

SCHAIENE SILVEIRA BITENCOURT

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITOS DE POLI(L-ÁCIDO  
LÁCTICO) COM SERRAGEM DE MADEIRA**

Joinville - SC

2011

SCHAIENE SILVEIRA BITENCOURT

**DESENVOLVIMENTO DE BIOCMPÓSITOS DE POLI(L-ÁCIDO  
LÁCTICO) COM SERRAGEM DE MADEIRA**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos na Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE.

Professora Orientadora: Dra. Ana Paula Testa Pezzin.

Professora co-Orientadora: Dra. Denise Abatti Silva.

Joinville - SC

2011

## Termo de Aprovação

### “Desenvolvimento de biocompósitos de poli (L-ácido láctico) com serragem de madeira”

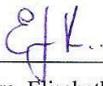
por

Schaiene Silveira Bitencourt

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.

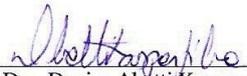
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin  
Orientadora (UNIVILLE)

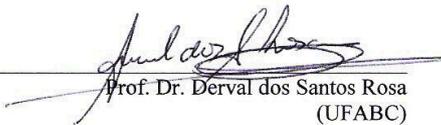
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Denise Abatti Kasper Silva  
Co-Orientadora (UNIVILLE)

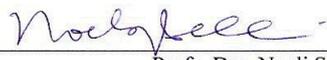
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Elisabeth Wisbeck  
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

#### Banca Examinadora:

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

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa  
(UFABC)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Noeli Sellin  
(UNIVILLE)

Joinville, 10 de junho de 2011.

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin, que foi um exemplo de orientação e dedicação durante todo período que trabalhamos juntas. Agradeço pela nossa amizade conquistada nestes anos e pela total confiança depositada. 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 como co-Orientadora.

Aos estudantes de pesquisa Ketlin Cristine Batista, Luciana Prazeres Mazur e Rafaela Costa pelo empenho e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

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 e injetora, especificamente ao Prof. Dr. Ademir Zattera e ao mestrando Matheus Polleto.

À Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), pelas análises de MEV e FTIR.

Ao meu esposo, Guilherme da Silva, pelo incentivo e apoio para que eu pudesse superar os momentos difíceis e seguir a carreira acadêmica.

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

## SUMÁRIO

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**LISTA DE ILUSTRAÇÕES**

**LISTA DE TABELAS**

**LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>1 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>16</b>
1.1 Compósitos e biocompósitos .....	16
1.1.1 Matriz .....	19
1.1.2 Fase dispersa .....	20
1.1.3 Interface matriz/fase dispersa .....	21
1.1.4 Compósitos de origem vegetal .....	22
1.1.5 Tratamento das fibras.....	22
1.1.6 Resíduo de madeira .....	25
1.2. Poli(ácido láctico) .....	27
1.3 Biodegradação.....	30
1.4 Estado da arte.....	31
1.5 Projeto de produto.....	35
<b>2 METODOLOGIA .....</b>	<b>38</b>
2.1 Caracterização do polímero .....	38
2.1.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	38
2.1.2 Ressonância magnética nuclear de próton (RMN H <sup>1</sup> ).....	38
2.1.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	39
2.1.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39
2.1.5 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	39
2.2 Caracterização do resíduo.....	39
2.3 Processamento dos biocompósitos.....	40
2.4 Caracterização dos biocompósitos.....	41
2.4.1 Ensaio de resistência à tração.....	43
2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	44
2.4.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	44

2.4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
2.4.5	Ensaio de absorção de água.....	45
2.4.6	Determinação da densidade e teor de vazios.....	45
2.4.7	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
2.4.8	Biodegradação em solo dos biocompósitos.....	46
2.5	Desenvolvimento de produto.....	47
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
3.1	Caracterização do polímero (matriz) (PLLA).....	49
3.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.1.2	Ressonância magnética nuclear de próton (RMN H <sup>1</sup> ).....	50
3.1.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	50
3.1.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	51
3.1.5	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	52
3.2	Extrusão e injeção dos biocompósitos .....	53
3.3	Caracterização dos biocompósitos.....	55
3.3.1	Ensaio de resistência à tração.....	55
3.3.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	58
3.3.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	60
3.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
3.3.5	Absorção de água.....	64
3.3.6	Densidade e teor de vazios.....	66
3.3.7	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	67
3.3.8	Biodegradação dos biocompósitos.....	69
3.3.8.1.	Análise visual .....	69
3.3.8.2.	Análise termogravimétrica (TGA) .....	69
3.3.8.3.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	72
3.4	Desenvolvimento do produto.....	73
	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>

## RESUMO

Os polímeros petroquímicos levam centenas de anos para sofrerem decomposição, acarretando em acúmulo de resíduos nos lixões e aterros sanitários. Este impacto ambiental pode ser minimizado por meio do uso de polímeros biodegradáveis. Neste contexto, este trabalho buscou uma opção “ecologicamente amigável” para a substituição de polímeros sintéticos convencionais, por meio do estudo dos biocompósitos de poli(L – ácido láctico) (PLLA) com a incorporação de resíduos de madeira (RM) e de aditivos, visando desenvolver novos produtos. Assim, foram processadas três diferentes tipos de amostras por extrusão, seguida de injeção, os biocompósitos de PLLA com adição de RM (PLLA/RM), com adição de um agente de acoplamento, o difenil-isocianato (MDI) denominadas de PLLA/RM/MDI e com adição ainda de um agente lubrificante, o struktol® (s), denominadas de PLLA/RM/MDI/s, contendo de 0 a 40 % de RM. As amostras foram caracterizadas por ensaio de resistência a tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), absorção de água, densidade, teor de vazios, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As amostras PLLA/RM/MDI/s foram também avaliadas quanto à biodegradação em solo. Por fim, foi realizado um estudo de desenvolvimento de produto. Os resultados revelaram que as amostras com MDI apresentaram melhores propriedades mecânicas, menor taxa de absorção de água, sem perda da estabilidade térmica, sugerindo que o MDI tenha promovido melhoria da adesão interfacial. Observou-se início do processo de biodegradação das amostras após 5 meses em solo, evidenciado por alterações visuais, bem como nas análises de TGA e DSC, sendo que o aumento do teor de RM acelerou o processo. O estudo de desenvolvimento de produto revelou que a amostra PLLA/RM/MDI com 40 % de RM, por apresentar melhores propriedades mecânicas e taxa de absorção de água mais baixa foi selecionada como mais adequada para a fabricação do puxador de rack, que além de atender os critérios sustentáveis, possui uma estética em textura e cor diferenciada em relação aos demais materiais.

**Palavras-chaves:** biocompósitos, PLLA, resíduos de madeira, MDI, struktol®, propriedades mecânicas, biodegradação em solo, desenvolvimento de produto.

## ABSTRACT

The petrochemical polymers take hundreds years to decompose, resulting in accumulation of waste in dumps and landfills. The environmental impact can be minimized through the use of biodegradable polymers. In this context, this study sought an option "environmentally friendly" to replace conventional synthetic polymers through the study of biocomposites from poly (L - lactic acid) (PLLA) with the incorporation of wood waste (WW) and additives in order to develop new products. Thus, we processed three different types of samples by extrusion followed by injection of PLLA biocomposites with the addition of WW (PLLA/WW) with addition of a coupling agent, the diphenyl isocyanate (MDI) called PLLA/WW/MDI and even with the addition of a lubricating agent, the struktol® (s), called PLLA/WW/MDI/s containing from 0 to 40 %w of WW. The samples were characterized by tensile strength test, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), water absorption, density, void content, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The samples PLLA/WW/MDI/s were also evaluated for biodegradation in soil. Finally, a study of product development was done. The results revealed that samples with MDI showed better mechanical properties, lower water absorption rate, without loss of thermal stability, suggesting that MDI has promoted improvement of interfacial adhesion. It was observed the start of biodegradation process of the samples after 5 months in soil, as evidenced by visual changes, as well as the TGA and DSC analysis, and the increasing content of WW accelerated the process. The study of product development revealed that the sample PLLA/WWMDI with 40 %w of WW, due to its better mechanical properties and water absorption rate lower was selected as most suitable for the manufacture of the handle of the rack, which besides meet the sustainable criteria, has an aesthetic texture and color differentiation from other materials.

Keywords: biocomposites, PLLA, waste wood, isocyanate, struktol®, mechanical properties, soil biodegradation. product development.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 01 – Componentes de um compósito de matriz polimérica .....	17
FIGURA 02 – Classificação dos biocompósitos .....	18
FIGURA 03 – Reações do isocianato com a madeira contendo água .....	25
FIGURA 04 – Estrutura molecular da madeira .....	26
FIGURA 05 – Estereoisômeros do ácido láctico .....	28
FIGURA 06 – Estereoisômeros de lactide .....	28
FIGURA 07 – Síntese de PLLA .....	29
FIGURA 08 – Número de publicações e patentes de compósitos biodegradáveis com fibras lignocelulosicas .....	31
FIGURA 09 – Descrição, em ordem cronológica, dos estilos artísticos.....	36
FIGURA 10 – Estilo contemporâneo na decoração de ambientes.....	37
FIGURA 11 – Fluxograma de caracterização do polímero.....	38
FIGURA 12 – Fluxograma de caracterização dos biocompósitos .....	41
FIGURA 13 – Extrusora utilizada para pelletização das misturas .....	41
FIGURA 14 – Fluxograma para ensaio de biodegradação em solo dos biocompósitos .....	47
FIGURA 15 – Espectro de FTIR do filme de PLLA obtido por casting.....	49
FIGURA 16 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H do PLLA.....	50
FIGURA 17 – Curvas de TGA do PLLA puro: curva TG (verde) e curva DTG (azul).....	51
FIGURA 18 – Curvas de DSC do pellet de PLLA a)primeiro e b) segundo aquecimento.....	52
FIGURA 19 – Etapas do processo de extrusão: a) mistura do MDI com PLLA; b) alimentação da extrusora;c)material extrudado; d) resfriamento do material .....	53
FIGURA 20 – Fotografia dos biocompósitos injetados: a) PLLA/RM; b) PLLA/RM/MDI; c) PLLA/RM/MDI/s .....	54
FIGURA 21 – Dados obtidos por ensaio de tração para os biocompósitos de PLLA/RM: a) resistência a tração; b) módulo de Young; c) alongamento na ruptura.....	57
FIGURA 22 – Curvas de DSC dos biocompósitos: a) PLLA/RM; b) PLLA/RM/MDI; c) PLLA/RM/MDI/s .....	59

FIGURA 23 – Curvas TG dos biocompósitos: (a) PLLA/RM, (b) PLLA/RM /MDI, (c) PLLA/RM/MDI/s.....	61
FIGURA 24 – MEV das superfícies de fraturas de tração do PLLA/RM sem e com MDI (200X): (a)100/0, (b)100/0/MDI, (c) 80/20, (d) 80/20/MDI, (e) 70/30, (f) 70/30/MDI, (g) 60/40, (h) 60/40/MDI, (i)100/0/MDI/s, (j) 80/20/MDI/s, (l) 70/30/MDI/s, (m) 60/40/MDI/s .....	63
FIGURA 25 – Resultados de absorção de água para os biocompósitos: a) PLLA/RM; b) PLLA/RM/MDI; c) PLLA/RM/MDI/s .....	65
FIGURA 26 – a) densidade e b) teor de vazios para os biocompósitos de PLLA/RM, PLLA/RM/MDI e PLLA/RM/MDI/s .....	66
FIGURA 27 – Espectro de FTIR dos biocompósitos: a) PLLA/RM; b) PLLA/RM/MDI; c) PLLA/RM/MDI/s. ....	68
FIGURA 28 – Análise visual dos biocompósitos de PLLA/RM/MDI/s após 5 meses de ensaio de biodegradação em solo .....	69
FIGURA 29 – Curvas TG dos biocompósitos PLLA/RM/MDI/s: a) 100/0, b) 80/20, c) 70/30, d) 60/40.....	70
FIGURA 30 – Curvas DSC dos biocompósitos PLLA/RM/MDI/s: a) 100/0, b) 70/30, c) 60/40.....	72
FIGURA 31 – Painel semântico do público alvo .....	74
FIGURA 32 – Painel semântico de análise de relação com o ambiente.....	75
FIGURA 33 – Painel semântico de análise da história do mobiliário.....	76
FIGURA 34 – Painel semântico de análise da evolução dos puxadores .....	77
FIGURA 35 – Painel semântico de análise dos concorrentes de racks.....	77
FIGURA 36 – Painel semântico de análise dos concorrentes de puxadores para móveis .....	78
FIGURA 37 – Árvore funcional de um rack.....	78
FIGURA 38 – Geração de alternativas para escolha de produtos.....	80
FIGURA 39 –Análise Estrutural do rack e do puxador.....	82

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

QUADRO 01 – Principais artigos envolvendo os biocompósitos utilizando PLLA como matriz biodegradável.....	32
QUADRO 02 – Relação de requisitos do projeto desejáveis para o desenvolvimento do produto.....	79
TABELA 01 – Condições de extrusão para todas as misturas .....	42
TABELA 02 – Parâmetros utilizados no processo de injeção dos biocompósitos ....	42
TABELA 03 – Temperaturas de injeção para todas as misturas .....	43
TABELA 04 – Dados obtidos por TGA para o PLLA .....	51
TABELA 05 – Dados obtidos por DSC para PLLA – $T_g$ , $T_m$ , $\Delta H_m$ e $\alpha_c$ (%) .....	52
TABELA 06 – Resultados de GPC obtidos para o PLLA .....	53
TABELA 07 – Dados obtidos a partir das curvas de DSC dos biocompósitos .....	60
TABELA 08 – Dados de TGA para os biocompósitos PLLA/RM, PLLA/RM/MDI e PLLA/RM/MDI/s.....	62
TABELA 9 – Dados de TGA para os biocompósitos de PLLA/RM/MDI/s antes e após 5 meses de biodegradação em solo.....	71
TABELA 10 - Dados de DSC para os biocompósitos de PLLA/RM/MDI/s antes e após 5 meses de biodegradação em solo.....	73
TABELA 11 – Pontuação das melhores alternativas .....	81

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\overline{M}_n$	Massa molar média numérica
$\overline{M}_w$	Massa molar ponderal média
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão
APL	Arranjo produtivo local
ASTM	
ATR	Reflectância total atenuada
d	Densidade
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria explanatória diferencial
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada eFourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HDT	Temperatura de deflexão térmica
ISO	Organização Internacional para Padronização
Md	Densidade dos biocompósitos determinada pelo ensaio
MDI	Difenilmetano
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFC	Microfibra de celulose
PDLA	Poli(D-ácido láctico)
PDLLA	Poli(D-L-ácido láctico)
PE	Polietileno
pH	Potencial hidrogeniônico
PHAs	Polihidroxialcanoatos
PHB	Poli(3-hidroxibutirato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PLLA	Poli(L-ácido láctico)
PP	Polipropileno
R	Porcentagem em massa de PLLA
r	Porcentagem em massa de resíduo de madeira
RA	Refazer análise
RM	Resíduo de madeira
RMN H <sup>1</sup>	Ressonância magnética nuclear de próton

s	Struktol®
T	Densidade teórica
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>máx</sub>	Temperatura onde a degradação é máxima
T <sub>onset</sub>	Temperatura de onset
UCS	Universidade de Caxias do Sul
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UNIVILLE	Universidade da Região de Joinville
V	Teor de vazios
$\alpha_c$	Grau de cristalinidade

## INTRODUÇÃO

Os principais polímeros são derivados do petróleo, uma fonte de recurso não renovável, prevista para esgotamento em poucas décadas, que apresentam taxas extremamente baixas de degradação, gerando acúmulo de resíduos nos lixões e aterros sanitários, dificultando a circulação, as trocas gasosas e líquidas e 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, assim como do número de empresas de reciclagem, situando o Brasil com os maiores índices de reciclagem mecânica do mundo, cerca de 15 % do volume total. Entretanto, os processos de coleta e separação dos resíduos ainda são realizados de maneira inapropriada (PLASTIVIDA, 2009)

A incineração mostra-se como uma alternativa já praticada em muitos países, pois é uma fonte de geração de energia, cuja combustão de polímeros pode produzir materiais voláteis e tóxicos, mas se controlada de maneira apropriada como, por exemplo, com a utilização de filtros e outras tecnologias de prevenção à poluição.

Outra possibilidade para a solução desse problema é o uso de polímeros biodegradáveis, originados, muitas vezes, a partir de recursos renováveis e principalmente devido à sua rápida decomposição quando depositados nos lixões e aterros sanitários (TERAMOTO *et al.*, 2004).

Neste contexto, o PLLA é um polímero nobre de grande interesse científico. Por ser biocompatível e bioreabsorvível, vem sendo utilizado há décadas na área médica, em peles, veias e artérias artificiais, guias para nervos, dispositivos ortopédicos, sistemas de liberação controlada de fármacos e outras. Além disso, sua síntese a partir de matérias primas agrícola renováveis, por processo fermentativo, torna esse material ainda mais atrativo (TERAMOTO *et al.*, 2004).

Algumas vantagens do PLLA podem ser destacadas, tais como seu alto ponto de fusão (178 °C), alta resistência mecânica, a facilidade de ser processado na

maioria dos equipamentos e a biodegradabilidade. Entretanto, sua alta cristalinidade, baixa deformação na ruptura e alta rigidez têm impulsionado cientistas no mundo na busca de soluções para ampliar o campo de aplicações deste polímero (BRIASSOULI, 2004; WESSLER, 2007).

As propriedades mecânicas do PLLA podem ser melhoradas por meio da mistura física com outros polímeros (blendas), incorporação de fibras ou cargas (compósitos), ou de outros aditivos, tais como: plastificantes, lubrificantes e agentes nucleantes, produzindo materiais com flexibilidade e resistência à tração comparável ao polietileno e ao polipropileno (BRIASSOULI, 2004; WESSLER, 2007).

Assim, a inclusão de cargas, como o resíduo proveniente da indústria moveleira, é uma alternativa que agrega valor ao PLLA, tornando-o mais acessível ao mercado, aliada à vantagem da completa biodegradação (LUO e NETRAVALI, 1999; TERAMOTO *et al.*, 2004).

Os compósitos com adição de partículas vegetais são provenientes de fontes renováveis e compreendidos como importantes para o desenvolvimento sustentável (WESSLER, 2007).

Outra justificativa para o reaproveitamento do resíduo de madeira é a necessidade de inovação em produto e design das indústrias moveleiras do Arranjo Produtivo Local (APL) em madeira e móveis do Planalto Norte Catarinense, parceiras nesse projeto, que precisam garantir a manutenção do selo BIOMÓVEL. Selo este que trata de uma nova cultura na produção de móveis, baseado nos conceitos de sustentabilidade, em que as indústrias ajustam seus processos de produção para fabricar um móvel que, além de atender a todos os requisitos de qualidade e bom gosto, é também "ecologicamente amigável".

Neste contexto, este trabalho visou estudar o reaproveitamento do resíduo de madeira rejeitado pelas indústrias moveleiras, verificar a influência do MDI nas propriedades dos biocompósitos, bem como avaliar a influência do MDI juntamente com o aditivo struktol® nas propriedades dos biocompósitos; avaliar a biodegradação em solo dos biocompósitos, e finalmente propor o desenvolvimento de um novo produto buscando uma opção ecologicamente correta, os biocompósitos de PLLA com serragem de madeira, suas propriedades, bem como desenvolver design de um novo produto.

## 1. REVISÃO DA LITERATURA

### 1.1. COMPÓSITOS E BIOCOMPÓSITOS

A palavra compósito é derivada de composto. São considerados compósitos os materiais que possuem pelo menos dois componentes ou duas fases, com propriedades físicas e químicas nitidamente distintas. Sendo assim, o osso pode ser considerado um compósito de colágeno (macio e resistente) e a apatita, um mineral duro e quebradiço. A madeira também pode ser considerada como um compósito de fibras celulósicas resistentes e flexíveis unidas por um material mais rígido chamado de lignina (HILLIG, 2006).

Os compósitos têm se destacado como excelentes materiais nas áreas de engenharia por oferecerem muitas vantagens até então não alcançadas por outros materiais, tais como: leveza, elevada resistência mecânica e propriedades que podem ser adequadas às necessidades distintas de cada produto, o que têm favorecido seu uso em uma grande variedade de aplicações (CALLISTER, 2002).

Os compósitos plásticos reforçados com fibras tiveram início com a fibra de celulose em resina fenólica em 1908, alcançando o status de *commodities* na década de 40 com a fibra de vidro em poliésteres insaturados. Os compósitos apresentam aplicações nos campos mais diversos, desde guitarras, raquetes de tênis, carros até aeronaves leves, componentes eletrônicos e juntas artificiais (MOHANTY *et al.*, 2005).

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 apresentado um desempenho competitivo com as fibras de vidro, principalmente na indústria automotiva (MOHANTY *et al.*, 2005).

Muitos compósitos são materiais bifásicos, isto é, são constituídos por apenas duas fases; sendo uma denominada de fase contínua ou matriz e a outra chamada de fase dispersa (carga). Conforme se observa na Figura 1, para os compósitos de matriz polimérica, a matriz pode ser termoplástica ou termofixa, enquanto a carga

pode ser fibrosa ou não fibrosa; orgânica ou inorgânica; natural ou sintética (RABELLO, 2000).

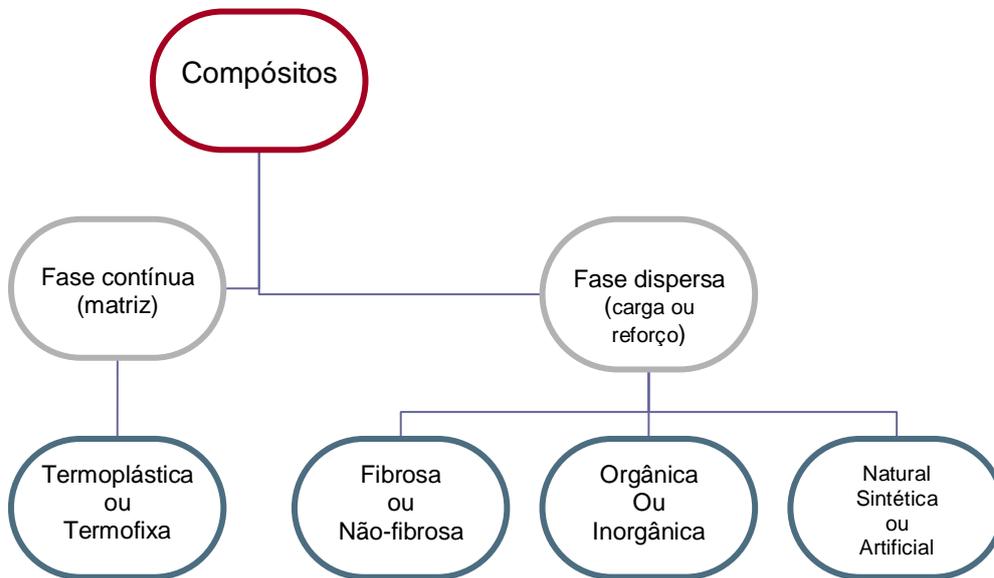


Figura 01. Componentes de um compósito de matriz polimérica  
Fonte: Adaptado de RABELLO, 2000

A crescente consciência ambiental e as novas regras e legislações forçam as indústrias a buscarem mais materiais ecologicamente corretos para seus produtos, que serão 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.*, 2000).

O desenvolvimento e a utilização de polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis, os chamados biocompósitos ou ecocompósitos, têm sido fortemente incentivados devido à grande preocupação no descarte dos plásticos (MOHANTY *et al.*, 2000).

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 polihidroxicanoatos (PHAs) (Figura 2). Materiais compósitos derivados de biopolímeros e fibras sintéticas, tais como a fibra de vidro e carbono também são considerados biocompósitos. Entretanto, os biocompósitos produzidos a partir de

fibras naturais e biopolímeros são ecologicamente mais corretos, sendo denominados de “compósitos verdes” (MOHANTY *et al.*, 2000).

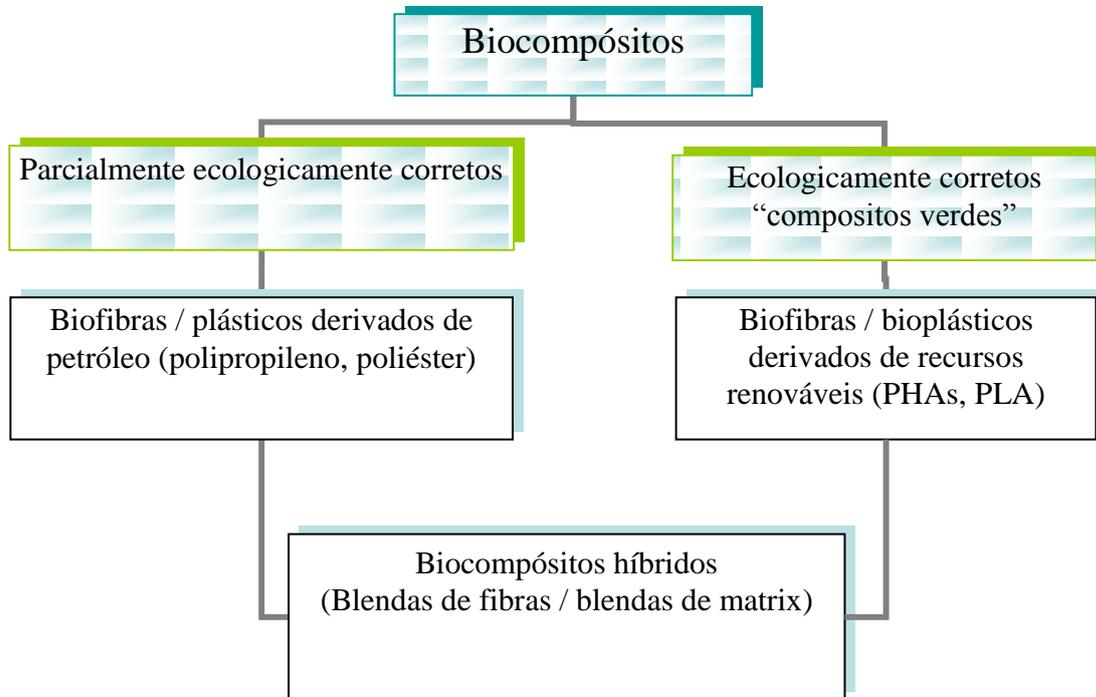


Figura 02. Classificação dos biocompósitos  
Fonte: MOHANTY *et al.*, 2000

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, 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 possuem potencial para serem os novos materiais do século XXI e conseqüentemente, uma solução parcial para os problemas ambientais globais (MOHANTY *et al.*, 2005).

Com o grande interesse em materiais e processos ambientalmente sustentáveis, tem havido conseqüentemente um interesse crescente no desenvolvimento de biocompósitos a base de fibras naturais (BROSIUS, 2006).

A incorporação de resíduos naturais celulósicos, tais como, resíduos de madeira são alternativas que podem agregar valor aos compósitos, além de serem consideradas fontes renováveis e importantes para o desenvolvimento sustentável (TERAMOTO *et al.*, 2004).

De acordo com Rabello (2000), os componentes de um compósito exercem funções específicas, dependendo de suas próprias características. As funções da fase dispersa recaem no aspecto rigidez/estabilidade dimensional, podendo também melhorar a resistência tênsil e ao impacto do material, enquanto as cargas inertes geralmente alteram algumas propriedades dos polímeros tais como: aumento da estabilidade dimensional, diminuição da retração de moldagem, diminuição da dependência das propriedades como temperatura, rigidez, dureza, densidade, diminuição da resistência à tração e menor custo.

#### 1.1.1. Matriz

A matriz é responsável pelo aspecto do produto e de suas características aparente e tem por função envolver, separar e proteger o reforço de ataques externos como resultados de abrasão mecânica ou de reações de substâncias, químicas com o ambiente. A matriz pode ser um metal, polímero ou cerâmica. Os polímeros são mais utilizados como matrizes para compósitos devido à sua ductilidade e fácil moldagem. Outra função fundamental da matriz em compósitos reforçados por fibras é a de transmitir as tensões aplicadas no compósito para o reforço. O módulo elástico da fibra é muito mais alto que o da matriz e só uma porção muito pequena dessa carga aplicada é suportada pela matriz. As matrizes termoplásticas podem ser reforçadas por fibras curtas ou cargas minerais de vários tipos e os compósitos termoplásticos estão disponíveis comercialmente para moldagem por injeção ou produtos para setores de engenharia de alto desempenho (HILLIG, 2006).

As matrizes poliméricas podem ser constituídas de termofixos ou termoplásticos. Na atualidade, os compósitos são fabricados utilizando em maior ou menor proporção estes dois tipos de matrizes. Para os compósitos avançados, com

aplicações mais nobres, são mais utilizadas matrizes poliméricas à base de resinas termofixas, destacando-se resinas epóxi e as poliamidas (CALLISTER, 2002).

### 1.1.2. Fase dispersa

A fase dispersa tem uma importante função quanto à estrutura, pois é 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).

São denominadas cargas, os materiais sólidos não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes, geralmente para diminuir os custos e/ou modificar determinadas propriedades, enquanto as cargas minerais e as fibras de alta resistência podem ser consideradas como reforço ou carga reforçante, pois além de apresentarem custo superior, melhoram a resistência à tração e no caso de cargas fibrosas, tornam o produto anisotrópico, como resultado da orientação preferencial das fibras. A resistência ao impacto pode ser bastante variada, mas em geral a presença de cargas rígidas em matrizes dúcteis reduz a tenacidade do material, enquanto que cargas em materiais frágeis podem resultar em resistência ao impacto maior (CALLISTER, 2002; RABELLO, 2000).

As cargas fibrosas possuem uma elevada razão de aspecto (relação entre a maior e a menor dimensão de um corpo =  $L/D$ ), enquanto que as cargas não fibrosas ou particuladas podem ser em forma de escamas ou de partículas (RABELLO, 2000).

As cargas são classificadas de acordo com sua natureza: naturais, artificiais e sintéticas. As naturais são beneficiadas a partir da natureza e geralmente são minerais, dentre elas se destacam: quartzo, carbonato de cálcio, argila etc. As artificiais são aquelas obtidas a partir de modificações das naturais, sendo o principal exemplo o carbonato de cálcio precipitado. Já os reforços sintéticos incluem desde elastômeros sintéticos até esferas ocas de vidro (CALLISTER, 2002).

A fase dispersa é responsável pela rigidez e estabilidade dimensional, podendo interferir na resistência e no impacto do material. Sendo assim, o resíduo

de madeira pode ser considerado uma carga não fibrosa, orgânica e natural (RABELLO, 2000).

### 1.1.3. Interface matriz / fase dispersa

Um dos parâmetros mais importantes em materiais compósitos é a interface entre a fase dispersa e a matriz. A interface é a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito. A região interfacial é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para a fase dispersa. Logo, além das propriedades individuais de cada componente do compósito, a interface deve ser a mais adequada possível para aperfeiçoar a combinação das propriedades envolvidas (FOUCHE, 1995).

Em se tratando de interface matriz/fase dispersa, as propriedades e estruturas são de fundamental importância nas características físicas e mecânicas dos compósitos. A diferença entre as propriedades elásticas da matriz e da fase dispersa devem se formar a partir da interface. Assim, a força que atua sobre a matriz é transmitida para a fase dispersa pela da interface (GUIMARÃES, 2005).

A falta de compatibilidade entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início das falhas, comprometendo o desempenho do compósito, logo se deve adequar o máximo possível as propriedades envolvidas no processo. A maior dificuldade de compatibilização entre os componentes do compósito na região interfacial é combinar suas diferentes características químicas (GUIMARÃES, 2005).

Na tecnologia de fabricação dos compósitos foram desenvolvidos processos e/ou produtos, com o intuito de facilitar o acoplamento dos componentes na região interfacial, chamados agentes de acoplamento. Tais agentes possuem características bi ou polifuncionais e amenizam os coeficientes de expansão térmica dos constituintes do compósito (LAI, 2004).

#### 1.1.4. Compósitos de origem vegetal

O número de pesquisas envolvendo compósitos com fibras vegetais vem crescendo muito nos últimos tempos, em especial na substituição de fibras sintéticas. Autores como Ochi (2008), Huda *et al.* (2006), Bax e Mussing (2008), Cheng *et al.* (2009), Bledzki *et al.* (2009), Okubo *et al.* (2009) destacaram a utilização destas fibras em substituição às fibras sintéticas, principalmente devido ao fato das fibras sintéticas apresentarem custo elevado, não serem biodegradáveis, gerando assim um alto custo de reciclagem e potenciais problemas à saúde e ao ambiente.

Segundo Mattoso (1996), as fibras vegetais ou lignocelulósicas possuem menor densidade e geram menor desgaste nos equipamentos convencionais de processamento de polímeros do que as sintéticas. Além disso, o Brasil é um dos países que possuem a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável, potencialidades estas que devem ser mais estudadas e aproveitadas.

A preparação de compósitos biodegradáveis pode ser feita utilizando-se essencialmente três matérias primas: o biopolímero (amido, poli(3-hidroxi-butirato) (PHB), PLLA, etc., o plastificante (glicerol, polióis, etanolamina, etc.) e as fibras vegetais (bananeira, bambú, cana de açúcar, celulose microcristalina, sisal, curauá, madeira, etc.) (ALVAREZ, 2004).

As fibras naturais possuem algumas limitações, já que são hidrofílicas e apresentam baixa compatibilidade com respectivas matrizes poliméricas necessitando, na maioria das vezes de tratamentos químicos para melhorar suas propriedades, devido a isto, os materiais estruturais devem ter boa resistência, boa rigidez e alta maleabilidade (METHA *et al.*, 2004 *apud* SANTOS, 2007).

#### 1.1.5. Tratamentos das fibras

Vários tratamentos são realizados para se obter uma melhor adesão entre a matriz e a fibra, sendo uma etapa difícil no desenvolvimento dos materiais. Os procedimentos para tais modificações podem ser físicos ou químicos. É necessário

retirar das fibras vegetais as impurezas contidas em suas superfícies, para se obter melhores características adesivas (STUART *et al.*, 2006).

A natureza hidrofílica das fibras vegetais resulta numa difícil interação interfacial com a matriz polimérica hidrofóbica, diminuindo assim as propriedades mecânicas dos compósitos (ZHANG *et al.*, 2005).

O comportamento irregular das fibras vegetais pode interferir nos resultados, quanto ao comportamento mecânico. Por outro lado, fibras vegetais em termoplásticos hidrofóbicos, em muitos casos, geram problema interfacial devido essa combinação (STUART *et al.*, 2006).

Há duas alternativas para realizar a modificação da lignocelulose com produto químico, sendo que a primeira consiste na alteração da superfície da fibra por corrente elétrica, formando radicais livres utilizando um agente redutor-iniciador e em seguida, propagando corrente elétrica no material polimérico (GUPTA e KUMAR, 2007).

A segunda alternativa inclui a reação dos hidróxidos de celulose, grupos (OH) com alguns tipos de reagentes, tais como: silanos (REDONDO *et al.*, 2002; RONG, *et al.*, 2001), ácidos halogênicos (SUN *et al.*, 2002) isocianatos (JOSEPH *et al.*, 2002) e ácidos carboxílicos (RONG *et al.*, 2001; SUN *et al.*, 2002).

O método químico mais utilizado para alteração de superfície das fibras vegetais é o acoplamento químico. Neste um agente químico atua entre a celulose da fibra e a matriz polimérica, atingindo assim seu objetivo principal, que é a adesão da fibra com a matriz. Esta modificação química gera alterações hidrofílicas nas fibras, melhorando as interações interfaciais entre a fibra e o termoplástico, juntamente com o desempenho mecânico do compósito (BENGTSSON e OKSMAN, 2006; DEMIR *et al.*, 2006; MATZENMILLER e GERLACH, 2006). Do ponto de vista mecânico, os agentes compatibilizantes atuam no sentido de evitar o processo de delaminação da fibra na matriz polimérica, que ocorre por incompatibilidade química e acaba comprometendo o reforço do compósito devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz (SANADI *et al.*, 1996).

Vários métodos foram investigados para melhorar a adesão entre reforço vegetal e a matriz de termoplásticos, sendo o mais comum o uso de anidrido maleico. Também foram relatados alguns estudos com isocianatos e silanos como agentes de acoplamento. Em geral, o uso desses agentes melhora

significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos (BENGTSSON e OKSMAN, 2006).

Por meio da modificação superficial da matriz polimérica, através de grafitações desta com materiais contendo grupos polares reativos, como o anidrido maleico, são alcançados resultados muito interessantes de acoplamento polímero/carga. O compatibilizante ou modificador de superfície, em contato com a superfície da matriz, interage fortemente com as fibras através de ligações covalentes ou interações secundárias, do tipo ácido/base ou pontes de hidrogênio. Isto implica que uma quantidade suficiente de grupos funcionais está presente no modificador de superfície, possibilitando assim a reação com as hidroxilas da celulose. O anidrido maleico possui cadeias longas de alta massa molecular que permitem a formação de emaranhamentos moleculares com a matriz polimérica na interface através de ancoramento mecânico (COUTINHO e COSTA, 1999; CORREA *et al.*, 2003; CHIANG *et al.*, 1998).

A lignina tem sido empregada como agente de acoplamento em diversos compósitos, incluindo-se os produzidos com PHB (CAMARGO, 2003) e polipropileno (PP) (CHIANG, 1998). Segundo Camargo (2003), pesquisas demonstram que compostos com lignina como agente de acoplamento possui melhores propriedades mecânicas comparadas aos compósitos tradicionais.

Os silanos são considerados um dos principais e mais eficazes agentes de acoplamento. Estes compostos apresentam uma parte orgânica, que interage, unindo-se fortemente com a matriz polimérica e uma parte inorgânica, que se liga à carga proporcionando um perfeito acoplamento polímero/carga (COUTINHO *et al.*, 1999). O uso de silanos como agentes de acoplamento apresentou excelentes resultados quando utilizadas cargas, com características superficiais reativas, tais como: as sílicas, as fibras de vidro, a mica em pó, etc. Resultados bons, porém inferiores foram conseguidos quando os silanos foram empregados em compostos contendo cargas de menor atividade superficial, tais como carbonato de cálcio, talco, caulim, alumina hidratada, negro de fumo, etc. (CHIANG, 1998).

A literatura permite concluir que compósitos tratados com o agente de acoplamento silano, apresentaram melhor desempenho mecânico (resistência à flexão e à tração) que àqueles com fibras não tratadas. Os melhores desempenhos mecânicos dos compósitos tratados estão associados ao aumento da adesão fibra/matriz (MOORE, 1996).

Os isocianatos também são muito utilizados como agentes de acoplamento em diversos materiais devido a sua polaridade. Estes compostos possuem o grupo ativo NCO, que reage com a maioria dos materiais que contém hidrogênio. O isocianato faz ligação com a madeira sob condições de calor e umidade em temperatura ambiente (CHELAK e NEWMAN, 1991). Como se observa na Figura 3, o isocianato reage fortemente com os grupos hidroxila da madeira formando os carbamatos (1). O carbamato formado reage com o isocianato, de forma que quanto mais carbamato é formado, mais forte é a ligação do isocianato com a madeira (3). Entretanto, quando a madeira contém umidade, ocorre uma reação competitiva, pois o isocianato também reage com a água formando a poliuréia (2), dificultando a formação de carbamato, o que diminui a eficácia na ligação do isocianato com a madeira (GAO *et al.*, 2005).

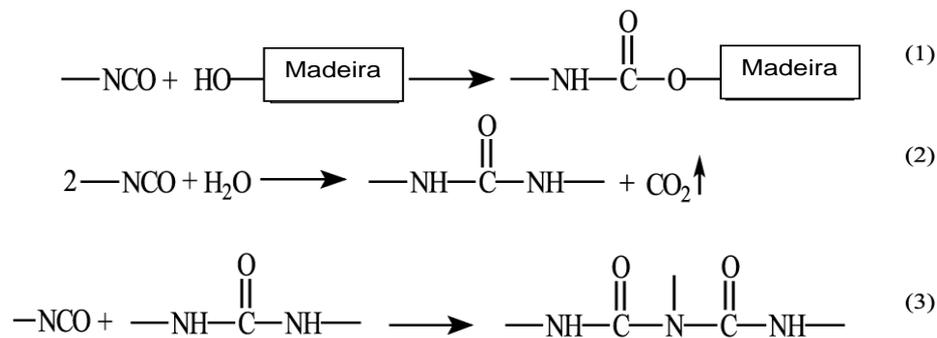


Figura 03. Reações do isocianato com a madeira contendo água.  
 Fonte: Adaptado de Gao *et al.* (2005).

#### 1.1.6. Resíduo de madeira

A madeira é um material orgânico e os seus constituintes químicos estão relacionados com as suas propriedades. Para definir o uso da madeira é preciso conhecer sua composição química.

A presença de componentes fundamentais e acidentais determina a composição química da madeira, como demonstrado na Figura 4. Os componentes fundamentais caracterizam a madeira, pois é parte integrante das paredes das fibras e da lamela média. São considerados componentes fundamentais, a celulose, as hemiceluloses e a lignina (OLIVEIRA, 1997; SILVA, 2002). O conjunto da celulose e

das hemiceluloses compõe o conteúdo total de polissacarídeos contidos na madeira e é denominado holocelulose (ZOBEL e VAN, 1989).

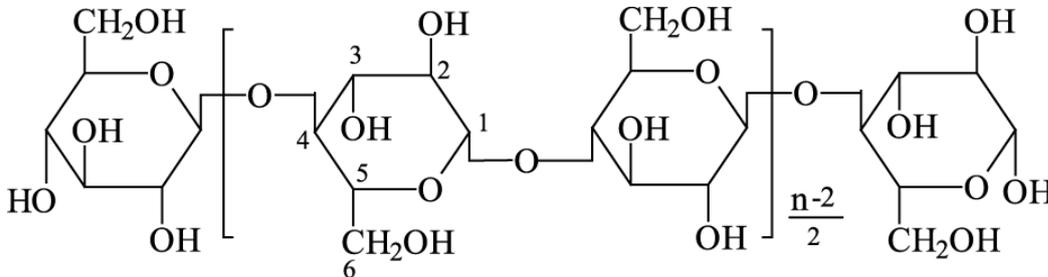


Figura 04. Estrutura molecular da madeira  
Fonte: OLIVEIRA, 1997

Foelkel (1977) define os compostos químicos constituintes da madeira e quantifica-os da seguinte forma:

1. Celulose: substâncias que se constituem em extensas cadeias de polissacarídeos, compõem cerca de 40 a 45 % da substância madeira;
2. Hemiceluloses: substâncias que constituem uma matriz envolvendo a celulose apresentam-se na ordem de 20 a 30 % da substância madeira;
3. Lignina: substâncias incrustantes, que completam os espaços vazios na parede celular, constitui cerca de 18 a 25 % e de 25 a 35 % da substância madeira em folhosas e coníferas, respectivamente;
4. Extractivos: compostos solúveis em água e solventes orgânicos, situados nos lumens celulares, nas paredes celulares e nas células parenquimáticas da madeira, apresentam-se na ordem de 2 a 25 % da substância madeira.

As árvores de clima temperado possuem altas proporções de celulose, hemiceluloses e lignina, totalizando 98 % da composição química das madeiras; as árvores tropicais apresentam a proporção destes polímeros reduzida a 90 %, em resultado da grande quantidade de extractivos e de outras substâncias orgânicas e inorgânicas (SEABRIGHT, 1995).

Segundo Fontes (1994), de 50 a 70 % do volume de madeira em tora consumida na indústria madeireira é transformado em resíduos. O volume de

resíduos gerados pode ser expresso como a diferença entre o volume de madeira em toras que entra na serraria e o volume de madeira serrada produzida.

Analisando 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 (FONTES, 1994).

As fibras naturais apresentam muitas vantagens em comparação com fibras sintéticas, por exemplo, baixa densidade, elas são recicláveis e biodegradáveis. Também são renováveis e tem resistência e rigidez relativamente altas. Por outro lado, existem também algumas desvantagens: absorção de umidade, variações de qualidade e baixa estabilidade térmica. Muitas investigações foram feitas sobre o potencial das fibras naturais como reforços para compósitos e em vários casos, os resultados mostraram que os compósitos de fibras naturais apresentam boa rigidez, mas não atingem o mesmo nível de resistência como os compósitos de fibra de vidro (MIECK, 1994)

Os compósitos poliméricos com madeira, a chamada madeira plástica, vem obtendo grande aceitação pelo mercado global, devido às suas características como: redução de custos e da massa, propriedades superiores em relação à madeira e ao polímero separadamente e acima de tudo, a motivação das indústrias pelo reaproveitamento do subproduto criando uma expectativa futura de aplicação de polímeros ambientalmente amigáveis (SINGH e MOHANTY, 2007).

## 1.2. Poli(ácido láctico)

Polímeros de poli(ácido láctico) (PLA) ou polilactides são poliésteres obtidos a partir de fontes renováveis, matérias primas agrícolas, que são fermentadas em ácido láctico. O material resultante é um polímero versátil que pode ser processado da mesma forma que poliolefinas e outros termoplásticos (CHEN e PAPATHANASIOU, 2006).



presença de um catalisador, permitindo a eliminação de água (BENDIX, 1998; AJIOKA *et al.*, 1995).

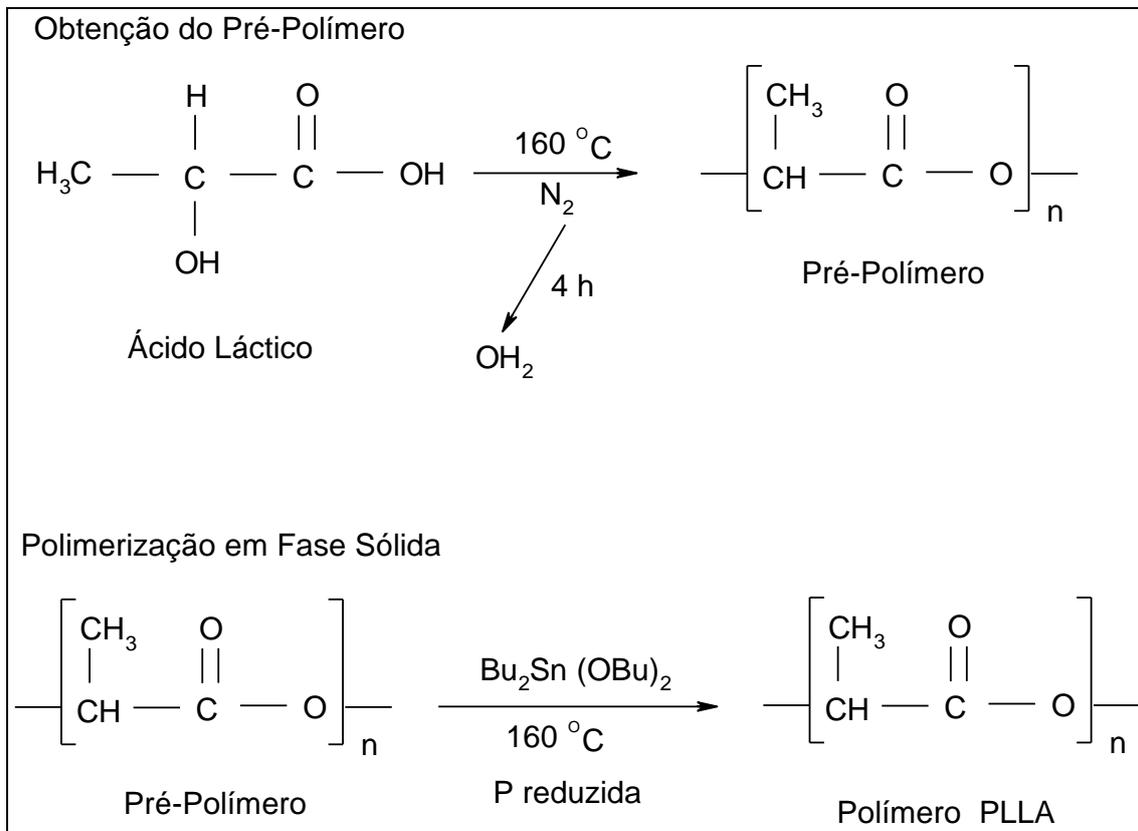


Figura 07. Síntese do PLLA  
Fonte: BENDIX, 1998

A partir da reação de policondensação direta do ácido láctico, o PLLA, pode ser sintetizado levando à formação de produto de baixa massa molar (LUNT, 1998) ou pela polimerização por abertura do anel do dímero cíclico do ácido láctico, na presença de um catalisador metálico gerando polímero de alta massa molar (BENDIX, 1998).

O PLLA é em geral semicristalino, sendo que o grau de cristalinidade depende da massa molecular do polímero e do parâmetro de transformação. O PLLA possui uma temperatura de transição vítrea de 55-65 °C e uma temperatura de fusão de cerca de 170 e 173 °C (GUPTA e KUMAR, 2007).

O PLLA é um polímero termoplástico de grande interesse tecnológico, devido às suas aplicações na área médica em próteses, pinos para fixação de fraturas, entre outras, e mais recentemente no campo ambiental, como plástico biodegradável. O PLLA é freqüentemente utilizado para materiais de embalagem biodegradável. No entanto, numerosos trabalhos vêm mostrando que o PLLA

também pode servir como matriz de compósitos para a incorporação de fibras (CHEN, 2006; LE DUGOU *et al.*, 2010; OKUBO *et al.*, 2009; BLEDZKI *et al.*, 2009).

Apesar de seu alto módulo e resistência à tração, sua baixa deformação na ruptura e o custo bastante elevado de PLLA em comparação com os termoplásticos tradicionais podem limitar as suas aplicações. Uma vez que é possível superar sua fragilidade, sua rigidez e dureza por meio da combinação de materiais/reforço, pesquisas sobre compósito a base de PLLA visam melhorar as propriedades mecânicas para um nível que satisfaça uma determinada aplicação (HUDA *et al.*, 2006).

### 1.3. Biodegradação

Segundo Carashi (2002), para contornar os problemas ambientais, novas alternativas vem sendo estudadas, como a substituição dos plásticos convencionais por plásticos biodegradáveis, já que a maioria dos plásticos existentes é degradada lentamente no ambiente e normalmente não é degradável por microrganismos.

Rosa e Pântano Filho (2003), salientam que muitas definições têm sido propostas para a biodegradação de materiais. Uma das definições, de acordo com a Norma ASTM D 883, é que a biodegradação é um processo de decomposição do polímero ou de qualquer que seja o material, pela ação de microrganismos como bactérias, fungos ou algas, que, em ambientes aeróbicos, degradam os polímeros a dióxido de carbono e água, e que, em ambientes anaeróbicos, produzem dióxido de carbono e metano, além de outros produtos naturais gerados pelos microrganismos.

De acordo com Satyanarayana *et al.* (2007), os polímeros/compósitos biodegradáveis são materiais obtidos naturalmente ou por via sintética, cujas ligações químicas são quebradas pelo menos em uma etapa por enzimas da biosfera com as devidas condições de pH e temperatura e com tempo total de processamento para a conclusão.

Assim, o PLLA é um polímero biodegradável, quando submetido a diversos microrganismos de ocorrência natural, sofre degradação sem agredir o meio ambiente.

#### 1.4. Estado da arte

O maior atrativo dos compósitos verdes é que eles são considerados ambientalmente amigáveis, 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 & THOMAS, 2008).

O crescente interesse nesses novos materiais biodegradáveis é evidente quando se observa o aumento do número de publicações entre os anos de 1995 e 2007, incluindo artigos de revisão e patentes (Figura 8).

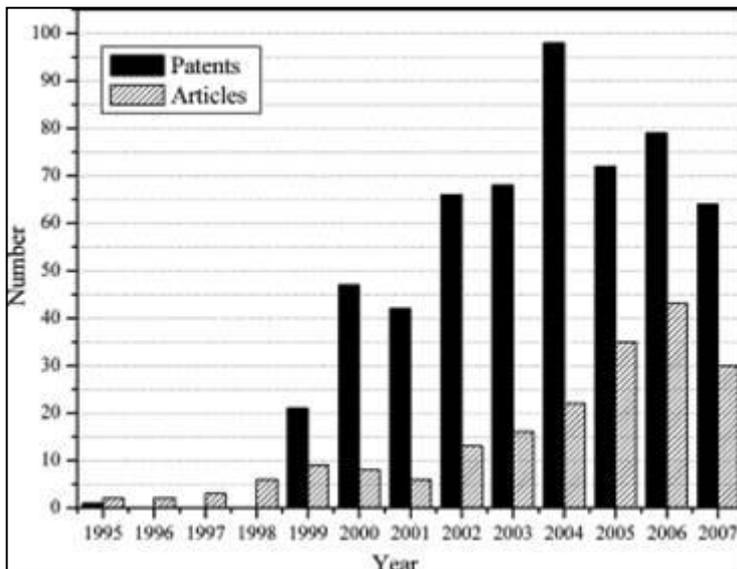


Figura 08. Número de publicações e patentes de compósitos biodegradáveis com fibras lignocelulósicas (1995–2007) (pesquisado no banco de dados do ISI com as palavras “polímero biodegradável e fibra”).

Fonte: Satyanarayana *et al.* (2007).

O Quadro 01 apresenta os principais resultados de artigos envolvendo estudos de uma nova classe de compósitos “verdes”, biodegradáveis produzidos a partir da junção de fibras naturais (biofibras) com o polímero biodegradável PLLA.

Quadro 01. Principais artigos envolvendo os biocompósitos poliméricos utilizando PLLA como matriz biodegradável.

fase dispersa	Propriedades investigadas e principais conclusões	Referência
Juta	Propriedades mecânicas (tração, impacto), morfologia (MEV) e massa molar (GPC). A resistência à tração e o módulo foram superiores para os biocompósitos com 40 % em massa de juta.	(PLACKETT <i>et al.</i> , 2003)
Jornal reciclado	Propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto) e térmicas (DSC, TGA e HDT), termomecânicas (DMA), morfologia (MEV). Os compósitos apresentaram propriedades mecânicas e termomecânicas altas o suficiente para substituir um compósito de termoplástico convencional.	(HUDA <i>et al.</i> , 2006)
Kenaf	Propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto e rigidez). Foi possível verificar uma melhora significativa se comparado com a matriz pura.	(OCHI, 2007)
Cordenka e linho	Propriedades mecânicas (tração, impacto), morfologia (MEV). Excelentes resultados foram alcançados, especialmente em relação à resistência ao impacto dos compósitos reforçados com cordenka.	(BAX e MÜSSIG, 2008)
Linho	Comportamento mecânico sob cisalhamento no plano e teste de fratura interlaminar modo I, térmicas (DSC), morfologia (Microscopia óptica com luz polarizada, MEV). Os compósitos PLLA/linho apresentaram comportamento mecânico similar a poliéster/fibra de vidro.	(DUIGOU <i>et al.</i> , 2010)
Pena de galinha	Propriedades mecânicas (tração), termomecânicas (DMA), térmicas (DSC, TGA), morfologia (MEV). A adição do reforço promoveu o aumento significativo do módulo de elasticidade em relação ao PLLA puro, indicando um aumento na rigidez.	(CHENG <i>et al.</i> , 2009)
Abacá e fibras sintéticas de celulose	Propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto), termomecânicas (DMA), morfologia (microscopia óptica e MEV), tamanho das fibras após o processamento. Os resultados confirmaram que houve melhora significativa das propriedades de impacto quando comparadas com PLLA puro.	(BLEDZKI <i>et al.</i> , 2009)
Bamboo	Propriedades mecânicas e térmicas. Os resultados mostraram que a adição da celulose influenciou pouco nas propriedades térmicas, houve aumento na rigidez e na resistência, comportamento frágil, aumento na ductilidade e pouca ou nenhuma deformação.	(OKUBO <i>et al.</i> , 2009)

Plackett *et al.* (2003) investigaram compósitos de PLLA/juta. As fibras de juta foram usadas na forma de uma esteira não tecida. Os compósitos contendo 40 % de fibra de juta foram obtidos por um processo de empilhamento de filme. Camadas de fibras de juta foram prensadas a quente (em diferentes temperaturas) sob vácuo para a obtenção dos compósitos. As análises de GPC revelaram alterações mínimas na distribuição de massa molar do PLLA durante o processo. A resistência à tração dos compósitos subiu de 55 para 100,5 MPa quando comparado ao polímero puro, enquanto o módulo aumentou de 3,5 para 9,5 GPa. Em contrapartida, não houve alteração significativa na resistência ao impacto.

Huda *et al.* (2006) investigaram os compósitos de PLLA/fibra de celulose de jornal reciclado buscando uma substituição dos termoplásticos convencionais e concluíram que os compósitos têm propriedades mecânicas e termomecânicas altas o suficiente para substituir um compósito de termoplástico convencional. Isto sugere que os compósitos de PLLA reforçados com fibra de celulose de jornal reciclada apresentam potencial para substituir a fibra de vidro em muitas aplicações que não necessitam suportar uma carga muito elevada. A adição de 30 % em massa de fibra aumentou a resistência a tração do PLLA puro de 62,9 para 67,9 MPa e o módulo de 2,7 para 5,3 GPa.

Ochi (2007) investigou as propriedades mecânicas, como tração, flexão e resistência ao impacto e rigidez da celulose sintética e com PLLA reforçado com fibra kenaf. Os resultados dos testes dos compósitos do PLLA permitiram concluir uma melhora significativa se comparado com a matriz pura. A fibra de abacá permitia aparentemente uma maior rigidez nos compósitos. As análises dinâmico-mecânicas mostraram que a incorporação de reforço fibroso provoca uma diminuição na mobilidade das cadeias polimérica.

Bax e Müssig (2008) investigaram compósitos de PLLA reforçados com fibras industriais de viscose (Cordenka) e fibras de linho. Tanto a resistência à tração quanto o módulo de Young dos compósitos foram incrementados com o aumento percentual de fibras de cordenka e linho. Entretanto, os compósitos PLLA/cordenka apresentaram propriedades mecânicas promissoras, especialmente em relação à resistência ao impacto, alcançando valor máximo de 72 kJ/m<sup>2</sup> com 30 % de fibra, 4,5 vezes superior ao PLLA puro. Os autores sugerem seu uso nas indústrias automotivas e eletrônica.

Duigou *et al.* (2010) apresentam resultados do comportamento mecânico de compósitos de PLLA reforçados com fibras de linho sob cisalhamento no plano e teste de fratura interlaminar modo I. Os biocompósitos de PLLA/linho sem tratamento adicional nas fibras apresentaram propriedades de cisalhamento no plano e valores de resistência a delaminação modo I similares aos compósitos de poliéster com fibras de vidro.

As propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas e morfológicas de compósitos verdes de PLLA reforçados com fibra de pena de galinha foram estudadas por Cheng *et al.* (2009). Neste artigo, a adição do reforço promoveu o aumento significativo do módulo de elasticidade em relação ao PLLA puro, indicando um aumento na rigidez, passando de 3,6 to 4,2 GPa com adição de 5 % em massa de fibra. As curvas de TGA revelaram que a estabilidade térmica dos compósitos não foi alterada com adição do reforço.

Bledzki *et al.* (2009) analisaram as propriedades mecânicas de compósitos de PLLA reforçado com fibra sintética de celulose e fibras de abacá. As fibras sintéticas de celulose apresentaram um potencial de reforço para o PLLA muito superior que as fibras de abacá. No entanto, as fibras de abacá favoreceram uma maior rigidez do compósito. O resultado alcançado mais significativo foi quanto à resistência ao impacto do compósito com 30 % em massa de fibra sintética de celulose que foi 3,6 vezes superior ao PLLA puro, enquanto o PLA/abacá foi 2,4 superior.

Em seus estudos, Okubo *et al.* (2009) procuraram desenvolver novos compósitos biodegradáveis híbridos baseados em PLLA reforçado com microfibras de celulose (MFC) e feixes de fibras de bambu e analisaram as propriedades térmicas e mecânicas. Devido à diferença relativa de escala entre as microfibras de celulose e o bambu, formou-se uma interface na matriz polimérica em torno da fibra de bambu o que impediu o crescimento repentino. A influência da dispersão do MFC sobre as propriedades da matriz de PLLA foi investigada e uma melhora substancial foi observada na energia de deformação até a fratura. Nos compósitos híbridos de bambu/MFC/PLLA ocorreu também uma dramática mudança na morfologia da fratura em torno dos feixes das fibras de bambu. Foi analisada também a dispersão do MFC sobre as propriedades na matriz polimérica de PLLA, obtendo melhoras significativas na energia de deformação.

## 1.5. Projeto de produto

A aplicação do biocompósito PLLA/resíduo de madeira veio ao encontro dos princípios do *ecodesign*, considerando todo o ciclo de vida do produto, no qual este contribui com o meio ambiente até o seu descarte. Com a tendência da sustentabilidade, as pessoas cada vez mais se tornam conscientes e talvez já seja possível inserir essa característica tão influente no estilo contemporâneo. Um estilo de linhas e formas harmoniosas, agora com conceitos tão ligados a preservação do meio em que se vive.

Compreender as necessidades de mercado é fundamental para identificar, especificar e justificar uma oportunidade de produto, sendo de fundamental importância conhecer as características do consumidor/usuário para a concepção e garantia de sucesso diante do mercado e da atual competitividade (BAXTER, 2000).

Uma das ferramentas metodológicas do *design*, que auxilia a traçar o perfil do consumidor/usuário, é o chamado painel semântico, o qual possui a intenção de oferecer ao projeto, por meio de imagens, características do usuário, bem como a materialização dos seus valores pessoais e sociais, o meio em que vivem e os objetos que possuem e usam (BAXTER, 2000).

Outros estudos de mercado, como a pesquisa em torno dos produtos similares e concorrentes são fundamentais para o desenvolvimento de novos produtos, pois permite verificar quais avanços tecnológicos, de *design*, materiais, entre outros podem ser identificados e aproveitados para o sucesso do produto final, o qual deve ser suficiente para satisfazer as exigências do consumidor e diferenciar o novo produto de outros existentes no mercado (BAXTER, 2000).

É importante abordar as principais características de alguns estilos artísticos ao longo da história, desde o Gótico até o Art Déco, e como eles influenciaram no estilo arquitetônico, nas esculturas, nos móveis e seus componentes ao longo dos anos como resume a Figura 09.

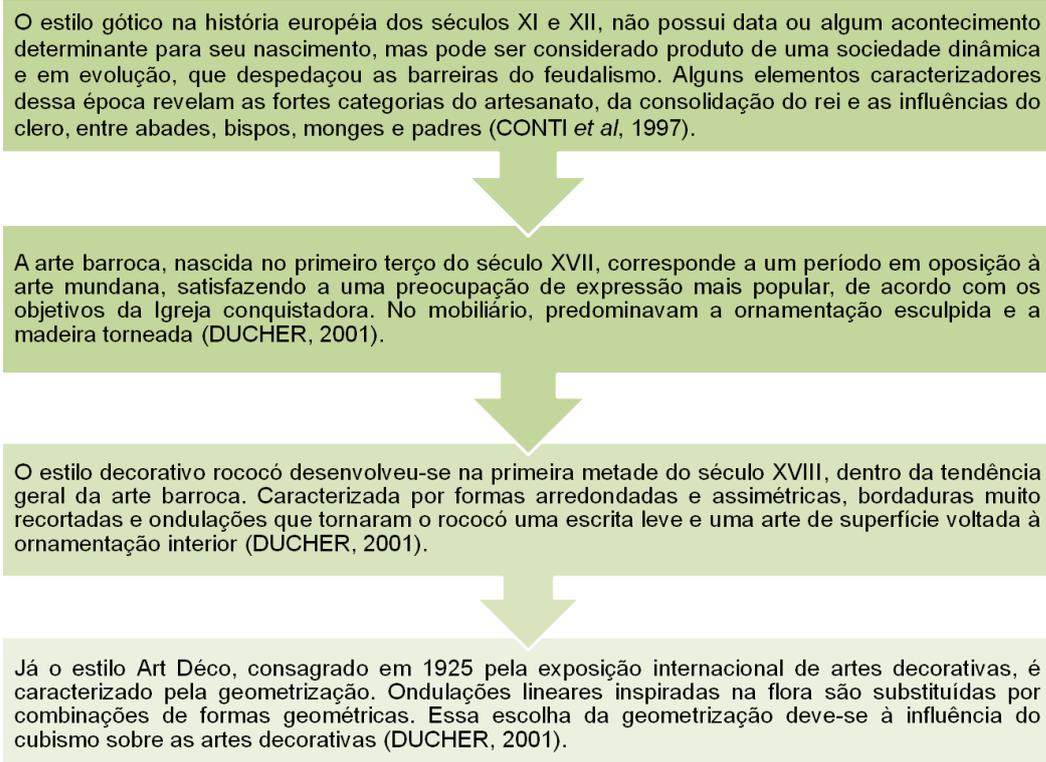


Figura 09. Descrição, em ordem cronológica, dos estilos artísticos.

No início de um novo século, surge a necessidade de reinventar o ponto entre *design* e arquitetura, entre espaço e mobiliário. Com as casas cada vez menores, é preciso colocar-se a questão dos gestos cotidianos, do que é necessário ter ao alcance da mão, da funcionalidade (MOROZZI, 1999).

O estilo contemporâneo, como pode ser identificado na Figura 10, possui identidade própria e revela o comportamento humano pós-moderno, sendo cada vez mais exigente variável e personalizado. É possível dizer que algumas características das casas contemporâneas encontram-se nas separações mais fluídas e na circulação mais livre. Pisos e paredes possuem visuais mais limpos e a maioria dos móveis é dotada de linhas (GUROVITZ, 2001).

Os aspectos de ergonomia podem ser definidos em síntese, como sendo o conjunto de conhecimentos a respeito do desempenho do homem em atividade, a fim de aplicá-los à concepção das tarefas, dos instrumentos, das máquinas e dos sistemas de produção (LAVILLE, 1977).



Figura 10. Estilo contemporâneo na decoração de ambientes  
Fonte: Decor Design Ideas (2011)

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Caracterização do polímero (matriz)

O polímero utilizado foi o poli(L-ácido láctico) – PLLA fornecido pela Natural Works, na forma de grânulos e foi caracterizado, seguindo a metodologia descrita no fluxograma ilustrado na Figura 11.

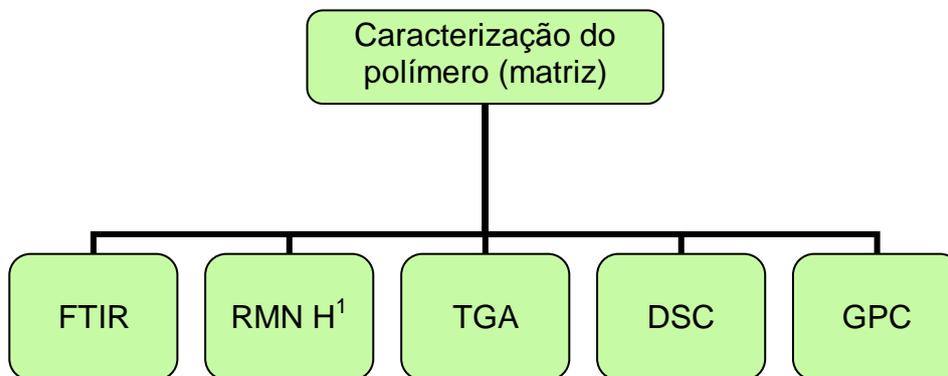


Figura 11. Fluxograma da caracterização do polímero.

#### 2.1.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum One B, em 12 varreduras na região espectral de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR).

#### 2.1.2. Ressonância magnética nuclear de próton (RMN $\text{H}^1$ ).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  foi obtido em um aparelho Bruker 300MHz (Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire, Université Pierre et Marie Curie, Paris,

França), usando clorofórmio deuterado como solvente. Os deslocamentos químicos foram atribuídos com relação aos prótons de clorofórmio-d (7,26 ppm). Os espectros de RMN foram tratados usando o programa Mestre-C (Magnetic Resonance Companion, NMR Data Processing Program).

#### 2.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A amostra foi previamente seca a 40 °C por 24 h e aquecida de 25 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C /min em atmosfera de nitrogênio no equipamento da TGA Q50 da TA Instruments.

#### 2.1.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando um equipamento DSC Q20 TA Instruments sob fluxo de nitrogênio. As amostras foram seladas em painéis de alumínio e aquecidas de 25 a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C /min (primeiro aquecimento) e mantidas a esta temperatura por 2 min. Subseqüentemente, elas foram resfriadas rapidamente até -20 °C (*jumping*) e aquecidas novamente até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C /min (segundo aquecimento).

#### 2.1.5. Cromatografia de permeação em gel (GPC).

A análise de GPC foi realizada em um GPC Gilson modelo 131 com detector de índice de refração (Laboratoire de Synthèse Macromoléculaire, Université Pierre et Marie Curie, Paris, França), usando clorofórmio como solvente. As massas molares foram determinadas usando uma curva de calibração obtida com padrões

de poliestireno. Os dados foram tratados através no programa PL caliber GPC software version 7.01.

## 2.2. Caracterização do resíduo (fase dispersa)

O resíduo de madeira (RM) foi fornecido pela empresa Grossl, situada em São Bento do Sul. O material foi acondicionado em uma estufa com circulação de ar para secagem por 24 h a uma temperatura de 78 °C. Para a determinação de tamanho de partícula do pó de madeira 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  $\mu\text{m}$  por dispersão úmida da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. A amostra foi analisada em duplicata, com 5 leituras de cada uma, a  $21 \pm 2$  °C, utilizando água destilada, tween 20 como dispersante e ultrassom para auxiliar na dispersão.

## 2.3. Processamento dos biocompósitos

A Figura 12 ilustra o fluxograma das etapas do processamento e da caracterização dos biocompósitos. Para produção dos *pellets* e obtenção das misturas foi realizada uma pré-homogeneização das matérias primas com o objetivo de melhorar a incorporação, estas misturas foram processadas a  $200 \text{ min}^{-1}$  em uma extrusora dupla rosca co-rotante modelo MH-COR-20-32 LAB da MH Equipamentos (Figura 14) com L/D 32, L = 640 mm e D = 20 mm, no Laboratório de Materiais da Universidade de Caxias do Sul. As condições de extrusão para todas as misturas estão ilustradas na Tabela 1. A zona 6 é a zona de degasagem, na qual foi realizado o vácuo. As misturas foram antes previamente secas em estufa com circulação de ar (Marconi MA 035) a 78 °C por 24 h, devido à capacidade higroscópica desses materiais.

Foram realizadas nas seguintes proporções 100/0, 80/20, 70/30 e 60/40 % (m/m) de misturas do polímero/RM, acondicionadas em embalagens plásticas do tipo zip, antes de serem pelletizadas.

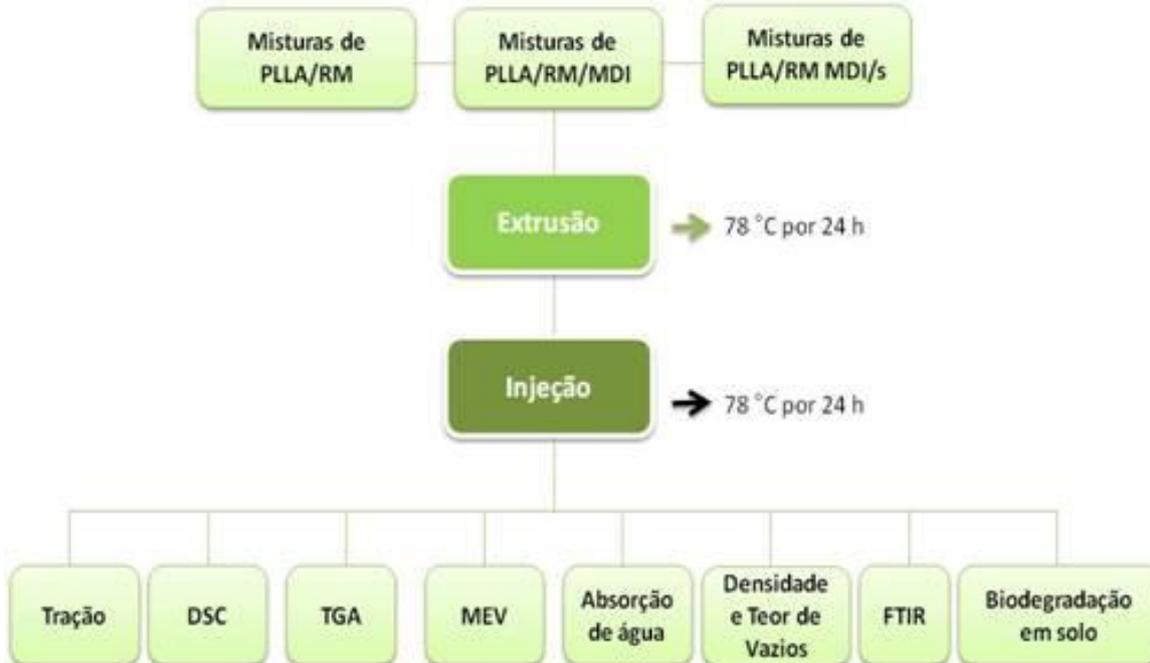


Figura 12. Fluxograma de caracterização dos biocompósitos



Figura 13. Extrusora utilizada para pelletização das misturas.  
Fonte: arquivo pessoal

Tabela 1. Condições de extrusão para todas as misturas.

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura (°C) programada	120	170	175	175	180	165	170	175	175
Temperatura (°C) obtida	107	160	172	175	181	166	170	175	176

O material extrudado foi então moído em moinho de facas para obtenção dos *pellets*, seguindo para injeção.

O processo de transformação por injeção dos biocompósitos foi realizado em uma injetora HIMACO LHS 150/80. Os parâmetros utilizados e as temperaturas de injeção estão sumarizados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente, com base nos trabalhos encontrados na literatura (BATISTA *et al.*, 2010; BAX *et al.*, 2008; HUDA *et al.*, 2005; GRAUPNER *et al.*, 2009; OKUBO *et al.*, 2009; CHENG *et al.*, 2009).

Tabela 2. Parâmetros utilizados no processo de injeção dos biocompósitos

Parâmetros	Dados para todas as misturas
Pressão de injeção (máxima)	100 % (1910 bar)
<sup>DSC</sup> Velocidade de preenchimento do molde	100 % (94 cm <sup>3</sup> /s)
Temperatura do molde (frio)	5 °C
Bico (tempo acionado)	30 % por 30 s (9 acionado e 21 desligado)
Tempo de injeção (injeção + recalque)	48 s
Tempo de resfriamento	12 s
Pressão de injeção (bico)	100 % (1910 bar)
Fluxo de injeção (avanço de rosca)	100 % (94 cm <sup>3</sup> /s)
Preção de recalque (bico)	14 % (267,4 bar)
Fluxo de recalque (avanço de rosca)	35 % (32,9 cm <sup>3</sup> /s)
Pressão de dosagem (bico)	100 %
Fluxo de dosagem (retorno de rosca)	100 %
Velocidade de dosagem	100 min <sup>-1</sup>

Tabela 3. Temperaturas de injeção para todas as misturas.

<b>Temperaturas (°C)</b>	
Zona 1 (frente)	190
Zona 2 (meio)	175
Zona 3 (funil alimentação)	160

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 (RM) (amostras PLLA/RM).

A fim de avaliar a promoção da adesão interfacial entre a carga vegetal e a matriz polimérica foram também processados por extrusão seguida por injeção corpos de prova com as mesmas frações mássicas de RM com a adição do MDI em 10 % em massa, sem alterar os parâmetros de processamento (Tabelas 1, 2 e 3) (amostras PLLA/RM/MDI).

Para avaliar a influência do uso de aditivo (struktol®) foram também processados corpos de prova com as mesmas frações mássicas de carga. Foi adicionado 2 % em massa de struktol® TPW104 da Parabor (lote 4602PE), um lubrificante para processamento (injeção) indicado para compósitos de madeira plástica (PP e PE) (amostras PLLA/RM/MDI/s).

## 2.4. Caracterização dos biocompósitos

### 2.4.1. Ensaio de 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  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \% \pm 5 \%$  de umidade relativa por no mínimo 48 h antes dos ensaios. Para todos os ensaios foram utilizados, no mínimo, 5 corpos de prova. A elaboração dos corpos de prova para os ensaios de tração seguiu a norma ISO 527 e ASTM D-618, respectivamente. Os ensaios foram realizados em uma máquina

Universal de ensaios de acordo com a norma ASTM D-638 da marca Emic DL10000, com uma carga de 5000 N, velocidade de 10 mm/min e com o auxílio de extensômetro (Laboratório Ensaio Mecânicos, CAMEGI/UNIVILLE). Foram registrados os dados do módulo de elasticidade, de resistência à tração e de deformação na ruptura.

#### 2.4.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas utilizando a metodologia descrita no item 2.1.4.

#### 2.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA foram obtidas utilizando a metodologia descrita no item 2.1.3.

#### 2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia das amostras, bem como o grau de adesão e o perfil de degradação das amostras foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura DSM 940A da marca Zeiss com 10 kV de tensão de aceleração. As amostras foram recobertas com fina camada de ouro (ca. 15 nm) por deposição a vácuo utilizando um metalizador Baltec SCD 050 (CCT/UDESC).

#### 2.4.5. Ensaio de absorção de água

Os corpos de prova dos biocompósitos (mínimo de 5) foram obtidos no formato quadrado com 25 mm de lado e com 2,8 mm de espessura (ASTM D-570), secos em estufa a vácuo por  $50 \pm 3$  °C por 8 h, resfriados em um dessecador e foram obtidas imediatamente suas massas em balança analítica. As amostras condicionadas foram imersas em água destilada, mantidas a  $23 \pm 1$  °C até massa constante (saturação). A diferença entre a amostra saturada e a amostra seca foi considerada como a taxa de água absorvida pelo corpo de prova, segundo a norma ASTM D-570.

#### 2.4.6. Determinação da densidade e teor de vazios

A densidade das amostras foi determinada por Picnometria de gás hélio, na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, utilizando o equipamento AccuPyc II 1340 V1. 02. As medidas de volume foram realizadas com 10 expurgos (Equilib. Intervalo: 10 segundos; Volume de expansão: 8,1563 cm<sup>3</sup>; Volume celular: 2,9953 cm<sup>3</sup>).

O teor de vazios foi calculado com base na norma ASTM D2734. A densidade teórica do biocompósito foi determinada seguindo a equação 01:

$$T = 100(R/D + r/d) \quad (01)$$

onde: T = densidade teórica; R = % em massa de PLLA no biocompósito; D = densidade de PLLA; r = % em massa de RM e d = densidade da RM.

O teor de vazios foi calculado usando a equação (02):

$$V = 100(T - Md)/T \quad (02)$$

onde: V = teor de vazios, volume %; T = densidade teórica e Md = densidade do biocompósitos determinada pelo ensaio.

Para o caso das amostras com struktol® e MDI, este percentual foi levado em consideração para a determinação da densidade teórica.

#### 2.4.7. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram coletados utilizando a metodologia descrita no item 2.1.1.

#### 2.4.8. Biodegradação em solo dos biocompósitos

Para avaliar a biodegradação dos biocompósitos, o solo foi preparado misturando partes iguais de solo fértil, esterco de cavalo e areia de praia (4 mesh) e deixado envelhecer de 3 meses monitorando-se o pH (6.5 a 7.5) e a umidade (20 a 30%) (ASTM G160 – 98). A terra foi acondicionada em copos de Becker de 1 L com cerca de 15 cm de altura, sendo estes mantidos a  $30 \pm 2$  °C e umidade de 85 a 95 %.

O fluxograma da Figura 14 ilustra o procedimento experimental realizado para o ensaio de biodegradação em solo, no qual as amostras foram enterradas em 2 copos de Becker (duplicatas), contendo 1 amostra cada (duplicata). Após 5 meses, as amostras foram removidas do solo, cuidadosamente lavadas em água e secas em estufa a vácuo a 20 °C por 24 h. Foram utilizadas 2 amostras para cada composição para cada tempo (duplicata). As amostras PLLA/RM/MDI/s, nas proporções 100, 80/20, 70/30 e 60/40 foram enterradas por 5 meses, sendo que a degradação foi acompanhada por análise visual, TGA e DSC.

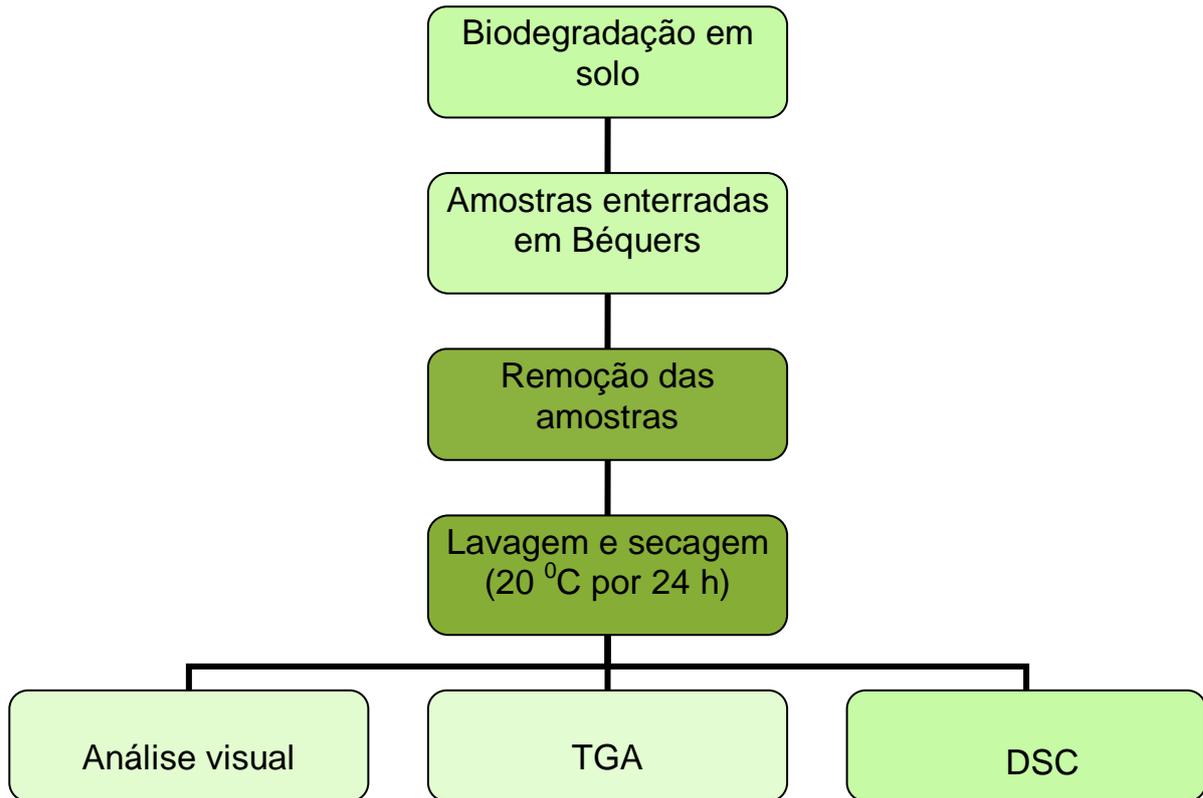


Figura 14. Fluxograma para o ensaio de biodegradação em solo dos biocompósitos.

## 2.5. Desenvolvimento de produto

Para o desenvolvimento do produto proposto foi necessário primeiramente identificar o público alvo (consumidor), as demandas por produtos verdes e as necessidades de inovação em produtos.

Em seguida, foi avaliado o mercado do produto proposto, as tendências, se existiam produtos concorrentes ou produtos similares observando os materiais e estilos mais empregados na fabricação dos mesmos.

Utilizou-se a metodologia de projeto de Löbach (2001) com auxílio de algumas ferramentas de projeto de Baxter (2000). Para isso, foi necessário conhecer a origem da matéria prima; dos recursos necessários para o desenvolvimento dos biocompósitos, do produto, do processo produtivo e por fim, da sua utilização.

Para propor o produto e seu *design* foram elaborados *renderings* apontando seu detalhamento técnico, com auxílio da professora Débora Baraúna e da aluna de iniciação científica, Rafaela Costa, ambas do Departamento de Design (UNIVILLE).

Para a análise de mercado de racks foram selecionados os produtos existentes que concorrem com o produto previsto, identificando ou avaliando as oportunidades de inovação e fixando metas do novo produto, para poder concorrer com os demais (BAXTER, 2000).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização do polímero (matriz) (PLLA)

##### 3.1.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR do PLLA está demonstrado na Figura 15, no qual é possível observar um pico intenso em  $1748\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento do  $\text{C}=\text{O}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  do  $\text{COO}$ ) e uma banda em  $1181\text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento simétrico do  $\nu_{\text{s C-O-C}}$  e outra banda em  $1082\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as C-O-C}}$  do  $\text{COC}$ ). Observa-se também bandas em  $2995\text{ cm}^{-1}$ ,  $1359\text{ cm}^{-1}$ ,  $1454\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{as C-H}}$  do  $\text{CH}_3$ ),  $1129$  e  $1043\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-C}}$ ),  $870$  e  $754\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento do  $\text{C-H}$ . A presença de umidade pode ser visualizada no espectro pelo aparecimento de uma banda em  $3550\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OH}}$ ) (SILVERSTEIN, 2000). Estas atribuições estão de acordo com a literatura (DRUMOND, 2004).

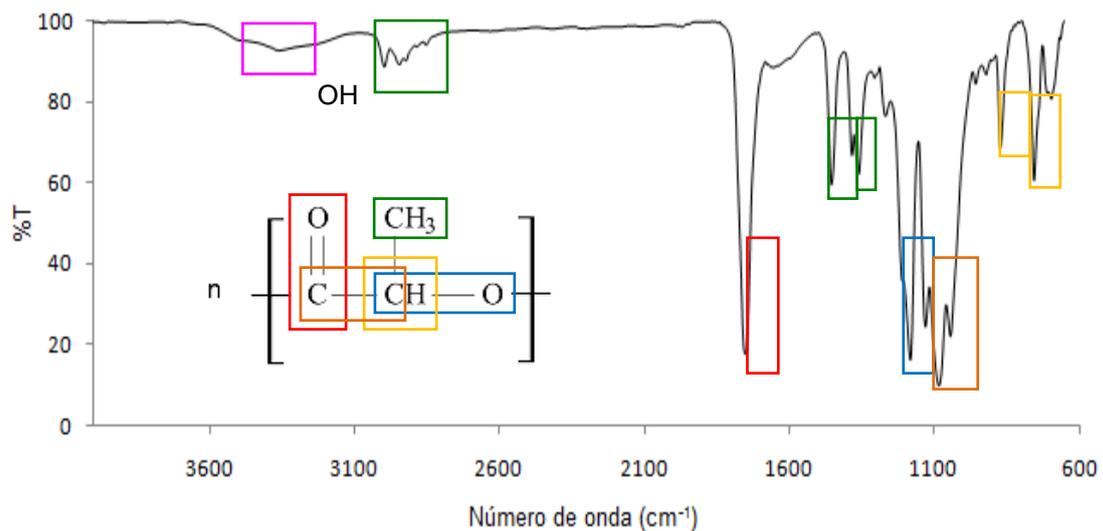


Figura 15. Espectro de FTIR do filme de PLLA obtido por casting.

### 3.1.2. Ressonância magnética nuclear de próton (RMN $^1\text{H}$ )

Os deslocamentos químicos dos picos de ressonância observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PLLA (Figura 16) estão de acordo com aqueles reportados por Pandey *et al.*, (2008). O deslocamento químico a 5,15 ppm (b) corresponde ao próton do CH da cadeia polimérica principal e aquele à 1,50 ppm é característico dos prótons do  $\text{CH}_3$  (a).

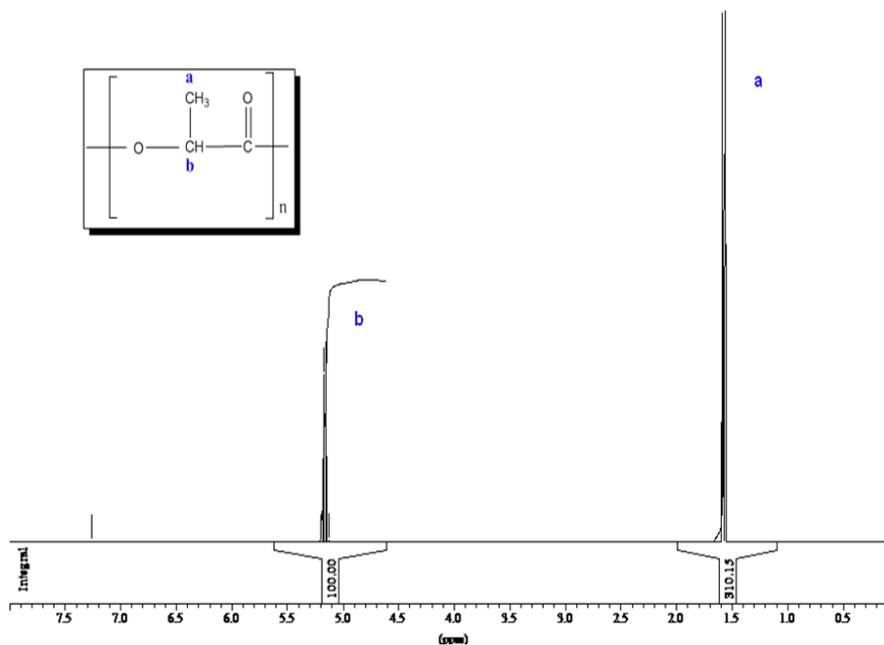


Figura 16. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PLLA.

### 3.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 17 são mostradas as curvas de perda de massa (TG) e primeira derivada (DTG) para o PLLA. Os valores de temperatura de início de perda de massa ( $T_{\text{onset}}$ ), temperatura na qual a degradação é máxima ( $T_{\text{máx}}$ ) e percentual de perda de massa do PLLA estão relacionados na Tabela 4.

Pela curva DTG observa-se que existem dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorre em  $T_{\text{onset}1} = 78\text{ }^\circ\text{C}$  com  $T_{\text{máx}1} = 97\text{ }^\circ\text{C}$  e perda de massa de 2,73 %, podendo ser atribuído à perda de água do polímero, o qual é bastante

higroscópico. O segundo estágio é atribuído à degradação da cadeia polimérica, apresentando  $T_{onset2} = 333\text{ °C}$  e  $T_{max2} = 353\text{ °C}$ , com perda de massa de 96,56 %. A massa residual obtida foi de 0,77 %, indicando que o polímero degradou-se quase completamente. Os resultados estão de acordo com a literatura (BARBANTI *et al.*, 2004; ZOPPI *et al.*, 2001).

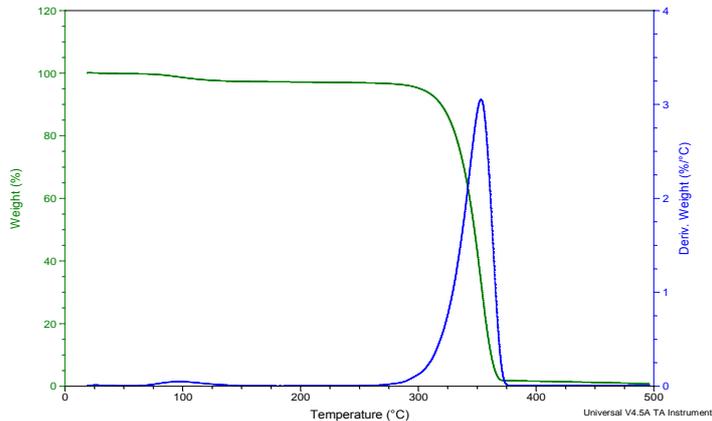


Figura 17. Curvas de TGA do PLLA puro: curva TG (verde) e curva DTG (azul).

Tabela 4 – Dados obtidos por TGA para o PLLA.

Amostra	$T_{onset1}$ (°C)	$T_{max1}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{onset2}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
PLLA	78	97	2,73	333	353	96,56	0,77

#### 3.1.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 18 estão mostradas as curvas DSC do primeiro (a) e do segundo (b) aquecimento do *pellet* de PLLA. A temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) (obtida do primeiro aquecimento) e a temperatura de transição ( $T_g$ ) do PLLA (obtida do segundo aquecimento) são  $T_m = 150\text{ °C}$  e  $T_g = 61\text{ °C}$ , respectivamente. Observa-se a ausência da temperatura de fusão no segundo aquecimento, indicando que o polímero ficou completamente amorfo. Segundo Okada (2002), o PLLA é um termoplástico rígido, com  $T_g$  em torno de  $60\text{ °C}$  e  $T_m$  entre  $170$  e  $180\text{ °C}$ .

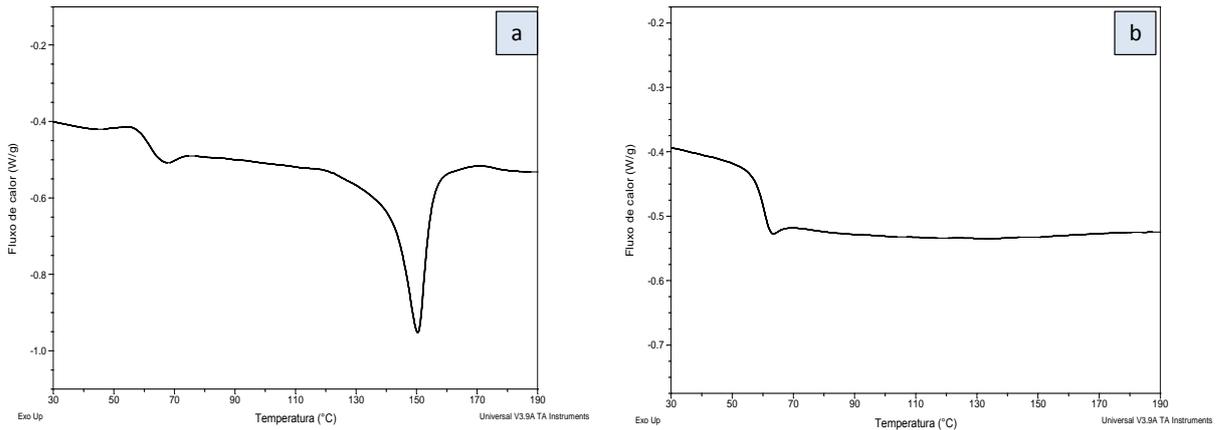


Figura 18. Curvas de DSC do *pellet* de PLLA: a) primeiro e b) segundo aquecimento.

Na Tabela 5 estão mostrados os valores de  $T_g$  e  $T_m$  obtidos do primeiro e segundo aquecimento, bem como a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) obtida do primeiro aquecimento, determinada pela integração da curva que delimita a área do pico de fusão cristalina, e o grau de cristalinidade ( $\alpha_c$  (%)), calculado a partir da equação 1, considerando que a entalpia de fusão para o PLLA 100 % cristalino ( $\Delta H_m^0$ ) é de 93,7 J/g.

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (1)$$

Tabela 5. Dados obtidos por DSC para o PLLA:  $T_g$ ,  $T_m$ ,  $\Delta H_m$  e  $\alpha_c$  (%).

PLLA	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\alpha_c$ (%)
1º aquecimento	---	150	27,73	29,59
2º aquecimento	61	-	-	-

$T_g$  = temperatura de transição vítrea,  $T_m$  = temperatura de fusão cristalina,  $\Delta H_m$  = entalpia de fusão,  $\alpha_c$  (%) = grau de cristalinidade.

### 3.1.5. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os resultados de GPC do PLLA estão relacionados na Tabela 6. A massa molar média numérica ( $\overline{M}_n$ ) obtida para o polímero foi de 105300 e a massa molar

ponderal média ( $\overline{M}_w$ ) foi de 195000. O índice de polidispersidade (Ip), que é entre  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$  foi de 1,85, indicando que o polímero possui estreita faixa de distribuição de tamanho das cadeias.

Tabela 6. Resultados de GPC obtidos para o PLLA.

Amostra	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
PLLA	105 300	195 000	1,85

### 3.2. Extrusão e injeção dos biocompósitos

A extrusão e a injeção dos biocompósitos foram realizadas em parceria com a Universidade de Caxias do Sul (UCS), no Laboratório de Materiais. Na Figura 19 estão ilustradas as principais etapas do processo de extrusão.

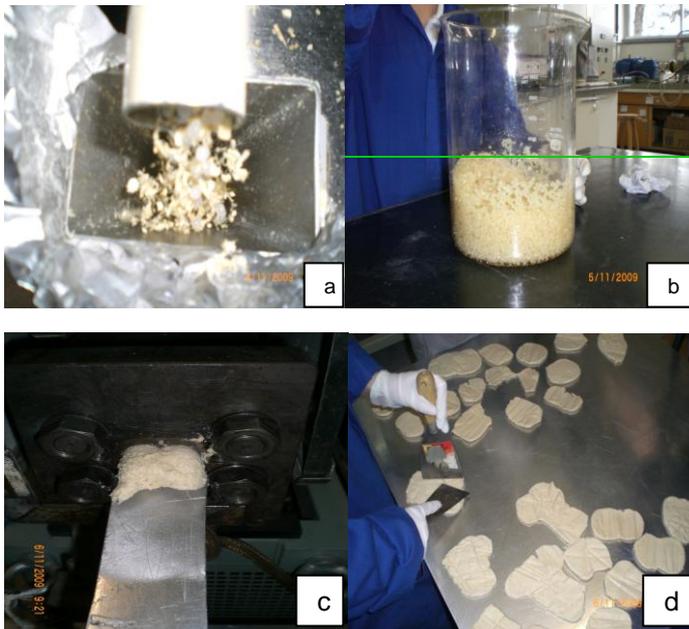


Figura 19. Etapas do processo de extrusão: a) mistura do MDI com PLLA; b) alimentação da extrusora; c) material extrudado; d) resfriamento do material.

Foi visível a interferência da fase dispersa no processo de extrusão, sendo que quanto maior o percentual de RM, mais difícil tornava-se o processamento e se observava uma diferença na aparência do material, ou seja, mais compactado (pastoso) e escuro tornava-se o material.

O aumento da concentração de RM, também dificultou o processo de injeção dos biocompósitos. A aparência dos biocompósitos após o processo de injeção pode ser observada na Figura 20. Observa-se o escurecimento das amostras com o aumento de RM, com a adição do MDI e com adição de struktol®.

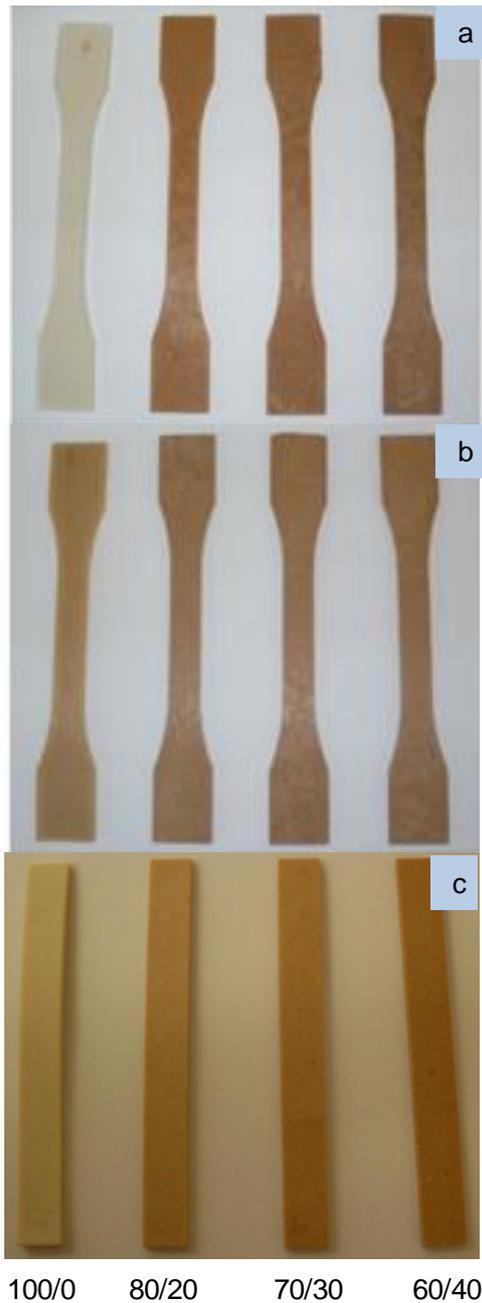


Figura 20. Fotografia dos biocompósitos injetados: a) PLLA/RM; b) PLLA/RM/MDI; c) PLLA/RM/MDI/s.

### 3.3. Caracterização dos biocompósitos

#### 3.3.1. Ensaio de tração

Na Figura 21 estão apresentados os resultados do ensaio mecânico sob tração, módulo de Young e alongamento na ruptura para todos os biocompósitos estudados. A resistência à tração obtida para o PLLA puro foi de  $59,41 \pm 2,79$  MPa, dentro do esperado para este polímero. Os valores de resistência à tração para o PLLA puro encontrados na literatura foram de 55 MPa (PLACKETT *et al.*, 2003), 62.9 MPa (HUDA *et al.*, 2006), 63 MPa (CHENG *et al.* 2009), 65,5 MPa (DUIGOU *et al.*, 2009). Em relação aos biocompósitos, houve um decréscimo de cerca de 16 % com a adição de 20 (% massa) de RM. Independentemente do percentual de resíduo incorporado à amostra esta propriedade sofreu o mesmo decréscimo. Comparando os biocompósitos com a mesma proporção de RM, a presença de MDI incrementou a resistência a tração de forma significativamente para todas as composições avaliadas. A resistência à tração do biocompósito com 40 (% massa) de RM foi 30 % superior e 66 % inferior com a adição de Struktol®, indicando a ação do MDI como agente de acoplamento. Ocorreu um aumento significativo da rigidez do material de 73 % para os biocompósitos com adição de 40 (% m/m) de RM. Wang *et al.* (2001) estudaram blendas de PLA/amido de trigo na proporção de 55/45 (% m/m) sem e com adição de MDI. A resistência à tração também foi superior para as blendas com MDI, confirmando a ação do agente de acoplamento.

Os ensaios de tração dos biocompósitos mostraram pouca alteração no alongamento com o aumento da proporção de serragem. Entretanto, o MDI melhorou de forma significativa o alongamento na ruptura se comparado ao mesmo material sem o uso de MDI, como observado na Figura 21c.

O módulo de Young ou módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez de um material sólido. Obtém-se da razão entre a tensão exercida e a deformação unitária sofrida pelo material. Quanto maior esse módulo, maior a tensão necessária para o mesmo grau de deformação, e portanto mais rígido é o material. A relação linear entre essas grandezas é conhecida como lei de Hooke (SMITH,1998).

Na Figura 21b estão mostrados os resultados obtidos para o o módulo de Young dos biocompósitos. A análise da influência do resíduo de madeira nos biocompósitos sem adição de MDI mostrou que o aumento na concentração de RM, aumentou significativamente a rigidez dos biocompósitos. O módulo de Young determinado para o PLLA puro, foi de  $3,45 \pm 0,44$  GPa enquanto que para o biocompósito 60/40 (% PLLA/RM) foi de  $5,98 \pm 0,45$  GPa, representando um incremento significativo aproximado de 73 %, tornando assim o material mais rígido. Huda *et al.*, (2005) estudaram biocompósitos de PLA e fibra de madeira e observaram que o módulo de Young aumentou significativamente com a adição de fibra de madeira de  $2,7 \pm 0,4$  GPa para o PLA puro e  $6,3 \pm 0,9$  GPa com 40 (% massa) de resíduo de madeira, mas a resistência à tração também decresceu como aumento da fração de fibra de madeira, provavelmente em função da baixa agregação entre o polímero e a fibra, o que justifica a necessidade de um agente de acoplamento.

Na presença de MDI foi obtido valor de  $3,30 \pm 0,51$  GPa para o PLLA/MDI e  $5,03 \pm 0,68$  GPa para o biocompósito com 40 (% m) de RM. Com esta informação verifica-se que o MDI e de MDI+ struktol® não exerceram influencia significativa nos valores de módulo de Young, como se observa pelo desvio padrão com até 30 % de adição de serragem.

O alongamento na ruptura para os biocompósitos diminuiu significativamente com o aumento do teor de serragem, passando de  $2,29 \pm 0,48$  % do PLLA puro para  $0,82 \pm 0,07$  %, com 40%(m/m), representando um decréscimo de 36 %. Por outro lado, é visível que a presença do MDI melhorou de forma significativa esta propriedade quando comparado aos biocompósitos com apenas serragem. Ocorreu um incremento desta propriedade com a adição do MDI quando comparado aos biocompósitos com apenas RM. Já com a adição do struktol® houve uma diminuição do alongamento na ruptura, comparado tanto com resíduo de madeira quanto com adição do MDI.

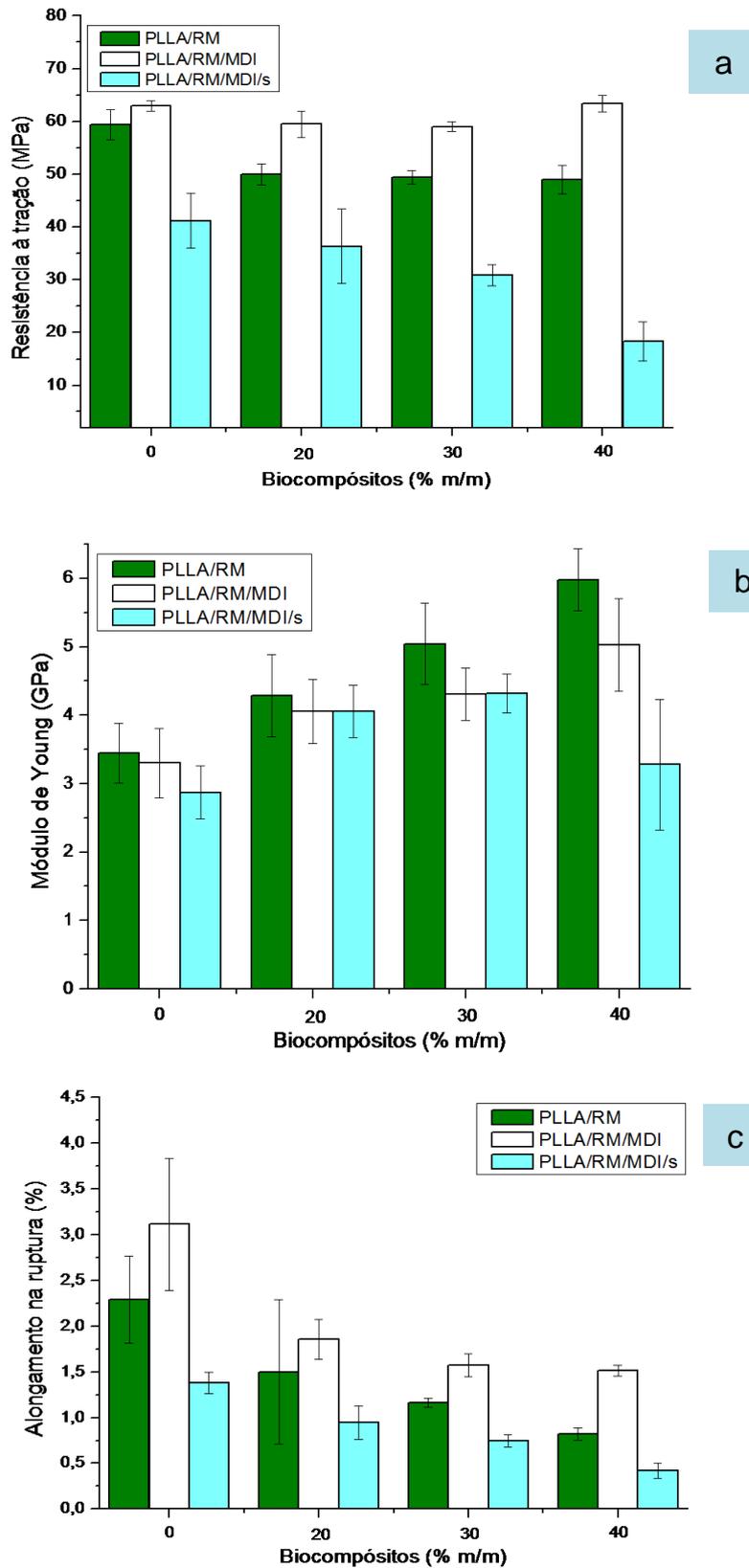


Figura 21. Dados obtidos por ensaio de tração para os biocompósitos de PLLA/RM: a) resistência a tração; b) módulo de Young; c) alongamento na ruptura.

### 3.3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 22 estão apresentadas as curvas de DSC dos biocompósitos e os dados obtidos das curvas de DSC estão relacionados na Tabela 7. O PLLA apresentou temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em 59 °C, característica desse polímero, devido à sua elevada rigidez. A temperatura de fusão cristalina do PLLA foi em 149 °C, entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) de 7,3 J/g e grau de cristalinidade ( $\alpha_c$ ) de 7,8 %. O “ombro” exotérmico que ocorre antes do pico de fusão é uma cristalização pré fusão, também característica desse polímero. Observa-se que a  $T_g$  e a  $T_m$  do PLLA não sofre nenhuma variação com a adição de RM, independentemente da quantidade de resíduo adicionada. Já o  $\Delta H_m$  diminui para 1,5 e 2,0 J/g com a adição de 20 e 30 % de RM, respectivamente, indicando que a adição de até 30 % de RM abaixou a cristalinidade do PLLA passando de 1,3 para 1,5 %, voltando a subir para 7,9 % com 40 % de RM. A presença de MDI na amostra de PLLA diminui a  $T_g$  do PLLA de 59 para 54 °C, indicando pequeno aumento da flexibilidade do material, mas com a presença de madeira, a  $T_g$  sobe para valores entre 59 e 60 °C, mostrando um aumento de rigidez dos biocompósitos. A  $T_m$  das amostras com MDI permaneceu praticamente constante, variando de 146 a 149 °C. O aumento do  $\Delta H_m$  do PLLA com a adição de MDI, indica um aumento do  $\alpha_c$  do PLLA passando de 7,8 para 15,7 %. Nas amostras com MDI, o  $\Delta H_m$  não varia de forma gradual, ou seja, a adição de 20 % de RM diminui para 5,2% a cristalinidade do polímero, com 30 % de RM a cristalinidade é aumentada para 18,9 % e com 40 % de RM esse valor volta a cair para 6,3%.

As amostras com adição de struktol® também não apresentaram alteração na  $T_g$ , mas observa-se em todas elas o aparecimento de um segundo pico de fusão em temperatura mais baixa, característico de cristais menores. Esse comportamento pode indicar degradação decorrente da cisão das cadeias poliméricas. Observa-se também que a adição de struktol® aumentou significativamente o  $\Delta H_m$ , se comparado com PLLA/RM, nas diferentes proporções, indicando um aumento no  $\alpha_c$  do PLLA.

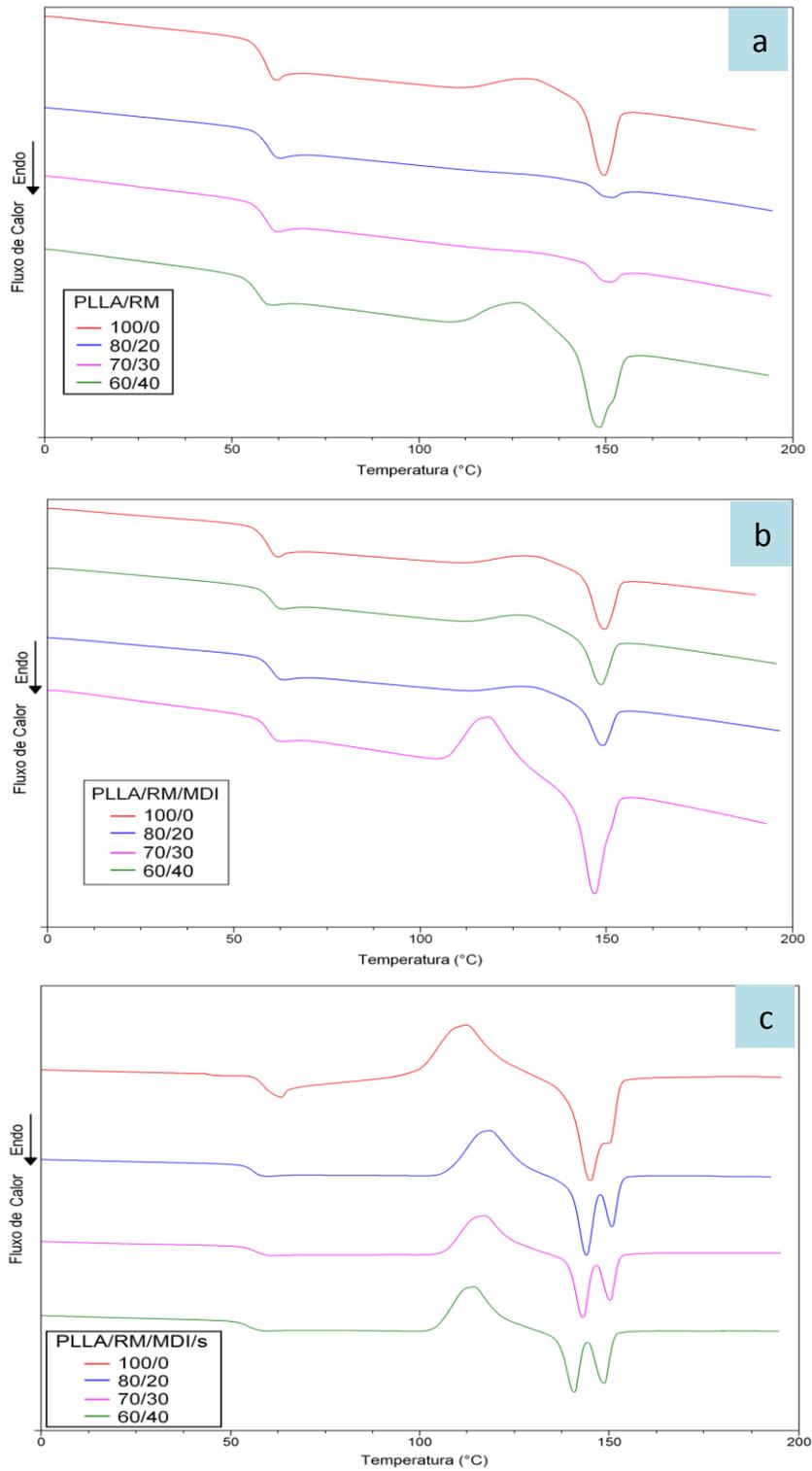


Figura 22. Curvas de DSC dos biocompósitos: a) PLLA/RM; b) PLLA/RM/MDI; c) PLLA/RM/MDI/s.

Tabela 7. Dados obtidos a partir das curvas de DSC dos biocompósitos.

Amostra	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	α <sub>c</sub> (%)
PLLA/RM 100/0	59	149	7,3	7,8
PLLA/RM 80/20	60	150	1,5	1,3
PLLA/RM 70/30	59	150	2,0	1,5
PLLA/RM 60/40	57	148	12,4	7,9
PLLA/RM/MDI 100/0	54	146	16,4	15,7
PLLA/RM/MDI 80/20	60	149	5,4	5,2
PLLA/RM/MDI 70/30	60	147	19,7	18,9
PLLA/RM/MDI 60/40	60	148	6,6	6,3
PLLA/RM/MDI/s 100/0	59	145	31,3	29,4
PLLA/RM/MDI/s 80/20	56	144	20,6	19,3
PLLA/RM/MDI/s 70/30	56	143	16,3	15,3
PLLA/RM/MDI/s 60/40	54	141	18,1	17,0

T<sub>g</sub> = temperatura de transição vítrea; T<sub>m</sub> = temperatura de fusão cristalina; ΔH<sub>m</sub> = entalpia de fusão; α<sub>c</sub> = grau de cristalinidade. Para os cálculos de α<sub>c</sub> foi levado em consideração o percentual de PLLA nas amostras.

### 3.3.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 23 estão apresentadas as curvas TG dos biocompósitos obtidas por TGA e na Tabela 8 relaciona os dados obtidos das curvas TG e DTG. O PLLA apresenta somente um estágio de perda de massa, com temperatura de degradação (T<sub>onset</sub>) em 345 °C. Entretanto, nota-se que a T<sub>onset</sub> do PLLA é superior quando comparada com outros trabalhos (T<sub>onset</sub> = 306 °C). De uma forma geral, a adição de RM diminuiu a estabilidade térmica dos biocompósitos, sendo que com a incorporação de 40 (% m) de resíduo este decréscimo foi de 27 °C. Com a incorporação de 40 % de RM em matriz de PHBV, Silva (2010) também constatou um decréscimo de 8 °C.

A presença de MDI nas amostras exerceu pouca influência na estabilidade térmica dos biocompósitos, sendo que com 40 (% m) a T<sub>onset</sub> foi exatamente a mesma (T<sub>onset</sub> = 318 °C) quando comparado com PLLA/RM 60/40.

Por outro lado, a presença de struktol® nas amostras exerceu bastante influência diminuindo de forma significativa a estabilidade térmica tanto do polímero puro, quanto dos biocompósitos, passando de T<sub>onset</sub> = 345 °C para T<sub>onset</sub> = 267 °C. Nos biocompósitos com adição de 40 % de RM houve um decréscimo de 51 °C.

Em relação à perda de massa, a presença do MDI e struktol® interferiram no percentual da perda de massa elevando a quantidade de resíduo ao final da análise.

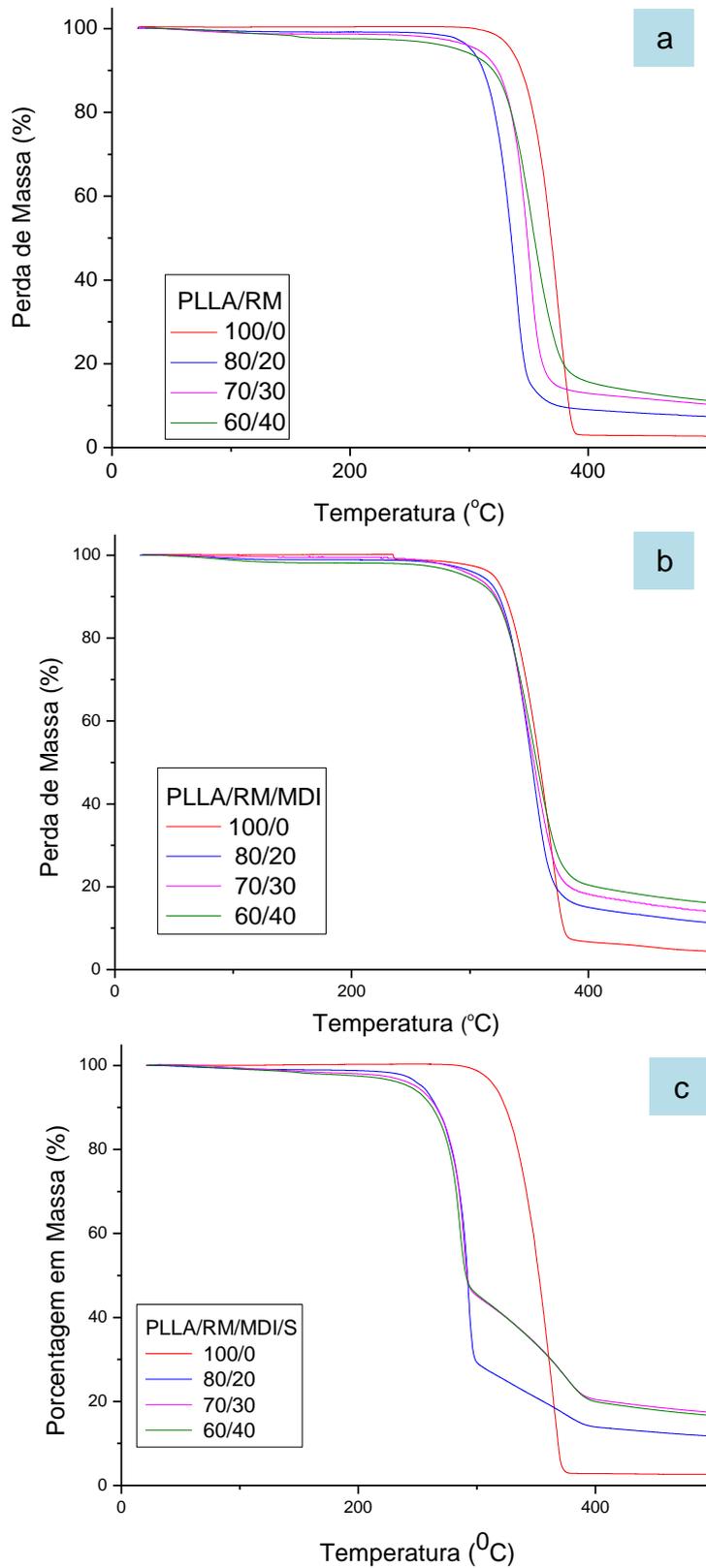


Figura 23. Curvas TG dos biocompósitos: (a) PLLA/RM, (b) PLLA/RM/MDI (c) PLLA/RM/MDI/s.

Tabela 8. Dados de TGA para os biocompósitos PLLA/RM, PLLA/RM/MDI e PLLA/RM/MDI/s.

PLLA/RM	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	Perda de massa (%)
100/0	345	374	96,51
80/20	312	339	97,65
70/30	331	350	99,72
60/40	318	374	91,55
PLLA/RM/MDI			
100/0	333	368	96,02
80/20	323	353	90,91
70/30	321	351	87,64
60/40	318	355	88,56
PLLA/RM/MDI/s			
100/0	267	295	98,83
80/20	270	292	90,12
70/30	269	289	84,68
60/40	267	285	85,60

T<sub>onset</sub> = temperatura de degradação e T<sub>máx</sub> = temperatura onde a degradação é máxima.

#### 3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 24 estão mostradas as fotos dos biocompósitos. Observa-se um padrão típico de fratura frágil, característico do PLLA, que é um polímero rígido e quebradiço. Para os biocompósitos, nota-se uma boa dispersão do resíduo na matriz, sendo difícil identificar a presença do resíduo nas amostras com percentuais de RM inferiores a 40 %. Huda *et al.*, (2006) também conseguiu uma boa dispersão de entre as fibras de jornal reciclado e a matriz de PLA. Para os compósitos com um percentual de RM acima de 30 % foi possível observar lacunas que sugerem a remoção das partículas de RM. No entanto, as cavidades observadas nas amostras com MDI são menores do que aquelas observadas nas amostras com apenas 30 ou 40 % RM, confirmando assim os resultados registrados para módulo de Young e alongamento na ruptura, indicando que as amostras se tornaram mais flexíveis. O acréscimo do struktol® não interferiu na morfologia da fraturas em relação aos biocompósitos com MDI.

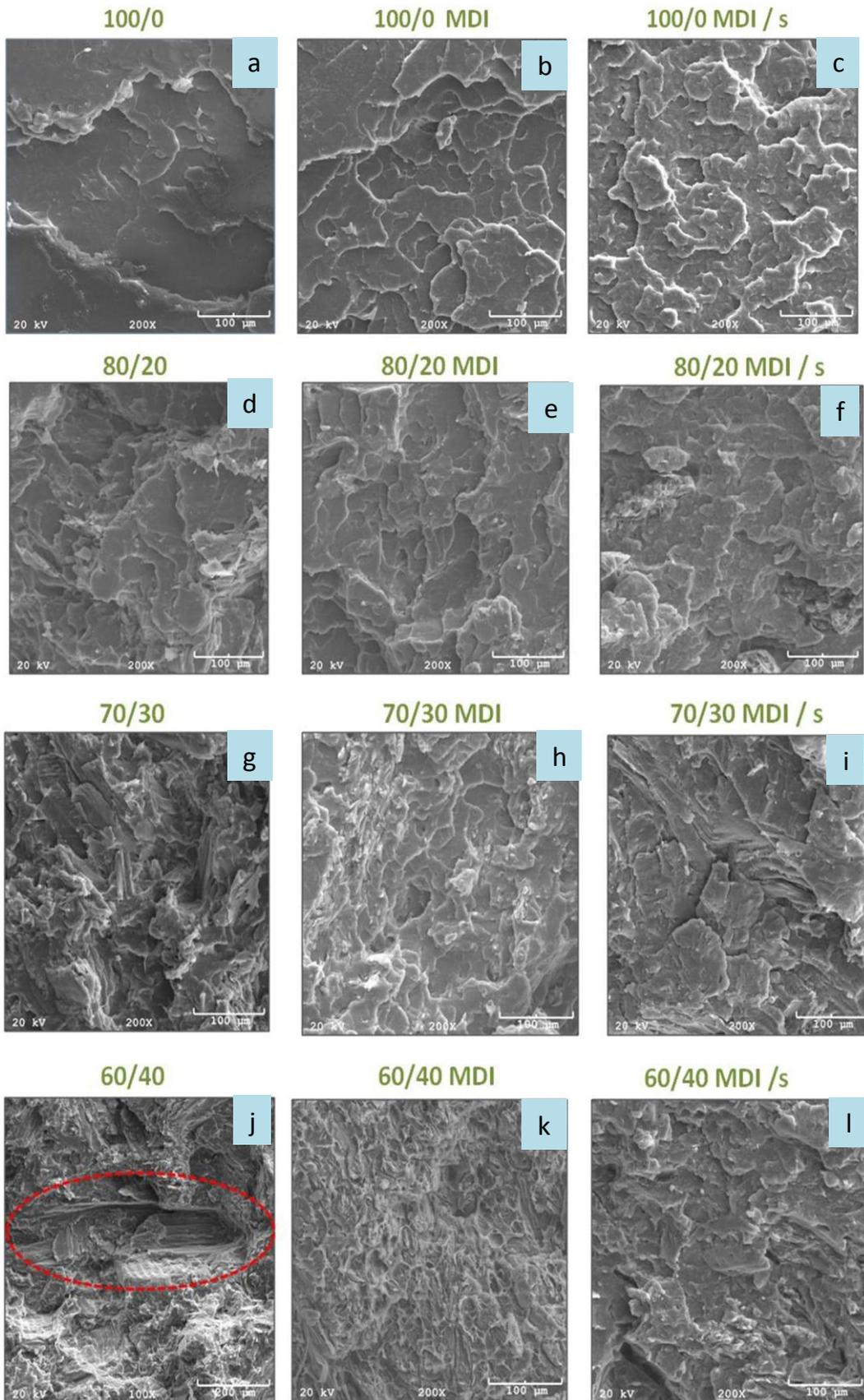


Figura 24. MEV das superfícies de fraturas de tração dos biocompósitos (200X): (a)100/0, (b)100/0/MDI, (c) 100/0/MDI/s, (d) 80/20, (e) 80/20/MDI, (f) 80/20/MDI/s, (g) 70/30, (h) 70/30/MDI, (i) 70/30/MDI/s, (j) 60/40, (k) 60/40/MDI, (l) 60/40/MDI/s.

### 3.3.5. Absorção de água

Na Figura 25 estão apresentadas as taxas de absorção de água dos biocompósitos, que seguem um comportamento Fickiano, apresentando uma parte linear inicial seguida de um platô de equilíbrio. Na Figura 25a, constata-se que o PLLA chegou à saturação bem antes dos biocompósitos. A absorção de água do PLLA puro mostrou-se inferior à absorção dos biocompósitos, estabilizando em cerca de  $0,76 \pm 0,008$  % após 840 h. O RM exerceu grande influência sobre a absorção dos biocompósitos, acarretando no incremento da taxa de absorção de água com o aumento do teor de RM incorporado às amostras, devido a alta hidrofiliabilidade deste resíduo.

Os biocompósitos com MDI (Figura 25b) apresentaram diminuição da absorção de água quando comparados àqueles sem o agente de acoplamento. A amostra com 40 % de RM absorveu  $9,75 \pm 0,62$  % de água, enquanto a mesma amostra com MDI absorveu  $6,64 \pm 0,26$  % de água, uma diminuição de 32 %. Tal fato pode ser explicado em função do MDI promover maior adesão do PLLA com o RM, acarretando na diminuição dos vazios, como observado por MEV os vazios proporcionam a entrada de água nas interfaces do PLLA/RM.

As amostras com struktol® (Figura 25c) não apresentaram absorção de água, nas primeiras 168 h. Depois deste período a taxa de absorção de água, no equilíbrio, foi superior as amostras sem MDI. No caso da composição 40 % de RM esta absorveu  $10,52 \pm 0,8$  de água e sem MDI de  $9,75 \pm 0,62$  %, significando um aumento de 7 %.

De maneira geral, sem a interferência do MDI ou do struktol, a medida que se aumenta a concentração de RM nos biocompósitos, existe o incremento da absorção de água, uma vez que se aumenta a quantidade de interfaces matriz/fibra visto nas micrografias dos biocompósitos (Figura 24), o que interfere também diretamente nas propriedades mecânicas do material.

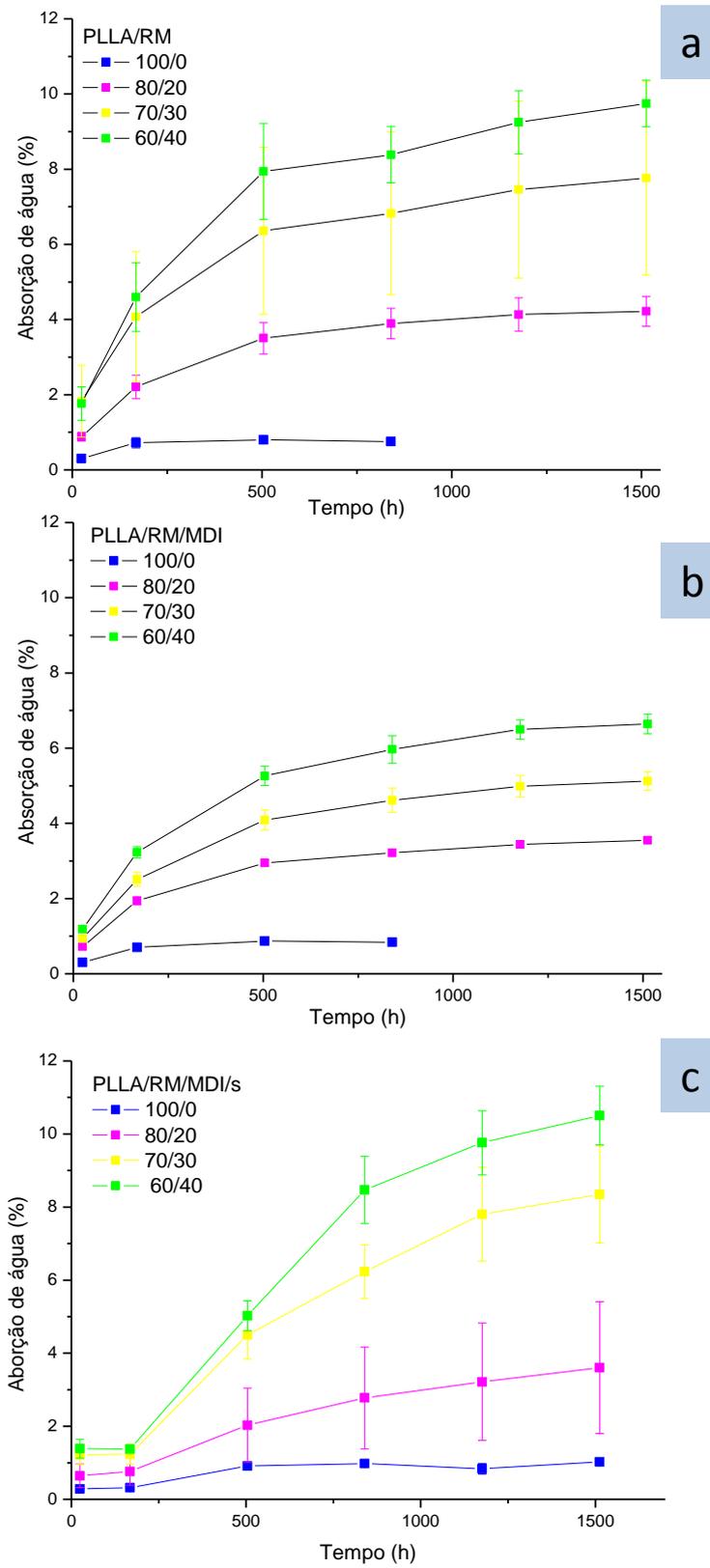


Figura 25. Resultados de absorção de água para os biocompósitos: a) PLLA/RM; b) PLLA/RM/MDI; c) PLLA/RM/MDI/s.

### 3.3.6. Densidade e teor de vazios

Na Figura 26a podem ser visualizadas as densidades dos biocompósitos. Observa-se uma tendência de aumento da densidade com a incorporação do RM. Tal fato era esperado uma vez que a densidade do RM ( $1,72 \text{ g/cm}^3$ ) é maior que a do PLLA ( $1,25 \text{ g/cm}^3$ ). Os biocompósitos com 40 % de RM apresentaram um incremento na densidade de 7 % quando comparados ao PLLA puro. Tanto o MDI quanto o struktol®, não exerceram influência significativa na densidade das amostras, exceto para o biocompósito com 20 % de RM. Na Figura 26b observa-se que o teor de vazios para os biocompósitos com quantidade mais elevada de RM foi significativamente inferior na presença de MDI, representando um decréscimo de 44 % na amostra com 30 (% m), concordando com os resultados observados por MEV. Entretanto, o MDI ocasionou um comportamento inverso no teor de vazios da amostra com 20 (% m) de RM, sugerindo que a quantidade de RM não era suficiente para promover a ação do MDI. O acréscimo de struktol® aumentou drasticamente o percentual de teor de vazios independente do percentual de RM dos biocompósitos, o que pode justificar o desempenho dessas amostras nos resultados de resistência à tração e alongamento na ruptura.

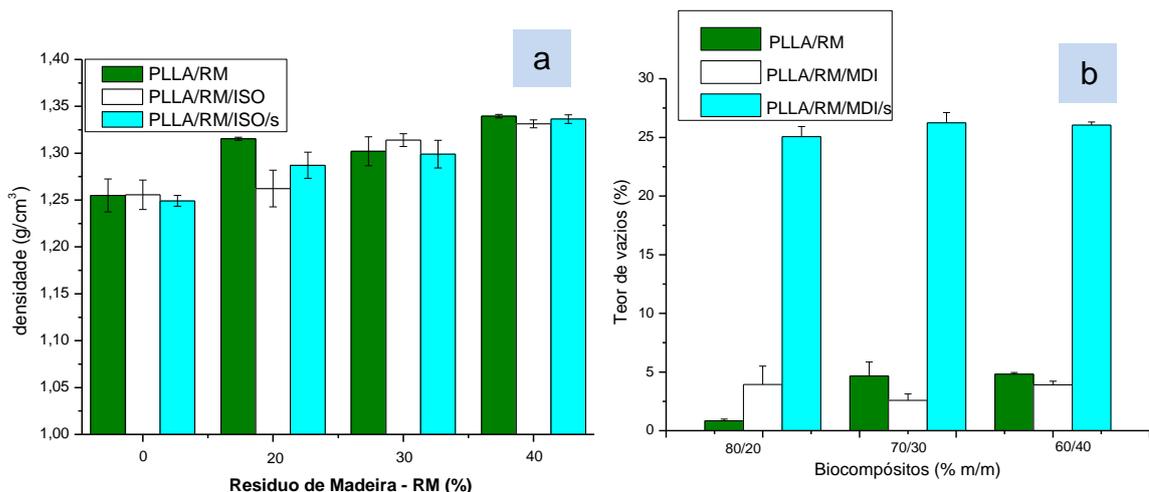


Figura 26. a) densidade e b) teor de vazios para os biocompósitos de PLLA/RM, PLLA/RM/MDI e PLLA/RM/MDI/s.

### 3.3.7. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do PLLA/RM, PLLA/RM/MDI e PLLA/RM/MDI/s estão demonstrados na Figura 28.

Na Figura 27a, são visíveis bandas características de PLLA, conforme apresentado anteriormente na Figura 15, a alteração mais efetiva foi a redução da intensidade da banda em  $1748\text{ cm}^{-1}$ , não sendo caracterizado o efeito do resíduo nas composições.

Quanto ao efeito do MDI nas amostras, os espectros apresentados na Figura 28b não se observa a banda relativa ao grupo  $\text{O}=\text{C}=\text{N}$  em nenhum dos espectros, sugerindo que houve reação do MDI nessas amostras.

Com a adição de struktol® (Figura 27c), foi possível localizar bandas relacionadas ao estiramento do grupo  $\text{CH}_2$  ( $\nu_s$ ) em  $2820\text{--}2760\text{ cm}^{-1}$  e de defomormação angular simétrica ( $\delta_s$ ) desse grupo entre  $1450$  e  $1405\text{ cm}^{-1}$ , além da banda de amida secundária em  $1571\text{--}1525\text{ cm}^{-1}$ . A presença dessas bandas condizem com a composição prevista para o struktol®, ou seja, ácido carboxílico, estearato de Zn, mono e diamidas.

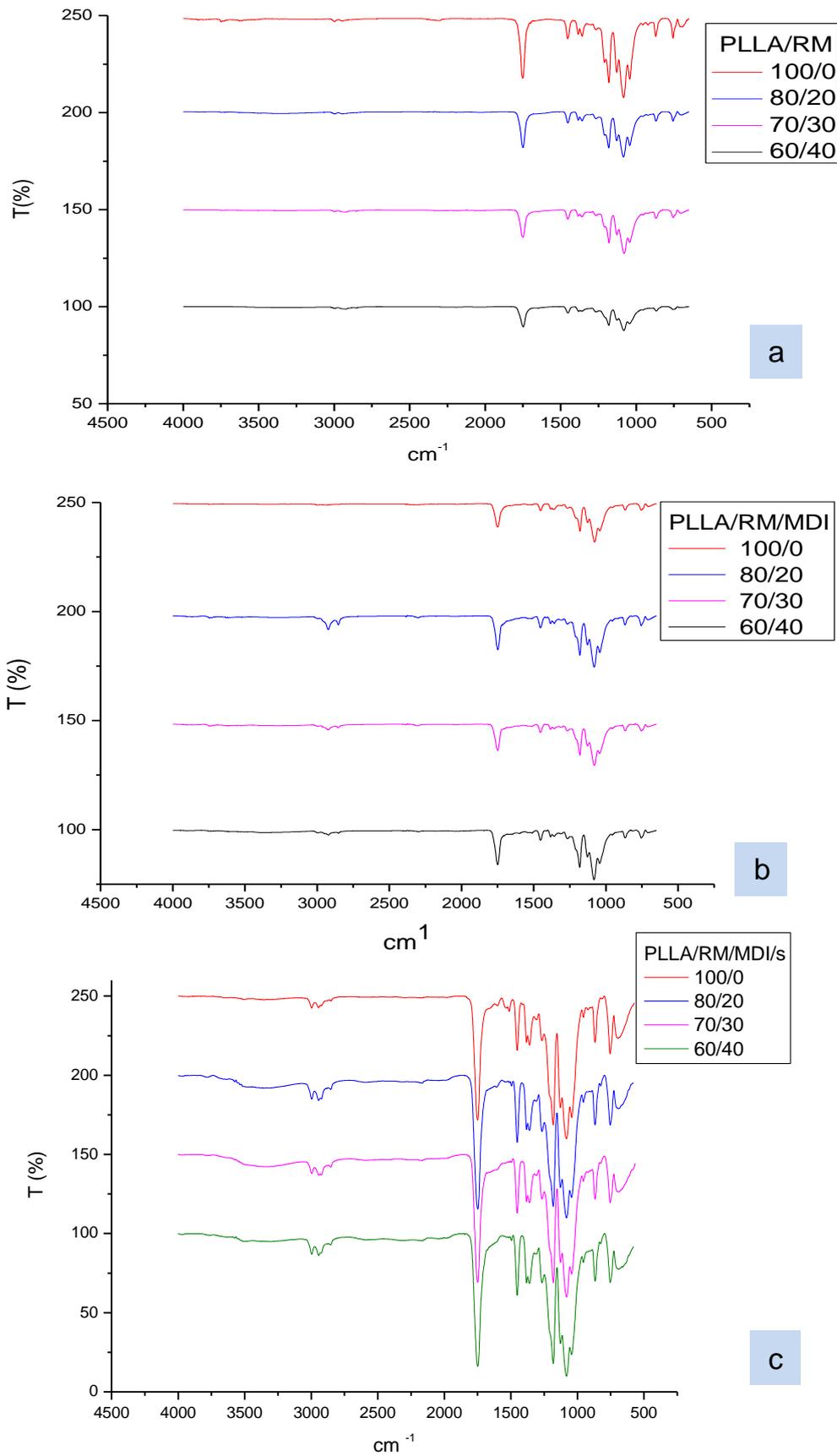


Figura 27. Espectros de FTIR dos biocompósitos: a) PLLA/RM; b) PLLA/RM/MDI; c) PLLA/RM/MDI/s.

### 3.3.8. Biodegradação dos biocompósitos

#### 3.3.8.1. Análise Visual

A fotografia dos biocompósitos de PLLA/RM/MDI/s antes e após 5 meses de biodegradação em solo é observada na Figura 28 e revela que não houve alteração visual na amostra 100/0, enquanto a composição 80/20 apresentou um leve escurecimento após o ensaio. As amostras 70/30 e 60/40 mostraram-se bem mais escuras em relação às sem biodegradação, com a presença de pequenos pontos escuros distribuídos homogeneamente por toda a amostra. Assim, torna-se possível associar que o aumento do percentual de resíduo de madeira acelera o processo de biodegradação em solo.

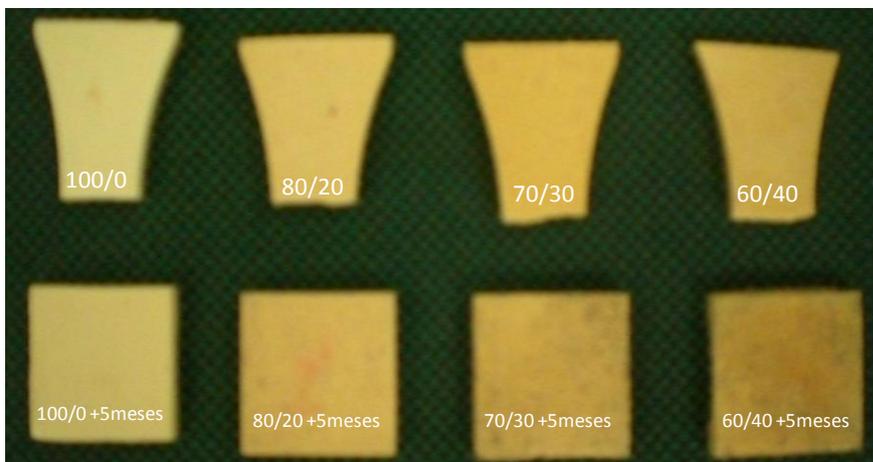


Figura 28: Análise visual dos biocompósitos PLLA/RM/MDI/s após 5 meses de ensaio biodegradação em solo.

#### 3.3.8.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 29 estão mostradas as curvas TG dos biocompósitos PLLA/RM/MDI/s antes e após 5 meses de biodegradação em solo e na Tabela 9 estão relacionados os dados obtidos das curvas TG e DTG das amostras.

Analisando a  $T_{\text{onset}}$  do PLLA após 5 meses de biodegradação em solo (Figura 29a), observa-se um aumento pronunciado de 18 °C quando comparado à amostra no tempo zero, sugerindo que o processo de degradação nestas condições ainda não se iniciou. Isso pode ser confirmado por não ter sido observada nenhuma alteração visual nesta amostra. Um aumento da temperatura de início de degradação ( $T_i$ ) para uma amostra de PLLA degradada em tampão fosfato também foi observado por Pezzin (2001).

As amostras de PLLA com 20 e 30 % de RM sofreram pouca alteração no perfil de degradação após 5 meses enterrada em solo (Figura 29b).

Por outro lado, embora a  $T_{\text{onset}}$  da amostra com adição de 40 % de RM não tenha se alterado, foi observado um decréscimo pronunciado da perda de massa total do PLLA que passou de 92,4 para 36,8 % após 5 meses de ensaio, mostrando que o percentual de polímero da amostra caiu 55,6 % após a biodegradação, restando um teor de resíduo lignocelulósico bem maior no final da análise até 500 °C. Assim, pode-se concluir que esta amostra foi a que apresentou o processo de degradação mais acentuado, indicando que a degradação se inicia pelo polímero.

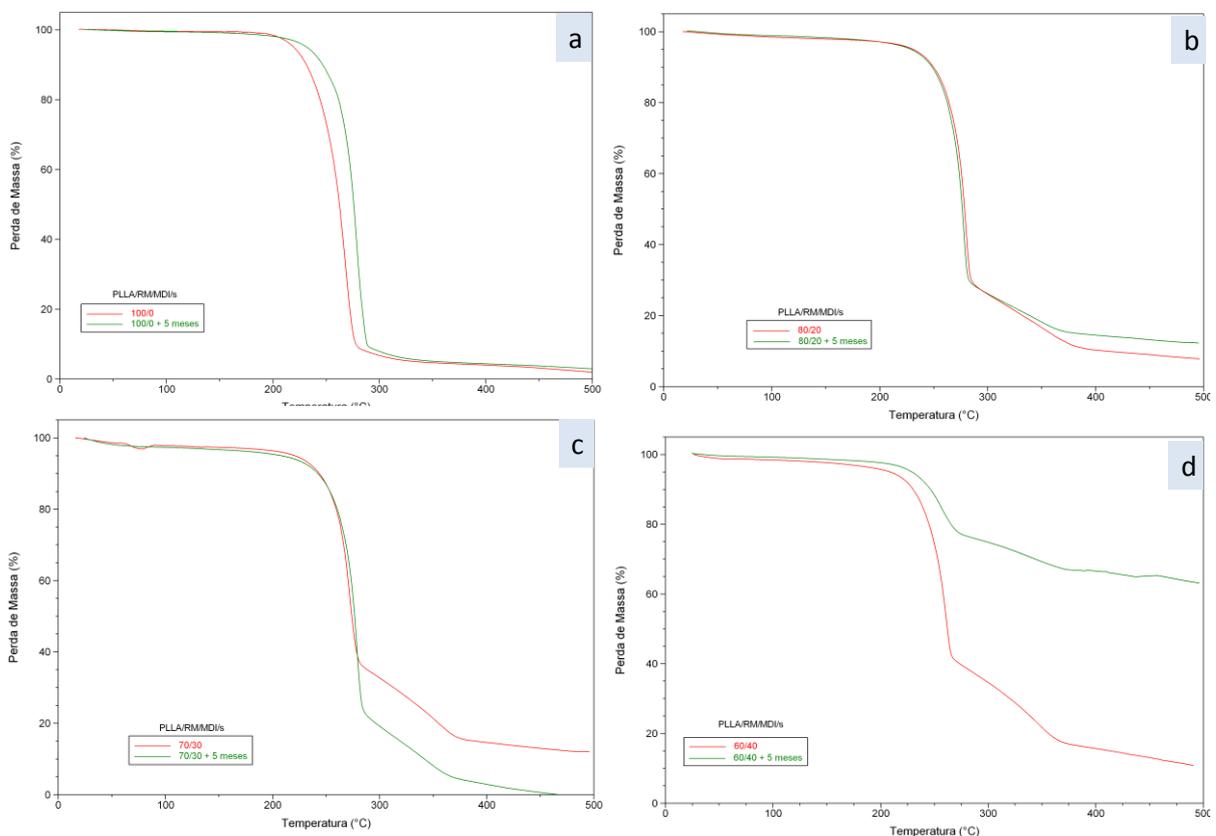


Figura 29: Curvas TG para os ensaios de biodegradação em solo dos biocompósitos PLLA/RM/MDI/s: a) 100/0, b) 80/20, c) 70/30, d) 60/40.

Tabela 9: Dados de TGA para os biocompósitos de PLLA/RM/MDI/s antes e após 5 meses de biodegradação em solo.

Amostra	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	perda de massa (%)
Antes da biodegradação			
PLLA/RM/MDI/s 100/0	247	268	100
PLLA/RM/MDI/s 80/20	268	279	91,6
PLLA/RM/MDI/s 70/30	262	273	88,1
PLLA/RM/MDI/s 60/40	245	260	92,4
Após 5 meses de biodegradação em solo			
PLLA/RM/MDI/s 100/0	265	279	97,1
PLLA/RM/MDI/s 80/20	266	277	88,2
PLLA/RM/MDI/s 70/30	266	278	100
PLLA/RM/MDI/s 60/40	239	260	36,8

T<sub>onset</sub> = temperatura de degradação e T<sub>máx</sub> = temperatura onde a degradação é máxima.

### 3.3.8.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 30 são apresentadas as curvas de DSC dos biocompósitos antes e após o ensaio de biodegradação e na Tabela 10 estão relacionados os dados obtidos das curvas de DSC. O biocompósito 100/0, após o ensaio de biodegradação, apresentou decréscimo da T<sub>g</sub>, da temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>), da T<sub>m</sub> e do ΔH<sub>m</sub>, diminuindo conseqüentemente o grau de cristalinidade da amostra (que passou de 29,4 para 22,5 %). A diminuição da T<sub>m</sub> do PLLA em função da degradação é sinal de ocorrência de recristalização, na qual novos cristais são formados, provavelmente com menor interação entre as cadeias, que fundem a uma temperatura mais baixa. Uma diminuição da T<sub>m</sub> e da T<sub>c</sub> também foi observada por Pezzin (2001) após degradação de PLLA em tampão fosfato, entretanto, houve um aumento do grau de cristalinidade.

As amostras 70/30 e 60/40 apresentaram as mesmas alterações após o ensaio, sendo que a T<sub>g</sub> ficou muito mais pronunciada e a diminuição da T<sub>c</sub> foi muito maior. Estes resultados corroboram com os resultados da análise visual e termogravimétrica, de que as amostras com maior teor de resíduo estão num estágio de degradação mais avançado.

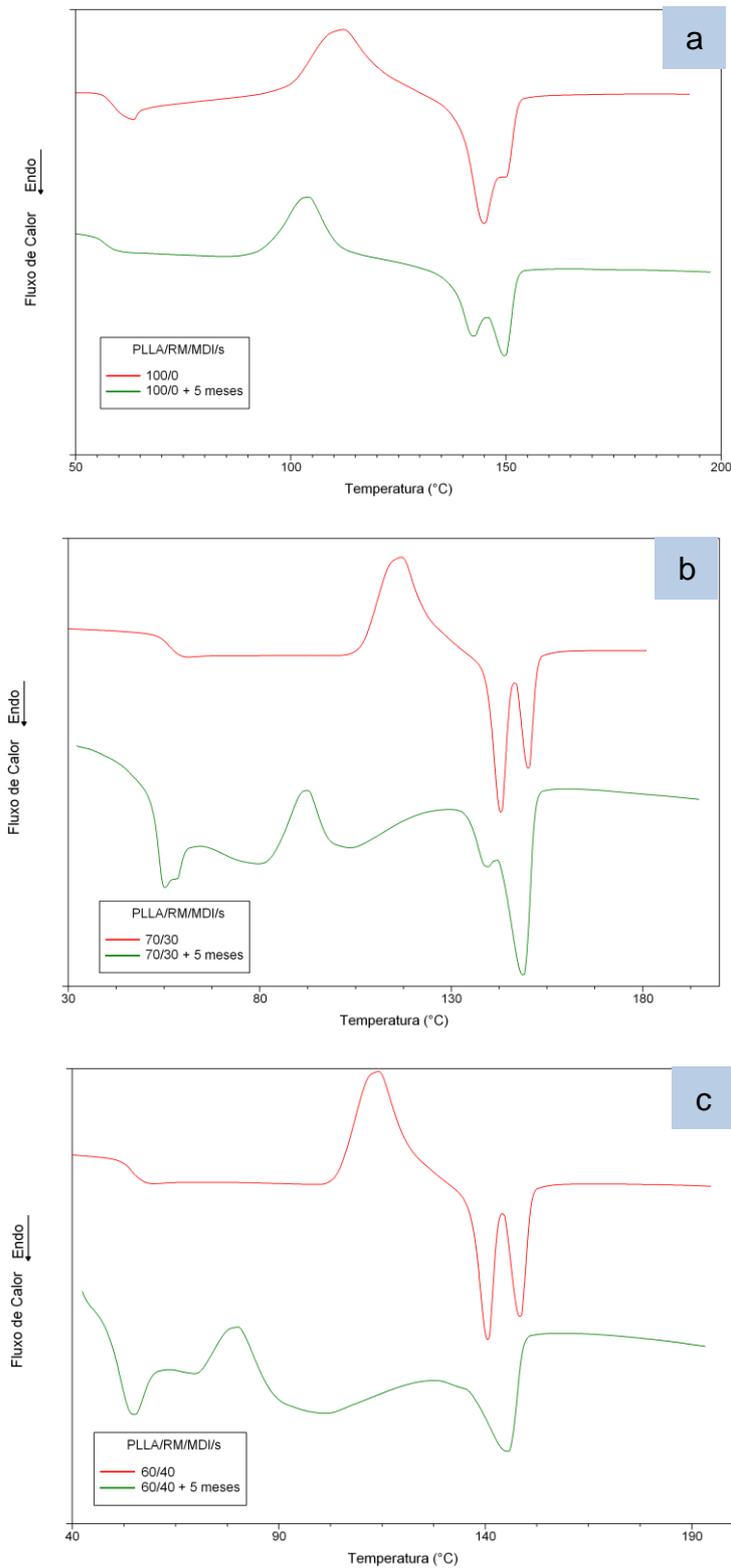


Figura 30: Curvas de DSC para os ensaios de biodegradação em solo dos biocompósitos PLLA/RM/MDI/s: a) 100/0, b) 70/30, c) 60/40.

Tabela 10: Dados de DSC para os biocompósitos de PLLA/RM/MDI/s antes e após 5 meses de biodegradação em solo.

Amostra	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	α <sub>c</sub> (%)
Antes da biodegradação				
PLLA/RM/MDI/s 100/0	59	145, 150	31,3	29,4
PLLA/RM/MDI/s 80/20	56	144	20,6	19,3
PLLA/RM/MDI/s 70/30	56	143, 150	16,3	15,3
PLLA/RM/MDI/s 60/40	54	141, 151	18,1	16,9
Após 5 meses de biodegradação em solo				
PLLA/RM/MDI/s 100/0 - Degradado	56	140, 150	24	22,5
PLLA/RM/MDI/s 80/20 - Degradado	RA	RA	RA	RA
PLLA/RM/MDI/s 70/30 - Degradado	52	140, 149	21	19,3
PLLA/RM/MDI/s 60/40 - Degradado	52	146	12	11,3

RA = repetir análise

### 3.4. Desenvolvimento do produto

Segundo Löbach (2001), o processo de *design* é dividido em quatro fases distintas: preparação, geração, avaliação e realização. Na fase de preparação, foi importante coletar todas as informações para a fase posterior de avaliação, conforme ilustrado na Figura 31. As análises realizadas nesta fase apresentam-se em: painel de consumidores, análise da relação com o ambiente, análise do desenvolvimento histórico, análise do mercado, análise da função, análise estrutural, análise dos materiais e processos de fabricação e descrição das características do novo produto. A fase de geração foi a de produção de idéias baseando-se nas análises realizadas. Foram geradas alternativas em forma de desenhos e conceitos para o novo produto, onde a ferramenta de criatividade *Brainstorming* foi aplicada. A terceira fase, de avaliação, teve como finalidade a escolha das melhores idéias da fase de geração de alternativas. Neste caso, para isso Baxter (2000) sugeriu como ferramenta, a matriz de seleção, na qual as alternativas são organizadas em uma tabela, comparadas entre si e pontuadas a fim de selecionar as melhores e piores alternativas em relação aos critérios de seleção. Na quarta e última fase, de realização, aconteceu a materialização da alternativa extraída da matriz de avaliação. Com o auxílio de programas como AutoCAD, Rhinoceros, 3D Studio Max, Photoshop e Corel Draw foi possível ter a

visualização do produto final e verificação de acabamentos, medidas, cores, volume, etc.

Conforme informações cedidas pela empresa conveniada ao projeto, e também por uma análise mercadológica do produto, o público alvo foi definido em casais de 25 a 30 anos, de classe média/alta e que possuem consciência sustentável, projetando-se assim uma aceitação maior do consumidor pelo futuro produto.



Figura 31. Painel Semântico do público alvo.  
Fonte: Costa *et al.* (2011)

A análise da relação com o ambiente serviu para identificar os ambientes e objetos que o novo produto irá relacionar-se. Foram selecionados produtos que o público possivelmente possui ou deseja possuir, representando produtos com alto padrão de qualidade e estética, direcionando o projeto para uma linha de formas mais contemporâneas. Foi possível perceber, conforme Figura 32, que o móvel escolhido será utilizado na sala de estar da casa dos consumidores, onde se encontram também móveis, sofás, poltronas, mesas de centro, aparelhos eletrônicos e tapetes.



Figura 32. Painel semântico de análise de relação com o ambiente.  
 Fonte: Costa *et al.* (2011)

Já a análise do desenvolvimento histórico, percorreu toda a trajetória de evolução do produto desde sua criação até os dias atuais. Foi possível identificar soluções e oportunidades jamais pensadas. Para este projeto foram elaborados dois painéis semânticos representando a evolução dos móveis e outro para a evolução dos puxadores.

No decorrer das pesquisas realizadas não foram encontrados registros sobre a história especificamente do móvel rack, nesse caso, foram levantadas informações sobre a evolução do mobiliário em geral.

Na Idade Média, o mobiliário limitou-se ao mínimo exigido por um estilo de vida instável e inseguro. A arca tornou-se a peça mais significativa, funcionando como mala, armário, assento, escrivaninha, e até como cama. No Renascimento, o mobiliário teve a sua forma mais necessária à sua função. O estilo barroco durou do século XVI até o final do século XVII, e mais tarde, o rococó impôs-se a partir de 1730. Com o fim do império, voltaram às linhas curvas, desapareceram adornos de bronze e as formas se simplificaram. O móvel entrou no século XX como privilégio dos grupos sociais dominantes, porém na medida em que a classe média crescia, passou-se a atender uma produção cada vez maior de peças padronizadas, sem muito valor estético. Com a Bauhaus (1919-1933), o mobiliário passou por uma

grande evolução, conseguindo integrar funcionalismo moderno com produção em massa (EMDIV, 2010/web).

Os móveis passaram por muitos significados ao longo da história (Figura 33), na qual aspectos como funcionalidade e *status* continuaram até os dias atuais. Hoje, o estilo contemporâneo segue a tendência estética dos móveis.



Figura 33. Painel semântico de análise da história do mobiliário.  
Fonte: Costa *et al.* (2011)

Como alternativa para os fabricantes de móveis que buscam a boa relação custo/benefício no produto final, surgiram os puxadores plásticos. Seus primeiros modelos ainda eram fabricados em ABS, na década de 1970. Com o avanço tecnológico cada vez mais tornando os produtos em série, a procura pelo puxador plástico tornou-se cada vez maior, trazendo vantagens como, resistência, funcionalidade, preço competitivo e alta produtividade (EMOBILE, 2010/web).

Em breve análise, foi possível perceber que a evolução dos puxadores de móveis seguiu a transformação e inovação do mobiliário de cada época, indo desde puxadores de bronze, ricos em detalhes, até o surgimento do plástico e a aplicação de novos materiais como cerâmica e vidro, por exemplo, conforme Figura 34.

Na análise do mercado foram ordenados produtos existentes que concorrem com o produto previsto, identificando ou avaliando as oportunidades de inovação e fixando metas do novo produto, para poder concorrer com os demais (BAXTER, 2000).



Figura 34 – Painel Semântico de Análise da Evolução dos Puxadores.  
Fonte: Costa *et al.* (2011).

Foram selecionados quatro racks de marcas distintas, sendo respectivamente das marcas Móveis Bom Lar, Meu Móvel de Madeira, Rudnick e Serraltense, como ilustrado na Figura 35. Todos os móveis selecionados são feitos com madeira de reflorestamento, exceto o rack da marca Rudnick, que apesar de não possuir essa vantagem ecológica, é dotado de conceitos que giram em torno da música, que deixam o produto com mais personalidade, ganhando diferenças entre os demais. O rack da marca Serraltense, destacou-se por possuir um sistema de rolamento que permite modificar as dimensões do móvel, tornando-o ora menor, ora maior, dependendo das necessidades do usuário.

**Análise dos Concorrentes**

The figure displays four different TV rack models with their respective details:

Rack Veneza - Móveis Bom Lar	Rack Havana - Meu Móvel de Madeira	Rack Accustic - Rudnick	Rack Deck Extensível - Serraltense
Preço: R\$ 1.229,00	Preço: R\$ 981,00	Preço: R\$ 2490,00	Preço: R\$ 873,00
Dimensões: (LxAxP) 170x60x51	Dimensões: (LxAxP) 180x44x51	Dimensões: (LxAxP) 200x142x55	Dimensões: (LxAxP) 127 a 235x70x57
Madeira Reflorestada	Madeira de Reflorestada (Pinus)	Com sistema de som integrado	Madeira de Reflorestamento
Puxadores em alumínio polido	Prateleiras em vidro temperado		Sistema rolo de madeira
Fonte: <a href="http://www.magazineluiza.com.br/produto/index_Produto.asp?Produto=2008446&amp;linha=MO&amp;Setor=RACM&amp;modelo=00">http://www.magazineluiza.com.br/produto/index_Produto.asp?Produto=2008446&amp;linha=MO&amp;Setor=RACM&amp;modelo=00</a>	Fonte: <a href="http://www.meumoveldemadeira.com.br/ambientes/salas/sala-de-estar/racks/rack-de-tv-havana-tabaco">http://www.meumoveldemadeira.com.br/ambientes/salas/sala-de-estar/racks/rack-de-tv-havana-tabaco</a>	Fonte: <a href="http://www.stilusmobile.com.br/site/13/pg7.asp">http://www.stilusmobile.com.br/site/13/pg7.asp</a>	Fonte: <a href="http://www.lojaskd.com.br/cat/sala_de_estar/21160.html">http://www.lojaskd.com.br/cat/sala_de_estar/21160.html</a>

Figura 35. Painel semântico de análise dos concorrentes de racks.  
Fonte: Costa *et al.* (2011)

Para identificar os puxadores considerados concorrentes no mercado, foi utilizada a mesma ferramenta de análise de concorrentes, explanada por Baxter (2000) na análise acima. Foram selecionados igualmente quatro puxadores, sendo

dois de metal/aço e dois de plástico, como mostra a Figura 36. Os puxadores de metal/aço apresentam linhas retas, seguindo os conceitos do estilo contemporâneo. Já os puxadores de plástico, apesar de apresentarem preço menor, dotam de linhas curvas e cilíndricas.



Figura 36. Painel semântico de análise dos concorrentes de puxadores para móveis.  
Fonte: Costa *et al.* (2011)

A análise das funções do produto é uma técnica orientada para o consumidor, na qual as funções são apresentadas como são percebidas e avaliadas pelo mesmo (BAXTER, 2000). Para esta análise, o autor indica a construção da Árvore Funcional, que é lida de cima para baixo e ao passar para o nível inferior, pergunta-se: como?

Na Figura 37, encontra-se o diagrama, a partir do qual buscou interpretar todas as funções do móvel, como, decorar o ambiente e suportar outros produtos e objetos.

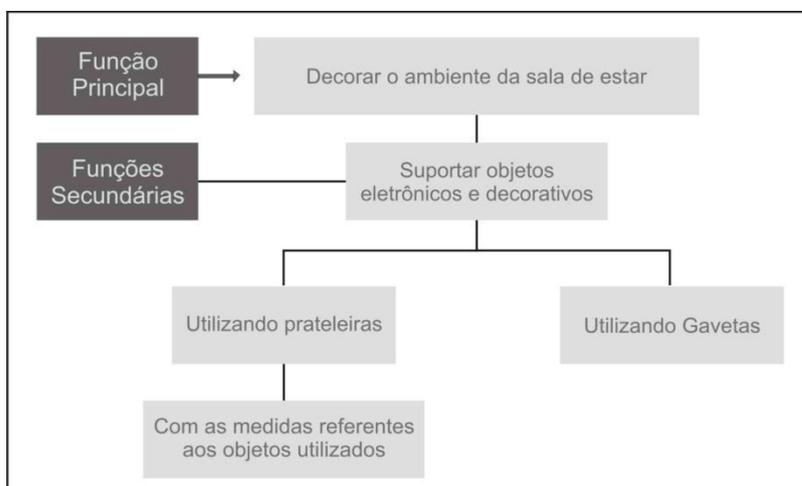


Figura 37. Árvore funcional de um rack.

Fonte: Costa *et al.* (2011)

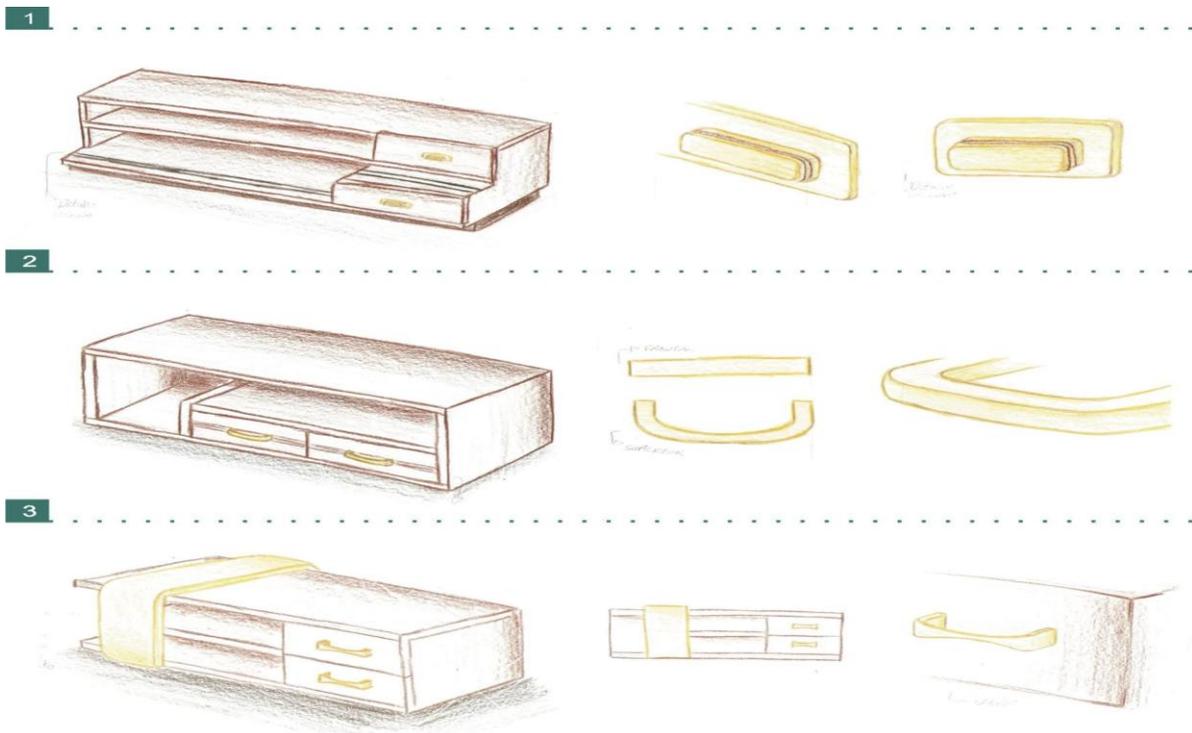
No Quadro 02 está apresentada uma relação de requisitos do projeto, os quais foram divididos em metas necessárias e desejáveis para o desenvolvimento do produto.

Quadro 02. Relação de requisitos do projeto desejáveis para desenvolvimento do produto

Lista de Requisitos	Necessário	Desejável
Pega Fina (adultos)	X	
Clareza Visual		X
Funcionalidade	X	
Contemporaneidade	X	
Processo de Fabricação	X	
Fácil Limpeza		X

Fonte: Costa *et al.* (2011)

Assim apresentados os requisitos, foi possível explorar a geração das alternativas e a matriz de seleção, organizando e selecionando a melhor alternativa, como apresentado na Figura 38.



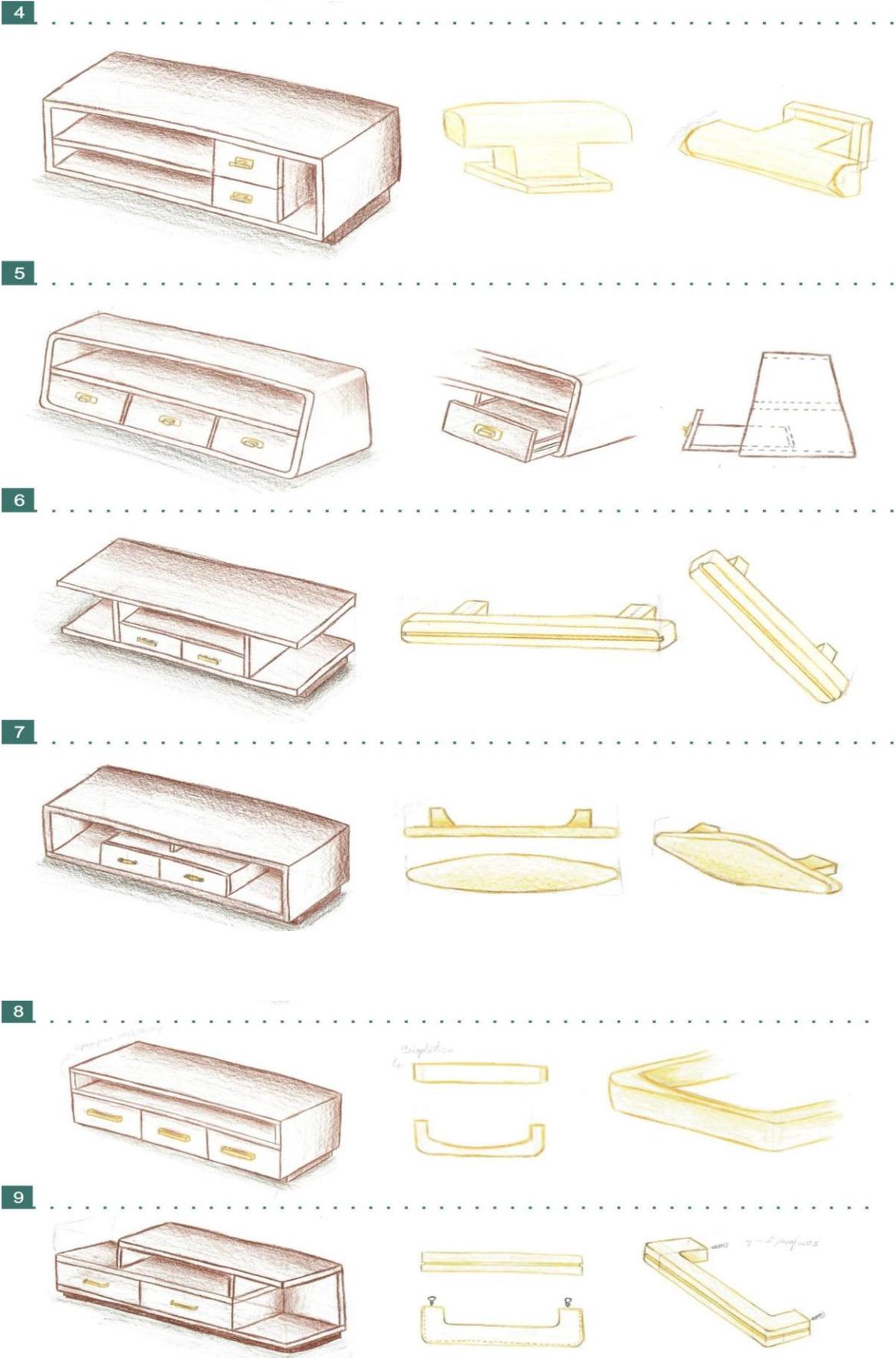
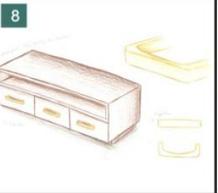
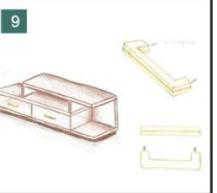


Figura 38. Geração de alternativas para escolha do produto  
 Fonte: Costa *et al.* (2011)

Nas alternativas 1 e 2 foram explorados os detalhes aplicados sutilmente com linhas retas em forma de sulco. A alternativa 3 trouxe um destaque visual para um elemento a mais no móvel, aplicando o novo material, enquanto na alternativa 4 buscou-se uma forma e tipo de manejo diferenciado ao puxador. Na alternativa 5 foram explorados os ângulos, onde resultou em um móvel com visual diferenciado. As alternativas 6 e 9 buscaram novamente os detalhes em forma de sulco, porém com formas mais leves e sutis. Nas alternativas 7 e 8 foram exploradas as linhas curvas, cada qual com seu grau de intensidade.

Na tabela 11 estão organizadas e pontuadas as melhores alternativas extraídas da fase anterior. A alternativa 9 obteve mais pontos, mas ela ainda pode sofrer modificações, sendo utilizadas assim, algumas características positivas das alternativas menos pontuadas.

Tabela 11 – Pontuação das melhores alternativas.

Alternativas	Legenda			
	Ruim 0-3	Regular 4-6	Bom 7-8	Ótimo 9-10
				
Ergonomia	5	7	8	8
Contemporaneidade	10	6	10	9
Estética	9	6	9	9
Clareza Visual	9	7	9	10
Processo de Fabricação	8	9	9	9
Funcionalidade	8	10	9	10
Identidade Grossl	7	6	7	9
<b>Total</b>	<b>56</b>	<b>51</b>	<b>61</b>	<b>64</b>

Fonte: Costa *et al.* (2011)

O produto foi desmontado para a análise estrutural, na qual todas as peças e estruturas são analisadas a fim de buscar soluções mais práticas e redução de componentes. Na Figura 39 está ilustrada a análise dos componentes do móvel e do puxador.



Figura 39. Análise Estrutural do rack e do puxador.  
Fonte: Costa *et al.* (2011)

A estrutura do rack será em madeira de reflorestamento, pois segundo Valverde (2011/web), o *Pinus* e *Eucalyptos* se destacam devido ao rápido crescimento, a boa qualidade da madeira, a adaptabilidade ao clima e também ao solo, sendo a matéria prima proveniente da empresa conveniada.

Já o material utilizado para a fabricação do puxador, será o biocompósito de PLLA/RM/MDI com 40% de RM, devido aos melhores resultados obtidos, tanto de absorção de água quanto de propriedades mecânicas, que além de atender aos critérios sustentáveis, apresenta uma estética em textura e cor diferenciada do demais bioplásticos.

## CONCLUSÃO

Neste trabalho, biocompósitos de matriz PLLA com incorporação de resíduo de madeira foram confeccionados por extrusão seguida de injeção. O efeito do MDI como promotor da adesão interfacial bem como do agente lubrificante struktol® nas propriedades dos biocompósitos foram investigados por diferentes técnicas.

Na presença de MDI, foi obtido um incremento de 30 % na resistência à tração e de 85 % no alongamento na ruptura comparando com os biocompósitos com 40 % de resíduo lignocelulósico. Comparando com a adição do agente lubrificante, a resistência à tração apresentou uma queda de 66 % e o alongamento na ruptura uma diminuição de 37,5 %. Assim, conclui-se que as propriedades mecânicas não foram favorecidas com a adição do struktol®.

A adição de MDI nas amostras exerceu pouca influência na estabilidade térmica dos biocompósitos, enquanto o struktol® diminuiu de forma pronunciada a estabilidade térmica tanto do polímero puro, quanto dos biocompósitos.

As micrografias de MEV revelaram que o MDI promoveu uma boa dispersão do resíduo na matriz, bem como a diminuição de vazios nas amostras com teores mais elevados de RM, promovendo uma significativa melhora na adesão interfacial resíduo/matriz, agindo como agente de acoplamento, enquanto a adição de struktol® não alterou a morfologia. Nas análises de FTIR das amostras com adição de MDI não se observa a banda relativa ao grupo O=C=N em nenhum dos espectros, indicando que houve reação do MDI nessas amostras. Sugere-se que o isocianato tenha reagido com os grupos hidroxilas da celulose do material vegetal com formação de grupos uretânicos e com os grupos carboxila terminais do polímero, diminuindo substancialmente a absorção de água dos biocompósitos, sem alterar a estabilidade térmica dos mesmos.

Para o PLLA sem e com a presença de MDI não ocorreu variação significativa da densidade. O biocompósito com 40 % de RM apresentou um incremento na densidade de 7 % quando comparado ao PLLA puro. O acréscimo de struktol® aumentou drasticamente o percentual de teor de vazios independente do percentual

de RM dos biocompósitos, o que pode justificar o baixo desempenho dessas amostras nos resultados mecânicos.

De modo geral, o aumento da concentração de RM nos biocompósitos está diretamente relacionado com o aumento de absorção de água. Entretanto, foi constada uma diminuição de 32 % na taxa de absorção de água nas amostras com MDI quando comparadas as amostras sem o uso deste aditivo, comportamento não observado nas amostras com adição de struktol®.

O ensaio de biodegradação em solo realizado com os biocompósitos com adição de struktol® revelou que o aumento do teor de RM acelera a biodegradação das amostras.

O estudo de desenvolvimento de produto revelou que o biocompósito PLLA/RM/MDI com 40 % de RM, por apresentar melhores propriedades mecânicas e taxa de absorção de água mais baixa foi selecionado como mais adequado para utilização para a fabricação do puxador de rack, que além de atender os critérios sustentáveis, apresenta uma estética em textura e cor diferenciada em relação aos demais materiais.

## REFERÊNCIAS

AJIOKA, M.; ENOMOTO, K.; SUZUKI, K.; YAMAGUCHI, A. The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v.3, p.225-234, 1995.

ALVAREZ, V.A.; TEREZI, A.; KENNY, J.M. Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. **Polymer Engineering and Science**, v.44, p.1907-1914, 2004.

ARAUJO, L.V.C.; RODRÍGUEZ, L.C.E.; PAES, J.B. Características físico-químicas e energéticas de nim indiano. **Scientia Forestalis**, v.57, p.153-159, 2000.

AVELLA, M.; BOGOEVA-GACEVA, G.; BUZÁROVSKA, 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, p.3192-3200, 2007.

BAXTER, M. **Projeto de Produto: guia prático para o design de novos produtos**. São Paulo: Blücher, 2000.

BAX, B., MUSSIG, J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. **Composite Science and Technology**, v.68, p.1601–1607, 2008.

BATISTA, K.C.; BITENCOURT, S.S.; FARINA, M.Z.; ZATTERA, A.J. ; SILVA, D.A.K.; PEZZIN, A.P.T. Desenvolvimento de biocompósitos de PLLA com resíduo de madeira e agente de acoplamento. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Anais...* Campos do Jordão, submetido, 2011.

BENDIX, D. Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.129-135, 1998.

BENGTSSON, M., OKSMAN, K. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites. **Composites: Part A**, v.37, p.752–765, 2006.

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, p.2044-2051, 2006.

BIOMÓVEL. **Biomóvel: sua casa mais saudável.** Disponível em: <<http://www.biomovel.org.br/?t=principios>>. Acesso em: 10 out. 2010.

BLEDZKI, A. K.; JASZKIEWICZ, A.; SCHERZER, D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. **Composites: Part A**, v.40, p.404-412, 2009.

BÖSTMAN, O. Absorbable implants for the fixation of fractures. **The Journal of Bone and Joint Surgery**, v.73-A, p.148-153, 1991.

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

BROSIUS D. Natural fiber composites slowly take root. **Composites Technology**, v.1, p.7-32, 2006.

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. **Journal of the Materials Science**, v.42, p.6501-6509, 2007.

CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. Wood Flour/Polyhydroxybutyrate Composites. *In*: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, **Proceedings...** São Pedro, p.426-430, 2000.

CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. Compósitos de Polihidroxibutirato com Fibras Naturais: Preparação e Caracterização. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, **Anais...** Gramado, p.562-565, 2001.

CALLISTER JR.; WILLIAM, D. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CAMARGO, F.A. **Obtenção, Caracterização e Estudo de Biodegradação de Blendas de Poli (3-hidroxibutirato-co-valerato)/(PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade da Região de Campinas, Campinas.

CAROTHERS, W. H.; DOROUGH, G. L.; NATTA, F. J. V. Studies of polymerization and ring formation X. The reversible polymerization of six- membered cyclic esters, **Journal of the American Chemical Society**, v.54, p.761,1932.

CHELAK, W.; NEWMAN, W.H. MDI high moisture content bonding mechanism, parameter, and benefits using MDI in composite wood products. In: 25th International Symposium of Washington State University on Particleboard/Composite Materials, **Proceedings...** Washington: MALONEY, T.M., 1991. p.205-229.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v.23, p.1273-1335, 1998.

CHENG, S.; LAU, K.; LIU, T.; ZHAO, Y.; LAM, P.; YIN, Y. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. **Composites: Part B**, v.40, p.650–654, 2009.

CHEN, X.; PAPATHANASIOU, T. D.. On the variability of the Kozeny constant for saturated flow across unidirectional disordered fiber arrays. **Composites: Part A**, v.37, p.836–846, 2006.

CHIANG, W.Y.; YANG, W.D. Polypropylene Composites I: Studies of the effects of grafting of acrylic acid and silane coupling agent on the performance of polypropylene mica composites, **Journal of Applied Polymer Science**, v.35, p.807-823,1998.

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.** 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

CORREA, C.A., FONSECA, C.N.P., NEVES, S., RAZZINO, C.A., Hage Jr, E. Compósitos Termoplásticos com Madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, p.154-165, 2003.

COUTINHO, F.M.B.; COSTA, T.H.S. Performance of polypropylene-wood fiber composites, **Polymer Testing**, v.18, p.581, 1999.

DEMIR, H.; ATIKLER, U.; BALKÖSE, D.; TIHMINLIOGLU, F. The effect of fiber surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. **Composites: Part A**, v.37, p.447–456, 2006.

DRUMOND, W.S.; MOTHE, C.G.; WANG, S.H. Síntese e caracterização do copolímero poli(ácido láctico-b-glicol etilênico). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, p.74–9, 2004.

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

DUCHER, Robert. **Características dos Estilos**. 2. ed. São Paulo: Martins Fontes, 2001.

EMDIV. **O mobiliário na história**. Disponível em: <<http://www.emdiv.com.br/pt/mundo/tecnologia/2423-o-mobiliario-na-historia.html>>. Acesso em: 15 dez. 2010.

EMOBILE. **Puxadores plásticos seguem tendências**. Disponível em: <[http://portal.emobile.com.br/emobile/home/conteudo.view.asp?conteudo\\_id=2959](http://portal.emobile.com.br/emobile/home/conteudo.view.asp?conteudo_id=2959)>. Acesso em: 15 dez. 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G., **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions** Editor Walter de Gruyter, Berlin. p.66-75 (1989).

FIALHO, F.A.P.; FILHO, G.M.; MACEDO, M.; MITIDIERI, T.C. **Gestão da Sustentabilidade na Era do Conhecimento**. Florianópolis: Visual Books, 2008.

FILHO, R.P.; ROSA, D.S.; CHUI, Q.S.H.; AGNELLI, J.A.M. Avaliação da biodegradação de PHB, PHB-V e PCL em solo compostado. *In*: 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Gramado-RS, p.1244-1247, 2001.

FOELKEL, C.E.B. **Qualidade da madeira**. Viçosa: CENIBRA, p.60, 1977.

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

FOUCHE, G. An overview of the basic aspects of polymer adhesion. Part 1:

fundamentals. **Polymer Engineering and Science**. v.2, p.35, 1995.

GAJRIA, A.M., AVE, V.; GROSS, R.A. ; MCCARTHY, S.P. Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). **Polymer**, v.37, p.437-444, 1996.

GAO, Z.H.; GU,F.Y.; WANG, X-M.; LI,Z.G.; BAI, X.D. FTIR end XPS study of the reaction of phenyl isocyanate and cellulose with different moisture contents. **Pigment & Resin Technology**, v.34, p.282-289,2005.

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

GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal of Polymer and the Environmental**, v.9, p.63-84, 2001.

GOGOLEWSKI, S. Bioresorbable polymers in trauma and bone surgery, **International Journal of the Care of the Injured**, v.31, p.28-32, 2000.

GRAUPNER, N.; HERMANN, A.S.; MÜSSIG, J. Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. **Composites Part A Applied Science Manufacture**, v.40, p.810–821, 2009.

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

GUPTA, M.C.; DESHMUKH, V.G. Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid partii: molecular and electronic spectra during isothermal heating. **Colloid Polymer Science**, v.260, p.514-517,1982.

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

GUROVITZ, L.S. **4 Estilos**. Revista Casa Cláudia. v.25. São Paulo: Abril, set. 2001.

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

HILLIG, E. **Viabilidade Técnica de Produção de Compósitos de Polietileno (HDPE) Reforçados com Resíduos de Madeira e Derivados das Indústrias Moveleiras**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

HILLIS, W.E., BROWN, A.G. **Eucalyptus for wood production**. Melbourn: CSIRO, 1978.

HU, R.; LIM, J.K. Fabrication and mechanical properties of completely biodegradable hemp fiber reinforced polylactic acid composites. **Journal of Composite Materials**, v.41, p.655-1669, 2007.

HUANG, J.-C. SHETTY, A.S.; WANG, M-S. Biodegradable Plastics: A Review. **Advances in Polymer Technology**, v.10, p.23-30, 1990.

HUDA, M.S.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; MISRA M. Wood fiber reinforced poly(lactic-acid) composites. *In*: 5th Annual SPE Automotive Composite Conference (ACCE), **Proceedings ...** Michigan, 2005.

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, p.1813-1824, 2006.

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

JOSEPH, K.; MEDEIROS, E.S.; CARVALHO, L.H. Compósitos de matriz poliéster reforçados por fibras curtas de sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.9, p.136-141, 1999.

JOSEPH, A.; SREEKALA, M.S.; OOMEN, Z.; KOSHY, P.; THOMAS, S.A. A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibre and glass fibres. **Composites Science and Technology**, v.62, p.1857-1868, 2002.

KULKARNI, R.K.; PANI, K.C.; NEUMAN, C.; LEONARD F. polylactid acid for surgical implants, **Archives of Surgery**, v.93, p.839-843,1966.

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

KRUPP, L.R.; JEWELL, W.J. Biodegradability of modified plastics films in controlled biological environments, **Environmental Science & Technology**, v.26, p.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, p.1479-1484, 2004

LE DUGOU, A., DAVIES, P. & BALEY, C. Interfacial bonding of Flax fibre/Poly(L-Lactide) bio-composites. **Composites Science and Technology**, p.231-39, 2010.

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

LEFF, E. **Saber Ambiental: sustentabilidade, racionalidade, complexidade, poder**. Petrópolis: Vozes, 2001.

LÖBACH, B. **Design Industrial: bases para a configuração dos produtos industriais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

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

LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.45-152, 1998.

MANZINI, E.; VEZZOLI, C. **O desenvolvimento de produtos sustentáveis – os requisitos ambientais dos produtos industriais**. São Paulo: EDUSP, 2002.

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. Proceedings ...* São Paulo, 1996.

MATZENMILLER A.; GERLACH, S. Parameter identification of elastic interphase

properties in fiber composites. **Composites: Part B**, v.37, p.117–126, 2006.

MIECK, K.P.; NECHWATAL, A.; KNOBELDORF, C. Potential applications of natural fibres in composite materials. **Melliand Textilberichte**, v.11, p.228–30, 1994.

MOHANTY AK, MISRA M, HINRICHSEN G. Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: an overview. **Macromolecular Materials and Engineering**. v.276/277, p.1-24, 2000.

Pesquisa de Mercado de Reciclagem. Disponível em <[http://www.plastivida.org.br/2009/Reciclagem\\_Mecanica.aspx](http://www.plastivida.org.br/2009/Reciclagem_Mecanica.aspx)>. Data de acesso: 15 mar. 2011.

OCHI, S. Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. **Mechanics of Materials**, v.40, p.446–452. 2008.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v.27, p.87-133 ,2002.

OLIVEIRA, J.T.S. **Caracterização da madeira de eucalipto para construção civil**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

OKUBO K., FUJII T., THOSTENSON E. T. Multi-scale hybrid biocomposite: Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose. **Composites: Part A**, v.40, p.469–475, 2009.

PANTANO FILHO, R.; ROSA, D.S. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. São Paulo: EDUSF e Moara, p.112, 2003.

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**. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PEZZIN, A.P.T. ZAVAGLIA, Cecília A.C. DUEK, Eliana A.R. Estudo da degradação *in vitro* de blendas de poli(p-dioxanona)/poli(L-ácido láctico) (PPD/PLLA) preparadas por evaporação de solvente. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.12,p.285-294, 2002.

PLACKETT, D.; ANDERSEN, T.L.; PEDERSEN, W.B.; NIELSEN, L. Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres. **Composites Science and Technology**. v.63, p.1287–1296, 2003.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artiliber, 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, p.1-11, 2006.

RONG, M.Z.; ZHANG, M.Q.; LIU, Y.; YANG, G.C.; ZENG, H.M. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v.61, p.1437–1447, 2001.

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

SANADI, A.R., CAULFIELD, D.F., JACOBSON, R.E. **Agro-fiber/thermoplastic composites In: Paper and Composites from Agro-Based Resources**, Boca Raton: CRC Press, 1996.

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

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, p.1694-1709, 2007.

SEABRIGHT, D. Wood chemistry: the essential ingredients. **Asian Timber**, v.14, p.33-34, 1995.

SILVA, J.C. **Caracterização da madeira de *Eucaliptus grandis* Hill ex. Maiden, de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira**. 2002. 160f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SILVA, L.F. Ensaio para avaliação da biodegradabilidade de plásticos. *In: SEMINÁRIO DAS COMISSÕES TÉCNICAS DA ABPOL*, v.4, São Paulo: ABPOL, p.10-12, 2000.

SILVA, V. **Desenvolvimento de biocompósitos de poli(3hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) com resíduo de madeira**. 2010. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade da Região de Joinville, Joinville.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, p. 460. 2000.

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

SMITH, W.F. **Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. Portugal: McGraw-Hill Ltda, 1998.

STUART, T.; LIU, Q.; HUGHES, M.; MCCALL, R.D.; SHARMA, H.S.S.; NORTON, A. Structural biocomposites from flax - Part I: Effect of biotechnical fibre modification on composite properties. **Composites: Part A**, v.37, p.393–404, 2006.

SUN, J; CHU, Y.F.; WU, X.; LIU, R.H. Antioxidant and antiproliferative activities of common fruits. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.50, p.7449-7454, 2002.

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

VALVERDE, S.R. **Características do Mercado da Madeira de Reflorestamento no Brasil**. Disponível em: <<http://painelflorestal.com.br/artigos/1412/caracteristicas-do-mercado-da-madeira-de-reflorestamento-no-brasil>>. Acesso em: 27 jan. 2011.

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, p.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.** 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

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, p.3565-3574, 2006.

YEW, G.H.; MOHD YUSOF, A.M.; MOHD ISHAK, Z.A.; ISHIAKU, U.S. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. **Polymer Degradation and Stability**, v.90, p.488-500, 2005.

ZHANG, L.; XIONG, C.; DENG, X. Biodegradable polyesters blends for biomedical application. **Journal of Applied Polymer Science**, v.56, p.103-112, 1995.

ZHANG, L., XIONG, C.; DENG, X. Miscibility, crystallization and morphology of poly( $\beta$ -hydroxybutyrate)/poly(DL-lactide) blends. **Polymer**, v.37, p.235-241, 1996.

ZHANG, M.Q.; RONG, M.Z.; LU, X. Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: All-plant fiber composites. **Composites Science and Technology**, v.65, p.2514–2525, 2005.

ZOBEL, B.J.; VAN BUIJTENEN, J.P. **Wood variation: its causes and control.** New York: Springer-Verlag, 1989.

ZOPPI, R.A.; DUEK, E.A.R.; CORAÇA, D.C.; BARROSA, P.P. Preparation and characterization of poly(L-Lactic Acid) and poly(Ethylene Oxide) Blends. **Materials Research**, v.4, p.117-125. 2001.