

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de mestrado

Liliane Cruz Gomes de Souza Santos

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITOS À BASE DE
AMIDO DE MANDIOCA E BAMBU EM PÓ COM POTENCIAL PARA A INDÚSTRIA
DE EMBALAGENS**

Belo Horizonte

agosto de 2014

Liliane Cruz Gomes de Souza Santos

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITOS À BASE DE
AMIDO DE MANDIOCA E BAMBU EM PÓ COM POTENCIAL PARA A INDÚSTRIA
DE EMBALAGENS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof.Dr. Flávio Góes Padula
Coorientadora: Prof^a. Dra. Eliane Ayres

Belo Horizonte
agosto de 2014

Santos, Liliane Cruz Gomes de Souza.

XXXXX Desenvolvimento de Biocompósitos à Base de Amido de Mandioca e Bambu em Pó com Potencial para a Indústria de Embalagens

. Liliane Cruz Gomes de Souza Santos – Belo Horizonte: CEFET MG. 2012. 20f. : il., grafs., tabs., fotos.

Monografia (metodologia da pesquisa) - CEFET-MG Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

1. Amido. 2. Bambu em pó.
2. Compósitos biodegradáveis. 4. Bombas Centrífugas I. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Engenharia de Materiais. II. Título.

CDU: XXXX

Catálogo SISBIN/CEFETMG

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCAMPÓSITOS À BASE DE
AMIDO DE MANDIOCA E BAMBU EM PÓ COM POTENCIAL PARA A INDÚSTRIA
DE EMBALAGENS**

Dissertação de Mestrado apresentada em 19 de agosto de 2014 por Liliâne Cruz Gomes de Souza Santos, ao Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pela banca examinadora constituída dos professores:

Prof. Flávio Renato de Góes Padula - orientador
Doutor, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof.^a Eliane Ayres - coorientadora
Doutora, Universidade do Estado de Minas Gerais

Prof. Claudinei Rezende Calado
Doutor, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof.^a Mercês Coelho da Silva
Doutora, Universidade Federal de Itajubá - Campus Itabira

Belo Horizonte
19 de agosto de 2014

***A Deus, sempre presente em minha vida.
À minha família que é o meu pilar.***

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Flávio Padula pela orientação.

A Professora Dra. Eliane Ayres pelo carinho, amizade, companhia, ensinamentos e orientação.

Ao CEFET- MG por me propiciar participar desta pesquisa.

Ao Professor Rodrigo Lambert Oréfice - UFMG, por permitir a utilização dos seus equipamentos e laboratórios.

Ao Professor Claudinei pelo auxílio e por permitir a utilização dos seus equipamentos e laboratório.

Aos Amigos Orlando Gama, Ana Pacheli e Helane Moraes pela constante prontidão em me ajudar.

A amiga Jaqueline Nery, pelo carinho paciência e sabedoria para me ajudar nas horas de aperto.

A coordenação do curso de mestrado em Engenharia de Materiais pela ajuda e orientação.

Ao funcionário Anselmo Click, pela ajuda no processamento do bambu.

Ao Professor Welington no auxílio na realização dos ensaios mecânicos.

Ao Alisson, Paulo e Bruno pela presteza na caracterização das minhas amostras.

A Professora Dra. Rosemary do Bom Conselho Sales - UEMG, pelo empréstimo do laboratório e equipamento para o ensaio de termografia.

A CAPES pelo apoio financeiro.

***Tudo aquilo que o homem ignora,
não existe para ele.
Por isso o universo de cada um,
se resume ao tamanho do seu saber.***

Albert Einstein

Resumo

A geração de resíduos sólidos não biodegradáveis é um dos maiores problemas enfrentados na atualidade pelo homem, esse problema tem se agravado a cada dia. Dentre esses resíduos, os materiais poliméricos assumem uma posição de destaque como um dos vilões ambientais principalmente pela sua resistência à decomposição e à sua elevada relação volume/massa, constituindo assim uma fonte de contaminação de solos, rios e mares. Neste estudo, um polímero biodegradável de origem vegetal (amido de mandioca) foi utilizado como matriz para o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis com potencial para indústria de embalagens: Foi empregando o bambu em pó como carga para compósitos na forma de filme e microesferas ocas de vidro para compósitos obtidos na forma de espuma. O bambu foi escolhido devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de sustentabilidade, e também por sua facilidade de plantio e rapidez de crescimento. Para modular as propriedades dos biocompósitos, o glicerol foi utilizado como plastificante. As misturas desses elementos foram processadas em laboratório, e foi analisado o efeito da composição das misturas sobre as propriedades dos materiais obtidos. Observou-se por meio das caracterizações dos compósitos uma interação insatisfatória entre a matriz e o pó de bambu. Tal falha foi supostamente atribuída à dispersão deficiente do pó de bambu. Percebeu-se, porém que as microesferas de vidro, através do atrito, auxiliaram o processo de mistura durante a preparação dos compósitos contribuindo para homogeneização do sistema. Através das análises térmicas observou-se que, com a utilização das fibras de bambu e das microesferas, pode-se aumentar a temperatura de processamento dos compósitos. Os resultados obtidos apontam a viabilidade técnica para a utilização destes biocompósitos na indústria de embalagens.

Palavras-chaves: Biocompósito. Biopolímero. Bambu, Microesferas ocas de vidro, Amido.

Abstract

The generation of non-biodegradable solid waste is one of the biggest problems faced by mankind, and it is increasing every day. Among the several components of non-biodegradable solid waste, the polymeric materials play an important role due to its resistance to decomposition and due to its inherent high volume/mass ratio. The polymeric materials represent source of pollution of soils, watercourses and seas. In this work, a biodegradable polymer of vegetal origin (cassava starch) was used as a matrix for the development of a biodegradable composite using bamboo as filler, due to its excellent mechanical and sustainability characteristics, and also for its planting ease and fast growth rate. In order to control the properties of the biocomposite, glycerol was used as plasticizer. The mixtures of these elements were processed in laboratory. The effect of mixture composition on the properties of the composites obtained was analyzed. Through composite characterizations it was observed unsatisfactory interactions between the matrix and the bamboo powder. Such failure was supposedly attributed to poor dispersion of bamboo powder. It was noticed, however, that the microspheres of glass, by friction, assisted mixing process during composite preparation, and therefore contributed to system homogenization. Through thermal analysis it was observed that the use of bamboo fibers and microspheres can increase the processing temperature of the composites. The results obtained indicate the technical feasibility of the use of biocomposites in the packaging industry.

Keywords: biocomposite, biopolymer, bamboo, starch, glass microspheres.

Lista de Figuras

Figura 1 - Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.

Figura 2 - Pirâmide de plásticos.

Figura 3 - Espectro comparativo do impacto ambiental de bioplásticos

Figura 4 - Representação das estruturas químicas: (a) amilose e (b) amilopectina.

Figura 5 - Reação de troca catiônica que transforma argila hidrofílica em argila hidrofóbica.

Figura 6 Curva de compressão versus deformação de material denso e espuma

Figura 7 - Gotas d'água em amostras de bandeja de amido poroso antes e após tratamento de plasma a frio com CF_4 .

Figura 8 - Processo de extrusão para produção de espuma de amido.

Figura 9 - Obtenção de PDMS poroso utilizando hidrogel como matriz.

Figura 10 - Interações entre a cadeia do amido (a) com água e (b) com glutaraldeído.

Figura 11 - Percentual mundial de bambu encontrado em diversos continentes.

Figura 12 - Fibra de bambu modificada quimicamente.

Figura 13 - Fibra de bambu modificada mecanicamente

Figura 14 - O uso de compósito de resina epóxi, fibra de vidro e bambu para fabricação de pranchas

Figura 15 - Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-5 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-5 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x.

Figura 16 - Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-10 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-10 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x.

Figura 17 – Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-15 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-15 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x

Figura 18 - Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-20 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-20 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x.

Figura 19 – Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-40 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-40 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x

Figura 20– Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-5ME-1 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-5ME-1 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x.

Figura 21– Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-20-ME-1 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-20- ME -1 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x.

Figura 22 – Micrografias (MEV) da superfície do compósito AME-10 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito AME-10 com aumentos de: (c) 100x , (d) 500x, e (e) 200x

Figura 23– Formato da gota de água sobre a superfície dos filmes de: (a) amido termoplástico (controle), (b) APB-5, (c) APB-10, (d) APB-15, (e) APB-20 e (f) ABP-40.

Figura 24– Formato da gota de água sobre a superfície dos filmes de: (g) APB-5 ME-1, (h) ABP-20 ME-1 e (i) AM-ME-10

Figura 25 – Comportamento da porcentagem de alongamento com o aumento do teor de pó de bambu nos compósitos de amido termoplástico e pó de bambu.

Figura 26– Comportamento do módulo com o aumento do teor de pó de bambu nos compósitos de amido termoplástico e pó de bambu.

Figura 27 – Perfis de difração de raios-X (DRX) para: (a) filme de amido termoplástico e (b) filme do compósito APB-40.

Figura 28 – Perfis de difração de raios-X (DRX) para: (a) filme de amido termoplástico e (b) filme do compósito AM-ME-10.

Figura 29 - Espectros de FTIR: (a) amido e (b) pó de bambu.

Figura 30 - Ilustração de curvas TG obtidas para amido termoplástico puro e os compósitos AME-10, APB-40.

Figura 31 – Curva de gelatinização (DSC) de: (a) amido, (b) amido /pó de bambu (60:40) e (c) amido /microesferas de vidro (90:10).

Figura 32 - Sequência de absorção de calor pelas amostras de amido termoplástico puro (esquerda) e compósito APB-40 (direita).

Figura 33 - Sequência de liberação de calor da amostra de amido termoplástico puro (esquerda) e compósito APB-40 (direita).

Lista de esquemas

Esquema 1 - Fluxograma genérico para obtenção do amido natural de mandioca

Esquema 2 - Resumo da metodologia dos procedimentos experimentais.

Esquema 3 – Fluxograma do processo de obtenção do compósito amido-bambu.

Esquema 4 – Fluxograma do processo de obtenção do compósito amido-bambu.

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Tempo de degradação de materiais encontrados nos lixões

Tabela 2- Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros

Tabela 3 - Características de alguns amidos comerciais

Tabela 4 - Valores para os quais os materiais são considerados hidrofílicos ou hidrofóbicos.

Tabela 5 - Valores médios dos ângulos de contato e seus respectivos desvios padrões – Amido termoplástico carregado com pó de bambu (filmes)

Tabela 6 Valores médios dos ângulos de contato e seus respectivos desvios padrões – Amido termoplástico carregado com pó de bambu e microesferas de vidro (filmes)

Tabela 7 Valores médios dos ângulos de contato e seus respectivos desvios padrões – Amido termoplástico carregado com microesferas de vidro (amido poroso)

Tabela 8- Amido termoplástico carregado com pó de bambu (filmes)

Tabela 9 – Amido termoplástico carregado com pó de bambu e microesferas de vidro (filmes)

Tabela 10- perdas de massa e intervalos de temperatura de desidratação do amido e dos compósitos AME-10 e ABP-40

Tabela 11 - Caráter exotérmico ou endotérmico dos picos de DSC

Lista de abreviaturas e siglas

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ABP- 5	Compósito amido e pó de bambu 5% (relação massiva)
ABP- 10	Compósito amido e pó de bambu 10% (relação massiva)
ABP- 15	Compósito amido e pó de bambu 15% (relação massiva)
ABP-20	Compósito amido e pó de bambu 20% (relação massiva)
ABP-40	Compósito amido e pó de bambu 40% (relação massiva)
ABP-5ME-1	Compósito amido e pó de bambu 5% + micro esferas 1%
ABP-20ME-1	Compósito amido e pó de bambu 20% + micro esferas 1%
AME-10	Compósito amido e micro esferas 10%
AT	Amido termoplástico
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
Lepcom	Laboratório de polímeros e compósitos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PP	Polipropileno
RPM	Rotações por minuto
Tf	Temperatura de fusão
Tg	Temperatura de transição vítrea
TG	Termogravimetria
TGA	Diferencial termo análise
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	17
1.1 Introdução	17
1.2 Justificativa	18
1.3 Objetivo Geral	19
1.3.1 Objetivos Específicos	19
1.4 Organização do texto	19

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Materiais compósitos	20
2.1.1 Definição	20
2.2 Fibras Naturais	21
2.3 Compósitos a base de fibras naturais (Biocompósitos)	22
2.4 Biopolímeros	22
2.4.1 Polímeros de Amido.....	26
2.4.2 Amido Natural	27
2.4.3 Amido de mandioca (fécula)	28
2.5 Amido Termoplástico	29
2.6 Modificações do amido	30
2.7 Processos para obtenção de amido poroso modificado	32
2.7.1 Termo-compressão	32
2.7.2 Extrusão	35
2.7.3 Compressão/explosão	36
2.7.4 Aquecimento em micro-ondas	37
2.7.5 Crio secagem	37
2.8 Compósitos reforçados por fibras de bambu	40
2.8.1 Bambu.....	40
2.8.2 Extração das fibras de bambu	41
2.8.3 Compósitos de poliéster reforçados com fibra de bambu	42
2.8.4 Compósitos de epóxi reforçados com fibra de bambu.....	42

2.8.5	Compósitos de resina fenólica reforçados com fibra de bambu	43
2.8.6	Compósitos de polipropileno reforçados com fibra de bambu	44

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

3.1	Obtenção de compósitos	46
3.1.1	Materiais.....	46
3.1.2	Preparação do pó de bambu.....	46
3.2	Obtenção dos compósitos na forma de filmes	46
3.3	Obtenção dos compósitos porosos	47
3.4	Caracterização dos compósitos	48
3.4.1	Microscopia eletrônica de varredura	48
4.5.5.	Medida do ângulo de contato.....	48
3.4.2	Propriedades mecânicas.....	49
3.4.3	Difratometria de raios-X (DRX)	49
3.4.4	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	49
3.4.5	Análise térmica.....	49
3.4.6	Termografia por infravermelho (IRT).....	50

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51	
4.1	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)	52
4.2	Medida do ângulo de contato.....	60
4.3	Propriedades mecânicas (ensaio de tração)	63
4.4	Difratometria de raios-X (DRX).....	67
4.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). 69	69
4.6	Termogravimetria	70
4.7	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	72
4.8	Termografia por infravermelho (IRT).....	73

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

O mercado mundial está sempre em busca de novos produtos, processos e tecnologias. Um dos nichos de maior potencial neste século é o de produtos tecnológicos voltados ao consumidor final. A utilização de uma tecnologia que alia o baixo custo e produtos menos agressivos ao meio ambiente produzidos a partir de matrizes biodegradáveis e fibras naturais é um atrativo para estudos e pesquisas.

Em um processo de criação e design, o produto precisa incorporar muito além do aspecto estético. De um modo geral, as pesquisas para o desenvolvimento de produtos têm como objetivo escolher materiais que possuam facilidade e baixo custo no processo de produção. Conhecer também os impactos causados por estes materiais neste processo e durante toda a sua vida útil e após o seu descarte é um dos maiores desafios nestas pesquisas.

O uso de tecnologias limpas para reduzir os impactos ambientais negativos do processo produtivo e a preservação dos recursos naturais é uma busca constante. Na bibliografia de Kiperstok encontram-se sugestões para atingir estes objetivos:

[...] os caminhos para a não geração de resíduos são vários: devemos repensar as matérias primas que utilizamos e rever os processos de fabricação, discutindo porque estes geram perdas de material e energia, e considerando se algumas dessas perdas, devidamente processadas, não seriam insumos para outros processos [...] Todas essas ações resultariam na Preservação da Poluição [...]KIPERSTOK (2002, p. 34).

Na década de noventa, o interesse no estudo das fibras naturais para substituir as fibras sintéticas e as resinas derivadas do petróleo se intensificou

devido à exigência das autoridades legislativas quanto ao uso e destino final. A partir deste período, vários estudos comprovaram a eficácia da utilização de fibras naturais como cargas de reforço na fabricação de compósitos.

As fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e utilizadas com ou sem beneficiamento. O baixo custo e a utilização de matérias primas oriundas de fontes renováveis são algumas das vantagens na utilização destas fibras. O Brasil possui uma grande variedade de fibras vegetais. Devido à diversidade de plantas lenhosas e fibrosas encontráveis na biodiversidade brasileira existe um enorme potencial para a descoberta de fibras naturais com propriedades desejáveis como: resistência mecânica, estabilidade química e biológica, resistência ao fogo, leveza, resistência à abrasão e ao cisalhamento, dentre outras propriedades de interesse.

Como exemplos de fibras nativas brasileiras podem ser citadas as fibras de sisal, bananeira, coco, juta, rami, curauá, bambu, bagaço de cana, etc. Pode-se encontrar também resíduos de madeira comercialmente denominados como farinha de madeira ou pó de madeira, casca de arroz, trigo e outros cereais.

1.2 Justificativa

A geração de resíduos sólidos não biodegradáveis é um dos maiores problemas enfrentados pelo homem, e se agrava a cada dia. Dentre os resíduos, os materiais poliméricos assumem uma posição de destaque como um dos vilões ambientais, em virtude da sua resistência à decomposição e à elevada relação volume/massa próprias a estes materiais, constituindo fontes de contaminação de solos, rios e mares. Existem hoje muitas pesquisas com intuito de desenvolver materiais menos agressivos e de fácil degradação.

Neste estudo, um polímero biodegradável de origem vegetal (amido de mandioca) será utilizado como matriz para o desenvolvimento de um compósito biodegradável empregando o bambu em pó como carga, devido às suas excelentes características mecânicas e de sustentabilidade, e também por sua facilidade de plantio e rapidez de crescimento. Espera-se contribuir nos aspectos social, ecológico e científico: Socialmente incentivando o cultivo do bambu, gerando trabalho e renda para populações carentes e comunidades rurais; ecologicamente produzindo um material biodegradável, menos poluente e nocivo ao meio ambiente e que possua um processo de fabricação e matérias primas renováveis e de baixo

custo; e cientificamente abrindo portas para trabalhos futuros dentro da mesma linha de pesquisa.

1.3 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho de pesquisa é desenvolver e caracterizar um compósito biodegradável à base de amido de mandioca e bambu em pó que possa ser utilizado e aplicado na confecção de embalagens biodegradáveis, e que apresente boas características mecânicas quanto a resistênica, estéticas, térmicas, químicas e biológicas.

1.3.1 Objetivos Específicos

- Desenvolver um biocompósito a partir de um polímero natural (amido) reforçado por fibras (bambu)
- Caracterizar este biocompósito empregando-se as técnicas: MEV, TG, DSC, FTIR, medida do ângulo de contato, ensaio mecânico de tração.
- Avaliar e caracterizar as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, estruturais e a funcionalidade química do biocompósito fabricado com bambu;

1.4 Organização do texto

O texto está dividido em cinco capítulos. O capítulo dois apresentará uma breve revisão bibliográfica sobre materiais compósitos, fibras naturais, biocompósitos, biopolímeros e estudos sobre compósitos reforçados por fibras de bambu. O capítulo três apresentará os materiais e métodos utilizados na parte experimental deste trabalho. O capítulo quatro apresentará os resultados e discussões dos testes de caracterização dos compósitos: Análise térmica (TG, DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região de infravermelho (FTIR), ensaio mecânico de tração, medida do ângulo de contato e termografia por infravermelho. Finalmente serão apresentadas as conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais compósitos

2.1.1 Definição

Segundo a norma ASTM D3878/95, compósito é uma substância constituída por dois ou mais materiais, insolúveis entre si, que são combinados para formar um material de engenharia útil, com propriedades que não são encontradas nos materiais isoladamente.

Muitos compósitos são formados por duas fases: uma fase chamada matriz que é contínua e envolve a outra fase chamada dispersa. Além das propriedades das fases constituintes e de suas quantidades relativas, as propriedades dos compósitos dependem também da geometria da fase dispersa. Entende-se por geometria da fase dispersa o formato, o tamanho, a distribuição e a orientação da mesma (CALLISTER, 2002).

Os compósitos podem surgir de combinações entre metais, cerâmicas e polímeros. As possíveis combinações são condicionadas às condições de processamento e às prováveis incompatibilidades entre os componentes. Compósitos para aplicações estruturais geralmente utilizam fibras sintéticas ou naturais como agente de reforço. As fibras podem ser contínuas ou descontínuas, alinhadas ou com distribuição aleatória, podendo ser obtidas em uma variedade de formas como mantas e preformas têxteis de diferentes arquiteturas. Como componente matricial os polímeros são os componentes mais utilizados devido a sua leveza e fácil moldagem. Em relação ao peso, os materiais compósitos

poliméricos apresentam propriedades mecânicas específicas que podem exceder consideravelmente as dos metais (SILVA, 2003).

As propriedades dos compósitos dependem da interação fibra/matriz por ser um material multifásico os compósitos exibem propriedades inerentes de cada componente. A matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito, além de transferir para a fase dispersa o carregamento e protegê-la. São inúmeros os parâmetros para a determinação de forças entre a matriz e o reforço, uma vez que dependem do número de ligações interfaciais, das estruturas dos constituintes, das forças intermoleculares e dos possíveis defeitos na interface (BISPO, 2011). As forças de interfaciais são as forças de atração ou energia de ligação entre moléculas podendo ser mecânicas, eletrostáticas ou de valência.

2.2 Fibras Naturais

Fibras naturais são aquelas encontradas na natureza e se dividem em minerais, animais e vegetais. As de maior interesse econômico são as fibras de origem vegetal, principalmente no Brasil devido à grande biodiversidade da nossa fauna e flora, e por serem obtidas de fontes renováveis. Elas vêm substituindo as fibras sintéticas como carga de reforço em compósitos devido as suas boas propriedades mecânicas e térmicas, menores custos, baixo consumo de energia na produção, não toxicidade e menor abrasão a equipamentos. Outra vantagem do uso das fibras naturais é o estímulo na geração de empregos nas zonas rurais.

Entretanto, as fibras vegetais (naturais) são sensíveis a altas temperaturas e suas características podem variar de acordo com o solo e a época e processamento da colheita.

Os principais componentes das fibras vegetais são substâncias polares como a celulose, a hemicelulose, a lignina, e componentes como a pectina, cera e substâncias solúveis em água.

Segundo (Bispo 2011), elas são agrupadas em cinco tipos:

- Fibras de Gramíneas: Retiradas de hastes das plantas monocotiledôneas (trigo, aveia, bambu, bagaço de cana, etc.);
- Fibra de Folhas: Retiradas ao longo do comprimento das folhas (sisal, curauá, abacá, etc.);
- Fibras de Caule: São de maços retirados do interior da casca de hastes de plantas (linho, juta, cânhamo, etc.);

- Fibras de Sementes e Frutos;
- Fibras de Madeiras: São fibras provenientes do xilema de vegetais (eucaliptos, pinus, etc.).

2.3 Compósitos a base de fibras naturais (Biocompósitos)

Biocompósitos são materiais compósitos híbridos que compreendem uma ou mais fase (s) derivados de uma origem biológica. Em termos de reforço, isto poderia incluir fibras vegetais, tais como o algodão, o linho, o cânhamo, ou fibras de madeira reciclada, ou de resíduos de papel, ou mesmo subprodutos da produção de alimentos. As matrizes podem ser polímeros, idealmente com origem em fontes renováveis, ou de origem sintéticas derivadas de energia fóssil. (FOWLER et al., 2006)

A escolha da matriz e das fibras a serem utilizadas baseia-se nas características finais dos produtos que serão desenvolvidos, de acordo com as características físicas, químicas e mecânicas desejadas.

A percentagem do volume de fibras disperso no compósito também é um parâmetro de grande importância, uma vez que as fibras geralmente possuem características melhores que as da matriz em relação ao módulo de elasticidade e a resistência a tração e são as maiores responsáveis pelo desempenho mecânico nos compósitos.

O uso de amido para produção de biopolímeros se destaca principalmente devido a sua grande disponibilidade

2.4 Biopolímeros

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para a sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa. A degradação dos biopolímeros geralmente é feita por micro-organismos como bactérias, fungos ou algas (DEBIAGI *et al.*, 2010).

As vantagens de se produzir biopolímeros é que eles são biodegradáveis ou biocompatíveis, podendo ser produzidos a partir de alguns efluentes industriais ou passivos ambientais das indústrias alimentícias.

Os polímeros sintéticos também conhecidos como plásticos são grandes vilões quando descartados em lixões devido ao seu volume aparente e o tempo que necessitam para se decompor, Tabela 1.

Tabela 1 - Tempo de degradação de materiais encontrados nos lixões

Material	Tempo de degradação
Aço (latas)	10 anos
Alumínio	200 a 500 anos
Madeira	6 meses
Madeira pintada	13 anos
Papel	1 a 6 meses
Embalagens longa vida	100 anos
Vidro	Indeterminado
Materiais Poliméricos	
Isopor	Indeterminado
Polímeros diversos	450 anos (média)
(PET)	100 anos

Fonte: CARR, 2007 (adaptada)

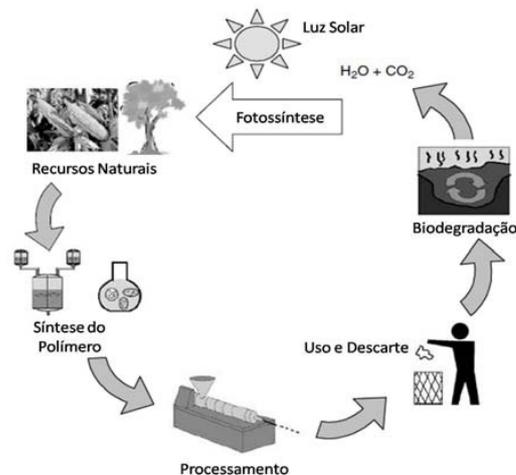
A biodegradação é o processo natural de decomposição de materiais pela ação de seres vivos. Ocorre principalmente em solos. O material resultante é mais simples e são redistribuídos através de ciclos elementares como o do carbono.

A biodegradação de biopolímeros ocorre em dois estágios: despolimerização do plástico e mineralização. A despolimerização é feita através do processo de clivagem onde fungos e bactérias atacam o material introduzindo enzimas que quebram as ligações poliméricas fragmentando o material. Em seguida inicia-se a decomposição das macromoléculas em moléculas de cadeias menores. Enzimas extracelulares são responsáveis pela clivagem das cadeias poliméricas, e enzimas podem ser endoenzimas ou exoenzimas. A segunda etapa, a mineralização, ocorre quando os fragmentos oligoméricos são suficientemente pequenos para serem transportados pelo interior dos organismos onde eles são transformados em biomassa e, então, mineralizados. Com base nesse processo de mineralização, são produzidos gases (CO_2 , CH_4 , N_2 e H_2), água, sais minerais e novas biomassas. O processo de biodegradação depende de diversos fatores, como temperatura, pH, grau de cristalinidade e peso molecular do polímero (CARR, 2007).

Os polímeros sintéticos não são biodegradáveis, pois as enzimas produzidas pelos microrganismos não são capazes de degradar o polímero (CARR, 2007).

O uso de polímeros derivados de fontes naturais renováveis, os biopolímeros, é visto como uma das muitas estratégias para minimizar o impacto ambiental causados pelos plásticos derivados do petróleo. A base biológica destes biopolímeros proporciona a oportunidade de incorporar uma propriedade muito exigida dos materiais atualmente, a biodegradabilidade. Em muitos casos a reciclagem de plástico não é viável economicamente, portanto, a compostabilidade é uma opção interessante para a não geração de resíduo, o que garante que os biopolímeros irão degradar principalmente em dióxido de carbono e água após o descarte (Figura 1).

Figura 1 - Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis.



Fonte: BRITO, 2011.

Um polímero alternativo oriundo de recurso natural e renovável, não agressivo ao ser humano nem ao meio ambiente vem ao encontro do conceito de Ecodesign, ou, em linguagem de engenharia, ao conceito de mesmo fundamento denominado “química verde”. De modo geral, a “química verde”, é o desenvolvimento ambientalmente consciente de produtos e processos que reduzem ou eliminam o uso e a geração de substâncias perigosas e poluentes, reduzindo riscos ambientais e à saúde contribuindo para o avanço da sustentabilidade (ILES; MARTIN, 2012). A Tabela 2 ilustra o potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.

A substituição de polímeros derivados do petróleo por biopolímeros é uma alternativa promissora porque poderá reduzir a dependência do mercado em relação aos polímeros derivados de fontes fósseis e, conseqüentemente, a pressão que esses resíduos plásticos exercem sobre aterros sanitários. Tendo em vista que os biopolímeros são derivados de matéria-prima de fonte renovável, teoricamente eles podem ser compostados ou reciclados contribuindo para a minimização de resíduos, além do processo de produção dos biopolímeros ser mais eficiente em termos energéticos do que o processamento de polímeros derivados de petróleo reduzindo o consumo ambiental (ÁLVAREZ-CHAVÉZ, 2012).

Tabela 2- Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros

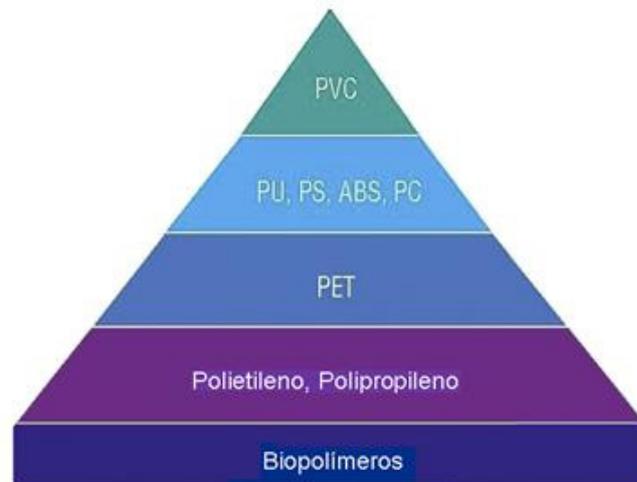
Polímero	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
Amido	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
PHBV	+	++	++	++	+	-	-	+	-

++ substituição completa; + substituição parcial; - não substitui PA poliamida; PC policarbonato; PEAD polietileno de alta densidade; PEBD polietileno de baixa densidade; PET polietileno tereftalato; PHB polihidroxibutirato; PHBV polihidroxibutirato-co-valerato; PLA poli(ácido láctico); PMMA poli(metacrilato de metila); PP polipropileno; PS poliestireno; PVC poli(cloreto de vinila).

Fonte: Dados da pesquisa

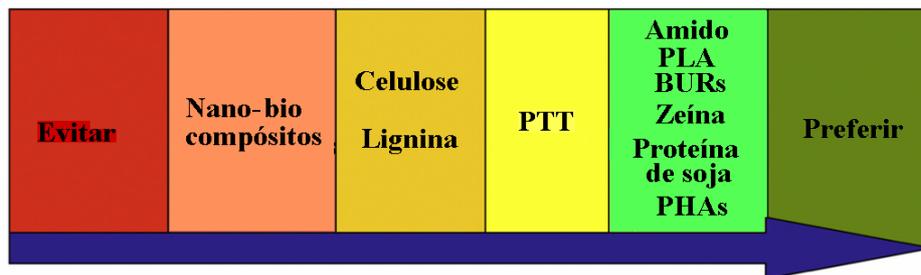
Segundo Álvarez-Chávez et al. (2012) várias tentativas foram feitas para ordenar quais os plásticos são mais seguros para os trabalhadores, consumidores e também para o meio ambiente. De acordo com eles a pirâmide desenvolvida por Thorpe e Van der Naalde foi a primeira dessas tentativas (Figura 2). Nesta pirâmide, os biopolímeros formam a base da pirâmide, indicando que eles são os mais seguros devido a serem derivados de fontes renováveis e, portanto, teoricamente biodegradáveis e compostáveis. A Figura 3 retrata o espectro comparativo do impacto ambiental de bioplásticos.

Figura 2 - Pirâmide de plásticos.



Fonte: ÁLVAREZ-CHAVÉZ, 2012

Figura 3 - Espectro comparativo do impacto ambiental de bioplásticos



BURs: bio-uretanos; PTT: poli(trimetileno tereftalato); PLA: poli(ácido láctico).

Fonte: ÁLVAREZ-CHAVÉZ, 2012.

2.4.1 Polímeros de Amido

Os polímeros de amido são polissacarídeos, modificados quimicamente ou não, produzidos a partir de amido extraído de milho, batata, trigo ou mandioca, os de amido se destacam principalmente devido a sua abundância e baixo preço (CHANG et al., 2012). Podem ser utilizados na produção de embalagens e itens de descarte rápido e em blendas poliméricas.

Empregando-se o amido pode-se produzir filmes biodegradáveis ou comestíveis e sua utilização é direcionada a indústria de embalagens e proteção de alimentos.

O amido possui a propriedade de formar filmes após os processos de gelatinização e secagem do solvente, porém existe uma limitação para o seu uso

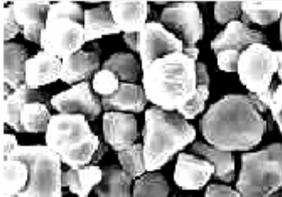
devido as fragilidades do material quanto a suas propriedades mecânicas e alta higroscopicidade, por isso vários trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando compósitos de amido e fibras vegetais para melhorias de propriedades mecânicas.

Segundo a Sociedade Brasileira de Polímeros (2005) o Brasil possui um mercado promissor, pois 85% das embalagens que se destinam ao setor alimentício são produzidas na forma de filme.

2.4.2 Amido Natural

O amido constitui, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos. Ele é armazenado nas plantas na forma de grânulos e as variações de tamanho, forma, associações e composição são dependentes de sua origem botânica, conforme está exemplificado na Tabela 3. Os grânulos são compostos principalmente (98 a 99% em base seca) por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, cuja proporção é também variável em função da origem vegetal do amido (CORRADINI, 2007).

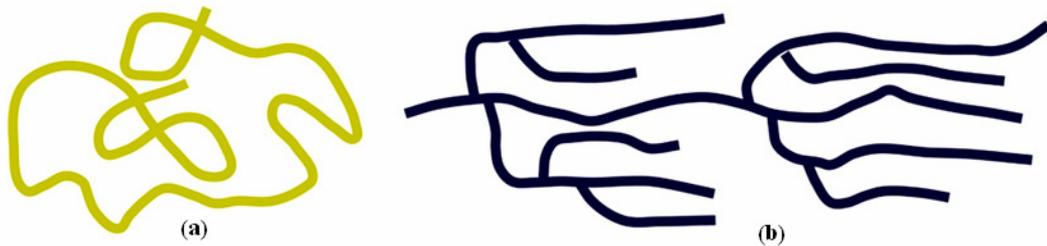
Tabela 3 - Características de alguns amidos comerciais

Fonte	Fórmula do grânulo	Diâmetro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

Fonte: Corradini, 2007

Em sua grande parte as moléculas de amilose (massa molar aproximadamente 10^5 - 10^6 g mol⁻¹) são lineares e poucas moléculas são ramificadas. A amilopectina é um polissacarídeo extremamente grande e ramificado. Apesar de sua massa molar mais elevada (10^7 - 10^9 g mol⁻¹), sua viscosidade é baixa devido ao grande número de ramificações (**Figura 4**).

Figura 4 - Representação das estruturas químicas: (a) amilose e (b) amilopectina.



Fonte: Adaptado de Kaur et.al, 2012.

Os grãos de amido são processados geralmente em meio aquoso, na forma gelatinizada. O processo de gelatinização só ocorre na presença de um plastificante, isto porque a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) do amido puro e seco são maiores que sua temperatura de decomposição (BRITO et al., 2011). O processo de gelatinização resulta na perda de ordem molecular e fusão dos cristalitos do amido.

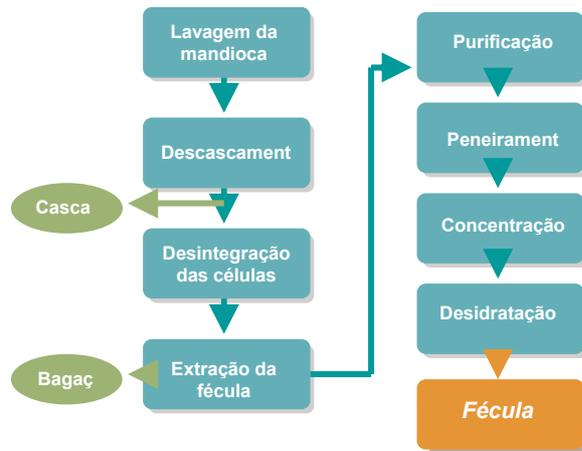
2.4.3 Amido de mandioca (fécula)

A cultura da mandioca é uma das mais antigas no território brasileiro. Ela é cultivada em todo o território, e já era produzida pelos índios na época do descobrimento.

O amido de mandioca, também conhecido como fécula, é um pó fino, branco, inodoro. É um polissacarídeo natural, da família química dos carboidratos, constituído de cadeias lineares (amilose) e cadeias ramificadas (amilopectina). É obtido das raízes de mandioca, limpas, descascadas, trituradas, desintegradas, purificadas, peneiradas, centrifugadas, concentradas, desidratadas e secas conforme o fluxograma representado no Esquema 1.

As características do amido de mandioca são de grande interesse para aplicações industriais, sejam elas têxteis, de papel, farmacêuticas, siderúrgicas, plásticas ou alimentícias, devido ao seu baixo custo, grande disponibilidade e biodegradabilidade.

Esquema 1 - Fluxograma genérico para obtenção do amido natural de mandioca



Fonte: Carr, 2007 (adaptado)

O amido, quando extraído da planta e utilizado sem alterações é conhecido como nativo, porém algumas indústrias utilizam amidos modificados alguns destes processos serão conhecidos no item 3.6.

2.5 Amido Termoplástico

O amido termoplástico (TPS) é um material amorfo ou semicristalino composto pelo amido plastificado e por um ou mais plastificantes. A água tem sido o plastificante mais comum usado no processamento do amido ((BRITO et al., 2011). Entretanto, com o decorrer do tempo e a diminuição da temperatura, as cadeias de amido tendem a interagir mais fortemente entre si obrigando a água a sair e determinando, assim, a chamada sinérese (LOBO; SILVA, 2003). Este fenômeno favorece a recristalização ou retrogradação, ou seja, tem-se a conversão do amido do estado amorfo (gelatinizado) ao estado cristalino. No processo de retrogradação as cadeias de amilose mais rapidamente do que as cadeias de amilopectina, agregam-se formando duplas hélices cristalinas estabilizadas por ligações de hidrogênio. Durante o resfriamento e/ou envelhecimento estas hélices formam estruturas cristalinas tridimensionais altamente estáveis (LOBO; SILVA, 2003). Na prática, a primeira indicação da retrogradação consiste no aumento da rigidez da pasta levando ao endurecimento e fragilidade do material.

Assim, outros plastificantes tais como os glicóis e açúcares podem ser adicionados ao produto para baixar sua Tg e aumentar sua ductibilidade. Tais plastificantes aumentam a flexibilidade do filme de amido devido a habilidade que

eles possuem de reduzir as ligações de hidrogênio internas entre as cadeias do polímero aumentando o espaço inter e intra molecular.

De acordo com Mali et al (2005), os plastificantes mais efetivos são os que possuem a estrutura química mais parecida com a do polímero que eles se propõem a plastificar. Assim sendo, no caso do amido, os plastificantes mais usados são os polióis tais como o sorbitol e o glicerol, este último apontado como o mais efetivo.

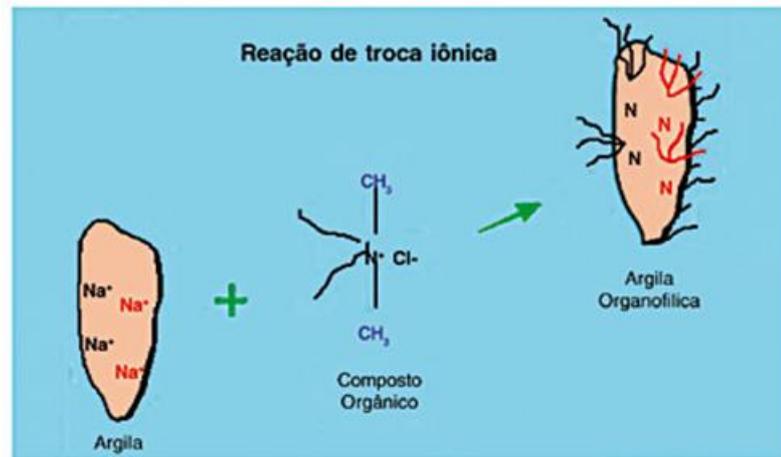
2.6 Modificações do amido

A modificação do amido é uma ferramenta poderosa largamente utilizada para melhorar as propriedades do amido e assim ampliar sua aplicação industrial. A modificação do amido não só diminui a tendência do amido de sinérese e retrogradação como pode acrescentar diversas outras propriedades ao amido (KAUR et al., 2012). Segundo Kaur et al. (2012) as modificações do amido podem ser divididas em quatro tipos de modificação: química, física, enzimática e genética. Ainda de acordo com eles, nas últimas décadas o amido tem sido modificado por vários métodos a fim de alcançar as funcionalidades adequadas para as várias aplicações industriais.

Um exemplo dessa adequação foi dado por Gao et al. (2012). Segundo eles, o uso de filmes de amido para embalagens de alimento tem sido muito limitado pela falta de estabilidade do biopolímero durante o processamento, propriedades mecânicas fracas, propriedade de barreira à umidade pobre e alta sensibilidade às mudanças das condições ambientais tais como umidade, temperatura e pH. Visando superar tais inconvenientes os autores estudaram os efeitos da adição de montmorilinitas organicamente modificadas (modificação física) ao fosfato de hidroxipropil di-amido (amido modificado quimicamente). Montmorilonitas organicamente modificadas são argilas montmorilonitas que tiveram seus cátions hidrofílicos substituídos por um composto orgânico (alquil cátion). Com essa substituição as argilas se tornam mais hidrofóbicas (Figura 5).

De acordo com os resultados encontrados pelos autores anteriormente citados, os compósitos de argila e amido apresentaram resistência à tração mais alta além de melhores propriedades de barreira ao vapor d'água do que o filme de amido puro.

Figura 5 - Reação de troca catiônica que transforma argila hidrofílica em argila hidrofóbica.



Fonte: Arquivo pessoal

Os filmes dos compósitos de argila e amido também apresentaram melhor resistência ao calor e menor temperatura de transição vítrea (T_g) se comparado com o filme de amido puro. Além disso, a microestrutura dos filmes ficou mais homogênea com a adição da argila aos filmes. Ainda segundo os autores, o grau de hidrofílicidade das argilas influenciou bastante nas propriedades dos compósitos de argila e amido, sendo que a argila com hidrofílicidade intermediária apresentou os melhores resultados.

Nakason et al. (2013) modificaram amido de mandioca por meio da inserção de poli(acrilamida) (acrílico) neste biopolímero. Para isso projetaram um reator especial para que pudessem trabalhar com baixos teores de água durante todas as etapas. A primeira etapa envolveu a gelatinização do amido usando a proporção amido e água de 1:1. A reação de inserção propriamente dita envolveu a adição de um iniciador para provocar sítios ativos no polímero de amido e adição de solução aquosa do monômero acrilamida para polimerização *in situ* (*no local*). Segundo os autores, o amido assim modificado torna-se um polímero super absorvente (SAP) capaz de absorver grandes quantidades de água, e foi usado como fase dispersa em matriz de borracha natural para produção de borracha natural vulcanizada com capacidade de inchamento em água.

Conforme descrito pelos autores, este tipo especial de borracha possui não somente as propriedades típicas da borracha tais como alta resistência mecânica e

resiliência como também falta capacidade de absorver água e por isso encontra aplicações em muitos setores com destaque para área de construção civil.

2.7 Processos para obtenção de amido poroso modificado

Materiais porosos são amplamente usados em isolamento térmico, absorção de energia e aplicações estruturais devido às suas propriedades únicas tais como leveza, fluabilidade, acolchoamento, isolamento térmico e acústico, amortecimento de impacto e redução de custos (GAO et al. 2013).

A maior capacidade de absorção de choques das espumas em comparação com seus materiais densos similares pode ser explicada através da curva de um ensaio de compressão apresentada na Figura 6

Existem espumas poliméricas baseadas em diversos materiais e diversas origens, como PU, EVA e o amido. Espumas baseadas em amido poroso podem ser produzidas por meio de diferentes técnicas. As técnicas convencionais incluem: termo-compressão, extrusão, compressão/explosão, aquecimento em micro-ondas e crio-secagem (“freeze-drying”).

Figura 6 Curva de compressão versus deformação de material denso e espuma



Fonte: Adaptado de Svagan, 2008.

2.7.1 Termo-compressão

O processo de termo-compressão consiste em cozimento da dispersão aquosa de amido em molde fechado sob pressão para obtenção de placas que podem ser moldadas em bandejas ou outros formatos para embalagem de

alimentos. Este processo pode ser realizado em uma prensa hidráulica com duas placas aquecidas e um molde aquecido entre elas (200 °C / 0,36 MPa / 3 min). As placas aquecidas provocam a evaporação da água e o vapor produzido promove a formação da estrutura porosa e a gelatinização do amido (SCHMIDT; LAURINDO, 2010)

Schmidt e Laurindo (2010) usaram o processo de termo-compressão para preparar espumas de compósitos derivados de amido de mandioca, fibras celulósicas de eucalipto e calcário dolomítico e produzir bandejas biodegradáveis que podem ser usadas como embalagens para alimentos. De acordo com os autores, a tensão na ruptura para as bandejas de amido contendo 5% de fibras celulósicas foi de 3,03 MPa, enquanto as bandejas comerciais de poliestireno expandido (EPS) usadas para embalagens alimentícias em supermercados apresentaram uma tensão de 1.49 MPa. Segundo eles os resultados indicaram que o aumento na concentração de fibras celulósicas promove uma diminuição na densidade e na resistência à tração das amostras. Os valores da elongação na ruptura para as bandejas obtidas foram aproximadamente 20% mais baixos do que a elongação na ruptura observada para bandejas comerciais de poliestireno expandido.

Boonchaisuriya e Chungsiriporn (2012), também usaram o processo de termo-compressão para produção de espuma de amido. Neste trabalho os autores verificaram como a absorção de água e as propriedades mecânicas da espuma se comportavam com a variação dos teores de álcool polivinílico (PVA), glicerol e fibras de óleo de palma. De acordo com eles, a maior resistência à tração correspondeu à amostra com 7,5% de fibra. O alongamento aumentou com o aumento do teor de plastificante (glicerol) e a absorção de água diminuiu com o aumento do teor de PVA (altamente cristalino) em até 4%.

Apesar de ser um processo mais antigo, a termo-compressão para produção de bandejas porosas ainda é bastante usada conforme demonstra a pesquisa recente de Matsuda et al. (2013). As espumas de amido têm muitas características atraentes, no entanto, materiais produzidos a partir deste biopolímero tendem a exibir determinadas limitações de desempenho, tais como comportamento mecânico pobre e degradação hidrolítica muito rápida. A fim de superar esses inconvenientes os autores adicionaram dois tipos de nanoargilas organicamente modificadas (Cloisite® 10 A e 30 B) ao amido de mandioca. Cloisite® 10 A e 30 B são argilas

montmorilonitas sódicas que foram modificadas por troca catiônica, isto é, o cátion Na^+ presente entre as camadas da argila foram substituídos por um alquil cátion.

De acordo com os autores, todas as formulações estudadas produziram bandejas com formas bem definidas sem nenhuma trinca evidente. Foi reportado que a amostra fabricada exclusivamente com amido (amostra controle) mostrou alta absorção de água em todas as condições de RH (umidade relativa) em relação às amostras produzidas com nanoargilas. Exceto, sob 90% de RH, quando a presença de nanoargilas não evitou a absorção de água das amostras de amido e apresentou valores mais elevados de absorção de água do que as amostras controle. Isto foi atribuído a ação da água como plastificante. Neste caso o rompimento de algumas ligações hidrogênio entre cadeias do polímero aumentou o espaço molecular deixando os grupos hidrofílicos presentes na superfície da nanoargila expostos, o que fez com que estes materiais ficassem menos resistentes à absorção de água em condições de RH muito elevada.

A tensão na ruptura aumentou acentuadamente com a adição de nanoargila para todas as condições de RH em relação à amostra controle. Por outro lado a tensão na ruptura diminuiu com o aumento da umidade relativa, evidenciando o efeito plastificante da água demonstrado também pelo aumento dos valores de deformação na ruptura à medida que a umidade relativa aumenta.

Han et al. (2011) também usaram o processo de termo-compressão para produzir bandejas de amido direcionadas para embalagens de alimentos. De acordo com esses autores, em relação à viabilização dessas embalagens para produtos úmidos, já foi proposto o revestimento ou laminação da superfície do amido hidrofílico com polímeros sintéticos hidrofóbicos. Tal estratégia possui o inconveniente de impedir a ação de micro-organismos responsáveis pela biodegradação do produto quando produz um filme superficial com espessura de alguns micrometros. Em vista disso, os autores reportaram um tratamento à base de plasma a frio com dois tipos de gases fluorados. Nesse tipo de tratamento uma camada nanométrica de compostos de flúor fica depositada na superfície do amido e não diminui a sua velocidade de biodegradação. Uma ilustração do efeito de tal tratamento na superfície do amido está representada na Figura 7, a qual é uma reprodução parcial dos resultados apresentados pelos autores. Na Figura 7 é mostrado como um compósito de amido poroso com fibras de madeira de faia se comporta em relação a uma gota d'água que cai em sua superfície (medida de

ângulo de contato). Conforme pode ser observado, o tratamento proposto diminui muito a sensibilidade do polímero de amido à água.

Shey et al. (2006) misturaram látex de borracha natural à pasta de amido antes de termo processá-la para produzir as bandejas descartáveis. Segundo os autores, antes da cura do látex este se encontra na forma de uma emulsão aquosa e por isso pode ser uniformemente distribuído por toda a pasta de amido antes que a mesma seja processada. De acordo com os autores, essa estratégia permite aumentar a flexibilidade e a resistência à água de amidos porosos termo processados.

Figura 7 - Gotas d'água em amostras de bandeja de amido poroso antes e após tratamento de plasma a frio com CF_4 .

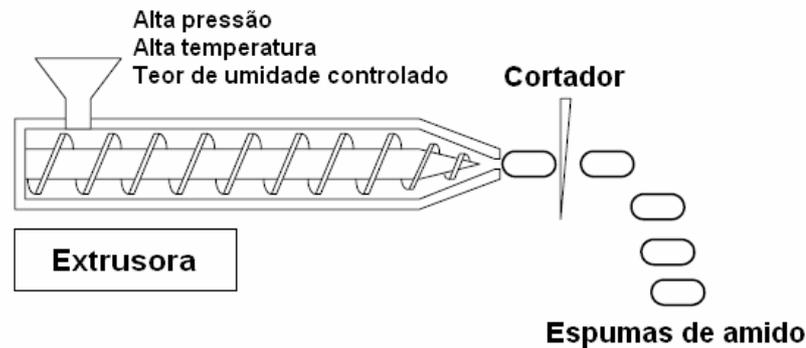


Fonte: HAN et al., 2011.

2.7.2 Extrusão

O processo de extrusão é baseado nos mesmos princípios do processo de termo-compressão, isto é, aquecimento, pressão e formação de vapor. Em relação ao amido, produz principalmente flocos de espuma usados em embalagens (Figura 8)

Figura 8 - Processo de extrusão para produção de espuma de amido.



Fonte: SRIROTH et al., 2006.

Segundo Debiagi et al. (2011) a extrusão é um processo altamente versátil de curta duração e não produz efluentes. Os autores avaliaram o efeito da adição de PVA [Poli(acetato de Vinila), quitosana e fibras de bagaço de cana no comportamento de extrudados de amido de mandioca poroso. Os autores ressaltaram que as fibras de bagaço de cana, um resíduo abundante das indústrias de açúcar e álcool, são baratas, atóxicas e facilmente recicláveis.

Neste trabalho as densidades encontradas para as formulações de espumas de amido ficaram mais altas do que o valor reportado para o poliestireno expandido. Tal resultado foi atribuído à presença de células abertas na espuma de amido, o que evita que o material continue a se expandir. Um alto índice de expansão (IE), relatado como a razão entre o diâmetro do floco de amido poroso e o diâmetro da matriz, indica espumas extrudadas de baixa densidade. No trabalho de Debiagi et al. (2011), o valor mínimo para EI foi obtido com o máximo de fibra (28%). Segundo os autores, a presença de fibras provocou o aumento na viscosidade da mistura originando um material menos expansível com menor tamanho médio de células, parede célula mais espessa e densidade mais alta. Ao contrário do esperado, o aumento da densidade não se traduziu no aumento da resistência à compressão. As espumas com teores mais altos de fibra apresentaram redução na resistência à compressão. Os autores atribuíram este resultado à formação de estruturas não homogêneas conforme foi observado pela microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.7.3 Compressão/explosão

O processo chamado de compressão/explosão foi projetado para ser um processo que permite obter amido poroso a partir de pasta de amido com baixo teor

de umidade. O processo consiste de uma etapa de compressão da pasta de amido dentro de um molde aquecido. Em seguida a pressão é liberada instantaneamente permitindo a expansão da pasta e preenchimento do molde (GLENN; ORTS, 2001).

Este processo foi utilizado por Glenn e Orts (2001) para desenvolvimento de embalagens para alimento tipo concha “abre e fecha”. Segundo os autores, uma grande vantagem do processo é a sua rapidez para expansão e preenchimento do molde (10s). No entanto, comparado com outras embalagens comerciais que deformam em compressão sem fraturar, as embalagens de amido poroso produzidas pelo processo de compressão/explosão eventualmente fraturaram durante a deformação e tinham um módulo compressivo bem mais alto indicando que eram mais duras que as embalagens comerciais analisadas.

2.7.4 Aquecimento em micro-ondas

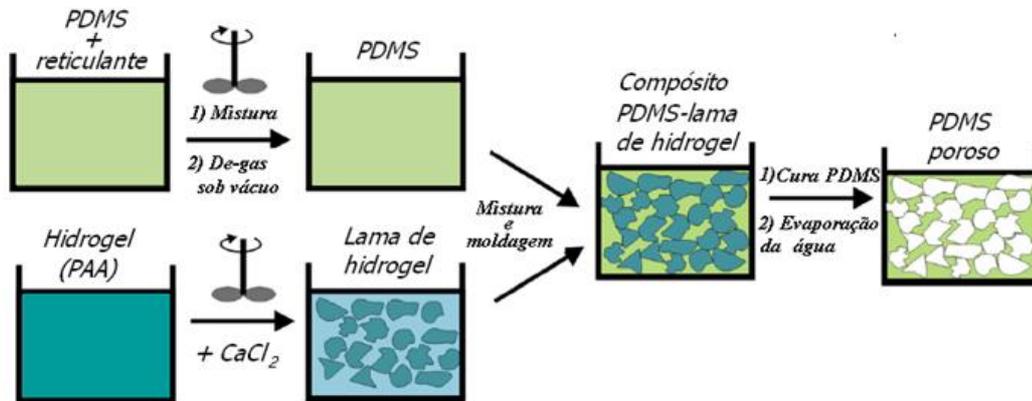
A expansão provocada por aquecimento em micro-ondas envolve a expansão de grânulos de amido formulado produzidos por extrusão (ZHOU; SONG; PARKER, 2006). Mais detalhadamente, os grânulos de amido processados por extrusão são pré-aquecidos (165 °C) e colocados no centro do prato giratório do micro-ondas por cerca de 60s na potência máxima. De acordo com Zhou, Song e Parker (2006) os grânulos formulados processados por extrusão são compactos para o transporte e armazenagem. Assim como no processo anterior, tais grânulos podem ser expandidos em moldes para produção de diferentes formas de embalagens as quais seriam difíceis de ser produzidas somente pelo processo de extrusão.

2.7.5 Crio secagem

Na técnica de crio secagem a água presente no polímero de amido é congelada em cristais de gelo e a partir da sublimação desses cristais, isto é, passagem do estado sólido para o estado gasoso, é obtida uma estrutura porosa. Deste modo a porosidade do material é controlada pelo teor de água no polímero (SVAGAN, 2008)

Além dos métodos mais usuais, diferentes estratégias de obtenção do amido poroso vêm sendo reportadas. Em comum, tais técnicas visam à obtenção de uma porosidade controlada. Rutkevičius *et al.* (2012) exploraram uma rota na qual hidrogéis são utilizados como matriz para obter porosidade em diversos substratos orgânicos ou inorgânicos. A Figura 9 ilustra como este método foi aplicado para produzir silicone poroso.

Figura 9 - Obtenção de PDMS poroso utilizando hidrogel como matriz.



PDMS= poli(dimetil siloxano); PAA= poli(acrilamida). Fonte: Adaptado de Rutkevičius et al., 2012.

Segundo os autores, embora tenha ocorrido redução de densidade após a modelagem com o hidrogel, houve uma significativa contração dos materiais após a secagem, além dos materiais se tornarem mais frágeis. Apesar disso, do ponto de vista dos autores o método proposto tem potencial para ser usado na produção de materiais porosos.

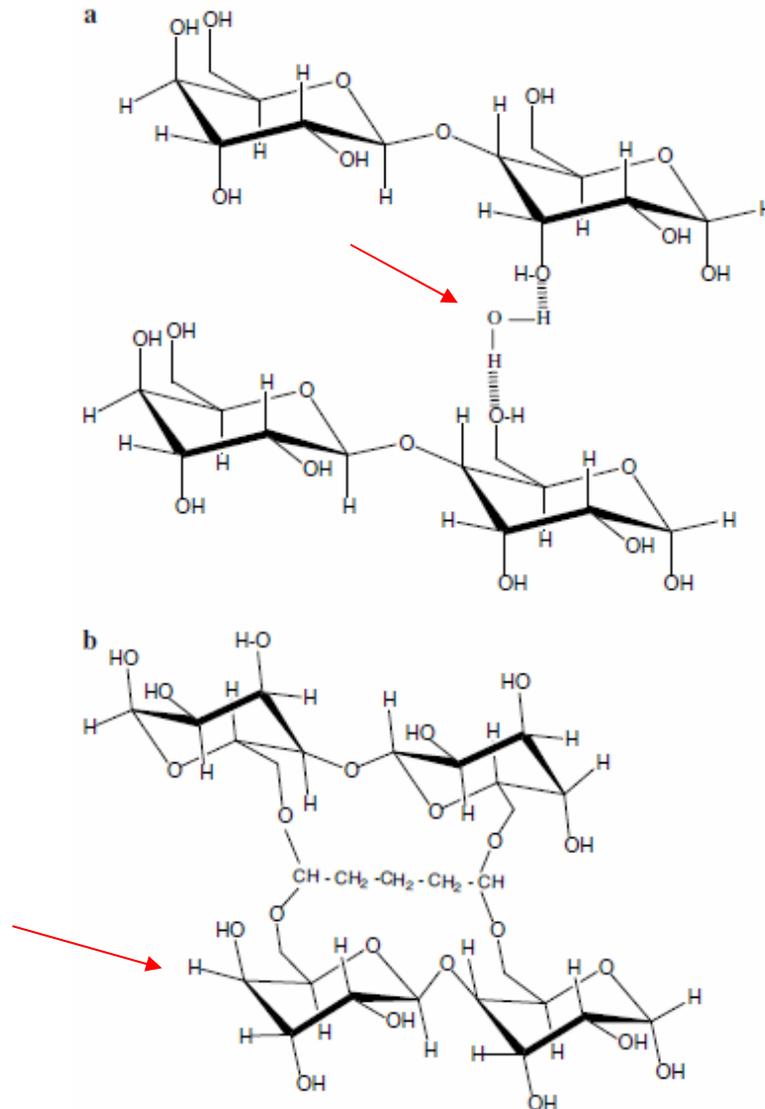
Qian, Chang e Ma (2012) produziram amido poroso através de uma técnica baseada no congelamento do gel de amido com posterior substituição dos cristais de gelo por etanol pela imersão dos cubos de gel de amido congelado em etanol à temperatura ambiente. A etapa final envolveu a secagem dos cubos para a remoção do etanol e obtenção das estruturas porosas de amido. De acordo com os autores, nas amostras submetidas a um único ciclo de congelamento, à medida que a concentração do gel de amido aumentou de 5% até 20%, o tamanho dos poros e a densidade aparente diminuíram. Nas amostras submetidas a dois ciclos de congelamento a concentração do gel de amido não teve influência relevante no tamanho dos poros e densidade aparente.

Chang et al. (2012) utilizaram esta mesma técnica de congelamento/troca de solvente para obtenção de amido poroso. Segundo os autores, a esterificação do amido, uma das modificações químicas do amido mais usuais, normalmente é realizada em condições drásticas como altas temperaturas e pressão. A utilização do amido poroso, o qual possui maior área superficial que o amido denso, viabilizou a reação de esterificação do amido em condições mais amenas.

O processo de El-Tahlawy, Venditti e Pawlak (2007) para produção de espuma microcelular de amido envolveu uma etapa prévia de reticulação do amido

gelatinizado com glutaraldeído. O glutaraldeído é um dialdeído muito usado como agente reticulante e limita a interação do amido com a água. A reticulação das macromoléculas de amido com glutaraldeído ocorre através de adição nucleofílica de um grupo hidroxila ao grupo carbonila formando ligações hemiacetal (Figura 10).

Figura 10 - Interações entre a cadeia do amido (a) com água e (b) com glutaraldeído.



Fonte: Adaptado de El-Tahlawi, Venditti e Pawlak, 2007.

Na técnica de troca de solvente usada pelos autores o etanol anidro é adicionado sob forte agitação à solução de amido gelatinizado e reticulado. Dessa forma o solvente de maior tensão superficial (água) é substituído pelo de menor tensão superficial (etanol). Segundo os autores, o amido poroso é formado quando a solução chega ao equilíbrio. Após filtração a vácuo o precipitado de amido poroso

é seco. Como a tensão superficial da interface ar/etanol é a terça parte da tensão superficial da interface ar/água, as forças capilares existentes são mais fracas quando a secagem é feita a partir do etanol em relação à água evitando o colapso da espuma. Em relação à adição de glutaraldeído, os autores consideram que proporciona a resistência elástica necessária para evitar o colapso da espuma quando a água é removida via etanol

2.8 Compósitos reforçados por fibras de bambu

2.8.1 Bambu

O bambu possui características privilegiadas, pois ele pode ser ao mesmo tempo leve, duro e resistente. O bambu constitui uma fonte renovável de rápido crescimento.

Em pesquisas anteriores (DELGADO, 2011) foi provado o potencial do bambu em fixar mais carbono que outros tipos de árvores. Além de proteger o solo contra erosões, ele pode ser plantado em terrenos onde o solo é pobre.

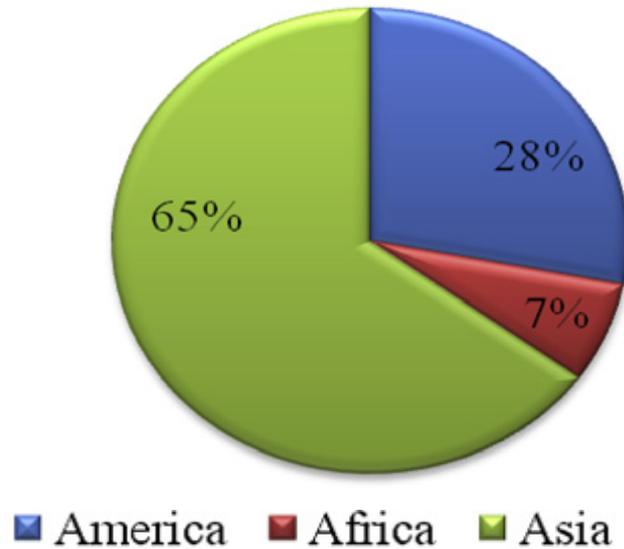
O bambu pode ser encontrado em todos os continentes, exceto no continente europeu, a Figura 11 apresenta o percentual de bambu encontrado em diversos continentes. O Brasil possui 34 gêneros e 232 espécies de bambu. A área total de bambuzais cultivados no Brasil pode chegar a 8 milhões de hectares. No nordeste brasileiro são cultivados quarenta mil hectares de *Bambusa Vulgaris* para a produção de pasta celulósica, com capacidade instalada de 72.000 toneladas/ano.

No Brasil, o bambu é pouco utilizado em comparação às espécies arbóreas ou madeiras, apesar da possibilidade de ser utilizado como material fibroso. Ele geralmente é utilizado desde a simples queima na geração de energia até a produção de celulose e papel (Guimarães, et.al. 2010).

O bambu é uma alternativa sustentável para o desenvolvimento de compósitos devido as suas características favoráveis, segundo (AHMAD, 2000) o bambu é um material anisotrópico, isto é possui propriedades mecânicas particulares nas três direções: longitudinal, tangencial e radial.

Estudos anteriores (KHALIL, 2012) compararam a eficiência do bambu a da fibra de vidro em compósitos.

Figura 11 - Percentual mundial de bambu encontrado em diversos continentes.



Fonte: KHALIL et al 2012

2.8.2 Extração das fibras de bambu

A fibra do bambu é oriunda da “árvore” do bambu e é dividida em dois tipos: a fibra natural que é utilizada sem nenhum tipo de processamento mecânico ou químico, ou a fibra regenerada que é tratada por meio de processamento mecânico ou químico (KHALIL et al, 2012).

Segundo (KHALIL et al, 2012), o processo de obtenção da fibra de bambu regenerada, seja quimicamente ou mecanicamente, inicia-se sempre com a divisão de tiras do bambu e o tipo de processo seguinte depende da utilização da fibra.

O processamento químico mais comum e menos demorado para o tratamento das fibras inclui hidrólise alcalina (NaOH) para produzir fibras de celulose (Figura 12) e em seguida branqueamento multifase através de dissulfureto de carbono.

No processo mecânico o bambu é inicialmente triturado e tratado por enzimas para a formação da massa esponjosa, e as fibras individuais são obtidas através de pentes mecânicos (Figura 13). Apesar de menos agressivo ao meio ambiente, este processo é mais caro quando comparado com o processamento químico (KHALIL et al, 2012).

Figura 12 - Fibra de bambu modificada quimicamente.



Figura 13 - Fibra de bambu modificada mecanicamente



2.8.3 Compósitos de poliéster reforçados com fibra de bambu

Os estudos mais recentes sobre compósitos de poliéster reforçados por fibras de bambu reportaram que a melhoria nas propriedades destes compósitos se deve a tratamentos químicos feitos nas fibras (KHALIL, 2012).

As fibras que receberam tratamento alcalino com diferentes concentrações de hidróxido de sódio (NaOH) apresentaram melhores propriedades mecânicas devido a baixa concentração de água, tornando os compósitos mais duráveis.

O tratamento com anidrido maleico melhorou as propriedades mecânicas dos compósitos, bem como sua resistência à água.

O tratamento por benzoilação por permanganato melhorou a interação entre a matriz polimérica e a fibra (KHALIL, 2012).

2.8.4 Compósitos de epóxi reforçados com fibra de bambu

Os compósitos de epóxi reforçados com fibras de bambu possuem excelente resistência ao desgaste quando comparados ao epóxi puro.

Outra característica das resinas epóxi é serem bons isolantes elétricos. A fabricação de compósitos de epóxi-bambu com esta finalidade foi estudada e os resultados obtidos foram alta resistividade, boas propriedades mecânicas e baixo ângulo fibrilar. Esses resultados indicam que esses compósitos podem ser uma alternativa barata para a fabricação de dielétricos.

A utilização de silano no tratamento das fibras de bambu para fabricação de compósitos epóxi-bambu resultou em compósitos com melhoria em suas propriedades mecânicas de tração e flexão. Já os compósitos com fibras de bambu mercerizadas (que são fibras que recebem uma aplicação a frio de soda cáustica concentrada para melhorar a hidrofiliabilidade da fibra) e tratadas por silano apresentaram uma redução significativa nas mesmas propriedades.

A Figura 14 mostra pranchas fabricadas a partir de compósitos epóxi-bambu. As fibras de bambu com tratamento alcalino ou silano apresentaram melhores ligações interfaciais entre a matriz e a fibra. O tratamento alcalino ajuda na remoção de impurezas e a adição de silano diminuiu os índices de absorção de água.

Figura 14 - O uso de compósito de resina epóxi, fibra de vidro e bambu para fabricação de pranchas



Fonte: <http://www.bossboards.com/tecnologia.html>

O índice de vazios e a densidade destes compósitos dependem do teor de fibras utilizados. Uma relação linear foi observada para diminuição de peso destes compósitos em relação à matriz (KHALILI 2012).

2.8.5 Compósitos de resina fenólica reforçados com fibra de bambu

Como nos demais compósitos citados, foi comprovada a eficiência do tratamento alcalino das fibras de bambu para a fabricação de compósitos de resina

fenólica-bambu. Resistência aos raios UV, melhor estabilidade térmica, menor absorção de água e melhor relação interfacial entre a matriz e a fibra foram observadas nestes compósitos.

As propriedades mecânicas destes compósitos apresentaram melhorias, mas outros fatores como concentração das fibras, orientação das fibras, a utilização de compatibilizantes também são responsáveis pela melhoria no desempenho destas propriedades (KHALIL, 2012).

2.8.6 Compósitos de polipropileno reforçados com fibra de bambu

Um estudo (KHALIL, 2012), comprovou a viabilidade de substituição da fibra de vidro por fibra de bambu em compósitos de polipropileno (PP), as fibras de bambu apresentaram melhores resultados quando comparadas as fibras de juta, abacaxi e bananeira.

A utilização de anidrido maleico como compatibilizante nos compósitos PP-bambu melhorou propriedades mecânicas dos compósitos bem como a estabilidade térmica e relação interfacial entre a fibra e a matriz. Já os valores reológicos, que são valores da deformação de um corpo sob a influência de uma tensão, dependiam do percentual de fibra utilizado.

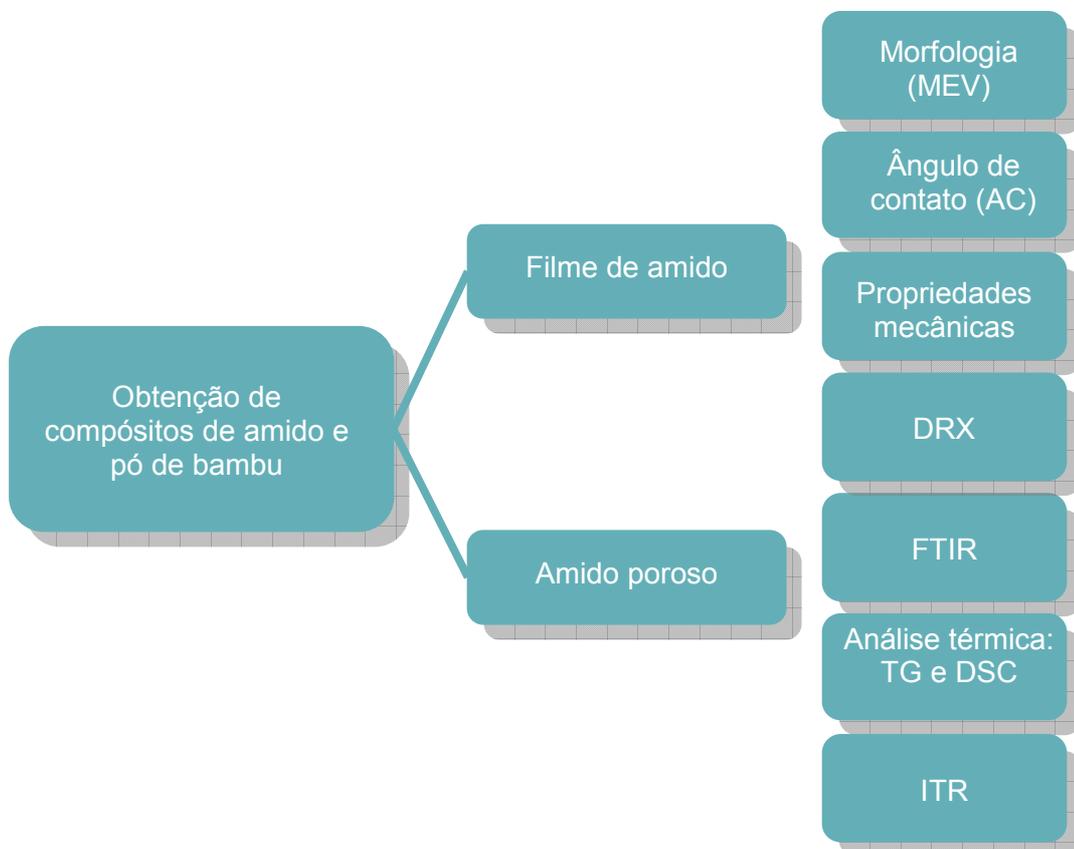
Outras pesquisas (KHALIL, 2012), estudaram a modificação da matriz ao invés da fibra. O PP foi modificado utilizando o anidrido maleico para melhorar a interação entre os grupos hidroxil e a fibras de bambu. Nesta pesquisa o aumento das propriedades mecânicas destes compósitos em relação aos compósitos tradicionais foi relatado.

Capítulo 3

Parte Experimental e Metodologia

A metodologia adotada para os procedimentos experimentais pode ser resumida de acordo com o Esquema 2.

Esquema 2 - Resumo da metodologia dos procedimentos experimentais.



3.1 Obtenção de compósitos

Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos utilizando o amido termoplástico (AT) como matriz e pó de bambu em diferentes concentrações (5%, 10%, 15%, 20%, e 40%) como fase dispersa dando origem aos compósitos (APB-5, APB-10, APB -15, APB-20 e APB-40 respectivamente). Também foram desenvolvidos compósitos utilizando o amido termoplástico (AT) como matriz e pó de bambu em diferentes concentrações (5% e 20%) e 1% micro esferas de vidro como fase dispersa dando origem aos compósitos (APB-5 ME-1 e APB-20 ME- 1, respectivamente) e como amostra controle foram desenvolvidos compósitos utilizando amido termoplástico (AT) e 10% de micro esferas de vidro. (AME-10).

3.1.1 Materiais

- Bambu da espécie *Phyllostachys Heterocycla*, com idade aproximada de três anos, fornecidas e coletadas pela bambuzeria Cruzeiro do sul, situada em Ravena, distrito da cidade de Sabará em Minas Gerais;
- amido de mandioca (Amidos Nivaraí);
- Glicerol (Synth);
- Microesferas de vidro (Sigma-Aldrich) com tamanhos entre 9-13µm.

3.1.2 Preparação do pó de bambu

Para obtenção do pó de bambu, as amostras de bambu foram trituradas em carpintaria utilizando lixadeira de fita. Foi selecionada a fração de grãos que passou pela peneira ASTM-200 (abertura 0,075mm).

3.2 Obtenção dos compósitos na forma de filmes

Neste trabalho foram desenvolvidos compósitos utilizando o amido termoplástico (AT) como matriz e pó de bambu em diferentes concentrações (5%, 10%, 15%, 20%, e 40%) como fase dispersa dando origem aos compósitos (APB-5, APB-10, APB -15, APB-20 e APB-40 respectivamente).

Os compósitos na forma de filme foram processados no Laboratório de Polímeros e Compósitos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFMG (Lepcom). Primeiramente o amido de mandioca foi gelatinizado em água e glicerol. Em um balão de 250 mL de duas vias foram adicionados sob agitação mecânica

(340 RPM) 7g do amido a 90 mL de água deionizada. A esta dispersão foram adicionados 3 g de glicerol e em seguida foram adicionados 0,5 g, 1 g, 1,5 g, 2,0g e 4,0g do pó de bambu para produção das amostras APB-5, APB-10, APB-15, APB-20, APB-40 respectivamente. A mistura foi aquecida em manta até a temperatura aproximada de 70⁰C, na qual ocorre a gelatinização do amido (58-70⁰C) (KARR 2007). O tempo de duração do processo de gelatinização é de aproximadamente 30 minutos. Os compósitos foram vazados (casting) em moldes de polietileno (110 mm x 150 mm) e inseridos na estufa para secagem por 24 horas na temperatura de 60⁰C. O Esquema 3 ilustra o processo de preparação dos compósitos.

Esquema 3 – Fluxograma do processo de obtenção do compósito amido-bambu.



3.3 Obtenção dos compósitos porosos

Também foram desenvolvidos compósitos utilizando o amido termoplástico (AT) como matriz, pó de bambu em diferentes concentrações (5% e 20%) e 1% micro esferas de vidro como fase dispersa dando origem aos compósitos (APB-5 ME-1 e APB-20 ME- 1, respectivamente).

O Esquema 4 ilustra o processo de preparação dos compósitos

Esquema 4 – Fluxograma do processo de obtenção do compósito amido-bambu.



3.4 Caracterização dos compósitos

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície de fratura das amostras (pó de bambu e compósitos) previamente recobertas com ouro foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento modelo SHIMDZU SSX-550 SUPERSCAN. A partir dessa análise pôde-se obter informações tais como geometria das partículas de bambu, grau de dispersão da fase dispersa na matriz e adesão do pó de bambu na matriz do polímero de amido.

4.5.5. Medida do ângulo de contato

A sensibilidade à umidade foi avaliada pela forma da gota de água depositada sobre a superfície das amostras dos filmes de amido (controle) e compósitos, ou seja, através da medida do ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com auxílio de um goniômetro DSA100 (KRUSS). Os resultados representam as médias entre os ângulos direito e esquerdo, obtidos após deposição de gotas com volume padronizado (10 µL), sobre filmes com dimensões de 2 cm x 2 cm. Foram feitas três medições consecutivas, à temperatura ambiente, empregando o modo Surface Energy do software, que permite a medida direta do ângulo de contato (em graus). Esse ensaio foi realizado no laboratório de biomateriais do CEFET-MG.

3.4.2 Propriedades mecânicas

Os corpos de prova das amostras de polímero de amido puro (controle) e dos compósitos foram produzidos de acordo com a norma ASTM D-638. Foram avaliadas propriedades mecânicas tais como módulo de Young, tensão na ruptura e alongamento na ruptura por de ensaio de tração realizado com auxílio da máquina de ensaio universal SHIMADZU Autograph AG-X, com velocidade de deslocamento de 50 mm/min e célula de carga com capacidade máxima de 10KN. O afastamento entre as garras foi de 50 mm.

3.4.3 Difratometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas dos materiais poliméricos foram registrados em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-7000 utilizando radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15428$ nm), tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas no modo varredura contínua com velocidade 20 min^{-1} no intervalo de ângulo de Bragg (2θ) de 10 a 800. Os difratogramas foram obtidos a partir de filmes.

O grau de cristalinidade (GC) foi calculado pelo programa Microcal Origin[®] versão 8.0 de acordo com a equação abaixo, onde AP é a área dos picos e AT a área total.

$$GC = \frac{AP}{AT} \cdot 100$$

3.4.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Os experimentos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram realizados em um espectrofotômetro Nicolet modelo 6700. Os espectros foram obtidos com filmes secos utilizando-se a técnica de ATR (reflexão total atenuada) em que as amostras foram pressionadas contra um cristal de ZnSe. Os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.4.5 Análise térmica

O perfil de degradação térmica, ou estabilidade térmica que o pó de bambu, o amido puro e os compósitos apresentam quando submetidos a uma varredura de temperatura foram caracterizados através de termogravimetria (TG). Os experimentos de TG serão realizados com auxílio de uma termobalança SHIMADZU DTG-60H sob atmosfera de nitrogênio (100 mL/min). Amostras com cerca de 10 mg foram pesadas em um cadinho de alumínio e aquecidas com uma

razão de aquecimento de 20 °C/min desde a temperatura ambiente até a temperatura de 600 °C.

As propriedades térmicas do amido puro e dos compósitos foram investigadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando-se um equipamento SHIMADZU DSC 60 sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.). Foi preparada uma suspensão contendo 200 mg de amido e 1 mL de água. No caso da amostra ABP-40 foi adicionada à suspensão 80 mg de pó de bambu e da amostra AM-ME-10, 20 mg de microesferas de vidro. Uma alíquota da suspensão (10 mg) aquecida com razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ a partir da temperatura ambiente (±30 °C) até 100 °C.

No caso da presente pesquisa os experimentos de DSC foram usados para analisar a possível alteração na temperatura de gelatinização do amido devido à presença do pó de bambu e das microesferas.

3.4.6 Termografia por infravermelho (IRT)

A termografia por infravermelho foi utilizada para analisar as diferenças nos padrões de distribuição de temperatura dos compósitos, bem como sua capacidade de absorção e perda de calor de acordo com interferências externas. Os ensaios foram realizados com auxílio de uma câmera de visão térmica Thermocam Flir modelo P640 High. Este dispositivo permite obter imagens térmicas e visuais na faixa entre -20 °C e 250 °C. As imagens foram interpretadas por meio do software CAMTM Quick Report 1.2 SP1 Flir Systems, 2009.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente são apresentados os resultados relacionados à caracterização dos compósitos sob forma de filme e a seguir os resultados relacionados à caracterização do amido na forma porosa. Ambas as formas são propostas para materiais com potencial aplicação em embalagens para alimentos.

4.1 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As Figura 15 a Figura 19 apresentam as micrografias da superfície e da superfície de fratura dos compósitos APB-5, APB-10, APB-15, APB-20 e APB-40 em dois aumentos.

Figura 15 - Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-5 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-5 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x.

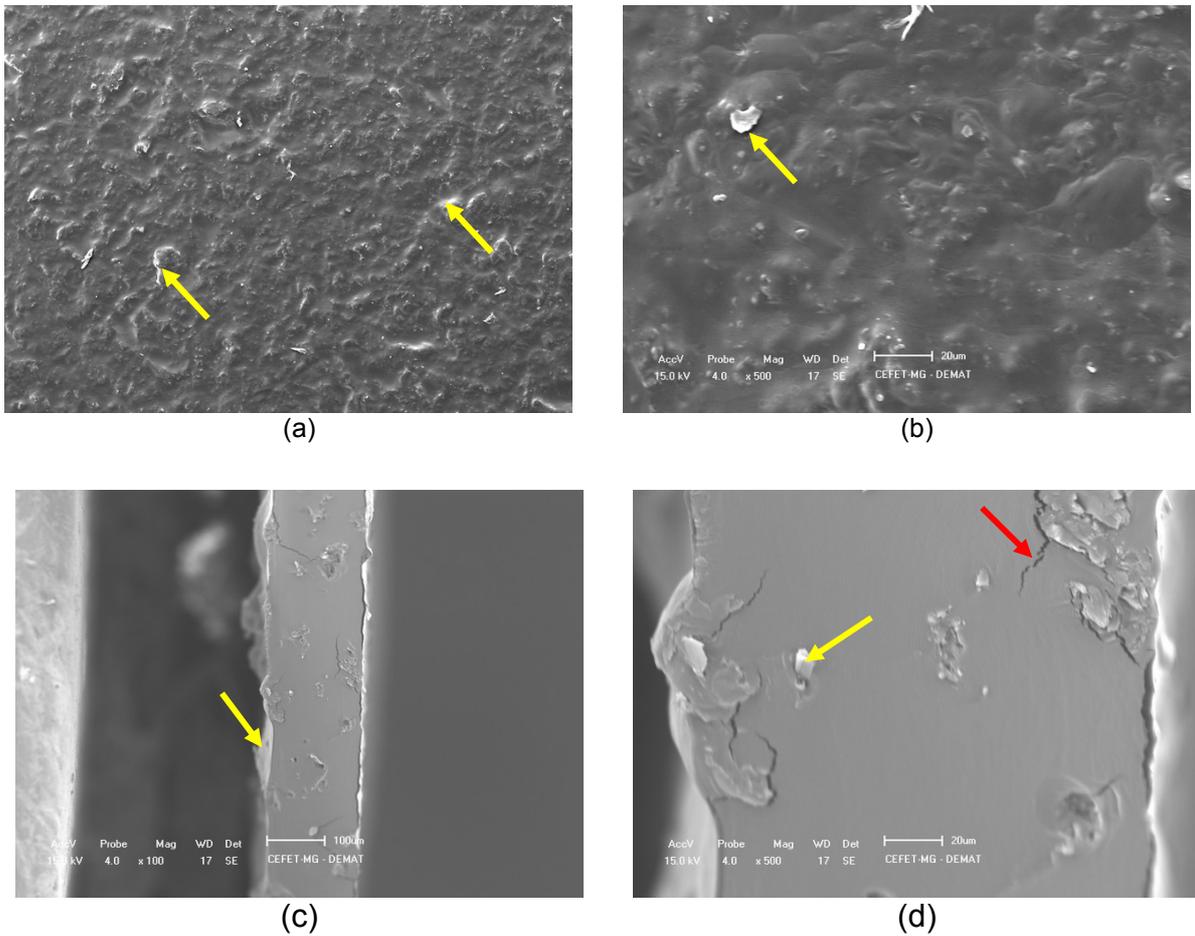
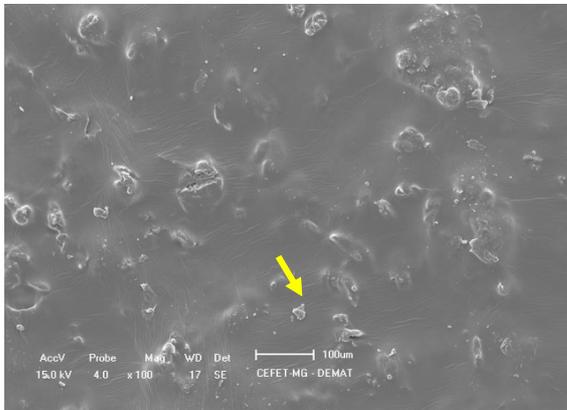
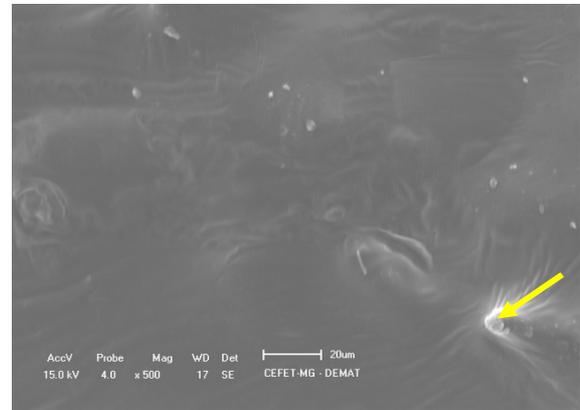


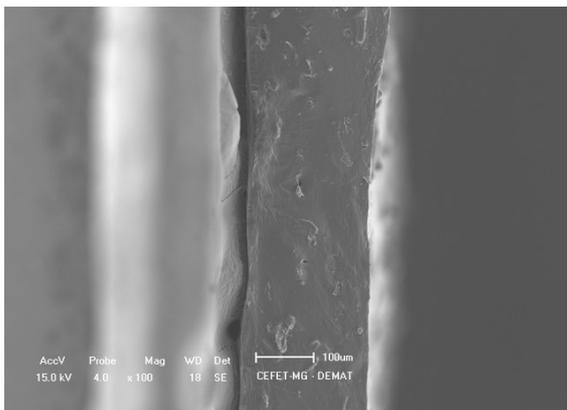
Figura 16 - Micrografias Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-10 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-10 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x.



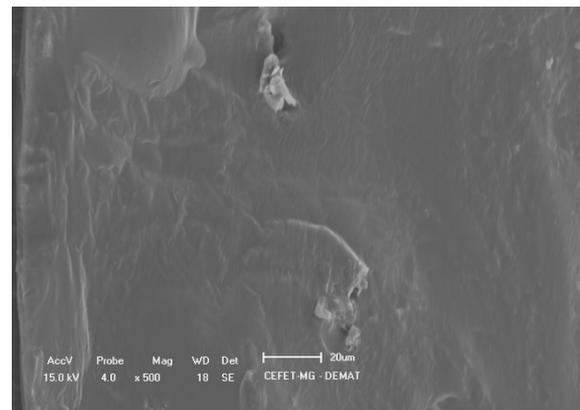
(a)



(b)

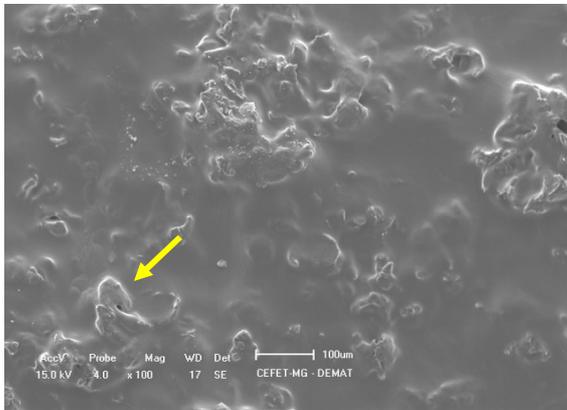


(c)

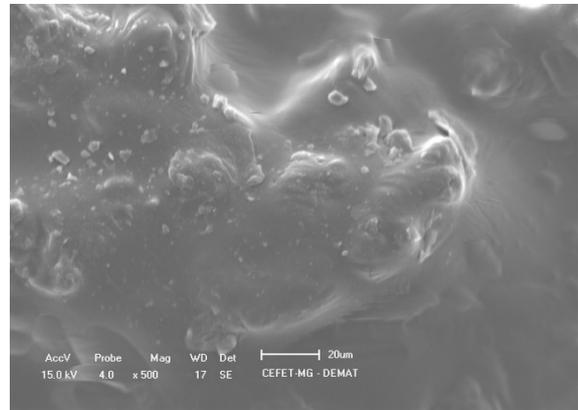


(d)

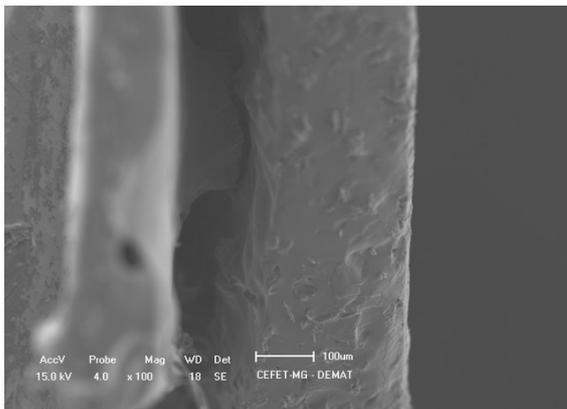
Figura 17 – Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-15 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-15 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x



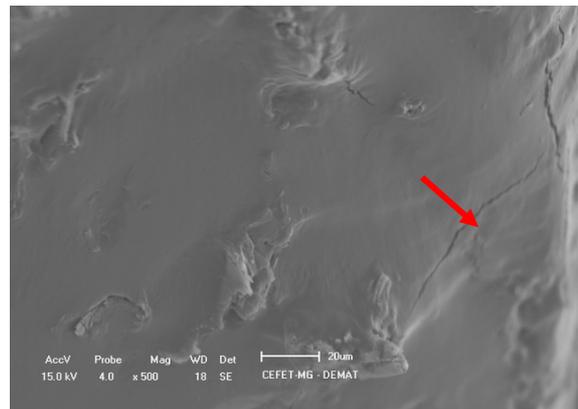
(a)



(b)

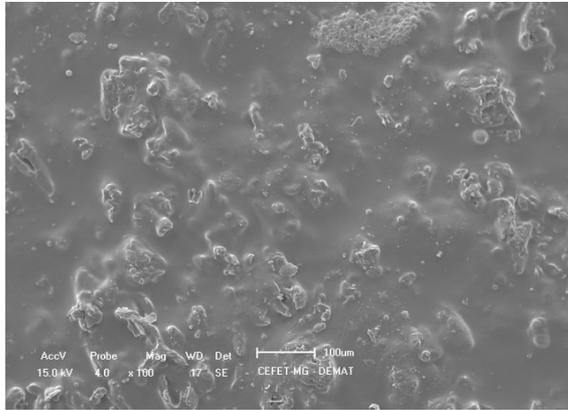


(c)

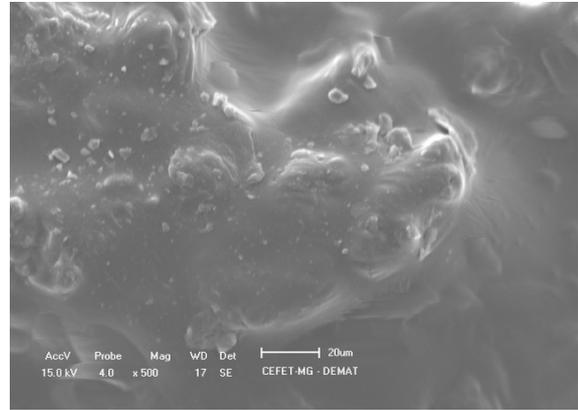


(d)

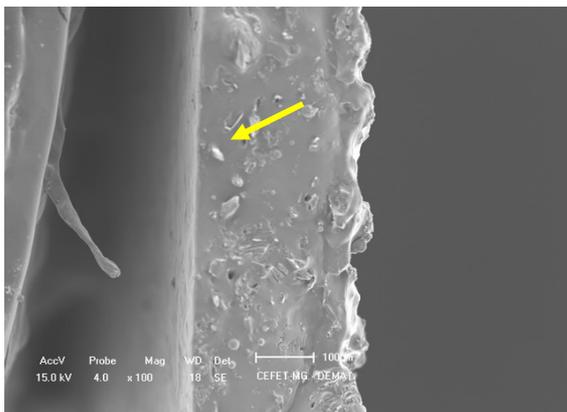
Figura 18 - Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-20 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-20 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x.



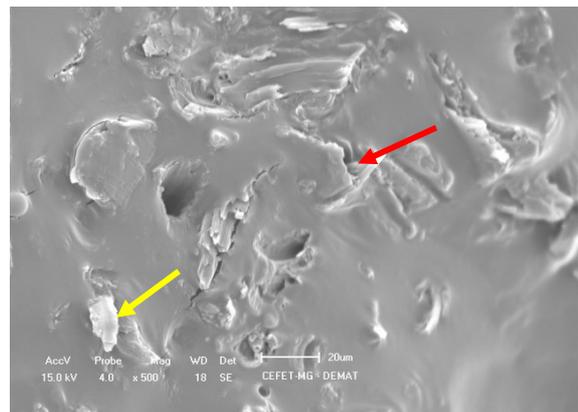
(a)



(b)

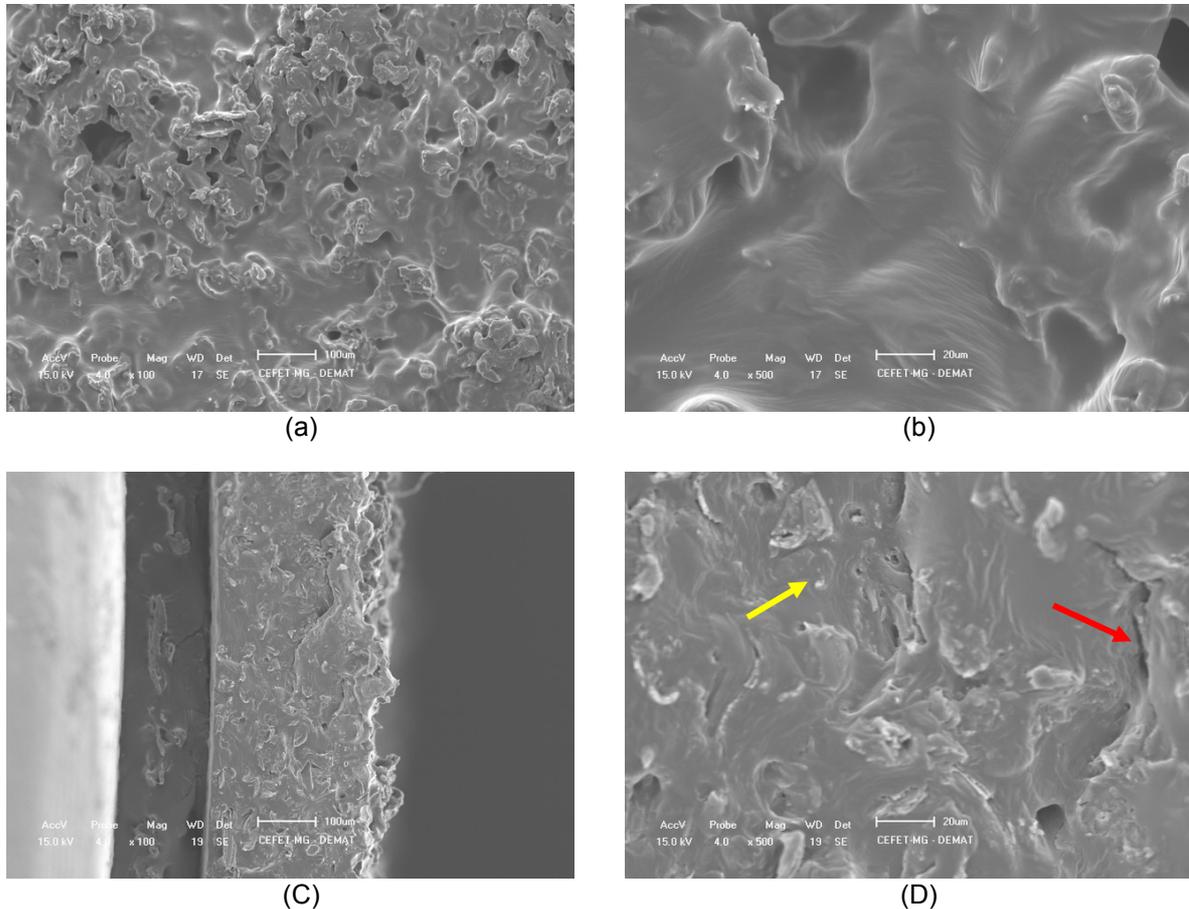


(c)



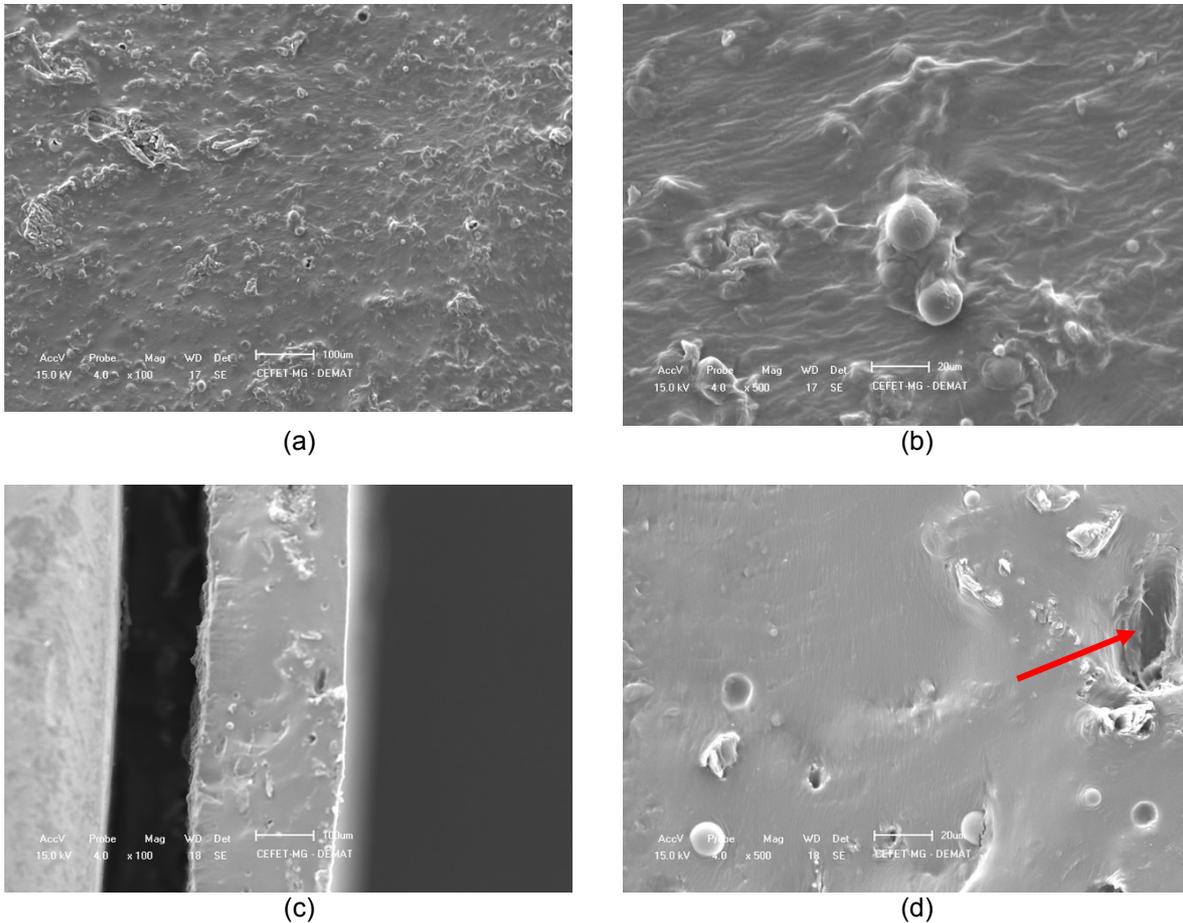
(d)

Figura 19 – Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-40 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-40 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x



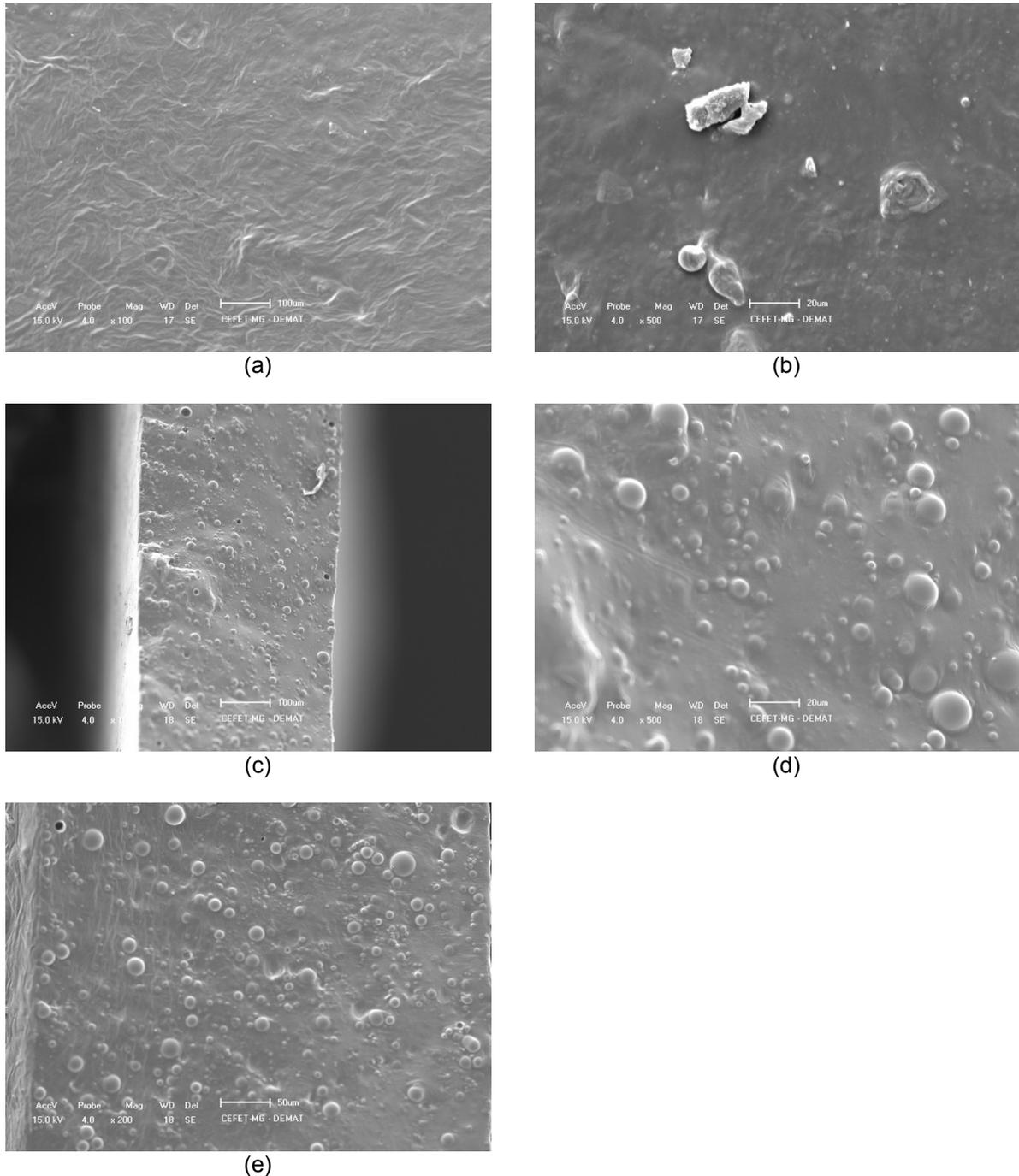
Conforme pode ser observado da Figura 15 à Figura 19, ainda existem grânulos de amido que não foram totalmente solubilizados na solução (setas em amarelo). Por outro lado, ao contrário de Delgado et al. (2012) que observou o desprendimento de fibras de bambu da matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD), devido à similaridade existente entre as estruturas químicas do amido e das fibras de bambu não foi observado o desprendimento de fibras da matriz na microscopia da superfície fraturada, porém foram encontradas regiões com rachaduras (setas em vermelho). Tal comportamento sugere que o pó de bambu pode estar funcionando como carga, mas não como agente de reforço. Ou seja, o pó de bambu não conseguiu absorver as tensões geradas durante a fratura dos compósitos. Os resultados apresentados sugerem que a agitação para preparação dos compósitos (manual) não foi eficiente para a total solubilização dos grânulos de amido e nem para a incorporação completa do pó de amido na matriz. É possível

Figura 21– Micrografias (MEV) da superfície do compósito APB-20-ME-1 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito ABP-20- ME -1 com aumentos de: (c) 100x e (d) 500x.



O compósito APB-5ME-1 (Figura 20) demonstra ter menos grânulos de amido não dissolvidos em sua superfície. Tal observação pode indicar que a presença das microesferas de vidro, através de atrito, auxiliou o processo de mistura durante a preparação do compósito contribuindo para homogeneização do sistema. Além disso, as micrografias referentes à superfície de fratura, apesar de apresentarem uma interfase abrupta, não mostram a presença de rachaduras acentuadas, o que pode ser indicativo que as microesferas têm um melhor desempenho em termos de atuação como reforço. Por outro lado, o compósito ABP-20ME-1 volta a apresentar rachadura em sua superfície de fratura (seta em vermelho). Esse fato sugere que com o aumento do teor de pó de bambu a presença das microesferas não foi suficiente para homogeneizar completamente o sistema durante a obtenção dos compósitos

Figura 22 – Micrografias (MEV) da superfície do compósito AME-10 com aumentos de: (a) 100x e (b) 500x e a fratura do compósito AME-10 com aumentos de: (c) 100x , (d) 500x, e (e) 200x



Conforme pode ser observado, a superfície do compósito AME-10 é predominantemente homogênea sem a indicação de grânulos de amido não dissolvidos. Tal observação reforça a hipótese que as microesferas auxiliam no processo de mistura durante a gelatinização do amido evitando que restem grãos não dissolvidos. A Figura 9b ressalta uma forma que foi atribuída à presença de

microesferas aglomeradas, visto que a esse compósito foi incorporado o teor de 10% de microesferas com teor quase submicrométrico. Através da superfície de fratura (Figuras 9 c, d,e), percebe-se que ao contrário de Barboza e colaboradores (BARBOZA, 2002), as microesferas não se destacaram da matriz durante a fratura. Esse comportamento pode ser atribuído à hidrofiliabilidade das microesferas de vidro, o que aumenta a adesão com a matriz também hidrofílica. O compósito poroso obtido com predominância de poros fechados vem ao encontro da potencial aplicação proposta para embalagens, trazendo como benefício principal a absorção e choque.

4.2 Medida do ângulo de contato

Molhabilidade é a habilidade de um líquido em manter contato com uma superfície sólida, resultante de interações intermoleculares quando os dois são colocados juntos. O grau de umectação (molhabilidade) é determinado por um equilíbrio das forças de aderência e coesivas. Pode ser determinada a partir do ângulo que o líquido forma na superfície de contato com o sólido, denominado ângulo de contato. (LÉVY, 1993)

Em superfícies poliméricas além das tensões superficiais outros fatores como rugosidade, heterogeneidade química, orientação molecular e solubilidade parcial do polímero, no caso de mistura polimérica influenciam nas medidas do ângulo de contato.

As Figura 23 Figura 24 ilustram respectivamente o comportamento da gota de água na superfície dos compósitos com pó de bambu e pó de bambu e/ou microesferas de vidro em comparação com o amido termoplástico (controle).

Figura 23– Formato da gota de água sobre a superfície dos filmes de: (a) amido termoplástico (controle), (b) APB-5, (c) APB-10, (d) APB-15, (e) APB-20 e (f) ABP-40.

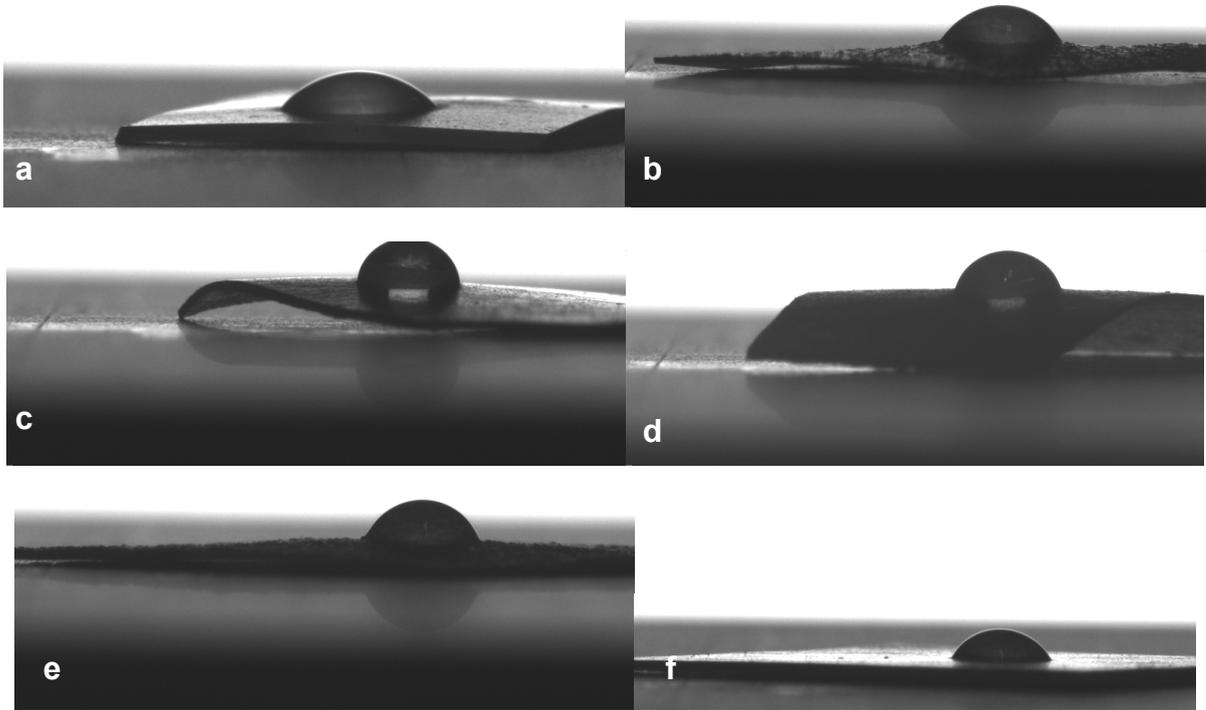
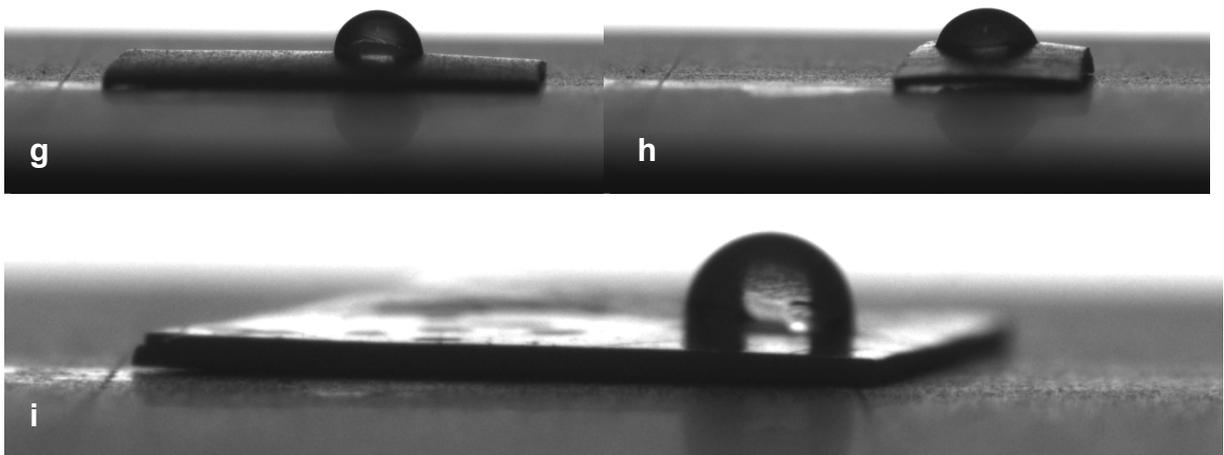


Figura 24– Formato da gota de água sobre a superfície dos filmes de: (g) APB-5 ME-1, (h) ABP-20 ME-1 e (i) AM-ME-10



Os ângulos a partir dos quais as superfícies dos materiais podem ser considerados hidrofílicos ou hidrofóbicos variam de acordo com os intervalos apresentados na Tabela 4 (SILVA, 2010).

Tabela 4 - Valores para os quais os materiais são considerados hidrofílicos ou hidrofóbicos.

	Superfície totalmente hidrofílica	Superfície predominantemente hidrofílica	Superfície totalmente hidrofóbica
Valores de θ	0°	$0^\circ < \theta < 90^\circ$	$90^\circ < \theta < 180^\circ$

A Tabela 5, a Tabela 6 e a Tabela 7 apresentam os valores médios dos ângulos de contato obtidos, com seus respectivos desvios padrões relativos às medidas realizadas na amostra controle e nos compósitos na forma de filme denso (Tabela 5 e Tabela 6) e na forma de amido poroso (Tabela 7).

Tabela 5 - Valores médios dos ângulos de contato e seus respectivos desvios padrões – Amido termoplástico carregado com pó de bambu (filmes)

Material	Média do ângulo de contato, desvio padrão
Amido	$43,1^\circ \pm 0,5$
APB-5	$63,5^\circ \pm 0,8$
APB-10	$88,2^\circ \pm 1,0$
APB-15	$97,7^\circ \pm 0,8$
APB-20	$76,1^\circ \pm 0,7$
APB-40	$57,3^\circ \pm 1,0$

Conforme pode ser acompanhado pela Tabela 5, há uma tendência do aumento da hidrofobicidade com o aumento do teor de pó de bambu até o limite de 15% de fibra. A partir desse limite a tendência se reverte. Esse tipo de comportamento é típico de eventos nos quais existe mais de um fator atuando. Neste caso sugerem-se dois fatores opostos, ou seja, aumento da hidrofílicidade devido à presença das fibras hidrofílicas e aumento da hidrofobicidade devido à rugosidade da superfície (CHOI, 2009).

Aouada et al. (2013) estudaram a variação do ângulo de contato com a adição de argila hidrofílica à matrix de amido termoplástico e também observaram o aumento da hidrofobicidade do amido termoplástico com aumento do teor de argila. Os autores atribuíram o resultado encontrado a nova metodologia desenvolvida pela incorporação da argila na matrix, embora tenham se declarado surpresos com o resultado.

No caso da presente pesquisa os resultados indicam que para teores de fibra até 15% predomina o efeito da rugosidade ao passo que para os teores de 20 e 40% a característica hidrofílica da fibra se sobrepõe ao efeito do aumento da rugosidade.

Tabela 6 Valores médios dos ângulos de contato e seus respectivos desvios padrões – Amido termoplástico carregado com pó de bambu e microesferas de vidro (filmes)

Material	Média do ângulo de contato, desvio padrão
APB-5 ME-1	95,5° ± 0,6
APB-20ME-1	78,8° ± 1,0

Os valores apresentados na Tabela 6 indicam que a presença das microesferas aumenta a hidrofobicidade do amido termoplástico provavelmente devido ao aumento da rugosidade da superfície. No entanto a combinação com o pó de bambu parece atrapalhar a topografia favorável à superfície hidrofóbica. O valor encontrado para o amido termoplástico modificado somente com microesferas de vidro (Tabela 7) confirma essa proposição e indica que a presença de microesferas na matriz aumenta o caráter hidrofóbico do amido termoplástico, provavelmente pelo efeito do aumento da rugosidade.

Tabela 7 Valores médios dos ângulos de contato e seus respectivos desvios padrões – Amido termoplástico carregado com microesferas de vidro (amido poroso)

Material	Média do ângulo de contato, desvio padrão
AM-ME-10	110,7° ± 1,0

O aumento do caráter hidrofóbico do amido termoplástico é bastante atrativo para a indústria de embalagens porque a alta hidrofobicidade do amido termoplástico limita sua utilização na indústria.

4.3 Propriedades mecânicas (ensaio de tração)

Foram construídos oito corpos de prova de acordo com as normas da ASTM D-638 da amostra controle e dos compósitos carregados com pó de bambu e pó de

bambu com microesferas de vidro. Foram calculados a média e o desvio padrão conforme a Tabela 8 e Tabela 9 e foram avaliadas as propriedades mecânicas tais como tensão máxima, módulo de elasticidade (Young), e o percentual de alongamento.

Tabela 8- Amido termoplástico carregado com pó de bambu (filmes)

	Tensão máxima de tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	% de alongamento
Amido	4,76 ± 0,20	17,0 ± 0,3	120,0 ± 0,8
APB-5	1,54 ± 0,06	1,69 ± 0,40	307,7 ± 44,71
APB-10	1,43 ± 0,21	2,55 ± 0,47	249,3 ± 8,1
APB-15	1,46 ± 0,18	3,81 ± 0,71	229,7 ± 5,64
APB-20	1,72 ± 0,5	11,26 ± 3,47	117,1 ± 25,98
APB-40	1,85 ± 0,28	29,82 ± 6,79	42,8 ± 9,34

De acordo com os valores encontrados na Tabela 8 percebe-se uma redução acentuada na tensão máxima de tração e módulo de elasticidade dos compósitos com pó de bambu em relação ao amido termoplástico puro. Este resultado corrobora parcialmente com os resultados de MEV. Ou seja, pelos resultados da Tabela 8, o pó de bambu não ficou bem incorporado a matriz e, portanto, não foi capaz de aumentar a resistência da matriz. No entanto, também houve queda nos valores do módulo de elasticidade dos compósitos descaracterizando a atuação do pó de bambu como carga, a qual normalmente provoca o aumento do valor do módulo apesar de não aumentar a resistência.

Os resultados apresentados para amido termoplástico carregado com pó de bambu e microesferas de vidro (Tabela 9) mostram um ligeiro aumento das propriedades mecânicas comparativamente aos compósitos da Tabela 8. Esse resultado corrobora com as observações feitas através da MEV que indicaram que as microesferas têm um melhor desempenho em termos de atuação como reforço.

Tabela 9 – Amido termoplástico carregado com pó de bambu e microesferas de vidro (filmes)

	Tensão máxima de tração (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	% de alongamento
APB-5ME-1	3,78 ± 0,16	51,0 ± 0,5	63,0 ± 0,31
APB-20ME-1	2,49 ± 0,23	15,0 ± 0,96	103,0 ± 0,9

Liu *et al.* (2010) reforçaram amido termoplástico (amido de cana) com nanocristais de bambu. De acordo com eles, o comportamento de agentes de reforço nanométricos está relacionado com a grande área superficial que eles apresentam. Os autores reportaram que um teor de 8% de nanocristais de bambu na matriz de amido é suficiente para elevar a tensão na ruptura ao mesmo nível que o amido reforçado com 30-50% de fibras celulósicas.

Segundo esses mesmos autores, cargas micrométricas produzem reforço em detrimento do alongamento na ruptura. No entanto, não se observou esse comportamento para todos os compósitos. Os valores da porcentagem de alongamento dos compósitos aumentaram até 15% de teor de pó de bambu e a partir desse teor voltaram a cair, comportamento esse que está representado na Figura 25.

É possível que a presença do pó de bambu esteja alterando o grau de cristalinidade da matriz. Com isso, além de diminuir a resistência à tração e o módulo, estaria permitindo um grau de liberdade das cadeias do polímero e consequentemente um maior alongamento. Porém à medida que o teor de pó de bambu aumenta o papel de carga do mesmo vai predominando e o alongamento vai caindo ao mesmo tempo que o módulo vai subindo, conforme pode ser observado na Figura 25.

Figura 25 – Comportamento da porcentagem de alongamento com o aumento do teor de pó de bambu nos compósitos de amido termoplástico e pó de bambu.

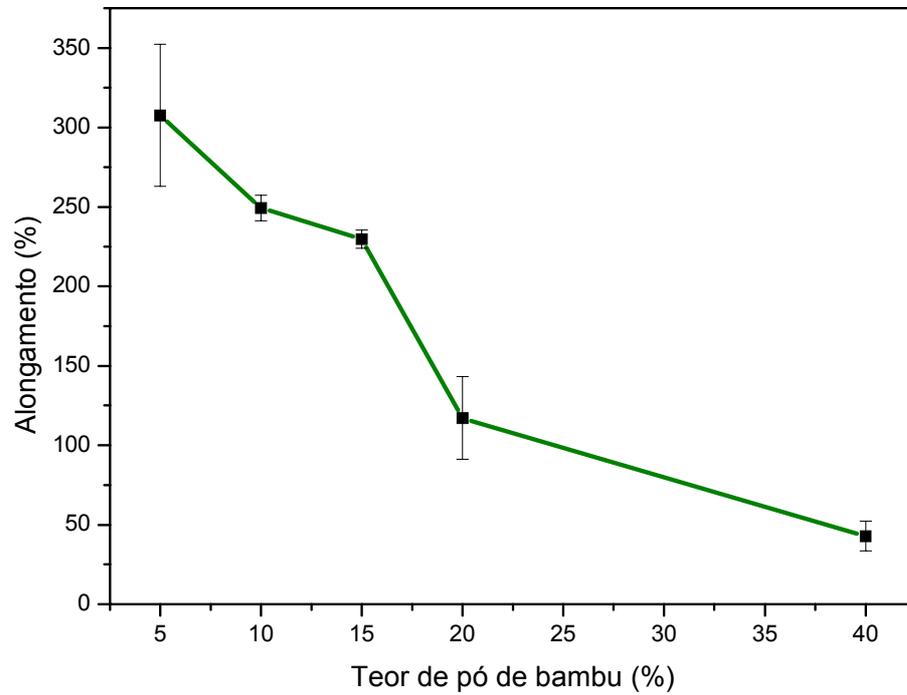
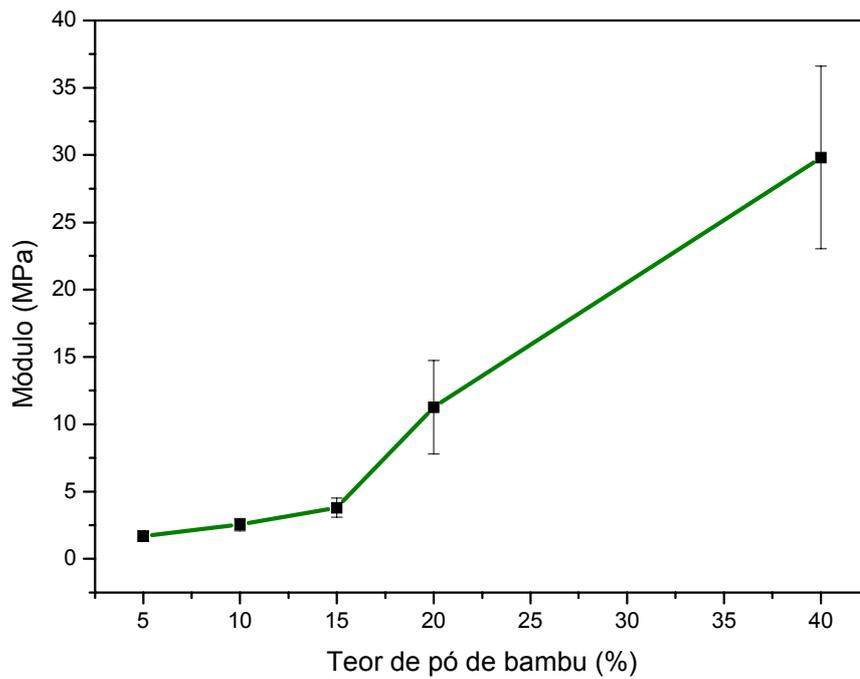


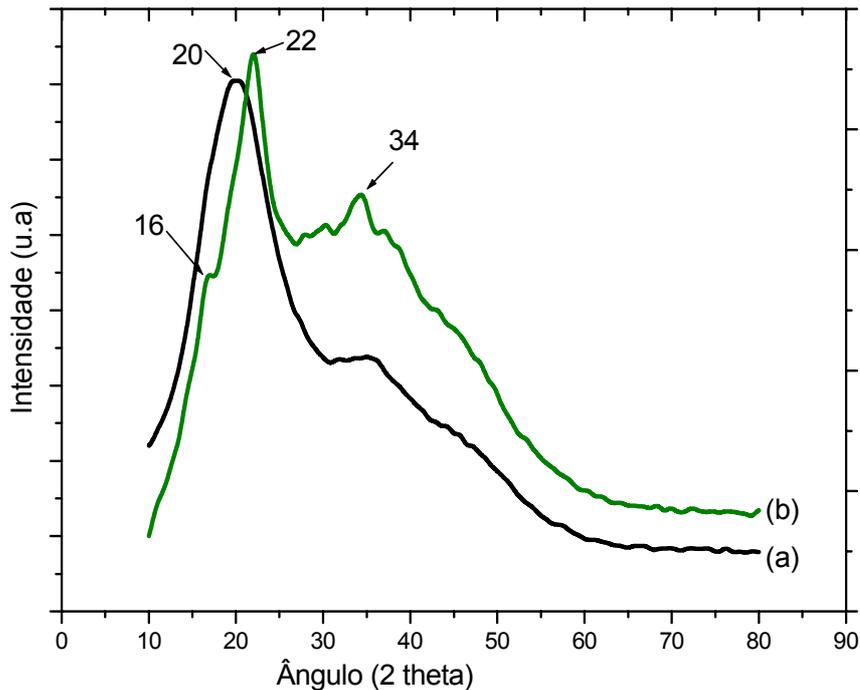
Figura 26– Comportamento do módulo com o aumento do teor de pó de bambu nos compósitos de amido termoplástico e pó de bambu.



4.4 Difractometria de raios-X (DRX)

Os perfis de difração de raios-X (DRX) para o amido termoplástico e o compósito APB-40 estão mostrados na Figura 27.

Figura 27 – Perfis de difração de raios-X (DRX) para: (a) filme de amido termoplástico e (b) filme do compósito APB-40.



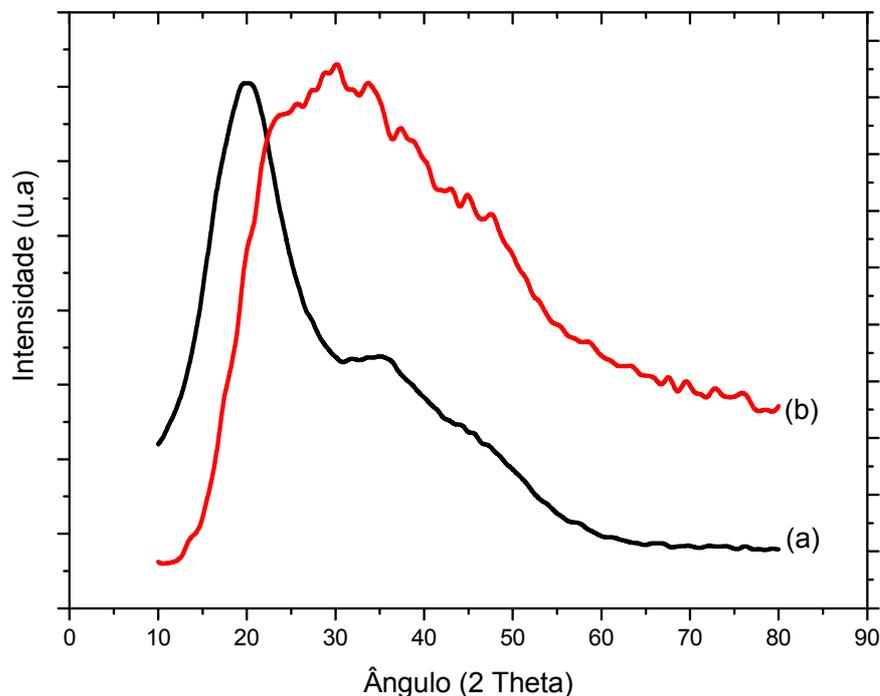
Segundo Faria et al. (2012), o amido de mandioca apresenta cristalinidade tipo C (combinação do tipo A + B), tendo picos próximos a $2\theta = 15,3^\circ$, $17,3^\circ$, $18,3^\circ$, 22° e $23,5^\circ$. No difratograma do amido termoplástico pode ser observado que estes picos desapareceram no filme já que o amido sofreu gelatinização com conseqüente desestruturação das suas regiões cristalinas. Ainda de acordo com os autores supracitados, a cristalinidade do amido termoplástico pode ser residual e ocorrer em decorrência de um processamento insuficiente para destruir a sua estrutura cristalina, ou ainda, ser induzida pelo processo e estar associada à recristalização da amilose. O pico observado em 20° na Figura 27(a) está de acordo com as observações desses autores e é provavelmente decorrente do processamento (cristais tipo V_H), característico de materiais processados em temperaturas abaixo de 180°C e teores de umidade maiores que 10 %, como os filmes produzidos nesta pesquisa.

No difratograma do compósito APB-40 são observados os picos em $2\theta = 16^\circ$, 22° e 34° . Tais ângulos são atribuídos aos planos de reflexão 002, 101 e 040

respectivamente, típicos da celulose I (LIU, 2010). O fato destes picos se manterem no difratograma do compósito é um indicativo da baixa incorporação do pó de bambu na matriz. Essa hipótese corrobora com os resultados encontrados nos experimentos de MEV e propriedades mecânicas.

Os perfis de difração de raios-X (DRX) para o amido termoplástico e o compósito AM-ME-10 (poroso) estão mostrados na Figura 28.

Figura 28 – Perfis de difração de raios-X (DRX) para: (a) filme de amido termoplástico e (b) filme do compósito AM-ME-10.



Conforme pode ser observado, o perfil de DRX apresentado pelo compósito com microesferas possui características de material amorfo. Essa observação indica que ocorreu uma interação mais íntima entre as duas fases, conforme já havia sido observado nos experimentos de MEV, que foi capaz de destruir a estrutura cristalina do amido.

O índice de cristalinidade é um parâmetro importante a ser considerado, pois pode interferir nas propriedades físicas, mecânicas, químicas e tecnológicas dos compósitos (RAMIREZ, 2011).

O grau de cristalinidade do amido termoplástico e dos compósito ABP-40 e AME-10 foram calculados pelo programa Microcal Origin[®] versão 8.0, de acordo com a equação abaixo, onde AP é a área dos picos e AT a área total:

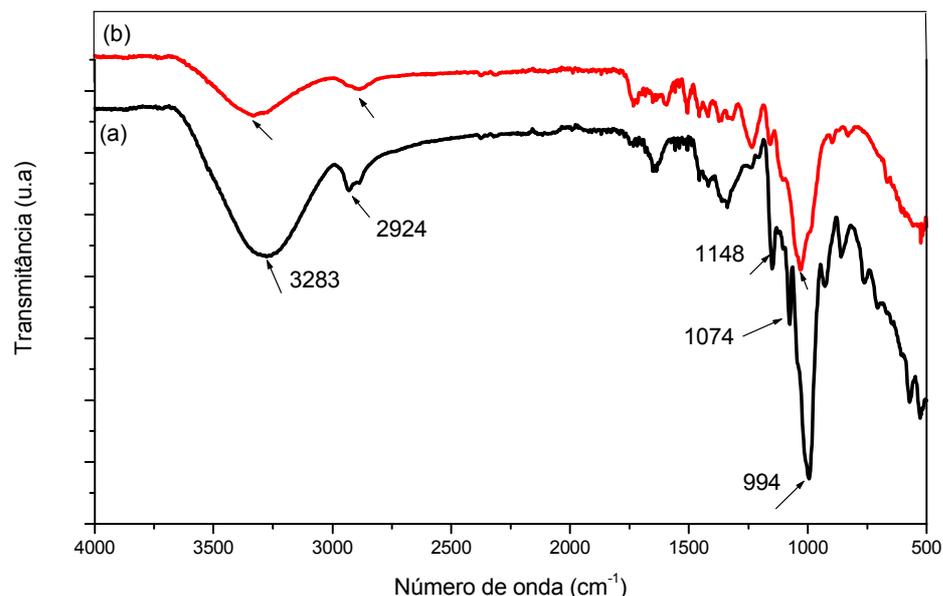
$$GC = \frac{AP}{AT} \cdot 100$$

Foi encontrado um grau de cristalinidade de 23,84% para o amido termoplástico e 6,8% para o compósito ABP-40 e 5,75% para o compósito AME10.

4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR foram obtidos a fim de caracterizar os principais grupos presentes no amido e no pó de bambu (Figura 29). Em relação à Figura 29a, banda em 3283 cm^{-1} foi relacionada com a vibração em estiramento dos grupos O-H do amido com ligações de hidrogênio [Chang, 2012, Nakason, 2010]. A banda observada em 2924 cm^{-1} foi relacionada com a vibração em estiramento de grupos C-H [Nakason, 2010]. A região de vibração em estiramento do grupo C-O-C das ligações de glicose se situa em $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ [Chang, 2012]. Essa região foi representada na Figura 29a pela banda em 1148 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C-O do grupo C-O-H, e também pelas bandas em 1074 e 994 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C-O do grupo C-O-C [Chang, 2012, Nakason, 2010]. As principais absorções observadas no espectro do amido também foram observadas no espectro do pó de bambu (Figura 29b). Essa última observação comprova a afinidade entre esses dois componentes conforme foi mencionado no item 5.1.

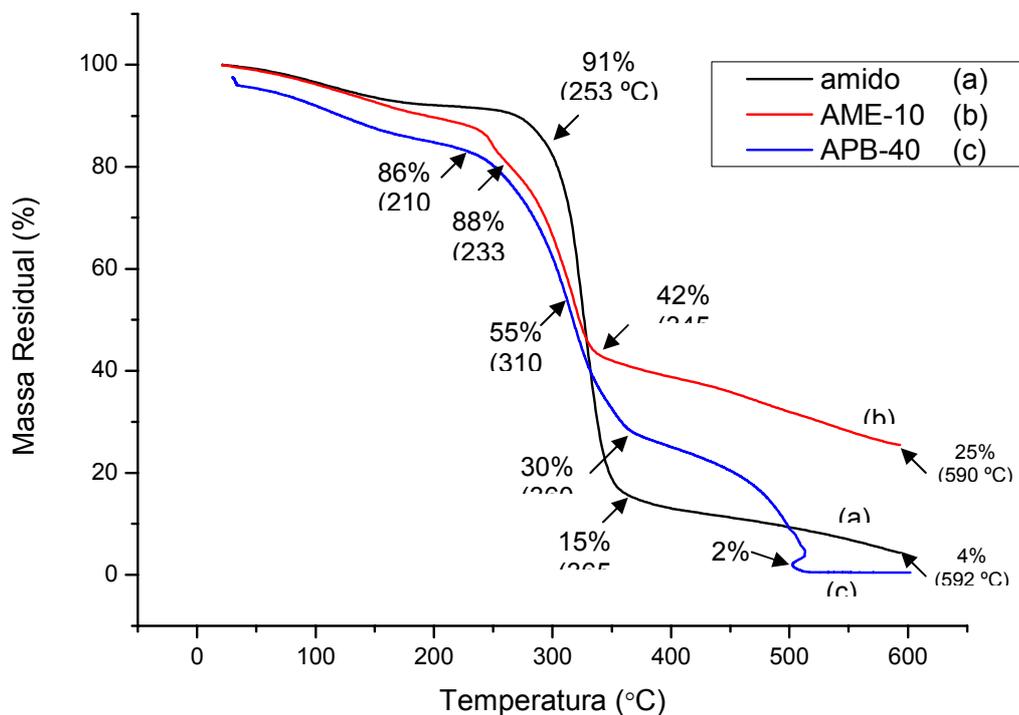
Figura 29 - Espectros de FTIR: (a) amido e (b) pó de bambu.



4.6 Termogravimetria

O objetivo da análise de TG foi determinar a temperatura de degradação e o percentual de perda de massa do compósito a fim avaliar o papel do pó de bambu na estabilidade térmica do compósito. A Figura 30 ilustra as curvas TG para o amido termoplástico puro e para os compósitos AME-10 e APB-40.

Figura 30 - Ilustração de curvas TG obtidas para amido termoplástico puro e os compósitos AME-10, APB-40.



Em relação às partículas de bambu, observa-se que o primeiro evento térmico inicia-se em 60 °C, com perda gradual das moléculas de água. Em seguida, em torno de 120 °C inicia o processo de perda de massa pela evaporação dos extrativos solúveis em água como ceras, ácidos graxos, resinas, óleos essenciais, tanino dentre outros, evento este que termina em uma temperatura em torno de 250 °C, totalizando uma perda de massa de 10%, comportamento comum nos materiais lignocelulósicos. O próximo evento térmico é a decomposição da hemicelulose que acontece no intervalo 260 a 320 °C, em que são perdidos em torno de 30% de massa. A fase seguinte, decomposição da celulose, inicia-se numa temperatura próxima de 320 °C e uma perda de massa por volta de 34%. A penúltima fase é

caracterizada pela decomposição da lignina a uma temperatura entre 430 e 460 °C com uma perda de massa em torno de 22%.

A Figura 30 mostra a curva TG do amido termoplástico puro (a) e do compósito AME-10 (c) e do compósito AME-10 (b). As curvas mostram perdas de massa em três etapas e os eventos térmicos correspondentes a essas perdas. A análise para o amido puro apresentou uma perda de massa total de 96%, o compósito AME-10 uma perda de massa total de 75% e o compósito APB-40 98%. Os valores de temperatura de início da degradação térmica foram 253 °C para o amido puro, 233 °C para o compósito AME-10 e 210 °C para o compósito APB-40. Segundo LACERDA (2006) as temperaturas acima de 300 °C, a despolimerização das macromoléculas levam a formação de levoglucosana, furfural, produtos de baixo peso molecular, ou seja, produtos carbonáceos (cinzas).

A Tabela 10 apresenta as perdas de massa e os intervalos de temperatura de desidratação e degradação do amido e dos compósitos AME-10 e ABP-40.

Tabela 10- perdas de massa e intervalos de temperatura de desidratação do amido e dos compósitos AME-10 e ABP-40

	Desidratação		Decomposição			
	ΔT_1 (°C)	Δm_1 (%)	ΔT_2 (°C)	Δm_2 (%)	ΔT_3 (°C)	Δm_3 (%)
Amido	32-253	9	253-365	76	365-592	11
AME-10	36-233	12	233-338	46	338-590	17
APB-40	48-210	14	210-360	56	360-500	28

Conforme pode ser observado, comparando-se a curva TG do amido e dos compósitos AME-10 Figura 30 e ABP-40 **Erro! A origem da referência não foi encontrada.**, pode-se verificar que o amido puro teve uma perda de massa mais acentuada que os compósitos em temperaturas mais baixas. No entanto, para temperaturas acima de 338 °C praticamente não há diferença. Tal resultado sugere que a presença das microesferas e do pó de bambu podem permitir uma temperatura de processamento mais alta possibilitando uma mistura mais eficiente entre as duas fases podendo levar a um aumento nas propriedades mecânicas do compósito.

4.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Em um termograma de DSC, picos exotérmicos e endotérmicos caracterizam transições ou reações que tenham ocorrido durante a análise, como transição vítrea, gelatinização, fusão, oxidação e decomposição, entre outras. A Tabela 11 ilustra como os possíveis eventos térmicos do amido nativo, da fibra e do compósito podem se manifestar em uma curva de DSC. No caso da presente pesquisa os experimentos de DSC foram usados para analisar a possível alteração na temperatura de gelatinização do amido devido à presença do pó de bambu e das microesferas.

Tabela 11 - Caráter exotérmico ou endotérmico dos picos de DSC

Evento	DSC
Transição vítrea (Tg)	
Fusão (Tf)	
Cristalização	
Evaporação	
Degradação	
Decomposição	
Oxidação	
Gelatinização	

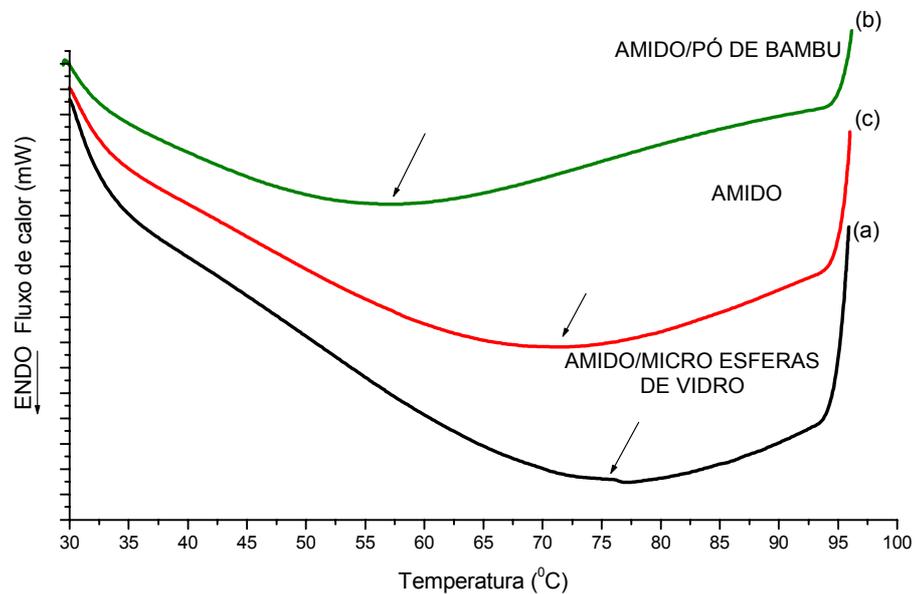
↓
Endo

Fonte: arquivo da autora

A energia requerida para a quebra da ordem molecular difere entre os grânulos de amido de uma mesma fonte botânica, assim, a gelatinização (Figura 31), ocorre em uma faixa de temperatura (LACERDA, 2006).

Conforme pode ser visto na Figura 31, a presença da carga alterou a faixa de temperatura na qual ocorre a gelatinização do amido e a tendência observada foi de menor temperatura de gelatinização para o amido carregado com pó de bambu.

Figura 31 – Curva de gelatinização (DSC) de: (a) amido, (b) amido /pó de bambu (60:40) e (c) amido /microesferas de vidro (90:10).



De acordo com Taghizadeh e Favis (2013), o início da gelatinização requer certo grau de plastificação das moléculas de amido. Segundo eles, qualquer parâmetro que tenha influência na eficácia da penetração do plastificante ou nas ligações de hidrogênio entre amido e o plastificante afeta a energia térmica requerida para romper a estrutura cristalina do amido e conseqüentemente a temperatura de gelatinização é afetada. Neste caso não há presença do glicerol e somente a água funciona como plastificante. É razoável pensar que a presença do pó de bambu facilitou a penetração da água diminuindo a temperatura de gelatinização.

Por outro lado, o pó de bambu pode estar competindo com o amido pelas ligações de hidrogênio com a água e isso tenderia a aumentar a temperatura de gelatinização. Conforme os autores supracitados é difícil determinar o papel isolado de cada fator que afeta a temperatura de gelatinização, pois os mesmos estão interrelacionados. Os resultados apresentados na Figura 31 sugerem que a facilidade de penetração da água foi o fator predominante no processo de gelatinização.

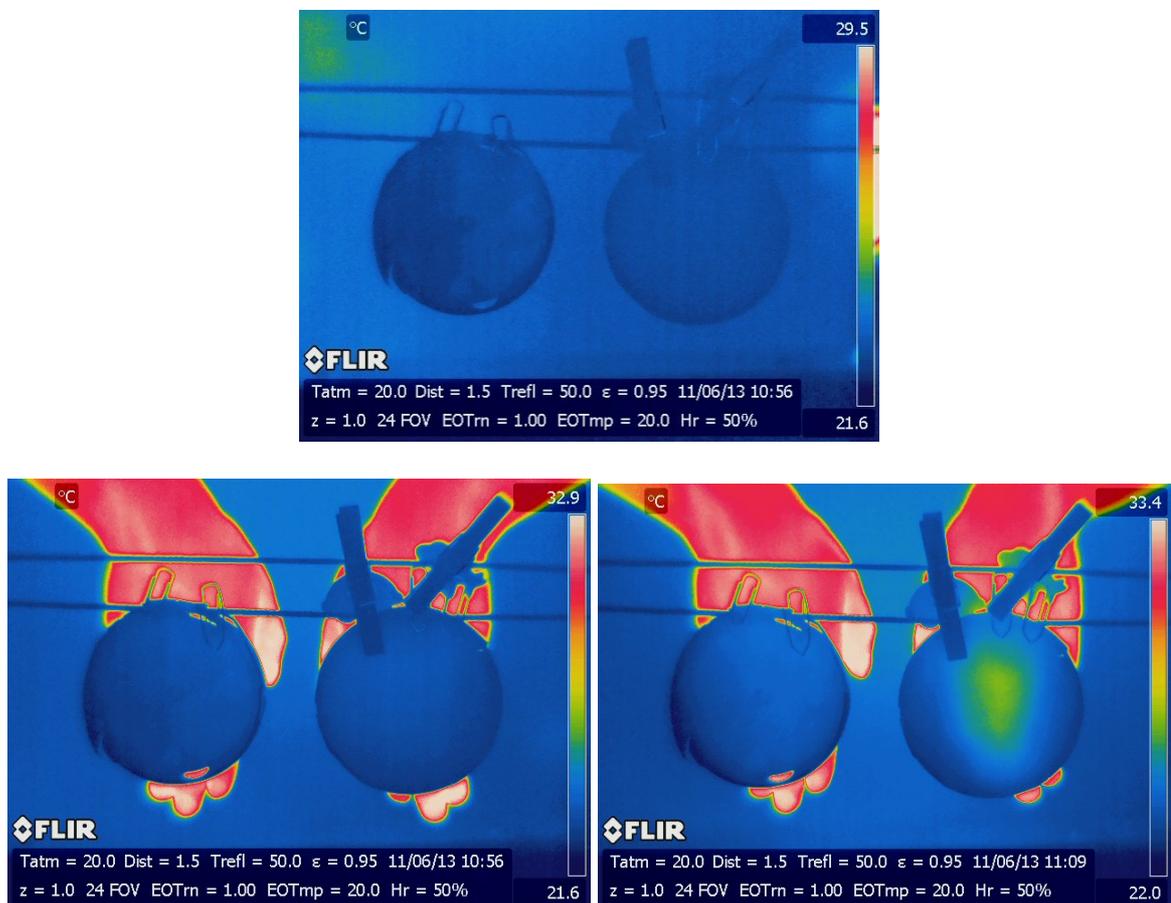
4.8 Termografia por infravermelho (IRT)

Para examinar o efeito termoregulador das amostras do filme de amido termoplástico (controle) e do compósito APB-40 modificados foi usada a técnica de

termografia por infravermelho (IR) utilizando-se uma câmera termográfica Flyr P640. Os termovisores ou câmeras termográficas possibilitam adequar o campo de visão do aparelho às necessidades específicas de cada observação. Desta forma, elas captam por meio de lentes intercambiáveis a radiação infravermelha que é emitida pelo objeto analisado e a decodifica em cores por meio de algoritmos. A partir de temperaturas mais altas para mais baixas as cores são branco, vermelho, amarelo, verde e azul.

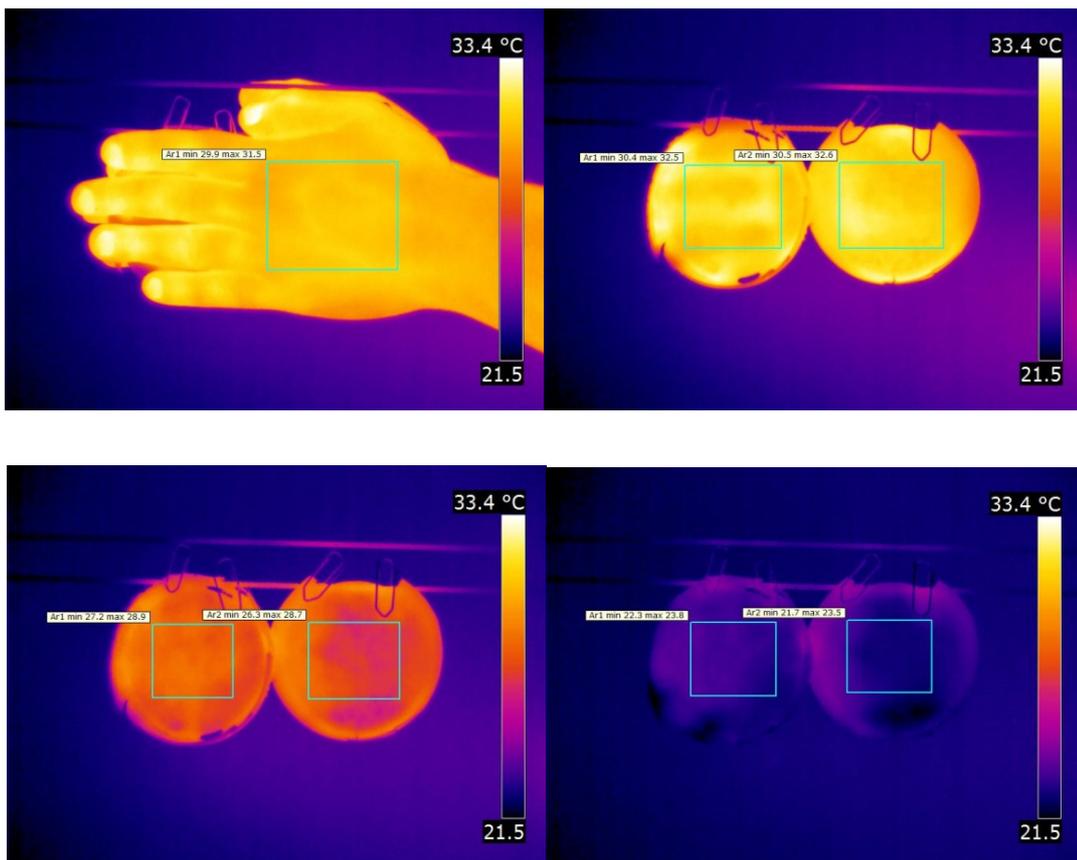
Foram realizadas algumas experiências de termografia com o filme de amido termoplástico puro (controle) e o filme do compósito APB-40. A Figura 32 mostra uma sequência na qual as duas amostras foram resfriadas e logo após o usuário aproximou as mãos das amostras para que houvesse a condução de calor para as amostras. Conforme pode ser observado, o compósito absorveu calor mais rapidamente do que a amostra controle.

Figura 32 - Sequência de absorção de calor pelas amostras de amido termoplástico puro (esquerda) e compósito APB-40 (direita).



A Figura 33 mostra uma seqüência na qual as duas amostras foram aquecidas entre as mãos do usuário e colocadas em ambiente resfriado para que se pudesse acompanhar o comportamento de liberação de calor das amostras para o ambiente. Da mesma maneira como ocorreu com a absorção de calor, o compósito liberou calor mais rapidamente do que a amostra controle. Tais experimentos preliminares indicam que o pó de bambu não tem nenhum efeito de tampão térmico sobre a matriz de bambu. O compósito proposto se comportou como os materiais de armazenagem convencionais sensíveis ao calor (SHS), isto é, à medida que há absorção de calor a temperatura do material se eleva.

Figura 33 - Sequência de liberação de calor da amostra de amido termoplástico puro (esquerda) e compósito APB-40 (direita).



Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas de Trabalhos Futuros

Com o objetivo de desenvolver um biocompósito que possa ser utilizado e aplicado na confecção de embalagens biodegradáveis, este trabalho desenvolveu e analisou cinco tipos de compósitos amido+bambu na forma de filme (ABP-5, ABP-10, ABP15, ABP-20, ABP-40), dois compósitos amido+bambu+microesferas na forma de espuma (ABP-5ME-1 e ABP-20ME-1), e um compósito amido+microesferas na forma de espuma AME-10.

Após as caracterizações dos compósitos na forma de filme, observou-se por meio dos resultados obtidos que ainda existem grânulos de amido não totalmente solubilizados, apesar de não se observar desprendimento da fibra da matriz através da microscopia da superfície fraturada. Entretanto a presença de rachaduras sugere que o pó de bambu pode estar funcionando como carga, mas não como agente de reforço. Os resultados sugerem que a agitação para a preparação dos compósitos não foi eficiente, ou que as fibras de bambu tenham um comprimento abaixo do comprimento crítico.

Os compósitos na forma de espuma ABP-5ME-1 e ABP-20ME-1 demonstraram possuir menos grânulos de amido não dissolvidos em sua superfície. Tal observação pode indicar que a presença das microesferas de vidro, através do atrito, auxiliou o processo de mistura durante a preparação do compósito, contribuindo para homogeneização do sistema. Além disso, as micrografias referentes à superfície de fratura, apesar de apresentarem uma interface abrupta, não mostram a presença de rachaduras acentuadas, o que pode ser indicativo que as microesferas têm um melhor desempenho em termos de atuação como reforço.

Por outro lado, o compósito ABP-20ME-1 voltou a apresentar rachadura em sua superfície de fratura. Esse resultado sugere que, com o aumento do teor de pó de bambu, a presença das microesferas não foi suficiente para homogeneizar completamente o sistema durante a obtenção dos compósitos.

O compósito na forma de espuma AME-10 não apresentou grânulos de amido não dissolvidos e possui uma superfície predominantemente homogênea. Tal observação reforça a hipótese de que as microesferas auxiliam no processo de mistura durante a gelatinização do amido. Através da superfície de fratura percebeu-se que as microesferas não se destacam da matriz durante a fratura. Esse comportamento pode ser atribuído à hidrofiliidade das microesferas de vidro, o que aumenta a adesão com a matriz também hidrofílica. O compósito poroso obtido com predominância de poros fechados vem ao encontro da potencial aplicação proposta para embalagens, trazendo como benefício principal a absorção e choque.

No estudo da molhabilidade através do ângulo de contato observa-se que há uma tendência do aumento da hidrofobicidade com o aumento do teor de pó de bambu até o limite de 15% de fibra. A partir desse limite a tendência se reverte. Esse tipo de comportamento é típico de eventos nos quais existe mais de um fator atuando. Neste caso sugerem-se dois fatores opostos, ou seja, aumento da hidrofiliidade devido à presença das fibras hidrofílicas e aumento da hidrofobicidade devido à rugosidade da superfície. No caso da presente pesquisa os resultados indicam que para teores de fibra até 15% predomina o efeito da rugosidade, ao passo que para os teores de 20 e 40% a característica hidrofílica da fibra se sobrepõe ao efeito do aumento da rugosidade.

A presença das microesferas aumenta a hidrofobicidade do amido termoplástico provavelmente devido ao aumento da rugosidade da superfície. No entanto, a combinação com o pó de bambu parece atrapalhar a topografia favorável à superfície hidrofóbica. O valor encontrado para o amido termoplástico modificado somente com microesferas de vidro confirma essa proposição e indica que a presença de microesferas na matriz aumenta o caráter hidrofóbico do amido termoplástico, provavelmente pelo efeito do aumento da rugosidade.

De acordo com os valores encontrados no ensaio mecânico de tração, percebeu-se uma redução acentuada na tensão máxima de tração e no módulo de elasticidade dos compósitos com pó de bambu em relação ao amido termoplástico puro. Este resultado corrobora parcialmente com os resultados de MEV, isto é, o pó

de bambu não ficou bem incorporado à matriz e, portanto, não foi capaz de aumentar a sua resistência. No entanto, também houve queda nos valores do módulo de elasticidade dos compósitos, descaracterizando a atuação do pó de bambu como carga de reforço, a qual normalmente provoca o aumento do valor do módulo apesar de não aumentar a resistência. É possível que a presença do pó de bambu esteja alterando o grau de cristalinidade da matriz, e com isso diminuindo a resistência à tração e o módulo de elasticidade, além de estar permitindo um grau de liberdade das cadeias do polímero e conseqüentemente maior alongamento. Porém, à medida que o teor de pó de bambu aumenta, o seu papel de carga de reforço vai predominando e o alongamento vai caindo ao mesmo tempo que o módulo vai subindo.

Através das análises térmicas por meio da curva TG do amido e dos compósitos AME-10 e ABP-40, foi verificado que o amido puro teve uma perda de massa mais acentuada que os compósitos em temperaturas mais baixas. No entanto, para temperaturas acima de 300°C, praticamente não há diferença entre eles. Tal resultado sugere que a presença das microesferas e do pó de bambu podem permitir uma temperatura de processamento mais alta, possibilitando assim uma mistura mais eficiente entre as duas fases, podendo levar a um aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Por meio da calorimetria exploratória diferencial pode-se observar que a presença da carga alterou a faixa de temperatura na qual ocorre a gelatinização do amido e a tendência observada foi de menor temperatura de gelatinização para o amido carregado com pó de bambu. É razoável pensar que a presença do pó de bambu facilitou a penetração da água diminuindo a temperatura de gelatinização. Por outro lado, o pó de bambu pode estar competindo com o amido pelas ligações de hidrogênio com a água e isso tenderia a aumentar a temperatura de gelatinização. Porém, é difícil determinar o papel isolado de cada fator que afeta a temperatura de gelatinização, pois os mesmos estão interrelacionados. Os resultados apresentados sugerem que a facilidade de penetração da água foi o fator predominante para facilitar a gelatinização.

Enfim, pode-se concluir que houve uma interação insatisfatória entre a matriz e o pó de bambu. Tal falha foi supostamente atribuída à dispersão deficiente do pó de bambu. Percebeu-se, porém que as microesferas de vidro, através do atrito, auxiliaram o processo de mistura durante a preparação dos compósitos

contribuindo para homogeneização do sistema. Através das análises térmicas observou-se que, com a utilização das fibras de bambu e das microesferas, pode-se aumentar a temperatura de processamento dos compósitos. Os resultados obtidos apontam a viabilidade técnica para a utilização destes biocompósitos na indústria de embalagens

Para continuidade deste trabalho propõe-se aperfeiçoar o processo de obtenção dos compósitos e estudar possíveis tratamentos das fibras para melhor interação entre a matriz de amido termoplástico e o pó de bambu. Dessa forma, pretende-se alcançar propriedades mecânicas, estéticas, térmicas, químicas e biológicas tais que ele possa ser aplicado na confecção de embalagens alimentícias biodegradáveis.

Referências Bibliográficas

ABHIJIT P. DESHPANDE, M. BHASKAR RAO, C. LAKSHMANA R. **Journal of Applied Polymer Science**. v.76, p.83-92, jun. 1999.

AHMAD, M. **Analysis of calcutta bamboo for structural composite materials**. 2000. 210 f. Dissertação - Wood Sci. and Forest Products, Idaho, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATIRIALS. **D3878-95**. standard terminology of high-modulus reinforcing fibers and their composites. Philadelphia, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15448-2**: embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis Parte 2: biodegradação e compostagem - requisitos e métodos de ensaio. São Paulo, 2008.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: Uma Introdução. 5ed, São Paulo: LTC, 2002. 408p.

CARR, L.G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável tipo espuma a partir de fécula de mandioca**. 2007. 107f. Tese (Doutorado) – Engenharia Química, Escola Politécnica de São Paulo, São Paulo 2007.

CERCLÉ, C.; SARAZIN, P.; FAVIS, B.D. High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena. **Carbohydrate Polymers**, v.92, p. 138-148, ago. 2012.

CORRADINI, Elisângela et al. **Amido termoplástico**. São Carlos: Embrapa instrumentação agropecuária, 2007. 27p.

CORRADINI, E.;LOTTI, C.; MEDEIROS, E.S., CARVALHO, A.J..F.; CURVELO, A.S.; MATTOSO, L.H.C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, v.15, n.4, p.268-273, 2005.

CHANG, P.R.; QIAN, D.; ANDERSON,D.P.; MA, X. Preparation and properties of the succinic ester of porous starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p.604-608, 2012.

DELGADO, P.S. **O bambu como material eco-eficiente**: Caracterização e estudos exploratórios de aplicações. 2011. 67f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Materiais, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2011.

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

FERREIRA, V.F.; ROCHA, D.R.; SILVA, F.C. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açúcares. **Química Nova**, v.XY, n.00, p. 1-16, 2009.

FOWLER, P.A.; HUGHES, J. M.; ELIAS, R. M. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. 86, 1781-1789.2006.

GONZALES, D.; SANTOS, V.; PARJÓ, J.C.; Manufacture of fibrous reinforcements for biocomposites and hemicellulosic oligomers from bamboo. **Chemical engineering journal**, v.167, p. 278-287, dez. 2010.

HUDA, S.; REDDY, N.; YANG, Y. Ultra-light-weight composites from bamboo strips and polypropylene web with exceptional flexural properties. **Composites: Part B**, v.43, p.1658-1664, jan.2012.

IRIANI, E.S.; SUNARTI, T.C., RICHANA, N.; MANGUNWIDJAJA, D.; HADIYOSO,A.; Utilization of Corn Hominy as a New Source Material for Thermoplastic Starch Production. **Procedia Chemistry**, v.4, p. 245-253, jun.2012.

ISHIZAK, 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: influencia do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.16, n.3, p.182-186, abr.2006.

KHALIL, A.H.P.S.; BHAT, I.U.H.; JAWAID, M.; HERMAWAN,D.; HASI, Y.S. Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. **Materials and Design**, v.42, p. 353-368, jun. 2012

KIPERSTOK, ASHER et al., **Prevenção da poluição**. Brasília: SENAI/DN, 2002. 290p.

LACERDA, L. G. **Uso de técnicas termoanalíticas na caracterização da hidrólise enzimática parcial de amidos de matérias-primas tropicais**. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2006.

LÉVY, É., **Diccionario Akal de física**. Akal, 1992. 846p.

LIU, D.; ZHONG, T.; CHANG, P.R.; LI,K.; WU, Q.; Starch composites reinforced by bamboo cellulosic crystals. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2529-2536, dez. 2010.

LOBO, A.R.;SILVA, G.M.L.; Amido resistente e suas propriedades físico-químicas. **Revista de nutrição**, v.16, n.2, p.219-226, 2003.

MACEDO, J.S. **Desenvolvimento de biocompósitos à base de polihidróxibutirato e resíduos do processamento de fibras de casca de coco**.

2010.138F. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v 31, n1, p137-156, jan/mar. 2010.

MARINHO, N.P.; NASCIMENTO, E.M. ;NISGOSKI,S.; MAGALHÃES, W.L.E.; NETO. S.C.; AZEVEDO, E.C. Caracterização física e térmica de compósito de poliuretano derivado de óleo de mamona associado com partículas de bambu. **Polímeros**, v.23, n.2, p201-205, 2013.

NAKASON, C.; WOHMANG, T.; KAESMAN, A.; KIATKAMJJORNWONG, S. PREPARATION OF CASSAVA STARCH-GRAFT-POLYACRYLAMIDE SUPERABSORBENTS AND ASSOCIATED COMPOSITES BY REACTIVE BLENDING. **CARBOHYDRATE POLYMERS**, V.88, P.348-357, 2010.

PAIVA, J. M. F.; TRINDADE, W. G.; FROLLINI, E. Compósitos de matriz termofixa fenólica reforçada com fibras vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, Edição Especial, p.170-176, dez.1999

PAPANEK, VICTOR. **Arquitetura e design: ecologia e ética**. São Paulo: Lisboa, 1998.275p.

PAULESKI, D. T.; HASELEIN, C. R.; SANTINI, E. J.; RIZZATTI, E. **Características de compósitos laminados manufaturados com polietileno de alta densidade (PEAD) e diferentes proporções de casca de arroz e partículas de madeira**. Santa Maria, v.17, n.2, p.157-170, jun. 2007.

PIMENTEL, L.E.S. **Comportamento mecânico e caracterização microestrutural de um cimento resinoso autoadesivo polimerizado por diferentes modos de ativação**. 2010. 92f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2010

RAMIRES, E.C. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicoxal reforçadas com fibras naturais**. 2010. 262f. Tese (Doutorado) - Ciências Físico-química, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2010

RAMÍREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. 2011. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

REN, G.; LI, L.W.; OZKAN, N.; MAO,Z. Morphological properties and thermoanalysis of micronized cassava starch. **Carbohydrate Polymers**. V.79, P.101-105, 2010.

RHIM, J.; PARK, H.; HÁ, C. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**. 2013.

SANTOS, S. F. **Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM.** 2005. 175f. Dissertação. (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SCHEIBE, A.S. **Produção e caracterização de embalagem biodegradável de amido de mandioca e fibras usando a técnica de tape- casting.** 2012. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2012.

SCHLEMMER, D.; SALES, M.J.A.; RESCK, I.S. Preparação , caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.20, n.1, p.6-13, 2010.

SILVA, M.L.V.J. **Tecnologia para produção de superfícies hidrofóbicas em filmes de amido de milho termoplástico por plasma.** 2010. 71f. Dissertação – Engenharia de materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.2010.

SILVA, J.L.G.; AL-QURESHI, H.A. Mechanics of wetting systems of natural fibres with polymeric resin. **Journal of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v.92/93, p.124-128, aug. 1999.

SILVA, R.V. **Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais.** 2003.157f. Tese (Doutorado) – Interunidades de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.

TOLEDO FILHO, R. D. **Compósitos reforçados com fibras naturais: caracterização experimental.** 1997. 472 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – DEC-PUC-Rio, Rio de Janeiro, 1997.