

VILMAR DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITOS
DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) (PHBV)
COM RESÍDUO DE MADEIRA**

JOINVILLE
2009

VILMAR DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITOS
DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIVALERATO) (PHBV)
COM RESÍDUO DE MADEIRA**

Projeto de pesquisa apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos na Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE.

Professora Orientadora: Ana Paula Testa Pezzin

Professora co-Orientadora: Denise Abatti Kasper Silva

JOINVILLE

2009

Termo de Aprovação

“Desenvolvimento de biocompósitos de poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV) com resíduo de madeira”

por

Vilmar da Silva

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Denise Abatti Kasper Silva
Co-Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Noeli Sellin
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

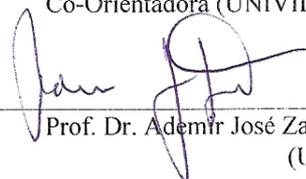
Banca Examinadora:



Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dra. Denise Abatti Kasper Silva
Co-Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. Ademir José Zattera
(UCS)



Prof. Dra. Noeli Sellin
(UNIVILLE)

Joinville, 31 de agosto de 2009.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin, que foi para mim um exemplo de orientação e dedicação durante todo período que trabalhamos juntos. Agradeço pela nossa grande amizade conquistada nestes anos e pela total confiança depositada em mim. Agradeço também por sua orientação quanto ao oferecimento de disciplinas especiais ao nível de pós-graduação, visando a minha formação específica e necessária para a execução desta dissertação de mestrado.

À Profa. Dra. Denise Abatti Kasper Silva pela dedicação e empenho nesta dissertação e pela oportunidade dada a mim e acompanhamento no estágio de docência ministrada pela disciplina de Físico-Química na turma de engenharia Ambiental.

Aos estudantes de pesquisa Ketlin Cristine Batista e Jonas Bertholdi pelo empenho e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Cladir Terezinha Zanotelli pela amizade e pelas sugestões dadas no início desta dissertação.

Ao Programa de Mestrado em Engenharia de Processos da Universidade da Região de Joinville, pelos serviços prestados para a minha formação acadêmica.

À Universidade de Caxias do Sul (UCS), por ter disponibilizado a extrusora, especificamente ao Prof Dr Ademir Zattera e ao mestrando Matheus Polleto.

À Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e microdureza Vickers, mais especificamente ao Prof Dr Pedro Bom, pela disponibilização da injetora.

Às empresas PHB Industrial e à PARABOR, pelo fornecimento do PHBV e do struktol®, respectivamente.

E finalmente, a todos aqueles que, direta e indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Não basta ter belos sonhos para realizá-los.
Mas ninguém realiza grandes obras se não for
capaz de sonhar grande.
Podemos mudar o nosso destino, se nos
dedicarmos à luta pela realização de nossos
ideais.
É preciso sonhar, mas com a condição de crer
em nosso sonho;
de examinar com atenção a vida real;
de confrontar nossa observação com o nosso
sonho,
de realizar escrupulosamente nossa fantasia.
Sonhos, acredite neles”

Lenin

RESUMO

Atualmente, tem ocorrido um crescente interesse no desenvolvimento de polímeros biodegradáveis e resíduos lignocelulósicos de fontes renováveis. A incorporação de fibras em compostos poliméricos é conhecida por modificar as propriedades mecânicas dos compósitos resultantes para aplicações específicas. Em função da grande disponibilidade de resíduo de madeira proveniente de indústrias moveleiras no mundo todo, sua incorporação em matrizes poliméricas resulta na redução significativa dos custos de produção dos compósitos. Entre os polihidroxicanoatos (PHAs), também conhecidos como poliésteres bacterianos, o poli(3-hidroxi butirato) (PHB) e o poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV) são os mais representativos desta classe de biopolímeros. Os PHAs são considerados uma classe de polímeros produzidos a partir de fontes renováveis, potenciais candidatos a substituir os polímeros convencionais com matrizes em compósitos de madeira plástica. Neste contexto, biocompósitos de PHBV com 3,6% em mol de 3HV ($M_w = 455.000 \text{ g/mol}$), foram processados em uma extrusora dupla rosca, seguido de moldagem por injeção a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ com incorporação de 0, 10, 20, 30 e 40%(m/m) de resíduo de madeira (RM) de pinus (*Elliottii* e *Taeda*) com tamanho médio de partículas igual a $219.737 (\pm 1.306) \mu\text{m}$ sem e com o uso de 2%(m/m) do lubrificante struktol®. Os biocompósitos foram avaliados com respeito à massa dos corpos de prova injetados, à densidade, propriedades mecânicas sob tração e impacto, morfologia, absorção de água e estabilidade térmica. O struktol® promoveu um melhor preenchimento do molde, facilitando o processamento do PHBV puro. Com relação aos ensaios mecânicos, houve um incremento de 70% no módulo dos biocompósitos quando adicionado de 30% de resíduo quando comparado ao PHBV puro sem struktol. Para os biocompósitos com adição de struktol®, o módulo foi 89% superior com 40% de RM, quando comparado ao PHBV puro (com struktol®) e 104% superior quando comparado ao PHBV puro sem struktol®. Os ensaios de resistência ao impacto mostraram que essas propriedades mantiveram-se praticamente constantes em relação ao PHBV puro. A incorporação de 10% de RM não alterou a morfologia, mantendo homogeneidade, enquanto que os biocompósitos com teores de carga superiores a 20% revelaram falta de adesão entre o resíduo e a matriz. Para os biocompósitos com até 20% de RM, a absorção de água manteve-se abaixo de 2,5% de água no período de 1512h. Entretanto, com teores mais elevados de RM, houve um incremento considerável na absorção de água no período de 2184h. Observou-se que a presença de struktol® promoveu uma diminuição considerável na estabilidade térmica para todas as composições. Estes resultados mostram que a incorporação de pó de madeira, um resíduo da indústria moveleira, em matrizes de PHBV, produz compósitos biodegradáveis a um custo mais baixo, que podem ser uma alternativa para produtos moveleiros, objetos de decoração, *pallets* e materiais para construção, bem como para embalagens.

Palavras-chaves: PHBV, resíduo de madeira, struktol®, biocompósitos, propriedades mecânicas

ABSTRACT

Currently there has been a growing interest in developing biodegradable plastics and lignocelulosic wastes from renewable sources. The incorporation of fibers into polymer compounds is known to modify the mechanical properties of the resulting composite for specific applications. Since wood fiber is easily available as a waste material from wood based industries worldwide, their incorporation into polymeric matrices results in a reduction of the cost of the composite products. Polyhydroxyalkanoates (PHAs), also known as bacterial polyester, polyhydroxybutyrate (PHB) and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) are the main representatives examples of PHAs bioplastics. The PHAs are considered a class of polymers produced from renewable sources. They are potential candidates to replace conventional polymer matrices in composites with wood plastic. In this context, biocomposites of PHBV with 3.6% of 3HV in mol ($M_w = 455,000$ g/ mol), were processed in a twin screw extruder followed by injection molding at 160°C with addition of 0, 10, 20, 30 and 40%wt of waste wood (WW) of pinus (*Elliottii* and *Taeda*). The average size of particles was around $219,737 (\pm 1,306)\mu\text{m}$ with and without the use of 2%wt of struktol® lubricant. The biocomposites were evaluated with respect to the mass of injected test specimen, the density, mechanical properties under tensile and impact, morphology, water absorption and thermal stability. Struktol® promoted better fill the mold, facilitating the processing of neat PHBV. With respect to mechanical tests, there was an increase of 70% in the modulus of biomcomposites with 30%wt of WW when compared to neat PHBV without struktol®. For biocomposites with addition of struktol, the modulus was 89% higher with 40% of WW, when compared to the pure PHBV (with struktol®) and 104% higher when compared to the pure PHBV without struktol®. The results of impact strength remained nearly constant when compared with neat PHBV. The morphology was not change with the incorporation of 10%wt of WW, keeping the homogeneity, while biocomposites with load levels above 20%wt showed a lack of adhesion between the residue and the matrix. Biocomposites with addition until 20%wt of WW, the water absorption remained below 2.5% water in the period of 1512h. However, with higher levels of WW, there was a considerable increase in the water absorption in the period of 2184h. It was observed that the presence of struktol® promoted a considerable decrease in the thermal stability for all compositions. These results show that the addition of wood powder, a waste of wood industry, to PHBV, for the production of biodegradable composites at a lower cost, is an alternative to furniture, decoration, pallets and construction materials, as well as packing applications.

Key-words: PHBV, waste wood, struktol®, biocomposites, mechanical properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema das divisões principais de classificação dos materiais compósitos.....	18
Figura 2 – Componentes de um compósito polimérico.....	19
Figura 3 – Classificação dos biocompósitos.....	21
Figura 4 – Representação esquemática da classificação das fibras naturais/biofibras como reforço.....	23
Figura 5 – Desenho esquemático das moléculas de celulose.....	24
Figura 6 – Foto de uma floresta de <i>Pinus ellioti e taeda</i>	28
Figura 7 – Foto de resíduo de madeira.....	29
Figura 8 – Classificação dos polímeros biodegradáveis.....	32
Figura 9 – Fluxograma representando o ciclo de vida de PHAs.....	33
Figura 10 – Grânulos de P(3HB) no interior de <i>Ralstonia eutropha</i> em função do tempo de cultivo.....	34
Figura 11 – Estrutura química do PHBV).....	35
Figura 12 – Foto da extrusora utilizada para pelletização das misturas.....	44
Figura 13 – Injetora Battenfeld Ba 250/50 Plus utilizada na injeção dos biocompósitos.....	45
Figura 14 – Fluxograma dos experimentos de caracterização dos biocompósitos.....	47
Figura 15 – Máquina Universal de Ensaio EMIC modelo DL 10000/700.....	48
Figura 16 – Aparelho de Impacto AIC da marca EMIC.....	49
Figura 17 – Espectros do PHBV: a)RMN ¹ H, b)RMN ¹³ C.....	53
Figura 18 – Curvas de DSC do PHBV: a)primeiro aquecimento, b)segundo aquecimento.....	55
Figura 19 – Curvas de TG e DTG do PHBV.....	56
Figura 20 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do pó de madeira.....	57
Figura 21 – Micrografia do pó de madeira com magnitude de 50 vezes.....	58
Figura 22 – Curva TG e DTG do resíduo de madeira.....	59

Figura 23 – Fotografia dos Biocompósitos (sem struktol (a) e com struktol (b)).....	61
Figura 24 – Dados da massa dos corpos de prova injetados.....	62
Figura 25 – Relação entre o aumento de massa dos corpos de prova injetados em função da porcentagem de resíduo de madeira acrescentada nos biocompósitos.....	63
Figura 26 – Ensaio mecânico dos biocompósitos PHBV/RM processados com e sem struktol: a)módulo de Young, b)resistência à tração, c)alongamento na ruptura.....	66
Figura 27 – Resultados de resistência ao impacto para os biocompósitos de PHBV/RM processados com e sem struktol.....	67
Figura 28 – Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto para os biocompósitos de PHBV/RM com e sem struktol.....	69
Figura 29 – Dados de absorção de água dos biocompósitos PHBV/RM. a)sem struktol, b) com struktol.....	71
Figura 30 – Curvas de TG dos biocompósitos PHBV/RM, PHBV puro e resíduo de madeira: a) sem struktol, b) com struktol.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Propriedades Mecânicas e térmicas do PHBV com diferentes quantidades molares de 3HV.....	36
Tabela 2 – Condições de extrusão para todas as misturas.....	44
Tabela 3 – Vazão de alimentação utilizada para todas as misturas.....	44
Tabela 4 – Parâmetros fixados no processo de transformação por injeção..	46
Tabela 5 – Dados da caracterização do Polímero PHBV, fornecidos pela empresa PHB industrial S.A.....	51
Tabela 6 – Resultados do ensaio de resistência à tração.....	65
Tabela 7 – Resultados do ensaio de resistência ao Impacto.....	68
Tabela 8 – Dados de TGA para os biocompósitos PHBV/RM com e sem adição de struktol.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – Associação Americana para Ensaios de Materiais (American Society for Testing and Materials)

DSC – calorimetria exploratória diferencial

DTG – termogravimetria derivada

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FTIR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

I_p – índice de polidispersão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

M_n – massa molar numérica média

M_w – massa molar ponderal média

PHA – polihidroxialcanoato

P(3HB) – poli(3-hidroxiacetato)

P(3HB-co-3HV) – poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato)

3HB – 3-hidroxiacetato

3HV – 3-hidroxiacetato

M_w – massa molar média ponderal

NBR – Norma brasileira

PE – polietileno

PLA – poli(ácido láctico)

PP - polipropileno

T_g – temperatura de transição vítrea

TG – termogravimetria

TGA – análise termogravimétrica

T_m – temperatura de fusão

MO – microscopia óptica

RMN 13C – ressonância magnética nuclear de Carbono

RMN 1H – ressonância magnética nuclear de Hidrogênio

SEC – cromatografia por exclusão de tamanho

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
INTRODUÇÃO	14
1. REVISÃO DA LITERATURA	17
1.1 Compósitos e biocompósitos.....	17
1.2 Fibras naturais.....	22
1.3 Madeira.....	24
1.3.1 Pinus.....	26
1.3.2 Resíduo de madeira.....	28
1.4 Polímeros biodegradáveis.....	29
1.4.1 Polihidroxialcanoatos – PHAs.....	32
1.4.1.1 Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)- PHBV.....	35
2. ESTADO DA ARTE	36
3. METODOLOGIA	40
3.1 Caracterização da matriz polimérica.....	40
3.1.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	40
3.1.2 RMN ¹³ C e ¹ H.....	41
3.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	41
3.1.4 Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG).....	41
3.2 Caracterização do resíduo utilizado como carga.....	41
3.2.1 Determinação de tamanho de partícula.....	42
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
3.2.3 Teor de cinzas.....	42
3.2.4 Análise termogravimetria (TGA).....	43
3.3 Extrusão dos biocompósitos.....	43

3.4 Injeção dos biocompósitos.....	45
3.5 Caracterização dos biocompósitos.....	47
3.5.1 Determinação da massa dos corpos de prova de tração injetados.....	47
3.5.2 Resistência à tração.....	48
3.5.3 Resistência ao impacto.....	49
3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
3.5.5 Densidade.....	50
3.5.6 Ensaio de absorção de água.....	50
3.5.7 Análise termogravimetria (TGA).....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Caracterização da matriz polimérica.....	51
4.1.1 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	51
4.1.2 RMN 13C e 1H.....	52
4.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	54
4.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	56
4.2 Caracterização do resíduo utilizado como carga.....	56
4.2.1 Determinação de tamanho de partícula.....	57
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	57
4.2.3 Teor de cinzas.....	58
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	59
4.3 Extrusão dos biocompósitos.....	60
4.4 Injeção dos biocompósitos.....	60
4.5 Caracterização dos biocompósitos.....	61
4.5.1 Determinação da massa dos corpos de prova de tração injetados.....	61
4.5.2 Densidade.....	63
4.5.3 Resistência à tração.....	63
4.5.4 Resistência ao impacto.....	67
4.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	68
4.5.6 Ensaio de absorção de água.....	70
4.5.7 Análise Termogravimétrica (TGA).....	72
CONCLUSÕES.....	75
REFERÊNCIAS.....	76

INTRODUÇÃO

O uso de polímeros vem crescendo na sociedade devido à sua utilização em diversos segmentos, substituindo inclusive outros materiais, tais como os cerâmicos e os metálicos em várias aplicações. Com o aumento da produção de polímeros, aumentou, conseqüentemente, seu consumo exagerado, principalmente em embalagens descartáveis e sacolas plásticas, devido às boas propriedades destes materiais aliadas ao seu baixo custo e facilidade de processamento (ROSA *et al.*, 2002). Entretanto, os principais polímeros são derivados do petróleo, uma fonte de recurso não renovável, prevista para esgotamento em poucas décadas. Os polímeros petroquímicos apresentam taxas extremamente baixas de degradação, gerando acúmulo de resíduos nos lixões e aterros sanitários, dificultando a circulação e as trocas de gases e líquidos, retardando a estabilização da matéria orgânica. O impacto ambiental resultante deste acúmulo pode ser minimizado por diversas maneiras, tais como métodos combinados de reciclagem, incineração e biodegradação (VOGELSANGER *et al.*, 2004; GARCIA, 2006).

A indústria da reciclagem no Brasil cresceu de forma acelerada nestes últimos anos. De acordo com o Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos (Plastivida), houve aumento significativo do faturamento, da quantidade e do custo médio do produto reciclado, bem como do número de empresas de reciclagem, posicionando muito bem o país, entre os maiores índices de reciclagem mecânica do mundo (19,8%). Entretanto, a gestão da coleta e da separação dos resíduos ainda é realizada de maneira inapropriada, apresentando uma capacidade ociosa em torno de 40% que pode ser utilizada, pois a quantidade estimada de catadores informais é de cerca de 500 mil, além das condições de informalidade das pequenas empresas recicladoras, que também são significativas. Caso isso aconteça, o Brasil poderia ocupar a primeira posição, superando a Alemanha, hoje com 32% (plastivida, 2009).

A incineração é outra alternativa, cuja queima de polímeros pode produzir materiais voláteis e tóxicos, como é o caso do poli(cloreto de vinila) (PVC), que libera ácido clorídrico. Porém, quando controlada de maneira apropriada como, por exemplo, com a utilização de filtros e outras tecnologias de prevenção à poluição, mostra-se uma excelente alternativa já praticada em muitos países, pois é uma fonte de geração de energia (KRUPP e JEWELL, 1992).

Uma outra possibilidade para a solução desse problema é o uso de polímeros biodegradáveis, devido à sua origem a partir de recursos renováveis e, principalmente, à sua rápida decomposição quando depositados nos lixões e aterros sanitários. Os polihidroxialcanoatos (PHAs) é uma classe de poliésteres sintetizados por bactérias, que são completamente degradados em condições aeróbias sob ação de microrganismos, produzindo dióxido de carbono e água, além de possuírem propriedades mecânicas semelhantes aos termoplásticos derivados do petróleo, o que possibilita a sua substituição em diversas aplicações, principalmente em produtos que são descartados rapidamente.

O poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) é um copolímero de 3-hidroxi-butirato com segmentos aleatórios de 3-hidroxi-valerato (3HV), podendo ser encontrado com um percentual de 3HV variável, responsável por mudanças significativas nas propriedades em relação ao poli(3-hidroxi-butirato) (PHB). A quantidade de 3HV adicionada varia geralmente entre 5 e 25% (KUNIOKA *et al.*, 1989). O grupo etil da unidade 3HV reduz a capacidade de empacotamento do material. Esse efeito causa em comparação ao PHB, redução no grau de cristalinidade, na temperatura de fusão, na temperatura de transição vítrea, no módulo de elasticidade e na tensão na ruptura (CONTI, 2006). Entretanto, aumenta a flexibilidade, a resistência ao impacto e a ductilidade (BRYDSON, 2000; ROSA e PANTANO FILHO, 2003). As propriedades mecânicas do PHBV, bem como do homopolímero PHB, podem ser modificadas também através da incorporação de plastificantes, lubrificantes e agentes nucleantes, produzindo diferentes grades de polímeros biodegradáveis com flexibilidade e resistência à tração comparável ao polietileno e ao polipropileno (BRIASSOULI, 2004; WESSLER, 2007).

O processo de seleção de materiais poliméricos para determinadas aplicações envolve uma combinação entre as propriedades desejadas e as características específicas dos materiais disponíveis, onde é necessária a formulação de compósitos que atendam as exigências do produto final (BRIASSOULI, 2004; WESSLER, 2007).

Desta forma, a incorporação de cargas ou fibras é uma solução não somente para torná-los mais acessíveis ao mercado (redução significativa de custo), bem como melhorar suas propriedades mecânicas. O uso de resíduos naturais celulósicos, tais como, resíduos de madeira são alternativas que podem agregar valor aos compósitos, mantendo também a vantagem da completa biodegradação

(LUO e NETRAVALI, 1999; TERAMOTO *et al.*, 2004). A aplicação de partículas vegetais como reforço ou carga em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de biocompósitos vem sendo estudada, pois são consideradas fontes renováveis e compreendidas como importantes para o desenvolvimento sustentável.

As fibras de madeira como reforços ou cargas em matrizes poliméricas têm se destacado bastante no mercado consumidor nos últimos anos. Foi o segmento da indústria do plástico que mais cresceu, refletindo uma demanda de mercado muito forte no futuro próximo. O mercado global de compósitos poliméricos com madeira é de 2 bilhões de dólares, sendo esperado um crescimento médio anual de 9,8 % em 2009. A grande aceitação de compósitos poliméricos com madeira pelo mercado global tem ocorrido devido às características que este resíduo pode proporcionar: redução de custos, da massa, propriedades superiores em relação à madeira e ao polímero separadamente, adaptação às técnicas de processamento existentes e acima de tudo a motivação da indústria pela expectativa futura de aplicação de polímeros ambientalmente amigáveis (PRINCIPIA PARTNERS, 2006).

Neste contexto, buscando uma alternativa “ecologicamente correta” para a substituição de polímeros sintéticos convencionais, este trabalho teve como objetivo geral desenvolver biocompósitos de PHBV com resíduo de madeira processados por injeção com boas propriedades mecânicas aliados à rápida biodegradabilidade e os objetivos específicos foram:

- caracterizar a matriz polimérica quanto à massa molar, porcentagem de 3-HV, propriedades térmicas, análise estrutural;
- caracterizar a carga quanto ao perfil granulométrico, densidade aparente, teor de cinzas e propriedades térmicas;
- avaliar a influência da fração mássica de carga nas propriedades dos biocompósitos;
- avaliar a influência do uso do aditivo Struktol® nas propriedades dos biocompósitos.

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Compósitos e biocompósitos

Os compósitos têm emergido como uma valiosa classe de materiais de engenharia porque oferecem muitos atributos não alcançados por outros materiais ou simplesmente podem ser usados porque são economicamente mais viáveis do que os materiais competidores. A tecnologia moderna requer, muitas vezes, materiais com combinações incomuns de propriedades que os materiais convencionais (ex.: metais, cerâmicas e polímeros) não possuem. Leveza, elevada resistência e propriedades que podem ser adequadas às distintas necessidades de produtos, têm favorecido o seu uso em uma grande variedade de aplicações; desde naves espaciais, aeronaves e submarinos a edifícios e pontes. Esta ascensão dos materiais compósitos tem sido facilitada pela introdução de novos materiais, melhorias nos processos de fabricação e desenvolvimento de novos métodos analíticos de teste (CALLISTER, 2002; MOHANTY *et al.*, 2005).

Há várias definições para o termo compósito, mas nenhuma delas é aceita integralmente.

Uma das definições descreve que os compósitos são diferentes dos materiais heterogêneos comuns. Atualmente, os materiais compósitos são constituídos por fibras resistentes, contínuas ou não contínuas, cercadas por uma matriz mais fraca, que serve para distribuir as fibras e transmitir a carga para as mesmas (GAY *et al.*, 2003).

O termo compósito significa ter um material formado por constituintes distintos. Um plástico reforçado por fibras de vidro, distinguíveis macroscopicamente, é considerado um compósito. Materiais compósitos são importantes porque permitem a combinação de propriedades de dois ou mais materiais diferentes para se obter um novo material com propriedades distintas, podendo inclusive ser superiores em alguns aspectos às propriedades dos seus componentes individuais (AMICO, 2006).

Muitos compósitos são materiais bifásicos, isto é, são constituídos por apenas duas fases; sendo uma denominada de matriz que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa ou de reforço.

Os materiais compósitos podem ser classificados em três divisões principais: reforçados com partículas, reforçados com fibras e os estruturais (CALLISTER, 2002), como ilustra a Figura 1.

O mercado de compósitos reforçados com fibras é bastante lucrativo. Atualmente, a fibra de vidro é usada como reforço em 95% dos casos de compósitos termoplásticos e termofixos. As pesquisas atuais têm demonstrado que para certas aplicações de compósitos, as fibras naturais têm demonstrado um desempenho competitivo com as fibras de vidro, como na indústria automotiva, na construção civil, na indústria moveleira, em componentes eletrônicos, produtos de consumo, aparelhos eletrodomésticos, na indústria aeroespacial, entre outros (MOHANTY *et al.*, 2005).

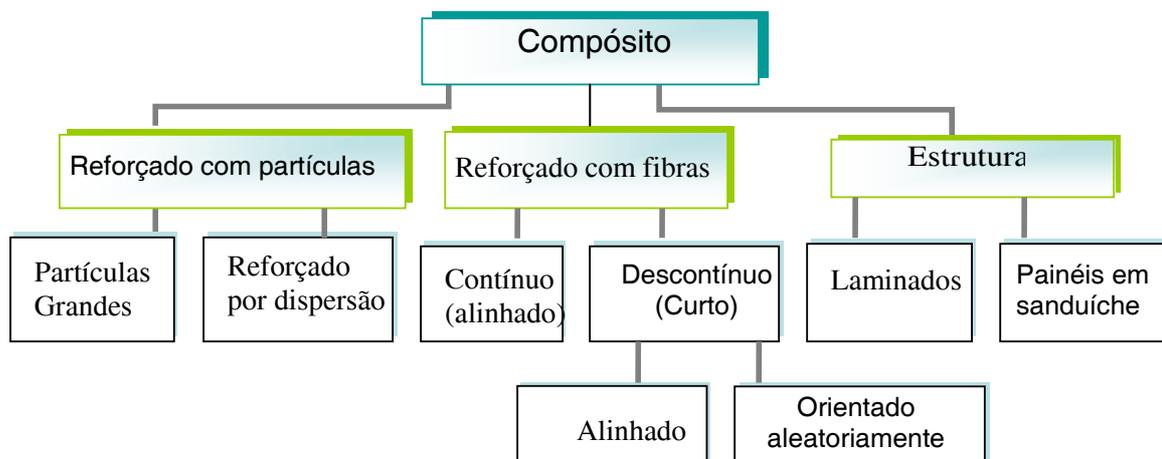


Figura 1. Esquema das divisões principais de classificação dos materiais compósitos (Fonte: SANTOS, 2007).

A fase dispersa ou reforço tem uma função estrutural, sendo responsável pela resistência do compósito. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, suas proporções, interações, forma, tamanho, distribuição e o grau de orientação da fase dispersa (fibras contínuas ou curtas, cargas, etc.) (BRYDSON, 2000).

Os reforços são classificados de acordo com sua forma em particulados ou fibrosos. Os reforços particulados (cargas) incluem materiais particulados (esferas, cubos, blocos, plaquetas ou aciculares). A incorporação destes reforços em matrizes poliméricas leva a um aumento moderado da rigidez e redução da tenacidade, podendo ou não aumentar a resistência do compósito. As propriedades mecânicas podem ser melhoradas por meio de modificações químicas na superfície das partículas aumentando sua adesão (tratamentos superficiais). As cargas típicas mais comuns são as cargas inorgânicas tais como: carbonato de cálcio, talco, mica, caulim, wollastonita, atapugita, etc (CALLISTER, 2002).

Os reforços fibrosos apresentam uma relação muito elevada, podendo ser utilizados como fibras longas ou curtas. Há uma gama de fibras prontamente disponíveis para uso como reforços de matrizes poliméricas e que podem ser classificadas de acordo com sua origem e com suas características físicas. Quimicamente, elas são classificadas em orgânicas e inorgânicas, mineral (amianto, etc.) ou artificial (ex.: fibras de vidro). As fibras orgânicas ou ocorrem naturalmente ou são produzidas sinteticamente. As vantagens das fibras artificiais sobre as naturais estão associadas à maior uniformidade dimensional e controle das suas propriedades (ALVAREZ, 2004).

De acordo com a capacidade de reforço pode-se classificar as cargas como: carga ativa ou reforçante ou carga inerte ou enchimento, conforme a Figura 2.

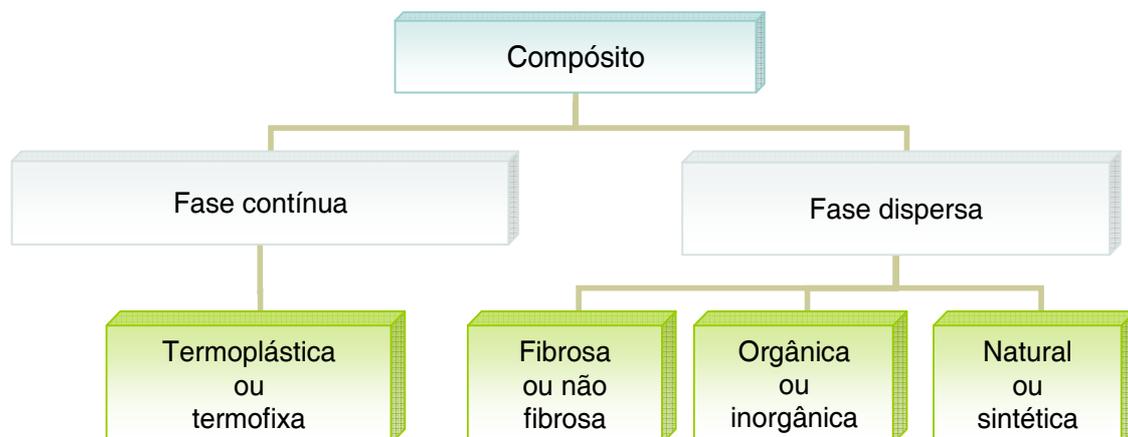


Figura 2. Componentes de um compósito polimérico (Fonte: Rabello, 2000).

A estrutura e as propriedades de interface matriz/reforço são de fundamental importância nas propriedades físicas e mecânicas dos compósitos. Em particular, as grandes diferenças entre as propriedades elásticas da matriz e das fibras devem se comunicar através da interface. Assim, os esforços que atuam sobre a matriz são transmitidos para as fibras através da interface (GUIMARÃES, 2005).

A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho do compósito, ou seja, a interface deve ser mais adequada possível para otimizar a combinação das propriedades envolvidas. A maior dificuldade no processo de compatibilização entre os componentes do compósito na região interfacial é combinar suas diferentes características químicas (GUIMARÃES, 2005).

A preocupação com a interface fez com que a tecnologia de fabricação dos compósitos desenvolvesse processos e/ou produtos para facilitar a acoplagem dos componentes na região interfacial, chamados de agentes de acoplagem. Tais agentes possuem características bi ou polifuncionais e amenizam as diferenças entre os coeficientes de expansão técnica dos constituintes do compósito. Compósitos com fraca interação química e física têm relativamente baixa resistência e baixa rigidez, mas alta resistência à fratura, por outro lado, compósitos com interface forte têm alta resistência e rigidez, mas são frágeis (LAI, 2004).

Uma nova geração de compósitos de polímeros biodegradáveis, sintetizados por fontes renováveis vegetais, contribuem para o desenvolvimento sustentável, gerando produtos ecologicamente corretos que são potenciais competidores em aplicações diversas, tais como, embalagens, automotivos, móveis e bens de consumo, mercado hoje dominado por produtos derivados de petróleo (MOHANTY *et al.*, 2005).

De uma forma mais ampla, os biocompósitos podem ser definidos como materiais compósitos produzidos a partir de fibras naturais e polímeros não biodegradáveis derivados de petróleo, tais como polipropileno (PP), polietileno (PE) e epóxi ou biopolímeros, tais como o poli(ácido láctico) (PLA) e os polihidroxialcanoatos (PHAs), como ilustrado na Figura 3. Materiais compósitos derivados de biopolímeros e fibras sintéticas, tais como a fibra de vidro e carbono também é considerada biocompósitos. Entretanto, os biocompósitos produzidos a partir de fibras naturais e biopolímeros são ecologicamente mais corretos, sendo denominados de “eco-compósitos” (MOHANTY *et al.*, 2005).

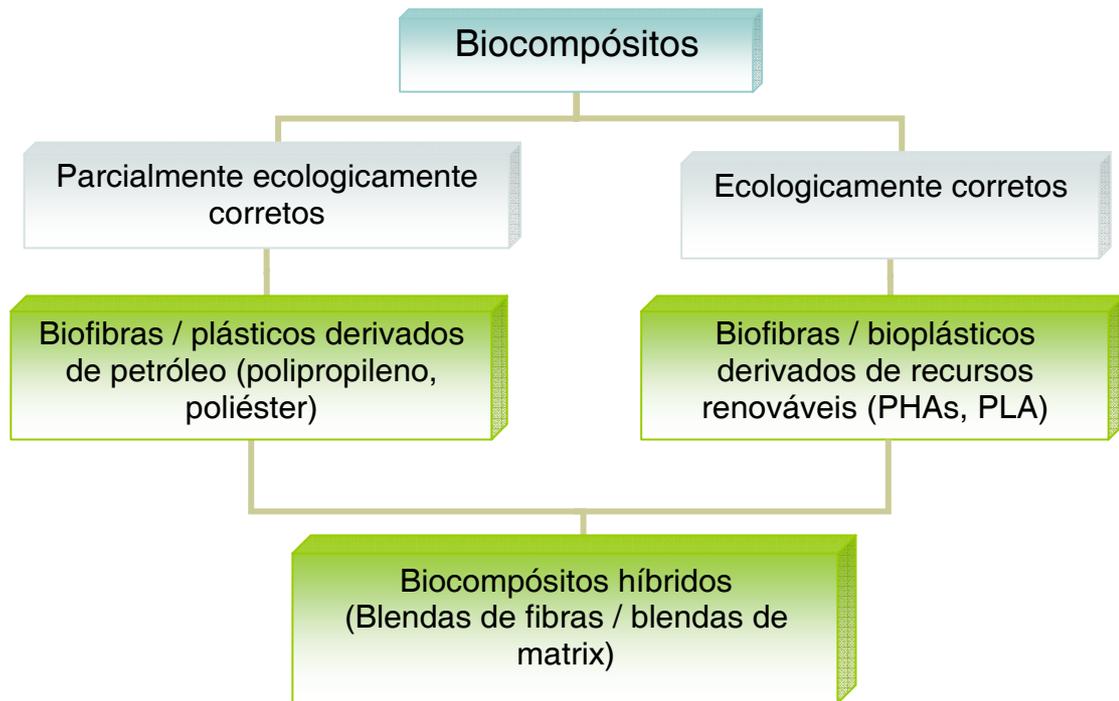


Figura 3. Classificação dos biocompósitos (MOHANTY *et al.*, 2000).

Após décadas de desenvolvimento das fibras artificiais de alto desempenho, tais como as fibras de carbono, de aramida, de vidro, as fibras naturais vêm ganhando renovado interesse, especialmente na substituição das fibras de vidro na indústria automotiva. As vantagens das fibras naturais sobre as sintéticas são o baixo custo, baixa densidade, propriedades mecânicas aceitáveis, facilidade de separação, seqüestro de dióxido de carbono e a biodegradabilidade. Assim, os compósitos com fibras naturais estão agora emergindo como uma nova alternativa realística para os plásticos reforçados com fibras de vidro. Os biocompósitos ecologicamente corretos, ou seja, aqueles formados por fibras naturais e polímeros biodegradáveis possuem potencial para serem os novos materiais do século XXI e conseqüentemente, uma solução parcial para os problemas ambientais globais (MOHANTY *et al.*, 2005).

1.2 Fibras naturais

As fibras vegetais ou lignocelulósicas possuem menor densidade e provocam menor desgaste do que as sintéticas nos equipamentos convencionais de processamento de polímeros. Além disso, o Brasil é, sem dúvida, um dos países que possuem a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável, potenciais estes que devem ser mais bem explorados (MATTOSO, 1996).

O suprimento de recursos naturais mundiais vem decrescendo e a demanda por matérias-primas renováveis e sustentáveis continua a crescer. Em 1997, foram produzidas no mundo todo cerca de 25 milhões de tons de fibras produzidas pelo homem e cerca de 20 milhões de tons de fibras naturais (BARGHOORN *et al.*, 1998). Os compósitos reforçados com fibras naturais representam um potencial não tradicional, geração de renda adicional para a comunidade de agricultores (MOHANTY *et al.*, 2000).

Os polímeros, em sua maioria, não são adequados para suportar carga, devido à sua ausência de resistência, rigidez e estabilidade dimensional. Por outro lado, as fibras possuem alta resistência e rigidez, mas sozinhas, são difíceis de serem usadas em aplicações que suportam carga, devido à sua estrutura fibrosa. Nos compósitos reforçados com fibras, as fibras atuam como reforço fornecendo resistência e rigidez à estrutura, enquanto a matriz polimérica serve como um adesivo que mantém as fibras no lugar para que os componentes tenham função estrutural (MOHANTY *et al.*, 2000).

As fibras naturais são subdivididas com base em sua origem: plantas, animais ou minerais. Todas as plantas fibrosas são compostas de celulose, enquanto as fibras animais consistem de proteínas (cabelo, seda e lã) (JOHN e THOMAS, 2008). Uma ampla classificação das fibras naturais pode ser esquematicamente representada na Figura 4, na qual as fibras naturais podem ser divididas em fibras de madeira e fibras não derivadas de madeira. As fibras de madeira podem ser extraídas de madeiras macias ou duras ou podem ser recicladas. Já as fibras não derivadas de madeira podem ser extraídas de diversas partes das plantas, tais como as palhas, caule, folhas, semente ou fruto e grama.

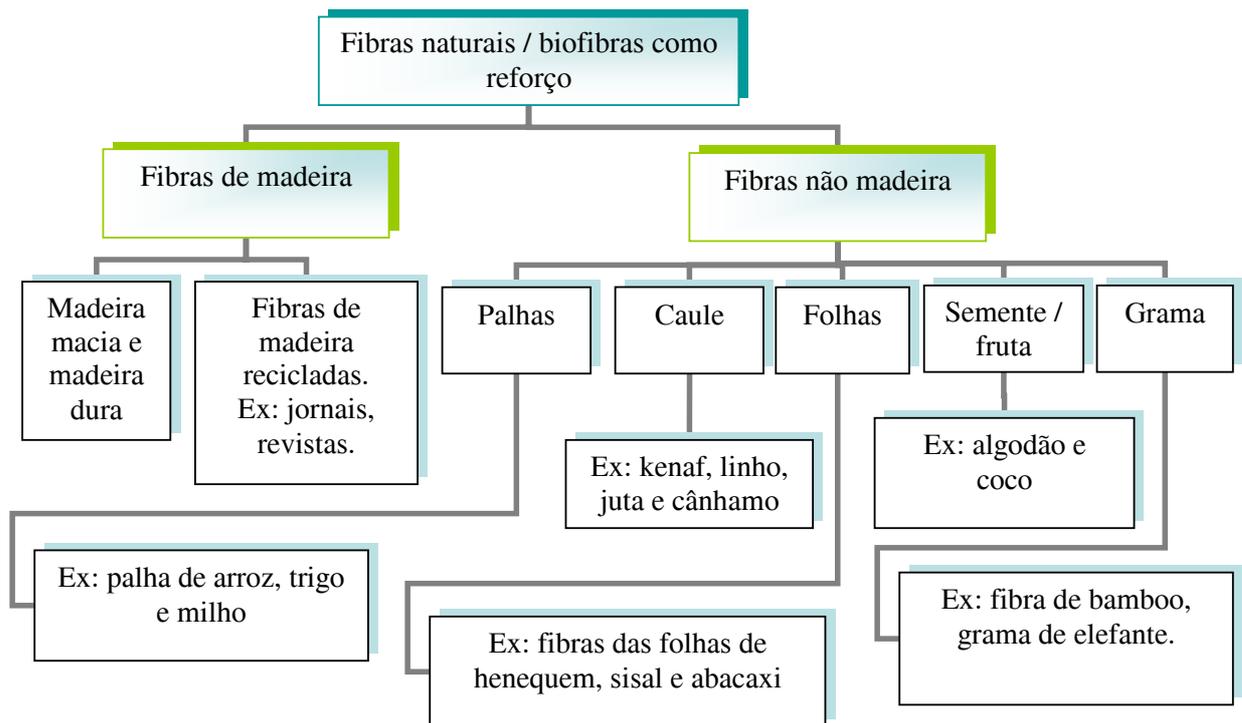


Figura 4. Representação esquemática da classificação das fibras naturais / biofibras como reforço. Fonte: (MOHANTY *et al.*, 2000).

O uso de fibras naturais em compósitos teve um incremento devido ao seu relativo baixo custo, sua habilidade em reciclar e ao fato de que elas podem competir bem em termos de resistência por peso do material. As fibras naturais são constituídas principalmente de fibrilas de celulose embebidas em uma matriz de lignina. As fibrilas de celulose são alinhadas ao longo do comprimento da fibra, alcançando resistência à tensão e à flexão máximas, adicionando rigidez (MOHANTY *et al.*, 2005).

A eficiência do reforço da fibra natural está relacionada com a natureza da celulose e sua cristalinidade. Os principais componentes das fibras naturais são a celulose (α -celulose), hemicelulose, lignina, pectinas e ceras (MOHANTY *et al.*, 2005).

A celulose é um polímero natural consistindo de unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$), as quais contêm três grupos hidroxila (OH). Estes grupos hidroxila formam ligações de hidrogênio dentro da própria molécula (intramolecular)

e entre outras moléculas de celulose (intermolecular). Um desenho esquemático das moléculas de celulose incluindo as ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular é mostrado na Figura 5. Assim, todas as fibras naturais são de natureza hidrofílica (MOHANTY *et al.*, 2005).

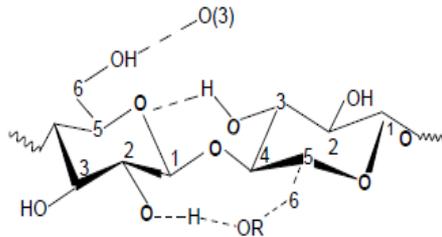


Figura 5. Desenho esquemático das moléculas de celulose.
Fonte: Natural Fiber, 2005

A hemicelulose compreende um grupo de polissacarídeos compostos de uma combinação de açúcares com anéis de 5 e 6 carbonos e a lignina é um polímero complexo de carbono e hidrogênio com constituintes alifáticos e aromáticos, sendo responsável pela rigidez das plantas (MOHANTY *et al.*, 2000).

Os materiais estruturais devem ter resistência, rigidez e maleabilidade, porém as fibras naturais mostram algumas limitações, pois são hidrofílicas e apresentam baixa compatibilidade com as respectivas matrizes poliméricas hidrofóbicas, necessitando, geralmente, de tratamentos químicos para melhorar suas propriedades (METHA *et al.*, 2004 apud SANTOS, 2007).

1.3 Madeira

A madeira é um material higroscópico, sendo capaz de absorver ou perder água para o meio ambiente. Essa característica é explicada pela constituição química da madeira, composta pelos polímeros de celulose, hemicelulose e lignina. Dentre essas substâncias, a hemicelulose é a mais hidrófila, contribuindo para a

variação dimensional da madeira em função da troca de água com o meio (TIBÚRCIO, 2000).

A variação de umidade dentro das peças de madeira promove defeitos quando a peça atinge um teor de umidade inferior ao ponto de saturação das fibras (em torno de 28% de umidade). Desse modo, a variação dimensional pode ser controlada se os constituintes hidrófilos da madeira alterarem sua afinidade pela água. Através do tratamento térmico, essa higroscopicidade pode ser reduzida devido à degradação da hemicelulose e demais modificações na estrutura da madeira. A madeira de *Pinus* é designada na literatura internacional como madeira macia ou de baixa densidade, segundo BALLARIN e PALMA (2003).

Citando bendtsen (1978), foram encontradas densidades de 0,36 g/cm³ para o lenho juvenil de *Pinus caribaea* e 0,68 g/cm³ para o lenho adulto dessa mesma espécie. A durabilidade natural da madeira das espécies de *Pinus* sp. é estimada por vários autores como inferior a dois anos, se estiver em contato direto com o solo.

A madeira de uma árvore recém-abatida apresenta uma grande quantidade de água no seu interior. Segundo COSTA *et al.* (2001), algumas espécies de *Pinus* sp apresentam uma proporção de água, em relação à sua massa seca, superior a 100%. O teor de umidade da madeira interfere nos tratamentos, como curvamento, preservação, secagem, colagem, fabricação de compensados e aglomerados, produção de carvão vegetal, processamento mecânico, entre outros (GALVÃO e JANKOWSKY, 1985).

O estudo do comportamento das variações dimensionais da madeira é essencial para a sua utilização industrial. As relações existentes entre densidade, umidade, retratibilidade e expansão volumétrica são de fundamental importância para um aproveitamento mais eficiente dessa matéria-prima (REZENDE, 2003; REZENDE *et al.*, 1995).

A ocorrência de empenamento na madeira está relacionada à variação dimensional e tem como algumas causas, segundo mendes *et al.* (1998): as diferenças entre as contrações radial, tangencial e longitudinal na peça de madeira (anisotropia), a presença de lenho juvenil e a presença de madeira de tração ou compressão.

Segundo MOURA e BRITO (2001) o lenho de compressão é característico das coníferas, sendo caracterizado pelo maior teor de lignina e menor teor de celulose, o que pode influir na higroscopicidade da madeira.

Desse modo, madeiras que tenham maior quantidade de lenho juvenil tendem a apresentar maior variação dimensional, influenciando na qualidade final do produto obtido a partir dessa matéria-prima. Atualmente, com o decréscimo do suprimento de árvores adultas com grandes diâmetros, proveniente de florestas naturais tornou-se comum a produção de madeira em ciclos curtos, através da adoção de espécies de rápido crescimento (BALLARIN e PALMA, 2003).

1.3.1 Pinus

No Brasil, o *Pinus elliotti* é a espécie mais plantada entre os *Pinus*, abrangem aproximadamente um milhão de hectares no planalto da Região Sul do Brasil, para produção de celulose, papel, madeira serrada e chapas além de serem usados também como biomassa. Atualmente, estão disponíveis no mercado, sementes geneticamente melhoradas que permitem a formação de povoamentos comerciais de maior produtividade e melhor qualidade da madeira do que na fase inicial de expansão dos plantios florestais (EMBRAPA, 2009).

Em toda a região de plantio de *Pinus taeda*, o clima é úmido, temperado-ameno, com verões quentes e longos. A precipitação média anual varia de 1.020 mm a 1.520 mm e o período livre de geadas varia de cinco meses na parte norte até dez meses, na parte costeira sul. As temperaturas médias anuais variam de 13 °C a 24 °C, podendo chegar à mínima extrema de -23 °C. No Brasil, esta espécie se desenvolve bem nas regiões com clima fresco e inverno frio, com disponibilidade constante de umidade durante o ano. Esta condição é encontrada em todo o planalto das Regiões Sul e Sudeste (EMBRAPA, 2009).

O *Pinus taeda* pode ser plantada no planalto das Regiões Sul e Sudeste, em solo bem drenado, onde não haja déficit hídrico. Isto inclui as partes serranas do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, bem como as partes mais chuvosas do sul dos estados de São Paulo e Minas Gerais (EMBRAPA, 2009).

No Brasil, o *Pinus elliottii* é uma das espécies mais plantadas nas Regiões Sul e Sudeste, porém, em menor escala do que *Pinus taeda*, visto que sua madeira não é usada pelas indústrias de celulose e papel, mas, sim na produção de madeira para

processamento mecânico e na extração de resina. Em comparação com *Pinus taeda*, o *Pinus elliottii* apresenta as seguintes características:

- exsudação de resina mais abundante pelos cortes e ferimentos na madeira, ramos e acículas;
- acículas mais densas, longas e de coloração mais escura;
- cones com pedúnculo e escama sem espinho.

A produção brasileira de resina, quase toda de *Pinus elliottii*, teve início no final dos anos 70, tornando-se o maior produtor na América do Sul. Atualmente, estima-se uma produção anual de 65.000 t, consumida, em sua maioria, no mercado interno. Uma pequena parte já está sendo destinada à exportação. Esta variedade cresce mais do que *Pinus taeda* em regiões da baixa altitude como na planície costeira de toda a Região Sul, desenvolvendo-se bem, mesmo em solos com lençol freático próximo à superfície (solos de banhado). Isto permite o seu plantio e produção de madeira em áreas marginais onde outras espécies não têm condições de sobreviver, oferecendo, assim, oportunidade de otimizar a produtividade nas propriedades rurais (EMBRAPA, 2009).

Pinus elliottii é indicada para plantio em toda a Região Sul e Sudeste do Brasil, inclusive nas planícies costeiras e em locais com solos encharcados (banhados). No entanto, a atividade de extração de resina deverá ser restrita às regiões com temperatura mais alta do que no planalto sul, para se obter maior rendimento. Por exemplo, nas planícies costeiras e nas áreas de transição para a Região Tropical (região de Cerrado nos estados do Paraná, São Paulo e Minas Gerais). A região mais apropriada ao seu maior crescimento e produtividade de madeira avança até os cerrados no sul do estado de São Paulo, onde as altas temperaturas e a ocorrência de déficit hídrico, em parte do ano, limitam o desenvolvimento de espécies como *Pinus taeda*. Na Figura 6 apresenta a foto de uma floresta de plantio de *Pinus elliotti* e *taeda* (EMBRAPA, 2009).



Figura 6. Foto de uma floresta de pinus *elliotti* e *taeda*
(Fonte: EMBRAPA, 2009).

1.3.2 Resíduo de madeira

Segundo Fontes (1994), de 50 a 70% do volume de madeira em tora consumida na indústria madeireira é transformada em resíduos. O volume de resíduos gerados pode-se expressar como a diferença entre o volume de madeira em toras que entra na serraria e o volume de madeira serrada produzida.

Considerando-se os resíduos gerados pelo processo produtivo como, cascas, costaneiras, refilos, aparas e serragem, seria irracional não promover o aproveitamento máximo destes subprodutos oriundos do beneficiamento primário da madeira. Tais resíduos, em primeiro momento são tidos como rejeitos no processo, mas podem sair da serraria como matéria-prima para produção de pasta e celulose, de chapas e compostos orgânicos, bem como promover a auto-suficiência

energética da própria indústria. Na Figura 7 é mostrada a quantidade de resíduo gerado no beneficiamento da madeira (FONTES, 1994).



Figura 7. Foto de resíduo de madeira
(Fonte: EMBRAPA, 2009).

1.4 Polímeros biodegradáveis

Do início do século passado aos dias atuais, o uso dos polímeros tem se tornado cada vez mais freqüente na sociedade. Basta olhar ao redor para se perceber a incrível quantidade de artefatos produzidos pelo homem e que utilizam polímeros como matéria-prima para suas diferentes elaborações. Das garrafas de refrigerantes, passando pelas hastes de cotonetes, sacos de supermercados, tubos de encanamento, recipientes de poliestireno expandido, revestimentos de painéis e de latas de conserva, mamadeiras, tintas para paredes, próteses, escovas de dente,

pára-choques de veículos, tapetes, cobertores, pneus ou suportes para componentes eletrônicos, os polímeros estão presentes em quase a totalidade dos utensílios de uso cotidiano (ROSA *et al.*, 2002).

Devido a essa principal propriedade da grande maioria dos polímeros – a durabilidade – um sério problema acompanha a sociedade: a enorme quantidade de resíduos produzidos, principalmente nos grandes centros urbanos. Esses resíduos, na sua grande maioria, formados por polímeros sintéticos, podem levar mais de uma centena de anos para se decompor, provocando sérios problemas ambientais (ROSA e PANTANO FILHO, 2003).

Os polímeros biodegradáveis vêm despertando grande interesse em pesquisadores, por serem degradados no solo pela ação de microrganismos em poucos meses, sendo transformados em água e gás carbônico em condições aeróbias (FORMOLO *et al.*, 2003).

Segundo a Norma American Society for Testing and Materials (ASTM) D883, polímeros biodegradáveis são aqueles nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural.

Dentre os polímeros biodegradáveis, a classe dos poliésteres alifáticos tem sido estudada intensivamente, principalmente devido às suas propriedades mecânicas serem semelhantes às dos polímeros termoplásticos sintéticos convencionais, como por exemplo, o polipropileno (PP), o que proporcionaria a substituição desse polímero sintético por polímero biodegradável em diversas aplicações (DUARTE, 2004).

Os poliésteres alifáticos são polímeros que contém grupos funcionais ésteres em sua estrutura, na qual estas ligações sofrem hidrólise, promovendo a biodegradação desses polímeros (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

Entende-se por degradação, uma alteração na estrutura química de um polímero que leva à perda das propriedades de uso do material, enquanto a biodegradação de um polímero é a degradação causada por atividade biológica de ocorrência natural por ação enzimática. A biodegradação pode ocorrer na presença ou ausência de oxigênio. Desta forma, biodegradação aeróbia ocorre em presença de oxigênio, produzindo principalmente dióxido de carbono e matéria orgânica estabilizada (ABNT 15448/2006).

Por outro lado, a biodegradação anaeróbia, que ocorre na ausência de oxigênio ou em ambiente com baixa disponibilidade de oxigênio, produz principalmente metano, matéria orgânica estabilizada e dióxido de carbono (ABNT 15448/2006).

De acordo com a Figura 8, os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro famílias (AVEROUS e BOQUILLON, 2004). Exceto a quarta família, cuja origem é fóssil, a maior parte dos polímeros (famílias 1–3) é obtida de recursos renováveis (biomassa). A primeira família é a dos agropolímeros (ex: polissacarídeos) obtidos da biomassa por fracionamento. A segunda é a família dos poliésteres microbianos, obtidos por fermentação da biomassa ou a partir de plantas geneticamente modificadas, como por exemplo, os polihidroxialcanoatos (PHAs). A terceira família é a dos poliésteres, obtidos por síntese a partir de monômeros obtidos a partir de biomassa, como por exemplo, o poli(ácido láctico) (PLA). A quarta família é formada por poliésteres totalmente sintetizados pelo processo petroquímico, tais como a policaprolactona (PCL), poli(adipato de etileno) (PEA), poliesteramida e copoliésteres alifáticos ou aromáticos.

A grande maioria desses polímeros biodegradáveis (biopolímeros) já é comercialmente disponível. Eles possuem uma grande faixa de propriedades e podem competir com os polímeros não biodegradáveis em diferentes aplicações industriais, como por exemplo, no mercado de embalagens (JOHN e THOMAS, 2008).

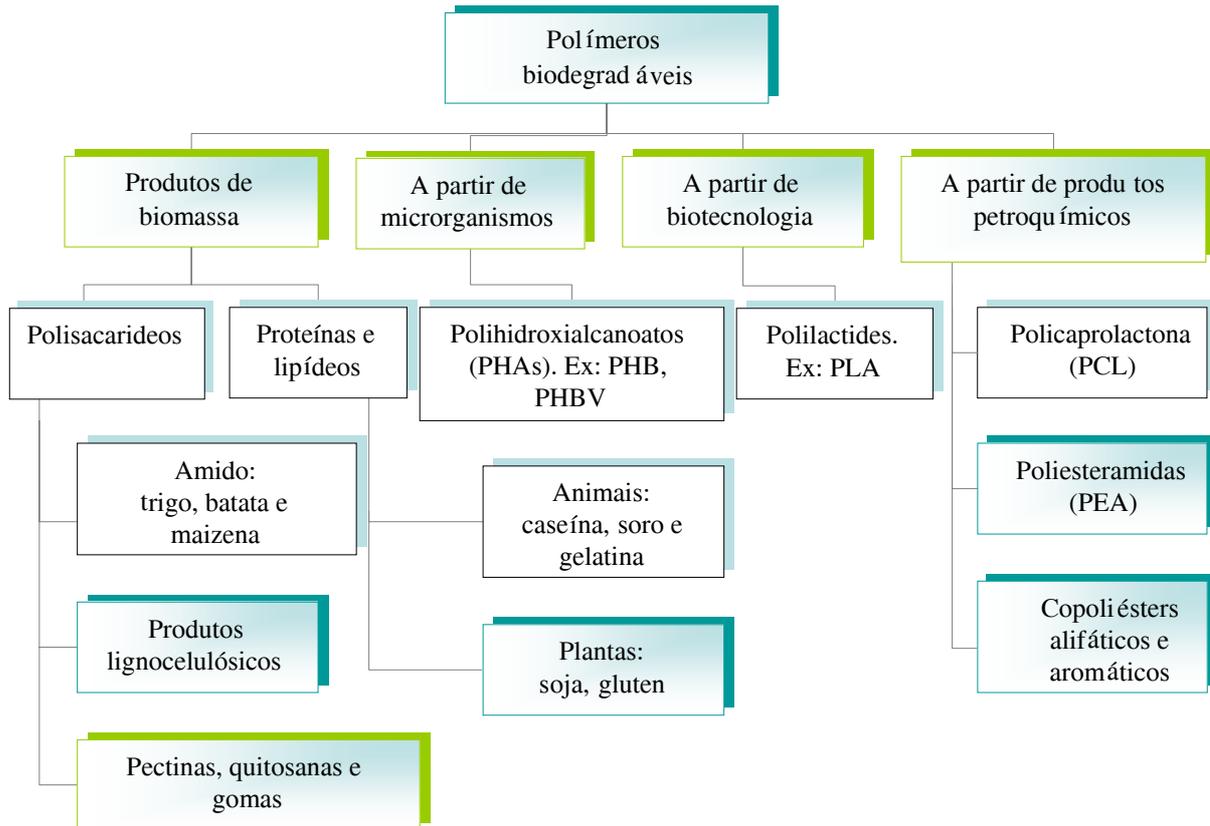


Figura 8. Classificação dos polímeros biodegradáveis.

1.4.1 Polihidroxicanoatos – PHAs

A família dos poliésteres microbiológicos, denominada de polihidroxicanoatos (PHAs) apresenta como polímeros mais pesquisados o poli(3-hidroxi-butirato) - PHB e o copolímero poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) – PHBV. Os PHAs constituem uma classe geral de polímeros produzidos e acumulados como reserva de carbono e energia por inúmeros microrganismos.

A Figura 9 mostra que a cultura de cana-de-açúcar ou outras culturas (beterraba, milho, etc) utiliza a luz solar para o processo de fotossíntese, no qual CO_2 e H_2O são convertidos em carboidratos na forma de açúcares simples, tais como a glicose. Estes açúcares fornecem a matéria-prima necessária para a produção de PHA por meio de um processo fermentativo utilizando bactérias para a conversão dos carboidratos em PHAs. Na etapa seguinte, o polímero é extraído e são produzidos produtos plásticos através de processos, tais como injeção,

extrusão, entre outros. Embora os PHAs sejam estáveis no uso normal, quando no meio ambiente, são metabolizados por microrganismos. A biodegradação, sob condições aeróbicas, produz novamente CO_2 e H_2O , concluindo o ciclo de vida sem impactar o ambiente (GARCIA, 2006).

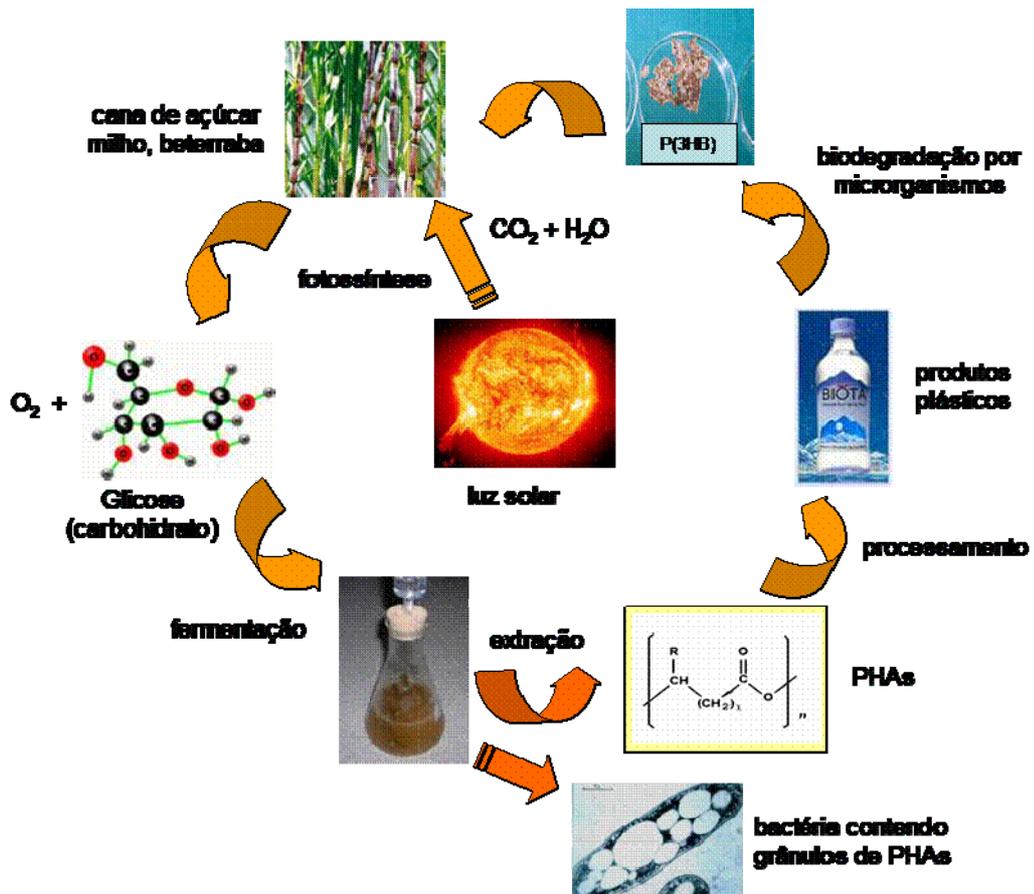


Figura 9. Fluxograma representando o ciclo de vida de PHAs.

(Fonte: GARCIA, 2006).

Os PHAs são armazenados na forma de grânulos no interior das bactérias, como ilustrado na Figura 10. A observação em microscópio destes grânulos em células bacterianas foi feita por Beijerinck em 1888 (BRAUNEGG *et al.*, 1998). Vários PHAs podem ser produzidos dependendo da linhagem bacteriana e das condições de cultivo (FORMOLO *et al.*, 2003).

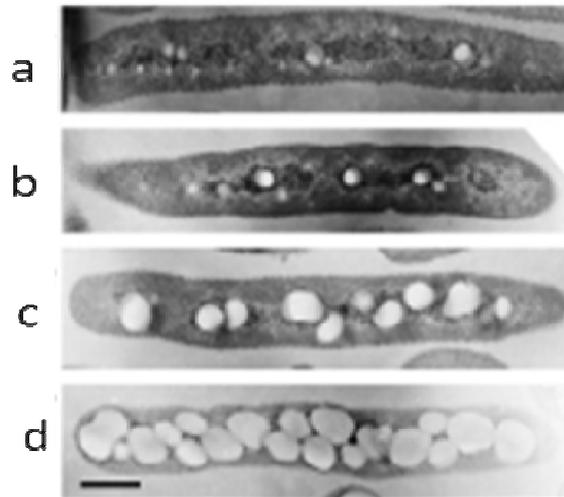


Figura 10. Grânulos de PHB no interior de *Ralstonia eutropha* em função do tempo de fermentação: (a) 2,5 h; (b) 5 h; (c) 9 h; (d) 24 h; (Tian *et al.*, 2005).

A produção de PHAs pela bactéria *Ralstonia eutropha* é conduzida em duas fases: a primeira, de crescimento sem condição limitante, objetivando a geração de biomassa, e a segunda, com limitação de nutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, magnésio ou oxigênio) favorecendo o acúmulo de polímero de acordo com a fonte de carbono oferecida. Entretanto, não é só a biodegradabilidade que torna os PHAs tão atrativos: sua síntese a partir de fontes de carbono renováveis (da agricultura ou até mesmo de rejeitos industriais) permite um processo cíclico sustentável para a produção e uso destes polímeros (CONTI, 2006). Estes polímeros possuem propriedades mecânicas semelhantes às dos polímeros termoplásticos derivados do petróleo, o que possibilitaria a substituição desses em diversas aplicações, principalmente em substituição aos plásticos que são descartados rapidamente (DUARTE, 2004).

1.4.1.1 Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) – PHBV

Introduzindo ácido propiônico na nutrição dos microrganismos, o copolímero P(3HB-co-3HV) ou PHBV é sintetizado, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 11. Este copolímero é formado por unidades 3-hidroxi-butirato com segmentos aleatórios de 3-hidroxi-valerato (3HV), podendo ser encontrado com um percentual de 3HV variável, responsável por mudanças significativas nas propriedades em relação ao PHB.

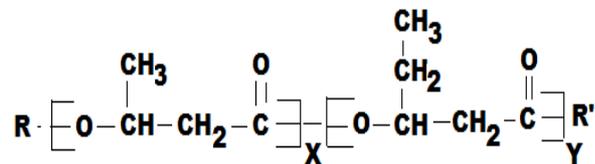


Figura 11. Estrutura química do PHBV, onde x = 3HB e y = 3HV.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades mecânicas e térmicas para o PHBV em função do teor de 3HV no copolímero. A quantidade de 3HV adicionada varia geralmente entre 5 e 25% (KUNIOKA *et al.*, 1989). O grupo etil da unidade 3HV reduz a capacidade de empacotamento do material. Esse efeito causa em comparação ao P(3HB), redução no grau de cristalinidade, na temperatura de fusão (T_m), na temperatura de transição vítrea (T_g), no módulo de Young e na resistência à tração (CONTI, 2006). Por outro lado, aumenta a flexibilidade, a resistência ao impacto e a ductilidade (BRYDSON, 2000; ROSA e PANTANO FILHO, 2003). As propriedades mecânicas do PHBV, bem como do homopolímero PHB, também podem ser modificadas também através da incorporação de plastificantes, lubrificantes e agentes nucleantes, produzindo diferentes grades de polímeros biodegradáveis com flexibilidade e resistência à tração comparáveis ao polietileno e ao polipropileno (BRIASSOULI, 2004; WESSLER, 2007).

Tabela 1. Propriedades mecânicas e térmicas do PHBV com diferentes quantidades molares de 3HV.

Composição molar de 3HV (%)	T_m (°C)	T_g (°C)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)	Resistência ao impacto Izod (J.m.s⁻¹)
0 PHB	175	9	45	4	3,8	50
3	170	8	-	-	2,9	60
9	162	6	-	-	1,9	95
11	157	2	38	5	3,7	-
20	114	-5	26	27	1,9	200
28	102	-8	21	700	1,5	-
PP isotático	174	-17	30	10	1,5	-

* Propriedades mecânicas a 25°C, sem citação sobre massas molares dos copolímeros.

FONTE: AVELLA *et al.* (2000).

2. Estado da arte

É crescente o número de trabalhos encontrados na literatura nos últimos anos envolvendo o estudo de uma nova classe de eco-compósito, totalmente biodegradáveis produzidos através da combinação de fibras naturais (biofibras) com resinas biodegradáveis (LUO e NETRAVALI, 1999) (MOHANTY *et al.*, 2000) (SHIBATA *et al.*, 2004) (TERAMOTO *et al.*, 2004) (HUDA *et al.*, 2005) (LEE e WANG, 2006) (BHARDWAJ *et al.*, 2006) (WU, 2006) (BUZAROVSKA *et al.*, 2007) (HERMIDA e MEGA, 2007) (HU e LIM, 2007) (AVELLA *et al.*, 2007) (SINGH e MOHANTY, 2007) (BATISTA *et al.*, 2009). As maiores atrações acerca dos compósitos verdes é que eles são ambientalmente amigáveis, totalmente biodegradáveis e sustentáveis, ou seja, eles são verdadeiramente “verdes” de todas as maneiras. Ao final do seu ciclo de vida eles podem ser facilmente descartados ou depositados em aterros sem prejuízo ao meio ambiente (JOHN e THOMAS, 2008).

Em relação aos biocompósitos com matriz de PHBV ou PHB com fibras vegetais, foram encontrados alguns trabalhos na literatura conforme segue: LUO e NETRAVALI, 1999; BUZAROVSKA *et al.*, 2007; TERAMOTO *et al.*, 2004; HERMIDA e MEGA, 2007; AVELLA *et al.*, 2007.

Na avaliação interfacial e de propriedades mecânicas de compósitos de PHBV reforçados com de fibras de abacaxi, Luo e Netravali (1999) concluíram que a resistência à tensão e à flexão dos biocompósitos foi significativamente superior em relação ao polímero virgem.

Buzarovska *et al.* (2007) estudaram o comportamento de cristalização do PHBV em compósitos de PHBV com fibras de kenaf enquanto Hermida e Mega (2007) avaliaram a cinética de transcristalização na interface entre PHBV e fibras de cânhamo.

Batista *et al.* (2009) estudaram a incorporação de resíduos vegetais renováveis da (pupunheira) a uma matriz polimérica biodegradável PHBV na fabricação de biocompósitos com diversas proporções por processos de injeção. Apesar dos biocompósitos terem apresentado propriedades mecânicas semelhantes ao PHBV, observou-se alteração da coloração (marrom escuro) e odor adocicado dos mesmos, ou seja, indícios de degradação durante o processo de injeção. As curvas de TG dos biocompósitos mostraram uma perda da estabilidade térmica com a adição do resíduo da pupunheira, evidenciando a degradação dos biocompósitos.

Teramoto *et al.* (2004) estudaram a biodegradação em solo de vários poliésteres alifáticos biodegradáveis poli(ϵ -caprolatona) – PCL, PHBV, poli(butileno succinato) – PBS e PLA reforçados com fibras de abacá e concluíram que em relação aos poliésteres puros, a seqüência de perda de massa após a biodegradação foi PCL > PHBV > PSB > PLA. Já em relação aos compósitos de PCL, a presença das fibras de abacá não influenciou na perda de massa, pois este polímero por si só já possui alta taxa de biodegradabilidade. Entretanto, a adição do reforço de fibra de abacá acelerou a porcentagem de perda de massa dos compósitos de PHBV e PBS, sendo que o compósito de PHBV degradou-se totalmente em menos de seis meses.

Avella *et al.* (2007) prepararam e caracterizaram compósitos de PHBV reforçados com fibras de kenaf e prestaram uma atenção especial na promoção de uma interface reativa entre a matriz e a carga, bem como na melhoria da adesão interfacial nas propriedades finais dos compósitos.

Ainda neste trabalho, foi verificado que o uso de um agente compatibilizante na matriz, o anidrido maleico, melhorou significativamente as propriedades mecânicas nos compósitos de PHBV com fibras de kenaf, bem como melhorou a adesão das fibras com a matriz.

A grande aceitação de compósitos poliméricos com madeira pelo mercado global tem ocorrido devido às características que este resíduo pode proporcionar: redução de custos, da massa, propriedades superiores em relação à madeira e ao polímero separadamente, adaptação às técnicas de processamento existentes e acima de tudo a motivação das indústrias pela expectativa futura de aplicação de polímeros ambientalmente amigáveis (SINGH e MOHANTY, 2007).

Singh e Mohanty (2007) fabricaram biocompósitos de PHBV com resíduo de madeira com diferentes composições, nas quais foram analisados os aspectos mecânicos, termomecânicos e morfológicos. Houve um incremento no módulo Young, mas a resistência ao impacto decresceu com o aumento da incorporação de pó, enquanto a estabilidade térmica abaixou em relação ao PHBV puro.

Falcone (2004) estudou biocompósitos de PHB/pó de madeira e PHB com outras fibras. Os compósitos contendo pó de madeira foram difíceis de processar, sendo que o teor máximo de pó de madeira incorporado na matriz foi de 30%. Os corpos de prova mostraram rigidez e comportamento frágil devido à ausência de adesão entre o pó de madeira e o polímero.

Caraschi (2003) estudaram biocompósitos de PHB com e sem reforço de farinha de madeira nas proporções de 10 a 40% em massa processados por extrusão e moldagem por injeção, avaliando quanto à estabilidade dimensional, à absorção de água, à resistência química e à degradação natural em cinco diferentes situações ambientais, por diversos períodos de tempo. Os resultados mostraram que as amostras com farinha de madeira sofreram maiores velocidades de degradação no ambiente, evidenciadas pela perda de massa e pela descoloração.

Wu (2006) estudou compósitos de P(3HB) grafitizados com ácido acrílico P(HB-g-AA) reforçados com farinha de madeira, ressaltando que houve melhorias na compatibilidade e nas propriedades mecânicas, especialmente na resistência à tração, quando comparados aos compósitos de PHB/farinha de madeira. Além disso, em decorrência do aumento do conteúdo de farinha de madeira, ambos os compósitos foram mais fáceis de processar, devido aos valores inferiores de temperaturas de fusão, entalpias de fusão e de torque. Embora a absorção de água

dos compósitos de P(HB-g-AA)/farinha de madeira tenha sido maior que PHB/farinha de madeira, os compósitos grafitizados mostraram uma taxa de biodegradação levemente mais baixa quando expostos em solo e ambientes com atividade enzimática.

Os teores de umidade presentes nas partículas lignocelulósicas em seu estado normal de fornecimento são geralmente superiores a 7%. Uma pesquisa desenvolvida por Rodolfo Jr (2006) mostrou que o tratamento do reforço de pó de madeira com 1,5% em massa de struktol® (lubrificante funcional recomendado especificamente para compósitos de termoplásticos com madeira) reduziu o teor de umidade para valores entre 1 e 2% em compósitos de PVC com pó de madeira.

3. METODOLOGIA

3.1. Caracterização da matriz polimérica

O polímero usado foi o poli(3-hidroxibutirato-co-3-valerato) PHBV fornecido pela PHB Industrial na forma de pó (Lote 114). Foram determinadas a massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e índice de polidispersão (I_p) por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). A caracterização estrutural do polímero foi realizada por ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) e ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H). A porcentagem de 3HV foi calculada por RMN ^1H . As propriedades térmicas foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) para determinação da temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e grau de cristalinidade, enquanto o perfil de degradação térmica foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA).

3.1.1. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A distribuição de massa molar foi determinada por cromatografia por exclusão de tamanho (CEC) com auxílio de uma bomba WATERS (modelo 515) equipada de um detector refratométrico WATERS (modelo R 410), de um injetor Rheodyne e cinco colunas Phenomenex Phenogel (300 x 7,8 mm) apresentando porosidades de 10^5 , 10^4 , 10^3 , 500 e 100 Å a uma velocidade de 1 mL/min. A curva padrão foi determinada a partir de padrões de poliestireno, onde foi utilizado 100 μL da solução do polímero (5 mg/mL) diluída em diclorometano. O tratamento do sinal foi realizado através do Programa PL Caliber.

3.1.2. RMN ^{13}C e ^1H

A caracterização estrutural do polímero, bem como a porcentagem de 3HV foi realizada por ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{13}C . Os espectros foram registrados em um aparelho BRUKER 300 MHz por impulsão e transformada de Fourier. A referência utilizada para determinar os deslocamentos químicos foi o clorofórmio deuterado ($\delta = 7,26$ ppm para RMN ^1H e $\delta = 76,9$ ppm para RMN ^{13}C). O tratamento dos espectros foi efetuado por programa WIN-NMR.

3.1.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC foi efetuada em um equipamento da TA-Instrument DSC 2920 sob fluxo de nitrogênio, utilizando o seguinte programa: i) primeiro aquecimento da temperatura ambiente a $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, ii) resfriamento até $-150\text{ }^\circ\text{C}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, iii) segundo aquecimento até $200\text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras foram aquecidas de 25 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de nitrogênio e em equipamento Shimadzu (TGA-50).

3.2. Caracterização do resíduo utilizado como carga

O resíduo de madeira, na forma de pó, uma mistura de *Pinus taeda* e *elliotti*, foi fornecido pela madeireira Torquatto, situada no distrito industrial Cubatão Hab, no município de Joinville, no norte catarinense. O material foi acondicionado em uma estufa com circulação de ar para secagem por 24 horas, a uma temperatura de

60°C. O resíduo de madeira foi previamente peneirado com malha de 9 mesh e submetido à determinação de tamanho de partícula e teor de cinzas. O teor de umidade e o perfil de degradação térmica do resíduo foram avaliados por TGA e a morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1. Determinação de tamanho de partícula

Foi utilizado um analisador de tamanho de partículas por difração a laser Mastersizer S, modelo S-MAM 5005 da Malvern, com faixa de análise de 0,05 a 900 μm , por dispersão úmida, da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. A amostra foi analisada em duplicata, com 5 leituras de cada uma, a 21 ± 2 °C utilizando água destilada, Tween 20 como dispersante e ultrassom para auxiliar a dispersão. O método utiliza o volume da partícula para determinar seu diâmetro.

3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a adesão fibra/matriz, as superfícies de fratura dos corpos de prova fraturados do ensaio de resistência ao impacto foram observadas ao microscópio eletrônico de varredura DSM 940A, da marca Zeiss, e um metalizador Baltec para metalização das amostras.

3.2.3. Teor de cinzas

O percentual de cinzas foi determinado a partir da metodologia descrita pela A.O.A.C (1984), com o auxílio de mufla da marca Químis (modelo Q 318.24), para incineração a 600 °C. Inicialmente, as cápsulas de porcelana foram lavadas, secas a 60°C, colocadas em mufla a 600 °C por 15 minutos, resfriadas em dessecador e

pesadas em balança analítica. Em seguida, colocou-se 1,0 g de amostra seca e calcinou-se em mufla a 600 °C por 4 horas. As cápsulas foram resfriadas em dessecador e pesadas novamente. O teor de cinzas foi determinado pela diferença entre a massa da amostra seca e a massa da amostra calcinada.

3.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras foram aquecidas de 25 a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, em equipamento Shimadzu (TGA-50).

3.3. Extrusão dos biocompósitos

As misturas de polímero/resíduo de 0, 10, 20, 30 e 40% em massa foram acondicionadas em embalagens plásticas do tipo zip, antes de serem “pelletizadas”. As misturas foram previamente secas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035) a 50 °C por 72 horas, devido à capacidade higroscópica desses materiais.

Para obtenção dos pellets, as misturas foram processadas a 200 rpm em uma extrusora dupla rosca co-rotante modelo MH-COR-20-32 LAB, da MH Equipamentos com L/D 32, L = 640 mm e D = 20 mm, ilustrada na Figura 12 (UCS). As condições de extrusão para todas as misturas estão apresentadas na Tabela 1. A zona 6 é a zona de degasagem, na qual foi realizado o vácuo. A Tabela 2 relaciona a vazão de alimentação utilizada no processamento.



Figura 12. Foto da extrusora utilizada para pelletização das misturas.

Tabela 2. Condições de extrusão para todas as misturas.

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura (°C)	125	150	155	165	160	150	155	155	160

Tabela 3. Vazão de alimentação utilizada para todas as misturas.

PHBV/RM	Vazão de alimentação (kg/h)
100/0	2,83
90/10	2,87
80/20	2,46
70/30	2,35
60/40	2,1

Em seguida, o material extrusado foi moído em moinho de facas para obtenção dos pellets.

3.4. Injeção dos biocompósitos

O processamento dos biocompósitos foi realizado em uma injetora BATTENFELD BA 250/50 PLUS (Figura 13), comando UNILOG 1020 com fuso de diâmetro 22 mm a 160 °C (CCT/UDESC), de acordo com os parâmetros estabelecidos na Tabela 4.



Figura 13. Injetora BATTENFELD BA 250/50 PLUS utilizada na injeção dos biocompósitos.

Com base nos trabalhos anteriores do grupo (Wessler, 2007; Conti, 2006; Batista *et al*, 2009) os parâmetros de injeção foram fixados, conforme ilustrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros fixados no processo de transformação por injeção.

Parâmetros	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40
Temperatura de dosagem	28	28	28	28	28
Temperatura de compressão	155	155	155	155	155
Temperatura de alimentação	160	160	160	160	160
Pressão de injeção (%)	30	30	30	30	30
Curso de dosagem (%)	60	60	60	60	60
Velocidade de injeção (%)	35	35	35	35	35
Tempo de resfriamento (seg)	30	30	30	30	30

Para avaliar a influência da fração mássica de carga nas propriedades dos biocompósitos foram injetados corpos de prova contendo entre 0 e 40%(m/m) de resíduo de madeira.

Para avaliar a influência do uso de aditivo (Struktol) na promoção da adesão interfacial entre a fibra e a matriz foram também processados corpos de prova com as mesmas frações mássicas de carga. Foram adicionados 2% em massa de Struktol® TPW104 da Parabor (lote 4602PE), um lubrificante para processamento (injeção), designado especificamente para compósitos de poliolefinas (PP e PE) com pó ou fibra de madeira.

O struktol é um composto formado por sais de ácidos carboxílicos alifáticos, estearato de zinco e mono e diamidas (Technical Data Struktol, 2009).

3.5. Caracterização dos biocompósitos

A caracterização dos biocompósitos foi realizada por diversas técnicas, conforme o fluxograma apresentado na Figura 14.

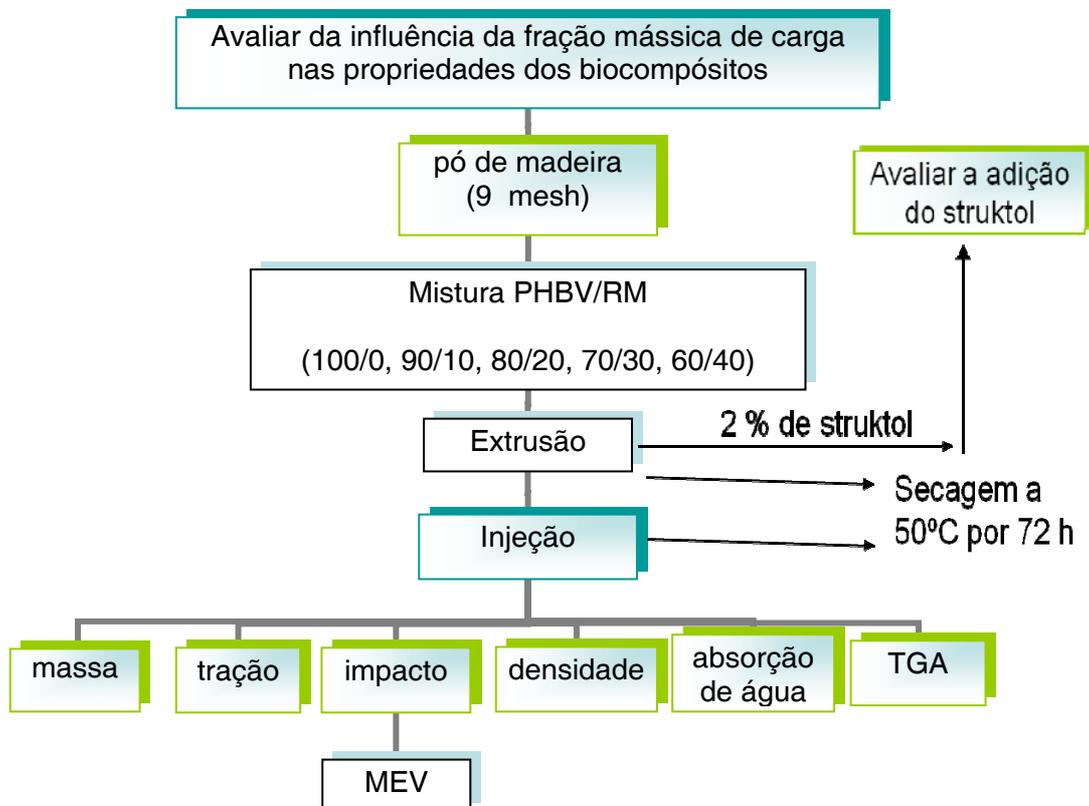


Figura 14. Fluxograma dos experimentos de caracterização dos biocompósitos.

3.5.1. Determinação da massa dos corpos de prova de tração injetados

Para verificar a facilidade de processamento, foi realizada a pesagem em uma balança Ayyzo, com erro de 0,001g, dos corpos de prova de tração processados com e sem struktol com várias composições de pó de madeira.

3.5.2. Resistência à tração

Todos os corpos de prova para ensaios mecânicos obtidos nas proporções estabelecidas foram pré-condicionados de acordo com a norma ASTM D-618, ou seja, a 23°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) e 50% de umidade relativa ($\pm 5\%$) por no mínimo 48 horas antes dos ensaios. Para todos os ensaios foram usados, no mínimo, 5 corpos de prova.

A elaboração dos corpos de prova para os ensaios de tração seguiu a norma ISO 527, enquanto os ensaios foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC modelo DL 10000/700, (Figura 15) de acordo com a norma ASTM D-638, com uso de extensômetro. Foram registrados os dados de módulo de elasticidade, resistência à tração e deformação na ruptura.



Figura 15. Máquina Universal de Ensaio EMIC modelo DL 10000/700.

3.5.3. Resistência ao impacto

A elaboração dos corpos de prova para os ensaios de impacto seguiu a norma ISO 180, enquanto os ensaios foram realizados em um aparelho de impacto AIC da marca EMIC (Figura 16) acoplado com um martelo de 2,7 J, sob inclinação de 105° , no Centro de Aplicação em Mecânica e Gestão Industrial (CAMEGI) da Univille.



Figura 16. Aparelho de impacto AIC da marca EMIC.

3.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a adesão fibra/matriz as superfícies de fratura dos corpos de prova fraturados do ensaio de resistência ao impacto foram observadas ao microscópio eletrônico de varredura DSM 940A da marca Zeiss e um metalizador Baltec para metalização das amostras.

3.5.5. Densidade

Foram selecionadas amostras com cerca de 5,0 g que foram colocadas em um dessecador a vácuo. A densidade das amostras foi determinada utilizando-se um picnômetro (provido de termômetro), álcool P.A (99,5 %) a temperatura de 25 °C, conforme NBR 11936.

3.5.6. Ensaio de absorção de água

Os corpos de prova dos biocompósitos (mínimo de 5) foram obtidos no formato de discos com 50,8 mm de diâmetro e 3,2 mm de espessura (ASTM D-570), secos em estufa a vácuo por (50 ± 3) °C por 8 h, resfriados em um dessecador e pesados em balança analítica. As amostras condicionadas foram imersas em água destilada, mantidas a (23 ± 1) °C por um longo período de tempo. A diferença entre a amostra saturada e a amostra seca foi considerada como a taxa de água absorvida pelo corpo de prova.

3.5.7. Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras foram aquecidas de 25 a 400 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, em equipamento Shimadzu (TGA-50).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da matriz polimérica

A Tabela 5 relaciona todos os dados da caracterização do PHBV, fornecidos pela empresa PHB Industrial.

Tabela 5 - Dados da caracterização do polímero PHBV, fornecidos pela empresa PHB industrial S.A.

Propriedade	Unidade	Valor
Massa Molecular	Da	425.692
3HV	%	3,34
Densidade	g/cm ³	1,22
Índice fluidez grânulo	g/10 min	15,00
Resistência à tração	MPa	32,5 ± 0,6
Alongamento	%	3,9 ± 0,3
Módulo de elasticidade	GPa	2,60 ± 0,09
Resistência ao Impacto Izod	J/m	26,0 ± 0,8
Cristalinidade	%	53,00
Temperatura de fusão	°C	172

4.1.1. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Os dados de massa molar determinados por SEC ($M_n = 212.000$ g/mol; $M_w = 455.000$ g/mol, $M_p = 563.000$ g/mol e $I_p = 2,15$) mostram que o polímero apresenta massa molar elevada e baixa polidispersividade. Estes dados estão de acordo com aqueles fornecidos pelo fabricante.

4.1.2. RMN ^1H e ^{13}C

O espectro RMN ^1H do PHBV está representado na Figura 17a. Os deslocamentos químicos dos picos de ressonância observados estão de acordo com aqueles publicados por Simon-Colin *et al.* (2008), e foram atribuídos da seguinte forma: a região em torno de $\delta = 5,22$ ppm foi atribuída aos prótons de CH do 3HB e do 3HV (**3b**) (**3v**); a região em torno de 2,56 ppm representa os prótons de CH_2 do 3HB e 3HV (**4b**) (**4v**); em 1,65 ppm observou-se um multiplete relativo aos prótons de CH_2 do 3HV (**2v**); em 1,28 ppm tem-se um dublete atribuído aos prótons de CH_3 do 3HB (**1b**) e em 0,89 ppm obte-se um triplete, relativo aos prótons de CH_3 do 3HV (**1v**). A fração molar de 3HV determinada no polímero foi de 3,6%, equivalente aos dados informados pelo fabricante.

O espectro de RMN ^{13}C do PHBV está representado na Figura 17b. Os deslocamentos químicos dos picos de ressonância observados no espectro são característicos do PHBV, conforme reportado por Slater *et al.* (1999).

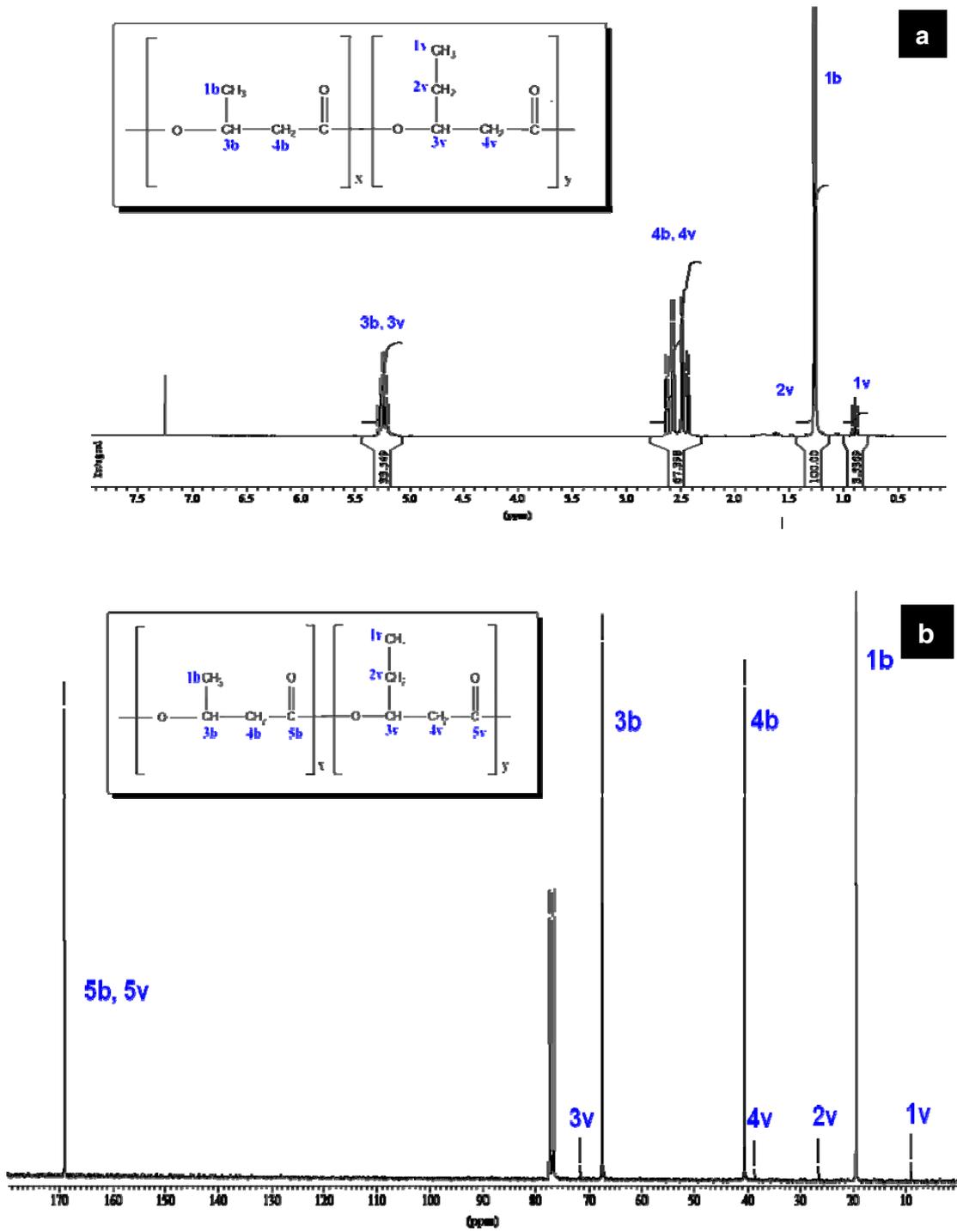


Figura 17. Espectros do PHBV: a) RMN ^1H , b) RMN ^{13}C .

4.1.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As Figuras 18a e 18b mostram, respectivamente, os termogramas do DSC do PHBV, referentes ao primeiro e segundo aquecimentos.

No primeiro aquecimento (Figura 19a), foi determinada a temperatura de fusão ($T_{f1} = 171 \text{ }^\circ\text{C}$), a entalpia de fusão ($\Delta H_{f1} = 95,5 \text{ J/g}$) e o grau de cristalinidade ($\alpha_c = 67,3 \%$). Comparando estes resultados com AVELLA *et al.* (2000), a T_f para um copolímero com 3% de 3HV é de $170 \text{ }^\circ\text{C}$. Segundo o fabricante, o PHBV apresenta $T_f = 172 \text{ }^\circ\text{C}$ e grau de cristalinidade igual a 53%. Embora a T_f tenha sido similar, a cristalinidade do copolímero foi mais elevada que a encontrada pelo fabricante. Entretanto, não se sabe o método utilizado para esta determinação, se foi por difratometria de raios-X ou DSC.

Para o cálculo do grau de cristalinidade do PHBV, adotou-se a equação (2), utilizando a variação da entalpia de fusão para o PHB 100% cristalino (ΔH_f°) igual a 142 J/g , conforme sugerido por Conti (2006) e Rosa (2004).

$$\alpha_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (2)$$

Devido à alta cristalinidade da amostra não foi possível observar a T_g no primeiro aquecimento, então foi realizado um tratamento térmico com a amostra (1º aquecimento/resfriamento lento e 2º aquecimento com objetivo de determinar a T_g).

Para o copolímero foi determinada a temperatura de transição vítrea ($T_g = 2 \text{ }^\circ\text{C}$). A temperatura de cristalização encontrada foi ($T_{c2} = 53 \text{ }^\circ\text{C}$), onde a cristalização só ocorreu no segundo aquecimento devido ao lento resfriamento que permitiu a cristalização.

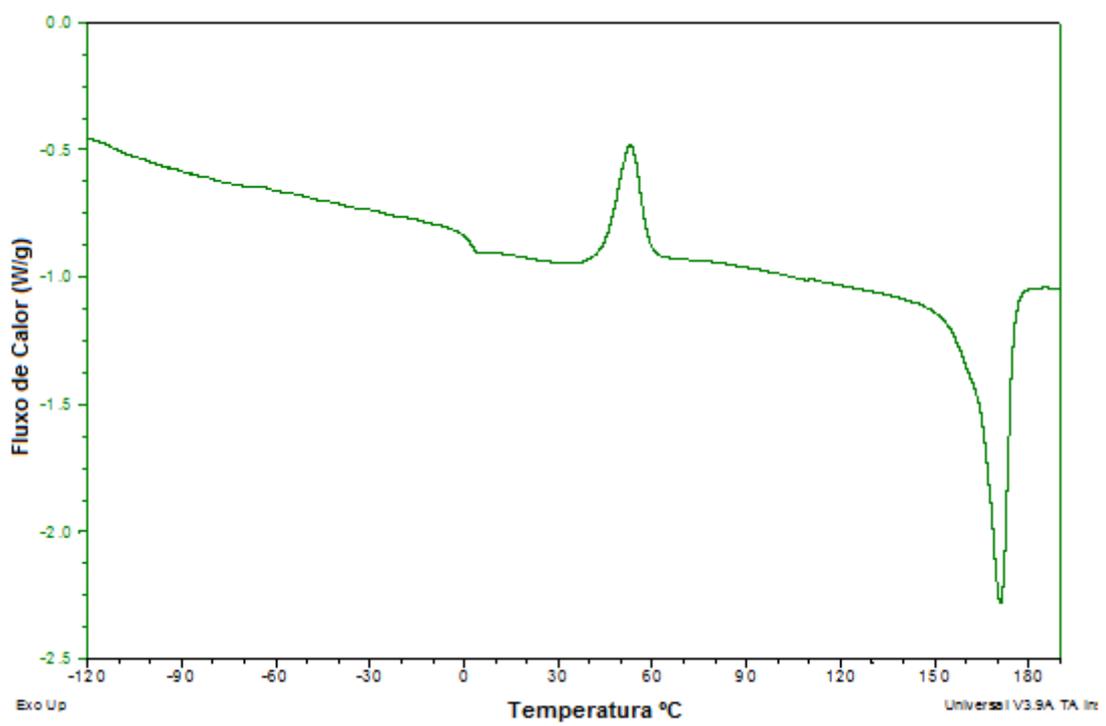
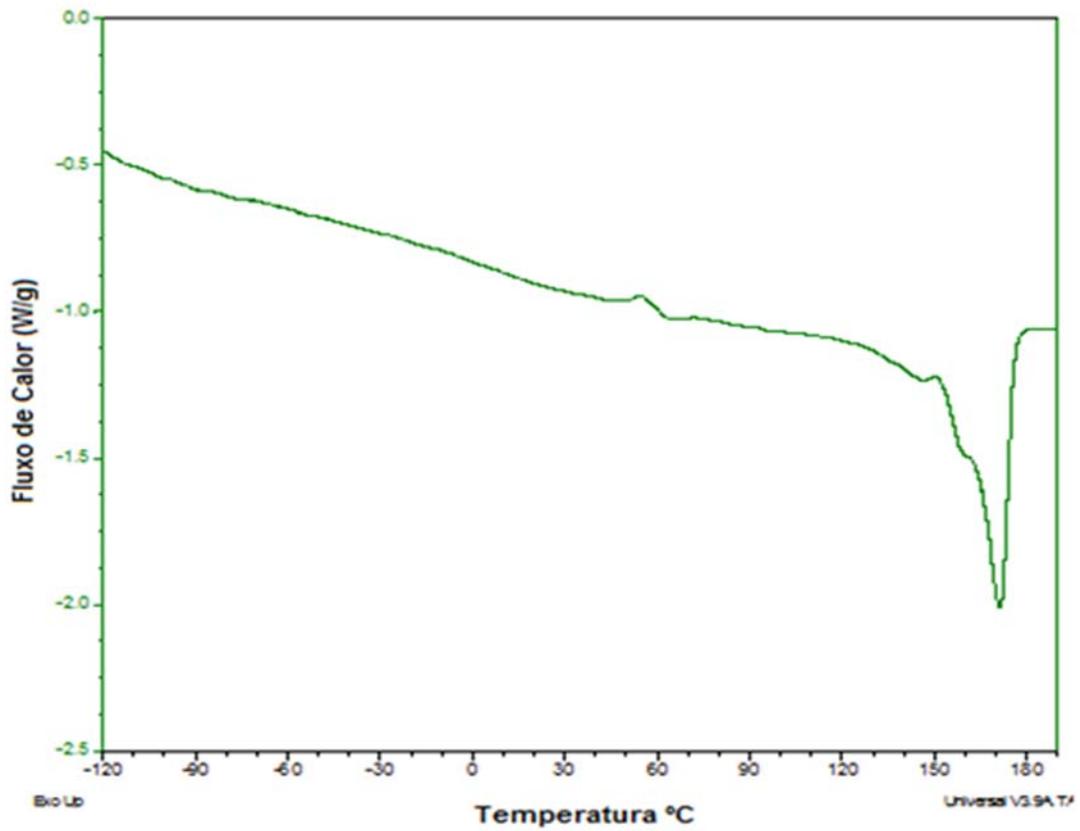


Figura 18. Curvas de DSC do PHBV: a) primeiro aquecimento, b) segundo aquecimento.

4.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 19 apresenta a curva TG do PHBV. Observa-se que o PHBV sofre perda de massa em um estágio com temperatura de onset ($T_{\text{onset}} = 281 \text{ }^{\circ}\text{C}$), relacionado à decomposição do material. Entretanto, nota-se que a T_{onset} do PHBV ainda é superior quando comparada com outros trabalhos ($T_{\text{onset}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (SINGH e MOHANTY, 2007), fato atribuído à alta massa molar do PHBV usado neste trabalho.

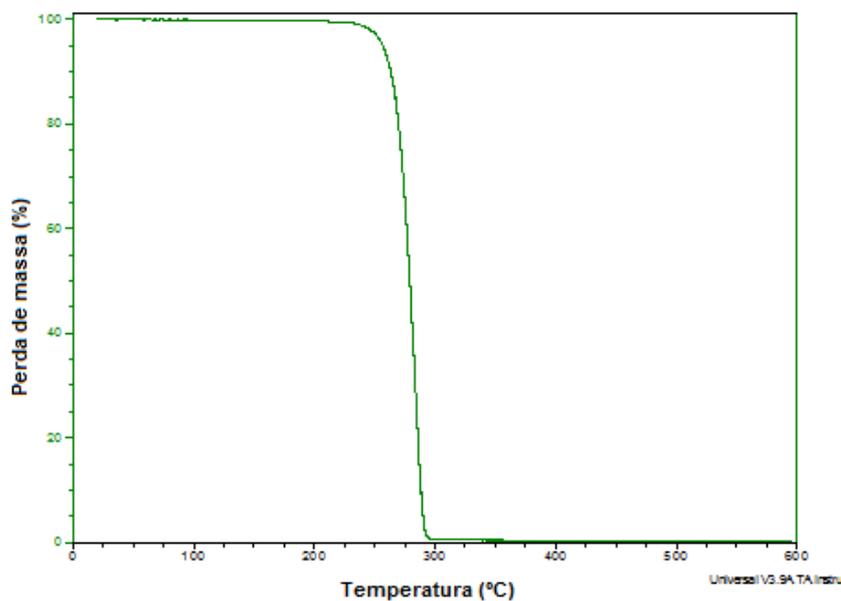


Figura 19. Curva TG do PHBV.

4.2. Caracterização do resíduo utilizado como carga

A caracterização do pó de madeira foi realizada por análise de distribuição de diâmetro de partícula por difração a laser e microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e transformada de Fourier.

4.2.1. Determinação de tamanho de partícula

A Figura 20 ilustra a curva de distribuição de tamanho de partícula do pó de madeira. O tamanho de partícula médio determinado por este método foi de $(219,737 \pm 1,306) \mu\text{m}$ e o diâmetro médio relacionado à área superficial foi de $(24,716 \pm 1,067) \mu\text{m}$.

Foi também determinado que:

10 % da amostra avaliada encontra-se abaixo de $(47,084 \pm 1,175) \mu\text{m}$

50% da amostra avaliada encontra-se abaixo de $(176,205 \pm 1,863) \mu\text{m}$

90% da amostra avaliada encontra-se abaixo de $(462,081 \pm 5,780) \mu\text{m}$

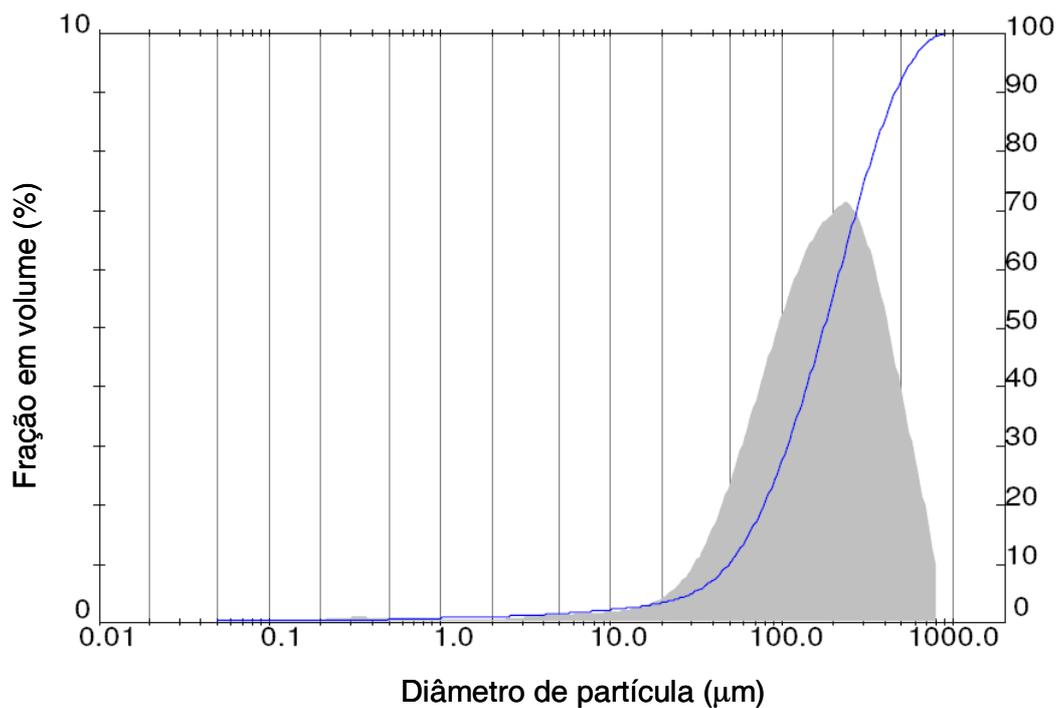


Figura 20. Curva de distribuição de tamanho de partícula do pó de madeira.

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 21 ilustra a micrografia eletrônica obtida do pó de madeira com magnitude de 50 vezes. Observa-se a presença de aglomerados, com

predominância de partículas curtas, caracterizando a morfologia da amostra como heterogênea.

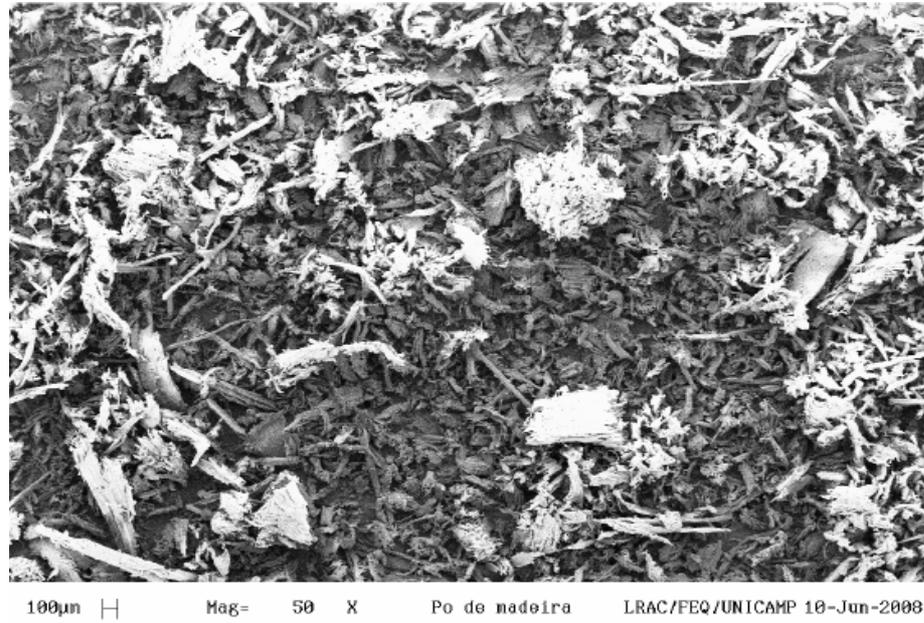


Figura 21. Micrografia do pó de madeira com magnitude de 50 vezes.

Pode-se observar conforme a micrografia do pó de madeira que a amostra apresenta-se de forma heterogênea.

4.2.3. Teor de cinzas

O teor de cinzas obtido para o resíduo de madeira foi de 37%. Esse valor é condizente com o obtido por Falcone (2004) para pinus. Os materiais inorgânicos são determinados pelo teor de cinzas (queima entre 600 e 850 °C), sendo que os principais são: potássio, cálcio, magnésio. A composição e quantidade desses materiais variam de acordo com as condições ambientais (FENGEL e WEGENER, 1984).

4.2.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 22 mostra as curvas TG e DTG do resíduo de madeira. Observam-se dois estágios de perda de massa, sendo o primeiro atribuído à perda de água (5,5%) e o segundo atribuído à degradação do resíduo lignocelulósico com temperatura de onset (T_{onset}) igual a 306 °C. A massa residual obtida ficou em torno de 25%.

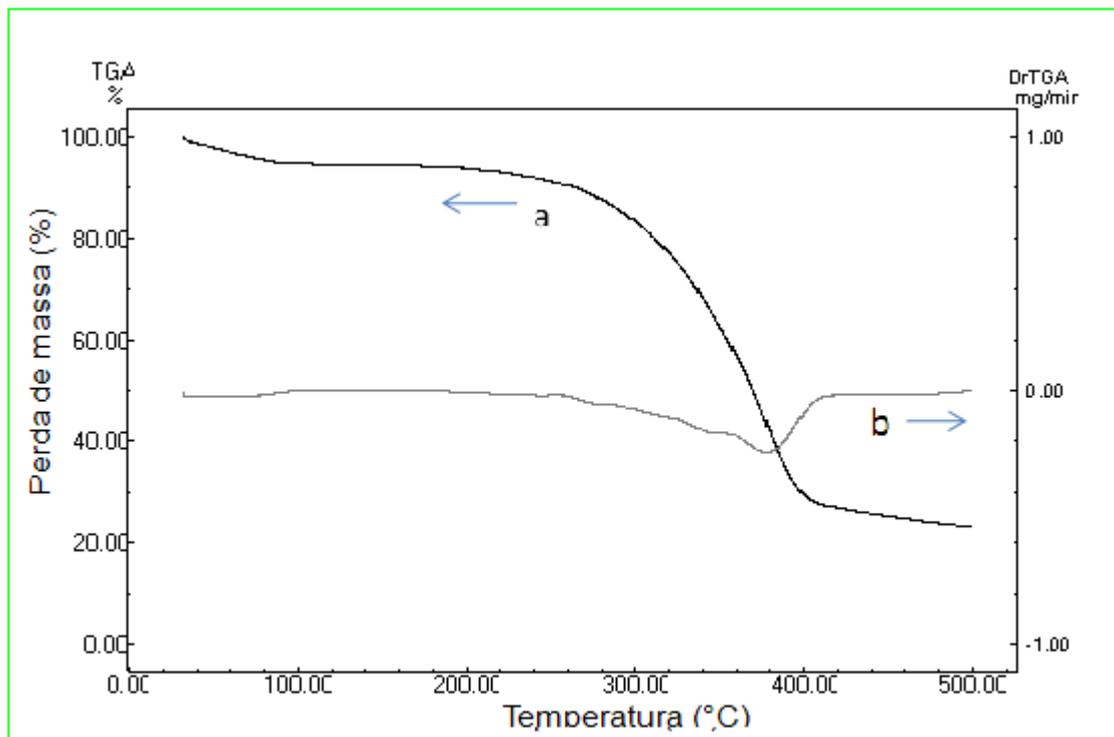


Figura 22. Curvas TG (a) e DTG (b) do resíduo de madeira.

4.3. Extrusão dos biocompósitos

Para a realização deste trabalho, houve necessidade de pelletizar os biocompósitos, devido ao fato deles estarem na forma de pó, e conseqüentemente formar uma mistura homogênea das proporções. Mesmo assim, a utilização do teor de madeira correspondente a 40% mostrou-se de difícil processamento. Tal fato pode ser atribuído a uma granulação muito fina do pó de madeira utilizado no presente estudo, sendo que neste teor, o mesmo se aglomerava na parede do funil, dificultando o processamento.

Para tentar amenizar este problema foi adicionado struktol (2%), que segundo o fabricante, atua como auxiliar de fluxo, facilitando o processamento dos biocompósitos.

4.4. Injeção dos biocompósitos

Na injeção dos corpos de prova dos biocompósitos, encontrou-se um pouco de dificuldade em acertar as condições ideais de moldagem. Entretanto, devido aos trabalhos anteriores (CONTI, 2006; WESSLER, 2007), alguns parâmetros já estavam praticamente definidos. Durante a injeção dos biocompósitos, procurou-se manter as mesmas condições de injeção entre o PHBV puro e as demais proporções com pó de madeira.

Com objetivo de evitar a degradação térmica do PHBV, e conseqüentemente, perda das propriedades mecânicas, a temperatura de processamento foi mantida na temperatura mais baixa possível (160 °C).

A Figura 23 apresenta os corpos de prova obtidos para impacto. Percebe-se a coloração marrom clara, exceto para o corpo de prova 60/40 que apresentou coloração marrom escuro, devido provavelmente à maior quantidade de resíduo de madeira deste compósito. Os compósitos com até 30% de RM apresentaram um aspecto visual mais homogêneo, enquanto o compósito com 40% mostrou-se heterogêneo, com presença de manchas claras e escuras.

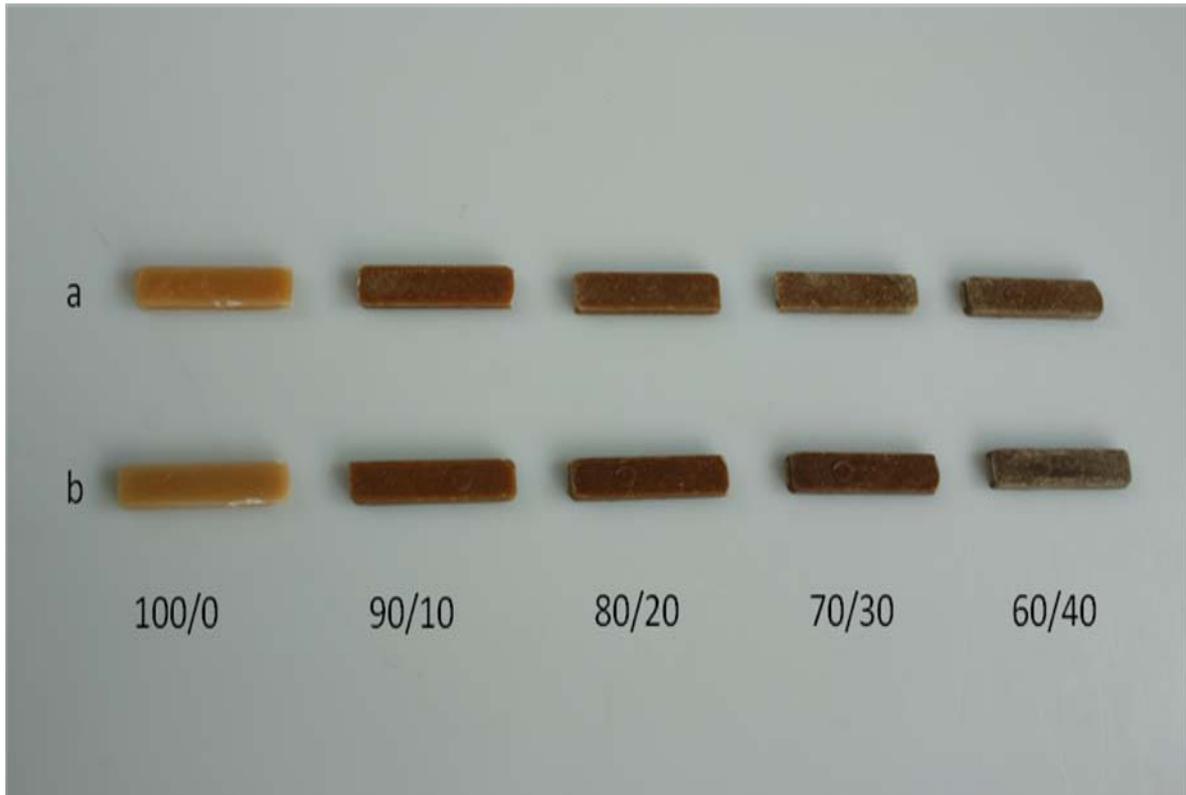


Figura 23. Fotografia dos Biocompósitos (sem struktol (a) e com struktol (b))

No estudo de biocompósitos de PHBV com resíduo de pupunheira, Batista *et al.* (2009) obtiveram propriedades mecânicas semelhantes ao PHBV, mas observaram alteração da coloração (marrom escuro) e odor (adocicado) dos mesmos. As curvas de TG dos biocompósitos mostraram uma perda da estabilidade térmica com a adição do resíduo da pupunheira, evidenciando a degradação dos biocompósitos.

4.5. Caracterização dos biocompósitos

4.5.1. Determinação da massa dos corpos de prova de tração injetados

A massa dos corpos de prova de tração processados com e sem struktol com várias composições de RM é ilustrada na Figura 24. Observa-se que a massa dos

biocompósitos (sem e com struktol) aumentou significativamente em função do aumento do resíduo de madeira, pois este resíduo possui densidade mais baixa, em comparação ao polímero. O aumento da massa do PHBV sem struktol para o biocompósito com 40% de RM foi de 9,6673 g para 10,4447 g, totalizando um incremento de 7,5%. Comparando-se os corpos de prova com a mesma quantidade de RM, processado sob mesmas condições, tem-se que o struktol exerceu influência na massa injetada apenas para o PHBV puro. Isto pode ser devido ao fato de que nesta composição, o struktol promove um melhor preenchimento do molde, facilitando assim o processamento do polímero.

A Figura 25 ilustra o gráfico do aumento de massa dos corpos de prova injetados em função da porcentagem de resíduo de madeira adicionada. Pode-se observar que para ambos os casos o coeficiente linear da reta é muito próximo de 1, o que mostra que o struktol não agiu como auxiliar de fluxo para os biocompósitos.

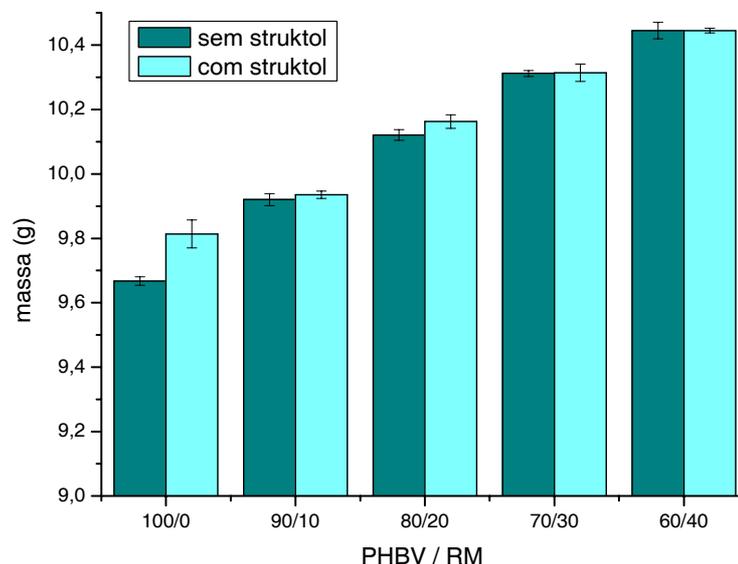


Figura 24. Dados da massa dos corpos de prova injetados.

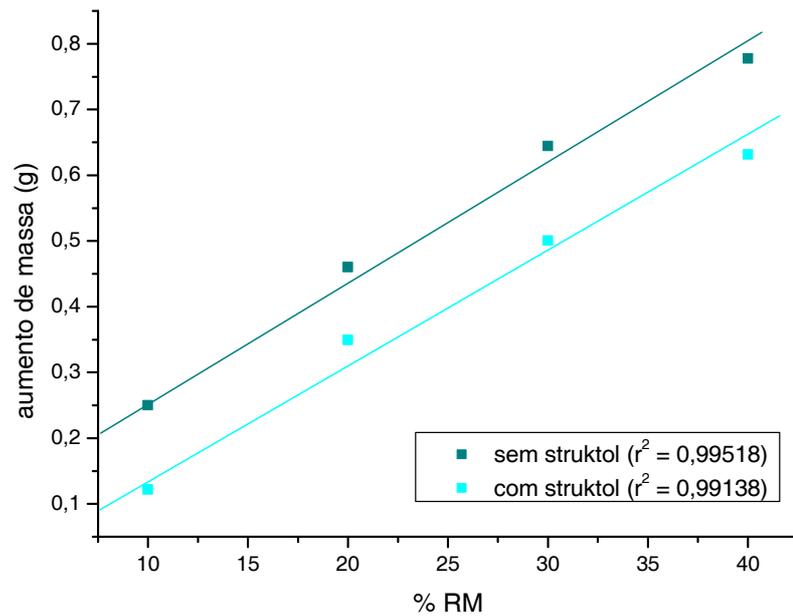


Figura 25 Relação entre o aumento de massa dos corpos de prova injetados em função da porcentagem de resíduo de madeira acrescentada nos biocompósitos.

4.5.2. Densidade

Observou-se que a densidade dos biocompósitos aumentou em função da quantidade de RM, sugerindo que o RM está bem compactado e bem disperso na matriz.

4.5.3. Resistência à tração

A Tabela 6 apresenta os resultados de módulo de Young, resistência à tração e alongamento da ruptura obtidos a partir das curvas de tensão versus deformação dos biocompósitos e a Figura 26 apresenta os gráficos comparativos entre as propriedades apresentadas na Tabela 7.

Analisando inicialmente a influência do resíduo de madeira nas propriedades mecânicas dos biocompósitos sem struktol, observa-se um incremento de 70,4% no módulo de Young do biocompósito quando adicionado de 30% de resíduo quando comparado ao PHBV puro. O módulo de Young encontrado para o PHBV puro foi de $2,7 \pm 0,2$ GPa, enquanto o módulo do biocompósito com 30% de resíduo foi de $4,6 \pm 0,1$ GPa. Para porcentagem de resíduo superior a 30% observou-se uma queda no módulo, indicando que a dispersão do RM não estava uniforme. O aumento do módulo com adição de 30% de RM, seguido de queda com adição de 40% também foi relatado no estudo das propriedades mecânicas de biocompósitos de PHB/RM, realizado por Falcone (2004). A adição de struktol parece ter promovido uma melhor dispersão do resíduo na matriz, pois, o módulo do biocompósito foi 88,7% superior com a adição de 40% de RM, quando comparado ao PHBV puro (com struktol) e 103,7% superior quando comparado ao PHBV puro sem struktol. O módulo do PHBV puro foi de $2,9 \pm 0,2$ GPa, enquanto o módulo do biocompósito PHBV/RM com 40% de RM foi $5,5 \pm 0,3$ GPa. Este valor é superior ao módulo relatado por Sing e Mohanty (2007) para biocompósitos de PHBV com 40% de resíduo de madeira ($2,73 \pm 0,2$ GPa), provavelmente devido a massa molar do PHBV utilizada neste trabalho ter sido superior e também superior ao módulo encontrado por Stark e Berger (1997) para compósitos de PP com 40% de resíduo de madeira (4,72GPa).

Analisando o comportamento da resistência à tração para os biocompósitos sem adição de struktol, houve um decréscimo de $33,4 \pm 1,2$ MPa para $22,8 \pm 1,4$ MPa com adição de 40% de RM, comportamento similar também observado por Falcone (2004) para o PHB/RM e por Singh e Mohanty (2007) para o PHBV/RM. Para os biocompósitos com adição de struktol, observa-se que a resistência à tração do PHBV puro se manteve constante com adição de 10% de RM e decresceu de $30,3 \pm 1,7$ MPa para $22,8 \pm 1,2$ MPa com a adição de 40% de RM.

Em relação à deformação na ruptura para os biocompósitos sem adição de struktol, observa-se uma queda brusca com o aumento da quantidade de RM nos biocompósitos passando de $3,0 \pm 0,6$ % para o PHBV puro para $0,6 \pm 0,2$ (%) para o biocompósito com adição de 40% de RM. O decréscimo da deformação na ruptura com o aumento do teor de pó de madeira é um comportamento comum para este tipo de compósito. Para os biocompósitos com adição de struktol, verifica-se que para até 20% de RM, o alongamento da ruptura se mantém constante, seguido de um decréscimo para as composições de 30 e 40% de fibra, comportamento

esperado para estes compósitos. Entretanto, o efeito da adição de struktol no PHBV puro foi o decréscimo da deformação na ruptura em 87,5%. O mesmo comportamento também foi observado por Falcone (2004) para biocompósitos de PHB/RM.

Tabela 6 - Resultados do ensaio de tração.

	Módulo de Young (GPa)		Resistência à tração (MPa)		Deformação na ruptura (%)	
	sem struktol	com struktol	sem struktol	com struktol	sem struktol	com struktol
100/0	2,7 ± 0,2	2,9 ± 0,2	33,4 ± 1,2	30,3 ± 1,7	3,0 ± 0,6	1,6 ± 0,3
90/10	2,8 ± 0,4	3,6 ± 0,4	30,0 ± 0,9	30,1 ± 0,9	1,6 ± 0,3	1,4 ± 0,4
80/20	3,3 ± 0,3	3,5 ± 0,3	27,7 ± 0,8	25,3 ± 1,1	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,3
70/30	4,6 ± 0,1	4,4 ± 0,4	26,2 ± 1,3	22,2 ± 1,3	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,2
60/40	3,8 ± 0,7	5,5 ± 0,3	22,8 ± 1,4	22,8 ± 1,2	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,1

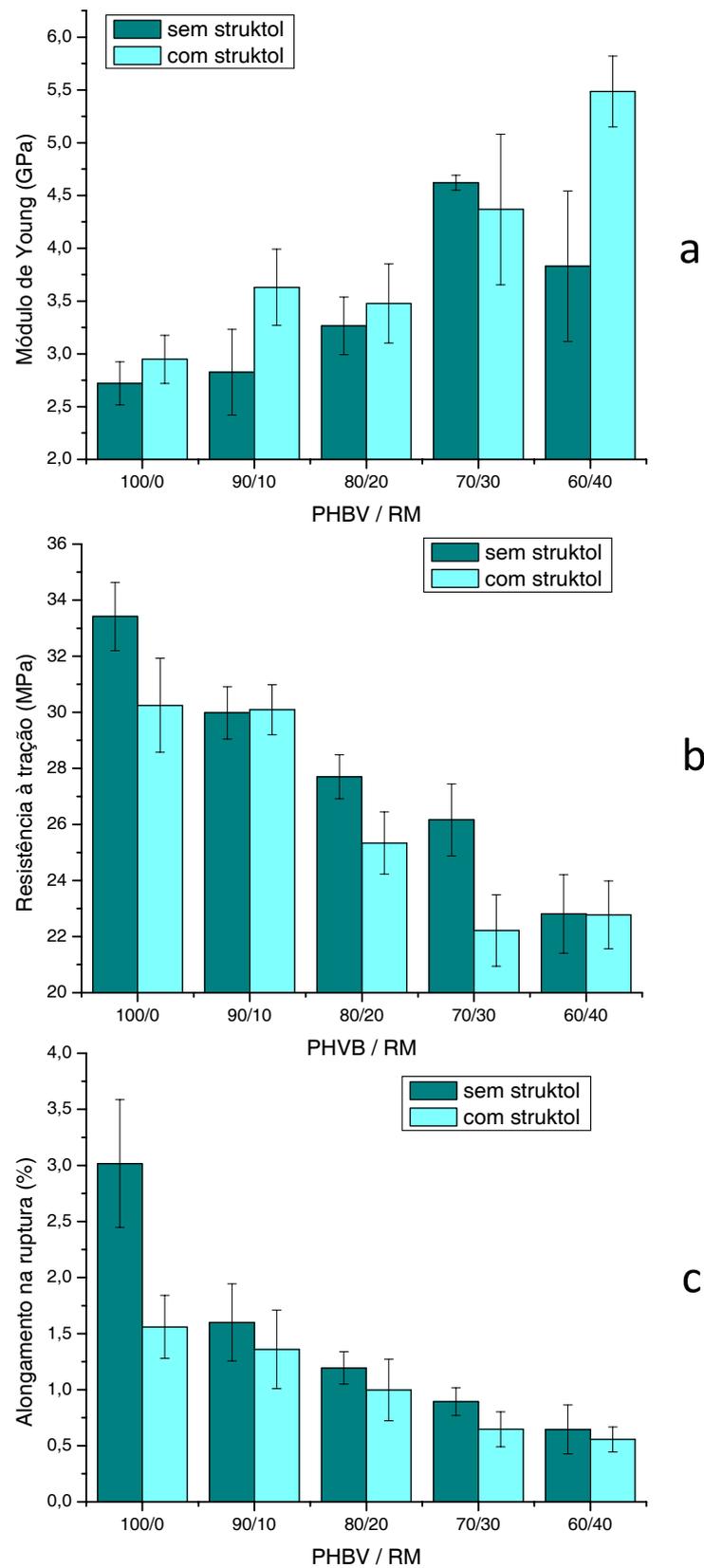


Figura 26. Ensaio mecânicos dos biocompósitos PHBV/RM processados com e sem struktol: a) módulo de Young, b) resistência à tração, c) alongamento na ruptura.

4.5.4. Resistência ao impacto

Os resultados de resistência ao impacto estão apresentados na Figura 27 e na Tabela 7.

Tanto com e sem adição de struktol, observa-se que os resultados de resistência ao impacto dos biocompósitos se mantiveram praticamente constantes, não apresentando diferenças significativas. Estes resultados foram muito diferentes daqueles encontrados por Singh e Mohanty (2007), que observaram decréscimo da resistência à tração nos biocompósitos de PHBV/RM.

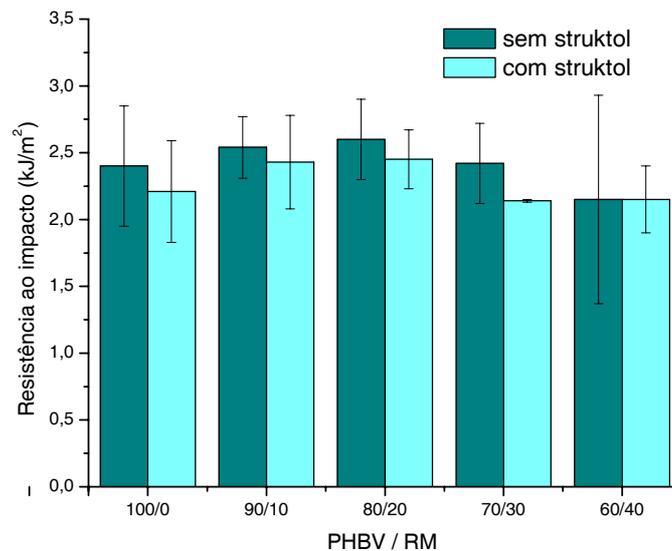


Figura 27. Resultados de resistência ao impacto para os biocompósitos de PHBV/RM processados com e sem struktol.

Tabela 7 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto.

PHBV/RM	Resistência ao Impacto (KJ/m ²)	
	sem struktol	com struktol
100/0	2,4 ± 0,5	2,2 ± 0,4
90/10	2,5 ± 0,2	2,4 ± 0,4
80/20	2,6 ± 0,3	2,5 ± 0,2
70/30	2,4 ± 0,3	2,1 ± 0,1
60/40	2,2 ± 0,8	2,2 ± 0,3

4.5.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 28 ilustra as micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto para os biocompósitos de PHBV/RM sem e com struktol. As micrografias revelaram uma dispersão uniforme do RM na matriz, um importante parâmetro na determinação final das propriedades dos biocompósitos.

Pouca quantidade de “fiber pullout” foi observada nos biocompósitos, ou seja, espaços vazios deixados pela fibra ou resíduo que se destacou da matriz, especialmente nas composições com RM acima de 20%. Na composição 70/30 observa-se uma fibra bem envolvida na matriz. Uma dispersão mais homogênea do resíduo foi alcançada, especialmente com o uso do struktol, devido aos resultados superiores de módulo alcançados.

Por outro lado, o biocompósito com 40% de RM (sem struktol) apresentou uma queda no módulo, uma vez que visivelmente a dispersão das fibras não foi alcançada nesta composição.

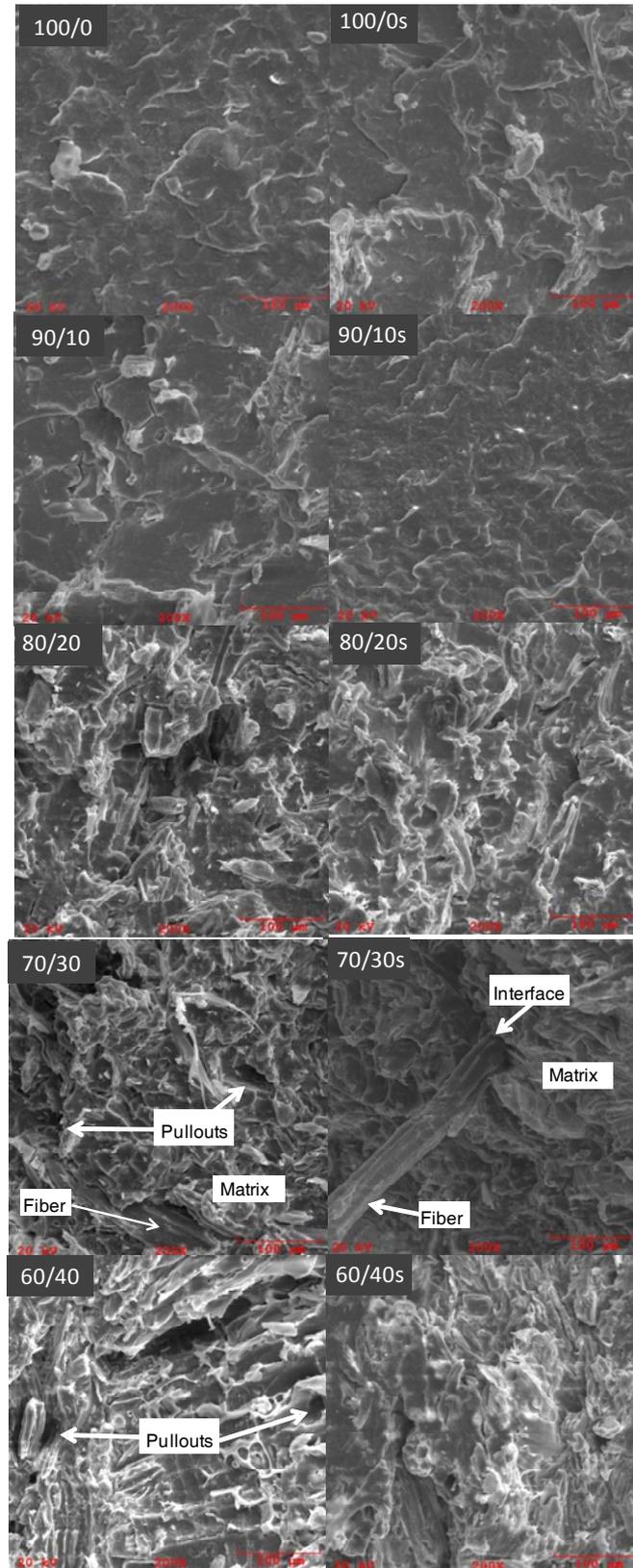


Figura 28. Micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto para os biocompósitos de PHBV/RM processados sem e com struktol.

4.5.6. Ensaio de absorção de água

A absorção de água dos biocompósitos é um parâmetro importante a ser avaliado, principalmente quando uma fibra vegetal é aplicada. A Figura 29 mostra os perfis de absorção de água dos biocompósitos de PHBV/RM sem e com struktol, nas quais o efeito do resíduo é observado nas análises. A porcentagem de absorção de água aumenta em função da quantidade de RM. Para o polímero puro e os biocompósitos com adição de 10 e 20% de RM, a absorção de água manteve-se abaixo de 2,5% de água no período de 1512 h, quando o ensaio foi encerrado. Entretanto, os biocompósitos com teores mais elevados de RM, apresentaram um incremento considerável na absorção de água no período de 2184 h (5,5% para a composição 70/30 e 8,8% para a composição 60/40), devido ao caráter hidrofílico do resíduo.

Observa-se que o struktol quase não exerceu influência na absorção de água, somente para o biocompósito com 20% de RM houve uma pequena diminuição da absorção de água.

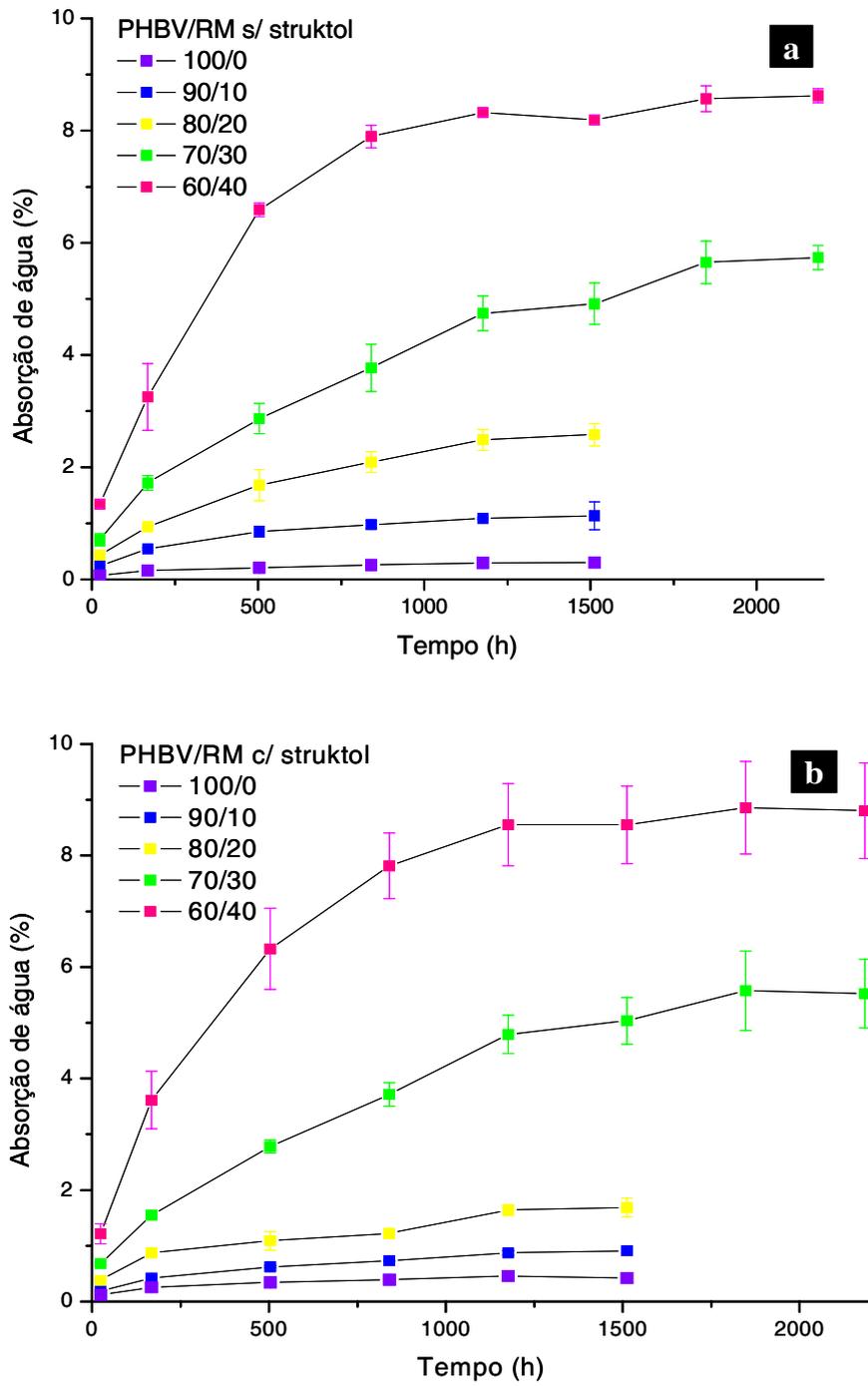


Figura 29. Dados de absorção de água dos biocompósitos PHBV/RM: a) sem struktol, b) com struktol.

4.5.7. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 30 apresenta as curvas TG para os biocompósitos sem e com a adição de struktol, sendo os dados obtidos a partir destas curvas relacionados na Tabela 8. Observa-se que os biocompósitos sofrem perda de massa em dois estágios, sendo o primeiro atribuído à perda de água e o segundo relacionado à decomposição do material.

Os resultados para os biocompósitos sem struktol mostram um pequeno decréscimo na temperatura de onset (T_{onset}) com adição de quantidades superiores a 20% de RM, bem como um aumento do percentual de absorção de água com maiores teores de RM. Este aumento já era esperado, devido à alta higroscopicidade do resíduo lignocelulósico.

Com acréscimo de 40 % de RM, a T_{onset} obtida para o biocompósito foi de 293°C com 2,5 % de perda de água, enquanto o PHBV puro apresentou T_{onset} em 301 °C, totalizando um decréscimo de 8 °C. Observa-se que a T_{onset} do PHBV usado neste trabalho foi 51°C superior quando comparada com a literatura ($T_{\text{onset}} = 250$ °C) (Singh e Mohanty, 2007). Esta diferença pode ser atribuída à alta massa molar do polímero usado neste trabalho. As curvas TG dos biocompósitos indicam que o perfil de degradação térmica dos biocompósitos é uma combinação da degradação do PHBV e do resíduo de madeira. As curvas TG dos biocompósitos também mostram um teor de massa final que não degradou, que aumenta em função do aumento de material lignocelulósico.

Comparando-se as amostras de biocompósitos processados com struktol, observa-se uma diminuição considerável na T_{onset} para todas as composições, mostrando que a adição de struktol diminui a estabilidade térmica (20°C inferior para o PHBV, 12°C inferior para a composição 90/10, 9°C para a composição 80/20, 14°C inferior para a composição 70/30 e 10°C inferior para a composição 60/40). Também foi observado um incremento da perda de água com concentrações mais altas de RM, devido à higroscopicidade do RM.

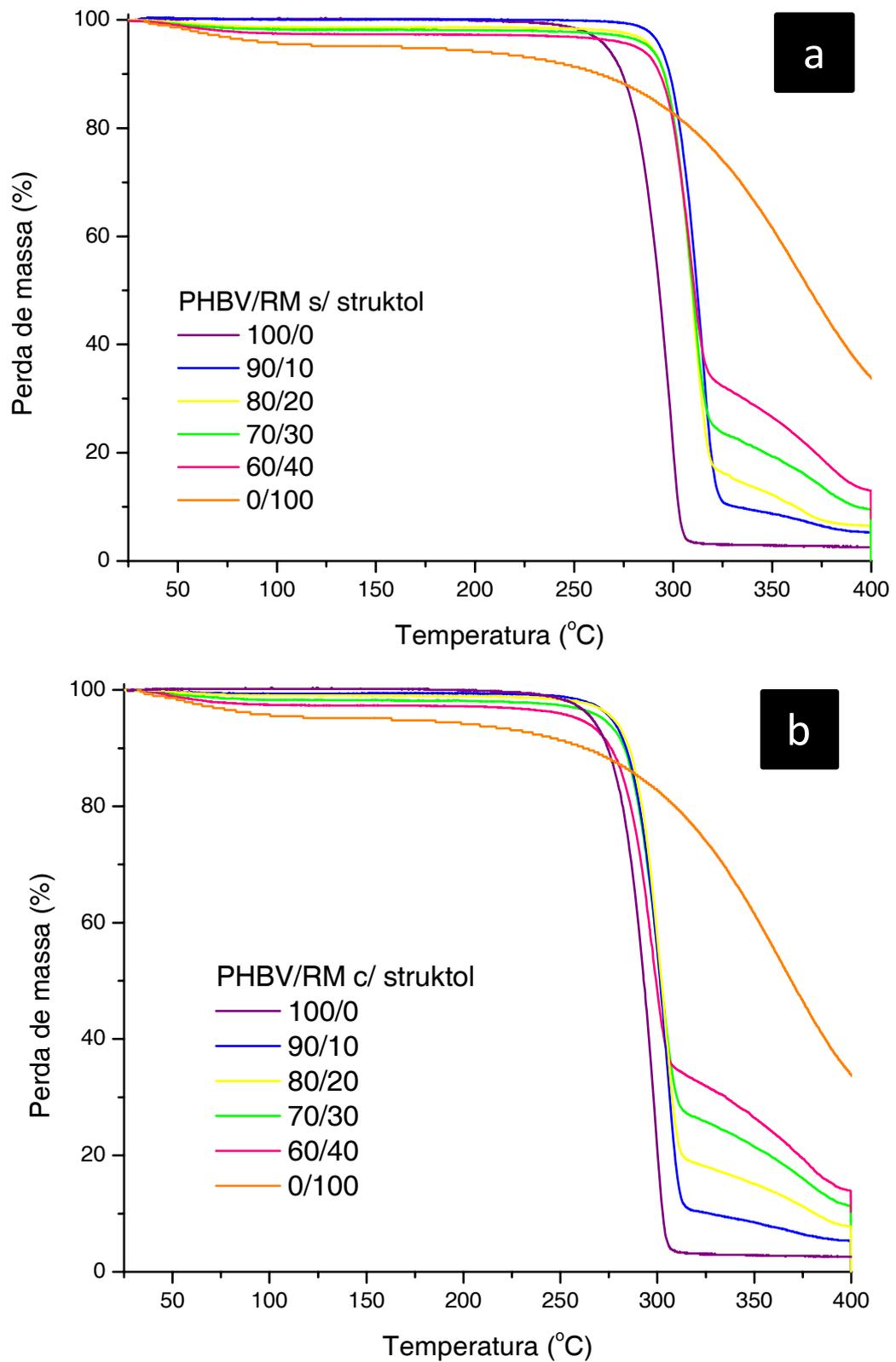


Figura 30. Curvas TG dos biocompósitos PHBV/RM, PHBV puro e resíduo de madeira: a) sem struktol, b) com struktol.

Tabela 8 – Dados de TGA para os biocompósitos PHBV/RM com e sem adição de struktol.

PHBV/RM	T_{onset} (°C)	Perda de água (%)
100/0 sem struktol	301	0
90/10 sem struktol	301	0
80/20 sem struktol	296	1,4
70/30 sem struktol	298	1,7
60/40 sem struktol	293	2,5
0/100 sem struktol	306	5,5
100/0 com struktol	281	0
90/10 com struktol	289	0
80/20 com struktol	287	0,8
70/30 com struktol	284	1,7
60/40 com struktol	283	2,5

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram produzidos novos biocompósitos incorporando resíduo de madeira em matriz polimérica biodegradável sem e com o uso de aditivo struktol. O struktol facilitou o processamento do polímero agindo como auxiliar de fluxo e permitiu uma melhor dispersão dos resíduos na matriz.

Houve um incremento de 70% no módulo de Young do biocompósito quando adicionado de 30% de RM, enquanto que a adição de struktol promoveu um aumento 104% com 40% de RM.

As medidas de resistência à tração e deformação na ruptura para os biocompósitos decresceram em função do aumento de RM mesmo com a adição de struktol, enquanto a resistência ao impacto manteve-se praticamente constante.

As micrografias das superfícies dos corpos de prova fraturados revelaram uma boa dispersão de RM na matriz polimérica, sendo que o efeito do struktol foi perceptível acima de 20% de RM, nas quais são observadas menor quantidade de “pull out” na presença de struktol.

Para os biocompósitos com até 20% de RM, a absorção de água manteve-se abaixo de 2,5% de água no período de 1512 h. Entretanto, com teores mais elevados de RM, houve um incremento considerável na absorção de água no período de 2184 h, devido ao caráter hidrofílico do resíduo de madeira.

Os biocompósitos com 40% de RM tiveram a temperatura de onset diminuída em 8 °C, enquanto a adição de struktol promoveu uma redução de estabilidade térmica em 20 °C, fato explicado em função da baixa massa molar do aditivo.

REFERÊNCIAS

ASTM D638-98: Determination of tensile properties.

ASTM G160 – 98: Padrão para avaliação da biodegradação em solo.

ASTM 256 – 97: Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics.

ASTM D2240 – 05: Durometer Hardness Shore Hardness.

ASTM D570 – 98: Teste para absorção de água.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT 15448/2006: Projeto de norma. Embalagens plásticas degradáveis e/ou renováveis. Parte I: Terminologia, 2006.

ALVAREZ, V. A., Terenzi, A., Kenny, J.M., VAZQUEZ, A.; Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. *Polymer Engineering and Science*, v.44, 907-1914, 2004.

AMICO, S.C. APOSTILA: Mini-curso Materiais Compósitos Poliméricos. Joinville, 2006.

AVELLA, M.; BOGOEVA-GACEVA, G.; BUZ'AROVSKA, A.; ERRICO, M.E.; GENTILE, G.; GROZDANOV, A. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-Based Biocomposites Reinforced with Kenaf Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.104, 3192-3200, 2007.

BALLARIN, A. W. & PALMA, H. A. L. Propriedades de resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* L. *Revista Árvore*, Viçosa-MG, v.27, 371-380, 2003.

BHARDWAJ, R.; MOHANTY, A.K.; DRZAL, L.T.; POURBOGHRAT, F.; MISRA, M. Renewable Resource-Based Green Composites from Recycled Cellulose Fiber and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Bioplastic. *Biomacromolecules*. v.7, 2044-2051, 2006.

BRAUNEGG, G.; LEFBVRE, G.; GENSER, K. F. Polyhydroxyalkanoates – biopolyesters from renewable resources: physiological and engineering aspects. *Journal of Biotechnology*. v.65, 127-161, 1998.

BARGHOORN, P.; STEBANI, U.; BALSAM, M., Trends in Polymer Chemistry 1997. Part 2: Applied Polymer Chemistry, *Acta Polymerica*, v.49, 266-267, 1998.

BATISTA, K.C. SILVA, D.A.K. COELHO, L.A.F. PEZZIN, S.H.; PEZZIN; A.P.T. Soil biodegradation of PHBV/peach palm particles biocomposites. *Journal of Polymers and Environment*, submitted, 2009.

BRIASSOULI, D. An over view on the mechanical behavior of biodegradable agricultural films. *Journal of Polymers and the Environment*. v.12, 65-81, 2004.

BRYDSON, J. A. *Plastics Materials*. 7.ed. Oxford, Butterworth Heinemann, 2000.

BUZAROVSKA, A.; GACEVA, G.B.; GROZDANOV, A.; AVELLA, M.; GENTILE, G.; ERRICO, M. Crystallization behavior of poly(hydroxybutyrate-co-valerate) in model and bulk PHBV/kenaf fiber composites. *J Mater Sci* v.42, 6501-6509, 2007.

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

CONTI, D.S. Estudo de miscibilidade, morfologia e propriedades mecânicas de blendas de P(3HB)/P(3HB-co-3HV) e equilíbrio de fases em alta pressão de

P(3HB)/P(3HB-co-3HV) em gases densos. Joinville. Dissertação (Mestrado Ciências e Engenharia dos Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, 2006.

COSTA, A.F. da; VALE, A.T. do; GONÇALVES, J.C. Eficiência de um resíduo de origem petrolífera sobre a estabilidade dimensional da madeira de *Pinus sp.* (pinus) e *Mimosa scabrella* Bentham (bracatinga). *Ciência Florestal*, Santa Maria-RS, v.11, n.2, p.59-70, 2001.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.*, v.23, 1273-1335, 1998.

DUARTE, M.A.T. Estudo do processamento e da biodegradação do poli(3-hidroxi-butirato) e de suas blendas com poli(ϵ -caprolactona). Joinville. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, 94 p, 2004.

EMBRAPA. PINUS TAEDA. Disponível em http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pinus/CultivodoPinus/03_2_pinus_taeda.htm. Data de acesso: 03/07/2009.

FALCONE, D.M.B. Influência da incorporação de poli(ácido láctico) PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico do poli(hidroxi-butirato) PHB. São Carlos. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos, 172p, 2004.

FONTES, P.J.P. Auto-suficiência energética em serraria de *Pinus* e aproveitamento dos resíduos. Curitiba. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, 104p, 1994.

FORMOLO, M.C.; DUARTE, M.A.T.; SCHNEIDER, A.L.S.; FURLAN, S.A.; PEZZIN, A.P.T. Polihidroxicanoatos: biopoliésteres produzidos a partir de fontes renováveis. *Revista Saúde e Ambiente*, Joinville, v.4, 14-21, 2003.

GALVÃO, A.P.M.; JANKOWSKY, I. Secagem racional da madeira. São Paulo: Nobel, 112p, 1985.

GARCIA, M.C.F. Proposta de um processo de extração de poli(3-hidroxibutirato) produzido por *Cupriavidus necator* e seu efeito sobre as características do polímero. Dissertação (Mestrado em Engenharia de alimentos Universidade Federal de Santa Catarina), 2006.

GAY, D.; HOA, S.V.; TSAI, S.W. Composite materials: Design and applications. CRC Press: Boca Raton, 2003.

GUIMARÃES, J.L., SATYANARAYANA, K.G., WYPYCH, F., RAMOS, L.P. Patente requerida, 2005.

GUPTA, A.P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*. v.43, 4053-4074, 2007.

HERMIDA, E.B.; MEGA, V.I. Transcrystallization kinetics at the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/hemp fibre interface. *Composites: Part A*, v.38, 1387-1394, 2007.

HU, R.; LIM, J.K. Fabrication and Mechanical Properties of Completely Biodegradable Hemp Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites. *Journal of Composite Materials*, v.41, 1655-1669, 2007.

HUDA, M.S.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K. MISRA, M. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study. *Composites Science and Technology*. v.66, 1813-1824, 2006.

ISO 527-3: Test conditions for films and sheets (ISO 527-3:1995); German version EN ISO 527-3:1995.

ISO 527-1: Determination of tensile properties - Part 1: General principles (ISO 527-1:1993 including Corr 1:1994); German version EN ISO 527-1:1996.

ISO 291: Standard atmospheres for conditioning and testing, (1997); German version EN ISO 291:1997.

JOHN, M.J. THOMAS, S. Review: Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. v.71, 343–364, 2008.

KUNIOKA, M.; TAMAKI, A.; DOI, Y. Crystalline and thermal properties of bacterial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*. v.22, 694-697, 1989.

KRUPP, L.R.; JEWELL, W.J. Biodegradability of modified plastics films in controlled biological environments, *Environ. Sci. Technol.*, v.26, 193-198, 1992.

LAI, M.D., LI, J., YANG, J., LIU, J.; TONG, X.; CHENG, H. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite. *Polymer International*, v.53, 1479-1484, 2004.

LEE, S.H.; WANG, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites: Part A*. v.37, 80-91, 2006.

LUO, S.; NETRAVALI, A.N. Interfacial and mechanical properties of environment-friendly “green” composites made from pineapple fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin. *Materials Science*, v.34, 3709-3719, 1999.

MATTOSO, L.H.C.; FERREIRA, F.C.; CURVELO, A.A.S. Sisal fiber: morphology and applications in polymer composites, In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON LIGNOCELLULOSICS-PLASTICS COMPOSITES, 1, São Paulo-SP, Mar. 1996, Proceedings.

MOHANTY AK, MISRA M, HINRICHSEN G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. *Macromol Mater Eng*. v.276/277, 1-24, 2000.

MOURA, L.F. de; BRITO, J.O. Influência da desrama artificial sobre a densidade básica, a composição química e as características dos traqueídeos da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* Barr. Et. Golf. *Revista Árvore*, v.25, 369-374, 2001.

NBR 11936 – Determinação do peso específico de plásticos com o uso de picnômetro.

Pesquisa de Mercado de Reciclagem. Acessível em <http://www.plastivida.org.br/reciclagem/pes_mercado05.htm>. Data de acesso: 26 de setembro de 2007.

PEZZIN, A.P.T. Obtenção e caracterização de blendas de poli(*p*-dioxanona)/poli (L-ácido láctico) (PPD/PLLA) para aplicação como prótese de menisco bioreabsorvível. Campinas. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, 2001.

RABELLO, M. Aditivção de Polímeros. Artliber: São Paulo, 2000.

RODOLFO Jr, A.; JOHN, V.M. Desenvolvimento de PVC Reforçado com Resíduos de *Pinus* para Substituir Madeira Convencional em Diversas Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.16, 1-11, 2006.

ROSA, D.S.; CHUI, Q.S.H.; FILHO, R.P.; AGNELLI, J.A.M. Avaliação da biodegradação de poli(β -hidroxibutirato), poli(β -hidroxibutirato-co-valerato) e poli(ϵ -caprolactona) em solo compostado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.12, 311-317, 2002.

ROSA, D.S.; PANTANO FILHO, R. Biodegradação: Um ensaio com polímeros. São Paulo: Editora Universitária São Francisco (EDUSF) e Moara Editora, 2003. 112p.

ROSA, D. S.; LOTTO, N. T.; LOPES, D. R.; GUEDES, C.G.F. The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly-3-(hydroxybutyrate) and poly-3-(hydroxybutyrate-co-valerate). *Polymer Testing*. v.23, 3-8, 2004.

SANTOS, A.S. Estudo da viabilidade de aplicação de fibras da pupunheira (*Bactris gasepae* h.b.k) como alternativa à fibra de vidro no desenvolvimento de produtos. 2007. Dissertação (Mestrado em Mestrado em Saúde e Meio Ambiente) - Universidade da Região de Joinville, 2007.

SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites: Part A* v.38, 1694-1709, 2007.

SINGH, S.; MOHANTY, A.K. Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation. *Composites Science and Technology*. v.67, 1753–1763, 2007.

SLATER, S.; MITSKY, T.A.; HOUMIEL, K.L.; HAO, M.; REISER, S.E.; TAYLOR, N.B.; TRAN, M.; VALENTIN, H.E.; RODRIGUEZ, D.J.; STONE, D.A.; PADGETTE, S.R. KISHORE, G.; GRUYS, K.J. Metabolic engineering of Arabidopsis and Brassica for poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymer production *Nature Biotechnology*, v.17, 1011-1016, 1999.

TECHNICAL DATA STRUKTOL.

Disponível em <http://www.struktol.com/pdfs/TD%20TPW104.pdf>. Data de acesso: 10/07/2009.

TERAMOTO N., URATA, K.; OZAWA, K.; SHIBATA, M. Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abacá fiber. *Polymer Degradation and Stability*, v.86, 401-409, 2004.

TIAN, P.Y.; SHANG, L.; REN, H.; MI, Y.; FAN, D.D.; JIANG, M.; Biosynthesis of polyhydroxyalkanoates: current research and development. *African Journal of Biotechnology*. v.8, 709-714, 2009.

TIAN, J., SINSKEY, A.J., STUBBE, J. Kinetic Studies of Polyhydroxybutyrate Granule Formation in *Wautersia eutropha* H16 by Transmission Electron Microscopy. *J. Bacteriol.* v.187, 3814-3824, 2005.

TIBÚRCIO, G.T. Processamento da madeira. Bauru, São Paulo, 2000.

VOGELSANGER JR, N.; FURLAN, S.A; SCHNEIDER, A.L.S.; PIRES, A.T.N.; PEZZIN, S.H.; PEZZIN, A.P.T. Filmes de P(3HB) e PCL: acompanhamento da biodegradação em solo por propriedades térmicas e morfológicas. *Revista Matéria*, v.9, 370-377, 2004.

WESSLER, K. Sistemas de P(3HB) e P(3HB-co-3HV) com PCL-T: comportamento de fase, reologia, propriedades mecânicas e processabilidade. Joinville. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, 2007.

WU, C.S. Assessing biodegradability and mechanical, thermal and morphological properties of an acrylic acid-modified poly(3-hydroxybutyric acid)/wood flours biocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, v.102, 3565-3574, 2006.