



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MELINA APARECIDA PLASTINA CARDOSO

**MODIFICAÇÃO DE FIBRA DE CASCA DE AVEIA POR
EXTRUSÃO REATIVA PARA INCLUSÃO EM LAMINADOS
DE AMIDO/POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE
BUTILENO)**

MELINA APARECIDA PLASTINA CARDOSO

**MODIFICAÇÃO DE FIBRA DE CASCA DE AVEIA POR
EXTRUSÃO REATIVA PARA INCLUSÃO EM LAMINADOS
DE AMIDO/POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE
BUTILENO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito final à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann

Coorientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

C268m Cardoso, Melina Aparecida Plastina.
Modificação de fibra de casca de aveia por extrusão reativa para inclusão em laminados de amido/poli (adipato co-tereftalato de butileno) / Melina Aparecida Plastina Cardoso. – Londrina, 2014.
102 f. : il.

Orientador: Maria Victória Eiras Grossmann.
Coorientador: Fábio Yamashita.
Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Alimentos – Embalagens – Teses. 2. Poliésteres – Teses. 3. Plástico reforçado com fibra – Teses. 4. Plásticos laminados – Biodegradação – Teses. 5. Plásticos – Extrusão – Teses. I. Grossmann, Maria Victória Eiras. II. Yamashita, Fábio. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

CDU 664.004.3

MELINA APARECIDA PLASTINA CARDOSO

**MODIFICAÇÃO DE FIBRA DE CASCA DE AVEIA POR EXTRUSÃO
REATIVA PARA INCLUSÃO EM LAMINADOS DE AMIDO/POLI
(ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado e Doutorado em Ciência de Alimentos, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito final à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Victoria Eiras
Grossman
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Ivo Mottin Demiate
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG

Profa. Dra. Ana Paula Bilck
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 25 de Abril de 2014.

Dedico este trabalho a Deus e à minha família, por toda paciência diante do meu absenteísmo (muitas vezes não opcional) e por todo amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que sempre me abençoou, alargou minhas fronteiras e esteve a proteger e a guiar toda a minha vida pessoal e acadêmica, preservando qualquer mal e aflição.

Agradeço a minha professora e orientadora, doutora Maria Victoria Eiras Grossmann que com carinho especial aceitou a tarefa de me orientar e ensinar com muita paciência, desde a escolha do título até a conclusão desta dissertação. Diante de sua inacreditável recepção e admirável sensibilidade nas boas vindas soube, sem medir esforços, me escutar, me estender a mão, enxugar minhas lágrimas, aquietar meus desesperos e ouvir com muito zelo, minhas ideias e inquietações. Com toda certeza afirmo, que toda minha dedicação e êxito, não seriam alcançados sem tal acolhimento. A ela, pela amizade e pela dedicação como mãe, meu muito obrigada.

Às professoras doutoras Gizilene Maria de Carvalho e Suzana Mali, pela dedicação e ajuda nos momentos de incertezas e dúvidas.

À professora doutora Renata Dinnies Santos pelo incentivo constante, desde as provas de seleção do mestrado até os momentos finais desta dissertação.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal em Nível Superior), pela grande representatividade e investimento ininterrupto em minha formação.

À SL Alimentos, pelo fornecimento das cascas de aveia.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Nelson, Neuza e Alessandra, meu agradecimento pela disposição na busca de reagentes, pelo incrível manejo na disponibilização de datas para a utilização de equipamentos, pelo aprendizado e pela atenção na execução de algumas análises.

Agradeço também aos amigos fisioterapeutas Camila Tomioto, Felipe Micheletti, Débora de Carvallho e Caroline Sarmiento, pelas inúmeras risadas, descontrações e companheirismo, mesmo diante de meu absenteísmo.

Agradeço também, aos amigos Hugo Leonardo Feltrim Mazetto, Ariana Jasko, Karen Stadler, Talita Lopes, Jully Adamovicz, Rafaela Rodrigues, Laura Carlos, Camila Furtado, Alessandra Kryzanowski, Fernanda Oller, Caroline Guedin, Henrique Bonin, Natália Hidalgo, Stephani Domanski, Eduardo Domanski, Eider Ribeiro, Patrícia Hirashima, Ângela Mendonça, Juliana Romera, Taisa Grotti, Ana Gabriela Spadão, Valdecir Ercolin Júnior, Isadora Ercolin, André Rosseti, Thyago

Coelho, Leonardo Ercolin, Lucas Marques, Tatiane de Amorim, Vitor Hugo Cereja, Carolina Antonangelo, Natalia Marutani, Raquel Saravy, Maíra Queiroz e Thais Silveira que, mesmo estando longe, sempre me incentivaram e me motivaram, me fazendo lembrar que amizade não se mede e não se quantifica, apenas existe, independente das estradas que nos separam. Obrigada por tornarem meus dias mais coloridos e alegres.

Agradeço aos meus amigos de jornada e membros do grupo POLIBIOTEC, Pedro Henrique Alcade Nascimento, Mariele Paludetto Sanches e Juliana Olivato, pela paciência, disposição e objetividade durante a execução de algumas análises.

Aos meus amigos de curso Bruna Yoshida, Fernanda Henrique, Leniza Ludwig, Marcela Colombo dos Santos, Naiara Ramos, Natalia Niguma, Rodolfo Campos, Thanise Pitelli, Fernando Sanches, Alessandra Bosso e Cíntia Handa que, desde quando estabelecida nossa rotina, jamais desistiram de batalhar e orar pela minha vitória na concretização deste trabalho. Confesso que sem a amizade, os avisos, os e-mails malucos da madrugada e sem a nossa forte e mútua aprendizagem, teria sido impossível.

Gostaria de agradecer também aos componentes da banca examinadora Ivo Mottin Demiate e Ana Paula Bilck, por aceitarem e disponibilizarem tempo especial para leitura, indagação e submissão às críticas construtivas para melhor finalização deste trabalho.

E, finalmente aos meus familiares a quem tanto amo Marina Rezende Plastina, Franscisco Plastina, Márcia Plastina, Marcelo Franscisco Plastina, Ana Clara Plastina, Manuel José de Lemos Cardoso, Silvana Aparecida Plastina Cardoso, Mariana Natacha Plastina Cardoso e Manuela Daiana Plastina Cardoso pela incansável compreensão, ajuda e apoio nos momentos mais difíceis, onde muitas vezes beiravam altos níveis de estresse.

Alguns homens vêem as coisas como são, e dizem “Por quê?” Eu sonho com as coisas que nunca foram e digo “Por que não?”

(SHAW, George Bernard)

CARDOSO, Melina Aparecida Plastina. **Modificação de fibra de casca de aveia por extrusão reativa para inclusão em laminados de amido/poli (adipato cotereftalato de butileno)**. 2014. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2014.

RESUMO

Como solução dos problemas relacionados ao despejo de plásticos tradicionais, considerados resistentes à degradação natural, tem-se buscado a substituição por polímeros biodegradáveis. O amido é considerado um polímero promissor para essa substituição, porém, para produzir materiais de embalagem com boas propriedades mecânicas e/ou de barreira à água é necessário a sua mistura com outros polímeros biodegradáveis (poliésteres) e, muitas vezes, o emprego de componentes de reforço, como fibras lignocelulósicas. Visando aumentar a compatibilidade com a matriz polimérica, as fibras podem ser modificadas. Este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar laminados de amido e poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), utilizando fibras de cascas de aveia modificadas como reforço. As fibras foram modificadas por extrusão reativa com 7 ou 20 % de peróxido de hidrogênio alcalino (PHA) e caracterizadas em relação às propriedades físico-químicas e estruturais. Os laminados foram produzidos por extrusão plana e diferentes modos de inclusão das fibras nos laminados foram testados. Os laminados foram caracterizados quanto à sua microestrutura, propriedades mecânicas, térmicas e de permeabilidade ao vapor de água (PVA). Tanto a extrusão como o PHA promoveram modificações nas fibras. Técnicas de FTIR e DRX revelaram diferenças entre as estruturas modificadas e não modificadas, comprovando a eficiência da extrusão reativa. Verificou-se maior estabilidade térmica das hemiceluloses e pectinas (temperatura de pico em 322 °C comparada a 316 °C para as cascas não tratadas) e diminuição na temperatura de degradação de celuloses e lignina (368 °C nas cascas sem tratamento para 354 °C, nas tratadas com PHA). Microestruturalmente, observou-se a remoção de compostos da superfície das fibras, resultando em uma morfologia mais aberta e com maior porosidade. A lavagem das amostras com apenas 10 volumes de água não promoveu alterações significativas nas propriedades, em relação às amostras não lavadas. Quando a maior concentração de PHA (20%) (FPHA20) foi aplicada, as cascas ficaram mais claras, com superfícies mais expostas. Diferentes processos de incorporação das fibras nos laminados, não apresentaram diferenças na microestrutura, porém, a incorporação das cascas diretamente no amido resultou em laminados mais resistentes e mais rígidos. Laminados produzidos com a adição de 10 g 100 g⁻¹ de fibras (*in natura* e modificadas), mostraram-se mais opacos, mais escuros e mais amarelados que o controle (sem fibras). A adição de fibras *in natura* ou modificadas por extrusão ocasionou um aumento na resistência à ruptura (de 1,41 ± 0,09 Mpa para 1,95 ± 0,19 Mpa e 1,78 ± 0,15 Mpa, respectivamente), enquanto a adição de FPHA20 ocasionou aumento no alongamento, porém uma redução na resistência à ruptura para 0,43 ± 0,05 Mpa. Laminados com incorporação de fibras modificadas por PHA não diferiram da amostra controle em relação à PVA, enquanto que a inclusão de fibras *in natura* ou modificadas por extrusão promoveu a redução da PVA. Os resultados mostraram que extrusão reativa com PHA como reagente, é um método alternativo e eficaz quando comparado aos métodos convencionais, por ser rápido e

não gerar efluentes. Ao mesmo tempo, verificou-se a possibilidade de aproveitamento da casca de aveia para uso como cargas em laminados com diferentes características e, conseqüentemente, diferentes aplicações.

Palavras-chave: Extrusão reativa. Fibras celulósicas. Fibras modificadas. Laminados biodegradáveis.

CARDOSO, Melina Aparecida Plastina. **Oat hulls modified by reactive extrusion for inclusion in starch/poly (adipate co-butylene terephthalate) sheets.** 2014. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2014.

ABSTRACT

As a way to solve the problems related with the discard of traditional plastics, considered resistant to natural degradation, the replacement for biodegradable polymers have been sought. The starch is considered a promising polymer to this replacement, however, to produce packaging material with good mechanical properties and/or with water barrier is necessary its blend with other biodegradable polymers (polyester) and frequently the usage of strengthening components as lignocellulosic fibers. Again, aiming to improve the polymeric matrix compatibility, the fibers may be modified. The objective of this study was to produce and characterize starch/poly (adipate co-butylene terephthalate) (PBAT) sheets, using modified fiber of oat hulls as strengthening. The fibers were modified by reactive extrusion with 7 or 20% alkaline hydrogen peroxide (AHP) and characterized regarding to physicalchemical and structural properties. The sheets were produced by flat extrusion and different inclusion modes of fibers have been tested and sheets has been characterized as to their microstructure, mechanical properties, thermal and water vapor permeability (WVP). Both extrusion and alkaline hydrogen peroxide (AHP) promoted modification on fibers. The extrusion and AHP modification promoted changes in fibers. FTIR and XRD techniques demonstrates differences between modified structures and non-modified, proving the efficacy of reactive extrusion. In the treated hulls with 7% AHP it was observed an increased thermal stability of hemicelluloses and pectins (peak temperature in 322 °C compared to 316 °C of the untreated hulls) and lower thermal stability of cellulose and lignin (368°C in the untreated oat hulls and 354°C in hulls treated with AHP). Microstructurally, one can observe the removal of surface compounds resulting in a more open morphology and greater porosity. The washing of samples with 10 volumes of water did not promote significantly alterations of the properties, in relation to the non-washed samples. When the higher concentration of AHP (20%) (FPHA20) was applied, the oats hulls became brighter and the surfaces more exposed. Different processes of incorporation of fibers showed no differences in sheets microstructure, however, incorporation directly on starch resulted in stronger and more rigid products. Sheets produced with 10 g 100g⁻¹ of fiber addition (raw and modified) was more opaque, darker and yellower than the control (without fibers). The addition of fiber, raw or modified by extrusion, caused an increase in tensile strength (1,41 ± 0,09 Mpa to 1,95 ± 0,19 Mpa and 1,78 ± 0,15 Mpa, respectively), while adding FPHA20 caused an increase in elongation, but a reduction in tensile strength to 0.43 ± 0.05 MPa. Sheets with fibers modified by AHP did not differ from control sample in WVP, while the inclusion of raw or modified by extrusion fibers promoted the reduction of WVP. The results showed that reactive extrusion using AHP as reagent can be an alternative and effective method to modify fibers, exhibiting multiple advantages compared to conventional methods, including a lower processing time and the absence of effluents. At the same time, there is a possibility of using the oat hulls as fillers in sheets with different characteristics and hence different applications.

Keywords: Reactive extrusion. Cellulosic fibers. Fiber modification. Biodegradable sheets.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 – Representação planar da molécula de α -D-glicose (a), representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilose (b) e representação esquemática da estrutura de um fragmento de amilopectina (c).....	27
Figura 3.2 – Representação de polímeros biodegradáveis	28
Figura 3.3 – Estrutura química do Ecoflex®.....	29
Figura 3.4 – Estrutura química do glicerol e do sorbitol	30
Figura 3.5 – Estrutura de uma cadeia de celulose	31
Figura 3.6 – Esquema de reação da lignina com peróxido de hidrogênio.....	35
Figura 4.1 – Difratoograma para cálculo de IC pelo método de Segal.....	42
Figura 4.2 – Espectros de FTIR da fibra <i>in natura</i> (F1), fibra modificada por extrusão (F2), fibra modificada por extrusão e lavada (F3), fibra modificada por PHA (F4) e fibra modificada com por PHA e lavada (F5).....	45
Figura 4.3 – MEV (400x) das fibras: <i>in natura</i> (ou original) (F1); modificadas fisicamente por extrusão (F2); modificadas fisicamente por extrusão seguida de uma lavagem com 10 volumes de água (F3); modificadas quimicamente com PHA (F4); modificadas quimicamente com PHA seguida de uma lavagem com 10 volumes de água (F5)	48
Figura 4.4 – TG das fibras <i>in natura</i> e modificadas.....	49
Figura 4.5 – Difratoograma de Raios X das fibras <i>in natura</i> e modificadas.....	51
Figura 5.1 – Espectros de FTIR das fibras: F1: fibra <i>in natura</i> ; FPHA7: fibra modificada por PHA (7%); FPHA20: fibra modificada por PHA (20%).....	56
Figura 5.2 – MEV (400x) das fibras <i>in natura</i> e modificadas.....	57
Figura 5.3 – TG das fibras <i>in natura</i> e modificadas.....	58
Figura 5.4 – Difratoogramas de: F1: fibra <i>in natura</i> ; FPHA7: fibra modificada por PHA (7%); FPHA20: fibra modificada por PHA (20%).....	59
Figura 6.1 – Análise microestrutural das fraturas (lado esquerdo) e superfícies (lado direito) dos laminados em um aumento de 200x, sendo: P1) fibra dispersa no glicerol; P2) fibra dispersa no amido; P3) fibra	

dispersa no glicerol com volume de água adicionado de 1:10 (m/v) com posterior peneiragem (80 mesh); P4) fibra dispersa no glicerol com volume de água adicionado de 1:3 (m/v)	65
Figura 7.1 – Laminados obtidos através do processo de extrusão, sendo: CONTROLE– laminado controle (sem adição de fibra); L1- laminado contendo fibra <i>in natura</i> ; L2 – laminado contendo fibra modificada fisicamente pelo processo de extrusão; L3 – laminado contendo fibra PHA (modificada com 7% de peróxido de hidrogênio) e L4 - laminado contendo fibra PHA (modificada com 20 % de peróxido de hidrogênio)	72
Figura 7.2 – Análise microestrutural das superfícies, (lado esquerdo - aumento de 200x) e fraturas (lado direito - aumento de 1600x) dos laminados, sendo: CONTROLE (sem adição de fibra); L1, adicionado de fibra <i>in natura</i> ; L2, incorporado com fibra modificada por extrusão; L3, incorporado com fibra modificada por AHP (7%); e L4, incorporado com fibra modificada por AHP (20%)	82
Figura 7.3 – Espectros de FTIR dos diferentes laminados, sendo: CONTROLE (sem adição de fibra); L1 (com adição de fibra <i>in natura</i> ; L2 (com fibra modificada fisicamente por extrusão; L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (7%) e L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (20%)).....	84
Figura 7.4 – TG dos diferentes laminados, sendo: CONTROLE (sem adição de fibra); L1 (com adição de fibra <i>in natura</i> ; L2 (com fibra modificada fisicamente por extrusão; L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (7%) e L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (20%)).....	85
Figura 7.5 – Difractogramas dos diferentes laminados, sendo: CONTROLE (sem adição de fibra); L1 (com adição de fibra <i>in natura</i>); L2 (com fibra modificada fisicamente por extrusão; L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (7%) e L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (20%)).....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Cor, volume de intumescimento e índice de absorção de água das cascas de aveia sob diferentes tratamentos	43
Tabela 5.1 – Cor, índice de absorção de água e volume de intumescimento das cascas de aveia sob diferentes tratamentos	55
Tabela 6.1 – Propriedades mecânicas de laminados produzidos com diferentes processos de incorporação de cascas de aveia.....	63
Tabela 7.1 – Parâmetros de cor dos laminados com e sem cascas de aveia.....	73
Tabela 7.2 – Efeito das fibras nas propriedades mecânicas dos laminados.....	75
Tabela 7.3 – Opacidade aparente ($Y \text{ \%} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) dos laminados com e sem cascas de aveia	78
Tabela 7.4 – Permeabilidade ao vapor de água dos laminados com e sem cascas de aveia	78
Tabela 7.5 – Perda de massa em água e densidade dos laminados com e sem cascas de aveia	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área de permeação do corpo de prova
AHP	Alkaline hydrogen peroxide
b.s.	base seca
Cap.	Capítulo
Cm	Centímetro
D	Diâmetro
Fig.	Figura
fls.	Folhas
G	grama(s)
L/D	Largura/Diâmetro
M	Massa
Mg	miligrama(s)
Min	minuto(s)
ML	mililitro(s)
Mm	milímetro(s)
MPa	Megapascal
Pa	Pascal
Rpm	rotações por minuto
S	segundo(s)
T	Tempo
ABIEF	Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Flexíveis
ANOVA	Análise de Variância
ATP	Amido termoplástico
CEPEA	Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
CO ₂	Gás Carbônico
CONTROLE	Laminado controle (sem adição de fibra)
DRX	Difração de Raios X
DTG	Derivadas de TG
FI	Fibras insolúveis
FS	Fibras solúveis

F1	Fibra <i>in natura</i>
F2	Fibra modificada por extrusão
F3	Fibra modificada por extrusão e lavada
F4	Fibra modificada por PHA
F5	Fibra modificada com PHA e lavada
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
FPHA7	Fibra modificada por PHA (7%)
FPHA20	Fibra modificada por PHA (20%)
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
IAA	Índice de absorção de água
IC	Índice de cristalinidade
L1	Laminado contendo fibra <i>in natura</i>
L2	Laminado contendo fibra modificada fisicamente pelo processo de extrusão
L3	Laminado contendo fibra PHA (modificada com 7% de peróxido de hidrogênio)
L4	Laminado contendo fibra PHA (modificada com 20 % de peróxido de hidrogênio)
LMEM	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgCl ₂	Cloreto de Magnésio
Mg(NO ₃) ₂	Nitrato de Magnésio
MY	Módulo de Young
NaCl	Cloreto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
P1	Fibra dispersa no glicerol
P2	Fibra dispersa no amido
P3	Fibra dispersa no glicerol após suspensão em água (1:10, m/v) com posterior peneiragem (80 m ² /h) (70% de umidade)
P4	Fibra dispersa no glicerol após adição de água (1:3, m/v)
PBAT	poli (adipato-co-tereftalato de butileno)
PCL	poli (caprolactona)
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PHA	Peróxido de Hidrogênio Alcalino

PLA	poli (ácido láctico)
PROPPG	Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
PVA	poli (vinil álcool)
TG	Termogravimetria
Tg	Transição vítrea
TPVA	Taxa de Permeabilidade ao Vapor de Água
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
UR	Umidade Relativa
UR ₁	Umidade Relativa no interior do dessecador
UR ₂	Umidade Relativa no interior da cápsula
VI	Volume de Intumescimento
WVP	Water Vapor Permeability
Y	Opacidade Aparente
L*	Luminosidade, que varia do preto ao branco
a*	parâmetro de cor, que varia do vermelho ao verde
b*	parâmetro de cor, que varia do azul ao amarelo
σ	resistência à tração
ε	alongamento na ruptura
p _s	pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio
Mm	Micrômetro

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	20
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS	24
3.2 MATÉRIAS PRIMAS	26
3.2.1 Amido de Mandioca.....	26
3.2.2 Poli(adipato co-tereftalato de butileno) - (PBAT)	28
3.2.3 Plastificantes	29
3.3 FIBRAS VEGETAIS	30
3.4 FIBRAS MODIFICADAS.....	33
3.5 FIBRAS MODIFICADAS EM COMPÓSITOS	35
CAPÍTULO 4 – MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS	37
4.1 INTRODUÇÃO	37
4.2 MATERIAL E MÉTODOS	37
4.2.1 Material.....	37
4.2.2 Métodos.....	38
4.2.2.1 Modificação das fibras.....	38
4.2.2.2 Caracterização das fibras.....	39
4.2.2.2.1 <i>Cor</i>	39
4.2.2.2.2 <i>Índice de absorção de água (IAA)</i>	39
4.2.2.2.3 <i>Volume de intumescimento (VI)</i>	39
4.2.2.2.4 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	40
4.2.2.2.5 <i>Microestrutura das fibras (MEV)</i>	40
4.2.2.2.6 <i>Termogravimetria (TG)</i>	40
4.2.2.2.7 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	41
4.2.2.2.8 <i>Análise estatística</i>	42
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.3.1 Cor, Índice de Absorção (IAA) e Volume de Intumescimento (VI).....	42

4.3.2	FTIR	45
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4.3.4	Termogravimetria (TG)	48
4.3.5	Difração de Raios X (DRX).....	50

CAPÍTULO 5 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO PHA NAS CARACTERÍSTICAS DA FIBRA DE AVEIA MODIFICADA

5.1	INTRODUÇÃO	53
5.2	MATERIAL E MÉTODOS	53
5.2.1	Material.....	53
5.2.2	Métodos.....	54
5.2.2.1	Efeito do teor de peróxido de hidrogênio no grau de modificação.....	54
5.2.2.2	Caracterização das fibras	54
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.3.1	Cor, Índice de Absorção em Água (IAA), Volume de Intumescimento (VI).....	54
5.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
5.3.4	Termogravimetria (TG)	57
5.3.5	Difração de Raios X (DRX).....	58

CAPÍTULO 6 – PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DAS FIBRAS EM LAMINADOS DE AMIDO/PBAT E CARACTERIZAÇÃO.....

6.1	INTRODUÇÃO	60
6.2	MATERIAL E MÉTODOS	60
6.2.1	Material.....	60
6.2.2	Métodos.....	61
6.2.2.1	Processo de incorporação das fibras nos laminados	61
6.2.2.2	Caracterização dos laminados	62
6.2.2.2.1	<i>Propriedades mecânicas</i>	62
6.2.2.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	62
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.3.1	Propriedades Mecânicas	63
6.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64

CAPÍTULO 7 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LAMINADOS DE AMIDO/PBAT COM INCLUSÃO DE FIBRAS MODIFICADAS	66
7.1	INTRODUÇÃO66
7.2	MATERIAL E MÉTODOS67
7.2.1	Material.....67
7.2.2	Métodos.....67
7.2.2.1	Produção dos laminados67
7.2.2.2	Caracterização dos laminados68
7.2.2.2.1	<i>Cor</i>68
7.2.2.2.2	<i>Propriedades mecânicas</i>68
7.2.2.2.3	<i>Opacidade aparente</i>68
7.2.2.2.4	<i>Permeabilidade ao vapor de água</i>69
7.2.2.2.5	<i>Perda de massa em água</i>70
7.2.2.2.6	<i>Densidade</i>70
7.2.2.2.7	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>70
7.2.2.2.8	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>70
7.2.2.2.9	<i>Termogravimetria (TG)</i>71
7.2.2.2.10	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>71
7.2.2.2.11	<i>Análise estatística</i>71
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO72
7.3.1	<i>Cor</i>72
7.3.2	<i>Propriedades Mecânicas</i>74
7.3.3	<i>Opacidade Aparente</i>77
7.3.4	<i>Permeabilidade ao Vapor de Água</i>78
7.3.5	<i>Perda de Massa em Água e Densidade</i>79
7.3.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>80
7.3.7	<i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>83
7.3.8	<i>Termogravimetria (TG)</i>85
7.3.9	<i>Difração de Raios X</i>86
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

Em se tratando do setor de lixo no Brasil, nota-se que o crescimento populacional não caminha juntamente com o desenvolvimento industrial e o tratamento dos resíduos sólidos. Essa desproporcionalidade faz surgir movimentos com o objetivo de demonstrar que espaços físicos e meios naturais são finitos. O setor do lixo tem muito a ser desenvolvido, principalmente em relação à disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RANDOW et al., 2008). Diante disso, faz-se necessário um apelo diante dos plásticos que são anualmente descartados. Estes materiais são constituídos por polímeros muito resistentes à degradação natural quando descartados no meio ambiente, daí seu acúmulo cada vez mais crescente (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Como uma alternativa para este problema é sugerido o emprego de polímeros biodegradáveis naturais ou sintéticos, uma vez que estes se degradam em menor tempo, em relação aos plásticos tradicionais.

O amido, um polímero de fonte renovável, de baixo custo e alta disponibilidade, é considerado uma importante matéria prima para a produção de materiais de embalagem biodegradáveis. Apesar de suas vantagens, porém, o amido apresenta limitações para algumas aplicações, fornecendo, como principal desvantagem associada ao uso em filmes para embalagens, suas fracas propriedades mecânicas (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009) e, também, sua alta sensibilidade à água.

Como forma de superar essas limitações, o amido vem sendo utilizado em blendas com poliésteres biodegradáveis comerciais, tais como: poli (ácido láctico) (PLA), poli (adipato-co-tereftalato de butileno) (PBAT), poli (vinil álcool) (PVA) produzindo materiais com maior resistência mecânica, melhor processabilidade e, geralmente, menor permeabilidade (BRANDELERO, 2010; OLIVATO et al., 2010). Essas blendas são entendidas como uma boa alternativa para minimizar os custos de matérias primas, bem como aumentar a sua biodegradação (VINHAS; ALMEIDA; LIMA, 2007).

Porém, tendo o amido caráter hidrofílico e os poliésteres caráter hidrofóbico, ocorre baixa adesão entre essas fases poliméricas, fazendo com que haja a necessidade de reforçar a estrutura destas blendas. Algumas alternativas têm sido estudadas, a fim de conferir melhorias a esses materiais, e, dentre elas, está a adição de fibras celulósicas, como reforço. Com essa adição, esperam-se melhorias

nas propriedades mecânicas (maior resistência), menor densidade e boa biodegradabilidade (SANTOS et al., 2010). Um fator importante a ser ressaltado é a compatibilidade dessas fibras com a matriz polimérica, como também o tempo utilizado na elaboração desses filmes e a quantidade de efluentes gerados.

Como forma de melhorar a compatibilidade das fibras naturais com os polímeros, vários autores (BRÍGIDA et al., 2010; GEORGE; SREEKALA; THOMAS, 2001; KIM et al., 2013; MWAIKAMBO; ANSELL, 2001; RAY et al., 2001; SINHA; ROUT, 2009) propõem a modificação superficial de fibras de diferentes fontes, no intuito de diminuir o seu caráter hidrofílico e/ou aumentar a adesão com a matriz polimérica, notando diferenças nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos formados. Nessas modificações, os reagentes envolvidos são: Hidróxido de sódio (NaOH), NaOH em reações combinadas com outros tipos de reagentes, água quente com posterior adição de detergente neutro, NaOH combinado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), entre outros.

A modificação das fibras é realizada, geralmente, empregando reatores convencionais, demandando longos tempos de reação (algumas horas) e gerando grande volume de efluentes. Por outro lado, Galdeano e Grossmann (2005) empregaram a extrusão reativa para modificar fibras de casca de aveia com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA), com as vantagens de redução do tempo de reação e a ausência de efluentes. Não se tem conhecimento de pesquisas envolvendo o emprego de extrusão reativa para modificação de fibras para aplicação como reforço em filmes.

As cascas de aveia (um resíduo do beneficiamento do grão de aveia, com aproximadamente 88% de fibra) constituem uma importante opção para emprego como reforço. Estudos já foram realizados em bandejas biodegradáveis, com bons resultados (DEBIAGI et al., 2010). Entretanto, testes realizados pelo nosso grupo de pesquisa, com adição de cascas de aveia em filmes e laminados de amido/PBAT (resultados não publicados) mostraram que existe baixa adesão entre as fibras e a matriz polimérica, indicando a necessidade de modificação.

Visando a utilização de fibras de celulose como agentes de reforço em matrizes poliméricas, este trabalho foi realizado a fim de modificar fibras de aveia, por extrusão reativa com peróxido de hidrogênio, e, posteriormente, empregar essas fibras em laminados de amido/PBAT. A modificação foi feita para melhorar a

compatibilidade dessas fibras com a matriz polimérica e a extrusão reativa foi o processo escolhido para evitar a emissão de efluentes.

Esta dissertação está organizada em capítulos. Capítulo 1: Introdução. Capítulo 2: objetivos. O capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica que compreende informações relacionadas aos materiais que compõem os laminados, os laminados e a importância da modificação e utilização da fibra neste contexto. O capítulo 4 descreve a modificação e caracterização das fibras após modificação com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA). Já o capítulo 5 descreve um novo estudo de modificação e caracterização comparativa entre modificações das fibras. No capítulo 6, é apresentado o processo de incorporação das fibras em laminados e sua caracterização. A caracterização dos laminados com incorporação das fibras modificadas é apresentada no capítulo 7, seguido pelo capítulo 8 que apresenta as conclusões gerais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar laminados de amido e PBAT, utilizando fibras de aveia modificadas, como reforço.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as fibras das cascas de aveia quanto às suas propriedades físicas e microestruturais.
- Modificar as fibras da casca de aveia por extrusão reativa utilizando peróxido de hidrogênio alcalino como reagente.
- Caracterizar as fibras modificadas quanto às suas propriedades físicas e microestruturais.
- Estudar os efeitos de diferentes fibras modificadas em laminados de amido/PBAT, através da avaliação de características mecânicas, microestruturais e de barreira ao vapor de água.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

O lixo urbano, muitas vezes, é responsável por impactos ambientais negativos, entre os quais os efeitos decorrentes da prática de disposição inadequada de resíduos sólidos. A forma com que esses resíduos são tratados ou dispostos no ambiente acaba gerando intensas agressões no contexto urbano, além de afetar também regiões não urbanas (MUCELIN; BELLINI, 2008). Dentro desse contexto, de resíduos sólidos que são depositados no meio ambiente, o plástico tem sido notório (MARSH; BUGUSU, 2007). Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF, 2012), somente no ano de 2012, o Brasil consumiu 12,1 bilhões de sacolas plásticas, sendo, em sua maioria, derivados do petróleo. Seu descarte indevido ocasiona um grande aumento na poluição ambiental pelo fato de não serem biodegradáveis e demorarem anos para se degradarem quando em contato com o ambiente.

Pode-se dizer, então, que embalagens biodegradáveis é uma busca por soluções que levem a um “plástico descartável ideal”. Plásticos biodegradáveis e fotodegradáveis sugerem uma substituição aos plásticos convencionais, uma vez que segmentos de mercado que apresentam uma grande conscientização da população pela preservação do meio ambiente, se dispõem a pagar mais por um produto não poluidor, resultando em ganhos ambientais, econômicos e sociais (RÓZ, 2003).

O amido vem sendo uma fonte promissora de utilização na produção de embalagens biodegradáveis, devido à sua fácil e rápida decomposição na natureza e por ser também um produto de fácil acesso e barato. No entanto, as embalagens compostas exclusivamente por amido não são viáveis, pois apresentam certas limitações de desempenho, tais como alta higroscopicidade e fragilidade, quando armazenadas em ambientes de altas ou baixas umidades relativas. Assim, é necessária a adição de um plastificante, de modo a conferir melhores propriedades físicas e mecânicas (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; SALGADO et al., 2008).

Sob condições de elevadas temperaturas e cisalhamento, a mistura de amido e plastificante forma o amido termoplástico (ATP). Os plastificantes, além de

interferirem diretamente nas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, reduzem as forças intermoleculares e aumentam a mobilidade das cadeias dos polímeros, com diminuição de possíveis descontinuidades e zonas quebradiças, resultando assim em materiais com menores temperaturas de transição vítrea (T_g), conferindo maior flexibilidade aos materiais (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MALI et al., 2002; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MANGAVEL et al., 2003; SHI et al., 2007). Róz (2003) aponta o amido termoplástico como um novo material que vem revolucionando o mercado de descartáveis, sendo ele destinado a algumas aplicações específicas, nas quais vem ganhando força e recebendo considerável atenção no cenário dos recursos renováveis, podendo ser empregado em diversos produtos, como, por exemplo: saco de lixo, fraldas infantis e filmes para embalagens.

Entretanto, o caráter hidrofílico dos plastificantes mais comumente utilizados (polióis, como glicerol e sorbitol) torna os filmes produzidos suscetíveis às condições de armazenamento, de modo similar aos filmes não plastificados. De modo geral, a resistência cai e a flexibilidade aumenta com o incremento da concentração do plastificante (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Uma alternativa para estas limitações, é o preparo de blendas de polímeros de fontes naturais (neste caso o amido), com poliésteres naturais ou sintéticos, também biodegradáveis (BRANDALERO, 2010; COSTA, 2007; OLIVATO, 2010).

Bocchini, Battezzore e Frache (2010) descreveram alguns desses poliésteres comerciais que podem melhorar as características hidrofílicas do amido, aumentando o caráter hidrofóbico, proporcionando uma menor permeabilidade à água e melhores propriedades mecânicas, em relação ao ATP. Um fator limitante ao uso destes poliésteres biodegradáveis, porém, pode ser o seu custo elevado, quando comparado com o dos polímeros convencionais, o que pode dificultar sua utilização. Devido a isso, o uso de misturas de amido termoplástico com poliésteres biodegradáveis é estudado, reduzindo o custo e tornando viável a sua aplicação (VILPOUX; AVÉROUS, 2003).

Na tentativa de associar o amido com um polímero sintético para produzir embalagens biodegradáveis a custos compatíveis com as embalagens plásticas convencionais, Brandelero (2010) verificou que filmes produzido com blendas de amido/PBAT, com alto teor de amido (até 80g de amido/100 g de amido/PBAT)

apresentam propriedades mecânicas adequadas para produção por extrusão, sendo uma alternativa economicamente viável para produção em larga escala de filmes biodegradáveis. Porém, tendo o amido caráter hidrofílico e os poliésteres caráter hidrofóbico, ocorre baixa adesão entre essas fases poliméricas, fazendo com que haja a necessidade de reforçar a estrutura destas blends. Essa necessidade traz a utilização de fibras como um recurso para a obtenção de um material de baixo custo e com propriedades mais satisfatórias (SANTOS et al., 2010).

3.2 MATÉRIAS PRIMAS

3.2.1 Amido de Mandioca

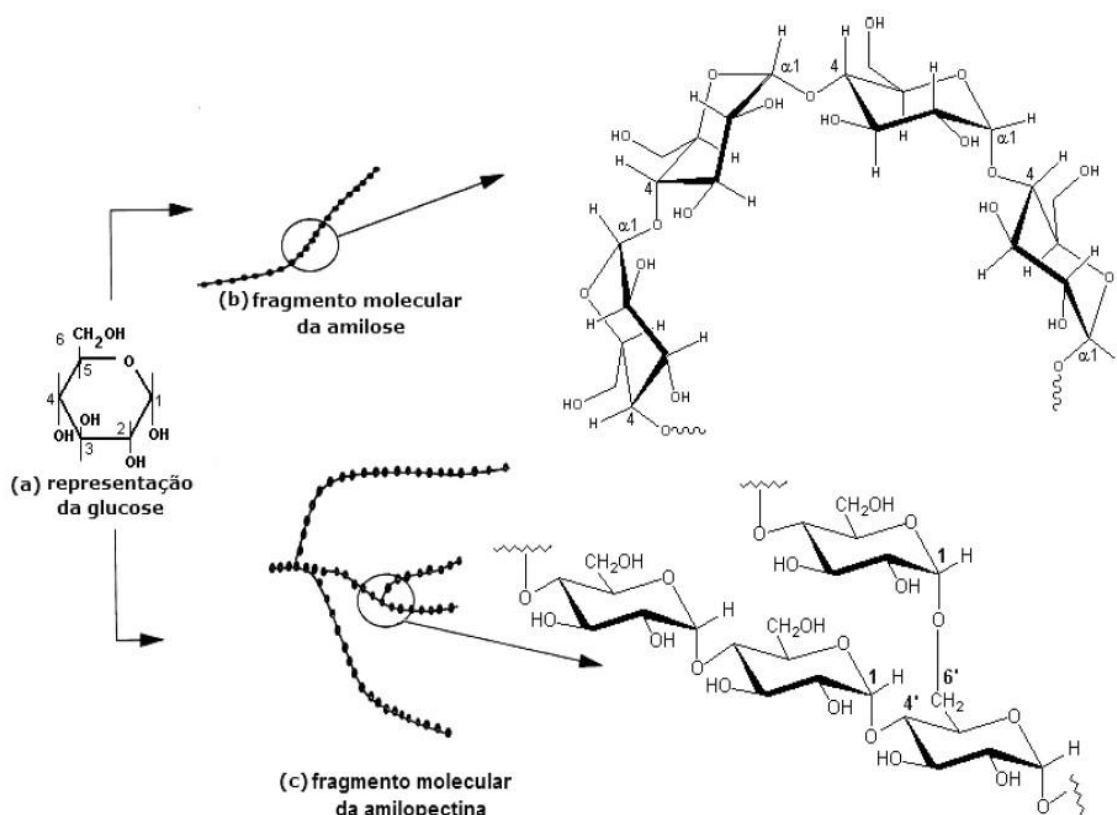
O amido de mandioca constitui uma excelente alternativa para a produção de embalagens, pois segundo dados do Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada – ESALQ/USP (CEPEA, 2013), a produção da fécula de mandioca, em 2011, no Brasil, foi de aproximadamente 519 mil toneladas, sendo o Paraná um dos maiores produtores, contribuindo com cerca de 70 % da produção nacional. Felipe, Alves e Vieira (2013) verificaram que, na América do Sul, a demanda por amidos avança 2,6% ao ano, sendo que a expectativa é a de que, de 2011 a 2015, a demanda mundial por amidos nativos e modificados será projetada para crescer de 35 milhões para 50 milhões de toneladas.

O amido é o principal material de reserva das plantas, possui elevada massa molecular, sendo a principal fonte de carboidratos disponível para a alimentação humana, fornecendo de 70 a 80% das calorias consumidas (CEREDA et al., 2001). O grânulo de amido é constituído por dois polissacarídeos: amilose, com uma cadeia linear formada por ligações $\alpha - 1,4$, com pequeno número de ramificações, que retrograda mais rapidamente, e amilopectina, uma molécula de cadeia ramificada, formada por ligações $\alpha - 1,4$ e $\alpha - 1,6$, sendo a responsável pela cristalinidade e insolubilidade do amido em água fria (ARAÚJO; TONDATO, 2009). Segundo Cereda (2001), o arranjo da amilose e amilopectina nos grânulos de amido leva à formação de zonas mais ou menos densas. A região com maior concentração de amilopectina é mais densa ou cristalina, tornando-se mais compacta, o que dificulta a entrada da água e de enzimas, sendo mais resistente ao processo de hidrólise.

A amilose e a amilopectina associam-se entre si, através de ligações de hidrogênio e, normalmente, são constituídos de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina, porém a modificação genética permite uma variação nesta proporção dependendo da característica que se necessita. Quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, os grânulos de amido apresentam birrefringência, que está relacionada basicamente com o arranjo cristalino nativo das frações lineares da amilopectina, isto é, a porção linear das moléculas de amilopectina forma uma dupla hélice, sendo estabilizada por ligações de hidrogênio entre seus grupamentos hidroxila, originando as regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (BULÉON et al.,1998).

A Figura 3.1 apresenta as estruturas da amilose e da amilopectina.

Figura 3.1 – Representação planar da molécula de α -D-glicose (a), representação esquemática da estrutura de um fragmento da amilose (b) e representação esquemática da estrutura de um fragmento de amilopectina (c).

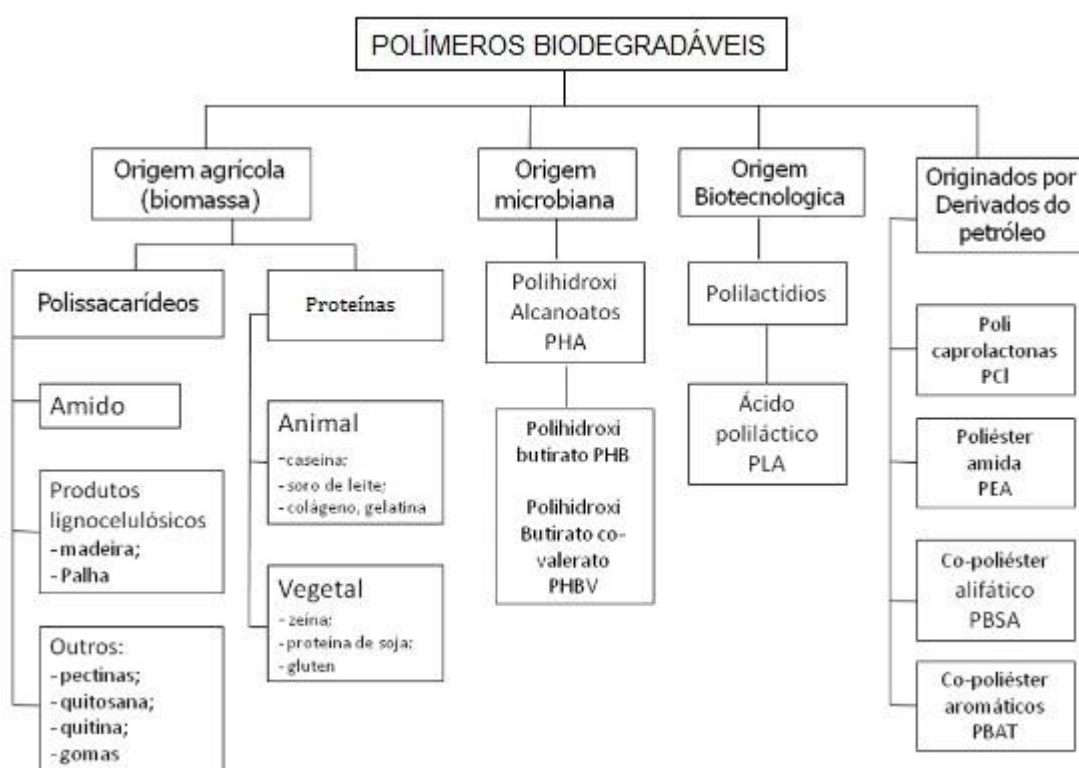


Fonte: Adaptado por Pereira (2008)

3.2.2 Poli(adipato co-tereftalato de butileno) - (PBAT)

Vários poliésteres biodegradáveis são produzidos industrialmente, sejam eles de origem agrícola, sintetizados por via química ou por processos fermentativos (Figura 3.2), destacando-se o poli (ácido láctico) (PLA), a poli (caprolactona) (PCL), o poli (vinil álcool) (PVA) e o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (VILPOUX; AVÉROUS, 2003).

Figura 3.2 – Representação de polímeros biodegradáveis



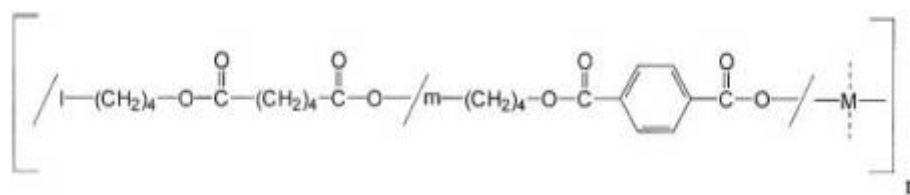
Fonte: Adaptado de Vilpoux e Avérous (2004)

O PBAT, produzido pela Basf (Alemanha), com o nome comercial Ecoflex®, é um copoliéster alifático-aromático, derivado do 1,4 butenodiol, ácido adípico e dimetiltereftalato. Sua estrutura química está representada na Figura 3.3. Esta estrutura apresenta anéis aromáticos, porém, a existência de héteroátomos, carbonila e cadeia alifática favorecem a ação de degradação. A sua produção é feita através da condensação do 1,4 butenodiol com o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (ácido tereftálico) e ácido hexanodióico (ácido adípico). O Ecoflex® foi desenvolvido

especialmente para a aplicação em filmes flexíveis. As propriedades dos filmes feitos a partir de PBAT são muito similares às do polietileno de baixa densidade (PEBD) e o processamento pode ser realizado em equipamentos tradicionais para PEBD. Os filmes são resistentes à água e ao rasgo, flexíveis, podendo ser impressos e soldados. Além disso, tem uma imensa versatilidade no processamento, podendo ser fabricados por extrusão plana ou balão (BASF, 2012).

O PBAT possui características que favorecem sua aplicação na produção de blendas com amido termoplástico, como, por exemplo, boas propriedades térmicas, mecânicas e elevada resistência às condições ambientais. Portanto, com a mistura, há a manutenção da biodegradabilidade com o incremento das propriedades do filme (RAQUÉZ et al., 2008; REN et al., 2009).

Figura 3.3 – Estrutura química do Ecoflex®



Fonte: BASF (2012)

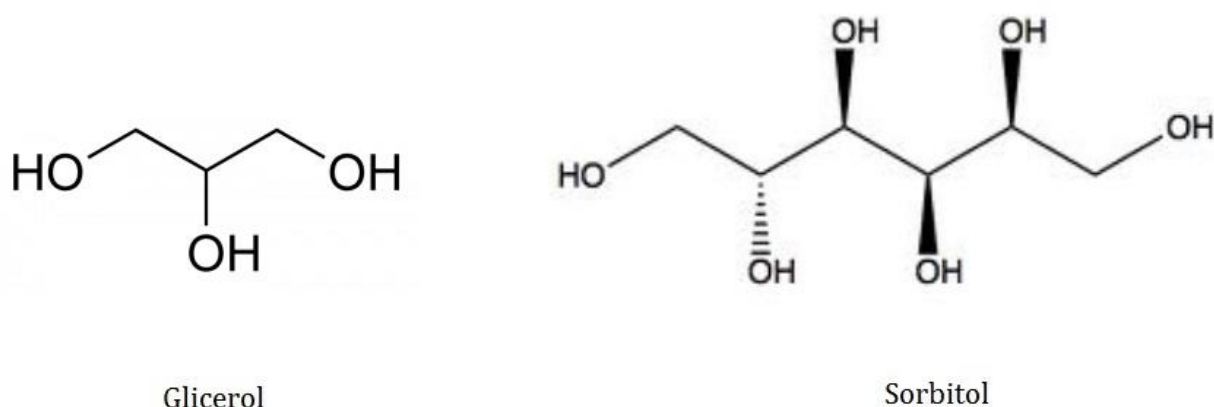
3.2.3 Plastificantes

Os plastificantes têm a importante função de proporcionar aos filmes as propriedades de maleabilidade, elasticidade e flexibilidade. Segundo Mali, Grossmann e Yamashita (2010), os polióis são os compostos mais indicados como agentes plastificantes para serem empregados em filmes de amido. Os polióis mais estudados para tal combinação são o glicerol e o sorbitol (estruturas apresentadas na Figura 3.4), pois interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular deste e, conseqüentemente, a flexibilidade de seus filmes (MADALENO et al., 2009; MALI et al., 2004).

Diante da característica hidrofílica da maioria dos plastificantes empregados, verifica-se o aumento da permeabilidade ao vapor de água e hidrofílicidade dos filmes plastificados. Segundo Shimazu, Mali e Grossmann (2007) o efeito dos plastificantes (glicerol e sorbitol) sobre as propriedades mecânicas é complexo. Sob

baixos valores de atividade de água, filmes com baixos teores de plastificante, se mostraram menos hidrofílicos e menos flexíveis que os filmes não plastificados, sugerindo um efeito antiplastificante do glicerol e do sorbitol. Esses autores concluíram, também, que glicerol exerceu plastificação mais efetiva quando comparado ao sorbitol, tornando os filmes mais hidrofílicos (por aumentar a sua capacidade de interação com a água) e mais flexíveis.

Figura 3.4 – Estrutura química do glicerol e do sorbitol



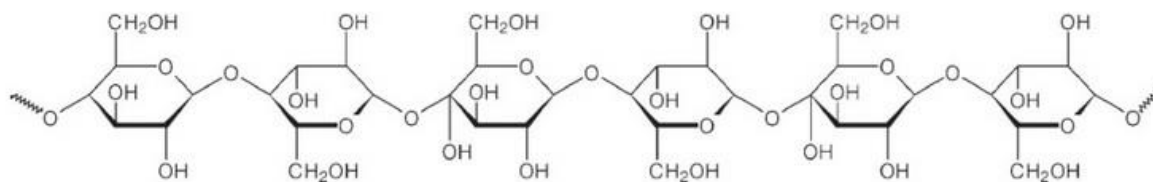
Fonte: Arruda et al. (2007)

3.3 FIBRAS VEGETAIS

As fibras vegetais podem ser classificadas em fibras solúveis (FS) e fibras insolúveis (FI), de acordo com a solubilidade de seus componentes em água. A maior parte das pectinas, gomas e certas hemiceluloses são FS, enquanto celulose, algumas pectinas, grande parte das hemiceluloses e lignina são FI (FENNEMA, 2010).

Do ponto de vista químico, as fibras celulósicas são formadas pelas interações entre as moléculas de celulose (Figura 3.5), nas quais os grupos hidroxila dos monômeros de glicose são ligados pelas ligações de hidrogênio (SANTOS et al., 2001). A celulose é um homopolímero linear, insolúvel, de alta massa molar, constituída de unidades repetitivas de β -D- glicopiranosil, unidas por ligações glicosídicas (β 1-4) e normalmente associadas às hemiceluloses. A celulose é insolúvel em água e, para que consiga dissolver-se na água, a maioria de suas inúmeras pontes de hidrogênio deve ser rompida (FENNEMA, 2010).

Figura 3.5 – Estrutura de uma cadeia de celulose



Fonte: Santos (2001)

Além da celulose, as fibras, em geral, são constituídas também por hemicelulose e lignina, além de outras substâncias (pectinas, gomas), em menor proporção. Esses compostos formam uma estrutura em camadas, constituídas por uma parede primária fina e três camadas secundárias. A camada intermediária, dentre as três camadas secundárias, é a que determina as propriedades mecânicas da fibra e consiste em uma série de microfibrilas, formadas por cadeias de celulose (SILVA et al., 2009).

A hemicelulose envolve as fibras de celulose, principalmente em razão de apresentar várias unidades de açúcares diferentes, de cinco ou seis átomos de carbono, sendo a xilose a unidade mais abundante. A hemicelulose tem natureza hidrofílica e estrutura amorfa. A lignina, um componente hidrofóbico, está associada com a celulose e a hemicelulose. Tem estrutura altamente ramificada, considerada muitas vezes um polifenol, é composta por grande número de interligações através de grupos éster. Atua como cimento entre as fibrilas, enrijecendo a estrutura (SALMÉN; OLSON, 1998; SILVA et al., 2009).

As fibras lignocelulósicas podem ser empregadas como reforço em materiais de embalagem, formando compósitos. Estes são materiais formados por, pelo menos, duas fases, sendo geralmente uma fase polimérica (matriz polimérica) e outra fase constituída pelo componente de reforço. Espera-se que ocorra um efeito sinérgico, de modo que as propriedades finais do compósito sejam superiores às dos seus componentes (SOUZA, 2010). Essas propriedades envolvem, entre outras, rigidez, resistência mecânica e desempenho em altas temperaturas (BODIG; JAYNE, 1993; HULL, 1981; SANTIAGO; SELVAM, 2007).

Os materiais de reforço devem, na sua maioria, apresentar resistência, rigidez e maleabilidade. Tais características são facilmente encontradas em fibras, nas quais, basicamente, sua função se aplica a suportar cargas aplicadas de forma a

impedir que deformações ultrapassem limites aceitáveis (CALLISTER, 2002; LEVY NETO; PARDINI, 2006; MANO, 1991).

As fibras celulósicas (ou lignocelulósicas) apresentam fácil obtenção, baixa densidade e elevada resistência mecânica, podendo ser utilizadas como reforço em materiais plásticos (FINKLER, 2005). Além disso, possuem também boas propriedades térmicas, além do fato de serem atóxicas e não abrasivas, o que as torna fortes candidatas em potencial para estas aplicações. Por exemplo, Carvalho e Cavalcanti (2006) estudaram a ação das fibras de sisal sobre as propriedades mecânicas de tração em compósitos, e observaram que estas aumentaram conforme o teor e identidade das fibras. Autores como Curvello, Carvalho e Agnelli (2001) e Müller (2007) adicionaram fibras de celulose purificada em filmes de amido de mandioca e em materiais termoplásticos de amido de milho, respectivamente, nos quais puderam observar uma diminuição da sorção de água e um reforço na estrutura, em comparação com os materiais sem fibras.

Como maior produtor mundial de fibras, o Brasil está se moldando na tentativa de se consolidar como líder do mercado. A imensa variedade e disponibilidade de fibras naturais no Brasil fazem deste estudo uma área de investimento promissora. Estudo sobre as vantagens comparativas da fibra do coco, da juta e do sisal, mostram uma enorme evolução vista uma melhoria das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos, quando reforçados com fibras vegetais (ANDRADE, 2012). As fibras naturais, além de serem de fontes renováveis, possuem baixo custo quando comparadas com as fibras sintéticas. Em geral, são tratadas como rejeitos das indústrias alimentícias e o seu aproveitamento gera vantagens também no que diz respeito à diminuição da quantidade do lixo sólido (ISHIZAKI et al., 2006).

A intensidade de uso dos materiais deve levar em conta o custo de fabricação, utilização, reutilização, reciclagem e disposição final. Compósitos reforçados com fibras vegetais são submetidos, ao fim de sua vida útil, à incineração e no que diz respeito às fibras, o volume de gás carbônico (CO₂) liberado é proporcional à quantidade assimilada durante seu crescimento. (ANDRADE, 2012; CIULIK, 2010).

Dentre as fibras, as da casca da aveia representam uma boa alternativa para aplicação em compósitos com amido, pois, além dessa casca ser um resíduo industrial, pode tornar o material resultante tão resistente quanto o das embalagens

convencionais (DEBIAGI et al., 2010; SHIBATA; CAO; FUKUMOTO, 2005). Bons resultados foram encontrados por Debiagi et al. (2010), na adição de cascas de aveia ao amido, na produção de bandejas biodegradáveis por termoformagem. Enquanto o índice de expansão não foi afetado, o índice de solubilidade diminuiu, deixando claras as vantagens desses compósitos. Furlan, Duarte e Mauler (2012) mostraram que porcentagens de, no máximo, 20% de cascas de aveia apresentam uma boa adesão e incorporação quando adicionadas a uma matriz de polipropileno, proporcionando boa resistência mecânica. Afirmam também que essas fibras são uma ótima alternativa para o aproveitamento de resíduos do processamento industrial da aveia, utilizando-as na produção de compósitos.

3.4 FIBRAS MODIFICADAS

Quando se trabalha com fibras vegetais como reforço, geralmente há uma preocupação com o comportamento, interação e as propriedades do compósito produzido, diante da expectativa de melhora do mesmo.

No geral, fibras celulósicas possuem um caráter hidrofílico, diferentemente do caráter hidrofóbico de algumas matrizes poliméricas, resultando em uma fraca compatibilidade na preparação de compósitos. Esta fraca compatibilidade entre matrizes hidrofóbicas e fibras celulósicas hidrofílicas, proporciona uma fraca interface matriz/fibra resultando em baixa resistência e absorção de umidade. Diante deste fato, o potencial das fibras como reforço de matrizes poliméricas é rebaixado, instigando a introdução de modificações físicas, químicas ou adição de substâncias que ajudem na maior adesão na interface matriz/fibra destes compósitos (BLEDZKI; GASSAN, 1999; LI; TABIL; PANIGRAHI, 2007).

Uma das maneiras de favorecer essa compatibilização é a modificação química dos materiais lignocelulósicos. Quando há um ataque químico à lignina e às hemiceluloses, as fibras *in natura* sofrem algumas fissuras em sua estrutura e os compósitos produzidos com a adição de fibras são degradados mais facilmente. Alguns tratamentos químicos são tão eficientes, que são capazes de remover lignina, hemiceluloses e outros componentes do material fibroso (ABREU, 2011).

Existem vários tratamentos envolvendo modificação química de materiais fibrosos de diferentes fontes (BRÍGIDA et al., 2010; GEORGE; SREEKALA; THOMAS, 2001; KHANAM et al., 2007; KIM et al., 2013; MWAIKAMBO; ANSELL,

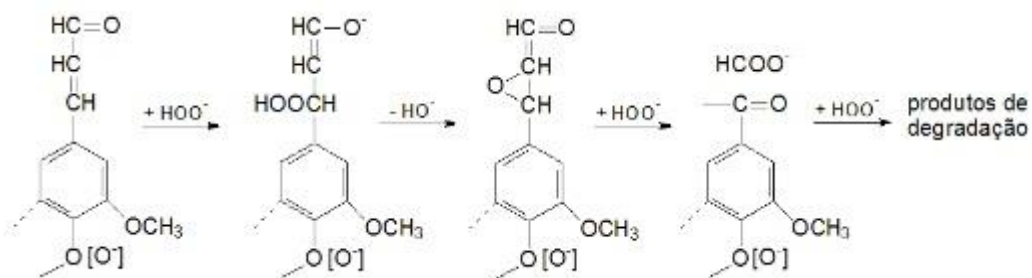
2001; RAY et al., 2001; SINHA; ROUT; 2009). Os diversos tratamentos envolvem: hidróxido de sódio (NaOH), formaldeído associado a alcoóis e poliálcoois furfurílicos, NaOH seguido de acetilação, água quente e tratamento posterior com detergente neutro, entre outros. Quando envolvem um tratamento alcalino (ou mercerização), ocorre a quebra das ligações de hidrogênio, propiciando a união das cadeias de celulose, conferindo à fibra uma superfície mais rugosa, que auxilia na melhoria da ligação de entrelaçamento entre a matriz polimérica e a superfície rugosa. Ao se aplicar peróxido de hidrogênio alcalino (PHA) à fibra, ocorre a oxidação dos componentes responsáveis pela cor natural (ação branqueadora), podendo também ocorrer a hidrólise da macromolécula da lignina. O que caracteriza a intensidade da hidrólise, assim como a modificação da fibra, são as condições de reação (BRÍGIDA, 2010; CORREIA et al., 2013). Outras reações na lignina incluem a transformação de grupos fenólicos em aldeídos e carbonilas, a desaromatização em quinonas e até a desestruturação do anel aromático em processos mais drásticos (MANCERA et al., 2010).

Diante disso, as ligninas, hemiceluloses e outros componentes podem ser oxidados e hidrolisados. Sendo assim, há o desfibrilamento das fibras, aumentando assim a área superficial efetiva disponível para o contato com a matriz, evidenciando o aumento da tensão superficial e, conseqüente, a molhabilidade das fibras (MARINELLI et al., 2008).

Dependendo das condições do tratamento, as ligninas e hemiceluloses, entre outros, podem ser removidos ou degradados (Figura 3.6). Não só o tipo de reagente a ser usado é estudado, como também outros fatores que interferem diretamente na modificação, como, por exemplo, concentração de solução, proporção fibra/solução, tempo de exposição da fibra ao reagente e temperatura (GHALI et al., 2008; PAUL et al., 2008; ZULUAGA et al., 2009). O que caracteriza a intensidade da quebra, assim como a modificação da fibra, são as condições de reação (ABREU, 2011).

Alguns autores estudaram algumas condições de reação, como, por exemplo, tempo de exposição da fibra ao peróxido, temperatura de processamento, reagentes alternativos ao uso de peróxido e peróxido combinado a outras soluções (GALDEANO; GROSSMANN, 2005; GHALI, et al., 2008; VENTORIM; COLODETTE, 2005; ZULUAGA et al., 2009; VENTORIM et al., 1999).

Figura 3.6 – Esquema de reação da lignina com peróxido de hidrogênio



Fonte: Abreu (2011)

Os processos de modificação de fibras citados acima são geralmente aplicados empregando reatores químicos tradicionais, envolvendo longos tempos de reação (algumas horas) e produção de grande volume de efluentes (ROSA et al., 2009). Um grande desafio no ramo das modificações é a união das modificações físicas e químicas de fibras em um efeito sinérgico, gerando fibras modificadas por extrusão reativa. Galdeano e Grossmann (2005) modificaram fibras de casca de aveia por extrusão reativa com peróxido de hidrogênio alcalino, caracterizando as fibras modificadas quanto à cor e propriedades de hidratação. A grande vantagem deste processo é o curto tempo e a ausência de efluentes.

Não se tem conhecimento de pesquisas envolvendo o emprego de extrusão reativa para modificação de fibras para aplicação como reforço em filmes ou laminados.

3.5 FIBRAS MODIFICADAS EM COMPÓSITOS

O tipo, tamanho, teor, distribuição, composição e durabilidade da fibra, assim como o seu grau de aderência com a matriz determinam o comportamento mecânico do compósito e o desempenho do componente fabricado (BARTOS, 1981; GRAY; JOHNSTON, 1987). Sabendo das grandes diferenças de propriedades superficiais entre as fibras celulósicas e o amido e/ou outros polímeros, a modificação química da superfície das fibras celulósicas é de extrema relevância como alternativa para melhorar a compatibilidade celulose/polímero e a aderência interfacial. Sem tal tratamento, as fibras naturais incorporadas na matriz polimérica geram instabilidade e incompatibilidade.

Fibras vegetais de sisal, abacaxi, coco e bagaço de cana, têm sido utilizados como reforço em matrizes poliméricas (JUNIOR, 2006; MARCON et al., 2013; SANTIAGO; SELVAM, 2007; TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002), sendo modificadas antes de serem inseridas nos compósitos. Resultados satisfatórios são relatados pelos autores, como melhoria na adesão entre a fibra e a matriz e melhor resistência mecânica em relação ao polímero puro.

4 MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS

4.1 INTRODUÇÃO

As fibras celulósicas (ou lignocelulósicas) são de fácil obtenção e apresentam baixa densidade e elevada resistência mecânica, podendo ser utilizadas como reforço em materiais plásticos (FINKLER, 2005). Além disso, possuem também boas propriedades térmicas, além do fato de serem atóxicas e não abrasivas, o que as torna fortes candidatas em potencial para estas aplicações.

Na intenção de melhorar a compatibilidade entre a fibra (reforço) e a matriz polimérica, alguns autores sugerem a modificação superficial de fibras de diferentes fontes, no intuito de favorecer também as propriedades físicas, mecânicas e estruturais dos materiais formados (JUNIOR, 2006; MARCON et al., 2013; SANTIAGO; SELVAM, 2007; TITA; PAIVA; FROLLINI, 2002).

Este experimento foi realizado com o objetivo de modificar a fibra da casca de aveia, empregando extrusão reativa com peróxido de hidrogênio alcalino (PHA), e caracterizar as fibras modificadas em relação às propriedades físicas, térmicas e microestruturais.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Material

A fonte de fibra foi casca de aveia micronizada (4,64 g 100g⁻¹ de cinzas, 3,95 g 100g⁻¹ de proteína, 2,12 g 100g⁻¹ de lipídio, 23,13 g 100g⁻¹ de celulose, 26,25 g 100g⁻¹ de hemicelulose e 3,80 g 100g⁻¹ de lignina), fornecida pela SL Cereais Alimentos Ltda (Mauá da Serra, Brasil). Utilizou-se peróxido de hidrogênio 200 V, (Biotec, Pinhais, Brasil) e NaOH (Synth, Diadema, Brasil).

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Modificação das fibras

As cascas micronizadas (250g) foram modificadas por extrusão reativa com peróxido de hidrogênio alcalino, de acordo com Galdeano e Grossmann (2005). Inicialmente, as mesmas foram condicionadas a 32% de umidade, com a adição do volume de água requerido, contendo NaOH dissolvido, suficiente para que o material atingisse um pH de 11,5. O material foi colocado em saco de polietileno selado, permanecendo sob refrigeração (7-10 °C), por 24 horas. A seguir, o material foi retirado da geladeira e deixado por uma hora para que atingisse a temperatura ambiente e para que a umidade fosse equilibrada e, em seguida, foram adicionados 34 mL de peróxido de hidrogênio 200 V (7 g 100g⁻¹ de cascas). O material foi extrusado em uma extrusora de parafuso único (AX Plásticos, Diadema, Brasil), com D= 1,6 cm, L/D =40, quatro zonas de aquecimento e matriz de 0,8 cm de diâmetro. As temperaturas de processamento em todas as zonas foram mantidas em 110° C e, a velocidade do parafuso, em 100 rpm, com alimentação constante. Essas condições foram estabelecidas a partir de testes preliminares. O regime estacionário foi controlado pela manutenção da amperagem constante. Após a extrusão, as amostras foram moídas grosseiramente em liquidificador da marca Arno (São Paulo, Brasil) e, posteriormente, em moinho (IKA-A 11 Basic Mill - São Paulo- Brasil).

Para verificar o efeito causado pelo processamento, uma amostra foi extrusada, segundo o mesmo procedimento, porém sem adição dos reagentes (hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio).

Os materiais obtidos foram divididos em duas porções iguais, uma das quais passou por um processo de lavagem com 10 volumes de água destilada, permanecendo por 6 horas em geladeira para decantação, com posterior secagem em estufa, à temperatura de 60 °C por 24h. Esta lavagem teve por finalidade verificar a possível remoção de compostos que tenham sido solubilizados pelo processamento, sem usar grandes volumes de água, como os utilizados nos processos tradicionais. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

4.2.2.2 Caracterização das fibras

É importante salientar que, enquanto em estudos realizados por outros pesquisadores com modificação de fibras, as análises de caracterização são realizadas no material tratado e lavado exaustivamente, no presente trabalho algumas amostras não foram lavadas e outras sofreram uma lavagem com apenas 10 volumes de água.

4.2.2.2.1 Cor

Para medida de cor (luminosidade) foi utilizado um colorímetro portátil Minolta CR-10 (SinoDevices, Georgia, Estados Unidos), empregando iluminante CIE D65 (luz natural do dia) colocado em um ângulo de 8/d e observador padrão CIE 10°, com área de leitura de 8 mm de diâmetro. As amostras de fibras foram acondicionadas em recipiente plástico de 1 cm de altura e 4 cm de diâmetro. O colorímetro forneceu diretamente os valores de L^* (luminosidade). Os ensaios foram realizados em triplicata.

4.2.2.2.2 Índice de absorção de água (IAA)

Foi preparada uma suspensão de 1g da amostra em 30 mL de água destilada, a 30°C, em tubo de centrífuga, previamente pesado. O tubo foi agitado de forma intermitente, durante 30 minutos, 75 rpm e temperatura ambiente, em agitador horizontal e, a seguir, centrifugado por 10 minutos, 100 rpm e temperatura ambiente. O sobrenadante foi descartado e o sedimento úmido pesado. O IAA foi obtido através da razão entre o peso do sedimento úmido e o peso da matéria seca e expresso em gramas de fibra úmida / gramas de fibra seca (SEIBEL; BELÉIA, 2009). O experimento foi realizado em triplicata.

4.2.2.2.3 Volume de intumescimento (VI)

Um grama de amostra foi misturado com excesso de água destilada em proveta de 100 mL. A suspensão foi agitada por 2 horas para atingir uma completa hidratação da amostra e posteriormente ficou em repouso para completa

decantação. O volume ocupado pela amostra na proveta foi denominado volume de intumescimento e expresso em mL/grama de matéria seca (SEIBEL; BELÉIA, 2009). O experimento foi realizado em triplicata.

4.2.2.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para o preparo das amostras, estas foram lavadas exaustivamente e em seguida, secas em estufa, a 60° por 24 horas, e deixadas em dessecador com sílica por mais 24 horas, para facilitar a observação das modificações. Os espectros de FTIR foram obtidos com auxílio de espectrofotômetro (FT-IR/NIR Spectrometer, Spectrum Frontier, São Paulo, Brasil), no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio, abrangendo número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Foram realizadas 32 varreduras em cada amostra, sendo registrados espectros em uma amostra de cada formulação desenvolvida.

4.2.2.2.5 Microestrutura das fibras (MEV)

As fibras foram analisadas quanto a sua microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio eletrônico (FEI Quanta 200, Hillsboro, Estados Unidos), do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM), da Universidade Estadual de Londrina. Como preparação das análises, as amostras foram previamente secas em estufa a 60° por 24 horas e deixadas em dessecador com sílica por mais 24 horas. As amostras secas foram então revestidas com uma camada de ouro, de 15 a 20 nm, com um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050 (Baltec, Balzers, Liechtenstein), sendo então analisadas.

4.2.2.2.6 Termogravimetria (TG)

Para a análise de termogravimetria, foram utilizados 20 mg de casca de aveia, que foram submetidas às seguintes condições de análise: temperatura inicial: 30°C e

temperatura final: 500°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min, com atmosfera de nitrogênio. O equipamento utilizado foi o TGA 4000 (Waltham, Massachusetts, USA), do Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuário da PROPPG, da Universidade estadual de Londrina.

4.2.2.2.7 Difração de Raios X (DRX)

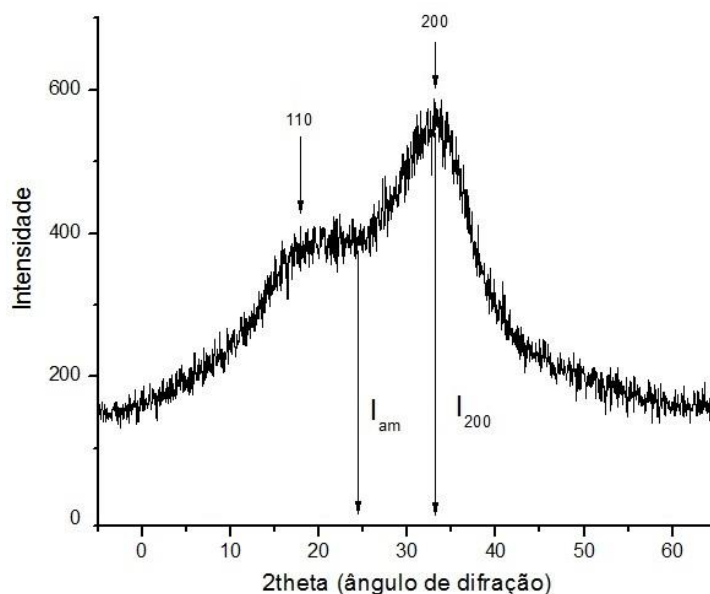
Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de Raios X (Ultima IV, Rigaku), do Complexo de Laboratórios Multiusuários, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As condições de análise foram: (I) voltagem e corrente: 40 kV e 30 mA, respectivamente; (II) faixa de varredura: 2θ de 2 a 60°, com varredura constante (III) passo: 0,02° e (IV) velocidade 1°/min, dotado de monocromador (U4). O programa computacional OriginPro 8.5 foi utilizado para montagem dos gráficos e posterior identificação dos picos.

Para o cálculo do índice de cristalinidade das amostras empregou-se o método proposto por Segal, em 1949, e descrito por Thygesen et al. (2005), que consiste na determinação da intensidade em dois pontos do difratograma, sendo um representativo das partes cristalina e amorfa (próximo a $2\theta = 22^\circ$) e o outro, que corresponde à parte amorfa, e que deve ser descontado. Empregou-se a equação 1.

$$IC (\%) = (I_{200} - I_{AM} / I_{200}) \times 100 \quad [Eq.1]$$

Onde, IC é o índice de cristalinidade, I_{200} é a intensidade (altura) do pico próximo a $2\theta = 22^\circ$, que representa o plano cristalográfico 200, e corresponde às frações cristalina e amorfa, I_{AM} corresponde à fração amorfa e é determinado no difratograma no ponto mais baixo entre os picos dos planos 200 e 110 (Figura 4.1).

Figura 4.1 – Difratoograma para calculo de IC pelo método de Segal



Fonte: a própria autora

4.2.2.2.8 Análise estatística

Para avaliação estatística foi realizada análise de variância (ANOVA). As médias foram comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância. O software utilizado foi o STATISTICA 7.0 (Statsoft, Oklahoma).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Cor, Índice de Absorção (IAA) e Volume de Intumescimento (VI)

Os resultados das medidas físicas de cor (luminosidade), volume de intumescimento (VI) e índice de absorção de água (IAA) das amostras de cascas de aveia são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Cor, volume de intumescimento e índice de absorção de água das cascas de aveia sob diferentes tratamentos

Amostras	COR (L)*	IAA (g fibra úmida/g de fibra seca)*	VI (mL/g)*
F1	44,83 ± 0,07 ^b	2,99 ± 0,08 ^a	3,0 ± 0,2 ^a
F2	34,41 ± 0,37 ^a	3,53 ± 0,14 ^{ab}	3,1 ± 0,5 ^a
F3	35,27 ± 0,21 ^a	3,72 ± 0,31 ^{ab}	3,3 ± 0,5 ^a
F4	45,76 ± 0,21 ^b	4,07 ± 0,16 ^b	3,4 ± 0,4 ^a
F5	51,43 ± 0,17 ^c	3,44 ± 0,30 ^{ab}	3,5 ± 0,3 ^a

*Médias (n=3) ± desvio padrão

F1: fibra *in natura*; F2: fibra modificada por extrusão; F3: fibra modificada por extrusão e lavada; F4: fibra modificada por PHA; F5: fibra modificada com PHA e lavada.

IAA= Índice de absorção de água; VI= Volume de intumescimento

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias (p≤0,05), pelo teste de Tukey.

Em relação à luminosidade, observa-se que o tratamento das cascas (fibras) só com extrusão (F2), provocou um escurecimento (diminuição do L*), o que pode estar relacionado à alta temperatura de extrusão, propiciando a caramelização e a reação de Maillard (BUSTOS, et al., 2011; LEONEL; SOUZA; MISCHAN, 2010). Quando essas fibras extrusadas foram lavadas (F3) nenhum efeito de clareamento pode ser observado, indicando que os compostos formados responsáveis pelo escurecimento não eram solúveis. Por outro lado, quando as fibras foram tratadas com PHA (F4) notou-se uma descoloração (aumento da luminosidade), em comparação à F2 e F3, causada pelo efeito da oxidação de pigmentos, os quais conferem cor escura às fibras. O efeito causado na fibra após tratamento químico e após lavagem (F5) revela um aumento ainda maior da luminosidade, evidenciando que, além da oxidação dos pigmentos, houve também hidrólise destes e/ou da lignina, formando compostos solúveis que foram removidos com a lavagem (ROSA et al., 2009; WHAN; SHEN; XU, 2012).

Apenas as fibras de aveia modificadas por PHA (F4) se comportaram diferentemente das fibras *in natura* (F1) quanto à absorção de água (Tabela 4.1), mostrando, neste caso, a eficiência da modificação sobre a estrutura das fibras, pois, conforme já observado por outros autores (KIM et al., 2013; MWAIKAMBO; ANSELL, 2001), o tratamento químico pode mudar a polaridade, estrutura e morfologia da superfície da fibra. A comparação entre o menor valor (observado na

fibra não tratada) com o maior valor (observado na fibra tratada com peróxido) mostrou que a hidrofiliabilidade aumentou em 36,12% após o tratamento. Isto pode estar ligado ao fato de que houve exposição das hidroxilas da celulose, após a hidrólise de algumas frações de lignina, causada pelo tratamento químico com PHA. Gould, Jasberg e Cote (1989) também observaram aumento da absorção de água em fibra de palha de trigo (*wheat straw*) tratada com PHA. O efeito da possível exposição de polioses (hemiceluloses) também deve ser considerado, visto que as mesmas são relevantes na composição química da fibra. As polioses são misturas de polissacarídeos de cadeias mais curtas que as de celulose, resultantes da condensação de pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e desoxi-hexoses (FENGEL; WEGENER, 1983). Devido à ausência de cristalinidade, baixa massa molecular e configuração irregular e ramificada, são atingidas mais facilmente por produtos químicos, e a sua liberação afasta as macromoléculas de celulose, gerando grandes espaços vazios, o que facilita a entrada de água (KABIR et al., 2012).

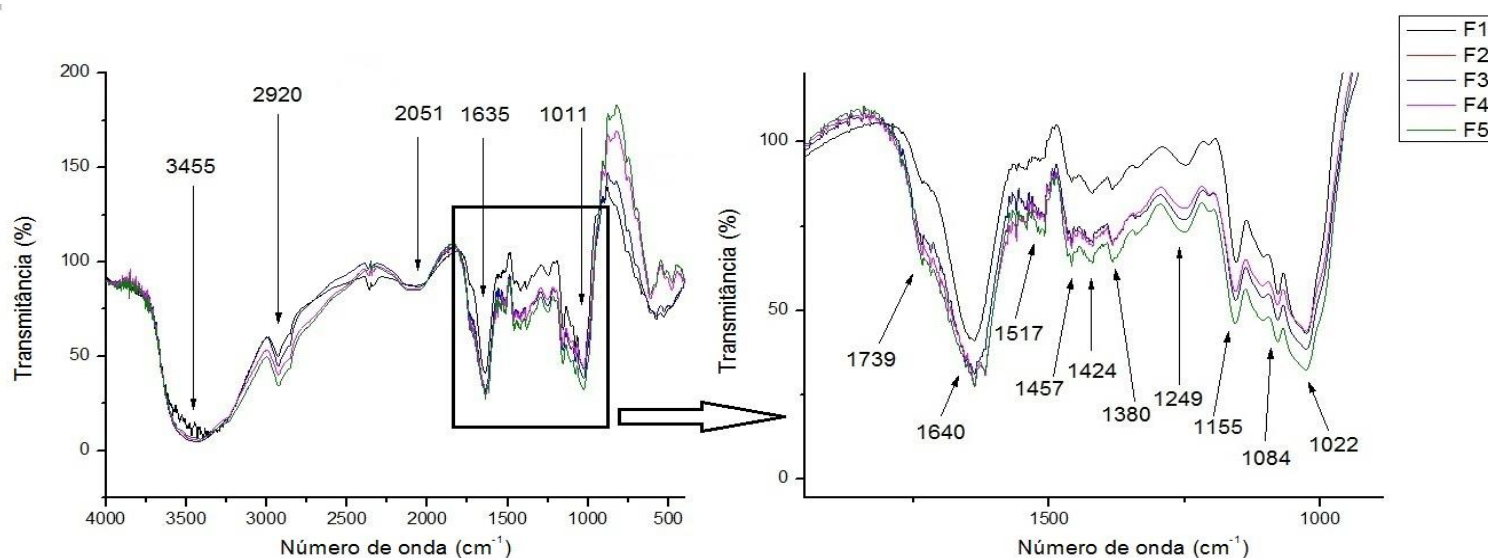
Embora fosse esperada uma diminuição da hidrofiliabilidade em decorrência da ação oxidante do peróxido de hidrogênio, levando à substituição de hidroxilas por carbonilas na lignina, hemiceluloses e celulose, conforme relatado por Sun, Tomkinson e Ye (2003) e Suradi et al. (2009), isto não ocorreu. Assim, o aumento do IAA em F4 deve ter sido consequência da retenção da água em espaços intersticiais da parede celular, mais acessíveis após o tratamento químico.

Os mesmos fatores que contribuíram para aumentar o IAA poderiam ter contribuído para o maior intumescimento das fibras (Tabela 4.1), fato que não foi observado. Estatisticamente, os valores de volume de intumescimento não variaram entre si. Isto pode estar relacionado ao fato de que, mesmo a água provocando um inchamento na parede celular da fibra, este inchamento atinge seu limite, diminuindo a flexibilidade da fibra úmida, ocorrendo a saturação desta água na parede celular, e então não ocorrem aumentos suficientes para que as amostras se diferenciem entre si (LUND; SJOSTROM; BRELID, 2012). Outro fator a considerar é a baixa precisão desta análise, o que impossibilita que pequenas diferenças entre as amostras sejam detectadas.

4.3.2 FTIR

Os espectros de FT-IR da fibra *in natura* (F1), fibra modificada por extrusão (F2), fibra modificada por extrusão e lavada (F3), fibra modificada por PHA (F4) e fibra modificada PHA e lavada (F5) são apresentados na Fig. 4.2. Bandas entre 1739 cm^{-1} e 1022 cm^{-1} foram ampliadas para melhor visualização da região de interesse perante as modificações ocorridas nas fibras. Bandas características de fibras são bandas de absorção de lignina, hemicelulose e celulose. As bandas de absorção destes componentes são observadas em: -OH ($3500 - 3200\text{ cm}^{-1}$), C=O ($\sim 1739\text{ cm}^{-1}$), C-O-C ($\sim 1259\text{ cm}^{-1} - 1155\text{ cm}^{-1}$) e C-OH ($\sim 1084\text{ cm}^{-1} - 1022\text{ cm}^{-1}$) (ARDANUY; ANTUNES; VELASCO, 2012).

Figura 4.2 – Espectros de FTIR da fibra *in natura* (F1), fibra modificada por extrusão (F2), fibra modificada por extrusão e lavada (F3), fibra modificada por PHA (F4) e fibra modificada com por PHA e lavada (F5)



A banda em 3455 cm^{-1} é atribuída às vibrações referentes ao estiramento OH do anel e da cadeia lateral (-CH-OH) e (-CH₂-OH) da celulose. Em 2920 cm^{-1} são registradas as vibrações de estiramento de CH₂. Os resultados indicam que estas são sensíveis ao peróxido de hidrogênio, pois a banda apresentou-se mais intensa após modificação (amostras F4 e F5). Resultados semelhantes foram encontrados por Liu, Chen e Pan (2012). Em 1739 cm^{-1} é possível observar um ombro na amostra *in natura* (F1) que é atribuído ao grupo C=O de hemiceluloses e/ou a

ligações éster dos grupos carboxilas presentes nas hemiceluloses e lignina. Nota-se um aumento deste ombro após a reação com peróxido (F4 e F5), quando comparado ao da fibra não tratada (F1), o que poderia evidenciar a ocorrência de modificação na hemicelulose e lignina por ação do PHA, porém não em grau significativo. Segundo Liu, Chen e Pan (2012), o número de carbonilas (C=O) presentes inicialmente na fibra pode ser aumentado, pelas reações de oxidação, ou diminuído, pelas reações de ciclização, ambas promovidas pelo peróxido de hidrogênio. Processos de oxidação de celulose são processos capazes de promover o enriquecimento do seu conteúdo de grupos carboxílicos, através da conversão de grupos alcoois primários à carboxilatos, onde estes grupos podem ser convertidos a grupos aldeídos pela clivagem da ligação C2-C3 da cadeia da celulose (DANG et al., 2007). Bandas em 1640 cm^{-1} à 1424 cm^{-1} são originadas do estiramento carboxil-carbonil conjugado, e estas geralmente são aumentadas pela reação com peróxido de hidrogênio após oxidação significativa (SUN; TOMKINSON; YE, 2003). Estas bandas são similares para as amostras F2, F3, e F4, indicando que tanto a extrusão, como esta associada ao PHA promoveram as mesmas modificações nestes grupamentos químicos. Entretanto, quando a amostra F4 foi exaustivamente lavada, gerando a amostra F5, é possível evidenciar diferenças entre os tratamentos físicos (extrusão) e físico-químicos (extrusão/PHA). Bandas em 1380 cm^{-1} representam deformação simétrica e assimétrica da ligação C-H da hemicelulose e celulose, que são mais representativas nas fibras modificadas com peróxido de hidrogênio e lavada (F5) em relação à fibra não tratada (F1), evidenciando a saída de grande parte da lignina e indicando maior exposição da celulose (BRÍGIDA et al., 2010; SUN; TOMKINSON; YE, 2003). Comprimentos de onda em 1249 cm^{-1} e 1155 cm^{-1} representam bandas relativas à vibração axial de grupos C-O. Observa-se um aumento dessa banda nas amostras F4 e F5, o que pode ser decorrente do aumento de ácidos carboxílicos e diminuição no conteúdo de hidroxilas fenólicas, em consequência da modificação causada pelo peróxido sobre a lignina (SUN; TOMKINSON; YE, 2003; SURADI et al., 2009).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

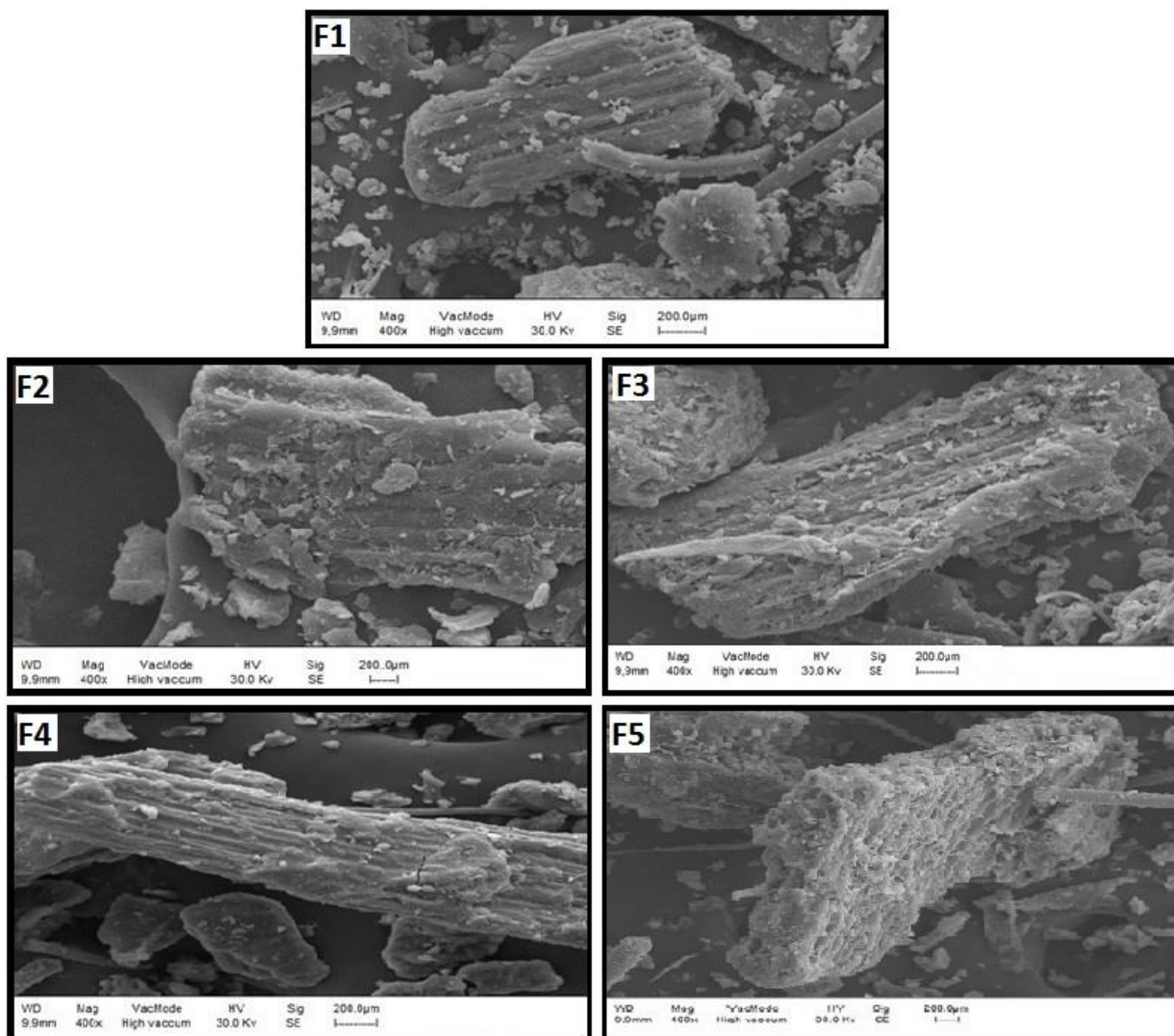
Analisando-se a morfologia das fibras *in natura* (Fig. 4.3 – F1) pode-se observar, feixes orientados na direção longitudinal, recobertos por uma camada de

material que torna a superfície lisa, o que pode ser consequência da presença de cera e de outros materiais não celulósicos (hemiceluloses, lignina e pectina), formando uma estrutura compacta. Em várias regiões essa camada superficial está danificada, e isto pode ter ocorrido durante a moagem da casca de aveia, já que o processo de micronização a que foi submetido é bastante drástico. Analisando-se a fibra após a modificação física por extrusão (Fig. 4.3 – F2) verifica-se uma superfície mais rugosa que a da amostra *in natura*. Por ação do cisalhamento, alta temperatura e pressão durante a extrusão e também da moagem posterior, mais fissuras foram abertas, deixando a estrutura porosa. A posterior lavagem dessa amostra (Fig. 4.3 – F3) deu origem a uma estrutura mais rugosa que a observada na Fig. 4.3 – F2, com maior número de poros.

Já em relação às fibras modificadas com PHA (Fig. 4.3 – F4), pode-se observar uma maior desagregação da estrutura, revelando os feixes de fibras e vales mais profundos e em maior número, do que aqueles observados nas fibras *in natura* (Fig. 4.3 – F1). A Fig. 4.3 – F5 revela que a lavagem evidenciou ainda mais a modificação. Sendo assim, pode-se observar então que a modificação permite que a superfície fique mais exposta, e que os orifícios ou vales presentes em toda a superfície rugosa da fibra indicam a ocorrência de um aumento da área superficial efetiva das mesmas, após deslocamento de parte da lignina e hemiceluloses que interligam as fibrilas de celulose. Este efeito foi decorrência da ação do PHA associada à ação física do processo de extrusão e também da moagem final realizada no material já fragilizado pelo tratamento físico-químico. Teodoro et al. (2011) e Brígida et al. (2010), relatam também a eficiência na remoção de cera e de resíduos de ácidos graxos da superfície da fibra, após tratamento com peróxido de hidrogênio, em fibras de sisal e coco verde, respectivamente.

A morfologia mais aberta, com maior área superficial e maior porosidade em relação à fibra *in natura* justificam o aumento do IAA observado para a amostra F4 (Fig. 4.3 – F4), conforme discutido anteriormente. Já no caso de F5, a estrutura ainda mais aberta e rompida externamente (Fig. 4.3 – F5) pode ter diminuído a sua capacidade de retenção de água em relação a F4 (Fig. 4.3 – F4).

Figura 4.3 – MEV (400x) das fibras: *in natura* (ou original) (F1); modificadas fisicamente por extrusão (F2); modificadas fisicamente por extrusão seguida de uma lavagem com 10 volumes de água (F3); modificadas quimicamente com PHA (F4); modificadas quimicamente com PHA seguida de uma lavagem com 10 volumes de água (F5)

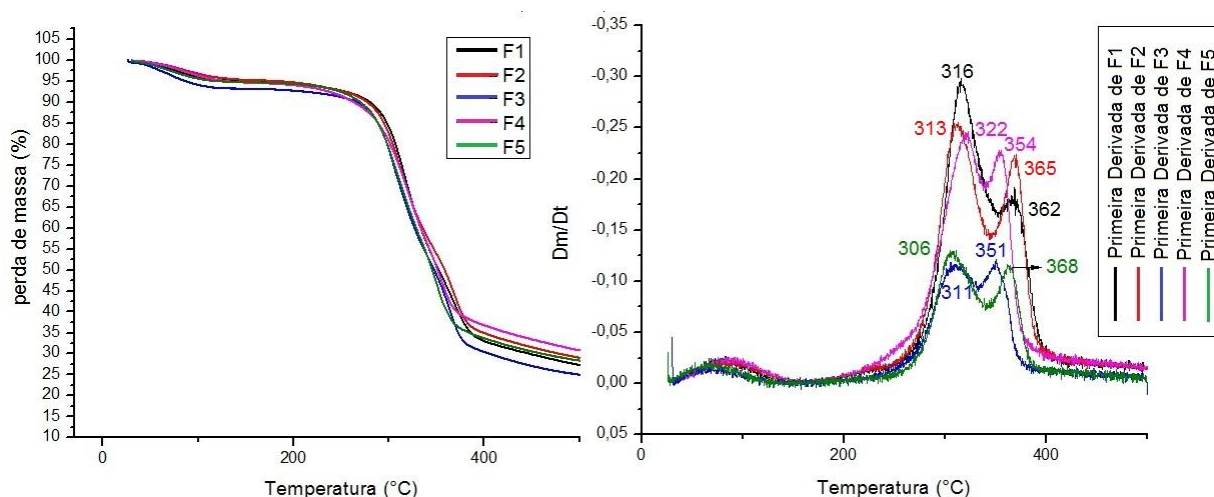


4.3.4 Termogravimetria (TG)

A caracterização térmica por TG das cascas de aveia: não tratada (F1), tratada por extrusão (F2), tratada por extrusão seguida de lavagem (F3), tratada por extrusão reativa com peróxido de hidrogênio alcalino (F4) e tratada por extrusão reativa com peróxido de hidrogênio alcalino seguido por lavagem (F5) é apresentada na Fig. 4.4. Um pequeno pico de perda inicial pode ser observado na temperatura de 83 °C, similar para todas as amostras, que se deve à perda da água presente no

material que, mesmo sendo seco anteriormente à análise, absorve pequena quantidade de água. O segundo pico de perda de massa está relacionado às temperaturas de 306 °C, 311 °C, 313 °C, 316 °C, 322 °C, nas amostras F5, F3, F2, F1 e F4 respectivamente, que estão na faixa correspondente à degradação de hemiceluloses e pectinas (ARBELAIZ et al., 2006). As perdas de massa ocorridas nas temperaturas de 351 °C, 354 °C, 362 °C, 365 °C, 368 °C nas amostras F3, F4, F1, F2 e F5 respectivamente, correspondem à decomposição de celulose e lignina (KHAN; ALAM, 2012).

Figura 4.4 – TG das fibras *in natura* e modificadas



Comparando-se o termograma das cascas de aveia não tratadas (F1) com o das tratadas fisicamente (F2) pode-se observar que o processo de extrusão teve um efeito pequeno na estabilidade térmica das fibras, diminuindo ligeiramente a temperatura de degradação das hemiceluloses e pectinas e aumentando a da celulose e lignina. Já na amostra extrusada e lavada (F3) observa-se uma redução nas duas temperaturas de decomposição, indicando que compostos mais estáveis foram removidos pela lavagem. Ao mesmo tempo, verifica-se maior estabilidade térmica das hemiceluloses e pectinas nas cascas tratadas com peróxido de hidrogênio alcalino (temperatura de pico em 322 °C comparada a 316 °C para a casca não tratada) porém menos estabilidade térmica nas cascas tratadas com peróxido de hidrogênio alcalino e lavadas (temperatura de pico em 306 °C

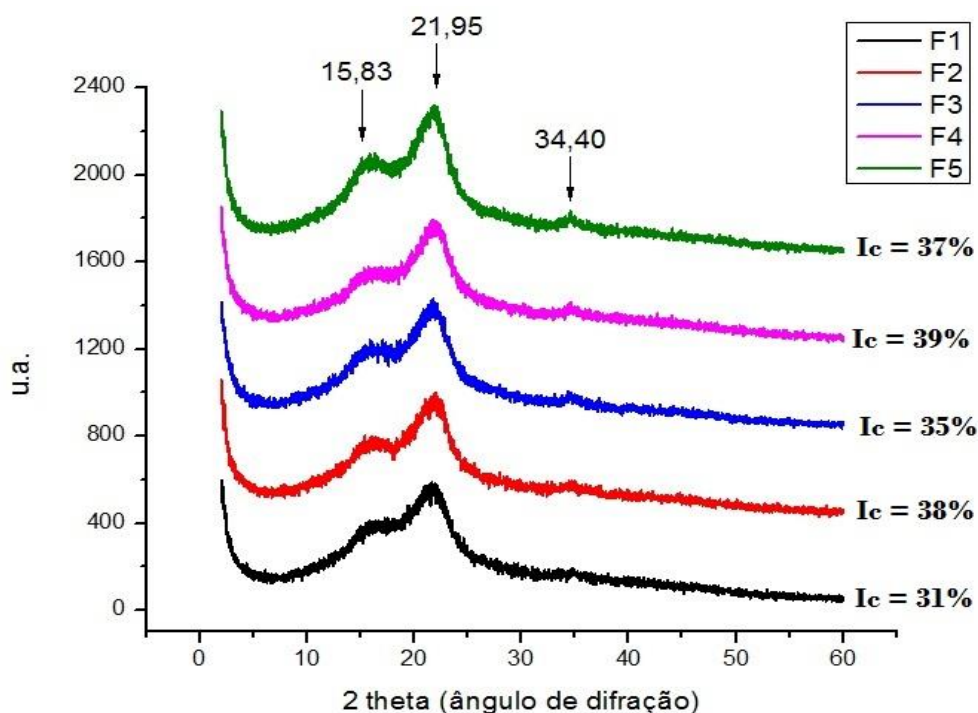
comparada a 316 °C para a casca não tratada). Por outro lado, a diminuição na temperatura de degradação de celuloses e lignina (de 362°C nas cascas sem tratamento para 354°C, nas cascas tratadas com peróxido de hidrogênio alcalino), indica uma menor estabilidade térmica destas frações na fibra modificada. Isso pode estar ligado ao fato de que, quando grupos hidroxilas são expostos após a saída da lignina e hemiceluloses, esses grupos geram radicais •OH, que são considerados altamente reativos e possivelmente aceleram o processo de degradação das fibras (CHEN et al., 2011; KABIR et al., 2012). Comparando-se as fibras não tratadas (F1), com as fibras tratadas fisicamente por extrusão (F2) e com as tratadas com peróxido de hidrogênio seguidas de uma lavagem (F5), o comportamento de degradação da celulose aumentou gradativamente (temperatura de pico de 362 °C para 365 °C e posteriormente, 368 °C, respectivamente). Brígida et al. (2010) observaram aumento na estabilidade térmica de todas as frações da fibra de coco verde após tratamento com H₂O₂.

4.3.5 Difração de Raios X (DRX)

Os gráficos de DRX da fibra *in natura* (F1), fibra modificada por extrusão (F2), fibra modificada por extrusão e lavada (F3), fibra modificada por PHA (F4) e fibra modificada PHA e lavada (F5) são apresentados na Fig. 4.5. Não se observam diferenças nos perfis dos difratogramas, indicando que as modificações induzidas pelos tratamentos não afetaram a cristalinidade das amostras.

Difratogramas de fibras apresentam resultados referentes às regiões cristalinas e amorfas, que diferem em intensidade diante das características específicas dos diferentes materiais lignocelulósicos. A fibra de aveia é constituída basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, sendo a primeira uma macromolécula de caráter cristalino e as duas últimas macromoléculas amorfas (MARTIN, et al., 2009). A celulose apresenta picos em $2\theta = 15,83^\circ$, $21,95^\circ$ e $34,40^\circ$ (TERINTE; IBBETT; SCHUSTER, 2011). Carvalho et al. (2010) reportam picos semelhantes, referentes à fibra de coco, que apresenta picos de difração de $2\theta = 16,15^\circ$ e $2\theta = 22,01^\circ$.

Figura 4.5 – Difratoograma de Raios X das fibras *in natura* e modificadas.



Através da Equação 1 (item 4.2.2.2.7), os índices de cristalinidade das amostras (Figura 4.5) foram calculados, sendo 31, 38, 35, 39 e 37%, em F1, F2, F3, F4 e F5, respectivamente. Pode-se observar que, tanto o processo de extrusão quanto o de modificação química com PHA aplicado às fibras, aumentaram o índice de cristalinidade. Embora não haja relatos sobre o aumento da cristalinidade por efeito específico da extrusão, autores como Zang, Xu e Hanna (2012), observaram que houve modificação parcial no perfil de cristalinidade (de celulose I para celulose II), em amostras de palha de milho pré-tratadas em meio alcalino combinado com extrusão. Essa mudança de perfil foi observada pelo aparecimento de pico em $2\theta = 12,1^\circ$ e um ombro em $2\theta = 19,8^\circ$, o que não ocorreu no presente trabalho.

Outros autores (Teodoro et al., 2011) relataram aumento de cristalinidade após tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino, em amostras que foram lavadas exaustivamente após esse tratamento. Nestes casos, justificaram o aumento como consequência da eliminação de componentes amorfos solubilizados (lignina, hemiceluloses).

Considerando que no presente trabalho as amostras não foram lavadas ou o foram, apenas ligeiramente, os aumentos do IC podem ser explicados como sendo

também aumentos relativos, ocasionados pela maior exposição da celulose, conforme foi mostrado nas micrografias eletrônicas.

5 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO PHA NAS CARACTERÍSTICAS DA FIBRA DE AVEIA MODIFICADA

5.1 INTRODUÇÃO

Este novo experimento foi desenvolvido, com base na idéia de que, dependendo das condições do tratamento, as ligninas e hemiceluloses, entre outros, podem ser removidos ou degradados. Não só o tipo de reagente a ser usado é estudado, como também outros fatores que interferem diretamente na modificação, como, por exemplo, concentração de solução, proporção fibra/solução, tempo de exposição da fibra ao reagente e temperatura (GHALI et al., 2008; PAUL et al., 2008; ZULUAGA et al., 2009). O que caracteriza a intensidade da quebra, assim como a modificação da fibra, são as condições de reação (ABREU, 2011).

Optou-se então, pela realização de um experimento com a finalidade de definir a condição operacional que possibilitasse a maior modificação. Empregou-se um planejamento fatorial completo, com dois fatores (porcentagem de umidade (30% a 40%) e concentração de PHA (10 g 100g⁻¹ a 20 g 100g⁻¹)) que variavam, fixando-se os demais fatores envolvidos (velocidade da rosca = 100 rpm; temperatura do extrusor = 110 °C e pH = 11,5 - anteriormente à adição de peróxido de hidrogênio). Através das análises realizadas nas fibras modificadas obtidas (cor, IAA e VI), não se pode observar diferenças significativas entre as amostras. Diante disso, optou-se por manter a porcentagem de umidade em 32%, conforme havia sido utilizado anteriormente (Cap. 4), aumentando-se a concentração de peróxido de hidrogênio para 20 g 100g⁻¹, a fim de verificar o efeito do teor do reagente nas características físicas e microestruturais das fibras modificadas.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1 Material

O material utilizado foi o mesmo descrito no item 4.2.1.

5.2.2 Métodos

5.2.2.1 Efeito do teor de peróxido de hidrogênio no grau de modificação

A nova modificação foi realizada conforme descrito no item 4.2.2.1, porém, o volume adicionado foi de 97 mL de peróxido de hidrogênio 200 V, correspondendo a 20 g 100g⁻¹ de cascas.

5.2.2.2 Caracterização das fibras

As análises de caracterização aplicadas às fibras foram realizadas conforme descrito no item 4.2.2.2. As propriedades das fibras modificadas com 20 g de PHA 100g⁻¹ de cascas foram comparadas com as das fibras modificadas com 7 g de PHA 100g⁻¹ de cascas (F4) e com as das fibras sem modificação (F1), apresentadas no capítulo anterior. Para facilitar o entendimento, nova codificação foi empregada neste capítulo, destacando a concentração de PHA, que é a variável estudada. Assim, utilizaram-se os códigos: FPHA7 e FPHA20, para representar as amostras extrusadas com 7 e 20 g de PHA 100g⁻¹ de cascas, respectivamente, enquanto se manteve o código F1 para a casca de aveia *in natura*.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Cor, Índice de Absorção em Água (IAA), Volume de Intumescimento (VI)

Os resultados das medidas físicas de cor (luminosidade), volume de intumescimento (VI) e índice de absorção de água (IAA) das amostras de cascas de aveia estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Cor, índice de absorção de água e volume de intumescimento das cascas de aveia sob diferentes tratamentos

AMOSTRA	COR (L [*])**	VI (mL/g)**	IAA (g fibra úmida/ g de fibra seca)**
F1	44,83 ± 0,07 ^a	3,0 ± 0,2 ^a	2,99 ± 0,08 ^a
FPHA7	45,76 ± 0,21 ^a	3,4 ± 0,4 ^a	4,07 ± 0,16 ^b
FPHA20	61,54 ± 0,91 ^c	2,9 ± 0,4 ^a	2,65 ± 0,06 ^a

**Médias (n=3) ± desvio padrão

F1: fibra *in natura*; FPHA7: fibra modificada por PHA (7%); FPHA20: fibra modificada por PHA (20%).

IAA= Índice de absorção de água; VI= Volume de intumescimento

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias (p≤0,05), pelo teste de Tukey

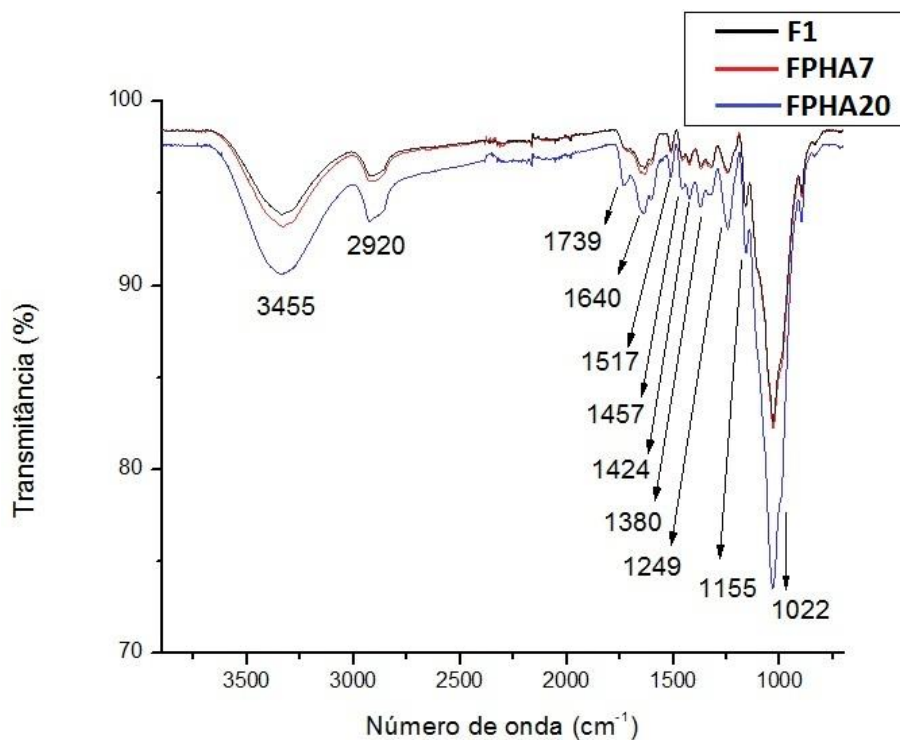
Em relação à luminosidade (L^{*}) pode-se observar que o tratamento químico mais drástico (FPHA20) provocou um aumento bastante significativo neste parâmetro, evidenciando uma oxidação mais intensa dos pigmentos.

Apenas as fibras de aveia modificadas por 7% de PHA (FPHA7) se comportaram diferentemente das fibras *in natura* (F1) quanto à absorção de água (Tabela 5.1). Conforme explicado no capítulo anterior, o aumento observado na absorção de água é atribuído à remoção da lignina, hemiceluloses e ceras da estrutura da fibra, com consequente aumento da porosidade (ROSA et al., 2009; SANGNARK; NOOMHORM, 2003; WHAN; SHEN; XU, 2012). Porém, em condições experimentais mais drásticas (modificação da fibra com concentração maior de peróxido – FPHA20), uma modificação estrutural excessiva pode ter ocorrido, causando destruição da parede celular da fibra, alterando sua conformação e, conseqüentemente, diminuindo sua capacidade de retenção de água. Em relação ao volume de intumescimento, não se observaram diferenças entre as amostras. Segundo Galdeano e Grossman (2005), a fragmentação da fibra pode reduzir o seu espaço intersticial, resultando em destruição de estruturas que são responsáveis pela interação com a água.

5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

De acordo com a Figura 5.1, pode-se observar um aumento em todas as bandas ditas de interesse, diante da modificação mais intensa aplicada às fibras, assim como mostrado na Figura 4.2, em relação à amostra FPHA7.

Figura 5.1 – Espectros de FTIR das fibras: F1: fibra *in natura*; FPHA7: fibra modificada por PHA (7%); FPHA20: fibra modificada por PHA (20%).



Estes resultados reforçam que as cascas (fibras) de aveia são, de fato, sensíveis à extrusão reativa utilizando peróxido de hidrogênio alcalino como reagente e que o grau de modificação é afetado pela concentração de PHA empregada.

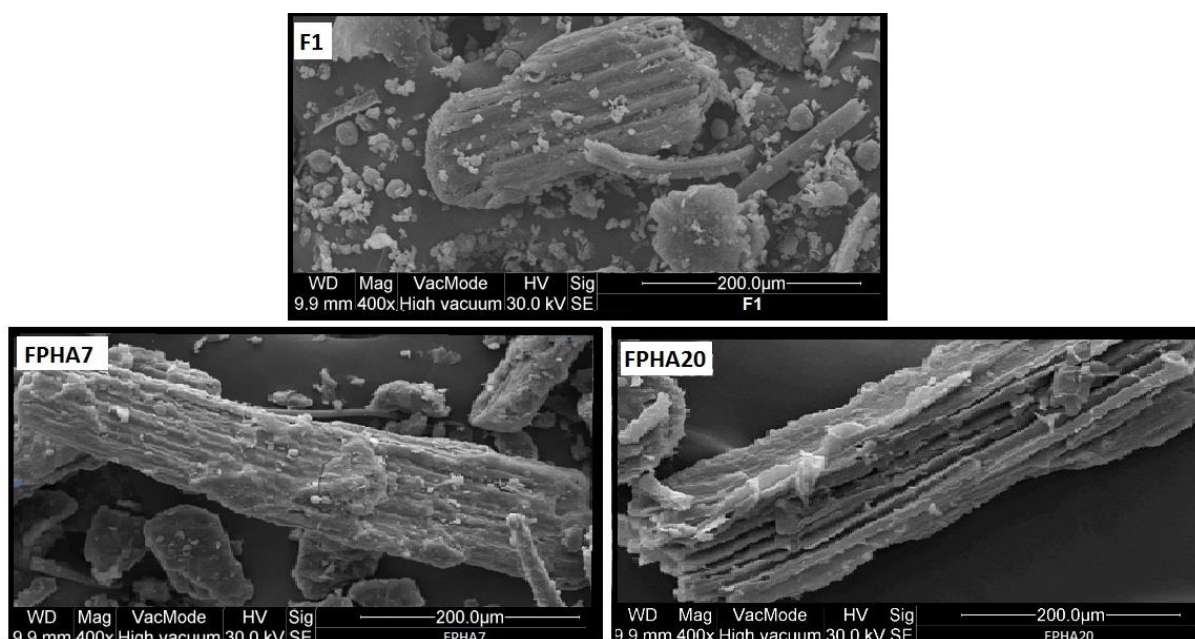
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.2 apresenta as micrografias das fibras antes e após tratamentos. Pode-se observar, na micrografia da amostra sem modificação (Fig. 5.2 – F1), que as fibras são quase inteiramente cobertas por cera, apresentando-se com poucas e pequenas vilosidades. Após tratamento menos drástico com PHA (Fig. 5.2 – FPHA7), pode-se observar maior quantidade de vales, o que caracteriza um aumento da rugosidade superficial ao longo de toda a fibra. Já o tratamento mais drástico com PHA (Fig. 5.2 – FPHA20), evidenciou ainda mais a modificação nas fibras, permitindo que a superfície ficasse ainda mais exposta, e que os orifícios ou vales presentes em toda a superfície rugosa da fibra indicassem a ocorrência de um aumento ainda maior da área superficial efetiva das mesmas, comprovando então,

que quanto maior a concentração de peróxido utilizado, maior será o efeito na modificação superficial das fibras.

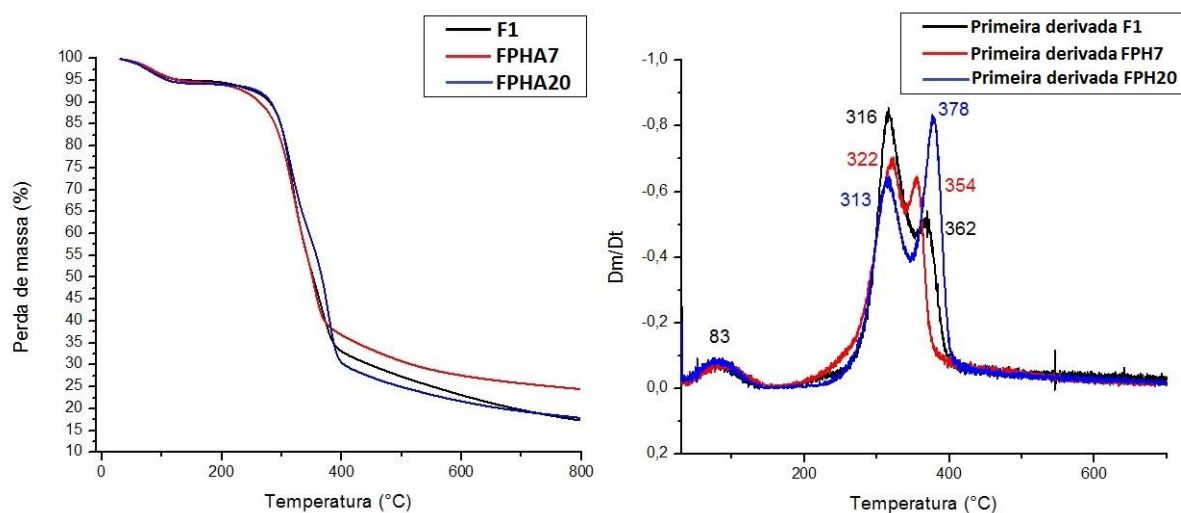
Resultados semelhantes foram observados por Shen et al. (2011), verificaram a eficiência da concentração e do tempo de exposição no tratamento com peróxido de hidrogênio estudado em fibras de hastes de tabaco.

Figura 5.2 – MEV (400x) das fibras *in natura* e modificadas



5.3.4 Termogravimetria (TG)

A Figura 5.3 mostra as curvas da análise termogravimétrica das fibras: F1, fibra *in natura*; FPHA7, fibra modificada por PHA (7%); FPHA20, fibra modificada por PHA (20%). Observou-se uma pequena melhora na estabilidade térmica da celulose para a amostra tratada mais drasticamente com peróxido de hidrogênio (FPHA20), comparada com as fibras tratadas menos drasticamente (FPHA7) e não tratadas (F1). Os valores de temperatura inicial de decomposição para as fibras seguem o mesmo comportamento apresentado no item 4.3.4.

Figura 5.3 – TG das fibras *in natura* e modificadas

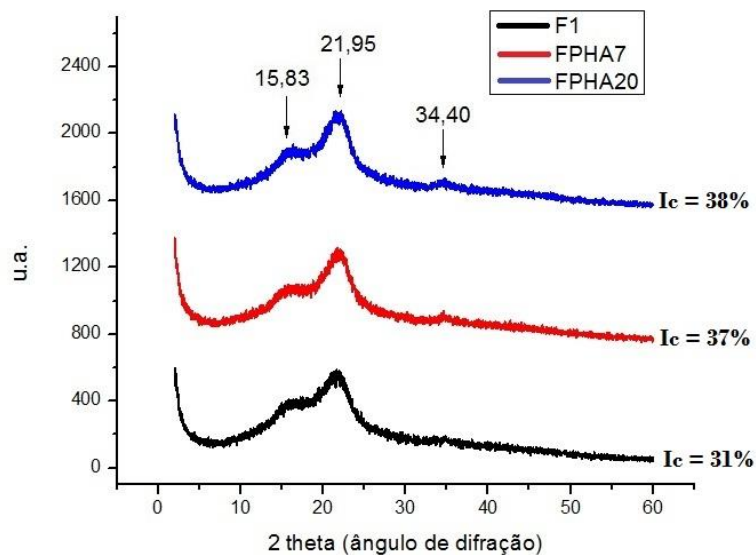
Picos de degradação próximos a 313-322 °C são importantes, pois são atribuídos à decomposição térmica de hemiceluloses e pectina. Outro pico evidenciado na degradação é o situado entre 354-378°C, que é referido à degradação de celulose. Após tratamento químico com maior concentração de PHA (FPHA20), a temperatura de decomposição de hemiceluloses e pectinas diminuíram de 316 °C (na fibra não tratada) para 313 °C, indicando diminuição na estabilidade térmica destes componentes. Porém, o contrário aconteceu em relação à degradação térmica da celulose, sendo que em FPHA20 esta degradou em temperatura maior (378 °C), quando comparada com as das fibras F1 (362 °C) e FPHA7 (354 °C), indicando aumento na estabilidade térmica e uma redução no teor de componentes quimicamente instáveis.

5.3.5 Difração de Raios X (DRX)

Avaliando-se os difratogramas de Raios X apresentados na Figura 5.4, pode-se verificar que o mesmo perfil de cristalinidade foi mantido em todas as amostras. Através da Equação 1 (Capítulo 4, item 4.2.2.2.7) proposta por Segal, os índices de cristalinidade foram calculados, passando de 31% em F1 para 37 e 38%, nas amostras FPHA7 e FPHA20, respectivamente. Pode-se dizer então que, assim como mostrado no item 4.3.5 (Cap. 04), a extrusão reativa utilizando PHA como reagente afeta o índice de cristalinidade, proporcionando um aumento. Entretanto, um aumento expressivo na concentração do PHA (de 7 para 20%), apesar de ter

aumentado ainda mais a exposição da celulose, não aumentou o teor de cristalinidade.

Figura 5.4 – Difratomogramas de: F1: fibra *in natura*; FPFA7: fibra modificada por PHA (7%); FPFA20: fibra modificada por PHA (20%).



6 PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DAS FIBRAS EM LAMINADOS DE AMIDO/PBAT E CARACTERIZAÇÃO

6.1 INTRODUÇÃO

Estudos vêm sendo feitos com o objetivo de se encontrar o melhor processo de produzir materiais biodegradáveis com maior resistência mecânica, e, geralmente, menor permeabilidade (BRANDELERO, 2010; OLIVATO et al., 2013). A alternativa de se utilizar fibras como reforço, vem sendo aplicada, pois o seu uso tem como vantagem o aproveitamento de resíduos industriais, que se tornam subprodutos de baixo custo e de grande viabilidade ambiental (VELOSO et al., 2013).

O tipo de processamento empregado na incorporação das fibras, em relação aos demais componentes dos compósitos é necessário, para se conseguir a melhor condição de aderência das fibras em relação à matriz polimérica. Em alguns casos, a dispersão das fibras em água, antes do processamento, é recomendada. Em presença de água, a estrutura celulósica sofre inchamento, o que acaba por alterar sua cristalinidade (de monocíclica para polimórfica). O grau de inchamento e o tipo de estrutura cristalina que é obtida dependem do tipo e da concentração de água (ou solução) utilizada no tratamento (FOWLER; HUGHES; ELIAS, 2006). Curvello, Carvalho e Agnelli (2001) estudaram o efeito da lavagem de fibras celulósicas de eucalipto, em compósitos preparados com amido de milho plastificado com glicerol e reforçado com fibras celulósicas. Objetivou-se, neste capítulo, estudar o efeito de diferentes processos de incorporação de cascas de aveia em laminados de amido e PBAT, produzidos por extrusão plana e a caracterização destes quanto às suas propriedades mecânicas e microestruturais.

6.2 MATERIAL E MÉTODOS

6.2.1 Material

Foi utilizado amido de mandioca (Indemil, Paranavai, Brasil), glicerol (Dinâmica, Diadema, Brasil), poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), de nome comercial Ecoflex[®] (BASF, Ludwigshafen, Alemanha), ácido cítrico e estearato

de magnésio (Synth, São Paulo, Brasil). A fonte de fibra foi casca de aveia micronizada (4,64 g 100g⁻¹ de cinzas, 3,95 g 100g⁻¹ de proteína, 2,12 g 100g⁻¹ de lipídio, 23,13 g 100g⁻¹ de celulose, 26,25 g 100g⁻¹ de hemicelulose e 3,80 g 100g⁻¹ de lignina).

6.2.2 Métodos

6.2.2.1 Processo de incorporação das fibras nos laminados

Os laminados foram produzidos por extrusão plana. Inicialmente, *pellets* foram obtidos com a mistura dos componentes (glicerol, ácido cítrico, estearato de magnésio, PBAT, amido e cascas de aveia), utilizando uma extrusora de laboratório BGM, modelo EL-25 (BGM, Taboão da Serra, Brasil), com monorosca de 25 mm de diâmetro, L/D = 30 e quatro zonas de aquecimento. As condições de processo foram: rotação do parafuso de 30 rpm e temperaturas de 90°C/120°C/130°C/120°C. Para obtenção dos laminados, os *pellets* foram processados utilizando uma extrusora dupla-rosca, co-rotativa (BGM, modelo D-20, Brasil) com roscas de D= 20 mm, razão L/D 34, cinco zonas de aquecimento e matriz com cinco orifícios de 2 mm cada, acoplada a uma calandra contendo três cilindros de tamanhos distintos, que giravam em velocidades ligeiramente diferentes. Os parâmetros operacionais foram: rotação do parafuso de 100 rpm e temperaturas de 90°C/120°C/120°C/125°C/120°C. A proporção entre os componentes da formulação foi: amido (55,48%), glicerol (24%), PBAT (20%), estearato de magnésio (0,5%), ácido cítrico (0,02%). Esta formulação foi desenvolvida em estudos prévios realizados pelo nosso grupo de pesquisa. As cascas foram adicionadas na proporção de 10% (b.s.) em relação à massa total dos demais componentes. Diferentes processos de incorporação das cascas de aveia na mistura de componentes foram testados. No primeiro processo (P1), as cascas foram incorporadas diretamente no glicerol. No processo 2 (P2), as mesmas foram incorporadas ao amido. Em um terceiro (P3), as cascas foram dispersas em água (1:10 m/v), com constante agitação (utilizando dispersor ultra turrax), sendo posteriormente peneiradas (80 mesh) e incorporadas ao glicerol, com teor de umidade de 70%. No quarto processo (P4), as cascas foram adicionadas em água, (1:3 m/v) e, após um tempo suficiente para a absorção dessa água, foram adicionadas ao glicerol.

6.2.2.2 Caracterização dos laminados

Os laminados foram caracterizados em relação às suas propriedades mecânicas e microestruturais.

6.2.2.2.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos laminados foram determinadas através de testes de tração utilizando texturômetro (*Stable Micro System*, modelo TA TX2i, Godalming, Inglaterra) de acordo com o método da *American Society for Testing and Material* (ASTM D-882-02, 2002). As amostras foram cortadas em dimensões de 50 mm x 20 mm e condicionadas em 53% de umidade relativa (UR) em solução saturada de nitrato de magnésio – $Mg(NO_3)_2$ – à 25°C, por 48 horas antes da realização dos ensaios. A seguir, foram ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. A distância estabelecida entre as garras foi de 30 mm e velocidade de tração de 50 mm/min. As propriedades de tração determinadas foram resistência à ruptura (σ), alongamento de ruptura (ϵ) e módulo de Young (MY). Para cada tratamento foram preparados 10 corpos de prova, na direção longitudinal em relação ao processamento.

6.2.2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os laminados foram analisados quanto a sua microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se um microscópio eletrônico FEI Quanta 200 (Hillsboro, Estados Unidos), do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM), da Universidade Estadual de Londrina. As amostras foram imersas em nitrogênio líquido para rápido congelamento, sendo posteriormente fraturadas com auxílio de pinças de aço inoxidável e submetidas à secagem em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ($CaCl_2$) (0% de UR), durante 48 horas. As amostras foram então revestidas de ouro por um Sputter Coater BAL-TEC SCD 050 (Baltec, Balzers, Liechtenstein), sendo então analisadas.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Propriedades Mecânicas

Os laminados obtidos, cujas espessuras variaram entre 1,25 e 1,45 mm apresentaram as propriedades mecânicas mostradas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Propriedades mecânicas de laminados produzidos com diferentes processos de incorporação de cascas de aveia

	σ (MPa)**	ε (%)**	MY (MPa)**
P1	1,38 ± 0,10 ^b	106,30 ± 27,16 ^c	7,48 ± 1,14 ^b
P2	1,59 ± 0,18 ^a	112,72 ± 22,23 ^c	9,13 ± 1,86 ^b
P3	0,78 ± 0,07 ^c	128,95 ± 13,99 ^{ab}	3,57 ± 0,81 ^a
P4	0,93 ± 0,14 ^c	147,69 ± 31,85 ^a	4,84 ± 1,36 ^a

σ : resistência à tração; ε : alongamento na ruptura; MY: módulo de Young;

P1 = fibra dispersa no glicerol; P2 = fibra dispersa no amido; P3 = fibra dispersa no glicerol após suspensão em água (1:10, m/v) com posterior peneiragem (80 mesh) (70% de umidade); P4= fibra dispersa no glicerol após adição de água (1:3, m/v).

**Médias (n=10) ± desvio padrão

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias ($p \leq 0,05$), pelo teste de Tukey

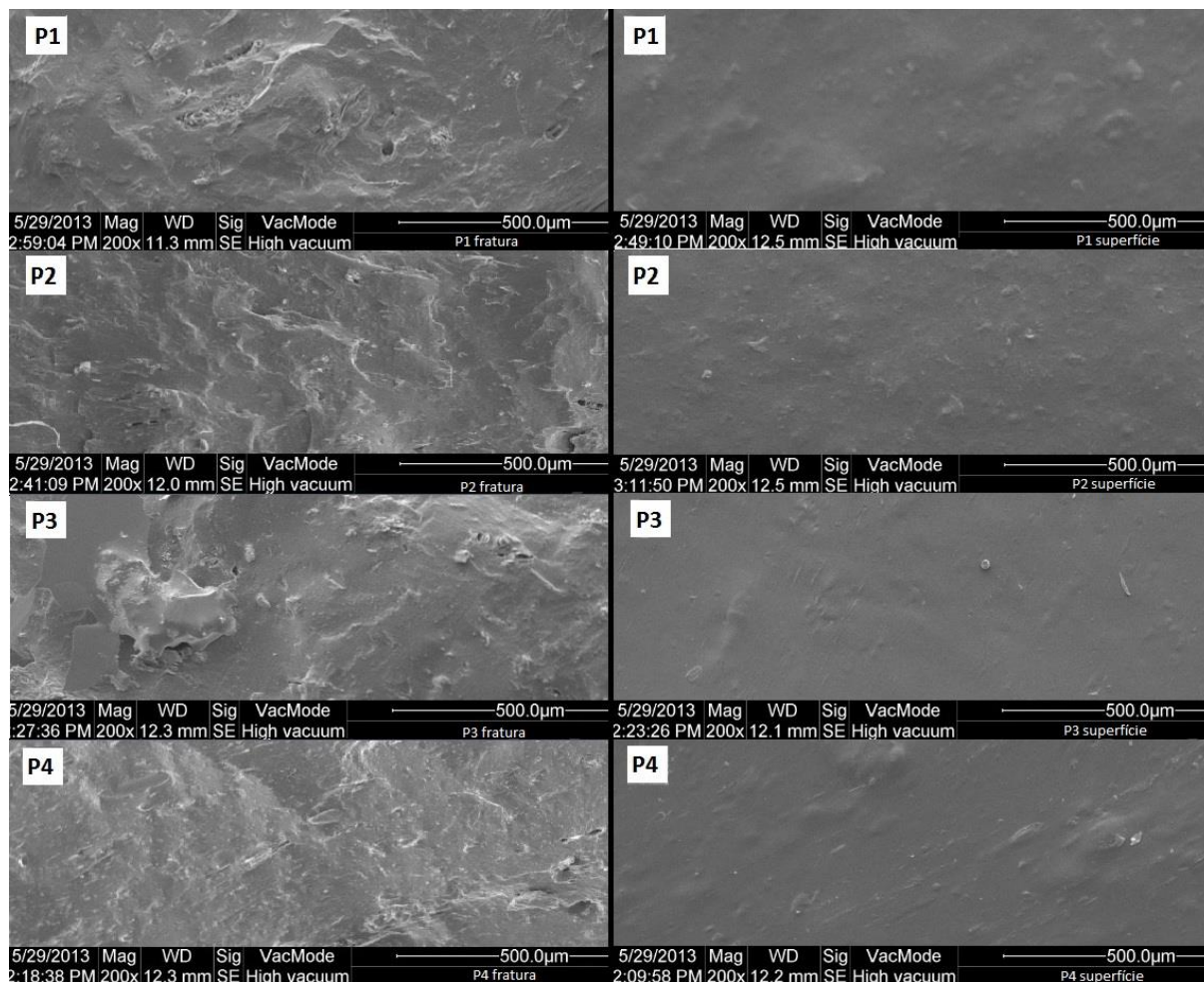
Avaliando a resistência à ruptura, o laminado obtido pelo processo P2, no qual a casca de aveia foi dispersa no amido antes do processamento, apresentou a maior resistência (1,59 ± 0,18 MPa). Por outro lado, os processos P3 e P4, nos quais se fez adição de água às cascas, originaram laminados menos resistentes. Em relação à capacidade de alongamento, P4 apresentou melhor desempenho. O fato de a fibra ter sido previamente hidratada contribuiu para o maior alongamento do compósito. Resultados semelhantes foram apresentados por Marengo, Vercelheze e Mali (2013) onde em estudos relacionados à adição de fibras em bandejas biodegradáveis, puderam relacionar a adição de água às fibras com o decréscimo na resistência mecânica das bandejas. Segundo estes autores, a água causa um efeito plastificante no processamento, ocasionando o aumento do volume livre entre as cadeias dos polímeros, o que aumenta a flexibilidade dos materiais e, conseqüentemente, diminui a sua resistência. No módulo de Young, houve grande

diferença entre os laminados obtidos com processos com (P3, P4) e sem adição de água (P1, P2) às fibras, sendo estes últimos mais rígidos.

6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste experimento, a ampliação utilizada foi de 200x, tanto para a superfície quanto para a fratura. Microestruturalmente, não houve diferença notável entre os 4 processos de incorporação das fibras, como pode ser observado na Figura 6.1 (superfície, lado direito e fratura, lado esquerdo). Todos os laminados apresentaram-se compactos, sem descontinuidades relevantes, tanto na superfície quanto na fratura. Não se observam grânulos de amido presentes na fase polimérica contínua, relevando efeito da ação do glicerol, como também das altas temperaturas e cisalhamento do processo de extrusão. As superfícies apresentaram-se irregulares e as fraturas mostram que pequenas fissuras podem ser observadas pela presença das fibras. A adição de compatibilizantes (como ácido cítrico e estearato de magnésio), que ajudam a diminuir as tensões superficiais, podem ser responsáveis pela boa compatibilidade entre as fases poliméricas (GARCIA, 2010; OLIVATO et al., 2012).

Figura 6.1 – Análise microestrutural das fraturas (lado esquerdo) e superfícies (lado direito) dos laminados em um aumento de 200x, sendo: P1) fibra dispersa no glicerol; P2) fibra dispersa no amido; P3) fibra dispersa no glicerol com volume de água adicionado de 1:10 (m/v) com posterior peneiragem (80 mesh); P4) fibra dispersa no glicerol com volume de água adicionado de 1:3 (m/v)



7 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LAMINADOS DE AMIDO/PBAT COM INCLUSÃO DE FIBRAS MODIFICADAS

7.1 INTRODUÇÃO

Algumas alternativas vêm sendo estudadas a fim de melhorar as propriedades de embalagens feitas de amido, principalmente aquelas relacionadas às propriedades mecânicas e de barreira. Dentre os diversos materiais que são utilizados como reforço, como proteínas, quitosanas, amidos modificados (ARRAKHIZ et al., 2012; KAUR et al., 2012; POLLETO et al., 2011; SALGADO et al., 2008), as fibras lignocelulósicas vêm se destacando (FINKLER, 2005).

Além de todas as características já citadas, as fibras são muitas vezes consideradas resíduos industriais, o que motiva diversos pesquisadores a estudar possibilidades de utilização (SALGADO et al., 2008; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009; VERCELHEZE et al., 2012). Porém, fibras celulósicas possuem um caráter altamente hidrofílico, diferentemente do caráter hidrofóbico de algumas matrizes poliméricas, resultando em uma fraca compatibilidade na preparação de compósitos. Uma das maneiras de favorecer essa compatibilização é a modificação química dos materiais lignocelulósicos.

Existem vários estudos envolvendo modificação química de materiais fibrosos de diferentes fontes, empregando diferentes tratamentos químicos (BRÍGIDA et al., 2010; GEORGE; SREEKALA; THOMAS, 2001; KIM et al., 2013; MWAIKAMBO; ANSELL, 2001; RAY et al., 2001; SINHA; ROUT; 2009). Os diversos tratamentos envolvem: hidróxido de sódio (NaOH), formaldeído associado a alcoóis e poliálcoois furfurílicos, NaOH seguido de acetilação, água quente e tratamento posterior com detergente neutro, entre outros.

O objetivo deste experimento foi estudar os efeitos de diferentes fibras modificadas em laminados de amido/PBAT, através da avaliação de características mecânicas, térmicas, microestruturais e de barreira ao vapor de água.

7.2 MATERIAL E MÉTODOS

7.2.1 Material

Para a produção dos laminados foram empregados amido de mandioca (Indemil – Paranavai, Brasil), glicerol (Dinâmica, Diadema, Brasil), poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (BASF, Ludwigshafen Alemanha), casca de aveia micronizada (4,64 g 100g⁻¹ de cinzas, 3,95 g 100g⁻¹ de proteína, 2,12 g 100g⁻¹ de lipídio, 23,13 g 100g⁻¹ de celulose, 26,25 g 100g⁻¹ de hemicelulose e 3,80 g 100g⁻¹ de lignina), fornecida pela SL Cereais Alimentos Ltda (Mauá da Serra, Brasil), e cascas de aveia modificadas por extrusão e por reação com PHA (7 e 20% m/m de cascas), conforme descrito nos itens 4.2.2.1. e 5.2.2.1, respectivamente.

7.2.2 Métodos

7.2.2.1 Produção dos laminados

A formulação utilizada para elaboração dos laminados foi a mesma descrita no capítulo 6: amido (55,48%), glicerol (24%), PBAT (20%), estearato de magnésio (0,5%), ácido cítrico (0,02%) e cascas de aveia (fibras) 10% (b.s.) em relação à massa total dos demais componentes. Com base nos resultados do capítulo 6, as cascas foram adicionadas diretamente no amido, antes da mistura com os demais componentes.

Inicialmente, *pellets* foram obtidos com a mistura dos componentes (glicerol, ácido cítrico, estearato de magnésio, PBAT, amido e cascas de aveia), utilizando uma extrusora de laboratório BGM, modelo EL-25 (BGM, Taboão da Serra, Brasil), com uma rosca de 25 mm de diâmetro, L/D = 30 e quatro zonas de aquecimento. As condições de processo foram: rotação do parafuso de 30 rpm e temperaturas de 90°C/120°C/130°C/120°C. Os laminados foram produzidos por extrusão plana. Os *pellets* foram processados utilizando uma extrusora dupla-rosca, co-rotativa (BGM, modelo D-20, Brasil) com roscas de D= 20 mm, razão L/D 34, cinco zonas de aquecimento, acoplada a uma calandra contendo três cilindros de tamanhos distintos, que giravam em velocidades ligeiramente diferentes. Os parâmetros

operacionais foram: rotação do parafuso de 100 rpm e temperaturas de 90°C/120°C/120°C/125°C/120°C.

Os *pellets* e os laminados foram produzidos em duplicata.

7.2.2.2 Caracterização dos laminados

Os laminados foram caracterizados em relação a cor, propriedades mecânicas, térmicas e microestruturais.

7.2.2.2.1 Cor

Para medida de cor (luminosidade) foi utilizado um colorímetro portátil Minolta CR-10 (SinoDevices, Georgia, Estados Unidos), empregando iluminante CIE D65 (luz natural do dia) colocado em um ângulo de 8/d e observador padrão CIE 10°, com área de leitura de 8 mm de diâmetro. Os laminados foram acondicionados em recipiente plástico de 1 cm de altura e 4 cm de diâmetro. O colorímetro forneceu diretamente os valores de L^* (luminosidade), a^* e b^* . Os ensaios foram realizados em quadruplicata.

7.2.2.2.2 Propriedades mecânicas

As análises de propriedades mecânicas foram determinadas conforme descrito em 6.2.2.2.1.

7.2.2.2.3 Opacidade aparente

A opacidade aparente foi determinada com auxílio de um colorímetro de marca BYK Gardner (Gardner GmbH, Geretsried, Alemanha), seguindo-se o método descrito por Sobral (2000). As amostras foram analisadas em triplicata e os parâmetros de trabalho adotado foram os seguintes: iluminante D_{65} (luz do dia) e ângulo visual de 10°. A opacidade (Y) da amostra foi calculada como a relação entre a opacidade da amostra colocada sobre um padrão branco (L^*b) e sobre um preto (L^*p) conforme equação 2:

$$Y = (L^*p / L^*b) \times 100 \quad [\text{Eq. 2}]$$

Onde Y é a opacidade aparente, L*p é a opacidade da amostra medida sobre um padrão preto e L*b é a opacidade da amostra medida sobre um padrão branco. Como a espessura tem grande influência sobre a opacidade das amostras, o resultado foi dividido pela espessura e expresso em $\%.\mu\text{m}^{-1}$. As determinações foram realizadas em triplicata.

7.2.2.2.4 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada pelo método gravimétrico, segundo ASTM E-96 (2000) com algumas modificações. O laminado, previamente condicionado em umidade relativa (UR) de 53% (com solução saturada de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), a 25°C por 48 horas, foi fixado na abertura circular (60 cm de diâmetro) da cápsula de permeabilidade, empregando-se graxa de silicone para fechamento, para garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do laminado. O interior da célula foi previamente preenchido utilizando-se solução de cloreto de magnésio (MgCl_2)-33% de UR, e o sistema foi introduzido em dessecador contendo solução saturada de NaCl (UR de 75%), criando um gradiente de UR, forçando a passagem de vapor de água para o interior da cápsula. Foram realizadas dez pesagens sucessivas da cápsula, em intervalos de tempo de 3 horas. O ganho de massa (m) foi graficado em função do tempo (t), e, então, foi determinado o coeficiente angular (m/t) e a taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dada pela equação 3:

$$TPVA = \frac{m}{t} \times \frac{1}{A} \quad [\text{Eq. 3}]$$

Onde **A** é a área de permeação do corpo de prova (m^2).

Para cada formulação desenvolvida, o ensaio foi realizado em triplicata.

A permeabilidade ao vapor de água foi obtida através da equação 4:

$$PVA = \frac{(TPVA \times e)}{p_s \times (UR_1 - UR_2)} \quad [\text{Eq. 4}]$$

Onde e é a espessura média do corpo de prova (m), p_s pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (Pa), UR_1 é a umidade relativa no interior do dessecador e UR_2 é a umidade relativa no interior da cápsula.

7.2.2.2.5 Perda de massa em água

A perda de massa em água foi determinada de acordo com Olivato et al. (2012). As amostras foram previamente dessecadas por três dias em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ($CaCl_2$) (0% UR). Após a pesagem, os laminados foram imersos em água destilada, mantendo a proporção de 30:1 (água/amostra), por 48 horas a 25°C. As amostras foram então removidas e secas a 105°C por 4 horas, e o peso da amostra após o tratamento foi utilizado para determinar a perda do massa em água (%). As determinações foram realizadas em triplicata.

7.2.2.2.6 Densidade

Três amostras de cada laminado, com dimensões de 20mm x 20mm, foram cortadas e condicionadas por vinte dias em dessecador contendo $CaCl_2$ (0% UR) para serem desidratadas. Após, as amostras foram pesadas e, em seguida, sua massa e volume geométrico foram determinados. Os resultados obtidos foram utilizados para o cálculo da densidade dos laminados, sendo expressos em g/cm^3 .

7.2.2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas de acordo com a técnica descrita em 6.2.2.2.2.

7.2.2.2.8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

No preparo das amostras, estas foram secas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ($CaCl_2$), por três semanas, antes da realização das análises. Os espectros de FTIR foram obtidos com auxílio de espectrofotômetro modelo Spectrum Frontier de marca PerkinElmer FT-IR/NIR (São Paulo, São Paulo, Brasil) no

Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química, da Universidade Estadual de Londrina. As análises foram realizadas na região do infravermelho médio com Transformada de Fourier abrangendo número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução espectro de 2 cm^{-1} onde foram lidas suas transmitâncias. Foram realizadas 10 varreduras em cada amostra.

7.2.2.2.9 Termogravimetria (TG)

As técnicas de TG/DTG foram utilizadas para avaliar a estabilidade e a decomposição térmica dos laminados obtidos, em função da perda de massa, quando submetidas a uma variação de temperatura. O analisador termogravimétrico utilizado foi o TGA-50, modelo Shimadzu, com aquecimento de 10°C/min, atmosfera inerte (nitrogênio) e faixa de temperatura de 30 a 500°C, do Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuário da PROPPG, da Universidade Estadual de Londrina.

7.2.2.2.10 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um difratômetro de Raios X (Ultima IV, Rigaku), do Complexo de Laboratórios Multiusuários, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). As condições de análise foram: (I) voltagem e corrente: 40 kV e 30 mA, respectivamente; (II) faixa de varredura: 2θ de 2 a 60°, com varredura constante (III) passo: 0,02° e (IV) velocidade 1°/min, dotado de monocromador (U4). O programa computacional Origin Pro 8.5 foi utilizado para montagem gráfica e posterior identificação dos picos.

7.2.2.2.11 Análise estatística

Para avaliação estatística foi realizada análise de variância (ANOVA). As médias foram comparadas pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância. O software utilizado foi o STATISTICA 7.0 (Statsoft, Oklahoma).

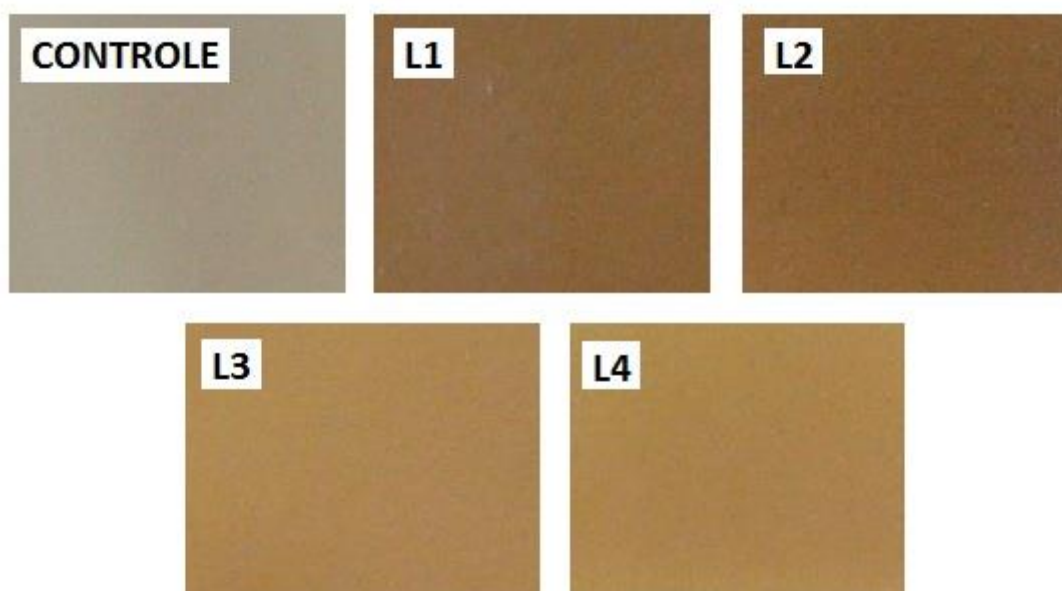
7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a elaboração dos diferentes laminados, os mesmos foram submetidos as análises de: propriedades mecânicas, opacidade aparente, permeabilidade ao vapor de água, perda de massa em água, densidade, MEV, FTIR, TG e DRX, a fim de determinar as suas características.

7.3.1 Cor

A aparência dos laminados, que tiveram espessuras médias variando entre 613 ± 11 e $749 \pm 7 \mu\text{m}$, pode ser observada na Figura 7.1.

Figura 7.1 – Laminados obtidos através do processo de extrusão, sendo: CONTROLE– laminado controle (sem adição de fibra); L1- laminado contendo fibra *in natura*; L2 – laminado contendo fibra modificada fisicamente pelo processo de extrusão; L3 – laminado contendo fibra PHA (modificada com 7% de peróxido de hidrogênio) e L4 - laminado contendo fibra PHA (modificada com 20 % de peróxido de hidrogênio)



Subjetivamente, pode-se observar que o laminado que não contém fibras (CONTROLE), apresenta coloração diferenciada em relação aos demais, nos quais as fibras conferiram uma tonalidade mais escura e amarronzada. Comparando-se os laminados adicionados de fibras *in natura* e extrusadas (L1 e L2) com os laminados

adicionados de fibras tratadas com PHA (L3 e L4), pode-se perceber também que os últimos apresentaram-se mais claros, com tonalidade mais leves.

Os efeitos dos diferentes tipos de fibras podem ser melhor avaliados através dos parâmetros L*, a* e b*, apresentados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Parâmetros de cor dos laminados com e sem cascas de aveia

Formulações	Parâmetros		
	L*	a*	b*
CONTROLE	46,75 ± 0,83 ^b	1,03 ± 0,08 ^a	3,94 ± 0,62 ^a
L1	44,27 ± 0,30 ^a	4,38 ± 0,28 ^b	10,95 ± 0,25 ^b
L2	42,70 ± 1,28 ^a	5,30 ± 0,51 ^b	11,07 ± 1,11 ^b
L3	54,65 ± 0,09 ^c	4,62 ± 0,78 ^b	15,20 ± 0,41 ^c
L4	53,50 ± 0,13 ^c	5,17 ± 0,97 ^b	14,99 ± 0,05 ^c

**Médias (n=3) ± desvio padrão

CONTROLE – laminado controle (sem adição de fibra); L1- laminado contendo fibra *in natura*; L2 – laminado contendo fibra modificada fisicamente pelo processo de extrusão; L3 – laminado contendo fibra PHA (modificada com 7% de peróxido de hidrogênio) e L4 - laminado contendo fibra PHA (modificada com 20 % de peróxido de hidrogênio)

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias (p≤0,05), pelo teste de Tukey

O parâmetro L* indica a luminosidade das amostras, variando de 0 a 100, aproximando-se do branco conforme tendência a 100. Em comparação ao CONTROLE (sem fibra), a adição de fibras em seu estado natural, ou seja, sem sofrer processo de modificação (L1), assim como aquelas que passaram somente pelo processo de extrusão (L2) resultou em decréscimo de luminosidade. Comportamento semelhante pode ser observado por Debiage et al. (2010), em estudos envolvendo adição de fibras de aveia em compósitos com amido de mandioca.

Diferentemente, quando as fibras sofreram modificação química (L3, L4), o L* aumentou significativamente. Este fato está associado com a luminosidade da fibra modificada, pois após adição de peróxido de hidrogênio alcalino à fibra, a mesma perde a sua coloração, passando a elevar sua luminosidade, conforme apresentado no Capítulo 4, Tabela 4.1. Assim, quando inseridas aos laminados, estes assumem

um comportamento semelhante ao da fibra utilizada. Como a concentração de fibras adicionadas foi a mesma, pode-se dizer que a mudança na coloração (L^*) dos laminados está diretamente associada às modificações ocorridas nas fibras inseridas ao material.

Avaliando-se o parâmetro a^* , quando este apresenta valores positivos (+) tendendo ao aumento, há um aumento da cor avermelhada do produto. Em relação ao CONTROLE, todas as amostras adicionadas de fibra (L1, L2, L3 e L4) apresentaram diferença significativa, com valores maiores, que, entretanto, não diferiram entre si. Mali et al. (2010), analisando compósitos de amido e PVA adicionados de fibra de cana de açúcar, relataram que as amostras contendo maiores proporções de fibra apresentam maiores valores para o parâmetro a^* , o que pode justificar o aumento deste parâmetro em relação a amostra CONTROLE. Em relação ao parâmetro b^* , pode-se dizer que quando apresenta valores positivos (+) tendendo ao aumento, há um aumento de cor amarela no produto. As amostras que apresentaram maior aumento da coloração amarela foram L4 e L5 (adicionadas de fibras modificadas por PHA 7% e 20%, respectivamente). Segundo Halim e Deyab (2013), o aumento do teor de peróxido de hidrogênio em meio alcalino, sobre fibras de tecidos de algodão, causou máximo efeito na oxidação de compostos que conferem cor escura às fibras. Este fato pode estar diretamente relacionado ao aumento gradativo da cor amarelada em relação às amostras contendo fibras em seu estado natural, ou seja, sem sofrer processo de modificação (L1), assim como aquelas que passaram somente pelo processo de extrusão (L2), em relação aquelas modificadas por PHA (L3 e L4).

7.3.2 Propriedades Mecânicas

É de suma importância determinar as propriedades mecânicas dos laminados reforçados com fibras, pois essas propriedades dos compósitos são fortemente influenciadas pela adesão entre as fases. Portanto, comparando os resultados obtidos, podem-se determinar suas potenciais utilizações e viabilidade para fabricação.

A Tabela 7.2 mostra os resultados das propriedades mecânicas observadas.

Tabela 7.2 – Efeito das fibras nas propriedades mecânicas dos laminados

Formulações	σ (MPa)**	ε (%)**	M.Y (MPa)**
CONTROLE	1,41 \pm 0,09 ^c	48,24 \pm 13,94 ^a	13,20 \pm 1,09 ^c
L1	1,95 \pm 0,19 ^d	49,38 \pm 13,57 ^a	17,17 \pm 1,90 ^d
L2	1,78 \pm 0,15 ^d	44,23 \pm 14,26 ^a	15,41 \pm 1,68 ^d
L3	0,99 \pm 0,18 ^b	38,37 \pm 6,52 ^a	8,90 \pm 1,57 ^b
L4	0,43 \pm 0,05 ^a	76,01 \pm 17,46 ^b	2,75 \pm 0,34 ^a

**Médias (n=10) \pm desvio padrão

σ : resistência à tração; ε : alongamento na ruptura; M.Y: módulo de Young;

CONTROLE– laminado controle (sem adição de fibra); L1- laminado contendo fibra *in natura*; L2 – laminado contendo fibra modificada fisicamente pelo processo de extrusão; L3 – laminado contendo fibra PHA (modificada com 7% de peróxido de hidrogênio) e L4 - laminado contendo fibra PHA (modificada com 20 % de peróxido de hidrogênio)

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias ($p \leq 0,05$), pelo teste de Tukey

Como pode ser observado, em relação a resistência a tração (σ) e módulo de Young (M.Y), todos os laminados apresentaram diferença significativa entre si, exceto L1 e L2.

A adição das fibras de aveia *in natura* ao laminado, acarretou em aumento da resistência à tração de 1,41 MPa (CONTROLE) para 1,95 MPa (L1), correspondendo a um acréscimo de 38,29% de resistência. O mesmo pode ser observado em L2, onde houve um aumento de 1,41 MPa para 1,78 MPa, ou seja, um acréscimo de 26,24% em relação ao laminado sem adição de fibras (CONTROLE). O aumento no módulo de Young indica que, após adição de fibras *in natura* (L1), ou modificadas por extrusão (L2), os materiais ficaram mais rígidos.

Rosa et al. (2009) estudaram compósitos a base de amido de trigo, EVOH, glicerol e fibras de coco, constatando que a amostra controle (sem fibras) apresentou valores de resistência à tração de 12,2 \pm 0,5 MPa, e, após adição das fibras, sofreu uma queda de resistência, atingindo valores próximos a 8,9 \pm 0,6 MPa. Os autores explicaram que o fato está intimamente relacionado com a falta de adesão e de afinidade entre a matriz e a fibra. No nosso estudo, porém, quando foram incorporadas fibras modificadas com PHA (L3 e L4), houve comportamento inverso a L1 e L2, pois houve diminuição de 1,41 MPa (CONTROLE) para 0,99 MPa, para o laminado adicionado de fibra modificada com 7% de peróxido de hidrogênio (L3) e para 0,43 MPa para o laminado adicionado de fibra modificada com 20% de

peróxido de hidrogênio (L4) (Tabela 7.2). Estes resultados são indicativos de que com o aumento da concentração de PHA, a interação entre as fibras e os polímeros foi prejudicada. Rosa et al. (2009) afirmam que, após tratamento químico com NaOH e peróxido de hidrogênio alcalino, aplicado em fibras de coco, a resistência à tração tende a aumentar, aumentando não só a compatibilidade entre a matriz e a fibra como também a relação na interface matriz/fibra, gerando melhores propriedades mecânicas, em filmes elaborados por *casting*. Autores como Rodriguez et al. (2007) estudaram o efeito do tratamento químico sobre as propriedades mecânicas em compósitos de resina éster vinílica adicionada de fibras de juta, e observaram que a resistência à tração sofreu significativa queda, devido à extração excessiva de lignina e hemicelulose, como também desconfiguração da parede celular.

Pires et al. (2012) relatam que a resistência à tração de compósitos contendo duas camadas de tecido de fibras de juta impregnadas por resina epóxi (moldados manualmente) aumentam quando são reforçados com fibras de juta tratadas com agentes silanos em meio alcalino, aumentando a sua resistência, quando comparadas às não tratadas, causando o aumento da adesão entre as fibras e a matriz polimérica. Becker et al. (2011) observaram que após adicionarem fibras de bananeira em compósitos de polipropileno enxertado com anidrido maleico, não houve aumento significativo da resistência à tração, porém aumentou em até 10% o módulo de elasticidade em relação ao material sem a adição de fibras.

Em relação ao alongamento na ruptura (ϵ), somente o laminado adicionado de fibra PHA (20%) (L4) apresentou comportamento significativamente diferente dos demais laminados (CONTROLE, L1, L2 e L3), apresentando alongamento 57,57% superior em relação ao laminado CONTROLE, como também 53,93% superior em relação ao laminado incorporado de fibra *in natura* (L1). Os resultados encontram-se de acordo com Carvalho (2011), que afirma que os tratamentos aplicados (principalmente com peróxido de hidrogênio) melhoraram a transferência de carga entre matriz e as fibras, quando comparadas às fibras não tratadas.

Outro fato relevante a ser considerado é que, as fibras presentes em L1 e L2, que apresentaram os melhores valores de resistência à tração, assim como também de M.Y, podem ter interagido melhor com os compatibilizantes ácido cítrico e estearato de magnésio, os quais agem segundo Becker (2002), na redução da

tensão e no aumento da adesão interfacial entre as fases, possibilitando também uma melhor dispersão dos polímeros.

7.3.3 Opacidade Aparente

Algumas das características desejadas em materiais de embalagem, dizem respeito à transparência ou opacidade. Materiais opacos são destinados ao armazenamento de alimentos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz, pois a opacidade além de estar diretamente relacionada com a estrutura química ou massa molar e morfologia do material da embalagem, tem a função de proteger o produto contra a incidência de luz (VICENTINO et al., 2011).

Como observado na Tabela 7.3, os laminados adicionados de fibra apresentaram diferença significativa em relação à amostra CONTROLE, exceto a amostra L3.

A amostra CONTROLE foi a que apresentou maior transparência, quando comparada com as demais. O laminado L4 apresentou-se mais opaco em relação os demais, com valor correspondente a 0,10 % μm^{-1} . Este fato pode estar relacionado com o brilho da amostra, expressando a capacidade do laminado em refletir luz, dificultando a transmissão desta luz o que diminui consideravelmente sua transparência. Oliveira (2013) relata que a adição, o aumento da concentração e a composição das fibras aumentam a opacidade de filmes e laminados. Scheibe (2012) também comenta que fibras incorporadas e distribuídas em filmes feitos por *tape-casting*, influenciam na difração dos raios luminosos que atravessam os filmes, reduzindo a luz total transmitida, podendo tornar os filmes até dez vezes mais opacos do que aqueles sem adição de fibras.

Desta forma, o efeito das fibras, neste trabalho, pode levar ao entendimento de que a sua utilização seria cabível para embalar produtos que exigem certa proteção contra a incidência de luz.

Tabela 7.3 – Opacidade aparente ($Y \text{ \%} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) dos laminados com e sem cascas de aveia

Formulações	Y ($\% \cdot \mu\text{m}^{-1}$)**
CONTROLE	0,05 ± 0,01 ^b
L1	0,08 ± 0,01 ^a
L2	0,07 ± 0,01 ^a
L3	0,06 ± 0,01 ^{ab}
L4	0,10 ± 0,01 ^c

**Médias (n=3) ± desvio padrão

Y: opacidade aparente

CONTROLE– laminado controle (sem adição de fibra); L1- laminado contendo fibra *in natura*; L2 – laminado contendo fibra modificada fisicamente pelo processo de extrusão; L3 – laminado contendo fibra PHA (modificada com 7% de peróxido de hidrogênio) e L4 - laminado contendo fibra PHA (modificada com 20 % de peróxido de hidrogênio)

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias ($p \leq 0,05$), pelo teste de Tukey

7.3.4 Permeabilidade ao Vapor de Água

Os laminados elaborados foram avaliados em relação à PVA e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 – Permeabilidade ao vapor de água dos laminados com e sem cascas de aveia

Formulações	[PVA x $10^{-6} \text{ g} \cdot (\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$]**
CONTROLE	2,52 ± 1,76 ^a
L1	1,27 ± 3,16 ^c
L2	1,86 ± 2,66 ^b
L3	2,22 ± 1,94 ^{ab}
L4	2,75 ± 2,06 ^a

* Desvio Padrão 10^{-7}

**Médias (n=3) ± desvio padrão

PVA: Permeabilidade ao vapor de água

CONTROLE– laminado controle (sem adição de fibra); L1- laminado contendo fibra *in natura*; L2 – laminado contendo fibra modificada fisicamente pelo processo de extrusão; L3 – laminado contendo fibra PHA (modificada com 7% de peróxido de hidrogênio) e L4 - laminado contendo fibra PHA (modificada com 20 % de peróxido de hidrogênio)

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias ($p \leq 0,05$), pelo teste de Tukey

Pode-se observar que não houve diferença significativa entre as amostras com incorporação de fibras modificadas por PHA (L3 e L4) em relação ao CONTROLE, enquanto que a inclusão de fibras *in natura* (L1) ou modificadas por extrusão (L2) promoveu a redução da PVA.

O melhor desempenho em relação à permeabilidade ao vapor de água encontra-se na amostra L1, que representa o laminado adicionado de fibras *in natura*, o qual apresentou valores de $1,27 \text{ g} \cdot (\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})^{-1}$. Segundo Muller (2007), a adição de fibras acarreta diminuição da permeabilidade ao vapor de água, devido ao seu caráter mais hidrofóbico, quando comparado com o do amido.

7.3.5 Perda de Massa em Água e Densidade

Os resultados da perda de massa em água e densidade são expressos na Tabela 7.5. A perda de massa em água está diretamente relacionada com o fenômeno de transferência de massa. Como se pode observar, os valores de perda de massa em água variaram de 26,34% (L2) a 36,94% (L4).

A perda de massa em água determina a posterior empregabilidade do material, principalmente em ambientes com elevada atividade de água, além de influenciar na biodegradabilidade do mesmo (WITTAYA, 2009). Segundo Carvalho (1997) a elevada solubilidade em água acaba por comprometer outras características dos laminados, como as propriedades mecânicas e de barreira.

Em relação à perda de massa em água, os laminados CONTROLE diferiram significativamente de todos os laminados contendo fibras *in natura* ou modificadas.

Enquanto as fibras *in natura* (L1) e modificadas por extrusão (L2) diminuíram essa perda, esta aumentou significativamente nos laminados incorporados com fibras modificadas com PHA (L3 e L4). No caso de L4, ocorreu um aumento de 31,88% em relação ao laminado CONTROLE. A maior porosidade dessa fibra deve ter facilitado a entrada de água e suas partículas, mesmo sendo insolúveis, podem ter sido removidas da estrutura e ficado dispersas.

Tabela 7.5 – Perda de massa em água e densidade dos laminados com e sem cascas de aveia

Formulações	Perda de massa em água (%)	Densidade (g/cm ³)
CONTROLE	28,01 ± 1,14 ^b	1,23 ± 0,09 ^a
L1	26,34 ± 0,57 ^a	1,26 ± 0,06 ^a
L2	26,35 ± 0,42 ^a	1,28 ± 0,04 ^a
L3	29,93 ± 0,55 ^c	1,28 ± 0,05 ^a
L4	36,94 ± 2,04 ^d	1,31 ± 0,04 ^a

**Médias (n=3) ± desvio padrão

CONTROLE– laminado controle (sem adição de fibra); L1- laminado contendo fibra *in natura*; L2 – laminado contendo fibra modificada fisicamente pelo processo de extrusão; L3 – laminado contendo fibra PHA (modificada com 7% de peróxido de hidrogênio) e L4 – laminado contendo fibra PHA (modificada com 20 % de peróxido de hidrogênio)

Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre as médias (p≤0,05), pelo teste de Tukey

Em relação à densidade, pode-se perceber que, estatisticamente, as amostras não diferiram entre si, comparando-se os materiais com e sem adição de fibras em suas formulações, sendo os valores próximos a 1,27g/cm³.

As fibras naturais são empregadas como reforços em polímeros, entre outros aspectos, por apresentarem baixa densidade, tornando os compósitos menos densos, principalmente quando os compósitos reforçados com fibras naturais são comparados com aqueles reforçados com fibras de vidro, que possuem densidade de 2,5 g/cm³ (BASTOS, 2010; MARINELLI et al.,2008; SANTOS, 2007).

Mesmo não havendo diferença significativa entre a amostra L4 em relação às demais apresentadas na Tabela 7.5, pode-se dizer que houve uma tendência de aumento da densidade deste material. Conforme relatado em trabalho realizado por Idicula et al.(2006), quando as fibras são submetidas a tratamentos químicos, há um aumento da densidade dos compósitos, decorrente da melhor interação ou contato entre a matriz polimérica e as fibras.

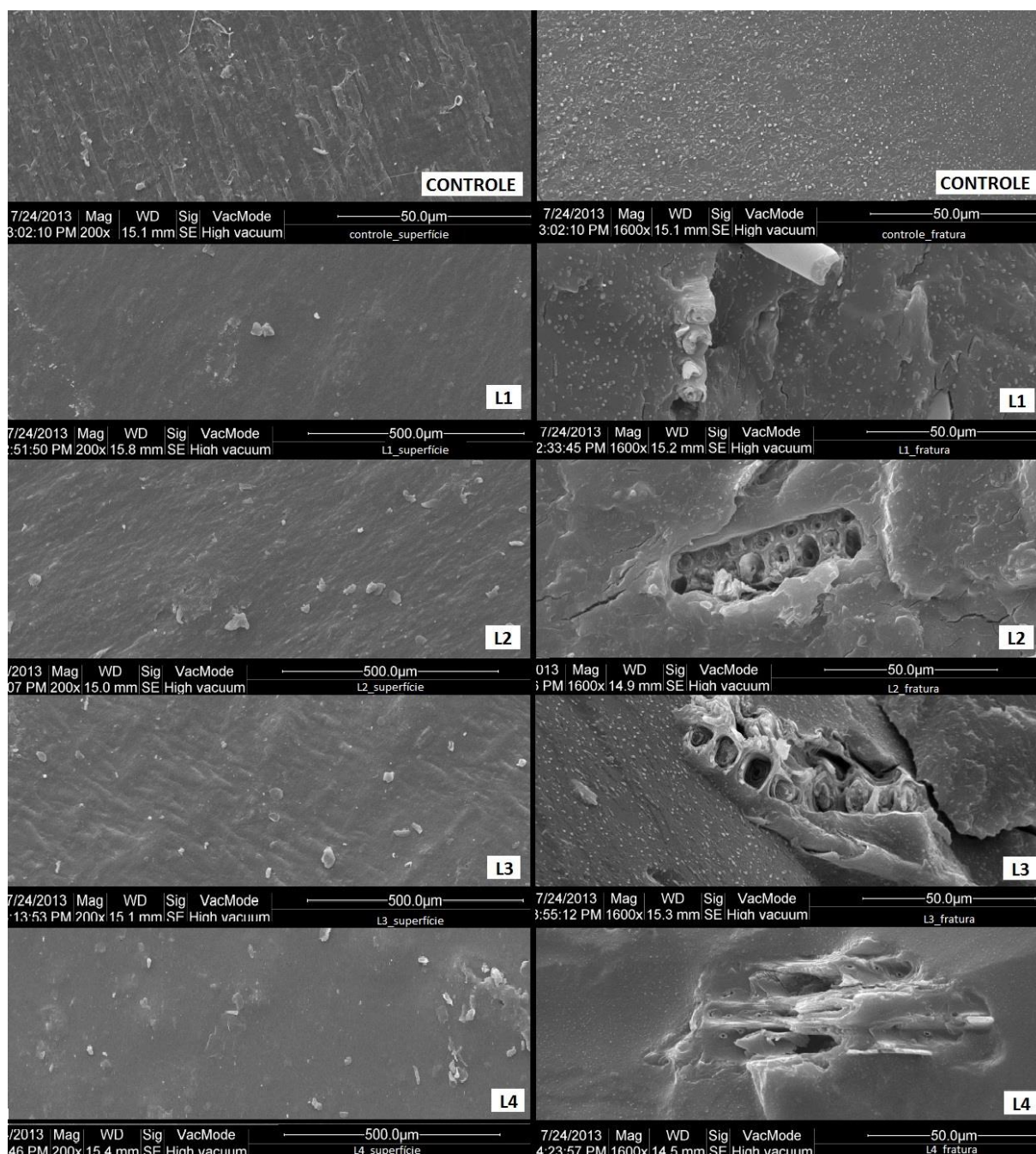
7.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura dos laminados foi analisada através de MEV e as imagens são mostradas na Figura 7.2 que fornece dados para a superfície (com aumento de 200x) e para a fratura (com aumento de 1600x).

O laminado CONTROLE (sem adição de fibras) apresenta estrutura regular, (Figuras 7.2 CONTROLE, lados esquerdo e direito), compacta e sem a presença de poros, fissuras ou rachaduras. Resultado semelhante foi obtido em trabalho apresentado por Müller (2007), em biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose. Os laminados L1, L2, L3 e L4, mostrados nas Figuras 7.2 L1, 7.2 L2, 7.2 L3 e 7.2 L4 (lado esquerdo), respectivamente, também apresentam superfícies homogêneas, com ausência de micro poros ou micro fissuras. Micrografias semelhantes foram observadas por Campos et al. (2011) que relatam que após adição de 10% de fibra de sisal branqueadas com PHA, em blendas de amido termoplástico e policaprolactona, os compósitos apresentaram melhor adesão entre fibra-matriz, quando comparados aos compósitos adicionados de fibras tratadas somente com água ou NaOH. Porém, mesmo as superfícies apresentando-se de maneira semelhante, pode ser observado que, no caso da modificação química mais intensa na fibra (L4), a superfície apresenta-se ligeiramente mais lisa, indicando uma dispersão mais uniforme da fibra modificada na matriz de amido/PBAT.

No caso das imagens de fratura, observa-se que não há compatibilidade entre as fibras e as matrizes poliméricas nos laminados L1, L2 e L3 (Figuras 7.2 L1, 7.2 L2, 7.2 L3, lado direito) respectivamente, enquanto que esta compatibilidade parece ser melhor em L4 (Figura L4, lado direito). Ao mesmo tempo, o modo como L4 se rompeu, indicaria sua maior fragilidade. Durante a realização da análise de MEV, foi possível perceber que, neste caso, as fibras estavam recobertas pelos polímeros, sendo mais difícil a sua identificação.

Figura 7.2 – Análise microestrutural das superfícies, (lado esquerdo - aumento de 200x) e fraturas (lado direito - aumento de 1600x) dos laminados, sendo: CONTROLE (sem adição de fibra); L1, adicionado de fibra *in natura*; L2, incorporado com fibra modificada por extrusão; L3, incorporado com fibra modificada por AHP (7%); e L4, incorporado com fibra modificada por AHP (20%).



Conforme relatado por Abreu (2011), que estudou a modificação química de pergaminho para a preparação de compósitos, a concentração de peróxido de hidrogênio utilizado no tratamento químico de fibras influencia significativamente na morfologia das fibras, e consequentemente na morfologia das superfícies e fraturas dos compósitos. Isto porque a modificação química utilizada sobre as fibras promove

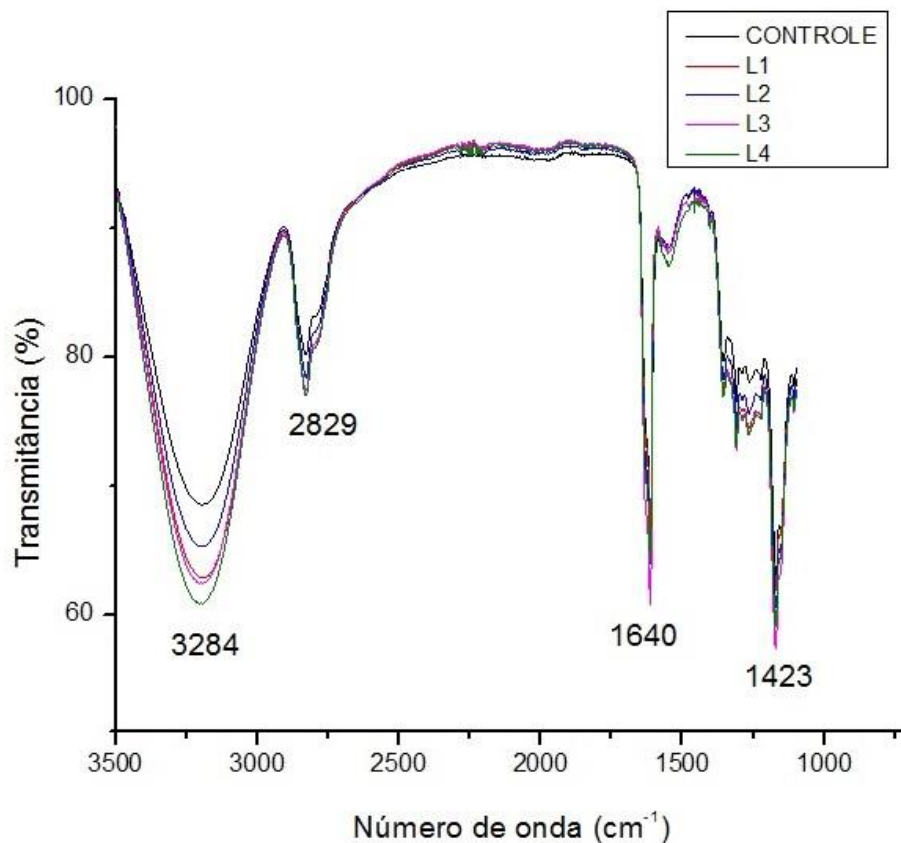
uma melhoria na adesão interfacial entre o material fibroso e a matriz termoplástica, quando aplicado 30% de modificação comparada a 50%. No presente trabalho, as concentrações de peróxido utilizado foram de 7% e 20%, ou seja, quando comparados aos de Abreu (2011), são considerados menos drásticos, e, mesmo assim, os resultados encontrados na fratura de L4 (Figura 7.2 L4, lado direito) mostram que apesar de alguns buracos (espaços), esta afinidade interfacial entre a fibra e a matriz melhorou. Este fato reforça a idéia de que a extrusão reativa pode ser uma alternativa fortemente competitiva ao tratamento convencional aplicado as fibras.

Autores como Satyanarayana, Arizaga e Wypych, (2009) relatam que o tratamento (tanto físico quanto químico) das fibras acaba resultando na modificação das mesmas, pelo fato de conseguirem extrair películas externas protetoras permitindo que as fibras fiquem mais expostas. Desta forma, pode-se observar na Figura 7.2, que a adição de fibras tendo como objetivo reforçar os laminados (L1, L2, L3 e L4), não pode ser considerada tão efetiva, pois tornam os laminados mais irregulares, aumentando a descontinuidade no interior dos mesmos. Correlacionando as propriedades mecânicas e as micrografias dos laminados apresentados, este pode ser um motivo pelo qual os laminados sofreram diminuição na resistência a tração. Pode-se dizer também, que tenha havido uma fragilidade do laminado diante de pequenas aglomerações causadas pelas cascas de aveia (representados pelas Figuras 7.2 L1, 7.2 L2, 7.2 L3 e 7.2 L4, lado direito), gerando pontos passíveis de serem rompidos com maior facilidade.

7.3.7 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 7.3 mostra os espectros de FTIR dos laminados produzidos com e sem adição de fibras.

Figura 7.3 – Espectros de FTIR dos diferentes laminados, sendo: CONTROLE (sem adição de fibra); L1 (com adição de fibra *in natura*; L2 (com fibra modificada fisicamente por extrusão; L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (7%) e L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (20%).



A composição mais complexa dos laminados, em relação às fibras (cascas) puras, torna mais difícil a interpretação dos resultados. A banda em 3284 cm^{-1} é atribuída às vibrações referentes ao estiramento OH do anel e da cadeia lateral (-CH-OH) e (-CH₂-OH) da celulose ou do amido. Ainda na região de 3300 cm^{-1} , são designados às interações de hidrogênio entre grupos hidroxilas de amido/celulose ou amido/glicerol. Em 2829 cm^{-1} são registradas as vibrações de estiramento de CH₂ (GARCIA, 2010).

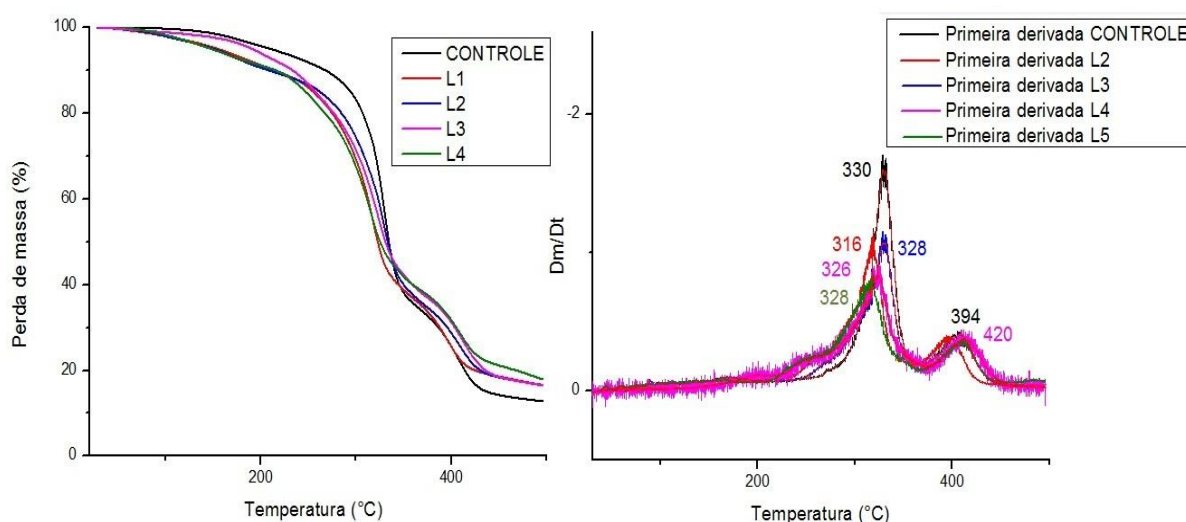
A banda que está representada em 1640 cm^{-1} caracteriza o estiramento do grupo carbonila (ligação C=O), que está presente na forma natural do PBAT (OLIVATO et al., 2012). Esta banda pode estar relacionada, também, com a vibração de C=O resultante das ligações de esterificação entre o ácido cítrico e o glicerol e/ou entre o ácido cítrico e o amido. Por outro lado, bandas em 1640 cm^{-1} podem ser atribuídas também ao estiramento C=O dos grupos acetatos presentes na hemicelulose e celulose das fibras (KAEWTATIP; THONGMEE, 2012).

Bandas mais intensas em 1423 cm^{-1} pertencem à deformação angular da ligação C-H (PAVIA, 2008), as quais podem corresponder ao amido e glicerol na amostra CONTROLE e, a estes e à celulose e hemicelulose, nas demais. Observa-se maior intensidade nesta banda nas amostras contendo fibras, quando comparadas ao CONTROLE, e, entre estas, a maior intensidade corresponde à amostra L4, que tem a fibra que sofreu o maior grau de modificação. Conforme discutido no Cap. 4, item 4.3.2, no qual essa banda aparece em 1380 cm^{-1} , esse aumento indica a ocorrência de maior exposição da celulose, em virtude do deslocamento da lignina, pectinas e hemiceluloses da superfície da fibra (BRÍGIDA et al., 2010; SUN; TOMKINSON; YE, 2003).

7.3.8 Termogravimetria (TG)

A Figura 7.4 fornece as informações referentes às propriedades térmicas dos laminados analisados, relacionadas à perda de massa, com as suas respectivas derivadas, para todos os laminados produzidos. A importância desta análise está no fato de indicar a temperatura limite de utilização dos laminados reforçados com fibra, assim como a influência do diversos tratamentos utilizados nas fibras sobre as propriedades térmicas dos laminados (MARINELLI et al., 2008).

Figura 7.4 – TG dos diferentes laminados, sendo: CONTROLE (sem adição de fibra); L1 (com adição de fibra *in natura*; L2 (com fibra modificada fisicamente por extrusão; L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (7%) e L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (20%)



A degradação inicial dos laminados L1, L2, L3 e L4 iniciou-se em temperaturas inferiores àquela apresentada pelo laminado CONTROLE. Este fato também foi observado por Santos (2010) e Furlan, Duarte e Mauler (2012), que estudando compósitos de polipropileno reforçados com fibras de coco e polipropileno reforçados com casca de aveia, respectivamente, concluíram que a adição de fibras diminui a estabilidade térmica dos materiais. Pode-se dizer então que há uma correlação inversamente proporcional à adição de fibra, já que sua degradação ocorre em temperaturas mais baixas, quando comparadas às das blendas puras.

Os laminados que possuem fibras não tratadas, segundo Zimmermann et al. (2014), apresentam menor estabilidade térmica, quando comparados a compósitos com fibras tratadas, pois possuem concentrações maiores de hemicelulose e pectinas (entre outros constituintes) que, por sua vez, levam a uma considerável perda da estabilidade térmica dos compósitos. Esta justificativa não se aplica no presente trabalho, porque as fibras modificadas não foram lavadas e, conseqüentemente, não ocorre remoção de hemiceluloses e pectinas. Pode-se observar que o mesmo aconteceu com L1 em relação à L2, L3 e L4.

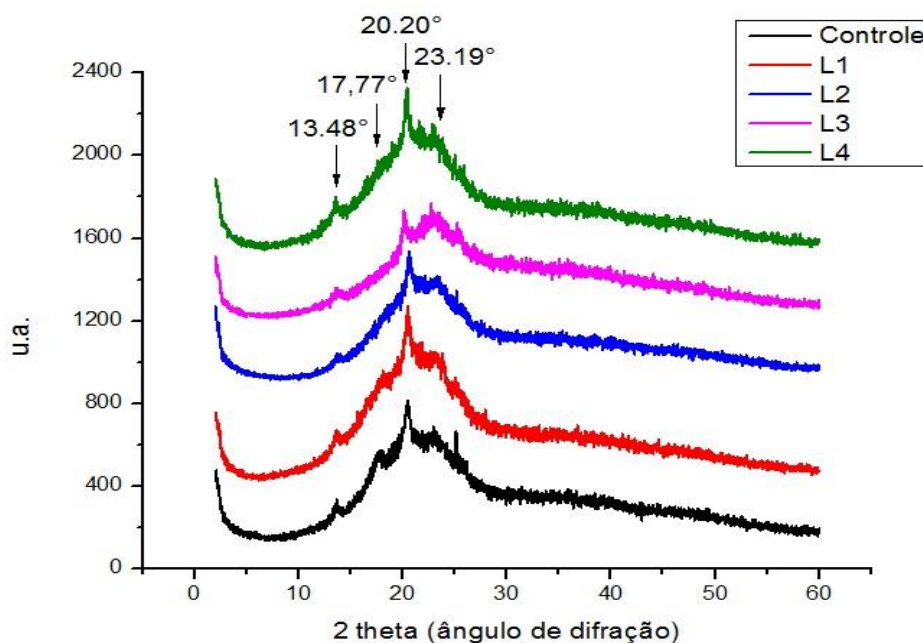
Analisando-se os gráficos da Figura 7.4, nota-se claramente a presença de duas zonas de perda de massa, sendo a primeira compreendida no intervalo de 230 °C a 355 °C e uma última entre 350 °C e 450 °C, aproximadamente. A primeira zona de perda corresponde a degradação de celulose, hemicelulose, lignina, amido e glicerol, e a segunda a degradação do PBAT (RAQUEZ et al., 2008),

Analisando-se os resíduos apresentados na Figura 7.4, é possível notar também que a amostra CONTROLE é a que apresenta menor quantidade de resíduo. Este fato relaciona-se diretamente à adição de fibras aos laminados, que por sua vez, aumentam a quantidade residual presente nas amostras.

7.3.9 Difração de Raios X

Difratogramas dos laminados com e sem adição de fibras são mostrados na Figura 7.5

Figura 7.5 – Difratomogramas dos diferentes laminados, sendo: CONTROLE (sem adição de fibra); L1 (com adição de fibra *in natura*); L2 (com fibra modificada fisicamente por extrusão); L3 (incorporado com fibra modificada por PHA (7%) e L4 (incorporado com fibra modificada por PHA (20%))



Todas as amostras apresentaram 4 picos de cristalinidade. O primeiro, próximo a $2\theta = 13,48^\circ$, o segundo em $2\theta = 17,77^\circ$, e o terceiro pico próximo a $2\theta = 20,20^\circ$ são característicos do amido de mandioca retrogradado, correspondentes à cristalinidade da amilose, que aparecem quando ocorre cristalinidade induzida pelo processamento dos laminados (MAGALHÃES; ANDRADE, 2009; OLIVATO et al., 2013; VAN SOEST et al., 1996). O quarto pico, próximo a $2\theta = 23,19^\circ$, está relacionado com a cristalinidade do PBAT (RAQUEZ et al., 2008), como também com a cristalinidade da celulose (representado por valores próximos a $2\theta = 21,95^\circ$, Capítulo 4, Figura 4.5), os quais aparecem sobrepostos.

Alguns picos relacionados às fibras (Capítulo 4, Figura 4.5), como $2\theta = 15,83^\circ$ e $2\theta = 34,40^\circ$ desapareceram, podendo indicar que o processo para obtenção dos laminados pode ter ocasionado alguma modificação na estrutura das fibras.

8 CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a extrusão reativa é um método alternativo e eficaz quando comparado aos métodos convencionais de modificação, pois se apresenta rápido e também pouco poluente, pois não gera efluente. Peróxido de hidrogênio alcalino combinado ao processo de extrusão mostra-se viável para modificação de cascas de aveia, pois através desta combinação são atingidos níveis de branqueamento desejáveis na fibra como também eficácia na remoção de compostos superficiais. As técnicas de FTIR e DRX revelam diferenças entre as estruturas modificadas e não modificadas, comprovando a eficiência da extrusão reativa sobre as cascas de aveia. As análises de MEV e de TGA revelam diferenças entre as amostras, mostrando serem técnicas viáveis para esclarecimento das modificações ocorridas. A lavagem das cascas de aveia com teor reduzido de água (10:1 v/m), visando não gerar muito efluente, não promove alterações significativas nas propriedades, em relação às das amostras não lavadas. Por essa razão, recomenda-se a execução do processo sem lavagem.

Em condições mais drásticas de tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino, as modificações tornam-se ainda mais evidentes. Em relação às análises físicas, pode-se notar aumento significativo de luminosidade nas amostras tratadas com alto teor de peróxido de hidrogênio (FPHA20). Nas análises de VI e IAA, a diminuição na capacidade de retenção de água pode ter ocorrido devido a uma alteração estrutural mais acentuada da fibra após tratamento mais severo, alterando sua conformação. Microestruturalmente, as superfícies das fibras ficaram mais expostas, com orifícios e vales mais profundos, indicando maior efetividade de modificação em FPHA20 quando comparada à FPHA7 e F1. As análises de FTIR, TG e Raios X, possibilitam a observação da localização da modificação nas fibras, bem como a avaliação de sua estabilidade térmica, o que indica que as amostras se comportam de maneira previamente positiva para serem utilizadas em processamento com polímeros na produção de compósitos.

Os diferentes processos de incorporação de cascas de aveia como reforço (P1, P2, P3 e P4) em laminados de amido e PBAT, não ocasionam diferenças relevantes em relação à microestrutura dos mesmos. Porém, em relação às propriedades mecânicas, são observadas diferenças, principalmente entre os processos em que as cascas (fibras) são previamente hidratadas e aqueles em que

foram adicionadas sem hidratação. A dispersão direta das cascas no amido se apresenta como o melhor processo para obter laminados mais resistentes e rígidos, enquanto a hidratação prévia das cascas possibilita a obtenção de laminado mais flexível. Este estudo demonstrou ser importante para estabelecer o processo mais adequado de incorporação de cascas de aveia em blendas de amido/PBAT.

As modificações provocadas nas fibras (tanto por ação física por extrusão, quanto físico-química por extrusão reativa), causam diferenças nas características mecânicas, microestruturais e de barreira ao vapor de água de laminados de amido/PBAT. Com a inclusão de fibras modificadas por PHA os laminados apresentam-se mais amarelados e com maior luminosidade, porém mais opacos. Fibras modificadas pelo processo de extrusão ocasionam um aumento na resistência à ruptura, enquanto fibras modificadas por PHA provocam um aumento no alongamento dos materiais. Técnicas como FTIR, DRX, MEV e TG esclarecem onde e como as modificações aplicadas às fibras resultam em diferenças nos laminados produzidos. A incorporação de fibras modificadas por PHA (L3 e L4) não altera as propriedades de barreira em relação ao laminado CONTROLE, enquanto que a inclusão de fibras *in natura* (L1) ou modificadas por extrusão (L2) promovem a redução desse parâmetro. Fibras de casca de aveia *in natura* ou modificadas por extrusão/extrusão reativa com PHA podem ser incorporadas em laminados biodegradáveis de amido/PBAT, para obtenção de materiais direcionados para diferentes aplicações, possibilitando uma nova forma de aproveitamento desse resíduo agroindustrial.

REFERÊNCIAS

ABIEF – **Associação brasileira da indústria de embalagens plásticas flexíveis**. Disponível em: <<http://www.abief.com.br>>. Acesso em: 21 mai. 2013.

ABREU, A.L. **Modificação química de resíduo lignocelolósico para preparação de compósito**. 2011. 112f. Dissertação (mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

ANDRADE, W. **O sisal do Brasil**. Disponível em: <http://www.brazilianfibres.com.br/?page_id=17&lang=pt>. Acesso em: 30 jul. 2012.

ARBELAIZ, A.; FERNÁNDEZ, B.; VALEA, A.; MONDRAGON, I. Mechanical properties of short flax fibre bundle/poly(3-caprolactone) composites: Influence of matrix modification and fibre content. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 224–232, 2006.

ARDANUY, M.; ANTUNES, M.; VELASCO, J.I. Vegetable fibres from agricultural residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams. **Waste Management**. v. 32, p. 256–263, 2012.

ARRAKHIZ, F.Z.; ELACHABY, M.; BOUHFID, R.; VAUDREUIL, S.; ESSASSI, M.; QAISSA, A. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. **Materials and Design**, v. 35, p. 318–322, 2012.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n. 26, 2007.

ARAÚJO, S. C.; TONDATO, F. H. B.; **Elaboração e caracterização de amidos oxidado em piloto comercial de radiação uv continua**. Trabalho de iniciação científica - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2009.

BARTOS, P. Review paper: bond in fibre reinforced cements and concretes. **International Journal of Cement Composites**, v. 3, n. 3, p. 159-77, 1981.

BASF. Production Information Ecoflex F BX 7011. Disponível em: <www.basf.de/ecoflex>. Acesso em: 18 de jul. de 2012.

BASTOS, D.C. **Estudo da redução da hidrofiliçidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplásticos com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF₆**. 2010. 92f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BECKER, D. **Blendas PP/PU: estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU**. 2002. 71f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

BECKER, D.; KLEINSHMIDT, A.C.; BALZER, P.S.; SOLDI, V. Influência da Sequência de Mistura do PP-MA nas Propriedades dos Compósitos de PP e Fibra de Bananeira. **Polímeros**, v. 21, p. 7-12, 2011.

BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibers. **Progress in Polymer Science**, Elmford, v. 24, p. 221 - 274, 1999.

BOCCHINI, S.; BATTEGAZZORE, D.; FRACHE, A. Poly (butylensuccinate co-adipate)-thermoplastic starch nanocomposite blends. **Carbohydrate Polymers**, v.2, p. 802–808, 2010.

BODIG, J.; JAYNE, B. A. **Mechanics of Wood and Wood Composites**. Krieger Publ. Comp. Malabar, 1993.

BRANDELERO, Renata P. Herrera. **Filmes biodegradáveis de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) (pbat) adicionados de surfatante e óleo de soja**. 2010. 158f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

BRÍGIDA, A.I.S.; CALADO, V.M.A., GONÇANVES, L.R.B., COELHO, M.A.Z. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 832-838, 2010.

BUKZEM, A.L.; SANTOS, D.M.; ASCHERI, D.P.R. Filmes biodegradáveis a base de fécula de mandioca e bagaço de cevada obtidos por extrusão termoplástica. **Revista Agrotecnologia**, v. 3, p. 89 - 107, 2012.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85–112, 1998.

BUSTOS, F.M., CONTRERAS, R.V., GARCÍA, T.G., NABESHIMA, E.H., GUZMAN, I.V. Some functional characteristics of extruded blends of fiber from sugarcane bagasse, whey protein concentrate, and corn starch. **Food Science and Technology**, v. 31, p. 870-878, 2011.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro. LTC, p. 589, 2002.

CAMPOS, A.; TEODORO, K.B.R.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Efeito do tratamento das fibras nas propriedades do biocompósito de amido termoplástico/policaprolactona/sisal. **Polímeros**, v. 21, p. 217-222, 2011.

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

CARVALHO, K.C.C.; MULINARI, D.R.; VOORWALD, H.J.C.; CIOFFI, M.O.H. Chemical modification effect on the mechanical properties of the hips/coconut fiber composites. **BioResources**. v. 5, p. 1143-1155, 2010.

CARVALHO, L.F.M. **Tratamentos de fibras de carnaúba [copernicia prunífera (miller) h. e. moore] para o desenvolvimento de compósito biodegradável com matriz de polihidroxibutirato**. 2011. 107p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais (Polímeros e Compósitos)) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

CEPEA – **Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada Esalq/USP**. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br>>. Acesso em: 5 abr. 2013.

CEREDA, M, P. Estrutura dos grânulos de amido. In CEREDA, M, P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. Série Cultura de tuberosas Amiláceas Latino Americanas v. 1, São Paulo: Fundação Cargill, cap 6, p. 101-133, 2001.

CHEN, X., YU, J., ZHANG, Z., LU, C. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 85, p. 245–250, 2011.

CIULIK, C.B. **Modificação química de celulose para utilização em mistura com polietileno de alta densidade**. 2010. 69f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

COSTA, D. L. M. G. **Production of films of high thermoplastic cassava starch content with poli(butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) by extrusion.** Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2007.

CURVELLO, A. A. S.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 183-188, 2001.

DANG, Z.; ELDER, T.; HSIEH, J.S.; RAGAUSKAS, A.J. Alkaline peroxide treatment of ECF bleached softwood kraft pulps. Part 2. Effect of increased fiber charge of refining, wet-end application, and hornification. **Holzforschung**, v. 61, p. 451-458, 2007.

DEBIAGI, F.; MALI, S.; GROSSMAN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão. **Ciência e agrotecnologia**, Lavras, v. 34, p. 1522-1529, 2010.

FENGEL D., WEGENER G. **Wood—Chemistry, Ultrastructure, Reactions.** Walter de Gruyter, Berlin, p. 133–181, 1983.

FELIPE, F.I.; ALVES, L.R.A.; VIEIRA, R.R. Fécula de mandioca - Produção na Tailândia versus Brasil. **Agroanalysis**, p. 28, 2013.

FENNEMA, O. R.; DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Química de Alimentos de Fennema.** Artmed, 4ªed., 2010.

FINKLER, M.; SCAPINI, P.; FREIRA, E.; ZATTERA, A.J.; ZENI, M. Compósitos de HDPE com resíduos de fibras têxteis. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 15, p. 171-175, 2005.

FOWLER, P. A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 86, p. 1781-1789, 2006.

FRANCHETTI, S.M.M.; E MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, No. 4, 811-816, 2006.

FURLAN, L.G.; DUARTE, U.L.; MAULER, R.S. Avaliação das propriedades de compósitos de polipropileno reforçados com casca de aveia. **Química Nova**, v. 35, p.1499-1501, 2012.

GALDEANO, M.C; GROSSMAN, M.V.E. Effect of treatment with alkaline hydrogen peroxide associated with extrusion on color and hydration properties of oat hulls. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, p. 63-72, 2005.

GARCIA, P.S. **Ácido cítrico como compatibilizante entre amido e poliéster em filmes tubulares produzidos por extrusão**. 2010. 66p. Dissertação (Mestrado em Ciência de alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

GEORGE, J.; SREEKALA, M.S.; THOMAS, S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, p. 1471-1485, 2001.

GHALI, L. et.al. Effect of pre-treatment of Luffa fibers on the structural properties. **Materials Letters**, v. 63, p. 61-63, 2008.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, p. 206-211, 1993.

GOULD, J. M.; JASBERG, B. K.; COTE, G. L. Estructure-function relationships of alkaline-peroxide treated lignocelluloses from wheat straw. **Cereal Chemistry**, v. 66, p. 213-217, 1989.

GRAY, R. J.; JOHNSTON, C. D. The influence of fibre-matrix interfacial bond strength on the mechanical properties of steel fibre reinforced mortars. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 9, p. 43-55, 1987.

HALIM, E.S.A.; DEYAB, S.S.A. One-step bleaching process for cotton fabrics using activated hydrogen peroxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1844– 1849, 2013.

HULL, D. **An Introduction to Composite Materials**, Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, ed.1, 1981.

IDICULA, M.; BOUDENNE, A.; UMADEVI, L.; IBOS, L.; CANDAU, Y.; THOMAS, S.; Thermophysical Properties of Natural Fibre Reinforced Polyester Composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 2719–2725, 2006.

ISHIZAKI, M.H.; VISCONTE, L.L.Y.; FURTADO, C.R.G.; LEITE, M.C.A.M.; LEBLANC, J.L. 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**, v. 16, p. 182-186, 2006.

JUNIOR, J.D.M. **Fibras de sisal: estudo de propriedades e modificações químicas visando aplicação em compósitos de matriz fenólica**. 2006. 267 f. Tese (Doutorado em Ciências- Físico-Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

KABIR, M.M., WANG, H., LAU, K.T., CARDONA, F. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. **Composites: Part B**, v. 43, p. 2883–2892, 2012.

KAEWTATIP, K.; THONGMEE, J. Studies on the structure and properties of thermoplastic starch/luffa fiber composites. **Materials Design**, v. 40, p. 314-318, 2012.

KAUR, B.; ARIFLIN, F.; BHAT, R.; KARIM, A. A. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, p. 398-404, 2012.

KHAN, G.M.A.; ALAM, M.S. Thermal characterization of chemically treated coconut kusk fibre. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 37, p. 20-26, 2012.

KHANAM, P.M.; REDDY, M.M.; RAGHU, K.; JOHN, K.; NAIDU, S.V. Tensile, flexural and compressive properties of sisal/silk hybrid composites, **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 26, p. 1065–1070, 2007.

KIM, H.; OKUBO, K.; FUJII, T.; TAKEMURA, K. Influence of fiber extraction and surface modification on mechanical properties of green composites with bamboo fiber. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 27, p. 1348-1358, 2013.

LEONEL, M.; SOUZA, L.B.; MISCHAN, M.M. Produção de snacks extrusados à base de polvilho doce e fibra de laranja. **Ciência Rural**, v. 40, p. 1411-1417, 2010.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: E. Blucher, p. 336, 2006.

LI, X.; TABIL, L.G.; PANIGRAHI, S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, p. 25-33, 2007.

LIU, L.; CHEN, H.; PAN, D. Modification of polyacrylonitrile precursor fiber with hydrogen peroxide. **Fibers and Polymers**, v. 13, p. 587-592, 2012.

LUND, K., SJOSTROM, K., BRELID, H. Alkali extraction of kraft pulp fibers: influence on fiber and fluff pulp properties. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 7, p. 30-39, 2012.

MADALENO, E.; ROSA, D.S.; SAWADZKI, S.F.; PEDROZO, T.H.; RAMOS, L.P. Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 263-270, 2009.

MAGALHÃES, N.F.; ANDRADE, C.T. Thermoplastic corn starch/clay hybrids: effect of clay type and content on physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 712-718, 2009.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 379–386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; DEBIAGE, S., GROSSMAN, M.V.E.; YAMASHITA, F.; Starch sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p. 353-359, 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, p. 137-156, 2010.

MANCERA, A.; FIERRO, V.; PIZZI, A.; DUMARÇAY, S.; GÉRARDIN, P.; VELÁSQUEZ, J.; QUINTANA, G.; CELZARD, A. Physicochemical characterization of sugar cane bagasse lignin oxidized by hydrogen peroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 470-476, 2010.

MANGAVEL, C.; BARBOT, J.; GUÉGUEN, J.; POPINEAU, Y. Molecular determinants of the influence of hydrophilic plasticizers on mechanical properties of cast wheat gluten film. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 1447-1452, 2003.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blucher Ltda. p. 193. 1991.

MARENGO, V.A.; VERCELHEZE, A.E.S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v. 36, p. 680-685, 2013.

MARINELLI, A.L.; MONTEIRO, M.R.; AMBRÓSIO, J.D.; BRANCIDORTI, M.C.; KOBAYASHI, M.; NOBRE, A.D. Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 18, p. 92-99, 2008.

MARSH, K.; BUGUSU, B. Food Packaging – roles, materials, and environmental issues. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 39-55, 2007.

MARTIN, A.R.M.; MARTINS, M.A.; MATTOSO, L.H.C.; SILVA, O.R.R. Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade *Agave sisalana*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, p. 40-46, 2009.

MUCELIN, C.A.; BELLINI, M. Lixo e impactos ambientais perceptíveis no ecossistema urbano. **Sociedade & Natureza**, v. 20, p.111-124, 2008.

MÜLLER, C. **Estudo dos processos de transferência de massa e propriedades mecânicas de biofilmes de amido de mandioca reforçados com fibras de celulose**. 2007. 167 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 293–299, 2009.

MWAIKAMBO, L.Y., ANSELL, M.P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. **Applied Polymer Science**, v. 84, p. 2222-2234, 2001.

OLIVATO, J.B. **Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipato co-tereftalato) para produção de filmes biodegradáveis**. 2010. 97f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

OLIVATO, J.B.; GROSSMAN, M.V.E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L.A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-c-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2614-2618, 2012.

OLIVATO, J.B.; NOBREGA, M.M.; MULLER, C.M.O.; SHIRAI, M.A.; YAMASHITA, F.; GROSSMAN, M.V.E. Mixture design applied for the study of the tartaric acid

effect on starch/polyester filmes. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1705-1710, 2013.

OLIVEIRA, T.G. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de proteína da torta de mamona (*Ricinus communis* L.) modificada com glicoxal e reforçados com fibras de celulose**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

PAUL, S.A.; BOUDENNE, A.; IBOS, L.; CANDAU, Y.; JOSEPH, K.; THOMAS, S. Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, p. 1582–1588, 2008.

PAVIA, Donald et al. **Introduction to Spectroscopy**. 4. ed. Brooks Cole, 2008.

PIRES, E.N. **Efeito do tratamento de superfície em fibras de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi**. 2009. 73f. Dissertação (mestrado em ciência e engenharia de materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

POLETO, M.; DETTENBORN, J.; ZENI, M.; ZATTERA, A.J. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. **Waste Management**, v. 31, p. 779-784, 2011.

RANDOW, L.E.V.; CAMPOS, M.A.; DIAS, V.V.; NETO, P.T. O mecanismo de desenvolvimento limpo e o setor do lixo: oportunidades geradas no Brasil. **Revista jovens pesquisadores**, p. 39-57, 2008.

RAQUÉZ, J. M.; NABAR, Y.; SRINIVASAN, M.; SHIN, B. Y.; NARAYAN, R.; DUBOIS, P. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 159-169, 2008.

RAY, D.; SARKAR, B.K.; RANA, A.K.; BOSE, N.R. Effect of alkali treated jute fibres on composite properties. **Bulletin of Materials Science**, Kolkata, v. 24, p. 129-135, 2001.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 576-582, 2009.

RODRIGUEZ, E. S.; STEFANI, P. M.; VAZQUEZ, A. Effect of fibers alkali treatment on the resin transfer molding processing and mechanical properties of jute vinylester composites. **Journal of Composites materials**, v. 41, p. 1729-1741, 2007.

ROSA, M.F.; CHIOU, B.; MEDEIROS, E.S.; WOOD, D.F.; WILLIAMS, T.G.; MATTOSO, L.H.C.; ORTS, W.J.; IMAM, S.H. Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylene vinyl alcohol copolymers/coir biocomposites. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5196–5202, 2009.

RÓZ, A.L. O futuro dos plásticos: biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros**, v. 13, p.4-6, 2003.

SALGADO, P.R.; SCHMIDT, V.C.; ORTIZ, S.E.M.; MAURI, A.N.; LAURINDO, J. Biodegradable foams based on cassava starch, sunflower proteins and cellulose fibers obtained by a baking process. **Journal of Food Engineering**, v. 85, p. 435-443, 2008.

SALMÉN, L.; OLSON, A.M. Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: structure-property relationships. **Journal Of Pulp and Paper Science**, v. 24, p. 99-103, 1998.

SANGNARK, A; NOOMHORM, A. Effect of particle sizes on functional properties of dietary fibre prepared from sugarcane bagasse. **Food Chemistry**, v. 80, p. 221–229, 2003.

SANTIAGO, B.H.; SELVAM, P.V.P. Tratamento superficial da fibra do coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos. **Revista Analytica**, n. 26, p. 42-45, 2007.

SANTOS, C.P.; REIAS, I.N.; MOREIRA, J.E.B.; BRASILEIRO, L.B. Papel: como se fabrica?. **Química nova na escola**, n. 14, 2001.

SANTOS, E. F.; MORESCO, M.; ROSA, S. M. L. y NACHTIGALL, S. M. B.. Extrusão de compósitos de PP com fibras curtas de coco: efeito da temperatura e agentes de acoplamento. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, p. 215-220, 2010.

SATYANARAYANA, K.G.; ARIZAGA, G.G.C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 982–1021, 2009.

SEIBEL, N.F.; BELÉIA, A.D.P. Características químicas e funcionalidade tecnológica de ingredientes de soja [Glycine Max (L.) Merrill]: carboidratos e proteínas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, p. 113-122, 2009.

SCHEIBE, A. S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de *tape-casting***. 2012. 154f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

SHEN, G.; TAO, H.; ZHAO, M.; YANG, B.; WEN, D.; YUAN, Q.; RAO, G. Effect of hydrogen peroxide pretreatment on the enzymatic hydrolysis of cellulose. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 905–921, 2011.

SHI, R.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; HAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, D.; TIAN, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 748-755, 2007.

SHIBATA, S.; CAO, Y.; FUKUMOTO, I. Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: effects of fiber volume and length on flexural properties. **Polymer Testing**, v. 24, p. 1005-1011, 2005.

SHIMAZU, A.A.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, p. 79-88, 2007.

SILVA, R.; HARAGUSHI, S.H.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, v. 32, p. 661-671, 2009.

SINHA, E.; ROUT, S.K. Influence of fibre surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute fibre and its composite. **Bulletin of Materials Science**, v. 32, p. 65-76, 2009.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos a base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, p. 1251-1259, 2000.

SOUZA, C.O. **Preparação, caracterização e avaliação da eficácia de biofilmes a base de fécula de mandioca (*manihot esculenta Crantz*) e de acerola (*Malpighia emarginata L*) como aditivos antioxidantes**. 2010. 143f. Dissertação (mestrado em ciência de alimentos) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

SUN, R.; TOMKINSON, J.; YE, J. Physico-chemical and structural characterization of residual lignins isolated with TAED activated peroxide from ultrasound irradiated and alkali pre-treated wheat straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 241–251, 2003.

SURADI, S.S.; YUNUS, R.M.; BEG, M.D.H.; YUSOF, Z.A.M. Influence pre-treatment on the properties of lignocellulose based biocomposite. **National Conference on Postgraduate Research**, v. 1, p. 67-78, 2009.

TEODORO, K.B.R.; TEIXEIRA, E.M.; CORRÊA, A.C.; CAMPOS, A.; MARCONCINI, J.M.; MATTOSO, L.H.C. Whiskers de fibra de físal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: efeito do tempo e da temperatura de extração. **Polímeros**, v. 21, p. 280-285, 2011.

TERINTE, N.; IBBETT, R.; SCHUSTER, K. C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): comparison between measurement techniques. **Lenzinger Berichte**, v. 89, p. 118-131, 2011.

THYGESEN, A.; ODDERSHEDE, J.; LILHOLT, H.; THOMSEN, A.B.; STAHL, K. On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. **Cellulose**, v. 12, p. 563-576, 2005.

TITA, S.P.S.; PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 228-239, 2002.

VAN SOEST, J.J.G.; HULLEMANA, S.H.D.; WITA, D.; VLIEGENTHARTB, J.F.G. Crystallinity in starch bioplastics. **Industrial Crops and Products**, v. 5, p. 11-22, 1996.

VELOSO, Y.M.S.; SOUZA, I.E.S.; SANTOS, J.V.; LEITE, M.S. Reutilização da fibra da casca do coco verde para a produção de matéria prima industrial. **Cadernos de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 1, p. 91-98, 2013.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J.L.; COSTA, M.M.; BRITO, A.C. Branqueamento ecf e tcf de celulose de fibras secundárias ecf and tcf bleaching of secondary fiber pulp. **Ciência Florestal**, v. 9, p. 41-54, 1999.

VENTORIM, G., COLODETTE, J.L. Influência do branqueamento com ozônio e peróxido de hidrogênio no rendimento e qualidade de fibras secundárias. **Ciência Florestal**, v. 15, p. 93-103, 2005.

VERCELHEZE, A.E.S.; FAKHOURI, F.M.; DALL'ANTÔNIA, L.H.; URBANO, L.; YOUSSEF, E.Y.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Properties of baked foams based on cassava starch, sugarcane bagasse fibers and montmorillonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1302–1310, 2012.

VICENTINO, S.L.; FLORIANO, P.A.; DRAGUNSKI, D.C.; CAETANO, J. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, p. 1309-1314, 2011.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Plásticos à base de amido. In: CEREDA, M. P; VILPOUX, O. **Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: Tecnologia, Usos e Potencialidades de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas**, v. 3, Fundação Cargil: São Paulo, p. 499-529. 2003.

VILPOUX O., AVÉROUS L. « Starch-based plastics» in « Technology, use and potentialities of Latin American starchy tubers », Eds: Cereda M.P. and Vilpoux O.; Collection latin american starchy tubers. NGO Raíces and Cargill Foundation, São Paulo, p. 521-553, 2004.

VINHAS, G.M.; ALMEIDA, Y.M.B.; LIMA, M.A.G.A. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. **Química Nova**, v. 30, p. 1584-1588, 2007.

WANG, X.; SHEN, X.; XU, W. Effect of hydrogen peroxide treatment on the properties of wool fabric. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 10012– 10016, 2012.

WITTAYA, T. Microcomposites of Rice starch film reinforced with microcrystalline cellulose from palm pressed fiber. **International Food Research Journal**, v. 16, p. 493-500, 2009.

ZHANG, S.; XU, Y.; HANNA, M.A. Pretreatment of corn stover with twin-screw extrusion followed by enzymatic saccharification. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 166, p. 458-469, 2012.

ZIMMERMANN, M. V. G.; TURELLA, T. C.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R. M. C. Influência do tratamento químico da fibra de bananeira em compósitos de poli (etileno-co-acetato de vinila) com e sem agente de expansão. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, v. 24, p. 58-64, 2014.

ZULUAGA, R.; PUTAUX, J.L.; CRUZ, J.; VÉLEZ, J.; MONDRAGON, I.; GAÑÁN, P. Cellulose microfibrils from banana rachis: effect os alkaline treatments on structural and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 51-59, 2009.