m)/PHB e fibras de coco tratada 20%(m/m)/PHB.....	68
Figura 22 - (A) Imagens microscópicas das áreas tracionadas do PHB processado; (B) Área tracionada dos compósitos casca de arroz 20%(m/m)/PHB ; (C) Área tracionada dos compósitos de fibra de coco 20%(m/m)/PHB.....	70
Figura 23 - Micrografia obtida em MEV do PHB processado.....	71
Figura 24 – Micrografias obtidas em MEV dos compósitos de cascas de arroz <i>in natura</i> 10% e 20%(m/m)/PHB.....	72
Figura 25 - Micrografias obtidas em MEV dos compósitos de cascas de arroz tratadas 10% e 20% (m/m)/PHB.....	72
Figura 26 - Micrografias obtidas em MEV dos compósitos de fibras de coco <i>in natura</i> 10% e 20% (m/m)/PHB.....	73
Figura 27- Micrografias obtidas em MEV dos compósitos de fibras de coco tratadas 10% e 20% (m/m)/PHB	74
Figura 28 - Gráfico de resistência ao impacto dos compósitos de casca de arroz 10% e 20% (m/m)/PHB e de fibra de coco 10 e 20% (m/m)/PHB relacionados com PHB puro.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –Produção anual brasileira de fibras (por 1000 toneladas).....	24
Tabela 2 -Percentuais de celulose, hemicelulose e lignina, para diferentes fibras naturais.....	27
Tabela 3 –Copolímeros produzidos de acordo com a espécie e o substrato sintetizado por espécie de bactérias	35
Tabela 4 -Propriedades físicas fornecidas pelo fabricante PHB Industrial.....	44
Tabela 5 -Teor de umidade de equilíbrio das fibras.....	50
Tabela 6 - Rendimento do tratamento aplicado a casca de arroz e fibra de coco	51
Tabela 7 -Composição química da casca de arroz e da fibra de coco <i>in natura</i>	53
Tabela 8 -Composição química da casca de arroz e da fibra de coco <i>in natura</i>	54
Tabela 9 -Dados de Entalpia e temperatura de degradação das fibras lignocelulósicas.....	63
Tabela 10 -Propriedades térmicas de DSC do PHB e dos compósitos de PHB reforçados com proporções percentuais variáveis (m/m) de fibras lignocelulósicas.....	66
Tabela 11 - Parâmetros de resistência à tração dos compósitos de PHB reforçados com fibras lignocelulósicas.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COOPERCOCOS	Cooperativa Agropecuária do Rio Formoso dos Produtores de Frutas de Responsabilidade Ltda.
DP	<i>Degree of Polymerization</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Decomposição Térmica
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FGA	Faculdade do Gama
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GWP	<i>Global Warming Potential</i>
HMF	Hidroximetilfurfural
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PHA's	Polihidroxialcanoatos
PHB	Polihidroxibutirato
PP	Polipropileno
TGA	Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
UnB	Universidade de Brasília

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3	Óxido de alumínio
bar	unidade de pressão
CaO	Óxido de cálcio
C=C	Ligação dupla carbono –carbono
C-H	Ligação simples carbono-hidrogênio
CH_4	Metano
C-O	Ligação simples carbono – oxigênio
CO_2	Dióxido de carbono
-COO-.	Grupo ácido carboxílico
Fe	Ferro
Fe_2O_3	Óxido de Ferro
g	Gramas
H_2O	Água
J	Joule
K_2O	Óxido de potássio
kW	Kilowatts
Mg	Magnésio
MgO	Oxido de magnésio
mm.	Milímetros
m/m	Concentração de massa/massa
Mpa	Mega Pascal
N	Nitrogênio
N_2	Gás nitrogênio
Na_2O	Óxido de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NaOH (m/v). volume	Concentração massa de NaOH por volume
nm	Nanometros
P	Fosforo
rpm.	Revoluções por minutos

T_f	Temperatura de fusão
T_{onset}	Temperatura inicial de evento térmico
1:1, v/v	Concentração volume/volume
X_c	Grau de cristalinidade
β -1,4	Ligações glicosídicas
ΔH	Varição de entalpia
ΔH_f	Varição de entalpia da temperatura de fusão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	OBJETIVO GERAL	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS	23
2.2	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA CASCA DE ARROZ	27
2.3	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS DE COCO.....	29
2.4	POLÍMEROS E SUA APLICAÇÃO COMO MATRIZ EM COMPÓSITOS ...	30
2.5	O POLÍMERO BIODEGRADÁVEL POLI-HIDROXIBUTIRATO (PHB) E SUA SÍNTESE	31
2.6	MATERIAIS COMPÓSITOS E CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO REFORÇO	36
2.7	TRATAMENTO SUPERFICIAL DE LIGNOCELULÓSICOS	38
2.8	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE MATRIZES POLIMÉRICAS COM REFORÇO DE FIBRAS NATURAIS.....	39
2.9	ENSAIOS DE TRAÇÃO E IMPACTO DE MATRIZES POLIMÉRICAS REFORÇADAS COM FIBRAS NATURAIS	40
2.10	CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	41
2.11	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E POR ANÁLISE DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	42
2.12	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	42
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	44
3.1	DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS.....	44
3.2	DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE UMIDADE DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO	45
3.3	TRATAMENTO SUPERFICIAL DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO	46

3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CASCA DE ARROZ, FIBRA DE COCO E DOS COMPÓSITOS FRATURADOS.....	46
3.5	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO	47
3.6	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO	47
3.7	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO POR TRAÇÃO	48
3.8	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO POR IMPACTO	48
3.9	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR TG/DSC DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO <i>IN NATURA</i>	50
4.2.	TRATAMENTO SUPERFICIAL DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO	50
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CASCA DE ARROZ E DAS FIBRAS DE COCO	55
4.4	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO	57
4.5	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS	59
4.6	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR TGA/DTG DA CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO E TGA/DSC DOS COMPÓSITOS DE CASCA DE ARROZ/PHB E DE FIBRA DE COCO / PHB	61

4.7	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADO COM 5 E 10% DE CASCA DE ARROZ <i>IN NATURA</i> E TRATADA E DE PHB REFORÇADO COM 5 E 10% DE FIBRAS DE COCO <i>IN NATURA</i> E TRATADAS	67
4.8	CARACTERIZAÇÃO POR MICROGRAFIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS CASCA DE ARROZ/PHB E FIBRA DE COCO/PHB	70
4.9	AVALIAÇÃO POR IMPACTO DOS COMPÓSITOS DE CASCAS DE ARROZ/PHB E FIBRAS DE COCO/PHB	74
5	CONCLUSÕES	77
6	TRABALHOS FUTUROS	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

1 INTRODUÇÃO

Ao longo do tempo o desenvolvimento de materiais compósitos fez-se presente, mesmo que intuitivamente, sendo desenvolvidos para o uso cotidiano de forma tão significativa que marcaram algumas eras da humanidade como a do Ferro, do Bronze e do Ouro, acompanhando o progresso das civilizações. Atualmente dispõe-se de uma variedade infinita de materiais de engenharia utilizados para as mais diversas aplicações.

Estudos avançados em compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais foram motivados pela necessidade de proteção ao meio ambiente associada à viabilidade econômica de aproveitamento de resíduos. Eles deram origem à criação de materiais com novas propriedades mecânicas e baixo custo.

São abundantes no Brasil resíduos agroindustriais provenientes de várias monoculturas praticadas com a finalidade de obtenção de produtos alimentícios em larga escala. Dentre esses resíduos destaca-se a casca de arroz produzido no sul do país. A safra de 2013 produziu 11,9 milhões de toneladas de arroz e gerou 2,38 milhões de toneladas de resíduos resultantes do beneficiamento do mesmo. Esse dado demonstra a importância de encontrar destinos viáveis para os resíduos do arroz, que ficam concentrados na região restrita da produção agrícola e que possa resolver o problema de seu descarte de forma sustentável.

Outro resíduo, não menos importante, é proveniente do cultivo do coco verde, cujo principal produto é a água do coco e, secundariamente, a polpa que pode ser usada na culinária, mas que, no Brasil, é muito pouco aproveitada. Consequentemente, pelo menos, toda a casca é tida como resíduo do produto. Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), a produção anual de coco no Brasil é de 2 bilhões de frutos. Aproximadamente 75% da mesma está concentrada nas regiões norte e nordeste do país, ainda que o fruto seja consumido em todo o país. Isso explica o motivo pelo qual vêm sendo realizados muitos estudos para desenvolvimento de novos materiais, que aproveitam os resíduos do coco.

Com o intuito de minimizar os impactos ambientais causados pela grande disponibilidade dos resíduos do coco, este estudo vem sugerir o uso de suas fibras

como reforço em material polimérico biodegradável, a fim de gerar um novo material com propriedades sinérgicas que englobem as propriedades de fibra e matriz. Conseqüentemente, ao final da vida útil, esse novo material seria totalmente biodegradável, reduzindo a possibilidade de que surjam novos problemas de descarte na natureza.

O Polihidroxibutirato (PHB) é um polímero extraordinário, pois, além de ser biodegradável em condições apropriadas, é obtido de fontes renováveis como a cana de açúcar. Soma-se a isso o fato de a produção desse polímero trazer benefícios ambientais, como o sequestro de carbono pelo plantio da cana de açúcar.

A união entre esse polímero biodegradável e as fibras naturais derivadas de rejeitos orgânicos pode gerar uma valiosa contribuição ambiental. Esse novo material - compósito polimérico reforçado com casca de arroz ou fibra de coco - pode mitigar emissões resultantes de sua degradação, sílica e CO₂, respectivamente, contribuindo assim para a redução de emissões de gases de efeito estufa, CO₂, CH₄, etc. Além disso, a utilização de material lignocelulósico poderá associar desempenho mecânico e térmico ao material final.

1.1 OBJETIVO GERAL

A presente dissertação tem como objetivo geral desenvolver um novo material, estudar e comparar as propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de Polihidroxibutirato (PHB) reforçados com a casca de arroz ou com a fibra de coco.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A sequência dos experimentos delimitam os objetivos específicos de caracterização dos compósitos reforçados de casca de arroz e de fibras de coco com a matriz polimérica de PHB. Estes definiram as discussões e conclusões

relacionadas com a interface entre a matriz e o reforço, assim como a caracterização térmica e mecânica dos compósitos:

1º. Tratamento superficial da casca de arroz e da fibra de coco;

2º. Processamento por câmara de mistura e moldagem por injeção para a produção dos corpos de prova;

3º. Avaliação do comportamento mecânico dos compósitos por resistência à tração e impacto, módulo da elasticidade e da alongação que podem servir como base de comparação do desempenho mecânico com a matriz polimérica;

4º. Análise por meio da técnica da Termogravimetria (TGA) das alterações que o aquecimento pode provocar na massa das fibras, matriz e compósitos, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que ocorre a decomposição, desidratação, combustão, oxidação e degradação total.

5º. Análise dos eventos térmicos que ocorrem na matriz polimérica e nos compósitos com fibras lignocelulósicas;

6º. Análise da estrutura microscópica dos compósitos por meio de imagem ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

A geração de resíduos oriundos do processo agroindustrial contribui com um grande acúmulo de matéria orgânica em aterros sanitários. No entanto, vários processos vêm sendo estudados com o intuito de reaproveitar esses resíduos e desenvolver materiais de alto valor agregado (SILVA et. al., 2009). Dentre estes, muitos trabalhos vem desenvolvendo e aprimorando a aplicação de recursos naturais como o uso de fibras para desenvolvimento de novos materiais da engenharia (MISHRA et al., 2004).

As fibras naturais são subdivididas em relação as suas origens, isto é, se são extraídas de plantas, animais ou minerais. Fibras naturais são usadas para reforçar plásticos (BLEDZKI et al., 1999) devido às suas possibilidades de aplicação para compor materiais compósitos, os quais podem ser retiradas das mais variadas partes de uma planta, como por exemplo, do caule, das folhas, dos galhos e dos frutos. Além de biodegradáveis as fibras naturais oferecem economia de custos e redução da densidade, quando comparadas com algumas fibras sintéticas utilizadas em compósitos poliméricos, como, por exemplo, fibras de vidro e kevlar. Embora a resistência das fibras naturais seja menor do que as de vidro, compósito de fibras naturais tem potencial de uso em muitas aplicações (ZEHUA et al., 2011). Segundo a literatura, diversas fibras naturais são produzidas em praticamente todo o país. Algumas são extraídas especialmente para compor outros materiais; outras são tratadas como rejeitos agroindustriais.

A quantidade de fibras produzidas no país e como estas são designadas para seu aproveitamento é crucial para sua utilização no processo produtivo, em larga escala. Um exemplo: o sisal é uma das fibras mais utilizadas para produção de compósitos por conter propriedades próximas as das fibras de vidro (BARROS et al., 2012).

A Tabela 1 mostra a produção anual até o ano de 2007 de fibras lignocelulósicas, geradas a partir dos principais produtos da agricultura brasileira (SILVA et al., 2009).

Tabela 1 – Produção anual brasileira de fibras (por 1000 toneladas)

CULTURA	2005	2006	2007
Juta (fibra)	6	4	6
Malva (fibra)	20	14	20
Sisal (fibras)	207	248	215
Algodão (em caroço)	3.666	2.884	3.661
Cana de açúcar	422.957	457.984	489.957
Casca de arroz	13.193	11.505	11.045

Fonte: Silva et al. (2009)

Os materiais lignocelulósicos podem ser divididos em dois grupos em relação a massa molecular: as moléculas de baixo peso molecular que são constituídas de matéria orgânica e inorgânica, extrativos e cinzas; e as macromoléculas constituídas de polissacarídeos, lignina, celulose e polioses - também chamadas de hemiceluloses. As macromoléculas são as responsáveis pelas propriedades físicas do material lignocelulósico (FENGEL; WEGENER, 2003). De um modo geral as fibras naturais possuem em média 40% a 60% de celulose, 20% a 40% de hemicelulose e 10 a 25% de lignina (YANG et al., 2006).

A celulose é o principal componente químico das paredes das fibras. É formada pela ligação repetida de blocos de construção de D-glucose, por ligações glucosídicas e pela presença de três grupos de hidroxilas ligados ao carbono-2, ao carbono-3 e ao carbono-6, confirmando o caráter polimérico da molécula, conforme demonstrado na Figura 1. A molécula de celulose é formada por duas moléculas de glicose eterificadas com ligações β -1,4-glicosídicas; é chamada de celobiose e contém seis grupos hidroxila, formando ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (LEÃO et al. 2012).

Conforme Figura 1, a celulose é o polímero natural mais abundante do planeta, com produção por volta de 50 bilhões de toneladas. Suas ligações intramoleculares contribuem com as propriedades relacionadas à rigidez (BRÍGIDA et al., 2010). O homopolímero - celulose de dura cadeia linear - é caracterizado pela sua hidrofiliabilidade e biodegradabilidade. É um polissacarídeo de longa cadeia, que propicia ao material polimérico uma estrutura de boas propriedades, devido ao seu caráter semicristalino (KLEMN, 2005).

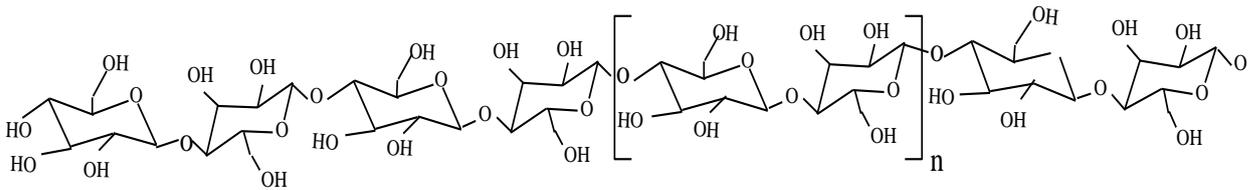


Figura 1 – Molécula de celulose
 Fonte: Fengel e Wegener (2003)

Conclui-se então que as ligações intermoleculares seriam responsáveis pelo grau de flexibilidade e pela elasticidade da celulose. A forte tendência a formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular por grupos hidroxilo em cadeias de celulose lineares. Essas ligações enrijecem a cadeia linear e promovem a agregação em uma estrutura mais cristalina. A variedade na formação de estruturas diferenciadas de celulose confere caráter insolúvel à fibra (BENINI, 2011). Apesar da cristalinidade da celulose variar conforme sua origem, é na região cristalina que se encontra o maior percentual de fibrilas. (FENGEL; WEGENER, 2003).

Outra estrutura que compõem os materiais lignocelulósicos é a hemicelulose. Trata-se de um polissacarídeo que ocorre associado à celulose, nas paredes celulares. A hemicelulose é formada pela união de monossacarídeos polimerizados, incluindo os carboidratos xilose e arabinose, juntamente com carboidratos mais complexos como a galactose, a glucose e a manose, ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galactorônico. A hemicelulose é hidrofílica, contendo alto grau de ramificação entre suas cadeias, conferindo-lhe a natureza amorfa e *Degree of Polymerization* (DP) variando entre menos de 100 e máximo de 200 monômeros (SILVA et. al., 2009).

A lignina é um polímero natural existente em todas as plantas terrestres. Entretanto, alguns organismos aquáticos também podem conter lignina em seus componentes. Sua função biológica é proteger o tecido vegetal contra a oxidação e a ação de microrganismos. Sendo um polímero vegetal, possui uma estrutura bastante complexa, que pode ser visualizada como uma cadeia formada por várias unidades moleculares de propano-fenol substituídos com vários grupos funcionais. As unidades são interligadas por grupos de éter e ligação carbono-carbono. Moléculas de lignina são formadas a partir da dimerização de dois radicais monolignol, que crescem via acoplamento cruzado, ou entre um radical monolignol e o dimérica previamente formados ou ainda, oligoméricos radicais Lignol (GLASSER;

SARKANEN, 1989). O material lignocelulósico formado por lignina é de baixa densidade e abrasividade. Portanto, essas características contribuem muito quando o material é empregado na substituição de cargas inorgânicas. A utilização da lignina em formulações adequadas e polímeros específicos podem tornar o material totalmente biodegradável (ALEXY et al., 2000).

Ligninas são resistentes à hidrólise ácida, prontamente oxidada, solúvel em meio alcalino a quente e bissulfito. Muitas tentativas têm sido feitas para definir lignina ou ligninas com base na constituição, nas características estruturais e no mecanismo de formação. Entretanto, a falta de definição precisa de lignina está associada com a sua natureza. Não regularmente, suas repetidas unidades múltiplas são encontradas na sua estrutura. Contudo, as composições e estruturas da lignina podem variar de acordo com a sua origem, assim como a celulose e a hemicelulose. (GLASSER; SARKANEN, 1989).

A seleção de materiais, dentre outros estudos, é um dos mais complexos da engenharia de materiais. A escolha de um material, principalmente os lignocelulósicos, está diretamente relacionada à composição das fibras e as características - como propriedades mecânicas e térmicas - podem ser agregadas. A introdução de fibras num polímero traz novas propriedades mecânicas e térmicas. Esse novo material é denominado de compósito (PADILHA, 2007).

Segundo estudos referenciados na Tabela 2, a composição do percentual de celulose, hemicelulose e lignina das fibras está relacionada, entre outros fatores, com a região de produção de diversas fibras. Essa variabilidade se deve aos nutrientes fornecidos pelo solo a cada planta. Assim, a escolha dos dois materiais lignocelulósicos aqui estudados - as fibras de coco e as cascas de arroz – foi feita, dentre outros pré-requisitos, pela origem regional, ou seja, por serem provenientes de regiões bem distintas do país, esperando-se encontrar uma diferença em sua composição química.

Tabela 2 - Percentuais de celulose, hemicelulose e lignina, para diferentes fibras naturais

FIBRA	CELULOSE (%)	HEMICELULOSE (%)	LIGNINA (%)	AUTOR
Carnaúba	58,0	14,0	19,0	Melo et al. (2012)
Algodão	82,7	5,7	-	Bledzki et al. (1999)
Juta	64,4	12,0	11,8	Bledzki et al. (1999)
Rami	68,6	13,1	0,6	Bledzki et al. (1999)
Madeira	68,4	27,6	4,9	Wan et al. (2010)
Fibras de coco	32,0	34,0	37,0	Corradini et al. (2009)
Fibras de coco	32,0		37,0	Rosa et al. (2010)
Casca de arroz	34,0	13,0	29,0	Hickert (2010)
Casca de arroz	45,0	19,0	19,5	Ferran (2006)
Casca de arroz	53,0	5,0	20,0	Angel et al. (2009)

2.2 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA CASCA DE ARROZ

No Brasil, os maiores produtores de arroz e, conseqüentemente, seus resíduos, são os estados do Rio Grande do Sul, responsável por 64,35% da produção nacional, seguido de Santa Catarina, Mato Grosso e Maranhão, responsáveis por 8,25%, 5,36% e 4,42%, respectivamente. Segundo dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), na safra de 2012/2013, foram produzidos 11,9 milhões de toneladas de arroz sendo que, em contrapartida, os rejeitos produzidos por essa mesma safra foram da ordem de 20%, ou seja, aproximadamente 3,38 milhões de toneladas. (SILVA et al., 2012).

A casca do arroz representa o subproduto mais volumoso da cultura do arroz, sendo considerada como uma capa protetora, formada durante o crescimento dos grãos de arroz. Suas camadas estruturais estão distribuída em epiderme externa, esclerênquima ou fibra hipoderme, célula parênquima esponjosa e epiderme interna, conforme Figura 2.

Composição do Arroz

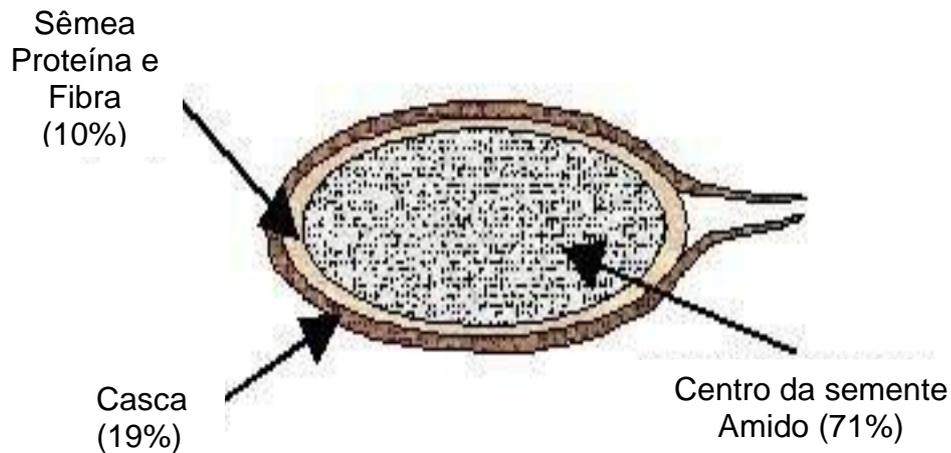


Figura 2 – Detalhamento de um grão de arroz

Fonte: Arrozeiras Mundiarroz S/A (2014)

Segundo James e Rao (1986), o aproveitamento das cascas de arroz, quando se quer uma degradação total da fibra, é dificultado pela grande resistência à degradação pelo alto teor de cinzas. As cascas de arroz representam 15 a 20% da massa do arroz. Destes, 95% de sua composição corresponde a sílica (DELLA et al., 2002). Além do alto teor de sílica, as cinzas ainda podem apresentar Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O e K_2O nos 5% restantes da sua composição (SUN; GONG, 2001).

Segundo Hickert (2010), o percentual de extrativos da casca de arroz varia em torno de 3% e o teor de cinzas em torno de 16%. Os principais componentes da casca são a celulose e a hemicelulose que somam 50%, além de lignina 26% e componentes orgânicos 4% - como óleos e proteínas (ANGEL et al., 2009).

Hoje, a casca de arroz tem sido utilizada em locais de incubação de frango sendo aproveitadas como forragem para isolamento térmico. Tem ainda emprego como aditivo na indústria da construção civil, servindo como reforço para o cimento, e na agricultura, como fertilizante. Porém, esses empregos não são suficientes para reduzir significativamente o problema de descarte, sendo vistos como propostas alternativas ao de reforço de materiais da engenharia (SILVA et al., 2012).

Reforços naturais como a casca de arroz contribuem para materiais de engenharia com algumas vantagens em relação aos reforços inorgânicos tradicionais, como é o caso da fibra de vidro. Isso se explica pelo fato do material lignocelulósico ser renovável e de baixa densidade, com propriedades não abrasivas

e com boa resistência mecânica e rigidez. Especialmente a casca de arroz contém em média 15% de sílica. Com esse percentual de matéria inorgânica é possível obter compósitos com propriedades térmicas e mecânicas melhores do que aqueles que utilizam pó de madeira, por exemplo. Porém a casca de arroz transfere menos flexibilidade ao compósito, devido ao menor teor de lignina, quando comparado ao compósito com reforço de pó de madeira (ROSA, 2007).

2.3 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS DE COCO

O coco (*cocos nucifera*) foi introduzido no Brasil em 1553, proveniente de ilhas do Pacífico. É produzido em terras arenosas ou praias de clima tropical. Produz em média 13 frutos por ano e a planta pode chegar a 30 metros de altura. (CRAVO, 2003).

A Figura 3 denomina as diferentes partes do coco verde, momento em que é feita a desfibrilação do fruto. As fibras do fruto são provenientes do mesocarpo, onde localiza-se o maior percentual de lignina: em torno de 25% do volume total do fruto, conforme Ferraz (2011).

Para Senhoras (2003) e Rosa et al. (2002), os materiais lignocelulósicos são caracterizados pelo alto teor de lignina (41 a 45%) os quais conferem dureza às fibras, quando comparadas a outras fibras naturais.

O coco verde e o maduro são constituídos por uma fração de fibras consideráveis. Sua casca representa de 80 a 85% do seu peso bruto, sendo este considerado resíduo, que não vem sendo devidamente aproveitado pela indústria (CORRADINI et al., 2009).

Devido à falta de conhecimento de suas propriedades, esse resíduo é descartado em aterros e vazadouros a céu aberto, contribuindo, como toda matéria orgânica, para emissões *Global Warming Potencial* (GWP) e para a proliferação de vetores transmissores de doenças e contaminação dos lençóis freáticos dos locais de seu descarte. Porém, o problema ambiental não se resolve com a redução do resíduo (a casca do coco), visto que isso implica também na redução da atividade produtiva do cultivo do coco. Assim, o uso da casca é a solução mais plausível para diminuição do resíduo do coco em aterros sanitários (ROSA et al., 2001).

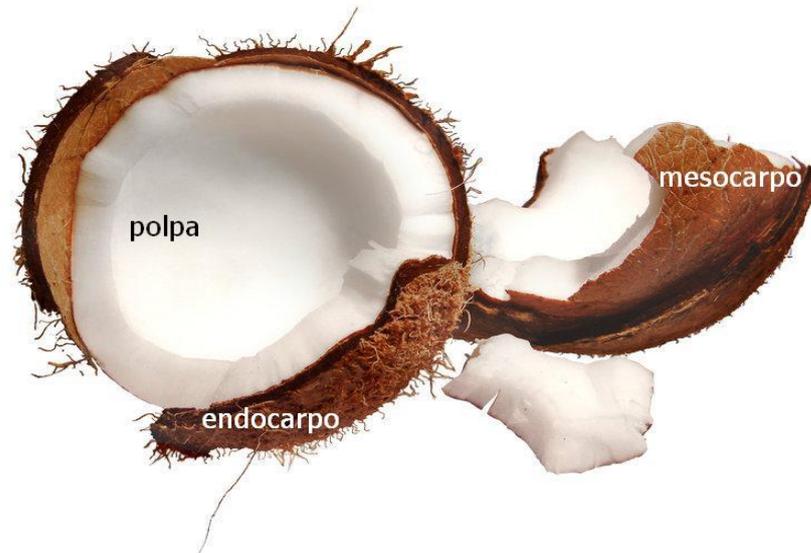


Figura 3 – *Cocos nucifera* e sua constituição tropical
 Fonte: Cravo (2003)

2.4 POLÍMEROS E SUA APLICAÇÃO COMO MATRIZ EM COMPÓSITOS

Polímeros são macromoléculas compostas por meros, os quais consistem em repetições da mesma molécula, ligados entre si por ligações covalentes. A síntese de um polímero depende do tipo de estrutura química do monômero ou do número médio de meros por cadeia. Todavia, as classes de polímeros podem ser divididas em três grandes grupos como plásticos, borrachas e fibras (CANEVAROLO, 2006).

Os polímeros são conhecidos como materiais plásticos e de borracha. Muitos deles são compostos orgânicos constituídos por carbono, hidrogênio e outros elementos não metálicos (CALLISTER, 2012).

Os polímeros são compostos de uma larga faixa de valores de massa molar. Portanto, esperam-se grandes variações em suas propriedades. O tamanho da molécula é fator determinante em suas propriedades mecânicas. O tamanho das moléculas que formam as cadeias poliméricas é responsável por diversas alterações no material, dentre elas o baixo grau de empacotamento, levando a uma tendência a falhas. Esses problemas tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula. Isto é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos de polímeros para atender as necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento (MARINUCCI, 2011).

Segundo Nielsen e Lander (1994), há vários fatores estruturais nos polímeros que afetam suas propriedades e conseqüentemente suas aplicações. A maioria dos materiais plásticos é usada na produção de compósitos devido a gama de propriedades mecânicas aliadas ao baixo custo. Por esse motivo torna-se imprescindível o estudo de suas propriedades mecânicas. Dentre alguns dos fatores estruturais mais importantes a serem estudados para aplicação em compósitos estão: o peso molecular, a ramificação, a cristalinidade e morfologia do cristal, a orientação molecular. Esses fatores influenciarão na interação com o reforço.

2.5 O POLÍMERO BIODEGRADÁVEL POLI-HIDROXIBUTIRATO (PHB) E SUA SÍNTESE

A busca incessante por tecnologias de ciclo sustentável vem crescendo, atualmente, não somente em função da preocupação ambiental, como também em função de custos e disponibilidade de matéria-prima. Aliando-se a isso, a substituição e a introdução de polímeros biodegradáveis em blendas, com polímeros sintéticos, confere ao material composto, uma melhor degradação, quando descartado em aterros (ANDERSON, 1990).

Os plásticos biodegradáveis, também denominados plásticos biológicos ou bioplásticos, foram desenvolvidos com o intuito de resolver o problema da não biodegradabilidade em aterros sanitários dos polímeros convencionais (ABNT, 2008). Segundo Mohanty (2005), a participação de plásticos biodegradáveis permanece mínima no mercado internacional, o que se explica pelo fato de ainda apresentarem aplicações mais limitadas que os sintéticos, por serem menos flexíveis e também mais caros. Em contrapartida, existem inúmeras vantagens para sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente (BELGACEM, 2008).

Em 1925, Maurice Lemoigne, na França, descreveu pela primeira vez o PHB como um poliéster alifático solúvel em clorofórmio, produzido no interior citoplasmático das células da bactéria *bacillus megaterium*. O PHB representa 95% de todo o polímero armazenado no interior desse microrganismo. Posteriormente, foi descoberto que este tinha a função de reserva energética, nas bactérias, na forma

de grânulos, bem como o amido e o glicogênio. Segundo Sudesh e Abe (2000), a Figura 4 mostra a imagem da *rastonia eutropha* com 90% de PHB em seu interior.

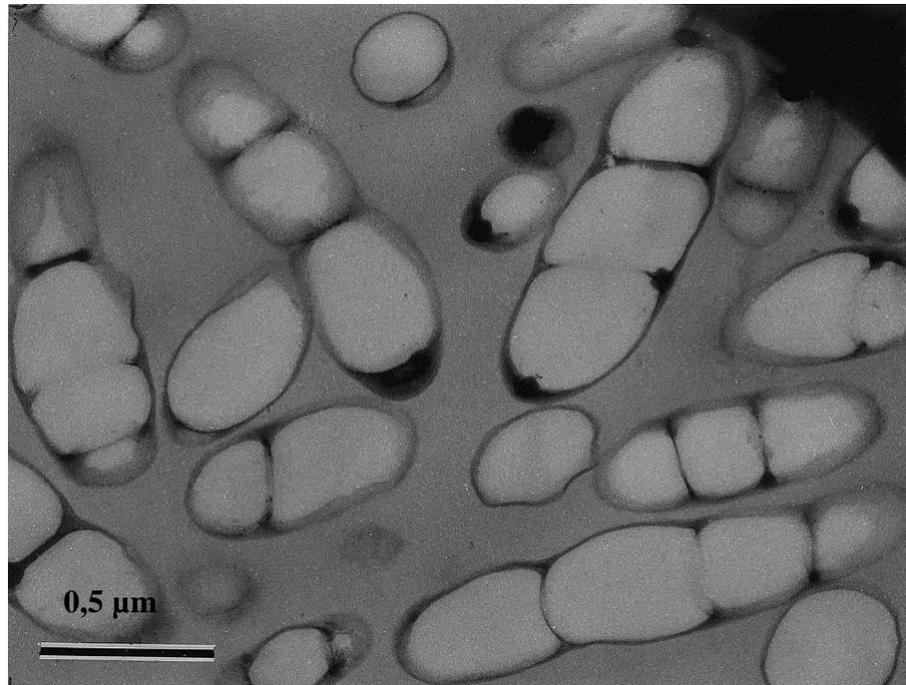


Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de colônia de *rastonia eutropha* contendo 90% de seu organismo preenchido por PHB

Na década de 90 iniciou-se no Brasil o desenvolvimento de tecnologias para produção de plásticos biodegradáveis empregando como matéria prima derivados da cana de açúcar. Essa tecnologia propiciou o início da produção de polímeros da família dos Polihidroxicanoatos (PHAs), que podem ser produzidos por bactérias em biorreatores a partir de açúcares (NONATO, 2001).

Os polímeros biodegradáveis são materiais que degradam em presença de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂ e CH₄, componentes celulares e outros produtos (ROSA et al., 2002).

A degradação ocorre quando o material é usado como nutriente por um determinado conjunto de micro-organismos (bactérias, fungos ou algas) que existe no meio ambiente. O material é degradado, gerando CO₂, CH₄, H₂O e outros componentes celulares. Estes deverão ter a capacidade de se degradarem em segurança, sem gerar outros problemas ambientais, como a proliferação dos microrganismos que o consome (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os PHAs são polímeros lineares obtidos através da fermentação de lipídios e açúcares por bactérias. As famílias de PHAs podem produzir mais de cem diferentes polímeros, dentre esses, o polihidroxibutirato (PHB), um poliéster que é produzido através de processos biossintéticos da sacarose por meio de bactérias específicas, microrganismos procarióticos e eucarióticos ou por uma cepa delas (SANTOS, 2005).

A síntese do polímero orgânico dá-se no interior da parede celular do microrganismo. Ocorre sob a forma de grânulos citoplasmáticos de reserva, que constituem uma fonte de carbono e de energia, em resposta ao estresse ambiental. A síntese de PHAs por bactérias em um meio nutritivo ocorre quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação das células (N, P, Mg, Fe, etc) (ALLISON, 2012).

Atualmente, o PHB é produzido por diversas bactérias, entre elas a mais utilizada é a *Ralstonia eutropha* (H16) que foi clonada e caracterizada com melhorias para a produção do PHB. Outros estudos descrevem outras bactérias com a mesma função de armazenar o PHB, como *Caulobacter crescentus*. (COUTINHO et al., 2004).

Segundo Silva (2007), o PHB é um homopolímero composto por unidades monoméricas de quatro átomos de carbono. Aspecto relevante na sua produção é o fato de que suas propriedades e aplicações dependem diretamente da massa molar e distribuição monomérica. De acordo com outros estudos, alguns fatores, como o meio de produção, podem influenciar a formação dessa massa molar.

Por ser um material sintetizado por bactérias, o PHB possui uma estrutura regular tornando-o cristalino e quebradiço. Sua temperatura de cristalização faz com que o grau de cristalinidade aumente com o tempo, restringindo assim a mobilidade da fase amorfa (QUENTAL, 2010). Entretanto essas características podem proporcionar melhorias no material quando recebem cargas ou reforços, na formação de compósitos.

Este termoplástico possui propriedades mecânicas semelhantes as do Polipropileno (PP), polímero de origem fóssil. Possui um grau considerável de cristalinidade, pureza óptica, resistência à água, resistência à mistura, resistência à radiação ultravioleta, além de ser biocompatível e ter alta regularidade de cadeia carbônica (TELLES, 2011).

O processo de cristalização dos polímeros ocorre através de núcleos individuais. Cadeias poliméricas vão se organizando em forma de placas, denominadas de lamelas, essas placas orientam-se radialmente, a partir do núcleo. Deste modo, criam-se agregados esféricos denominados de esferulitos. Conforme Rodrigues (2005), a característica quebradiça se deve à formação de grandes esferulitos. A degradação térmica do PHB ocorre com o aquecimento desse poliéster a temperaturas não muito distantes do seu ponto de fusão 175 a 250°C. Nessas condições ocorre a quebra das ligações ésteres entre as unidades repetitivas e a rápida redução de sua massa molar média. A degradação do PHB produz principalmente oligômeros, que formam sua cadeia polimérica, como mostra Figura 5. Entretanto, o PHB possui estreita janela de processamento e instabilidade térmica próxima à temperatura de fusão, em torno de 180°C (BRUNEL, 2008).

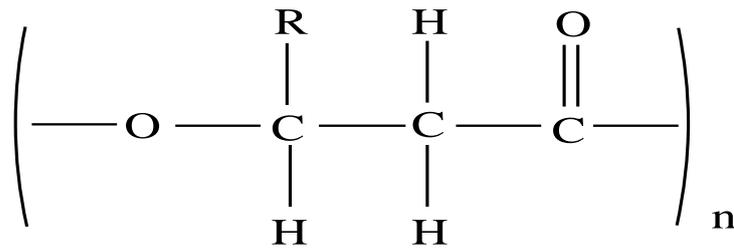


Figura 5 - Estrutura química do polihidroxicanoato (PHB)
Fonte: Rodrigues (2005)

Dentre as principais bactérias que sintetizam o PHB estão a *Ralstonia eutropha*, modificada geneticamente para consumir sacarose, *Methylotrophic bacterium*, *Alcagenes eutrophus* e a *Cupriavidus necator*, estão entre as principais. Conforme Tabela 3, além destas bactérias, outras podem também ser encontradas.

Segundo Telles (2011), a seleção do microrganismo depende principalmente da capacidade que tem para acumular polihidroxicanoatos, além da disponibilidade do mercado e das condições de produção da bactéria em grande escala. A Figura 6 mostra os percentuais de produção do polímero de cada um dos microrganismos capazes de produzir o PHB.

Tabela 3 – Copolímeros produzidos de acordo com a espécie e o substrato sintetizado por espécie de bactérias

ESPÉCIE BACTERIANA	SUBSTRATO CARBÔNICO	COPOLÍMERO ALEATÓRIO
<i>Ralstonia eutropha</i>	Ácido Propiônico Ácido Pentanoico	(R)-3PHB-(R)-3HV
<i>Aeromonas caviae</i>	Óleos Vegetais Ácidos Graxos	(R)-3PHB-(R)-3HHx
<i>Pseudomonas sp</i>	Açúcar	(R)-3HD-(R)3HA
<i>Ralstonia eutropha</i> <i>Alcaligenes latus</i> <i>Comomonas acidvorans</i>	Ácido 4-hidroxibutírico γ-Butirolactona 1,4-Butanodiol 1,6-Hexanodiol	(R)-3HD-4HB

Fonte: Baseado em Tsuge (2002)

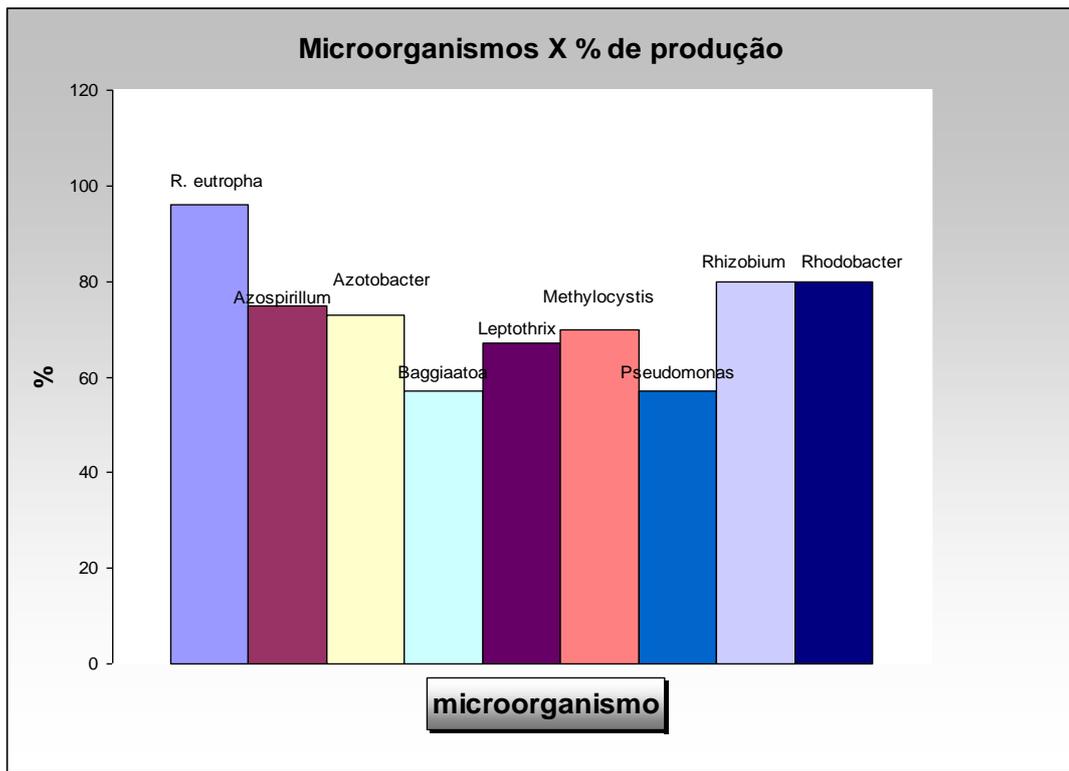


Figura 6 – Produção percentual do PHB por microrganismos
Fonte: Baseado em Rediff (apud VIEGAS, 2005)

O processo de produção do PHB e seu copolímero polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato a partir de hidrolisados de bagaço de cana-de-açúcar é patenteado por Silva et. al (2003), conforme descrição a seguir:

O estudo desenvolvido que descreve o processo para obtenção de polihidroxibutirato e polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato, por via microbiana, caracterizado por empregar como principal matéria-prima o hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar e os principais açúcares nele contidos, bem como bactérias do gênero *burkholderia* e *achromobacter*. Quando hidrolisado de bagaço é empregado no processo, a eliminação de componentes tóxicos nele presentes, pelo uso de procedimentos físicos e químicos pode ser necessária. As bactérias são cultivadas em meio nutritivo contendo como fontes de carbono o hidrolisado de bagaço de cana-de-açúcar e os principais açúcares nele contidos, além de outros componentes como nitrogênio, fósforo, enxofre, magnésio, potássio e oxigênio, além de micronutrientes como, molibdênio, manganês, cobalto, zinco, níquel, cobre, boro para que ocorra a multiplicação da biomassa celular, bem como precursores de hidroxivalerato como ácidos carboxílicos, álcoois ou hidrocarbonetos com número ímpar de carbono na cadeia principal, quando o copolímero for o produto alvo. A produção de até 80% da biomassa seca em polímero é induzida por meio da limitação ou exaustão, simultânea ou não, no meio de cultura, de um ou mais dos nutrientes essenciais ao crescimento, porém com fornecimento da fonte de carbono. O material produzido é concentrado por métodos convencionais (filtração, centrifugação, sedimentação), extraído empregando-se um solvente orgânico seguido de precipitação com um agente orgânico não solvente. Enzimas (proteases, lipases e lacases, entre outras), em conjunto ou não, podem também ser utilizadas para o rompimento celular, auxiliadas ou não pela presença de tensoativos. A mistura deverá sofrer sedimentação, centrifugação ou filtração, seguidas por uma operação de secagem dos grânulos.

2.6 MATERIAIS COMPÓSITOS E CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO REFORÇO

A civilização atual dispõe de uma variedade infinita de materiais de engenharia utilizados para as mais diversas aplicações na nossa civilização. No entanto, muitos materiais vêm sendo utilizados desde os tempos mais remotos. Estes são agrupados para o estudo de materiais da engenharia em três grandes grupos: metálicos, cerâmicos e poliméricos (HECK, 2009). Dentre esses vários materiais são possíveis diversas combinações, entre o mesmo grupo ou parte de grupos diferentes.

Os materiais disponíveis e suas aplicações são tão variáveis que é necessário classificá-los em categorias de acordo com sua aplicação. O estudo das propriedades dos materiais vem corroborar com a seleção de materiais (FISCHER 2009). Outras referências concluem que pela incessante busca de propriedades

adequadas, para cada aplicação, tenha surgido o grande interesse por materiais compósitos, com intuito de satisfazer exigências presentes em diferentes materiais, os quais se aplicam principalmente ao grupo dos polímeros.

A fabricação de tecidos pode ter sido o primeiro material compósito elaborado pelos antigos povos. A fabricação de tecidos manuais e a fiação de fibras como linho, juta e algodão e a combinação desses, pode ter sido um dos primeiros materiais compósitos utilizados, bem como a construção de casas de barro com o reforço de fibras, com o intuito de aumentar a integridade estrutural ao material de construção (VENTURA, 2009).

O objetivo de um compósito é atingir uma combinação de propriedades que não é obtida por um material individualmente e, também, incorporar as melhores características de cada um dos materiais que o compõem (CALLISTER, 2012).

Compósitos poliméricos com reforços lignocelulósicos têm sido uma demanda do mercado, principalmente, da construção civil, nos últimos anos, visando à compatibilidade do uso de materiais que contribuem para a conservação de energia e o reaproveitamento de materiais de descarte da produção agrícola (HATAKEYEMA, 2000).

Um compósito é definido como um material que consiste de duas ou mais fases numa escala macroscópica, na qual as propriedades mecânicas são projetadas para serem otimizadas. Usualmente uma fase é constituída de um material contínuo denominado de matriz que é preenchida com outra fase mais rígida e resistente denominada reforço, que poderá ser contínuo ou descontínuo (MARINUCCI 2011). Os compósitos estruturais são combinações de compósitos e de materiais homogêneos.

As propriedades de um compósito dependem das propriedades de seus constituintes, matriz e reforço, e das características geométricas e volumétricas do reforço. A homogeneidade e uniformidade do material são determinadas pela distribuição do reforço (DANIEL; ISHAI, 1994). Desse modo, a adição das fibras tem o objetivo de melhorar, principalmente, o desempenho mecânico de polímeros e permitir sua utilização em aplicações nas quais o polímero puro poderia falhar mecanicamente (CANEVAROLO, 2010).

Segundo Callister (2012), os compósitos recebem classificação conforme o reforço aplicado, o que é exemplificado na Figura 7, a qual evidência três principais divisões: a) os compósitos reforçados com partículas de dimensões aproximadas e

distribuídas aleatoriamente de forma equiaxial; b) os compósitos reforçados com fibras, as quais são distribuídas conforme a geometria das fibras, em razão da relação do comprimento e do diâmetro; c) os compósitos estruturais, reforçados com geometria e forma bem definidas.

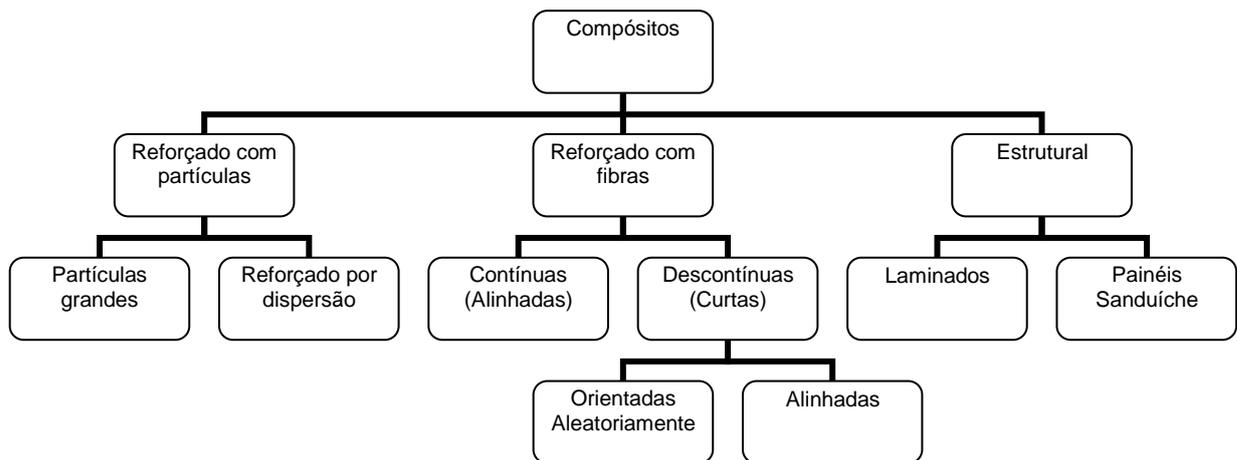


Figura 7- Classificação de compósitos quanto ao reforço
Fonte: Baseado em Callister (2012)

2.7 TRATAMENTO SUPERFICIAL DE LIGNOCELULÓSICOS

O emprego de materiais lignocelulósicos em compósitos de matrizes poliméricas é um grande desafio à engenharia de materiais. Sua implementação como reforço depende da compatibilidade e estabilidade entre os dois materiais: a fibra e a matriz. A otimização da aderência entre elas é determinante para se obter novas propriedades do material (THOMAS, 2011).

Normalmente, a falta de interação interfacial entre fibras e matrizes é o principal problema encontrado, pois as matrizes poliméricas têm comportamento hidrofóbico, enquanto que os materiais lignocelulósicos são hidrofílicos. (KIM et al., 2008).

Para que se obtenham boas propriedades em compósitos é necessário que haja afinidade entre a matriz e o reforço para melhorar a adesão interfacial entre ambos. Quando essa afinidade não é natural, uma das alternativas é a modificação

química através de diversos métodos. Esta é necessária para diminuir o caráter hidrofílico das fibras naturais e aumentar a adesão interfacial das mesmas com a matriz biodegradável apolar (BRIASSOULIS, 2004).

Os tratamentos químicos, empregados com a finalidade de melhorar a adesão entre a fibra e a matriz são aqueles em que se emprega algum tipo de substância química que irá interferir na estrutura da fibra, permitindo assim maior interação entre os constituintes do compósito (ALBINANTE, 2013). Para aumentar a adesão interfacial entre as fibras naturais e um polímero, algumas estratégias têm sido propostas, dentre elas os mais variados tratamentos químicos. Dentre estes, emprega-se tratamentos com ácidos, bases ou simplesmente água. Os efeitos destes tratamentos variam de acordo com a composição da fibra, principalmente em relação à proporção de celulose.

A intenção do tratamento superficial é provocar uma ligação entre os diferentes materiais. Isso pode ser conseguido por meio de três tipos de ligação: química efetiva, de caráter covalente; hidrogênio; ácido-base. Existem inúmeros tipos de tratamentos químicos e sua influência sobre propriedades dos compósitos - fibra + polímero - preparados com a fibra tratada (BRÍGIDA et al., 2010).

Segundo Leão et al. (2012), os três melhores tratamentos para melhoria da adesão entre fibra e matriz são: a) o tratamento com água quente a 80°C, por 2 horas; b) com solução de NaOH a 2%, também por 2 horas; c) uma sequência de tratamentos, com água quente a 80°C, posteriormente com solução de extran a 20% (v/v), solução de acetona- água 1:1 (v/v) e finalmente com a solução de NaOH a 10% (m/v). Dentre eles, o que obteve melhor resultado foi o tratamento com água quente destilada a 80°C, por 2 horas.

2.8 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE MATRIZES POLIMÉRICAS COM REFORÇO DE FIBRAS NATURAIS

Quando em uso os materiais são submetidos a diversas forças e cargas. Em tais situações torna-se necessário conhecer suas características e projetar seu uso de tal maneira que a deformação não cause efeito catastrófico na peça projetada. As propriedades mecânicas dos materiais são determinadas em experimentos de

laboratório, da forma mais realista possível, levando-se em consideração várias as condições de uso. Dentre alguns fatores considerados estão a natureza da carga - que pode ser de tração, compressão, impacto ou cisalhamento, além da temperatura de ensaio e do tempo em que o corpo de prova é submetido à carga. (CALLISTER, 2012).

A matriz polimérica PHB contribui para o comportamento mecânico do compósito visto que, com a inserção de reforços, ela tende a formar numerosos e pequenos esferulitos que geram melhorias nas propriedades mecânicas do material de engenharia (CARLI, 2012).

Características microestruturais como diâmetro, orientação e modo de dispersão, bem como o comprimento e a fração volumétrica influenciam também nas propriedades dos materiais compósitos fibrosos (CRAWFORD, 1998).

Segundo Corradini et al. (2009), a utilização de fibras de coco como reforço apresenta propriedades mecânicas superiores a vários polímeros biodegradáveis.

De um modo geral, existem poucos estudos na literatura com relação a reforços com cascas de arroz e matrizes poliméricas biodegradáveis. No entanto, existem muitos estudos com matrizes poliméricas originárias de olefinas. Estes estudos consideram que, com o aumento de percentual de cascas de arroz no compósito, o módulo de Young e o módulo de flexão aumentam (YANG et al., 2006).

2.9 ENSAIOS DE TRAÇÃO E IMPACTO DE MATRIZES POLIMÉRICAS REFORÇADAS COM FIBRAS NATURAIS

Um dos ensaios mais difundidos para determinar deformação máxima suportada por um corpo de prova é a tração. Este pode ser empregado para determinação de propriedades mecânicas dos materiais. O ensaio se dá pela deformação uniaxial ao longo do eixo do corpo de prova até sua fratura. O corpo de prova pode ser de seção transversal circular, mais comum, ou retangular. Essa configuração de corpo de prova é ideal para que a deformação fique confinada na região central, podendo assim ser determinada por variação de comprimento. O comprimento útil é aplicado em cálculos de ductilidade. A máquina de ensaio de

tração é projetada para alongar o corpo de prova a uma taxa constante, ao mesmo tempo em que mede simultaneamente a carga aplicada (CALLISTER, 2012).

Em relação ao ensaio de resistência ao impacto, geralmente percebe-se um pequeno decréscimo da resistência à medida que se dá um aumento no teor de carga adicionada, esse fato é observado de acordo com a geometria das fibras. Entretanto, a inserção de reforço lignocelulósico confere à matriz polimérica um comportamento mais viscoso do que o polímero puro. De um modo geral, as propriedades mecânicas melhoram em relação ao polímero puro, ou pelo menos, não são alteradas de modo significativo (SIRELLI, 2008).

2.10 CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A razão principal para utilização deste equipamento é a alta resolução com que as amostras podem ser observadas. Valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nanômetro.

O primeiro MEV utilizado para observação de amostras foi descrito por Zworykin e colaboradores em 1942. Os autores caracterizaram o equipamento como um emissor de elétrons secundários que poderia ser responsável pelo contraste topográfico da imagem gerada. Na primeira visualização, o coletor foi polarizado positivamente em relação à amostra com 50 Volts.

Um MEV utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia, permitindo a identificação de elementos químicos pela morfologia desses compostos sólidos. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite,

também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (MACHADO, 2007).

2.11 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E POR ANÁLISE DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A TGA baseia-se em estudos de variação de massa de uma amostra proveniente de uma transformação química ou física, como uma oxidação, decomposição, degradação, ou ainda condensação e evaporação, em função da temperatura e do tempo. Essa técnica permite a caracterização do perfil de degradação de polímeros e de muitos outros materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química dos materiais e, conseqüentemente, suas propriedades físicas. Entretanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, permite demonstrar o perfil da estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (MOTHÉ et al., 2009).

A análise da DSC trabalha de acordo com o princípio de transferência de calor, medindo variações de entalpia (ΔH), principalmente as de fusão e de degradação. Essas variações são caracterizadas por uma construção tridimensional simétrica que proporciona um aquecimento homogêneo, na amostra. Essa análise garante a detecção com grande sensibilidade calorimétrica da estabilidade e das regiões correspondentes aos eventos térmicos, produzindo linhas base por todo o ciclo de aquecimento da amostra (NETZSCH, 2014)

2.12 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

No Infravermelho com transformada de Fourier é um equipamento analítico de alta sensibilidade que dá informações sobre o ambiente químico das espécies. Do ponto

de vista prático, o aparelho é relativamente barato, amplamente disponível e fácil de usar. Este equipamento tem funcionamento baseado em frequências as bandas de absorção, por infravermelho. Entretanto, a precisão dos resultados de FTIR depende da precisão do coeficiente de absorção molar, que deve ser determinado por análises independentes com métodos mais precisos (AUBAUD et al., 2009).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS

As fibras de coco utilizadas neste trabalho foram gentilmente fornecidas pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). São procedentes da Cooperativa Agropecuária Rio Formoso dos Produtores de Frutas de Responsabilidade Ltda. (COOPERCOCOS), situada em Planaltina – DF.

As cascas de arroz utilizadas neste estudo são originárias da safra 2012 e foram fornecidas pelo Engenho de Beneficiamento de Arroz SANO, da cidade de Uruguaiana no Rio Grande do Sul.

O PHB foi fornecido, em pó, pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), procedente da empresa PHB Industrial, localizada na cidade de Serrana no Estado de São Paulo. A descrição de algumas propriedades físicas do PHB é mostrada na Tabela 4

Tabela 4 - Propriedades físicas fornecidas pelo fabricante PHB Industrial.

PROPRIEDADES	VALORES
Densidade a 25°C (g/ cm ³)	1,25
Massa Molar Ponderal Media (g/mol)	250000 a 600000
Ponto de Fusão (°C)	169 a 172
Temperatura de transição Vítreia (°C)	1 a 5
Temperatura de Decomposição (°C)	250
Cristalinidade (%)	50 a 70
Calor Específico (J/ kg.°C)	1,35 a 1,4

A Figura 8 mostra um fluxograma representativo do estudo realizado neste trabalho, envolvendo aspectos relacionados à caracterização, obtenção dos compósitos e ensaios dos materiais desenvolvidos em todas as etapas.

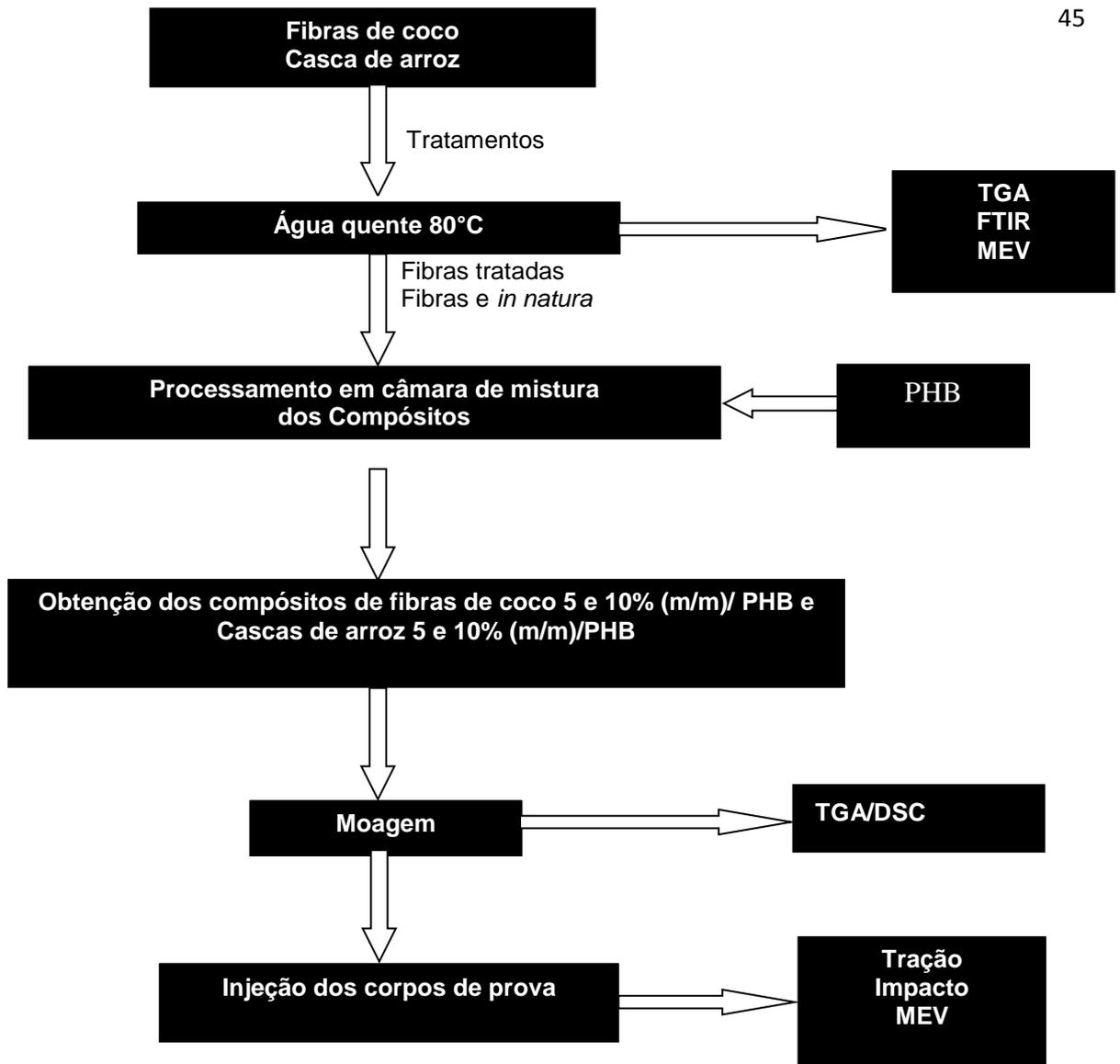


Figura 8 - Fluxograma esquemático da metodologia empregada neste trabalho

3.2 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE UMIDADE DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO

Inicialmente as cascas de arroz e as fibras de coco foram mantidas ao ar livre por sete dias. Logo depois, foram colocadas em um pesa filtro cerca de 2g de fibra, em triplicata. Em seguida, as fibras foram secas em estufa a uma temperatura de 105°C por 24 horas. Após resfriadas em dessecador as fibras foram pesadas, até massa constante. O teor de umidade de equilíbrio foi calculado utilizando a equação (1) apresentada.

Determinação de umidade

$$H = \frac{P_{ar} - P_{est}}{P_{ar}} \times 100 \quad (1)$$

Onde P_{ar} é o peso das fibras em temperatura ambiente e P_{est} é o peso das fibras após secagem em estufa.

3.3 TRATAMENTO SUPERFICIAL DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO

A pesquisa aqui desenvolvida adotou o mesmo tratamento superficial adotado por Leão et al. (2012), isto é, tratamento com água quente a 80°C. Este tratamento foi escolhido por se tratar de um tratamento que apresentou menor perda de massa, retirada dos extrativos superficiais, sem perda de lignina e celulose e por não conter solventes que agridam o meio ambiente.

Cerca de 100 g de fibras (duplicata), foram tratadas com 1 litro de água destilada. A mistura foi aquecida até 80°C e a partir dessa temperatura a reação se processou por mais 2 horas. Após o resfriamento, retiraram-se as fibras da água destilada. Logo após, as fibras foram secas em temperatura ambiente, seguidas de estufa a 80°C por 2 horas. Nesta etapa, calculou-se o rendimento do processo, por diferença de massa.

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CASCA DE ARROZ, FIBRA DE COCO E DOS COMPÓSITOS FRATURADOS

As amostras analisadas foram submetidas anteriormente ao recobrimento metálico com ouro com espessura de 8 nm sob atmosfera de argônio, usando o equipamento de recobrimento metálico da marca Balzers modelo SCD 050 Sputter Coater. Logo depois, as fibras foram analisadas utilizando um microscópio da marca

JEOL modelo JSM – 7001F. Foi utilizado um detector de elétrons secundários e o equipamento operou com uma potência de 15 a 20 kW.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO

As fibras *in natura* e as tratadas com água quente foram secas em estufa a 105°C por 2 horas e resfriadas em dessecador durante 24 horas. O equipamento empregado para esta análise foi um Espectrofotômetro Nicolet iS10 da Thermo Scientific Laboratório de Análise Instrumental da Faculdade do Gama (FGA)/ Universidade de Brasília (UnB) As amostras foram analisadas na região do infravermelho entre 4000 a 400 cm^{-1} com intervalos de 4 cm^{-1} e 128 scans.

3.6 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO

Para obter os compósitos, as fibras foram secas em estufa a 110°C por 3 horas e o PHB, em pó, foi seco a mesma temperatura de 110°C, por 2 horas. Os materiais foram pesados a uma proporção de 10% e 20% (m/m) de fibras. Foram realizadas duas bateladas de cada composição, em câmara de mistura – Hooke Rhomix a temperatura de 160°C, por 7 minutos com rotação de 60 rpm. Inicialmente as fibras foram introduzidas na câmara, antes do polímero, em pó, até completar 70% do volume total. Obteve-se aproximadamente 100 gramas de cada material compósito. O tempo de mistura foi de 7 minutos para cada material compósito (fibra e matriz).

Depois de secos, os compósitos foram triturados em moinho granulador da marca RONE, até passar por peneira de 13 mm. Posteriormente, o material foi injetado na Mini Injetora Haake – Thermo Scientific a uma pressão de 220 bar com recalque de 180 bar, com tempo de injeção de 5 segundos e temperatura de trabalho entre 180°C a 210°C, e temperatura do molde de 40°C. Foram

confeccionados 90 corpos de prova do tipo gravata, para ensaio de tração e do tipo izod para ensaio de impacto.

3.7 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO POR TRAÇÃO

Foram utilizados corpos de prova em forma de gravata do tipo IV e tamanho conforme as dimensões da norma ASTM D638 descrito na figura 9.

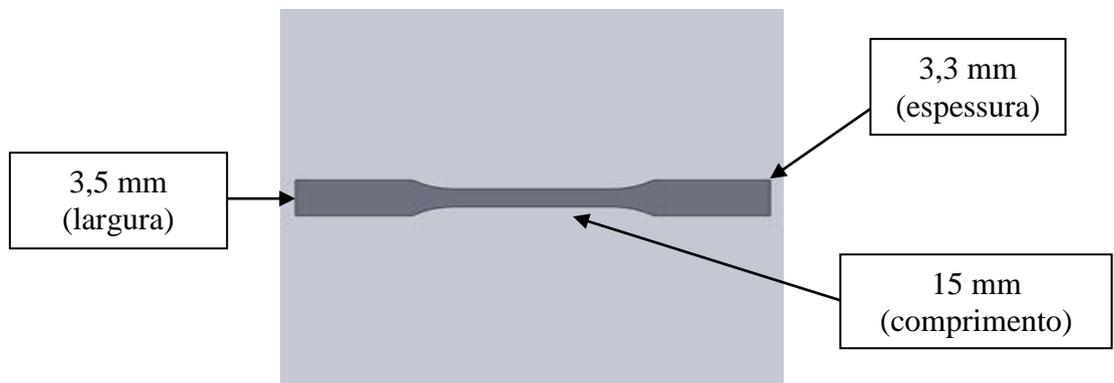


Figura 9 - Corpo de prova submetido a ensaio de tração

Os corpos de prova foram ambientados por 24 horas a 23°C com umidade de 50% para a realização do ensaio em máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 10.000 à uma velocidade de 10 mm/min e conforme norma ASTM D 638.

3.8 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO POR IMPACTO

Com o auxílio de uma máquina de impacto CEAST, os corpos de prova, em forma de barra com espessura de 3,2 mm e largura de 10,12 mm com entalhe, foram presos verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 2,75 J de energia de um martelo instrumentado em forma de pêndulo. Os testes de impacto Izod foram realizados, em triplicata, segundo norma ASTM D 256-97 a 23°C após 40 horas de sua moldagem por injeção e 48 horas após a realização do entalhe.

3.9 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR TG/DSC DAS FIBRAS E DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADOS COM CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO

As análises foram realizadas em cadinho de platina com cerca de 10 mg de amostra em uma faixa de temperatura ambiente a 500°C sob atmosfera de N₂ (fluxo de 100 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹. As amostras foram analisadas em um analisador termogravimétrico TGA/DSC simultâneo da TA *Instruments*, modelo SDT Q 600 *Instruments*.

O percentual de cristalinidade (X_c) foi calculado por comparação dos valores medidos, para o material 100% cristalino. A cristalinidade de cada material analisado, PHB e os compósitos (fibras de coco/PHB e cascas de arroz/PHB) foram determinados, pela Equação 2, onde $\Delta H_{of} = 146 J.g^{-1}$ para 100% do material cristalino, ΔH_f se refere a entalpia de fusão para cada amostra e w é a fração em massa de PHB no compósito.

EQUAÇÃO 1

$$X_c = \frac{\Delta H_f \cdot 100}{\Delta H_{of} \cdot w}, \quad (2)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO *IN NATURA*

O teor de umidade das fibras naturais está relacionado com o seu teor de água presente nas fibras. Este valor foi determinado experimentalmente para a casca de arroz e para as fibras de coco conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Teor de umidade de equilíbrio das fibras

TIPO DE FIBRA	TEOR DE UMIDADE (%)
Casca de arroz	11,8 ± 0,3
Fibras de coco	8,1 ± 0,1

As fibras naturais absorvem umidade. Esse poder hidrofílico está relacionado com a sua composição química, especificamente aos grupos hidroxilas, associados às macromoléculas da parede celular. Portanto, a estrutura geométrica e percentuais de celulose e hemicelulose determina esse percentual (HILL et al., 2009). Em trabalho recente realizado por Joseph et al. (1999), as fibras naturais geralmente apresentam de 8% a 13% (m/m) de umidade. Desta forma, os teores de umidade encontrados correspondem à literatura.

4.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO

Conforme o item 3.3 referente à metodologia da pesquisa aqui apresentada, foi realizado o tratamento com água quente a 80°C das fibras *in natura*. A Tabela 6 mostra os resultados de rendimento dos tratamentos aplicados.

Tabela 6 - Rendimento do tratamento aplicado a fibras de coco e cascas de arroz

AMOSTRAS	MASSA ANTES DA MODIFICAÇÃO (g)	MASSA APÓS A MODIFICAÇÃO (g)	PERDA DE MASSA (%)
Casca de arroz	104,3	92,4	11
Fibras de coco	115,2	103,4	10

No tratamento com água houve uma perda de 11% em relação à massa inicial da casca de arroz e de 10% na fibra de coco, evidenciando pouca quantidade de extrativos solúveis em água. Conforme Luz (2008), os extrativos solúveis em água podem conter uma parcela considerável de carboidratos, gomas, proteínas e sais inorgânicos. Segundo Leão et al. (2012), o tratamento com água quente removeu parte dos resíduos, de forma que este tratamento não extraiu componentes internos da fibra o que provocaria alterações nas suas propriedades. O valor encontrado nesta literatura foi de 9,27% em relação à massa inicial de fibras.

Na Figura 10 são apresentadas imagens microscópicas das amostras da casca de arroz não tratadas e tratadas: casca *in natura* (A), casca tratada com água quente a 80°C (B). Neste tratamento não foram observadas alterações na coloração das cascas.



Figura 10 - Imagens microscópicas da casca de arroz: cascas *in natura* (A), cascas tratadas com água quente a 80°C (B)

Na Figura 11 são apresentadas imagens microscópicas das fibras de coco *in natura* (A) e das fibras de coco tratada com água quente a 80°C (B). Neste tratamento observou-se uma pequena alteração na coloração das fibras, de marrom médio para marrom claro.

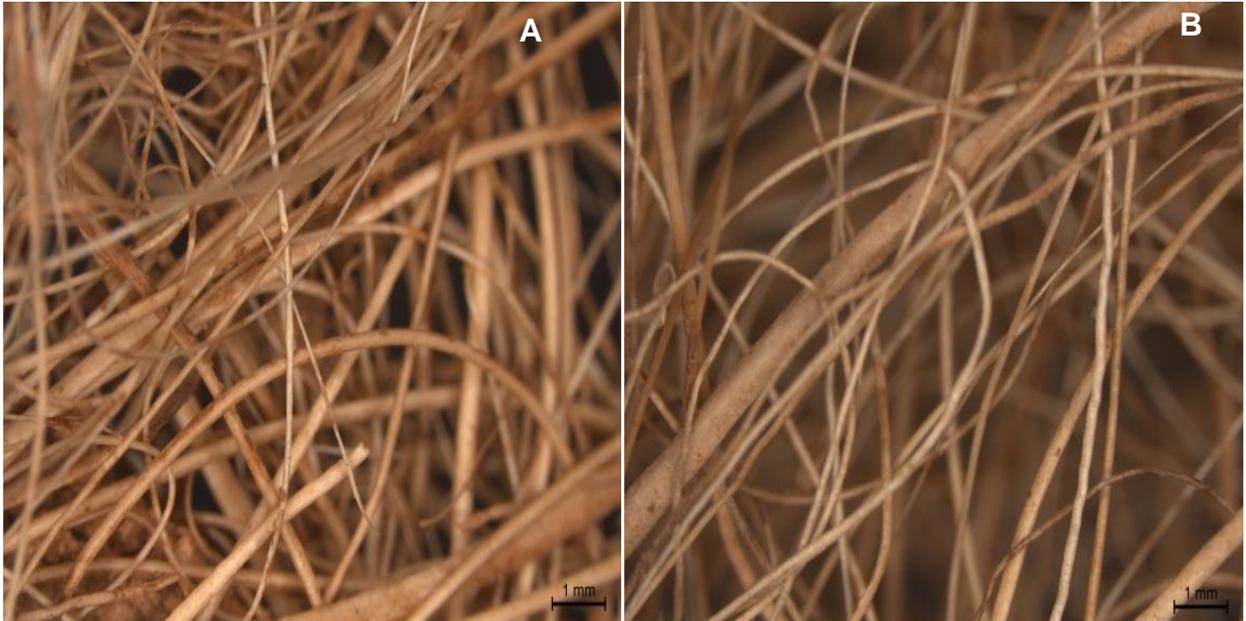


Figura 11 - Imagens de microscópicas das fibras de coco não tratadas e tratadas: fibras *in natura* (A), fibra tratada com água quente a 80°C (B).

As fibras lignocelulósicas são basicamente constituídas por celulose, hemicelulose e lignina, além das ceras e compostos inorgânicos (cinzas). No entanto, é de grande importância a determinação desses constituintes, pois os mesmos caracterizam as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais. As fibras lignocelulósicas são submetidas a uma hidrólise ácida, com a finalidade de quebrar ligações entre celulose, hemicelulose e lignina (HICKERT, 2010; LEÃO et al., 2012). Neste procedimento ocorre à dissociação, ou seja, a quebra das ligações, entre a celulose, hemicelulose e lignina. Durante esse processo ocorre a modificação estrutural da lignina e a dissociação da hemicelulose, diminuindo o tamanho das partículas das fibras lignocelulósicas. Essas quebras resultam na produção de monômeros, ocorrendo à degradação de hexoses e pentoses. Entretanto, a lignina não é totalmente solubilizada, restando a maior parte insolúvel. Durante o resfriamento do processo, a lignina se condensa e precipita, em ambiente ácido (SANTOS, 2010).

Por meio da hidrólise ácida, determinou-se a composição química da casca de arroz e da fibra de coco (HICKERT, 2010; LEÃO et al., 2012). A Tabela 7 mostra os resultados de cada componente presente na casca de arroz e nas fibras de coco. Segundo Benini (2011), o método de hidrólise ácida com ácido sulfúrico, provoca a despolimerização do polissacarídeo.

Tabela 7 - Composição química das cascas de arroz e das fibras de coco *in natura* (KICKERT, 2010; LEÃO, 2012)

COMPONENTES	CASCA DE ARROZ % (m/m)	FIBRAS DE COCO % (m/m)
Glicose	34.1	26.3
Celobiose	0.4	1.6
Hidroximetilfurfural	0.3	0.0
Xilose	12.7	14.3
Arabinose	1.3	2.3
Ácido Acético	1.3	2.7
Furfural	0.9	0.4
Lignina Insolúvel	22.9	40.7
Lignina Solúvel	6.1	0.3
Extrativos	3.1	8.6
Cinzas	16.9	1.3
Total	100	98.7

A partir da obtenção dos componentes que constituem as fibras lignocelulósicas, os mesmos foram somados para se obter a quantidade total de celulose, hemicelulose e lignina presente nas cascas de arroz e nas fibras de coco, como mostrado na Tabela 8.

A celulose representa o somatório da glicose, celobiose e Hidroximetilfurfural (HMF) . A hemicelulose é formada pela xilose, arabinose, ácido acético e furfural. Por sua vez, a lignina representa o somatório da lignina solúvel e insolúvel.

Tabela 8 - Composição química da casca de arroz e da fibra de coco *in natura*.

TIPO DE FIBRA	CELULOSE (%)	HEMICELULOSE (%)	LIGNINA (%)
Casca de arroz	34.8	16.2	29
Fibra de coco	27.9	19.7	41

Segundo Moraes et al. (2010), os extrativos podem ser definidos como compostos que podem ser extraídos de materiais lignocelulósicos, tanto por solventes polares quanto apolares, que não são componentes estruturais da parede celular. Nessa classe incluem-se diversos compostos de baixa ou média massa molecular, incluindo uma grande variedade de moléculas, tais como sais, açúcares e polissacarídeos (solúveis em água) e ácidos ou ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, ceras, resinas, esteróides, compostos fenólicos e glicosídeos (solúveis em solventes orgânicos).

Para o cálculo do teor de cinzas utilizou-se uma mufla para queima da matéria orgânica (HICKERT, 2010; LEÃO et al., 2012). Deste modo, foi determinado o percentual da matéria inorgânica. Ou seja, a eliminação de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre da amostra, permanecendo apenas os minerais como, por exemplo, sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, zinco e outros (MORAIS et al., 2010.).

Este resultado já era esperado, visto que na literatura muitos trabalhos destacam a maior quantidade de lignina da fibra de coco frente às outras fibras naturais (CORRADINI et al., 2009; SANTOS, 2006).

Para Luz (2004), o balanço de massa não chegou a 100% devido à presença de outros compostos de baixa massa molar e extrativos solúveis em diferentes solventes, que não puderam ser determinados nestas análises.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA CASCA DE ARROZ E DAS FIBRAS DE COCO

O efeito do tratamento na superfície da casca de arroz e da fibra de coco foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura (BENINI, 2011).

As micrografias da casca de arroz *in natura* (Figura 12 - A e B) foram comparadas com as tratadas com água quente a 80°C. (Figura 12 - C e D).

As micrografias da casca de arroz *in natura* mostram as superfícies rugosas das cascas cobertas por camadas de ceras e extrativos (BENINI, 2011). Segundo Foelkel (2009), os extrativos, localizam-se preferencialmente nas células de parênquima, canais de goma e nas tiloses que obstruem os vasos.

Por sua vez, as micrografias das cascas de arroz tratadas mostram que foi removida parte das impurezas. Segundo Leão et al. (2012), neste tipo de tratamento há uma diminuição dos extrativos e logo poderá contribuir para uma melhora na compatibilidade entre a casca tratada com água quente a 80°C e a matriz.

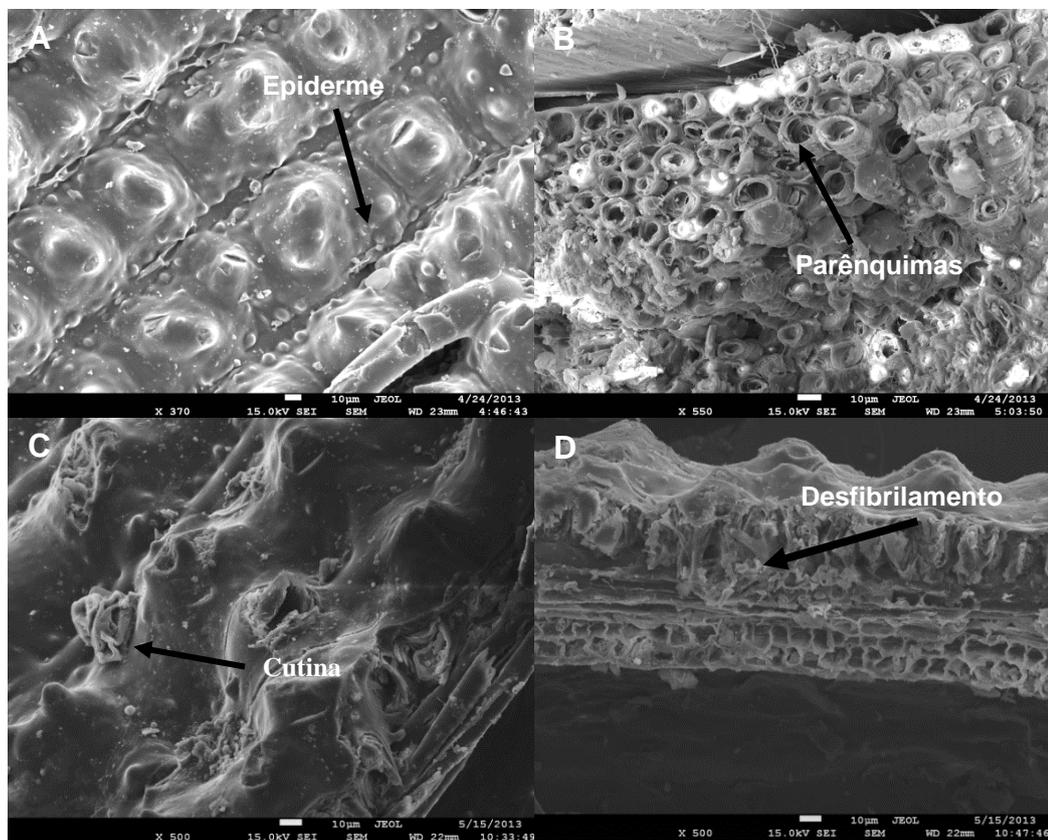


Figura 12 Micrografias obtidas em MEV das cascas de arroz *in natura* (A e B) e tratadas (C e D).

O mesmo foi observado para as fibras de coco *in natura* (Figura 13 - A e B) e tratadas com água quente a 80°C (Figura 13 - C e D).

A comparação da micrografia das fibras de coco *in natura* (Figura 13 A e B) com a micrografia das fibras de coco tratadas com água quente a 80°C (Figura 13 – C e D) mostra que foi removida parte das impurezas da camada superficial das fibras.

Segundo D’Ardie (1986), a rugosidade superficial, natural das fibras, favorece a adesão a matrizes poliméricas. O tratamento com água quente tem o intuito de aumentar essas rugosidades, expondo as fibrilas que compõem a fibra.

Conclui-se desse modo que o tratamento com água quente foi eficiente quanto à retirada de extrativos superficiais nas fibras.

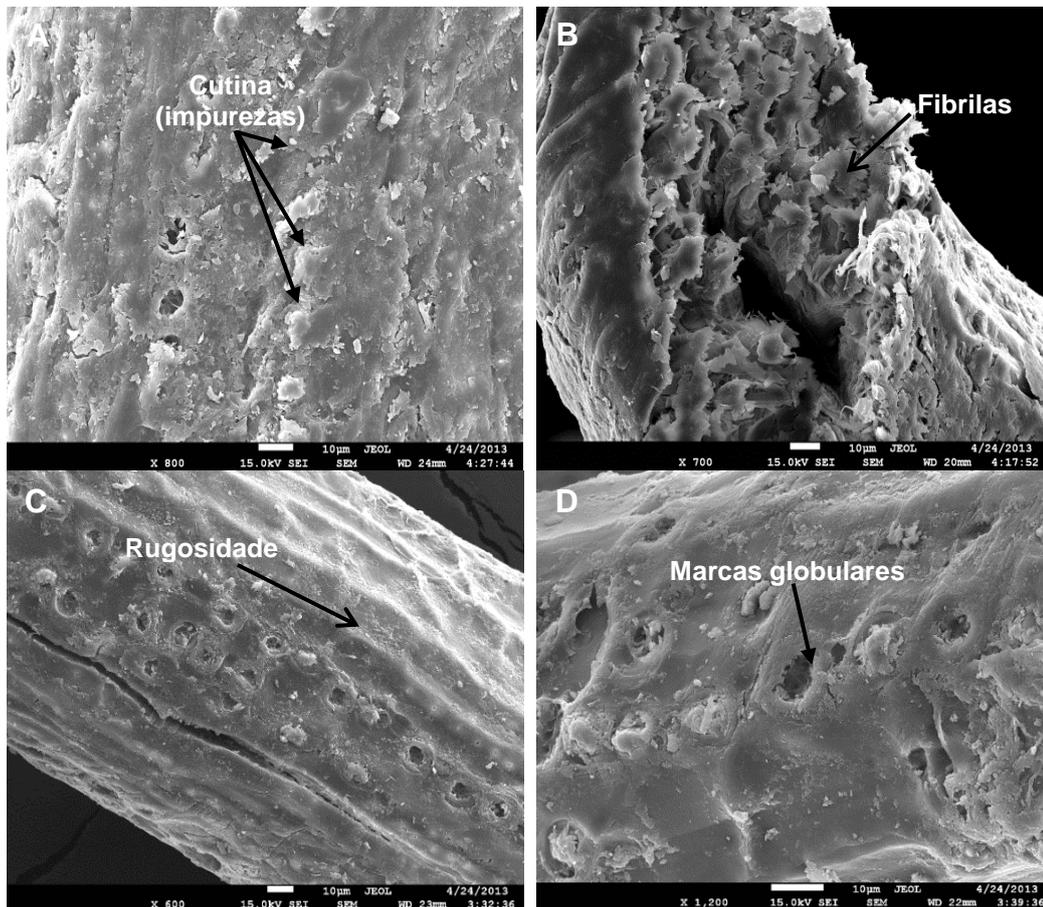


Figura 13 - Micrografias obtidas em MEV das fibras de coco *in natura* (A e B) e tratadas (C e D).

Segundo Marinelli et al. (2008) é importante conhecer a morfologia superficial das fibras, pois a rugosidade, o tamanho dos poros (vasos) e o comprimento das fibras estão diretamente relacionados com as capacidades de a) adesão por compatibilidade na interface fibra/matriz polimérica; b) homogeneização com a matriz polimérica e, conseqüentemente, c) a afinidade entre os dois materiais. Por sua vez essas capacidades são conclusivas para as propriedades mecânicas finais do compósito.

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DA CASCA DE ARROZ E DA FIBRA DE COCO

As fibras tratadas com água quente foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 14 apresenta os espectros na região entre 400 a 4000 cm^{-1} da casca de arroz e da fibra de coco respectivamente, *in natura* e tratadas.

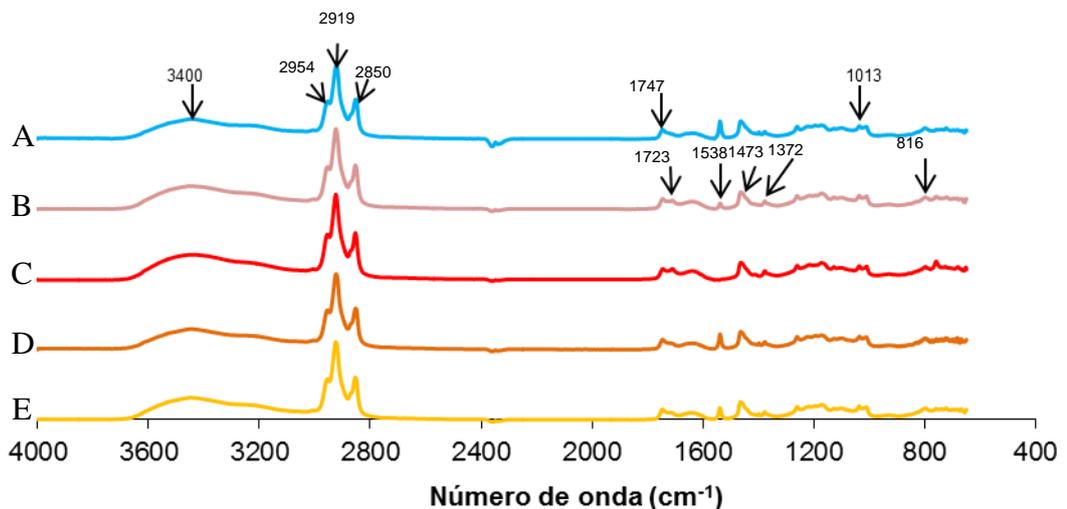


Figura 14 - Espectro de FTIR do PHB da casca de arroz e da fibra de coco *in natura* e tratadas e: PHB puro (A); fibra de coco tratada (B); fibra de coco *in natura* (C); casca de arroz *in natura* (D); casca de arroz tratada (E).

O espectro do PHB mostrou um pico na região de 3400 cm^{-1} , confirmando a presença do grupo da hidroxila. Os picos nas regiões entre 2954 e 2850 cm^{-1} são devidos à presença de estiramento de C-H e à deformação axial C-H de alifático (BLOEMBERGEN; HOLDEN, 1986) e (LI et al., 2003).

O pico presente na região do infravermelho entre 1747 cm^{-1} é devido à presença do grupo carbonila na estrutura do PHB, indicando a presença da ligação éster do grupo ácido carboxílico -COO-. O pico observado na região 1013 cm^{-1} no espectro do PHB foi atribuída aos grupos C-O e C-H das vibrações ésteres (LI et al., 2003).

As fibras naturais são constituídas por alcanos, ésteres, aromáticos, cetonas e álcoois com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio e hidroxila (LEÃO et al., 2012). Estes espectros exibem características típicas da presença da lignina e celulose na estrutura molecular das fibras (KARGARZADEH et al. 2012). Os picos nas regiões entre 2954 - 2019 cm^{-1} em todos os espectros das fibras lignocelulósicas é devido à presença de estiramento de C-H da celulose, hemicelulose e lignina (FAHMA et al., 2011).

O pico presente na região do infravermelho entre 1747 - 1726 cm^{-1} é devido à presença do grupo carbonila na estrutura das amostras analisadas. Os grupos carbonila, estiramento da ligação C=O, indicaram a presença do grupo acetil da hemicelulose ou ligação éster do grupo ácido carboxílico da lignina ou hemicelulose (KARGARZADEH, et al.,2012; JOHAR et al., 2012).

Evidenciou-se em todos os espectros - com exceção da fibra de coco *in natura* - um pico na região 1538 cm^{-1} que é devido à vibração C=C do anel aromático e à presença da lignina e hemicelulose (ROSA et al., 2010) e (FENGEL; WEGENER 2003). Nesta região observa-se o aparecimento de um pico nas fibras de coco tratadas. Confirmando assim, a remoção parcial dos extrativos nas fibras devido ao tratamento conferindo assim sua eficiência. O pico na região de 1473 cm^{-1} é referente às vibrações C=C e deformação da hemicelulose e lignina (MORÁN et al., 2008). O pico observado na região 1372 - 1013 cm^{-1} em todos os espectros foram atribuídas aos grupos C-O e C-H do anel aromático da lignina (FAHMA et al., 2011; JOHAR et al., 2012). O pico na região 816 - 783 cm^{-1} é devido às ligações glicosídicas simétricas C-H de hemicelulose e celulose (ROSA et al., 2010).

4.5 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Depois de tratadas, as fibras lignocelulósicas foram colocadas na estufa por 3 horas a uma temperatura de 110°C. Segundo Bledzki et al. (1999) a água pode interferir no processamento, porque pode agir como agente de separação na interface entre a fibra e a matriz.

Logo depois da secagem, ocorreu a mistura entre as fibras lignocelulósicas *in natura* ou tratadas e a matriz de PHB, ou seja, a obtenção dos compósitos. A Figura 15 mostra uma sequência ilustrativa da preparação do compósito na câmara de mistura.

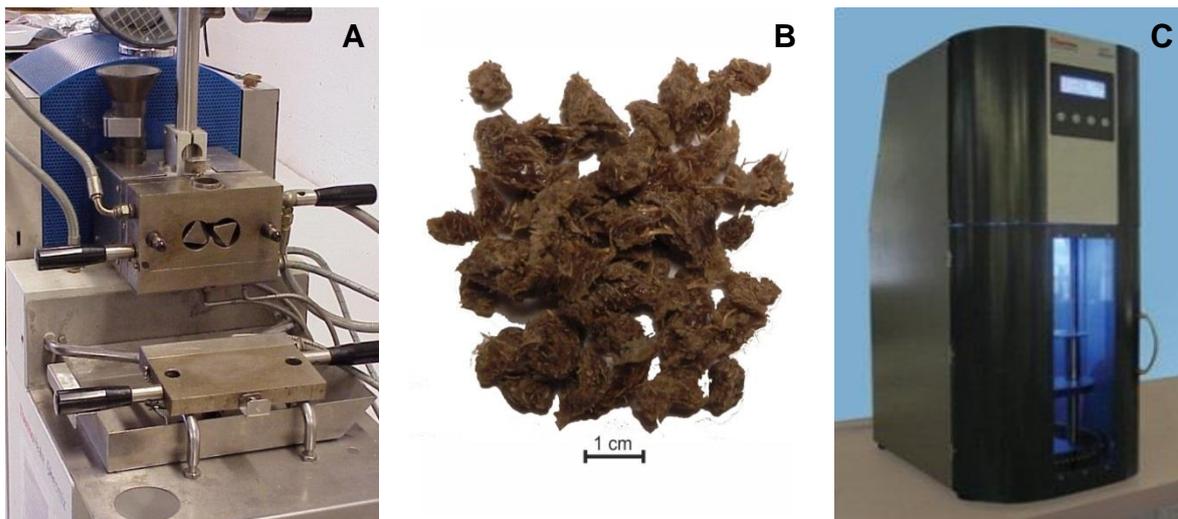


Figura 15 - (A) Câmara de mistura; (B) Compósito de casca de arroz tratadas 20% (m/m)/PHB moído; (C) Mini Injetora.

Ishizaki et al (2006) verificaram que com a velocidade de 60 rpm, com maiores teores de carga obteve melhores resultados. Tal comportamento evidencia que a homogeneidade da mistura pode exercer forte influência sobre as propriedades mecânicas já que, quanto maior a rotação, maior também é o cisalhamento, resultando em uma mistura mais homogênea. A temperatura de processamento é um fator extremamente importante para as condições ótimas de processamento. Desta forma, é esperado que uma temperatura mais alta permita

uma distribuição mais uniforme das fibras lignocelulósicas na matriz. As fibras lignocelulósicas são muito sensíveis ao calor. Portanto, se a temperatura ultrapassar a 160°C na presença de oxigênio, as mesmas podem sofrer termo oxidação levando ao escurecimento e se a temperatura ultrapassar 230°C pode promover a decomposição do material (LEÃO et al., 2012).

Como podem ser observados na Figura 16, os compósitos apresentaram uma coloração desde marrom claro a escuro, sendo:

(A) PHB puro, apresentando uma coloração amarelada;

(B) compósitos de casca de arroz tratada 20% (m/m)/PHB mostrando uma coloração marrom claro; e

(C) compósitos de fibra de coco tratada 20% (m/m)/ PHB configurando uma coloração marrom escuro.

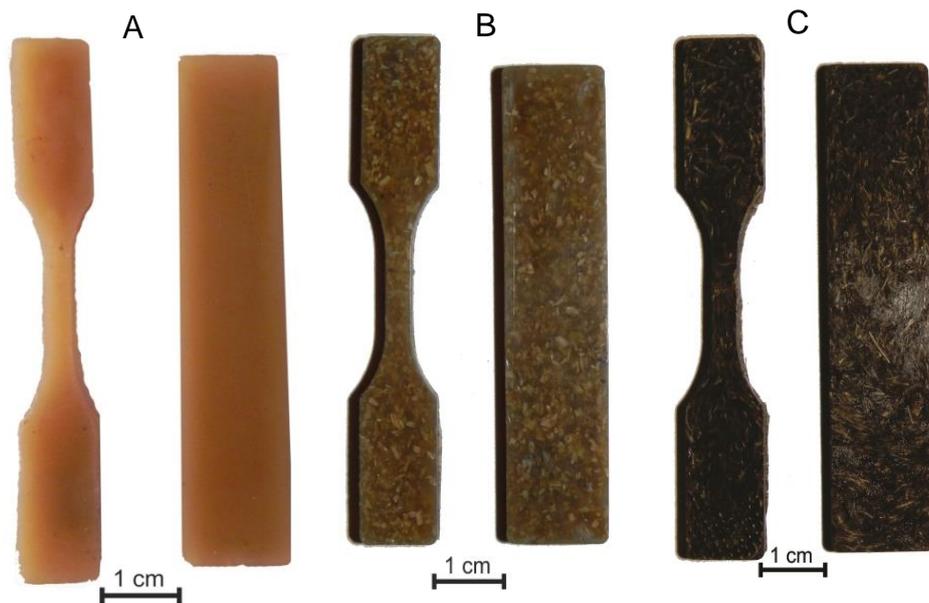


Figura 16 - Corpos de prova do PHB puro e dos compósitos de casca de arroz e fibra de coco tratadas 20% (m/m)/PHB: PHB puro (A); compósito de casca de arroz tratada 20% (m/m)/PHB; (B) compósito de fibra de coco tratada 20% (m/m)/PHB (C)

4.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA POR TGA/DTG DA CASCA DE ARROZ E FIBRA DE COCO E TGA/DSC DOS COMPÓSITOS DE CASCA DE ARROZ/PHB E DE FIBRA DE COCO / PHB

As fibras lignocelulósicas *in natura* e tratadas superficialmente com água quente foram caracterizadas por análise termogravimétrica. Esta análise é utilizada para avaliar o nível de estabilidade térmica do material, degradação, temperaturas de fusão, assim como os percentuais de resíduos inorgânicos (MOTHÉ et al., 2009).

A Figura 17 e a Figura 18 mostram, respectivamente, o comportamento típico das curvas TGA e DTG de degradação térmica da casca de arroz e da fibra de coco *in natura* e tratada.

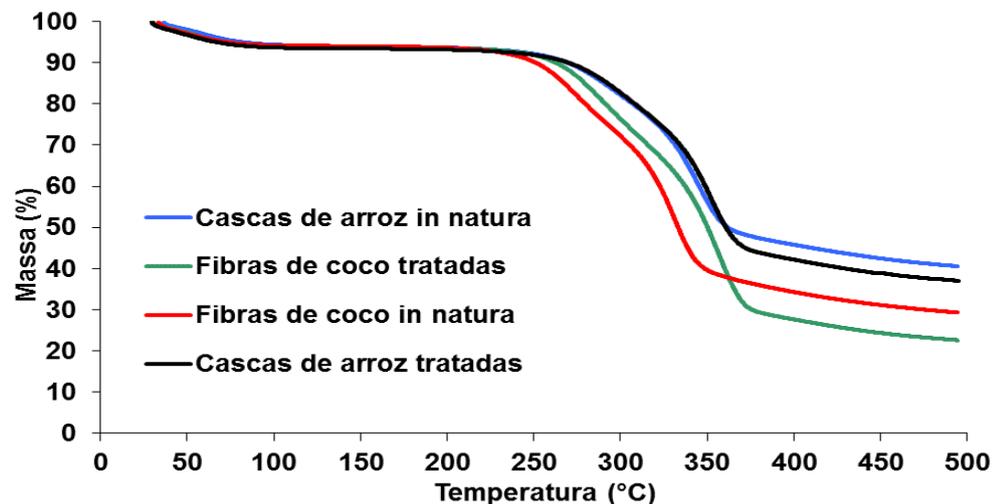


Figura 17 - Curvas TGA da casca de arroz e da fibra de coco *in natura* e tratada.

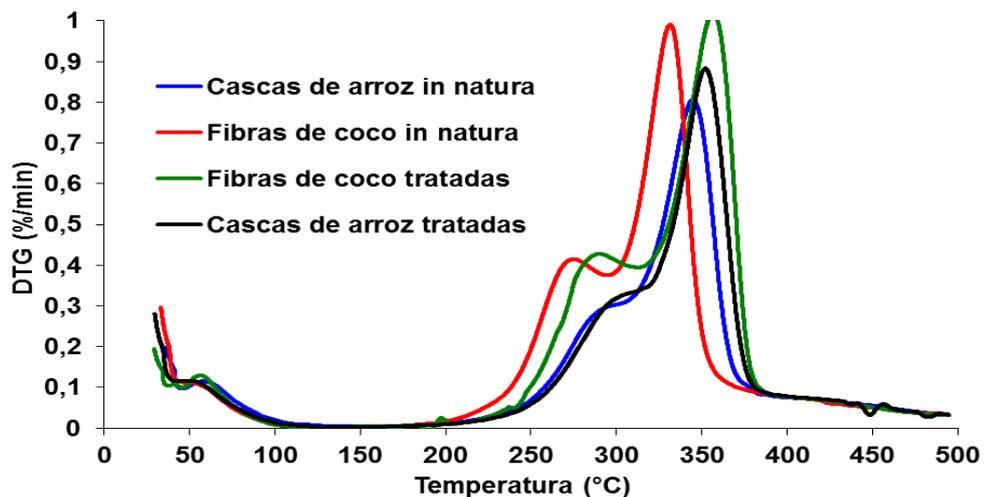


Figura 18 - Curvas DTG das fibras *in natura* e tratada

Conforme a Figura 17, que mostra as curvas TGA, pode-se verificar que entre a temperatura 25°C a 100°C todas as análises apresentam uma pequena variação, tanto para as cascas de arroz, quanto para as fibras de coco *in natura* e tratadas. Essa pequena variação pode ser devida à perda de água absorvida ou ao início da degradação da lignina (LEÃO et al., 2012).

A estabilidade térmica das cascas de arroz ficou na faixa entre 105 e 220°C, aproximadamente, onde tem início a degradação de todas as fibras lignocelulósicas analisadas. Os resíduos - após as análises das cascas de arroz e das fibras de coco *in natura* e tratadas a 400°C - ficaram em torno de 38% para as cascas de arroz e 25% para as fibras de coco (MOTHÉ et al., 2009).

Assim, observou-se que estão na casca de arroz *in natura* e tratada, tanto a melhor estabilidade térmica, quanto o alto valor de resíduos, o que pode ser atribuído ao fato de as fibras conterem alto teor de silicatos (ANG et al., 2012).

Em relação à decomposição térmica (TG/ DTG) das fibras de coco, observa-se que na faixa de 25°C a 120°C a perda se deve à água das fibras e na faixa de 200°C a 550°C ocorre por conta da degradação dos componentes, celulose, hemicelulose e lignina (TOMCZAK et al., 2007).

Mais precisamente Alvarez e Vázquez (2004) relatam que a celulose degrada na faixa de 200 a 260°C devido a sua natureza amorfa e que a lignina degrada em torno de 280 a 360°C.

Segundo estudo realizado por Corradini et al. (2009), a degradação das fibras de coco parte de 270°C, enquanto que na DTG observou-se picos de 350 a 550°C, não identificando faixas para degradação de componentes específicos e o teor de cinzas variou, conforme a espécie do coco, de 1,7% a 4,2% a 650°C.

A Figura 18 mostra que o comportamento térmico entre a casca de arroz e a fibra de coco *in natura* e tratada pode ser mais facilmente visualizada a partir das curvas DTG.

A decomposição de cada fibra lignocelulósica foi caracterizada por dois picos distintos, observados nas curvas DTG (Figura 18). O primeiro pico representa a degradação dos componentes de polissacarídeos, na faixa entre 200°C e 300°C para as fibras lignocelulósicas. Este pico é mais evidente para as fibras de coco, tornando-se menos intenso nas cascas de arroz *in natura* e tratadas, como pode ser observado na Figura 17, concordando com os trabalhos de Benini, 2011; Mothé et al., 2009). Segundo Luz (2008), esta perda é atribuída à degradação da lignina, e

está relacionada com a quebra das ligações éter e carbono-carbono. Deste modo, a diminuição da intensidade deste pico explica-se por haver uma menor quantidade de lignina presente. Conforme a tabela 7, a fibra de coco tem maior quantidade de lignina do que a casca de arroz.

O segundo pico na faixa de 300°C a 400°C, quando ocorre a taxa de decomposição máxima, é atribuído à despolimerização da hemicelulose e à clivagem das ligações glicosídicas da celulose (Luz, 2008), apresentando pico em 345°C, com T_{onset} de 305°C para casca de arroz *in natura* e pico em 353°C, com T_{onset} de 318°C para a casca de arroz tratada. A fibra de coco *in natura* apresentou um pico em 330°C, com T_{onset} de 295°C para a fibra *in natura* e a fibra tratada com água apresentou um pico em 357°C, com T_{onset} de 310°C.

A Tabela 9 mostra temperaturas de degradação e a entalpia de degradação das cascas de arroz e fibras de coco *in natura* e tratadas. Foi observado que a temperatura de fusão e entalpia de fusão aumenta para as cascas de arroz e para as fibras de coco tratadas, respectivamente. Conforme Luz (2008), o tratamento superficial das fibras pode ter contribuído para uma menor absorção de água, ocorrendo assim mudanças no perfil do fluxo de calor em função da temperatura.

Tabela 9 - Dados de Entalpia e temperatura de degradação das fibras lignocelulósicas

FIBRAS	T_{degradação} (°C)	ΔH_{degradação} (°C)
Casca de arroz <i>in natura</i>	351,9	21,4
Casca de arroz tratada	358,3	32,4
Fibra de coco <i>in natura</i>	328,8	21,6
Fibra de coco tratada	360,3	125,3

Após o processamento dos compósitos, uma parcela foi destinada às análises térmicas. As Figuras 19 e 20 mostram as curvas da estabilidade térmica para os compósitos de cascas de arroz e fibras de coco *in natura* e tratadas 10% e 20%/PHB em relação PHB puro processado e seus resíduos. Ficou demonstrado que a estabilidade térmica do PHB e dos compósitos foram semelhantes.

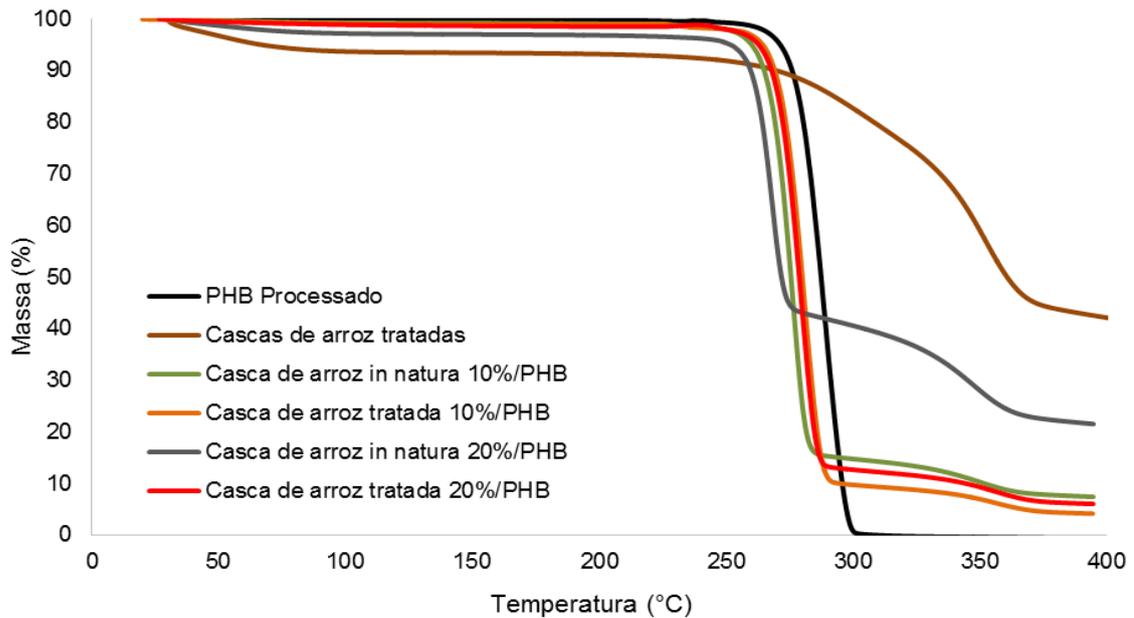


Figura 19 – Comportamento das curvas TGA para os compósitos de casca de arroz *in natura* e tratada/PHB.

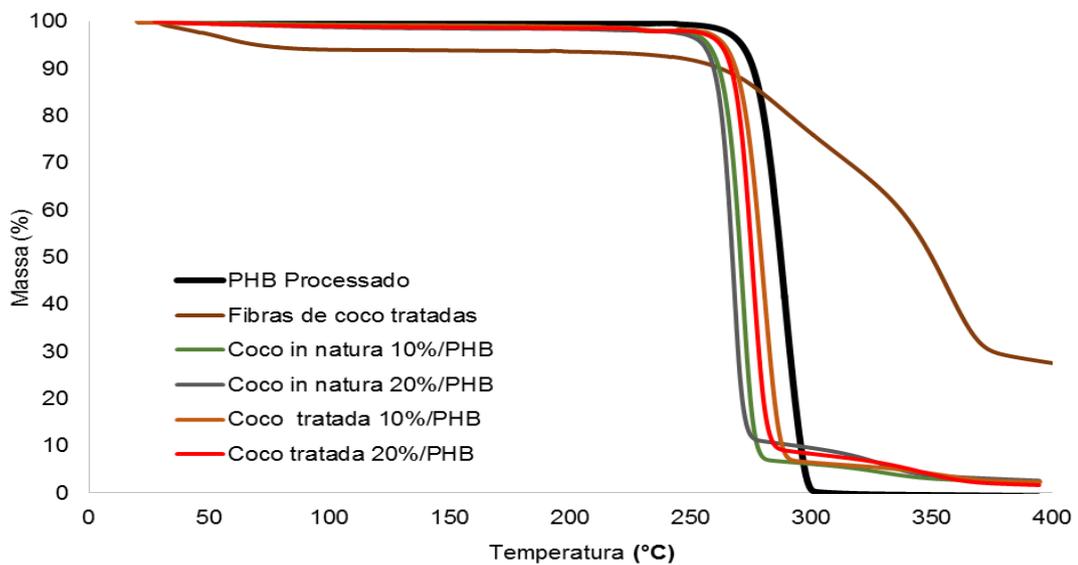


Figura 20 – Comportamento das curvas TGA para os compósitos de fibra de coco *in natura* e tratada/PHB.

A estabilidade térmica do PHB puro foi de 236°C. Para os compósitos de cascas de arroz 10% e 20% (m/m)/ PHB *in natura*, a estabilidade térmica foi em média de 238°C e para os compósitos de cascas de arroz tratadas 10% e 20% (m/m)/ PHB foi de 237°C. Ou seja, o processo de tratamento das cascas de arroz com água não gerou mudança significativa. Portanto, até aproximadamente 240°C a estabilidade térmica se mantém, tanto para o PHB puro, quanto para os compósitos. Mas constatou-se que a partir dessa temperatura ocorre perda de massa e depois a estabilidade térmica diminui com o aumento da temperatura, também observado por Chen, 2002.

Entretanto, observou-se que os resíduos variaram em função dos percentuais de fibras lignocelulósicas 10% e 20% (m/m) *in natura* ou tratadas. Os resíduos, para os compósitos de cascas de arroz *in natura* a 400°C, ficaram em torno de 21% e para os compósitos de cascas de arroz tratadas, ficaram em torno de 6%. As fibras lignocelulósicas apresentam um nível de resíduo maior no final da análise do que os compósitos. Isto ocorre devido ao fato de que essas cascas possuem constituintes que não sofrem decomposição térmica até a temperatura de 400°C (MELO et al., 2012). O maior percentual de resíduo para o compósito deve-se ao constituinte básico da cinza da casca de arroz, que no caso é o óxido de silício. Isto explica sua estabilidade térmica.

Quanto à estabilidade térmica para os compósitos de fibras de coco *in natura* e tratadas a 10% e 20%/PHB, foi em média de 245°C. No entanto, para os compósitos com fibras de coco tratadas a 10% e 20%/PHB, houve uma variação em torno de 8°C em relação ao PHB puro. Essa pequena variação torna-se importante para o processamento industrial do compósito, contribuindo para aumento da janela de processamento, em relação ao PHB puro (SHAILESH; VIDHATE, 2011).

Os resíduos para os compósitos de fibras de coco *in natura* e tratadas a 400°C ficaram em torno de 1.69%. O PHB, por ser um biopolímero, degrada-se em CO₂ e água, sem resíduos sólidos (DUEK, 1999)

As propriedades térmicas como temperatura de fusão (T_f), calor de fusão (ΔH_f) e porcentagem de cristalinidade (X_c) podem ser obtidas através da DSC e os resultados estão descritos na Tabela 10. A porcentagem de cristalinidade (X_c) foi calculada por comparação dos valores medidos, para o material 100% cristalino. A cristalinidade de cada material analisado, compósito com percentuais de cascas de arroz e fibras de coco *in natura* e tratadas 10% e 20%/PHB foi determinada pela

equação 3.2, onde $\Delta H_f = 146 \text{ J.g}^{-1}$ para 100% do material cristalino, ΔH_f se refere à entalpia de fusão para cada amostra e w é a fração em massa de PHB no compósito.

Tabela 10 - Propriedades térmicas de DSC do PHB e dos compósitos de PHB reforçados com proporções variáveis (% m/m) fibras lignocelulósicas.

FIBRAS	T_{onset} (°C)	T_f (°C)	T_{pico} (°C)	ΔH_f (μV.s.mg⁻¹)	X_c %
PHB	152,4	168,1	289,9	68,9	52.8
Casca de arroz <i>in natura</i> 10%/PHB	151,2	179,9	276,8	29,1	20.9
Casca de arroz <i>in natura</i> 20%/PHB	151,7	181,2	269,8	29,1	22.1
Casca de arroz tratada 10%/PHB	151,7	181,5	289,6	44,7	32.2
Casca de arroz tratada 20%/PHB	149,5	169,9	289,2	43,2	32.8
Fibra de coco <i>in natura</i> 10%/PHB	152,1	177,9	272,8	47,8	34.4
Fibra de coco <i>in natura</i> 20%/PHB	149,6	167,6	269,7	44,5	33.8
Fibra de coco tratada 10%/PHB	146,1	180,5	281,0	56,6	40.8
Fibra de coco tratada 20%/PHB	146,9	178,7	276,4	52,0	39.5

T_{onset} – temperatura em que começa a fusão, T_f – temperatura de fusão, T_{pico} – temperatura máxima de fusão, ΔH_f – variação energia envolvida durante o processo de fusão, X_c - grau de cristalinidade calculado.

Os resultados descritos na Tabela 10 mostram que os compósitos reforçados com cascas de arroz e fibras de coco *in natura* e tratadas a 10% e 20% (m/m)/PHB, em geral, apresentaram maiores temperaturas de fusão (T_f) do que o PHB puro. A entalpia de fusão (ΔH_f), em geral, diminui com a adição de cascas e fibras, como pode ser observado para todos os compósitos analisados. Para os compósitos reforçados com cascas de arroz e fibras de coco tratadas a 10% e 20% (m/m)/PHB, a variação de entalpia (ΔH_f) aumenta em relação aos compósitos reforçados com cascas de arroz e fibras de coco *in natura*. Mas todos os compósitos apresentaram menor (ΔH_f) em relação PHB puro.

O grau de cristalinidade está diretamente relacionado com a cristalinidade do compósito. Uma comparação entre os compósitos reforçados com 10% e 20% em massa de cascas permite avaliar que em geral X_c aumenta com o aumento do teor de cascas, como pode ser observado para todos os compósitos analisados. E para

os compósitos reforçados com 10% e 20% em massa das fibras de coco permite avaliar que em geral X_c diminui com o aumento do teor de fibras de coco, como pode ser observado para todos os compósitos analisados. Todos os compósitos analisados apresentaram menor X_c em relação PHB puro. Essa redução, provavelmente deve-se ao fato de que as fibras tanto *in natura* quanto as tratadas, provocam uma desorganização do empacotamento das cadeias poliméricas (MOURA, 2013).

Conseqüentemente, há formação de esferulitos de tamanho menor do que os formados na polimerização do PHB puro (CANAVEROLO, 2006). Assim, as formas de degradação do PHB provenientes do processamento são capazes de alterar a cristalinidade desse material diminuindo a sua fração cristalina, aumentando, por consequência, a fração amorfa. Essas mudanças estruturais podem trazer uma diminuição de densidade, aumento da rigidez e das resistências mecânicas e térmicas. Estudos têm sido realizados sobre as propriedades térmicas dos compósitos a respeito da cristalinidade do PHB. Em estudos recentes, foi observado que a cristalinidade do PHB diminui com o processamento e a inserção de fibras na matriz. Este fato também foi observado neste trabalho (ROSA et al., 1999).

4.7 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE PHB REFORÇADO COM 10% E 20% DE CASCA DE ARROZ *IN NATURA* E TRATADA E DE PHB REFORÇADO COM 10% E 20% DE FIBRAS DE COCO *IN NATURA* E TRATADAS

Nas curvas tensão *versus* deformação apresentadas na Figura 21, verifica-se que o PHB puro tem um comportamento dúctil. Há deformação elástica, somente a deformação plástica e o material se rompe nesta fase. Entretanto, as curvas de cascas de arroz e fibra de coco *in natura* 10%/ PHB são representativas para os dois tipos de compósitos. Assim, a adição de fibras tornou o material mais dúctil e resistente. Foram consideradas apenas as regiões da curva entre 0,4 MPa e 20 MPa para o compósito cascas de arroz *in natura* 10%/ PHB e as regiões entre 6 MPa e 19 MPa, aproximadamente, para o compósito fibras de coco *in natura* 10%/ PHB. No entanto, a adição das fibras à matriz polimérica contribuiu, consideravelmente, para aumentar resistência à tração em relação ao PHB.

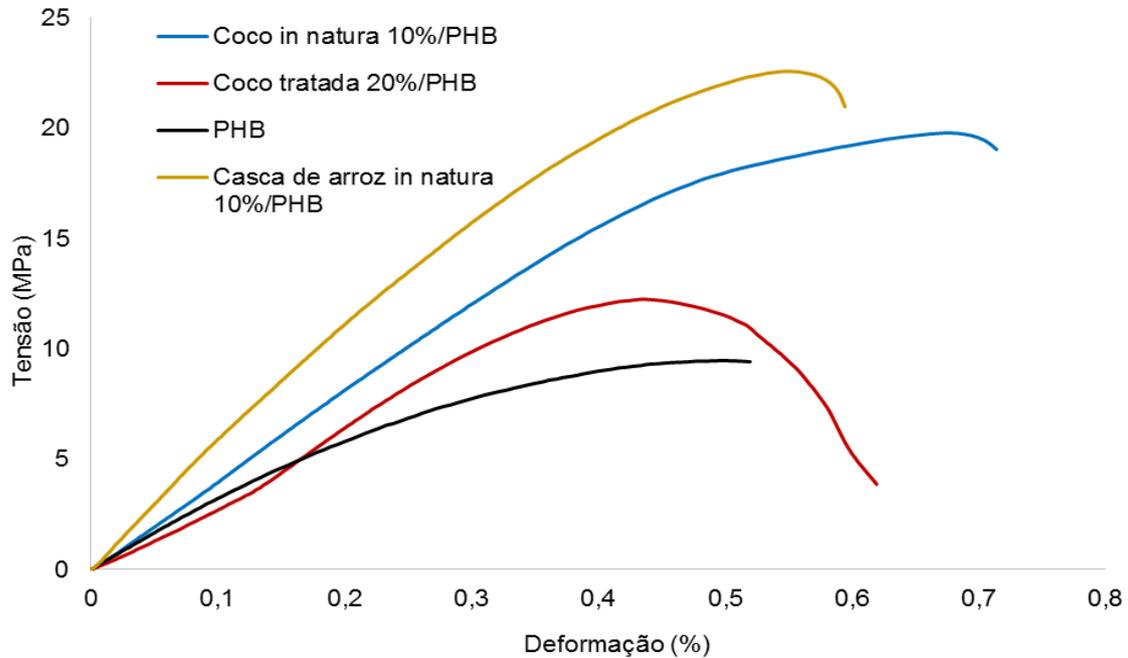


Figura 21 – Comportamento gráfico dos ensaios de tração para PHB puro e para os compósitos de casca de arroz *in natura* 10% (m/m)/PHB, fibra de coco *in natura* 10%(m/m)/PHB e fibras de coco tratada 20%(m/m)/PHB.

A Tabela 11 fornece todos os valores para resistência à tração, para cada tipo de fibra lignocelulósica, com concentrações de 10 e 20% adicionadas à matriz PHB.

Os resultados do ensaio de tração foram descritos, numericamente, de acordo com o tipo de reforço e percentuais de massa de cada fibra lignocelulósicas.

Os resultados apresentados apontam para uma maior alongação para todos os compósitos. Em relação ao PHB, a região amorfa das fibras pode se converter em fase cristalina, por meio de tratamentos com calor e água, o que explicaria o maior percentual para as fibras tratadas (FENGEL; WEGENER 2003).

Tabela 11 - Parâmetros de resistência à tração dos compostos de PHB reforçados com fibras lignocelulósicas.

FIBRAS	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO	MÓDULO ELÁSTICO	ELONGAÇÃO MÁXIMA
	(MPA)	(MPA)	(%)
PHB	20	770	5,0
Casca de arroz <i>in natura</i> 10%/PHB	25,1	844	7,2
Casca de arroz <i>in natura</i> 20%/PHB	17,7	715	5,3
Casca de arroz tratada 10%/PHB	19,8	720	7,2
Casca de arroz tratada 20%/PHB	21,9	732	6,7
Fibra de coco <i>in natura</i> 10%/PHB	23,8	610	8,0
Fibra de coco <i>in natura</i> 20%/PHB	20,8	715	7,4
Fibra de coco tratada 10%/PHB	16,9	645	8,2
Fibra de coco tratada 20%/PHB	15,9	616	7,3

No entanto, as fibras não tratadas também tiveram esse aumento. Estas podem ter sofrido essa conversão de fase amorfa para cristalina pelo efeito da tração. Segundo Marinucci (2011) a tensão transferida para a fibra, na interface, provoca distorções na matriz, desta forma contribuindo para o aumento da alongação dos compósitos.

A alteração da fase amorfa para a fase cristalina, assim como os vestígios da deformação plástica, podem ser visualizadas na Figura 21, a qual apresenta imagens microscópicas da região de ruptura, devido à tração, onde as mesmas apresentam coloração esbranquiçada. Por conseguinte, os resultados para alongação máxima não estão de acordo com a literatura. Isto sugere a necessidade de investigação futura mais aprofundada para compósitos de PHB com reforços lignocelulósicos

Quanto à resistência à tração, verifica-se que os compósitos formados por 10% de fibras *in natura*, tiveram um desempenho um pouco maior em relação ao PHB puro. Provavelmente, por conter um percentual crítico de incorporação de fibras à matriz polimérica (MARINELLI et al., 2008). No entanto, pode-se considerar que a resistência à tração, teve uma variação significativa para o caso dos compósitos: casca de arroz *in natura* 10%/PHB, casca de arroz tratada 20%/PHB, fibra de coco *in natura* 10%/PHB e fibra de coco *in natura* 20%/PHB.

Conforme a Tabela 11, o módulo elástico é intrínseco de cada material (CALLISTER, 2012) e a dispersão nos resultados se deve, provavelmente, ao percentual de fibras incorporadas à matriz, sua distribuição e adesão.

4.8 CARACTERIZAÇÃO POR MICROGRAFIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS CASCA DE ARROZ/PHB E FIBRA DE COCO/PHB

A microscopia eletrônica de varredura foi aplicada tanto para avaliação da morfologia dos compósitos, quanto da interface entre fibra e matriz. A Figura 22 mostra a superfície da fratura dos corpos de prova por ensaio de tração que foi analisada tanto por micrografia quanto por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

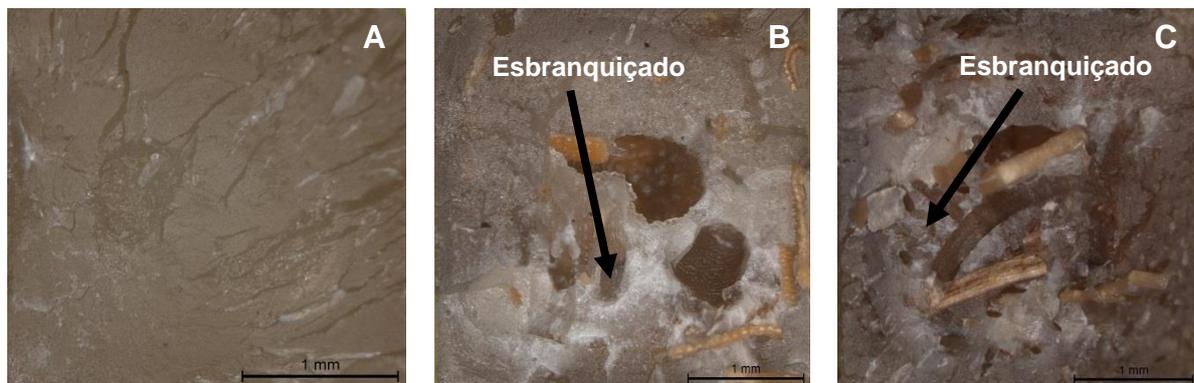


Figura 22 - (A) Imagens microscópicas das áreas tracionadas do PHB processado; (B) Área tracionada dos compósitos casca de arroz 20%(m/m)/PHB ; (C) Área tracionada dos compósitos de fibra de coco 20%(m/m)/PHB.

A Figura 23 mostra a micrografia eletrônica de varredura da fratura do PHB puro, mostrando uma fratura frágil da matriz, ocorrendo deformação plástica do

PHB. O estudo da fratura através do MEV revelou áreas nas quais ocorreram algumas das possíveis falhas (bolhas). O PHB é um material semicristalino e a irregularidade da fratura do corpo de prova demonstrou este comportamento, bem como as regiões esbranquiçadas.

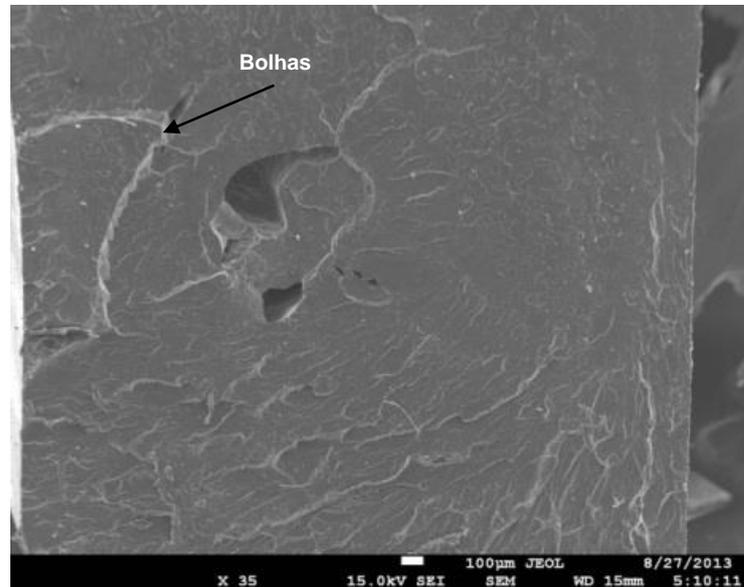


Figura 23 Micrografia obtida em MEV do PHB processado

A Figura 24 (A) apresenta uma fratura frágil da matriz e das cascas, *in natura*; mostrando que as mesmas foram *puxadas* para fora da matriz, em proporção bem pequena em relação à área total fraturada, ocorrendo ainda, algumas rupturas das fibras que permaneceram na matriz polimérica.

Segundo Santos (2007), essas fibras muitas vezes são *puxadas* da matriz, deixando orifícios vazios e indicando que houve fraca adesão entre a fibra e a matriz. Desse modo, após a transferência de esforços da matriz para a fibra, ocorre o deslocamento na interface fibra-matriz devido à fraca interação entre os constituintes e às tensões friccionais, junto com as tensões dos finais das fibras que causam falha no compósito.

A Figura 24 (B, C e D) pode-se observar uma camada de polímero ao redor das cascas, indicando boa adesão na interface casca de arroz/PHB nos compósitos. Contudo, observa-se também uma forte interação que pode ser atribuída à presença de cascas rompidas e aderidas na matriz de PHB (SANTOS, 2007).

O resultado encontrado no compósito de cascas de arroz *in natura* 10% e 20%PHB (Figura 23) foi também observado no compósito de casca de arroz tratada, conforme demonstrado na Figura 25 (A, B, C e D).

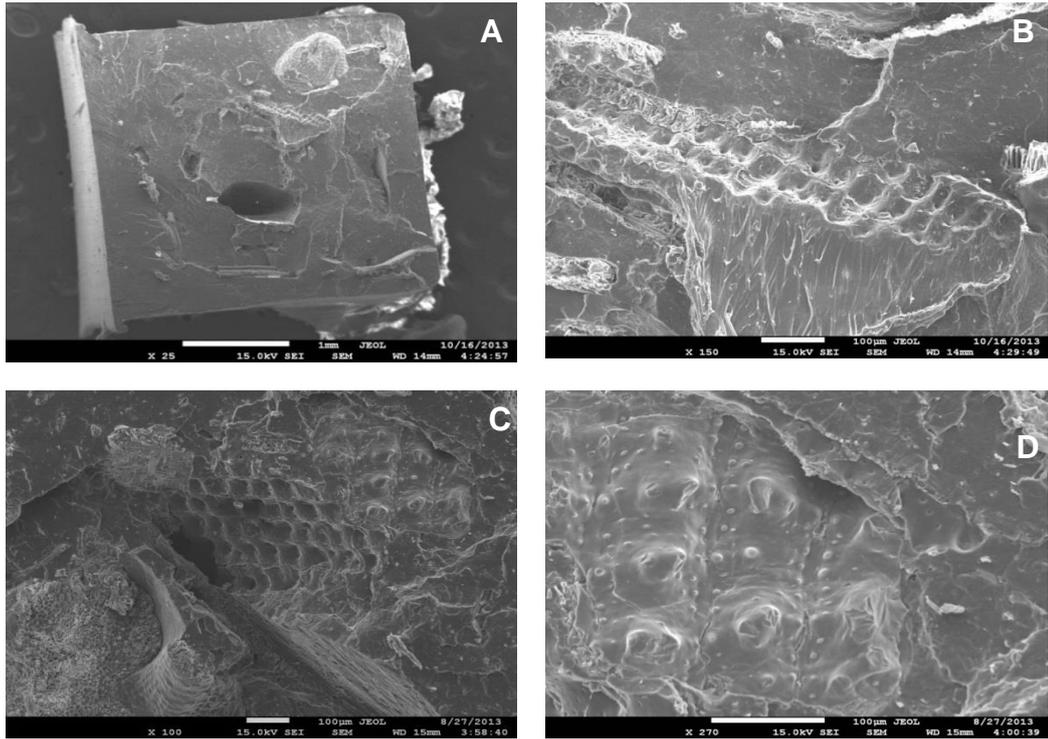


Figura 24 – Micrografias obtidas em MEV dos compostos de cascas de arroz *in natura* 10% e 20%(m/m)/PHB

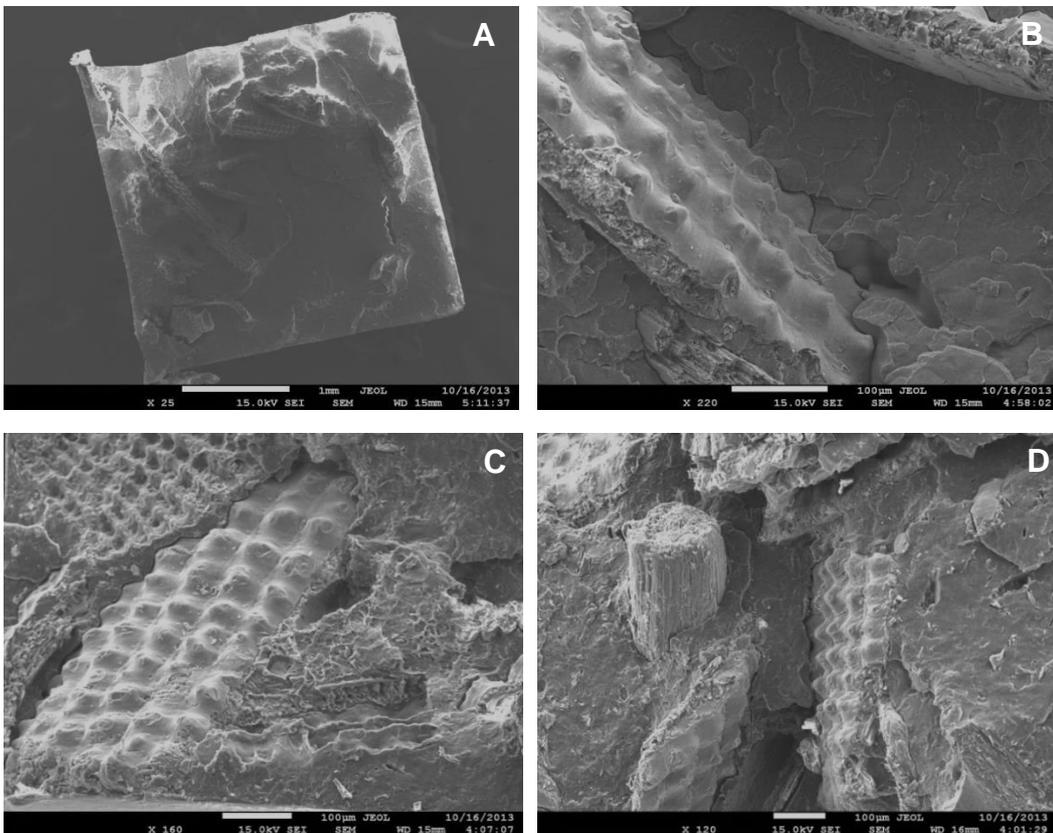


Figura 25 - Micrografias obtidas em MEV dos compostos de casca de arroz tratadas 10% e 20% (m/m)/ PHB

A Figura 26 (A e B) apresenta fratura frágil da matriz e da fibra de coco, mostrando que ocorreram rupturas das fibras. Pode-se concluir que a adesão entre a fibra e a matriz foi intermediária, ocorrendo, assim, o mecanismo de *arrancamento* (*pull out*). Ou seja, a trinca pode se propagar pelo vazio, interrompendo a propagação pelo centro do material, o que leva a maiores propriedades mecânicas. Na mesma Figura 26 (C e D) há indicação de boa adesão entre a fibra de coco e a matriz, para os casos das fibras *in natura*. No entanto, para o caso dos compósitos com fibra de coco tratada houve uma fraca adesão, impedindo assim a transferência de carga ao reforço (fibra) em toda extensão que este poderia suportar, o que leva as propriedades mecânicas a menores valores frente ao máximo possível, caso as fibras permanecessem íntegras, na matriz (RAZERA, 2006).

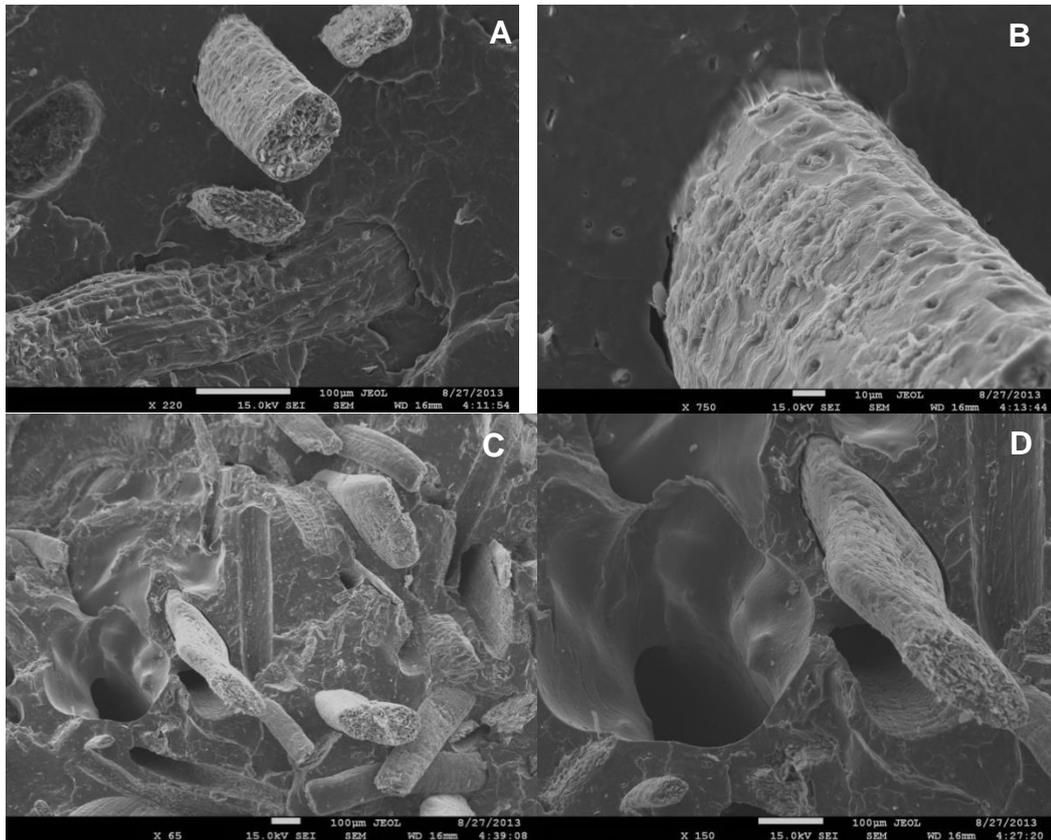


Figura 26 - Micrografias obtidas em MEV dos compósitos de fibras de coco *in natura* 10% e 20% (m/m)/ PHB

A Figura 27 (A, B, C e D) apresenta fratura frágil da matriz e da fibra, segundo a análise de MEV, mostrando que as fibras foram puxadas para fora da matriz sem haver a ruptura. Observam-se ainda algumas rupturas das fibras, como também seu

desfibramento, devido ao esforço causado pelo ensaio mecânico. Isso se explica pelo fato dessas fibras serem muitas vezes *puxadas* da matriz, deixando orifícios vazios. Pode-se concluir que a adesão entre a fibra e a matriz foi excelente para o caso das fibras *in natura*, e para as fibras tratadas uma baixa adesão com a matriz .

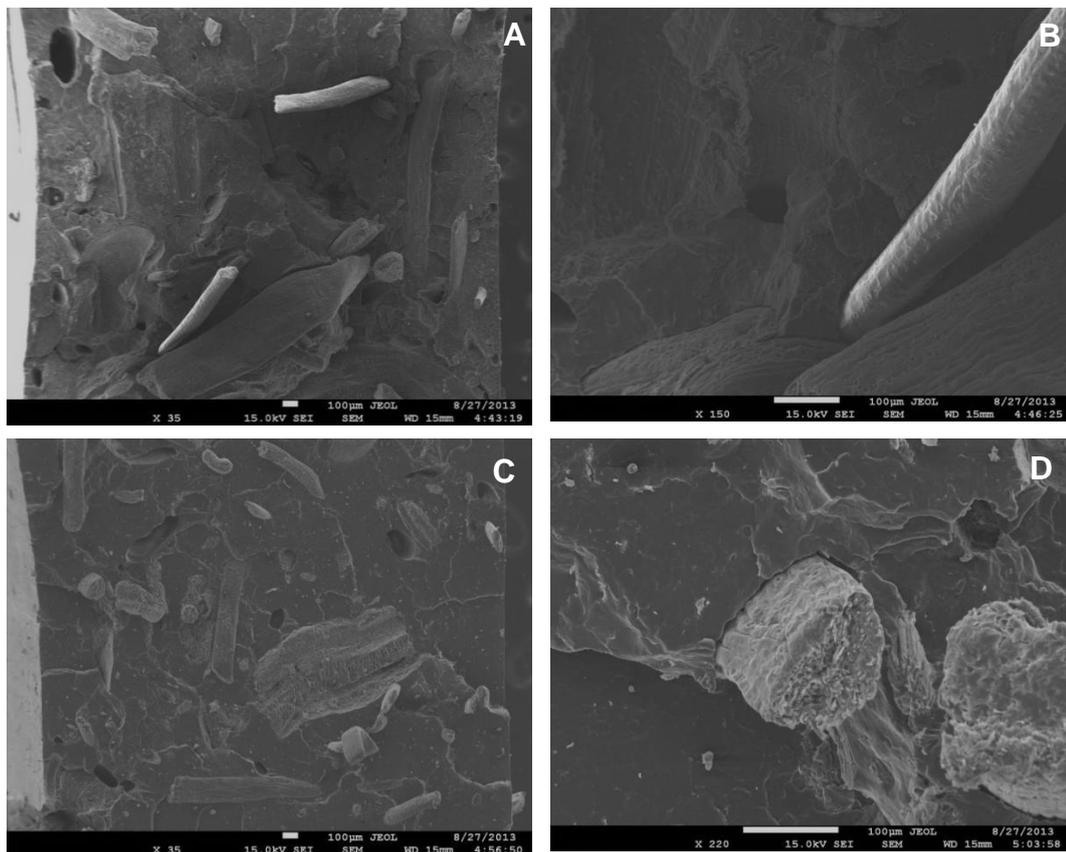


Figura 27 - Micrografias obtidas em MEV dos compósitos de fibras de coco tratada 10 e 20% (m/m)/ PHB

4.9 AVALIAÇÃO POR IMPACTO DOS COMPÓSITOS DE CASCAS DE ARROZ/PHB E FIBRAS DE COCO/ PHB

A resistência ao impacto é uma das mais importantes propriedades a ser determinada, sobretudo quando existe a necessidade de identificação de uma fratura prematura do material em estudo (CALLISTER, 2012).

Segundo Souza (2012), nos compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas a resistência é aumentada devido à dissipação da energia através das fibras, durante o ensaio. Conseqüentemente, os resultados desse estudo corroboram com a literatura.

Verificou-se, conforme a Figura 28, que em todas as concentrações de fibras apresentadas, houve um crescimento em valores absolutos da resistência ao impacto. A resistência ao impacto dos compósitos reforçados com cascas de arroz *in natura* e tratadas de 10% e 20% (m/m)/PHB não obteve variações significativas em relação ao PHB. Neste ensaio foi possível visualizar, através da área do gráfico, que a tenacidade dos materiais compósitos é maior do que a do PHB puro. Foi observado que a resistência ao impacto para os compósitos reforçados com fibras de coco *in natura* e tratadas de 10% e 20%(m/m)/PHB aumentou consideravelmente em relação ao PHB puro.

A maior absorção de energia, durante o ensaio Izod, pelos compósitos, deve-se a inserção das fibras. Pois as mesmas impedem a formação de um material cristalino. No entanto, as fibras dissipam a energia absorvida. Outra questão é a formação de espaços vazios (buracos), conforme observado no MEV (Figura 26), que também contribuem para essa absorção. Entretanto, não há uma tendência clara nos resultados do ensaio. Pode-se apenas afirmar que a fibra de coco absorve mais energia em relação aos compósitos com cascas de arroz 10 e 20%/PHB (SOUZA 2012).

Durante o ensaio Izod, a maior absorção de energia absorvida pelos compósitos de fibra de coco 10% e 20 % (m/m)/PHB deveu-se à inserção das fibras de geometria alongada, visto que as mesmas impedem a formação de um material cristalino, contribuindo assim para maior resistência ao impacto. Outra questão é a formação de espaços vazios (bolhas) que também contribuem para essa absorção, conforme observado no MEV mostrado na Figura 25 (SOUSA, 2012).

Entretanto, não há uma tendência clara nos resultados do ensaio. Pode-se apenas afirmar que os compósitos fibra de coco 10% e 20% (m/m)/PHB tem a tendência a absorver mais energia em relação aos compósitos com cascas de arroz 10% 20% (m/m)/PHB.

Os aspectos microscópicos da fratura fornecem, principalmente, informações a respeito da adesão interfacial fibra-matriz, a qual exerce influência sobre o comportamento de falha do compósito. Assim, uma adesão fraca entre a fibra e a matriz pode favorecer o surgimento de alguns tipos de falhas, tais como o *arrancamento (pull out)* de fibras que ocorre quando a fibra é *puxada* da matriz (SANTOS, 2010.. Uma explicação para esse fenômeno é a ocorrência de dissipação de energia causado, pelo atrito mecânico. Desse modo, foi constatado que as fibras

facilitaram a difusão da matriz para o interior da fibra, aumentando o impacto (SOUSA, 2012). Ou seja, a presença de vazios afetam as propriedades do material, por agirem como concentradores de tensão, reduzindo a absorção de energia de impacto (RAZERA, 2006).

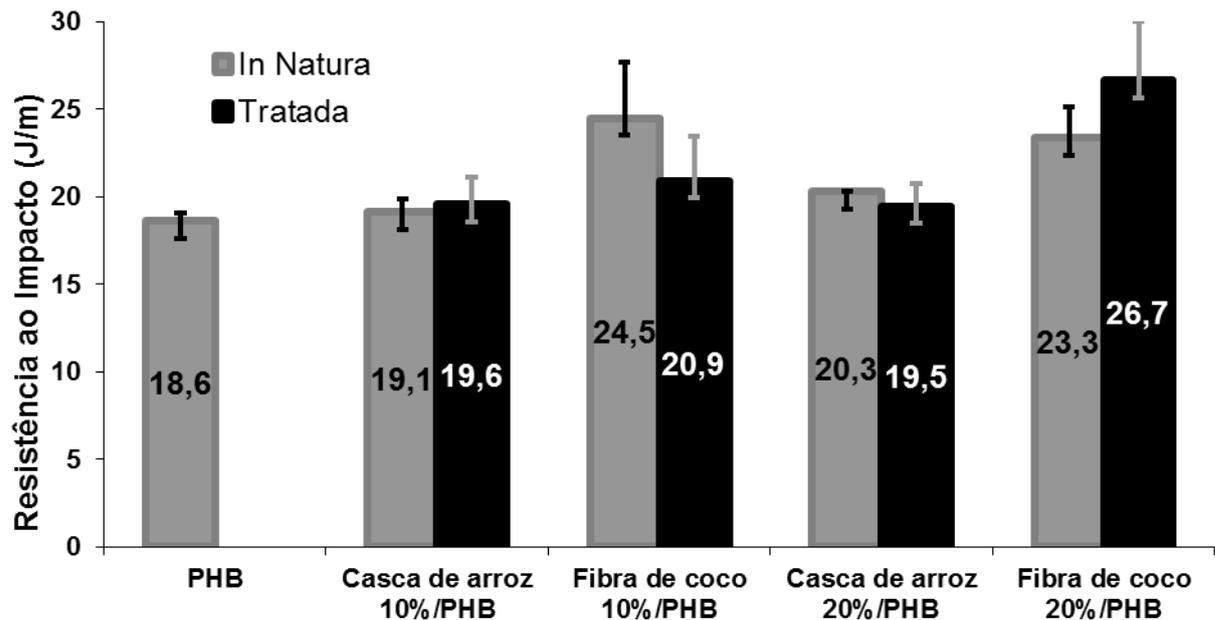


Figura 28 - Gráfico de resistência ao impacto dos compósitos casca de arroz 10% e 20% (m/m)/PHB e fibra de coco 10% e 20% (m/m)/ PHB relacionados com PHB puro.

CONCLUSÕES

As análises termogravimétricas do polímero PHB puro, das fibras lignocelulósicas e do compósito mostraram que, com a incorporação de 10% e 20% em massa de fibras lignocelulósicas, a estabilidade térmica do compósito se manteve semelhante à estabilidade do PHB puro. A técnica de DSC mostrou que a incorporação de 10% e 20% em massa de fibras lignocelulósicas tratadas à matriz PHB, de um modo geral, levaram a uma diminuição da ΔH_f e X_c , evidenciando que a cristalinidade do material foi reduzida com a inserção das fibras. No entanto, a T_f dos compósitos foi aumentada, de um modo geral com a incorporação de fibras, evidenciando uma boa interação fibra/matriz, corroborando com as imagens de MEV, onde é possível visualizar uma boa ancoragem da matriz polimérica sobre o material lignocelulósicos. Adicionalmente, as técnicas microscópicas empregadas permitiram avaliar a morfologia e as dimensões das fibras lignocelulósicas *in natura* e tratadas. Observou-se que não houve mudança significativa na morfologia das fibras com o tratamento superficial com água quente e que as dimensões das mesmas são bastante variadas, principalmente por se tratarem de fibras naturais. Dentre as observações, pode-se destacar a presença de resíduos sobre as fibras lignocelulósicas, parênquimas e rugosidades. As micrografias de MEV não permitiram uma avaliação precisa de interação fibra-matriz antes do rompimento, embora apresentem indícios de uma boa adesão entre a fibra e a matriz.

Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que a inserção de fibras lignocelulósicas na matriz de PHB influenciou positivamente na resistência à tração. Para os compósitos casca de arroz *in natura* 10%/ PHB, casca de arroz tratada 20%/ PHB, fibra de coco *in natura* 10%/ PHB e fibra de coco *in natura* 20%/ PHB, quando comparado ao PHB puro. A fibra sem tratamento apresentou melhor superfície de contato, influenciando positivamente no aumento da resistência a tração, nos compósitos, fato que pode ser comprovado pelas imagens de MEV. Esses resultados permitem concluir que o tratamento realizado na fibra não favoreceu a interação fibra-matriz. Para o caso da resistência a tração. Conseqüentemente, a adição da fibra *in natura* à matriz polimérica contribuiu, consideravelmente, para aumentar a resistência à tração em relação ao PHB. Entretanto, para o compósito casca de arroz tratada 20%/ PHB, observou-se um aumento em relação ao PHB, provavelmente devido ao percentual de fibra inserido.

Visto que o mesmo compósito com um percentual de 10% de fibras teve um decaimento na resistência. O que leva a concluir que a que esse resultado está relacionado com o percentual ótimo de fibras a matriz polimérica.

Com relação a resistência ao impacto quando comparado ao PHB puro. Observou-se que ao inserir um maior percentual de fibras lignocelulósicas na matriz polimérica, a energia dissipada aumentou, quando comparada ao compósito com menor fração volumétrica, para o caso do compósito fibra de coco 20%/ PHB, tanto para o caso de fibras tratadas, como para fibras *in natura*. No entanto, de um modo geral, a resistência ao impacto para todo os compósitos reforçados com fibras, tanto *in natura* quanto tratadas de 10% e 20%/ PHB tiveram aumentou significativo em relação ao PHB puro, para a resistência ao impacto. Com os resultados mais expressivos para os casos dos compósitos reforçados com fibra de coco *in natura* 10%/PHB e para fibra de coco tratada 20%/PHB. Consequentemente, observa-se que o percentual de fibra inserido no compósito tem uma concentração ótima. Assunto este que deverá ser considerado em estudos posteriores. Ainda neste ensaio de impacto observou-se a considerável melhora para o compósito fibra de coco tratada 20%/PHB. Salientando que o tratamento das fibras pode ser benéfico para a melhoria de propriedades mecânicas. Entretanto, esse resultado obtido está relacionado a duas variáveis. A concentração adequada das fibras inseridas para elaboração do compósito e o tratamento empregado de acordo com cada fibra, podendo trazer benefícios ou prejuízos às propriedades mecânicas do compósito.

Conclui-se através desse trabalho que o desenvolvimento dos compósitos casca de arroz/ PHB e fibra de coco/ PHB podem ser materiais empregados para outros fins além dos utilizados atualmente. Pois além de contribuir com a destinação de resíduos agroindustriais o novo material possui novas propriedades que permitem sua utilização em situações que se necessite de materiais mais resistentes, porém biodegradável.

TRABALHOS FUTUROS

Os compósitos reforçados com materiais lignocelulósicos apresentam perspectivas interessantes de crescimento e desenvolvimento como material de engenharia, uma vez que agregam importantes benefícios ambientais por serem totalmente biodegradáveis, ao contrário de outros compósitos não obtidos de fontes renováveis.

Este trabalho gerou grande número de dados que podem ser utilizados para correlacionar novos estudos que envolvam a produção de novos materiais baseados em compósitos reforçados com fibras naturais.

Recomenda-se para trabalhos futuros, o estudo com casca de arroz ou fibras de coco como reforço de outros polímeros biodegradáveis a fim de seguir a mesma trajetória dos materiais para o meio ambiente, ou ainda com polímeros reciclados. Outra perspectiva envolve o estudo de polímeros e compósitos é o tempo de vida útil dos mesmos assim como uma avaliação do ciclo de vida de cada material.

A biodegradabilidade precisa ser avaliada em trabalhos futuros, para se ter previsão da durabilidade desses compósitos, como também aspectos dos mesmos quanto à disposição final desses materiais no meio ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albinante SR, Pacheco ÉB, Acordi V, Viscontel, LY. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. *Quím. Nova*. 2013;36(1): 114-22. ISSN 0100-4042.

Alexy P, Kosikova B, Podstranka G. The effect blending lignina with polythylene and polypropylene on physical properties. *Polymer*. 2000;41(13):4901-8.

Alvarez V, Vázquez A. Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2004;84(1):13-21.

Anderson AJ, Dawes EA. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiol. Rev*. 1990;54:450.

Ang TN, Ngoh GC, Chua ASM, Lee MG. Elucidation of the effect of ionic liquid pretreatment on rice husk via structural analyses. *Biotechnology for Biofuels*. 2012;5.

Angel JDM, Vásquez TGP, Junkes JA, Hotza, D. Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. *Química Nova*. 2009; 32(5):1110-4.

Arrozeiras Mundiarroz SA. Composição do arroz [Internet]. 2014. [acesso em 2013 nov 10]. Disponível em: <http://arrozeiras-mundiarroz.pai.pt/>

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 15448-1 Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis: terminologia. Rio de Janeiro, 2008.

Aubaud C, Bureau H, Raepsaet C, Khodja H, Withers AC, Hirschmann MM, Bell DR. Calibration of the infrared molar absorption coefficients for H in olivine, clinopyroxene and rhyolitic glass by elastic recoil detection analysis. *Chemical Geology*. 2009;262(1-2):78–86.

Barros CC, Lacerda TSP, Lisboa VS, Goulart SA, Mulinari DR. Propriedades mecânicas dos compósitos híbridos vidro/sisal. Cadernos UNIFOA[Internet]. 2012 abr [acesso em 2014 fev 24];18. Disponível em: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>

Belgacem MN, Gandini A. The state of the art. In: Belgacem MN, Gandini A. Monomers, polymers and composites from renewable resources. Oxford: Elsevier; 2008.

Benini KCCC. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: hips/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. [Dissertação]. Guaratinguetá: Universidade Estadual Paulista; 2011.

Bledski AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. Progress in Polymers Science *Sci.* 1999;24:221–74.

Briassoulis D. An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. *J.Polym.EnvIRON.* 2004;12(2):65-81.

Brígida AIS, Calado VMA, Gonçalves LRB, Coelho MAZ. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. *Carbohydrate Polymers.* 2010; 79:832–8.

BRUNEL, D.G. Influência da Incorporação de Aditivos nas Propriedades do Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato - PHBV. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos. Departamento de Engenharia dos Materiais. São Carlos, Brasil, p.181, 2008.

Callister J. Materials science and engineering: an introduction. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC; 2012.

Canevarolo Junior SV. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artiber;

2010.

Canevarolo Junior SV. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber;2006. p.183.

Carli LN. Nanocompositos poliméricos biodegradáveis a base de poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) [Tese]. Rio Grande do Sul: UFRGS; 2012.

Chen LM, Wang M. Biomaterials. 2002;23: 2631–39.

Chen F, Wang ZC, Lin CJ. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. Materials Letters. 2002;57(4):858–61.

Corradini E, Rosa MF, Macedo BP, Paladin PD, Mattoso LHC. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. Rev. Bras. Frutic. 2009 set;31(3):837-46.

Coutinho BC, Miranda GB, Sampaio GRS, Santana LBS, Coutinho HDM. A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (plástico biodegradável). Rio Grande do Norte. Holos; 2004.

Cravo AB. Frutas e ervas que curam. 7.ed. São Paulo: Hemus;2003. p.80-1.

Crawford RJ. Plastics engineering. 3.ed. New York: Butterworth Heinemann; 1998.

Daniel IM, Ishai O. Engineering mechanics of composite material. New York: Oxford University Press;1994.

D'ardie D. Los plasticos reforzados com fibras de vidro. 2.ed. Buenos Aires: Americalee;1986.

Dedavid BA, Gomes CI, Duek G, Zavaglia AC, Belangero WD. *In vitro* study of poly

(lactic acid) pin degradation. *Polymer*. 1999;40(23):6465-73.

Dedavid BA, Gomes CI, Machado G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS; 2007.

Della VP, Kühn I, Hotza D. *Materials letters*. 2002;57:818.

Fahma F, Iwamoto S, Hori N, Iwata T, Takemura, A. Effect of pre-acid-hydrolysis treatment on morphology na properties of cellulose nanowhiskers fron coconut husk. 2011. DOI: 10.1007/s10570-010-9480-0

Fengel D, Wegener G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Germany: Walter de Gruyter; 2003. p.612.

Ferran MF, Vilaplana ARG, Borrás BA, Concha SB. Flour rice husk as filler in block copolymer polypropylene: effect of diferente coupling agentes. *J. Applied Poplym. Science*. 2006;99:1823-31.

Ferraz JM. *Produção e propriedades de painéis de fibra de coco verde (cocos nucifera L.) em mistura com cimento Portland [Dissertação]*. Brasília: UnB; 2001. p.89. PPGEFL.DM-159/2011

Foelkel C. Individualização das fibras da madeira do eucalipto para a produção de celulose kraft. *Eucalyptus Online Book & Newsletter*. 2009. p.107.

Franchetti SMM, Marconato JC. *Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos*. *Quim. Nova*. 2006;29(4):811-6.

Glasser WG, Sarkanen S. *Lignin properties and materials*. Washington, DC: Virginia Polytechnic Institute and State University and University of Minnesota, 1989.

Hamer DA, Bluhm GK, Marchessault RH. *Macromolecules*. 1986;20:2086-2871.

Hatakeyama T, Liu Z. *Handbook of thermal analysis*. 2000. p.452

Heck NC. Introdução à engenharia metalúrgica. Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2009.

Hickert LR. Otimização da hidrólise da casca de arroz (*oryza sativa*) e avaliação da capacidade de bioconversão deste hidrolisado a etanol e xilitol por leveduras [dissertação]. Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2010.

Ishizaki MH et al. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2006;16(3):182-6.

James J, Rao MS. Silica from husk through thermal decomposition. *Therm. Acta*. 1986;97:329.

Joseph K, et al. A review on sisal fiber reinforced polymer composites. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 1999;3(3):379.

Kargarzadeh H, Ahmad I, Abkullah I, Dufresne A, Zainudin YS, Sheltami MR. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. 2012. DOI: 10.1007/s 10570-012-9684-6.

Kim SJ, Moon JB, Kim G; Ha CS. Mechanical properties of polypropylene/natural fiber composites: comparison of wood fiber and cotton fiber. *Polymer Testing*. 2008;27:801–6.

Leão RM et al. Composites from coconut fibers with polypropylene and their thermal properties. In: 1st Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM1; 2012.

Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int*. 2005:3358-3393.

LUZ SM. Celulose de bagaço e palha de cana – de – açúcar: modificação química e aplicação em compósitos como reforço do polipropileno [Dissertação]. Lorena: Universidade de São Paulo;2004.

Luz SM. Estudo das propriedades mecânicas, interface morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana [Tese]. Lorena: Universidade de São Paulo; 2008.

Machado. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

Marinelli AL, Monteiro MR, Ambrósio JD, Branciforti MC, Kobayashi M, Nobre AD. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2008;18(2):92-9.

Marinucci G. Materiais compósitos poliméricos. São Paulo: Artliber, 2011.

Melo JDD, Carvalho LFM, Medeiros AM, Souto CRO. A biodegradable composite material based on polyhydroxybutyrate (PHB) and carnauba fibers. *Paskocimas* [internet]. 2012 [acesso em 2013 nov 8];43(Pt B):2827–2835. Disponível em: www.elsevier.com/locate/compositesb

Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, Selke SE, Harte BR, Hinrichsen G. An introduction: in natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton: Taylor & Francis; 2005.

Morais JPS, Rosa MF, Marconcini JM. Procedimentos para análise lignocelulósica. Brasília: Embrapa; 2010. p.54

Morán IJ, Alvarez AV, Cyras PV, Vásquez A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. 2008. DOI: 10.1007/s10570-007-9145-9.

Mothé CG, Azevedo AD. Análise térmica de materiais. São Paulo: Artiber; 2009.

Moura AS, Luz MS, Leão MR. Avaliação das propriedades térmicas de materiais compósitos de phb e casca de arroz. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL), 2013; [local desconhecido].

Nielsen LE, Landel RF. 2nd ed. Mechanical properties of polymers and composites. Mechanical Engineering. New York: Marcel Dekker; 1994. p.90. ISBN 0-8247-8964-4.

Nonato RV, Mantelatto PE, Rossell, CEV. *Biotechnol. Appl. Microbiol.* 2001;57(1).

Nurain J, Ishak A, Dufresne A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *ScienceDirect.* 2012;37:93-9.

Padilha AF. *Materiais de engenharia: microestrutura, propriedade.* São Paulo: Hemus; 2007.

Quental AC, Carvalho FP, Tada ES, Felisberti, MI. *Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade.* *Química Nova.* 2010;33(2):438-46.

Razera IAT. *Fibras lignocelulósicas como agente de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignofenólica [Tese].* São Carlos: Universidade de São Paulo;2006

Rodrigues, A. D. *Estudo da Produção de Polihidroxibutirato por Cupriavidus necator em fermentação no estado sólido.* 2005. XI, 86 p. (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2005) *Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.*

Rosa DS; Penteado DF, Calil MR. *Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos.* *Revista de Ciência & Tecnologia.* 2000;15: 75-80.

Rosa MF, Bezerra FC, Abreu FAP, Furtado AAL, Brigido AKL, Norões ERV. *Processo agroindustrial: obtenção de pó da casca de coco verde.* Fortaleza:

Embrapa Agroindustrial Tropical; 2001.

Rosa MF, Bezerra FC, Correia D, Santos FJS, Abreu FAP, Furtado AAL, Brigido AKL, Norões ERV. Utilização da casca de coco como substrato agrícola. Fortaleza, EMBRAPA; 2002. p.24.

Rosa MF, Medeiros ES, Malmonge JA, Gregorski KS, Wood DF, Mattoso LHC, Glenn G, Orts WJ, Imam SH. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fiber: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. Carbohydrate Polymers. 2010;81:83-92.

Rosa SML. Estudo das propriedades de compósitos de polipropileno com casca de arroz [dissertação]. São Carlos-SP. Escola de Engenharia; 2007.

Santos AF. Caracterização, modificação e estudo cinético não isotérmico de poli(3-hidroxi-butirato) [Dissertação]. São Paulo: UNESP; 2005.

Santos AM. Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia [Dissertação]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná; 2006.

Santos EF. Efeitos de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco [Dissertação]. Rio Grande do Sul: UFRGS; 2007.

Santos NSS. Análise experimental e teórica do comportamento mecânico sob carregamento quase-estático de compósitos reforçados com fibra vegetais [Tese]. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, 2010.

Santos VTO. Composição e digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com ácido sulfúrico diluído em reator estático [Dissertação]. Lorena: Universidade de São Paulo. 2010.

Senhoras EM. Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes

[Monografia]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2003.

Shailesh BE, Vidhate MS. Biodegradable poly(hydroxy butyrate-co-valerate) nanocomposites and blends with poly (butylene adipate co-terephthalate) for sensor applications [Dissertation]. Texas: University of North Texas; 2011.

Si-Dong Li, Ji-Dong H, Peter HY, Man KC. Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as studied by TG, TG-FTIR, and Py-GC/MS. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;89(6):1530-6.

Silva LF, Gomez JGC. Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2007. *Quim. Nova*. 2007;30(7):1732-43.

Silva OH, Ardenghi TC, Ritter CM, Santos FR, Halmeman MCR. Potencial energético da biomassa da casca de arroz no Brasil. In: Simpósio III Ambiental; 2012; Paraná: Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Silva, R. V. Compósitos de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. 2003, 139f. Tese (Doutorado em Engenharia de materiais) – Universidade Federal de Campinas. São Carlos SP. 2003.

Silva R, Shirani K, Haraguchi ECM, Adley FR. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Quim. Nova*. 2009;32(3):661-71.

Sirelli L. Compósitos de poli (tereftalato de etileno) e mica muscovita: preparação, caracterização e propriedades [Tese]. Rio de Janeiro: UFRJ; 2008.

Sousa, AT, Rocha MJG, Mullinari RD. Avaliação da resistência ao impacto de compósitos reforçados com fibras naturais. *Cadernos UniFOA*. Edição nº 19. Agosto/2012.

Sudesh K, Abe HDY. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates:

biological polyesters. *Progress in Polymer Science*. 2000;25:1503-55.

Sun L, Gong K. silicon-based materials from rice husks and their applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001;40:5861.

Telles MR, Saran LM, Unêda-Trevisolli SH. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar. *Ciência & Tecnologia*. 2011;2(1):52-63. ISSN 2178-9436

Thomas NIR. Influência de tratamentos superficiais em fibras de licuri na aderência interfacial do compósito com matriz poliéster [Dissertação]. Salvador: Universidade Federal da Bahia; 2011.

Tomczak F, Sydenstricker THD, Sa-tyanarayana KG. Studies on lignocellulosic fibers of brazil. Part ii: morphology and properties of brazilian coconut fibers. *Composites Part A- Applied Science and Manufacturing*. 2007;38(7):1710-21.

Tsuge T. Metabolic improvements and use of inexpensive carbon sources in microbial production of polyhydroxyalkanoates. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2002;94(6):579-584.

Ventura AMFM. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. 2009;21(3-4).

Wan JQ, Yan W, Qing X. Effects of hemicellulose removal on cellulose fiber structure and recycling characteristics of eucalyptus pulp. *Bioresource Technology* [Internet]. 2010 [acesso em 2013 nov 12];101:4577–83. Disponível em: www.elsevier.com/locate/biortech

Yang HS, Wolcotta MP, Kimb HS, Kimb S, Kimb HJ. Properties of lignocellulosic material felled polypropylene bio-composites made with diferente manufacturing processes. *Polymer Testing*. 2006; 25:668-676.

Zehua L, Yonghao N, Pedram F, Abrar STK. Isolation and cationization of hemicelluloses from pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process. Tianjin 300457, China: Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin University of Science and Technology; 2011. p. 1789-1796.