

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
DE POLI(HIDROXIBUTIRATO-*CO*-VALERATO)
REFORÇADO COM FIBRAS DE CURAUÁ

Lílian Vanessa Rossa

Caxias do Sul, 2012.

Lílian Vanessa Rossa

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS
DE POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-VALERATO)
REFORÇADO COM FIBRAS DE CURAUÁ**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientada pelo Prof. Dr. Ademir José Zattera e co-orientada pela Prof^a. Dr^a. Lisete Cristine Scienza.

Caxias do Sul, 2012.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

R827a Rossa, Lílian Vanessa, 1985-
Avaliação das propriedades de compósitos de poli(hidroxibutirato-co-valerato) reforçado com fibras de curauá / Lílian Vanessa Rossa. - 2012.
98p. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2012.
“Orientação: Prof. Dr. Ademir José Zattera, Prof^ª. Dr^ª. Lisete Cristine Scienza”

1. Polímeros - Biodegradação. 2. Compósitos poliméricos. 3. Fibras de curauá. 4. Materiais – Testes. I. Título

CDU 2.ed. : 678.7

Índice para catálogo sistemático:

1. Polímeros - Biodegradação	678.7
2. Compósitos poliméricos	678.745.7
3. Fibras de curauá	677.19
4. Materiais - Testes	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Cleoni Cristina G. Machado – CRB 10/1355

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-VALERATO) REFORÇADO COM FIFRAS DE
CURAUÁ**

Lilian Vanessa Rossa

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

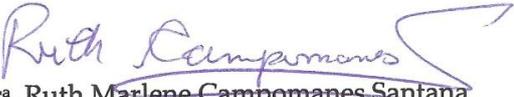
Caxias do Sul, 07 de dezembro de 2012.

Banca Examinadora:


Dr. Ademir José Zattera (orientador)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr^a. Lisete Cristine Scienza (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr^a. Ana Paula Testa Pezzin
Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE)


Dr^a. Ruth Marlene Campomanes Santana
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)


Dr^a. Eloane Malvessi
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dr^a. Rosmary Nichele Brandalise
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

TRABALHOS DESENVOLVIDOS

ROSSA L. V.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Análise das propriedades mecânicas de compósitos de PHBV reforçados com fibras de curauá. **In:** CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11, out 16-20, Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

ROSSA L. V.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Efeito do tratamento alcalino nas propriedades mecânicas de compósitos de PHBV com fibras de curauá. **In:** CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 20, nov 04-08, Joinville, Santa Catarina, 2012.

BANDEIRA, J. A. V.; ROSSA L. V.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Caracterização mecânica de compósitos de PHBV/Fibra de Curauá utilizando VTES como agente de acoplamento. **In:** CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 20, nov 04-08, Joinville, Santa Catarina, 2012.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, o seu infinito amor e proteção.

Aos professores Dr. Ademir José Zattera e Dr^a. Lisete Cristine Scienza pela orientação, paciência, confiança, incentivo, e, sobretudo, a amizade. Seu apoio foi essencial para a confecção deste trabalho.

A Prefeitura Municipal de Caxias do Sul pelo auxílio financeiro.

A meus pais o imenso amor e dedicação, essenciais para que eu chegasse a este momento.

A meu marido, Mateus Beltrami, o total apoio e incentivo, sempre com muito amor e paciência a mim dedicados.

As minhas queridas amigas Aline Bandeira, Rosiana Boniatti e Tatiana Pacheco Soares que, com muito carinho, companheirismo, amizade e bom humor, sempre fizeram de momentos difíceis apenas mais um motivo para sorrir.

As amigas e companheiras de sala Cleide Borsoi e Daiane Romanzini pela ajuda, amizade e, principalmente, pelas muitas risadas compartilhadas.

Ao amigo João Antônio Vieira Bandeira, pela grande ajuda e empenho dedicados a todas as etapas deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Polímeros - LPOL - Jorge Gomes, Aline Gehlen e Damiane Búdke pelo auxílio durante as fases de processamento e de ensaios.

A MSc Marcia Regina Pansera, técnica do Laboratório de Fitopatologia da UCS, pela receptividade e ajuda, meus sinceros agradecimentos.

Aos colegas do LPOL e do PGEPROTEC pela amizade e pelos momentos de descontração.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, meus agradecimentos sinceros.

“Aqueles que sobrevivem tendem a evoluir”

Peter Drucker

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA	20
3 OBJETIVOS	21
3.1 OBJETIVO GERAL	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
4 REFERENCIAL TEÓRICO	22
4.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....	22
4.2 FIBRAS NATURAIS.....	27
4.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS..	30
4.3.1 Adesão Fibra/Matriz.....	30
4.3.1.1 Agente de Acoplamento	31
4.3.1.2 Tratamento Alcalino	33
5 METODOLOGIA.....	34
5.1 MATERIAIS	34
5.2 MÉTODOS.....	34
5.2.1 Preparação das Fibras.....	34
5.2.2 Preparação dos Compósitos	35
5.2.2.1 Utilização do Agente de Acoplamento.....	36
5.2.2.2 Aplicação do Pré-Tratamento Alcalino.....	36
5.2.2.3 Combinação do Pré-Tratamento Alcalino com o Agente de Acoplamento.....	37
5.2.3 Avaliação da biodegradabilidade em solo simulado	38
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	41
5.3.1 Avaliação das Fibras nos Compósitos	41
5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41

5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	41
5.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	42
5.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	42
5.3.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	42
5.3.7 Ensaios Mecânicos	43
5.3.8 Perda de massa dos compósitos após exposição ao solo simulado	43
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS DIFERENTES TEORES DE FIBRA DE CURAUÁ NOS COMPÓSITOS.....	44
6.1.1 Avaliação das Fibras nos Compósitos	44
6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
6.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	47
6.1.4 Análises Termogravimétricas (TGA)	49
6.1.5 Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC).....	51
6.1.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	53
6.1.7 Propriedades Mecânicas.....	54
6.1.8 Considerações Preliminares.....	56
6.2 AVALIAÇÃO DO USO DO AGENTE DE ACOPLAMENTO NOS COMPÓSITOS	56
6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
6.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	57
6.2.3 Propriedades Mecânicas.....	59
6.2.4 Considerações Preliminares.....	61
6.3 AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO.....	61
6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
6.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	63
6.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	64

6.3.4 <i>Propriedades Mecânicas</i>	66
6.3.5 <i>Considerações Preliminares</i>	68
6.4 AVALIAÇÃO DA COMBINAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO COM O USO DO AGENTE DE ACOPLAMENTO	68
6.4.1 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	68
6.4.2 <i>Propriedades Mecânicas</i>	69
6.4.3 <i>Considerações Preliminares</i>	71
6.5 AVALIAÇÃO DO SOLO SIMULADO	71
6.6 AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPOSTOS AO SOLO SIMULADO (BIODEGRADAÇÃO)	77
6.6.1 <i>Análise Morfológica</i>	77
6.6.2 <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	82
6.6.3 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	84
6.5.4 <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	86
6.6.5 <i>Ensaio Mecânicos</i>	88
6.5.6 <i>Perda de massa dos compósitos</i>	89
6.6.7 <i>Considerações Preliminares</i>	90
7 CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Microrganismos usados em testes de biodegradabilidade de polímeros.	27
Tabela 2: Nomenclatura utilizada na identificação das amostras.....	38
Tabela 3: Porcentagem média de FC nos compósitos	44
Tabela 4: Comprimento e diâmetro médios das fibras de curauá antes e depois do processamento.....	44
Tabela 5: Características térmicas da fibra de curauá, do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de fibras.	50
Tabela 6: Características térmicas do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de FC.....	52
Tabela 7: Características térmicas dos compósitos com diferentes teores de VTES.	58
Tabela 8: Características térmicas dos compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH em diferentes concentrações.....	65
Tabela 9: Características térmicas dos compósitos de PHBV com FC pré-tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.....	69
Tabela 10: Resultados da análise química de amostras do solo simulado.....	72
Tabela 11: Resultados da análise química do solo simulado antes e depois da maturação.....	73
Tabela 12: Propriedades mecânicas do tecido 100% algodão antes e depois da exposição ao solo simulado.	74
Tabela 13: Características térmicas de TGA para as amostras antes e após exposição ao solo simulado.....	86
Tabela 14: Características térmicas de DSC para as amostras antes e após exposição ao solo simulado.....	87
Tabela 15: Percentual de perda de resistência à tração e do módulo de elasticidade após 120 dias de exposição ao solo simulado.	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micrografia de uma bactéria com grânulos de PHB armazenados.	23
Figura 2: Diagrama de fluxo da produção de PHB com base no açúcar da cana.	23
Figura 3: Fórmula estrutural do PHBV.....	24
Figura 4: Representação do sítio catalítico da depolimerase e mecanismo de ação.....	26
Figura 5: Estrutura das fibras vegetais.....	28
Figura 6: Curauá: bromélia (a), fruto e folha (b) e fibra (c).	29
Figura 7: Estrutura química do viniltriétoxissilano – VTES.....	31
Figura 8: Representação da ação dos silanos como agentes de acoplamento em compósitos: (a) hidrólise, (b) adsorção química, (c) condensação e (d) ligação.	32
Figura 9: Etapas do processo de preparação das fibras de curauá.	35
Figura 10: Perfil da rosca utilizada na extrusora dupla-rosca.....	36
Figura 11: Sequência do processo de desenvolvimento dos compósitos.....	36
Figura 12: Fluxograma de obtenção dos compósitos.....	37
Figura 13: Preparação do solo simulado: (a) Materiais utilizados: areia, terra e esterco; (b) betoneira utilizada para misturar os materiais; (c) caixa com o solo disposto e (d) estufa coberta.	39
Figura 14: Disposição dos corpos de prova no solo simulado.....	40
Figura 15: Modelos e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de resistência (a) à tração e (b) à flexão e ao impacto.	43
Figura 16: Micrografias de MEV da fibra de curauá, com magnitude de (a) 500x e (b) 800x; e dos grânulos do polímero PHBV, com magnitude de (c) 80x e (d) 800x.....	45
Figura 17: Micrografias de MEV do (a) e (b) polímero PHBV e dos compósitos com (c) e (d) 10% FC, (e) e (f) 20% FC e (g) e (h) 30% FC, com magnitude de 400x e 2000x, respectivamente.....	46
Figura 18: Espectro de FTIR-ATR da fibra de curauá	47
Figura 19: Espectro de FTIR-ATR do polímero PHBV.....	48
Figura 20: Espectro de FTIR-ATR do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de fibra.....	49
Figura 21: Termogramas de TGA para a fibra de curauá, o polímero PHBV e os compósitos com diferentes teores de fibra.	50
Figura 22: Mecanismo de degradação térmica do polímero PHBV.	51

Figura 23: DSC do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de FC.....	52
Figura 24: HDT do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de FC.	53
Figura 25: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) do PHBV puro e dos compósitos com diferentes teores de FC.	54
Figura 26: Resistência à flexão do PHBV e dos compósitos com diferentes teores de FC.....	55
Figura 27: Resistência ao impacto do PHBV e dos compósitos com diferentes teores de FC...	55
Figura 28: Micrografias (a) PHBV/FC (80:20); (b) PHBV/FC/VTES (80:20:01); (c) PHBV/FC/VTES (80:20:02); (d) PHBV/FC/ VTES (80:20:05), com magnitude de 2000x.....	57
Figura 29: Termogramas de (a) TGA e (b) DTGA para os compósitos de PHBV e FC sem e com a aplicação de diferentes teores de VTES.	58
Figura 30: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para os compósitos de PHBV e FC sem e com aplicação de diferentes teores de VTES.....	59
Figura 31: Resistência à flexão para os compósitos de PHBV e FC sem e com aplicação de diferentes teores de VTES.	60
Figura 32: Resistência ao impacto para os compósitos de PHBV e FC sem e com aplicação de diferentes teores de VTES.	60
Figura 33: Micrografias de MEV das fibras: (a) FC sem tratamento; (b) FC com 1% NaOH; (c) FC com 5% NaOH; (d) FC com 10% NaOH, com magnitude de 2000x.....	62
Figura 34: Micrografias por MEV dos compósitos: (a) PHBV/FC (80:20); (b) PHBV/FC/NaOH (80:20:01); (c) PHBV/FC/NaOH (80:20:05); (d) PHBV/FC/NaOH (80:20:10), com magnitude de 2000x.....	63
Figura 35: FTIR-ATR das fibras: (a) sem pré-tratamento; pré-tratadas com solução com (b) 1% NaOH; (c) 5%NaOH e (d) 10% NaOH.....	64
Figura 36: Termogramas de (a) TGA e (b) DTGA das fibras de curauá sem e com o pré-tratamento com solução de NaOH em diferentes concentrações.....	64
Figura 37: Termogramas de (a) TGA e (b) DTGA para os compósitos com FC sem e com o pré-tratamento com solução de NaOH em diferentes concentrações.	65
Figura 38: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para os compósitos com fibras de curauá pré-tratadas com solução de NaOH em diferentes concentrações.....	66
Figura 39: Resistência à flexão para os compósitos com fibras de curauá pré-tratadas com solução de NaOH em diferentes concentrações.....	67
Figura 40: Resistência ao impacto para os compósitos com fibras de curauá pré-tratadas com solução de NaOH em diferentes concentrações.....	67

Figura 41: Termogramas de (a) TGA e (b) DTGA para os compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.	68
Figura 42: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para os compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.....	69
Figura 43: Resistência à flexão para os compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.....	70
Figura 44: Resistência ao impacto para os compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.	70
Figura 45: Comparativo das propriedades mecânicas dos compósitos: (a) PHBV; (b) PHBV/FC (80:20); (c) PHBV/FC/NaOH (80:20:05); (d) PHBV/FC/VTES (80:20:02) e (e) PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02).....	71
Figura 46: Temperatura do solo simulado durante o período de maturação (0 a 120 dias) e durante o teste de biodegradação das amostras (120 a 240 dias).....	72
Figura 47: Umidade e pH do solo simulado durante o período de maturação (0 a 120 dias) e durante o teste de biodegradação das amostras (120 a 240 dias).....	73
Figura 48: Gravuras dos fungos (à esquerda) e micrografias dos fungos presentes nas amostras de solo simulado (à direita): (a) <i>Fusarium</i> spp. (b) <i>Penicilium</i> spp. e (c) <i>Trichoderma</i> spp.	75
Figura 49: Micrografias das superfícies com biofilme aderido nos compósitos.	76
Figura 50: Micrografias de MEV da superfície das amostras dos compósitos expostos ao solo simulado onde observou-se fungos (a) <i>Penicilium</i> spp. e (b) <i>Trichoderma</i> spp., com magnitude de 1000x.	77
Figura 51: Fotografias das superfícies das amostras expostas ao solo simulado, com ampliação de 5x.	78
Figura 52: Fotografias das superfícies das amostras antes e depois da exposição ao solo simulado por 120 dias.	79
Figura 53: Micrografias de MEV das amostras expostas ao solo simulado, com magnitude de 1000x.	80
Figura 54: FTIR para os compósitos antes e após a exposição ao solo simulado: (a) PHBV; (b) PHBV/FC (80:20); (c) PHBV/FC/NaOH (80:20:05); (d) PHBV/FC/VTES (80:20:02); (e) PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02).....	83
Figura 55: Termogramas de TGA e DTGA para (a) PHBV; (b) PHBV/FC (80:20); (c) PHBV/FC/NaOH (80:20:05); (d) PHBV/FC/VTES (80:20:02) e (e) PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02).....	85

Figura 56: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para as amostras expostas ao solo simulado.	88
Figura 57: Perda de massa das amostras expostas ao solo simulação.	90

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

ASTM	–	<i>American Society for Testing and Material Standards</i>
ATR	–	Refletância total atenuada
DTGA	–	Análise da derivada termogravimétrica
FC	–	Fibra de curauá
FTIR	–	Infravermelho com transformada de Fourier
HB	–	hidroxibutirato
HDT	–	Temperatura de deflexão térmica
HV	–	hidroxivalerato
DSC	–	Calorimetria exploratória diferencial
LAFIT	–	Laboratório de Fitopatologia
LAPAM	–	Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais
LQFS	–	Laboratório de Química e Fertilidade do Solo
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
PHA	–	polihidroxialcanoatos
PHB	–	poli(hidroxibutirato)
PHBV	–	poli(hidroxibutirato-co-valerato)
TGA	–	Análise termogravimétrica
VTES	–	Viniltrietoxissilano
Xc	–	Grau de cristalinidade
ΔH_f	–	Variação da entalpia de fusão

RESUMO

Os compósitos são materiais constituídos por dois ou mais materiais diferentes, formando uma classe de materiais heterogêneos que diferem entre si nas propriedades físicas e químicas. Recentes estudos sobre compósitos de polímeros biodegradáveis reforçados com fibras naturais mostram que estes materiais, além de totalmente biodegradáveis, apresentam propriedades térmicas e mecânicas superiores às de polímeros convencionais. O poli(hidroxibutirato-*co*-valerato) – PHBV - é um polímero biodegradável, da família dos polihidroxialcanoatos (PHAs), com propriedades mecânicas semelhantes as do polipropileno. As fibras de curauá têm alta resistência mecânica quando comparadas com outras fibras como juta, sisal e linho. O presente trabalho tem por objetivo avaliar a incorporação de fibras de curauá à matriz de PHBV, considerando a influência do teor de fibra, da aplicação de um pré-tratamento alcalino sobre as fibras, e a adição de um agente de acoplamento (viniltriétoxissilano). Os compósitos foram obtidos por processo de extrusão e injeção e foram avaliadas suas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e de biodegradação, além da identificação dos grupos funcionais. Os resultados demonstraram que os compósitos de PHBV reforçados com 20% m/m de fibras de curauá possuem propriedades superiores às do polímero puro. O pré-tratamento alcalino removeu a lignina e a hemicelulose das fibras, o que promoveu um aumento de sua rugosidade aparente, aumentando a aderência da fibra à matriz. Os compósitos com fibras tratadas com solução alcalina com concentração de 5% NaOH apresentaram melhores as propriedades mecânicas. O viniltriétoxissilano - VTES - aplicado sobre as fibras promoveu uma melhor adesão entre as fibras e a matriz, sendo que os compósitos com 2% de VTES apresentaram aumento nas propriedades mecânicas e térmicas. A combinação do pré-tratamento alcalino com o uso do agente de acoplamento provocou um aumento nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos. O ensaio de exposição ao solo simulado mostrou que as fibras de curauá auxiliaram na biodegradação dos compósitos. Conclui-se que compósitos de PHBV com fibras de curauá tratadas com solução de NaOH e com o uso de VTES apresentam propriedades térmicas, mecânicas e de degradação superiores as do polímero puro, podendo ser utilizados como material de engenharia.

Palavras-chave: compósitos, PHBV, fibras de curauá, biodegradação.

ABSTRACT

Composites are materials composed of two or more different materials, forming a heterogeneous class of materials which differ in physical and chemical properties. Recent studies on biodegradable polymer composites reinforced with natural fibers show that these materials, in addition to totally biodegradable, present thermal and mechanical properties superior to those of conventional polymers. Poly(hydroxybutyrate-*co*-valerate) – PHBV - is a biodegradable polymer, inside the family of polyhydroxyalkanoates (PHAs) with mechanical properties similar to those of polypropylene. Curauá fibers have high strength when compared with other fibers such as jute, sisal and flax. This study aims to evaluate the incorporation of curauá fibers to the PHBV matrix, considering the influence of fiber content, the application of an alkaline pretreatment on the fibers, and the addition of a coupling agent (vinyl-trietoxi-silane). The composites were obtained by extrusion and injection and were evaluated its thermal properties, mechanical, morphological and biodegradation beyond the identification of functional groups. The results demonstrate that PHBV composites reinforced with 20% m / m of curauá fiber have properties superior to those of pure polymer. The alkaline pretreatment removed lignin and hemicellulose fibers, which promoted an increase in its apparent roughness, increasing the adhesion of the fiber to the matrix. The composites with fibers treated with alkaline solution with a concentration of 5% NaOH showed better mechanical properties. The vinyl-trietoxi-silane - VTES - applied on the fibers stimulated a better adhesion between the fibers and the matrix, and the composite with 2% VTES showed increased mechanical and thermal properties. The combination of the alkaline pretreatment and the coupling agent led to an increase in thermal and mechanical properties of the composites. The test of exposure to simulated soil showed that the curauá fibers collaborated in the composite biodegradation process. It was concluded that PHBV composites with curauá fibers treated with NaOH solution and using VTES exhibit thermal, mechanical and degradation superior to the pure polymer, and thus, can be used as an engineering material.

Palavras-chave: composites, PHBV, curauá fibers, biodegradation.

1 INTRODUÇÃO

A expectativa com a diminuição das reservas de petróleo e com a elevação dos custos para sua obtenção, aliadas à crescente preocupação com a preservação ambiental, vem exigindo soluções tecnológicas imediatas às necessidades de consumo mundial (SZOPA *et al.*, 2009; VILLANO *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2011). Uma interessante alternativa para diminuir o consumo e o impacto ambiental causado por polímeros convencionais produzidos a partir do petróleo é substituí-los por polímeros biodegradáveis (CGEE, 2010).

Os polímeros de fontes renováveis, tais como os derivados de amido, ácido polilático, polímeros celulósicos e polihidroxialcanoatos desempenham um papel importante, pois, além de serem biodegradáveis, têm a vantagem adicional de serem produzidos a partir de recursos renováveis, que, em princípio, são inesgotáveis (NATH *et al.*, 2008).

O aproveitamento de fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas no desenvolvimento de materiais compósitos tem sido foco de pesquisas (ARAÚJO *et al.*, 2008), pois algumas fibras vegetais como sisal, coco, cânhamo, entre outras, estão tendo aplicações em uma ampla gama de indústrias (CHEUNG *et al.*, 2009). O campo da pesquisa com fibras vegetais tem crescido com rapidez, especialmente devido às propriedades semelhantes às das fibras de vidro (JOHN *et al.*, 2008; DITTENBER *et al.*, 2012).

Dentro deste contexto, este trabalho avaliou a influência da incorporação de fibras de curauá a uma matriz de polimérica de poli(hidroxibutirato-*co*-valerato) (PHBV), visando o desenvolvimento de um novo compósito, proveniente de fontes renováveis com potencial aplicação na indústria de embalagens e automobilística.

2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA

Com a crescente responsabilidade ambiental as principais metas como a sustentabilidade, a ecologia industrial, a ecoeficiência, a química e a engenharia verde, estão integradas no desenvolvimento da próxima geração de materiais, produtos e processos.

O caráter inovador de um compósito com matriz biodegradável e fibras naturais, com propriedades superiores aos compósitos atuais e com alto potencial de biodegradabilidade, sugerem que esforços sejam destinados ao desenvolvimento e caracterização destes materiais, tornando-os competitivos com outros compósitos. É dentro deste contexto que se inserem os compósitos de PHBV e fibras de curauá, foco do presente estudo. Como não há relatos de pesquisas envolvendo estes compósitos, pretende-se com este estudo criar compósitos biodegradáveis, possíveis substitutos aos materiais utilizados atualmente. Adicionalmente, a obtenção de compósitos de PHBV com fibras de curauá, com subsequente produção em escala industrial, promoverá o desenvolvimento socioeconômico de comunidades brasileiras economicamente menos favorecidas, que tem como base o cultivo e a venda deste tipo de fibra natural.

Estes compósitos tem potencial de aplicação na indústria automotiva e de embalagens, pois a adição de fibras acelera a cristalização do polímero, melhorando a sua estabilidade dimensional. Além disso, acredita-se que a adição de fibras acelera a biodegradação do polímero, diminuindo o impacto ambiental deste compósito quando descartado.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver compósitos a partir de PHBV e fibras de curauá e avaliar a biodegradabilidade e suas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definir o teor de fibras ideal nos compósitos de PHBV com fibras de curauá com base em suas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas.
- Avaliar a influência da adição de um agente de acoplamento (VTES), em diferentes teores, nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos compósitos e definir o seu teor ideal.
- Avaliar o efeito do pré-tratamento alcalino sobre as fibras de curauá, realizado com solução de NaOH com diferentes concentrações, e a sua influência sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos compósitos, definindo a concentração de NaOH ideal.
- Combinar o pré-tratamento alcalino à aplicação do agente de acoplamento e verificar sua influência sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas dos compósitos.
- Avaliar os efeitos da degradabilidade em solo simulado sobre as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas nos compósitos que apresentaram melhor desempenho nas etapas anteriores.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Um polímero é considerado biodegradável se todos os seus componentes orgânicos sofrem uma biodegradação total (DE PAOLI, 2008). A biodegradação ocorre quando o polímero é usado como nutriente por um determinado grupo de microrganismos (bactérias, fungos ou algas) que co-existem no meio ambiente, convertendo-o a compostos mais simples, sendo mineralizados e redistribuídos por meio de ciclos elementares, tais como o do carbono, do nitrogênio e do enxofre (DE PAOLI, 2008; VILAPLANA *et al.*, 2010).

Polímeros biodegradáveis, especialmente os polihidroxialcanoatos (PHAs), são muito estudados devido a sua biodegradabilidade e à utilização de recursos renováveis para sua produção (CASTILHO *et al.*, 2009; JAVADI *et al.*, 2010). Os PHAs constituem uma classe geral de polímeros produzidos e acumulados como reserva de carbono e energia por inúmeros microrganismos.

Vários microrganismos são capazes de sintetizam PHAs, contudo, somente aqueles que conseguem acumular mais de 20% desses polímeros por massa seca de células são selecionados para a produção industrial, além disso, outros aspectos importantes são o crescimento rápido e sua habilidade de utilizar substratos de baixo custo (LENZ *et al.*, 2005). Os microrganismos como *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes*, *Alcaligenes latus*, *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas oleovorans*, *Paracoccus denitrificans*, *Protomonas extorquens* são capazes de armazenar PHA suficiente para produção em larga escala (CHANPRATEEP, 2010).

A família dos PHAs apresenta como polímeros mais pesquisados o poli(hidroxibutirato) - PHB e o copolímero poli(hidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato) – PHBV (VILLANO *et al.*, 2010; BATISTA *et al.*, 2010; JAVADI *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2011).

A produção do PHB constitui-se basicamente de duas etapas; uma etapa fermentativa, onde o microrganismo metaboliza o açúcar disponível no meio, proveniente da cana de açúcar, e acumula o PHB no interior da célula, como fonte de reserva de energia (Figura 1).

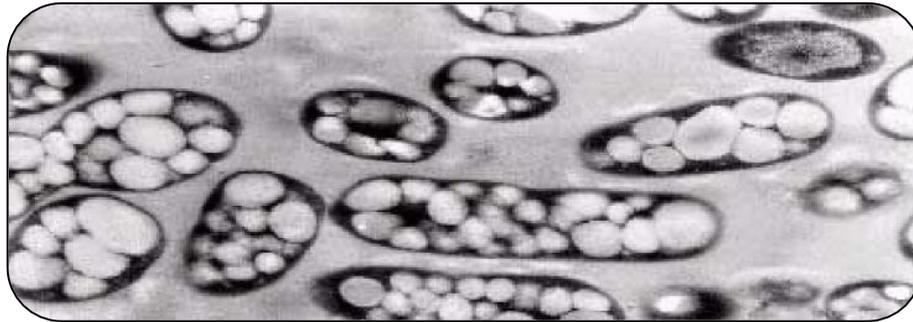


Figura 1: Micrografia de uma bactéria com grânulos de PHB armazenados.

Fonte: Silva *et al.* (2001)

O polímero acumulado no interior do microrganismo é então extraído e purificado até a obtenção do produto final sólido e seco, pronto para ser utilizado em processos convencionais de transformação de termoplásticos. Os esquema a seguir mostra as etapas do processo de produção do PHB (Figura 2) (CGEE, 2008).

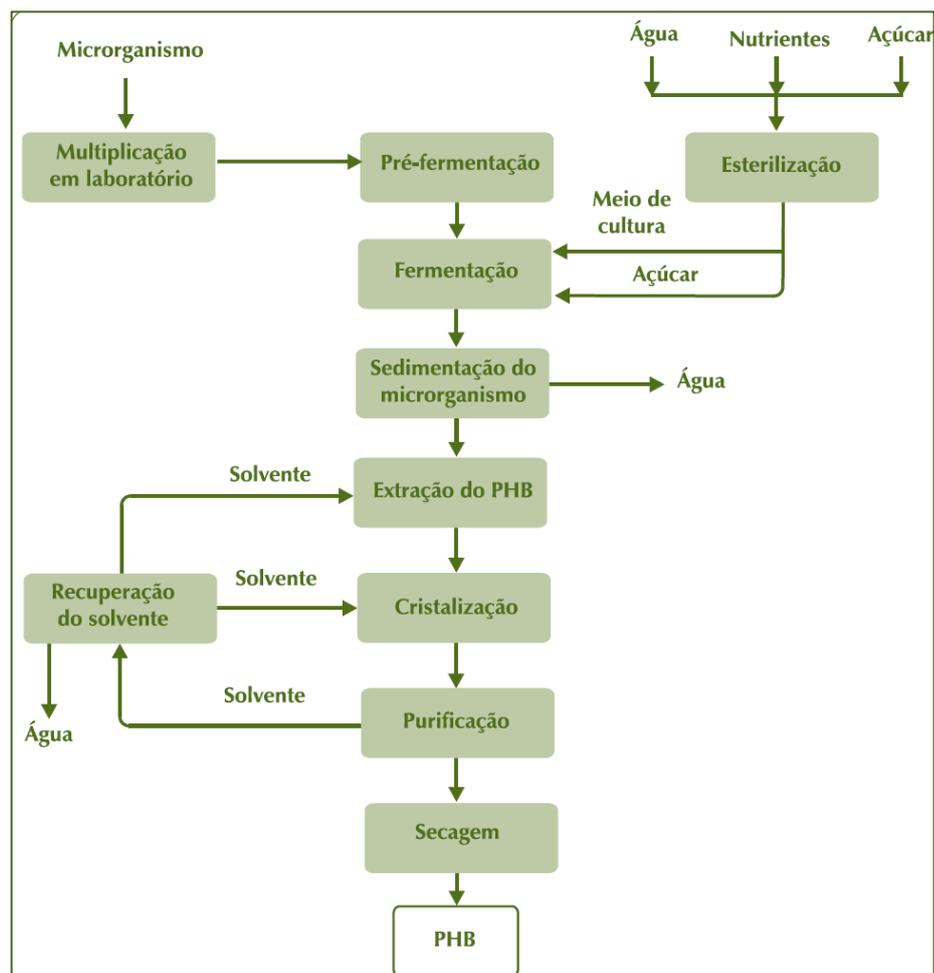


Figura 2: Diagrama de fluxo da produção de PHB com base no açúcar da cana.

Fonte: CGEE, 2008.

O processo de produção do PHB não gera resíduo, pois o bagaço da cana de açúcar é usado como fonte para a produção de energia elétrica e de vapor no próprio processo e os efluentes gerados são basicamente água e matéria orgânica da bactéria que, por sua vez, são lançados na lavoura de cana de açúcar como fertilizante orgânico (REDDY *et al.*, 2003).

Para a síntese do PHBV são incluídos na nutrição dos microrganismos, produtores de PHB, ácido propiônico e glicose (DE PAOLI, 2008; SINGH *et al.*, 2008). O PHBV é formado por unidades de 3-hidroxiacetato (HB) com segmentos aleatórios de 3-hidroxiacetato (HV), podendo ser encontrado com um percentual de HV variável (RICHARDS *et al.*, 2008), sendo fundamental o controle do pH do meio para regular a sua produção (VILLANO *et al.*, 2010).

O percentual de HV é responsável por mudanças significativas nas propriedades do copolímero em relação ao PHB (JAVADI *et al.*, 2010). Weng *et al.* (2011) realizaram testes de biodegradação em PHBV com diferentes concentrações de HV e constataram que a biodegradação ocorre por erosão da superfície ao interior, devido à ação de uma enzima. Através da análise de estabilidade térmica e massa molecular, foi comprovado que uma maior degradação está associada ao aumento do teor de HV. Assim, a concentração de HV na matriz de PHBV, além de modificar as propriedades mecânicas e térmicas, também interfere na sua biodegradação.

O PHBV é um polímero semi-cristalino com propriedades mecânicas e térmicas semelhantes as do polipropileno (PP) (MOHANTY *et al.*, 2005; BLEDZKI *et al.*, 2010; JAVADI *et al.*, 2010; PIVSA-ART *et al.*, 2011; MARTELLI *et al.*, 2012). Estas características o tornam um potencial substituto para resinas de petróleo, com aplicações na indústria automotiva e aplicações biomédicas, como válvulas cardíacas e produtos ortopédicos (LUCCHESI *et al.*, 2008; JAVADI *et al.*, 2010). Comercialmente, o PHBV já foi utilizado para a fabricação de garrafas compostáveis, bem como fraldas biodegradáveis, material de embalagem para alimentos (BUCCI *et al.*, 2007) e para aplicações biomédicas (STEVENS *et al.*, 1999; VOLOVA *et al.*, 2003). A estrutura química do PHBV é mostrada na Figura 3.

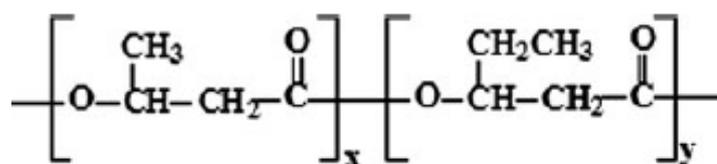


Figura 3: Fórmula estrutural do PHBV.

Fonte: Lemes *et al.*, 2010.

A biodegradação do PHB e do PHBV ocorre pela ação de enzimas chamadas PHB depolimerase, que são secretadas por microrganismos presentes no ambiente onde o polímero está disposto. A Figura 4 apresenta o mecanismo de ação da enzima durante a biodegradação do PHB (poliéster). Uma característica comum das depolimerases é um mecanismo de reação que utiliza três resíduos de aminoácidos: o aspartato, a histidina e a serina. O aspartato interage com o anel da histidina, formando uma ligação de hidrogênio. O anel da histidina é então orientado a interagir com a serina, sendo que a histina atua como base, provocando a desprotonação da serina, gerando um grupo alcóxido muito nucleofílico ($-O^-$). O grupo alcóxido é um nucleófilo forte e ataca a ligação éster do polímero, levando a formação de um grupo terminal álcool e de uma enzima acil-complexo. Posteriormente, a água ataca a ligação acil-enzima e produz um grupo terminal carboxil e uma enzima livre. Esse arranjo de serina, histidina e aspartato é denominado tríade catalítica. Os produtos da biodegradação são então absorvidos pelos microrganismos através da parede celular, sendo utilizados como fonte de carbono para o crescimento e metabolismo (LUCAS *et al.*, 2008).

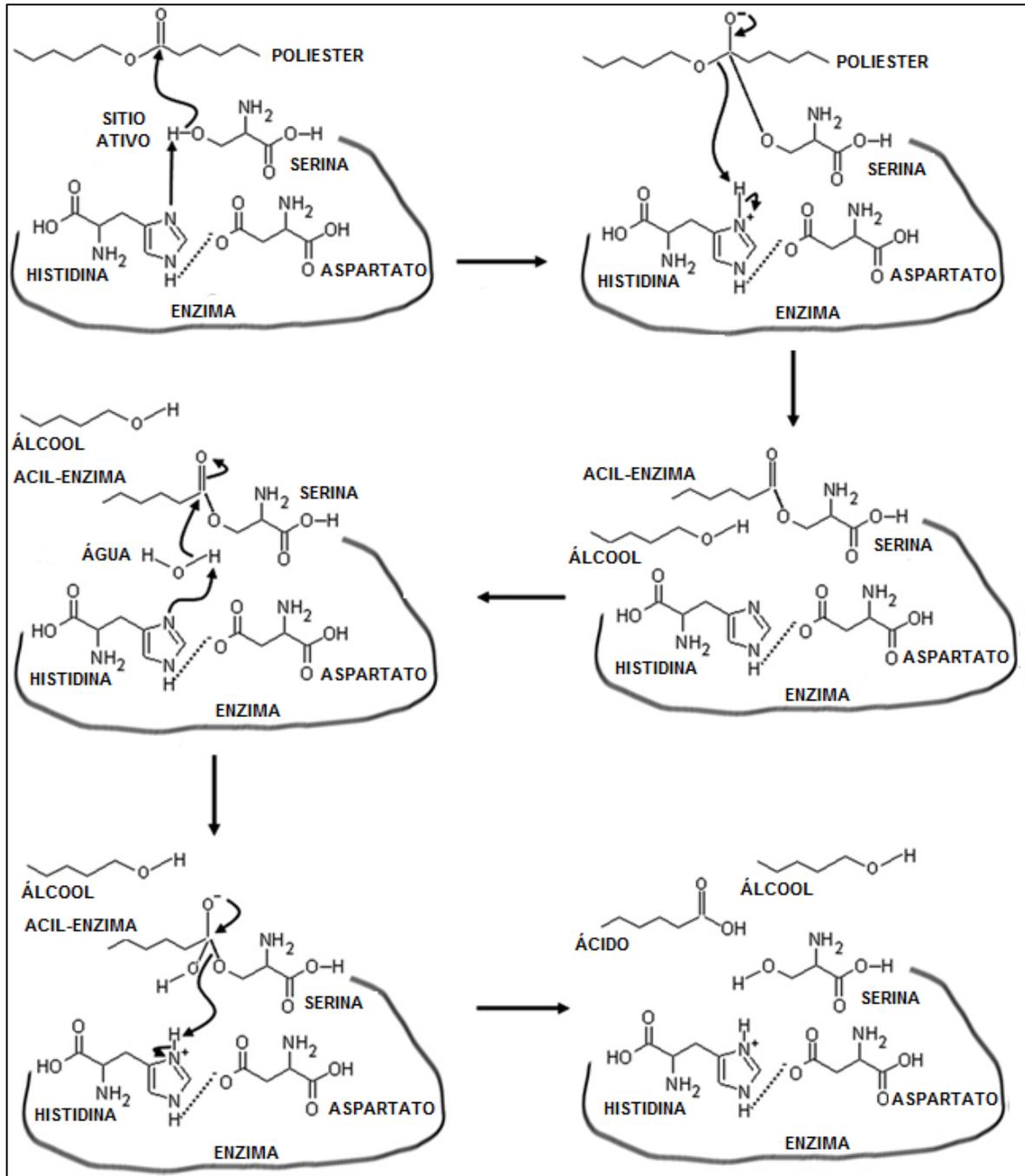


Figura 4: Representação do sítio catalítico da depolimerase e mecanismo de ação.

Fonte: Adaptado de Lucas *et al.* (2008)

Batista *et al.* (2010) testaram a biodegradação de compósitos de PHBV e pupunheira em solo simulado, conforme a norma ASTM G160-03. Os resultados mostraram que os compósitos degradaram mais rapidamente que o polímero puro, devido às cavidades formadas pela presença de partículas de pupunheira, que permitiram a entrada de água e de microrganismos na matriz, acelerando a biodegradação.

A velocidade de biodegradação destes polímeros depende de muitos fatores, especialmente aqueles relacionados ao ambiente como temperatura, nível de umidade, pH e nutrientes, e às características do material, como composição, cristalinidade, reatividade e área superficial (SUDESH *et al.*, 2002).

A norma ASTM G160-03 define o método de condução de avaliação da suscetibilidade microbiológica de um material não-metálico, quando exposto a condições naturais de solo. O acompanhamento do teste pode ser realizado pela da comparação de diferentes propriedades do material, antes e depois da sua exposição às condições da norma. Os microrganismos tipicamente usados em testes de biodegradabilidade de polímeros e que compõe o solo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Microrganismos tipicamente usados em testes de biodegradabilidade de polímeros.

Microrganismos	Espécies	Condições de desenvolvimento
Fungos	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Chaetomicum globosum</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Pullularia pullulana</i>	Requerem O ₂ e pH entre 4,5 e 5,0; crescem em temperaturas até 45 °C, sendo a faixa ótima entre 30 e 37 °C.
Bactérias	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Bacillus Cereus</i> , <i>Coryneformes bacterium</i> , <i>Bacillus sp.</i>	Podem ser aeróbicas ou anaeróbicas e crescem na faixa de pH entre 5,0 e 7,0 em uma ampla faixa de temperaturas.
Actinomicetas	<i>Streptomicetaceae</i>	Crescem aerobicamente em valores de pH entre 5,0 e 7,0 em uma ampla faixa de temperaturas.

Fonte: Adaptado de De Paoli, 2008.

Embora estudos mostrem o grande potencial do PHBV, a sua utilização industrial é ainda limitada devido à sua suscetibilidade de degradação em altas temperaturas de processamento (JAVADI *et al.*, 2010; BLEDZKI *et al.*, 2010) e a sua lenta taxa de cristalização (HUANG *et al.*, 2010), o que limitam sua aplicação comercial.

4.2 FIBRAS NATURAIS

O Brasil possui recursos naturais em abundância devido à suas condições climáticas favoráveis e solo fértil e, nesse sentido, uma grande variedade de fibras vegetais é produzida no país. Os principais objetivos da incorporação de fibras naturais de origem vegetal em

termoplásticos são a redução de massa com melhoria das propriedades mecânicas desses polímeros, como resistência mecânica e a melhoria da estabilidade dimensional do produto final (ARAÚJO *et al.*, 2010). Além disso, as fibras vegetais possuem menor densidade e ocasionam menor desgaste do que as sintéticas nos equipamentos convencionais de processamento de polímeros (SPINACÉ *et al.*, 2009a).

Fibras como sisal, coco, juta, rami, algodão, curauá e linho, entre outras, estão sendo estudadas como reforço em compósitos devido ao seu grande potencial (CHEUNG *et al.*, 2009), contudo, as condições adversas do clima ou problemas durante a colheita podem causar danos mecânicos e comprometer a qualidade das fibras extraídas (SUMMERSCALES *et al.*, 2010). A temperatura de decomposição térmica das fibras lignocelulósicas é relatada em torno de 200 °C (SPINACÉ *et al.*, 2009a; SUMMERSCALES *et al.*, 2010), o que pode dificultar o seu processamento com alguns polímeros específicos, limitando a sua utilização.

A eficiência do reforço de fibra vegetal está relacionada com a natureza de celulose e sua cristalinidade. O principal componente das fibras vegetais (Figura 5) é a celulose, onde as fibrilas são alinhadas ao longo do comprimento da fibra, o que torna máxima a resistência à tração e à flexão, além de fornecer rigidez (JOHN *et al.*, 2008). A molécula de celulose é hidrofílica e, portanto, as propriedades das fibras são sensíveis à umidade relativa do ambiente em que são processadas e/ou utilizadas (SUMMERSCALES *et al.*, 2010). Observações feitas por microscopia eletrônica de varredura revelam que as fibras vegetais são compostas por um feixe simples de fibrilas cobertas e ligadas pela lignina; assim, a lignina influencia na estrutura, nas propriedades e na morfologia das fibras naturais (AMARASEKERA *et al.*, 2009).

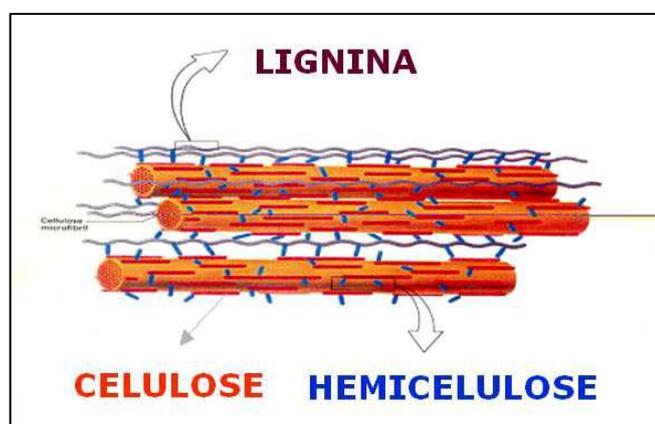


Figura 5: Estrutura das fibras vegetais.

Fonte: Adaptado de Aguiar, 2010.

O curauá (*Ananas erectifolius* L.B. Smith) é uma bromélia característica da Amazônia paraense (Figura 6a). As folhas, são rígidas e eretas, têm superfície plana e com espinhos e seus fruto, semelhante à um abacaxi, não é consumido, pois é muito fibroso (Figura 6b). As fibras são extraídas de suas folhas e expostas ao ar para secagem (Figura 6c) e são muito utilizadas na indústria devido a sua resistência, maciez, leveza e reciclabilidade, (GOMES *et al.*, 2007). Os processos que envolvem a seleção das fibras, lavagem e secagem são de extrema importância quando estas fibras são utilizadas como reforço em materiais compósitos, com influência significativa nas propriedades mecânicas. (SILVA *et al.*, 2008).

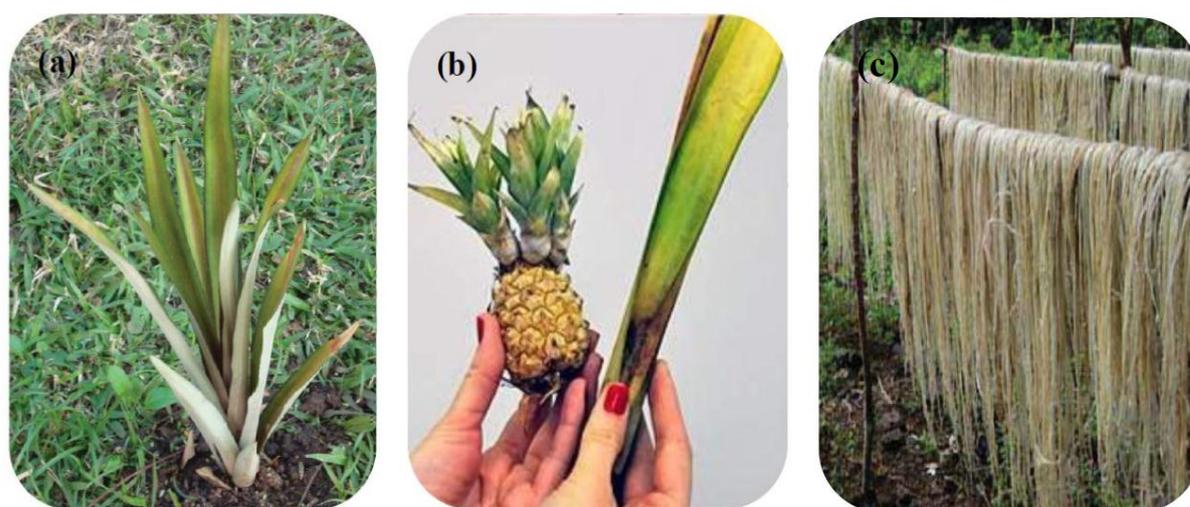


Figura 6: Curauá: bromélia (a), fruto e folha (b) e fibra (c).

Fonte: Adaptado de Amarasekera *et al.* (2009).

Existem duas variações de curauá, o branco e o roxo e, segundo análise realizada por Silva *et al.* (2008), não existem diferenças significativas entre elas, de tal forma que ambas podem ser usados sem distinção na fabricação de compósitos. A fibra de curauá consiste de aproximadamente 73% de celulose, 10% de hemicelulose, 7,5 % de lignina, 8% de umidade, sendo o restante cinzas (AMARASEKERA *et al.*, 2009).

As fibras de curauá têm alta resistência mecânica quando comparadas com outras fibras como juta, sisal e linho. Em comparação com fibras de vidro, apresentam melhores propriedades mecânicas, como rigidez, resistência ao impacto e flexibilidade (ARAÚJO *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2008; AMARASEKERA *et al.*, 2009). Outras propriedades desejáveis relacionadas ao processamento incluem baixa abrasão no equipamento e menor consumo de energia (ARAÚJO *et al.*, 2008).

4.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Os compósitos são constituídos por dois ou mais materiais, formando uma classe de materiais heterogêneos que diferem nas propriedades físicas e químicas de cada um. A finalidade da composição de diferentes materiais é criar um novo material adequado as diversas situações de uso. Trata-se de uma matriz (ligante) que dá forma à peça e transfere os esforços para o material de reforço. A matriz pode ser composta por material metálico, cerâmico ou polimérico, bem como a fase de reforço (NETO & PARDINI, 2006).

As fibras sintéticas, como fibra de vidro, fibras de carbono e fibras metálicas, são usadas rotineiramente pela indústria como reforço em compósitos para obter materiais com propriedades mecânicas melhoradas (ARAÚJO *et al.*, 2010). No entanto, essas fibras sintéticas apresentam desvantagens tais como alto consumo energético para sua produção, custos elevados em comparação com outras cargas, alta abrasão aos equipamentos de processamento e a difícil degradabilidade (ARAÚJO *et al.*, 2010).

Uma tendência mundial crescente para a utilização máxima dos recursos naturais através de novos processos e produtos tem conduzido ao estudo e exploração de tais materiais provenientes de fontes naturais renováveis (JOHN *et al.*, 2008). Dentro deste contexto enquadram-se as fibras vegetais, obtidas a partir de recursos renováveis e com baixo custo - dependendo do desenvolvimento da sua agricultura de forma sustentável (SATYANARAYANA *et al.*, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2010).

Estudos mostraram que compósitos com fibras naturais têm propriedades mecânicas superiores ao polímero puro (BORSOI *et al.*, 2011; POLETTI *et al.*, 2011; SRUBAR III *et al.*, 2012;) e que a capacidade de processamento dos compósitos reforçados com fibras vegetais está diretamente relacionada ao índice de fluidez da matriz e ao teor de fibras utilizado (MANO *et al.*, 2010). Bledzki *et al.* (2010) reforçaram a matriz do PHBV com fibras de abacaxi, juta e celulose para comparar com a matriz do PP também reforçada com as mesmas fibras. Segundo seu estudo, o reforço com as fibras aumentou a tensão elástica e a resistência mecânica em todas as matrizes.

4.3.1 Adesão Fibra/Matriz

A interação entre os componentes de um compósito está centrada nas características da interface entre eles, a qual deve permitir uma transferência eficiente de tensão da matriz para o reforço. Um dos efeitos que contribuem para a adesão na interface é a atração física entre

átomos polares da matriz e do reforço. Problemas de adesão entre a fibra e a matriz polimérica podem diminuir a transferência de esforços, comprometendo as propriedades mecânicas do compósito (SREEKUMAR *et al.*, 2009). Assim, para promover uma maior adesão, as fibras são submetidas a um pré-tratamento superficial apropriado e/ou um agente de acoplamento é adicionado ao compósito.

4.3.1.1 Agente de Acoplamento

Os agentes de acoplamento podem ser aditivos químicos ou polímeros quimicamente modificados por materiais reativos que possuem propriedades intermediárias entre as duas fases do compósito e que, quando adicionados aos compostos poliméricos, produzem grande força adesiva entre as partículas da carga e as moléculas poliméricas, funcionando como elemento de ligação (XIE *et al.*, 2010). Esses materiais são utilizados também como modificadores de superfície, agentes reticulantes e precursores para síntese de polímeros.

Entre os agentes de acoplamento mais utilizados em compósitos estão os silanos, sendo sua ampla aplicação baseada em sua multifuncionalidade. Estudos de Xie *et al.* (2010) mostraram que os silanos de grupos organofuncionais metacrilóxi e vinil têm alta reatividade com matrizes de poliéster e segundo o estudo de Pothen *et al.* (2002), dentre vários organossilanos testados como agente de acoplamento em compósitos de matriz poliéster e fibras naturais, o viniltriétoxissilano (VTES) foi o que desempenhou melhores resultados nas propriedades mecânicas do compósito final. A estrutura química do VTES é mostrada na Figura 7.

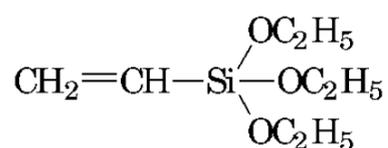


Figura 7: Estrutura química do viniltriétoxissilano – VTES.

Fonte: Pothen *et al.* (2002).

Segundo Cech *et al.* (2006) a molécula de VTES é multifuncional e reage em umas das extremidades com a superfície da fibra e na outra extremidade com a matriz polimérica. O

grupo etoxi (R: $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) representa uma unidade hidrolizável e assim o silano é hidrolisado para o correspondente silanol (Figura 8a). Estas moléculas de silanol formam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilo presentes na superfície de fibra (Figura 8b). As reações de condensação ocorrem, tanto na interface silanol/fibra e entre as moléculas vizinhas ao silanol (Figura 8c). O resultado é uma camada de polisiloxano aderente à superfície da fibra, que apresenta uma variedade de grupos vinilo (M: $-\text{CH}=\text{CH}_2$) orientados na outra extremidade. O grupo vinilo reage com a matriz polimérica durante a polimerização (Figura 8d) (SANTOS *et al.*, 2010; XIE *et al.*, 2010).

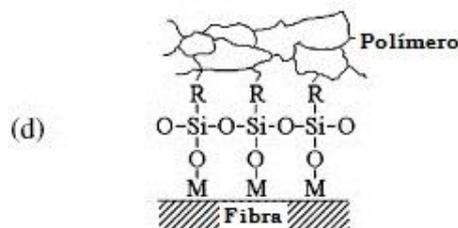
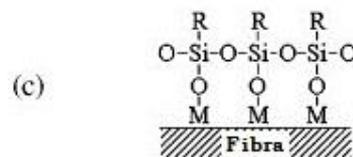
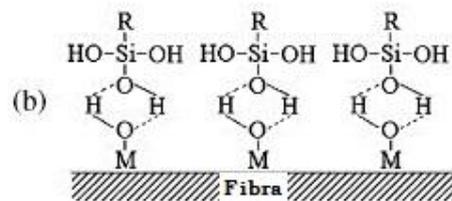


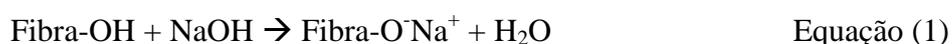
Figura 8: Representação da ação dos silanos como agentes de acoplamento em compósitos: (a) hidrólise, (b) adsorção química, (c) condensação e (d) ligação.

Fonte: Adaptado de Cech *et al.* (2006)

Existem diferentes meios de se aplicar os silanos sobre as fibras naturais, sendo que uns promovem o tratamento da superfície da fibra e outros promovem a modificação da parede celular da fibra. A pulverização do silano em solução aquosa é um método relativamente fácil de tratar a superfície da fibra, pois reveste apenas a camada externa da fibra, deixando as paredes celulares internas sem tratamento (XIE *et al.*, 2010).

4.3.1.2 Tratamento Alcalino

O tratamento alcalino, normalmente realizado em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), é um dos tratamentos químicos mais usados para as diversas fibras vegetais. A modificação ocasionada por esse tratamento é o rompimento da ligação de hidrogênio no grupo hidroxila (OH) presente na estrutura da fibra, aumentando assim a rugosidade superficial (AMICO *et al.*, 2005; SGHAIER *et al.*, 2012). Segundo Barreto *et al.* (2011) a equação 1 representa a interação entre a fibra e a solução de NaOH.



Este tratamento remove certa quantidade de lignina, cera e óleos que recobrem a superfície externa da parede celular da fibra, despolimerizando a celulose. A adição de solução aquosa de NaOH na fibra promove a ionização do grupo OH a alcóxido (LI *et al.*, 2007). Embora esse tratamento aumente a adesão com uma matriz polimérica, a resistência mecânica da fibra pode ser significativamente reduzida dependendo da concentração da solução alcalina (LI *et al.*, 2007; AMICO *et al.*, 2005), comprometendo a resistência do compósito fabricado com estas fibras.

Corrêa *et al.* (2009), ao avaliar a composição dos principais constituintes da fibra de curauá após o tratamento com solução de NaOH, constataram o aumento do conteúdo de celulose em cerca de 18,5% e a diminuição dos demais componentes da celulose em relação à fibra original, o que facilita a adesão da fibra à matriz.

5 METODOLOGIA

5.1 MATERIAIS

Utilizou-se o polímero PHBV em grânulos, produzido pela PHB Industrial - marca Biocycle, lote FE 132 - contendo 18,25 % (m/m) de hidroxivalerato (HV). As fibras de curauá, provenientes do município de Santarém, no Pará, foram compradas do Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária (CEAPAC). Como reagentes foram empregados do hidróxido de sódio P.A., marca Sigma-Aldrich, e o viniltriétoxissilano P.A. (VTES), líquido em temperatura ambiente, da marca Aldrich Chemical Company.

O solo simulado, utilizado para a avaliação da biodegradabilidade dos compósitos, foi produzido, seguindo as especificações da norma ASTM G160-03, com areia, terra e esterco de cavalo, coletados junto Posto Policial de Cavalaria Montada, na Universidade de Caxias do Sul, no município de Caxias do Sul - RS.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Preparação das Fibras

As fibras de curauá foram recebidas em forma de fibras longas, pós-colheita e secagem, sem nenhum tratamento prévio. As fibras foram penteadas para a remoção das cascas e das sujidades de sua superfície e em seguida, foram cortadas com o auxílio de um gabarito em 2,5 cm de comprimento. Posteriormente as fibras foram imersas em água destilada por cerca de 1 hora, sem agitação, e secas em estufa por 24 horas a 60 °C. As etapas de preparação das fibras estão ilustradas na Figura 9.

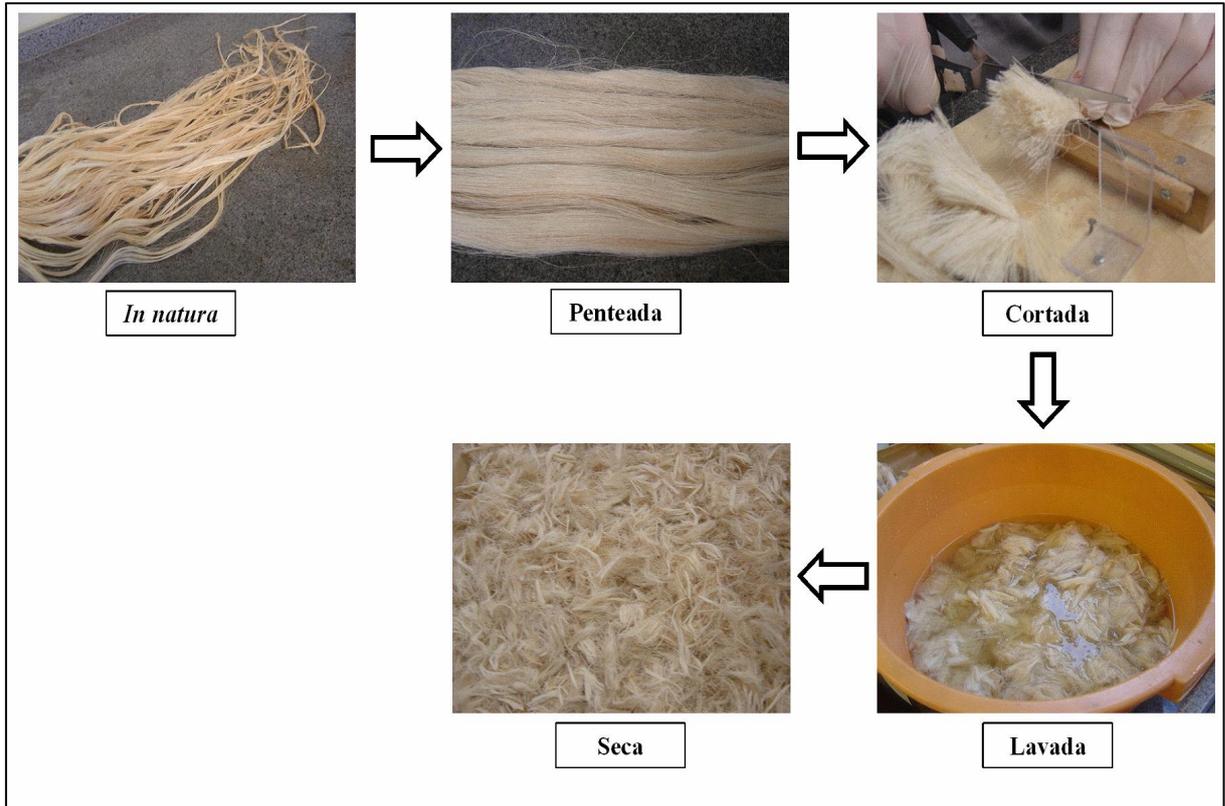


Figura 9: Etapas do processo de preparação das fibras de curauá.

5.2.2 Preparação dos Compósitos

O polímero e a fibra foram processados em uma extrusora monorroscas (modelo ES 35FR, marca SEIBT), com perfil de temperaturas variando de 150 a 160 °C e rotação de 50 rpm, a fim de promover uma pré-mistura e facilitar as demais etapas do processamento. O material extrusado foi moído em moinho de facas (Primotécnica, modelo 1001) e submetido a uma segunda extrusão em extrusora dupla-roscas co-rotacional (MH Equipamentos, modelo COR 20-32-LAB), com 8 zonas de aquecimento e perfil de temperatura variando de 150 a 165 °C, rotação de 200 rpm e perfil da rosca mostrado na Figura 10, sendo o seu diâmetro de 20mm e L/D=32. O material foi novamente moído e posteriormente moldado por injeção (Himaco Hidráulicos e Máquinas Ltda., modelo LHS 150-80) com perfil de temperaturas de 145, 155 e 160 °C e velocidade da rosca de 100 rpm. Antes de cada etapa do processo o material foi mantido por 24 h em estufa a 60 °C, para a remoção da umidade. Foram testados diferentes teores de fibra, variando-se de 10, 20 e 30% em massa.



Figura 10: Perfil da rosca utilizada na extrusora dupla-rosca.

A sequência do processo de desenvolvimento dos compósitos está ilustrada na Figura 11.



Figura 11: Sequência do processo de desenvolvimento dos compósitos.

5.2.2.1 Utilização do Agente de Acoplamento

Nos compósitos com teor de fibra definido utilizou-se como agente de acoplamento o VTES em diferentes proporções, variando-se em 1, 2 e 5 % (m/m) em relação a massa de fibras, conforme verificado na literatura (XIE *et al.*, 2010). Pulverizou-se o VTES diretamente sobre as fibras (sem pré-tratamento) durante a alimentação na extrusora monorrosca.

5.2.2.2 Aplicação do Pré-Tratamento Alcalino

Nos compósitos com teor de fibra definido, aplicou-se um pré-tratamento alcalino na fibra, utilizando-se hidróxido de sódio P.A., diluído em água destilada, variando-se as concentrações em 1, 5 e 10 % (m/v), conforme verificado na literatura (BARRETO *et al.*, 2011). As fibras permaneceram imersas na solução de NaOH, na proporção de 10:1 (solução:fibras), por 2 horas a uma temperatura de 50 °C. Posteriormente, as fibras foram lavadas com água destilada até que a solução de lavagem remanescente apresentasse pH 7,0 e em seguida as fibras foram secas em estufa a uma temperatura de 60 °C por 12 horas.

5.2.2.3 Combinação do Pré-Tratamento Alcalino com o Agente de Acoplamento

Na utilização combinada do tratamento alcalino e adição do agente de acoplamento, as fibras, previamente tratadas em solução de NaOH, receberam a adição do VTES no momento da extrusão, considerando a melhor concentração obtida destes reagentes quando empregados individualmente.

A Figura 12 apresenta o fluxograma utilizado no desenvolvimento dos compósitos e na Tabela 2 está descrita a nomenclatura utilizada na identificação das amostras.

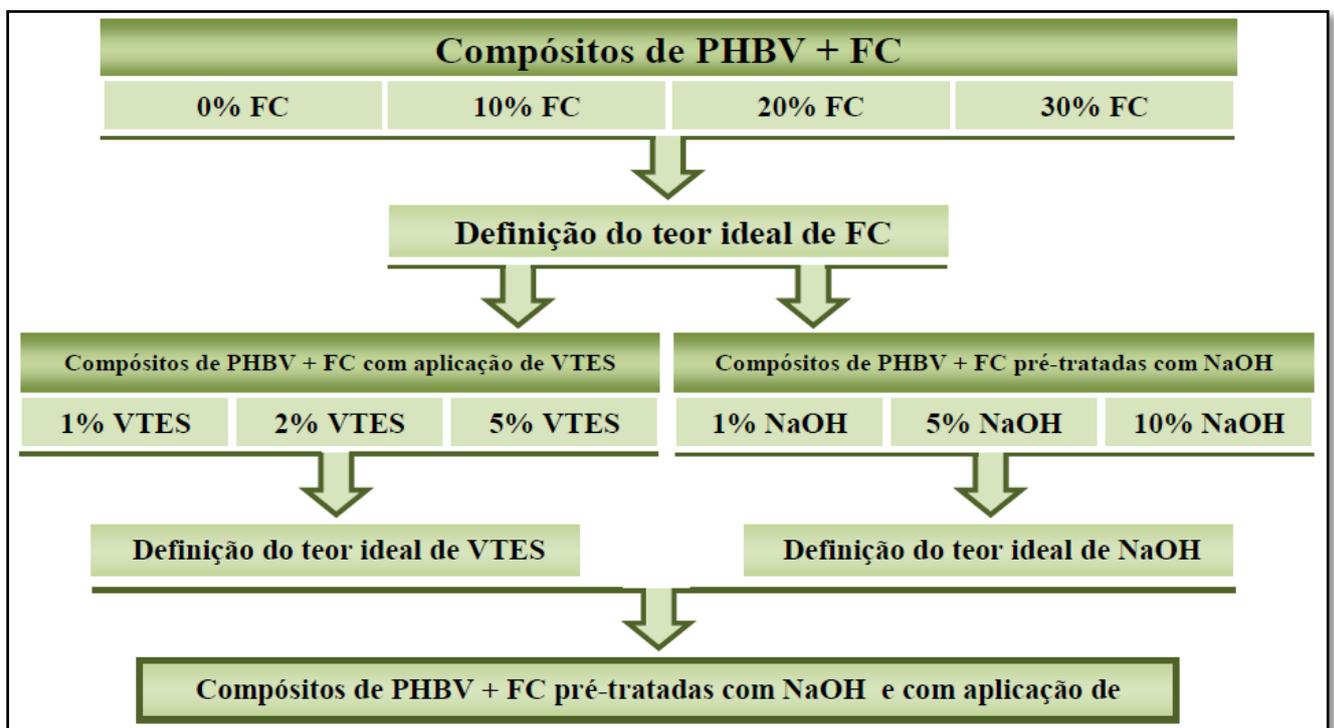


Figura 12: Fluxograma de obtenção dos compósitos.

Tabela 2: Nomenclatura utilizada na identificação das amostras.

AMOSTRA	PHBV %(m/m)	FC %(m/m)	NaOH %(m/v)	VTES %(m/m)
PHBV	100	-	-	-
PHBV/FC (90:10)	90	10	-	-
PHBV/FC (80:20)	80	20	-	-
PHBV/FC (70:30)	70	30	-	-
PHBV/FC/VTES (80:20:01)	80	20	-	1
PHBV/FC/VTES (80:20:02)	80	20	-	2
PHBV/FC/VTES (80:20:05)	80	20	-	5
PHBV/FC/NaOH (80:20:01)	80	20	1	-
PHBV/FC/NaOH (80:20:05)	80	20	5	-
PHBV/FC/NaOH (80:20:10)	80	20	10	-
PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02)	80	20	5	2

5.2.3 Avaliação da biodegradabilidade em solo simulado

O solo simulado, utilizado para a avaliação da biodegradabilidade dos compósitos, foi preparado, conforme a norma ASTM G160-03, com três partes iguais de terra, areia e esterco de cavalo, totalizando 90 kg de solo. Inicialmente peneirou-se a areia e a terra em uma peneira 10 *mesh Tyler* e o esterco foi desfiado manualmente, em função do alto teor de umidade (Figura 13a). Os materiais foram colocados em uma betoneira e misturados por 30 minutos, até se tornarem uma mistura homogênea (Figura 13b). O solo foi então disposto em uma estufa (Figura 13c), localizado na área externa do Laboratório de Polímeros, junto ao bloco V, da Universidade de Caxias do Sul. Esta estufa consiste em uma caixa de madeira, forrada com lona, colocada sobre uma estrutura a 1,5 m do chão, e coberta com lona transparente (Figura 13d).



Figura 13: Preparação do solo simulado: (a) Materiais utilizados: areia, terra e esterco; (b) betoneira utilizada para misturar os materiais; (c) caixa com o solo disposto e (d) estufa coberta.

O solo permaneceu em processo de maturação durante 4 meses e, durante este período, realizou-se a verificação diária da temperatura do solo, com o auxílio de termômetros de mercúrio, e o controle da umidade e do pH a cada 15 dias. Segundo a norma utilizada, o solo deveria permanecer com umidade entre 20 e 30% e pH entre 6,5 e 7,5.

Segundo a norma utilizada, após o tempo de maturação, deve-se avaliar a eficácia da degradação biológica do solo através de um teste com amostras de tecido de algodão. O tecido de 100% algodão virgem, com gramatura de 460 g/cm² (ITM - Indústria Têxtil H. Milagre, localizada na cidade de Farroupilha) foi utilizado para preparar 5 amostras, cortadas em dimensões de corpo de prova para ensaio de tração de tecidos de algodão, conforme adaptação da norma ABNT NBR 11912:01. As amostras ficaram expostas ao solo simulado durante 5 dias e posteriormente foram secas em estufa a 70 °C durante 3 horas e então, submetidas aos ensaios de tração. Conforme especificação da norma utilizada, o solo encontra-se em

condições ideais para utilização no teste de biodegradação quando o tecido indicado perder, após o tempo de exposição, 50% ou mais de suas propriedades mecânicas.

Confirmadas as condições do solo após a maturação, 5 amostras de cada compósito selecionado foram enterradas (5 replicatas), conforme mostrado na Figura 14, e permaneceram no solo por períodos de 30, 60, 90 e 120 dias – utilizou-se corpos de prova do ensaio de tração, conforme norma ASTM D638-10. Durante o período do teste realizou-se a verificação diária da temperatura do solo e quinzenal da umidade e do pH do solo, conforme solicitado pela norma.



Figura 14: Disposição dos corpos de prova no solo simulado.

As amostras retiradas do solo, nos períodos determinados, foram lavadas com água destilada, a fim de remover o excesso de solo aderido à superfície, e colocadas em um dessecador por 96 horas, para posterior caracterização.

Durante o período de maturação e a cada retirada dos corpos de prova, amostras de solo foram coletadas e encaminhadas a laboratórios da Universidade de Caxias de Sul para análises químicas e biológicas. Pelas análises do Laboratório de Química e Fertilidade do Solo (LQFS) foram determinados os percentuais de matéria orgânica e argila presentes no solo, conforme NBR ISO/IEC 17025-05.

No Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) foram analisados pH, umidade, sólidos voláteis, carbono orgânico total, nitrogênio total e fósforo total, conforme metodologias descritas em Tedesco *et al.* (1995). No Laboratório de Fitopatologia (LAFIT) foram isolados e identificados os microrganismos de solo, conforme metodologias descritas em Alfenas, A. C. *et al.* (2007) e Bergamin, A. F. *et al.* (1995).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

5.3.1 Avaliação das Fibras nos Compósitos

Pesou-se 5 amostras de cada compósito preparado com diferentes teores de FC (utilizou-se corpos de prova do ensaio flexão, previamente secos em estufa); posteriormente, promoveu-se a extração da matriz polimérica mediante solubilização do PHBV em tolueno à quente (135 °C) sob agitação por 3 hora. Após a solubilização da matriz, a solução foi filtrada a vácuo e as fibras residuais foram pesadas.

Para a determinação do teor de fibras em cada amostra utilizou-se a Equação 2, sendo que %FC refere-se à porcentagem de fibras de curauá presente na amostra testada, M_i à massa inicial da amostra (g) e M_f à massa final da amostra após filtração (g).

$$\%FC = \left[\frac{M_f}{M_i} \right] * 100 \quad \text{Equação (2)}$$

A massa de fibras remanescente da filtragem foi lavada com água destilada e seca em estufa, por 12 horas a 60°C. Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, mediu-se o comprimento (L) e o diâmetro final (ϕ) das fibras, sendo que foram realizadas 10 medições em 10 amostras diferentes. Para determinação da razão de aspecto (RA) das fibras utilizou-se a Equação 3.

$$RA = \frac{L}{\phi} \quad \text{Equação (3)}$$

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 Superscan, com uma tensão de aceleração de 10 kV e amostras fraturadas criogenicamente.

5.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi realizada empregando a técnica de refletância total atenuada (ATR) em equipamento Nicolet IS10 Termo Scientific, onde cada espectro foi obtido pelo desempenho de 32 varreduras entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

5.3.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em equipamento Shimadzu TGA-50, na faixa de temperatura de 23 °C a 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL.min⁻¹. A massa utilizada foi de aproximadamente 10 mg do material moído criogenicamente.

5.3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas pelo ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento DSC-60 da Shimadzu, segundo norma ASTM D3418-08, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹ e com um fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio (N₂). No ensaio utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra do material moído criogenicamente.

O índice de cristalinidade (X_c) foi calculado utilizando-se a Equação 4, sendo ΔH_f é a variação da entalpia de fusão da amostra (J.g⁻¹), $\Delta H_{f\ 100\% \text{ cristalino}}$ é a variação da entalpia de fusão para a amostra hipoteticamente 100% cristalino (J.g⁻¹) e W é a fração, em massa, do polímero PHBV no compósito (LUCAS, 2001). Utilizou-se o valor de $\Delta H_{f\ 100\% \text{ cristalino}}$ para o PHBV com cerca de 20% de HV como 109 J/g, conforme sugerido por Qiu *et al.* (2005), Buzarovska *et al.* (2009) e Singh *et al.* (2010).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f\ 100\% \text{ cristalino}} * W} * 100 \quad \text{Equação (4)}$$

5.3.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

As análises de HDT foram realizadas em equipamento CEAST, modelo HDT/6 VICAT. Foi utilizado taxa de aquecimento de 120 °C.h⁻¹ com uma carga aplicada de 0,45 MPa, de acordo com o método A da norma ASTM D648-07, sendo a medida realizada quando o corpo de prova sofre uma deflexão igual a 0,25 mm.

5.3.7 Ensaios Mecânicos

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em conformidade com a ASTM D638-10, a uma velocidade de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, empregando uma máquina universal de ensaio EMIC DL 2000. Os ensaios de resistência à flexão foram realizados conforme as normas ASTM D790-10, utilizando-se célula de carga de 100 kgf e velocidade de $1,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. O ensaio de resistência ao impacto IZOD, sem entalhe, com pêndulo de 2,75 J foi realizado em equipamento da CEAST, modelo Resil 25, conforme a norma ASTM D256-10. A Figura 15 apresenta os modelos e as dimensões dos corpos de prova utilizados, sendo que, para cada ensaio utilizou-se 5 corpos de prova, que permaneceram por 48 h em um ambiente com fechado com temperatura de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e umidade de 50% ($\pm 10\%$).

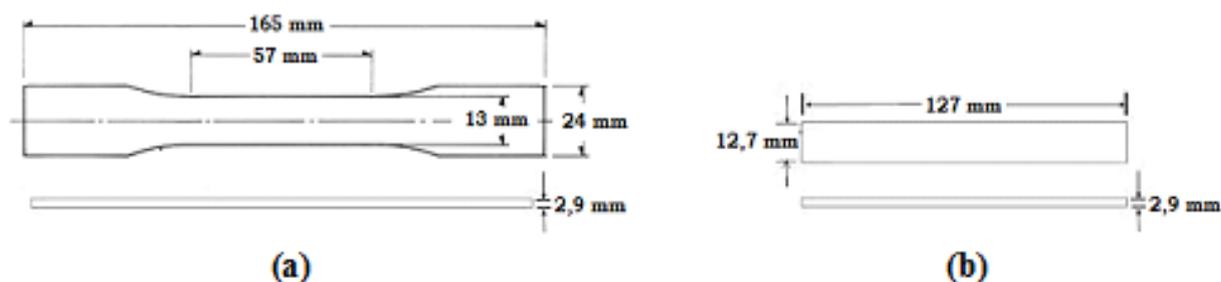


Figura 15: Modelos e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de resistência (a) à tração e (b) à flexão e ao impacto.

5.3.8 Perda de massa dos compósitos após exposição ao solo simulado

Utilizou-se 5 amostras que foram previamente pesadas antes de serem dispostas no solo simulado; após a retirada do solo simulado, as amostras foram lavadas com água destilada e colocadas em um dessecador por 5 dias; posteriormente as amostras foram novamente pesadas. Para o cálculo da porcentagem de perda de massa após exposição ao solo simulado, utilizou-se a Equação 5, sendo M_i refere-se à massa inicial da amostra (g) e M_f à massa final da amostra (g).

$$\text{Perda de massa} = \left[\frac{M_i - M_f}{M_i} \right] \times 100 \quad \text{Equação (5)}$$

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS DIFERENTES TEORES DE FIBRA DE CURAUÁ NOS COMPÓSITOS

6.1.1 Avaliação das Fibras nos Compósitos

O teor de fibras presente nos compósitos é apresentado na Tabela 3, onde os valores obtidos confirmam o percentual de fibra adicionado nos compósitos.

Tabela 3: Porcentagem média de FC nos compósitos

AMOSTRA	% FC
PHBV/FC (90:10)	9,74 ± 0,08
PHBV/FC (80:20)	20,45 ± 0,21
PHBV/FC (70:30)	29,81 ± 0,18

Observa-se na Tabela 4 que o processamento promoveu mudanças nos parâmetros geométricos das fibras, como a diminuição do comprimento e diâmetro, devido à quebra e à desfibrilação das fibras, respectivamente.

O cisalhamento durante processamento provoca a desfibrilação das fibras, onde as microfibrilas se desconectam do feixe principal, diminuindo o diâmetro da fibra e aumenta a sua dispersão na matriz polimérica.

Tabela 4: Comprimento e diâmetro médios das fibras de curauá antes e depois do processamento

FIBRA DE CURAUÁ	PROCESSAMENTO	
	Antes	Depois
Comprimento (mm)	25	2,7 - 2,3
Diâmetro (µm)	119 - 110	0,29 - 0,24
Razão de Aspecto	227 - 210	112 - 79

Segundo Iannace *et al.* (2001) o mecanismo que mais influencia na diminuição do comprimento das fibras é a interação fibra-polímero, pois o cisalhamento, que é gerado na extrusora durante o processamento, atua sobre o polímero fundido e é transferido para as

fibras. A quebra ocorre se a tensão de cisalhamento transferida para as fibras for superior à resistência máxima sob tensão que estas podem suportar.

A razão de aspecto da fibra é a razão entre seu comprimento e seu diâmetro e influencia diretamente nas propriedades mecânicas dos compósitos. Segundo Hernandez *et al.* (2002) a razão de aspecto considerada ideal é aproximadamente de 100. Fibras com razão de aspecto inferior a 10 são ineficientes como reforço, pois promovem o surgimento de pontos de tensão no compósito reduzindo a sua resistência mecânica.

Os resultados mostram que a razão de aspecto final das fibras no compósito está dentro da faixa considerada ideal, indicando que estas fibras são eficientes em proporcionar o efeito de reforço na matriz polimérica, considerando o processamento utilizado.

6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 16 mostra as micrografias de MEV da superfície da fibra de curauá (penteada, lavada e seca) e da superfície dos grânulos do polímero PHBV.

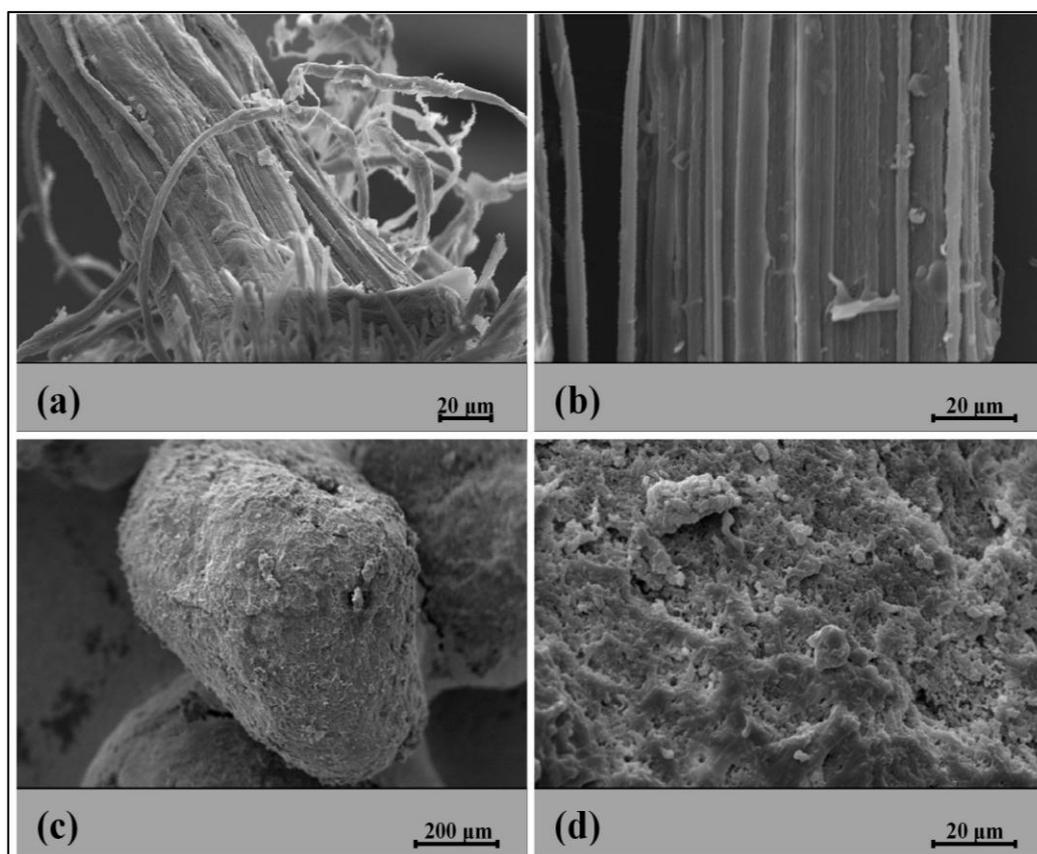


Figura 16: Micrografias de MEV da fibra de curauá sem casca, com magnitude de (a) 500x e (b) 800x; e dos grânulos do polímero PHBV, com magnitude de (c) 80x e (d) 800x.

Observa-se que a fibra é formada por microfibrilas, que se desfibrilam durante o processamento, e que sua superfície é aparentemente pouco rugosa. Os grânulos de PHBV são densos e de superfície rugosa, com diâmetros distintos, pois devido a sua origem bacteriana, não possuem forma e tamanho definidos.

A Figura 17 mostra as micrografias da superfície de criofraturada, por nitrogênio, do PHBV processado e dos compósitos com diferentes teores de fibra de curauá.

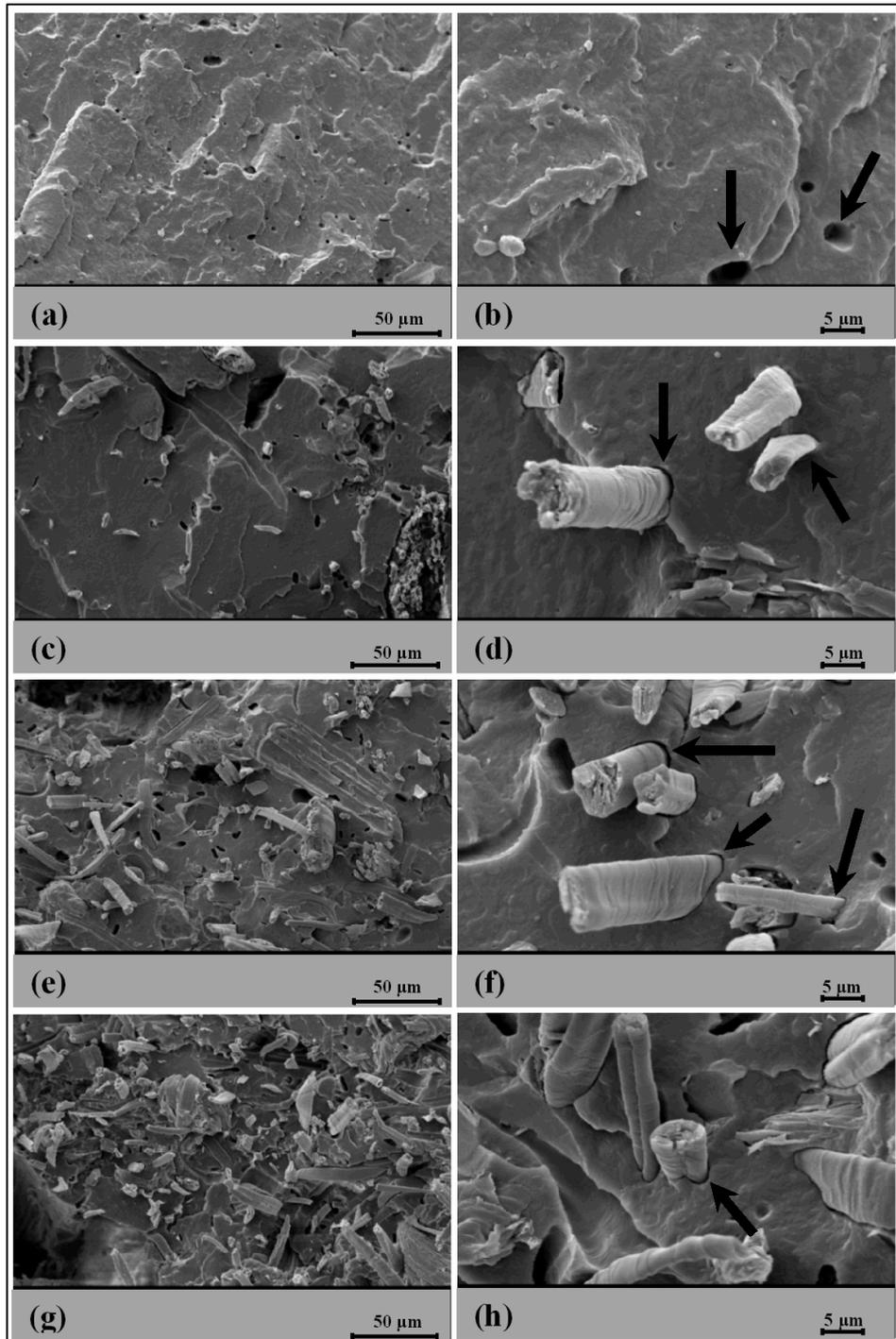


Figura 17: Micrografias de MEV do (a) e (b) polímero PHBV e dos compósitos com (c) e (d) 10% FC, (e) e (f) 20% FC e (g) e (h) 30% FC, com magnitude de 400x e 2000x, respectivamente.

O PHBV processado apresenta superfície rugosa e porosa, também verificada por Javadi *et al.* (2010) e Del Gaudio *et al.* (2011), características atribuídas à velocidade de eliminação do ar presente no processo. As micrografias dos compósitos mostram que as fibras estão dispersas na matriz polimérica de forma aleatória e uniforme. Observa-se presença de vazios entre as fibras e a matriz, destacados pelas setas.

6.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de infravermelho da fibra de curauá (Figura 18) mostra bandas de absorção típicas de materiais lignocelulósicos, como a banda larga na região de 3350 cm^{-1} , que corresponde à vibração da hidroxila (O-H) da celulose e da água. O pico em 2915 cm^{-1} é característico da banda de C-H simétrico e assimétrico, da celulose e da hemicelulose. Outras bandas na região de $1800\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ são típicas de unidades estruturais de celulose, como a que ocorre em 1736 cm^{-1} , correspondente à carbonila, devido ao estiramento das ligações de ácido carboxílico da lignina ou ao grupo éster da hemicelulose e 1100 cm^{-1} , que corresponde às ligações C-O-C do grupo éter. O estudo realizado por SPINACÉ *et al.* (2009a) sobre fibras de curauá apresentou resultados conforme os apresentados.

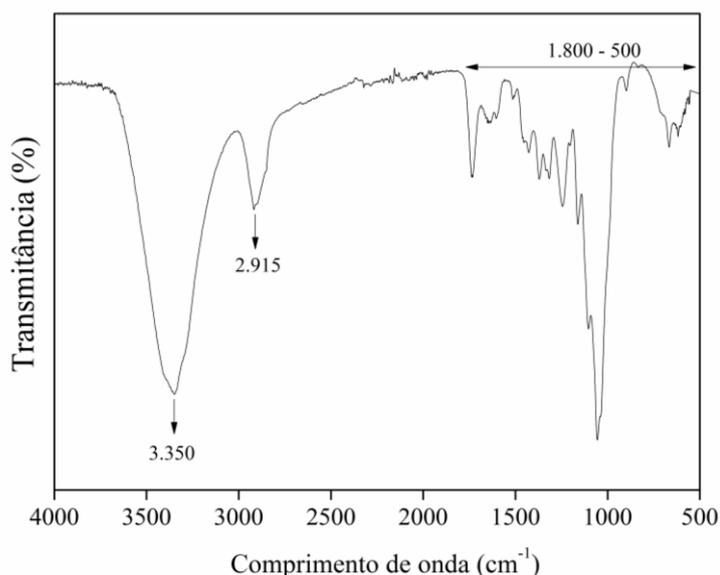


Figura 18: Espectro de FTIR-ATR da fibra de curauá

No espectro de infravermelho do PHBV (Figura 18) são indicados os estiramentos vibracionais dos grupos C-H, que correspondem às bandas de 2975 cm^{-1} e 2745 cm^{-1} . Observa-se uma banda forte e aguda em 1724 cm^{-1} , características da deformação axial do

grupo éster (C=O). A banda em 1380 cm^{-1} corresponde à deformação assimétrica da ligação C-H do grupo metil. A banda característica dos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo C-O-C está presente em 1132 cm^{-1} . A banda que representa as deformações axiais das ligações C-O e C-C estão presentes em 1050 cm^{-1} e 979 cm^{-1} , respectivamente. Estudos sobre o PHBV, realizados por WENG *et al.* (2011) e YU *et al.* (2012), apresentaram espectro similares ao observado.

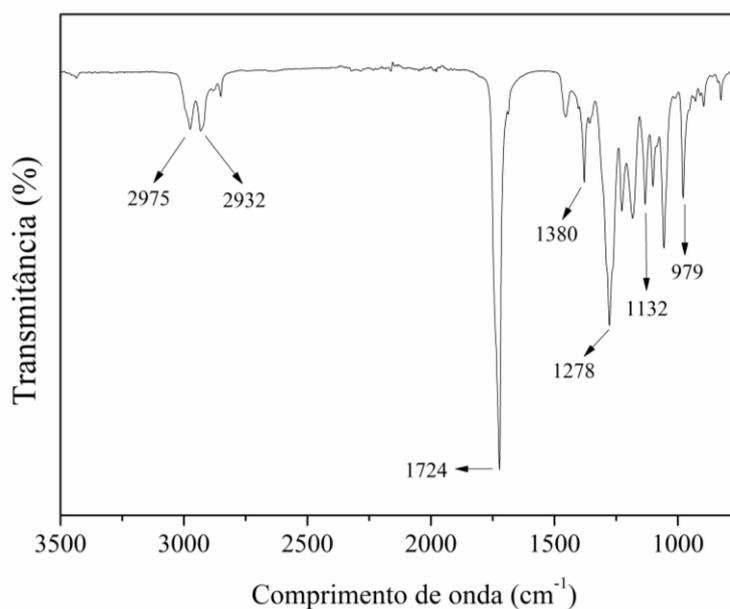


Figura 19: Espectro de FTIR-ATR do polímero PHBV.

A Figura 20 mostra os espectros dos compósitos com diferentes teores de fibras. Não são observadas modificações significativas no aspecto das bandas vibracionais dos espectros dos compósitos em relação do PHBV. Este resultado indica que a adição das fibras de curauá à matriz de PHBV não ocasionou mudanças na estrutura química do polímero. Resultados semelhantes foram observados por Camargo *et al.* (2011) no estudo de compósitos de PHBV e reforçados com lignina de cana de açúcar, confirmando que o espectro dos compósitos consiste de bandas sobrepostas da matriz e do reforço.

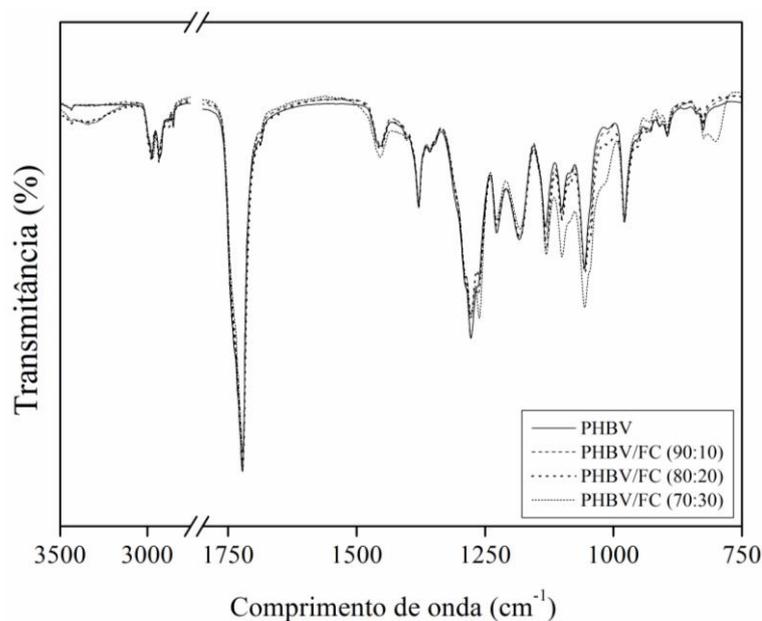


Figura 20: Espectro de FTIR-ATR do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de fibra.

6.1.4 Análises Termogravimétricas (TGA)

As curvas de TGA e sua primeira derivada em relação à temperatura, para a fibra de curauá, o polímero PHBV e os compósitos são apresentadas na Figura 21. Para a fibra de curauá observa-se que a uma temperatura de 80 °C ocorre uma perda de massa referente à remoção de umidade presente na estrutura da fibra. Posteriormente, segundo Tomczak *et al.* (2007), a 273 °C se inicia a degradação da pectina, lignina e hemicelulose presentes na fibra. O segundo processo de perda de massa se inicia a uma temperatura de 330 °C, com temperatura de degradação máxima de 356 °C, finalizando em 380 °C e, segundo Panthapulakkal *et al.* (2007), ocorre pela decomposição da celulose presente nas fibras. A temperatura de 700 °C percebe-se um residual de cerca de 10% de resíduos de carbono e impurezas não degradadas.

Para o PHBV a perda de massa foi gradual e uniforme com o aumento da temperatura, iniciando em 260 °C e finalizando em próximo a 294 °C, com temperatura de degradação máxima de 280 °C. A Tabela 5 apresenta as propriedades térmicas do PHBV e dos compósitos com diferentes teores de fibras.

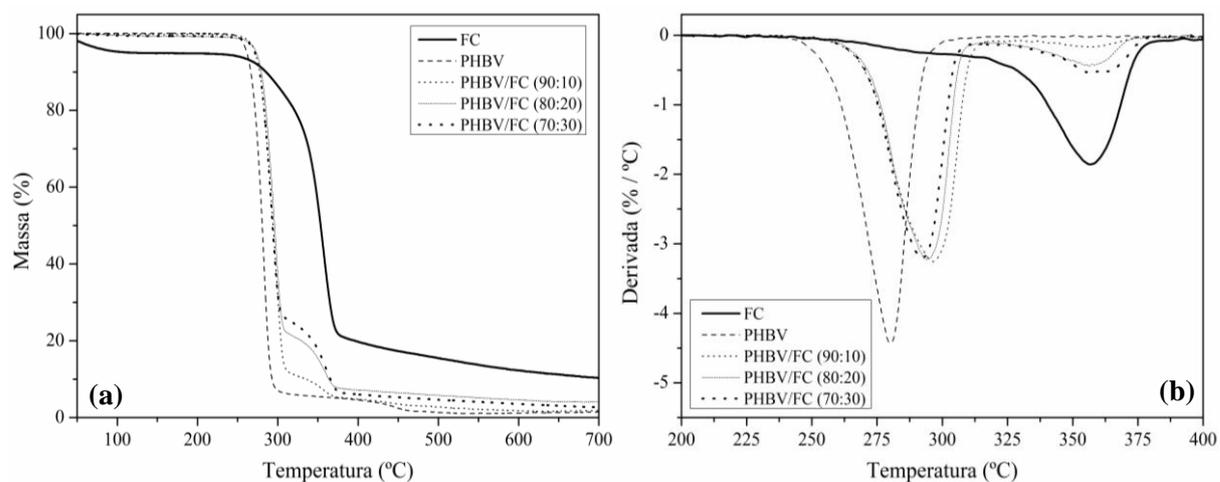


Figura 21: Termogramas de TGA para a fibra de curauá, o polímero PHBV e os compósitos com diferentes teores de fibra.

Tabela 5: Características térmicas da fibra de curauá, do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de fibras.

AMOSTRA	EVENTO DE DEGRADAÇÃO	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{endset} (°C)	PERDA DE MASSA (%)
FC	1°	273	290	320	20
	2°	330	356	380	70
PHBV	1°	261	280	294	96
	2°	-	-	-	-
PHBV/FC (90:10)	1°	276	295	304	87
	2°	313	354	373	8
PHBV/FC (80:20)	1°	276	294	307	76
	2°	314	357	378	17
PHBV/FC (70:30)	1°	276	292	304	73
	2°	314	359	372	19

Autores como Singh *et al.* (2008), Liu *et al.* (2009) e Camargo *et al.* (2011) relataram comportamento térmico do PHBV semelhante ao observado. Segundo eles PHBV se degrada em apenas uma etapa e a presença de oxigênio não interfere no processo, sendo que a degradação térmica ocorre quase que exclusivamente através de uma cisão de cadeia aleatória, por mecanismo de cisalhamento (Figura 22).

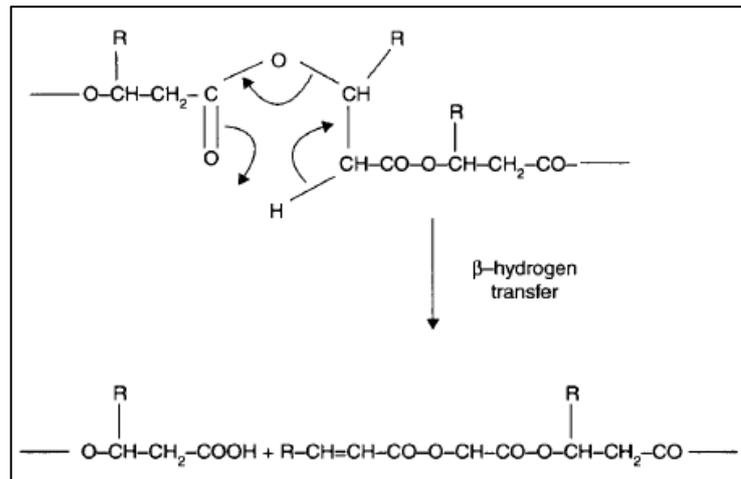


Figura 22: Mecanismo de degradação térmica do polímero PHBV.

Fonte: Pilla, 2011.

Para os compósitos verifica-se que a temperatura inicial de degradação é de 276 °C, com temperatura de degradação máxima de 294 °C, mostrando que a adição das fibras melhorou a estabilidade térmica dos compósitos em cerca de 15 °C. Este comportamento indica que o perfil de degradação térmica dos compósitos é uma combinação da degradação do PHBV e da fibra de curauá, pois inicialmente observa-se um comportamento térmico semelhante ao PHBV puro, e posteriormente, a curva mostra decomposição semelhante a da fibra de curauá pura. Este comportamento também foi observado por Camargo *et al.* (2009) em compósitos de PHBV e lignina de bagaço de cana-de-açúcar, comprovando que o reforço aumenta a estabilidade térmica do polímero.

6.1.5 Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de caracterização que permite identificar transições endotérmicas e exotérmicas em função da temperatura decorrente de transições físicas ou de reações químicas.

Segundo Buzarovska *et al.* (2009) a presença de partículas de reforço pode ter grande influência sobre o comportamento de cristalização da matriz polimérica. Dependendo do seu tamanho e distribuição, estas partículas podem afetar a densidade de nucleação, o tamanho do esferulito e até a cinética de cristalização da matriz, contudo, conforme a matriz polimérica e o reforço utilizados estas alterações podem não ser significativas.

Observa-se que a adição das fibras de curauá ao polímero não causou mudanças térmicas significativas em relação à matriz pura, conforme observado na Figura 23. A partir do primeiro aquecimento, obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 6 para os compósitos, onde nota-se que não ocorreu variação significativa na temperatura de fusão e no índice de cristalinidade em relação ao PHBV.

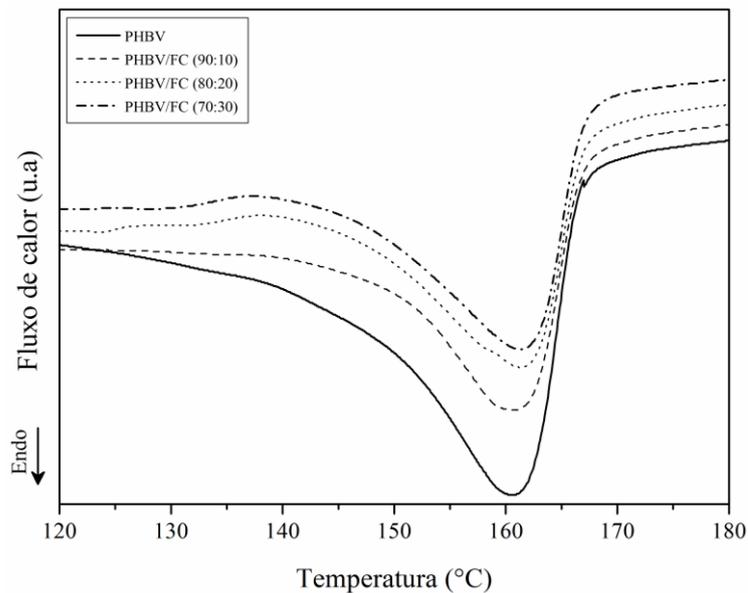


Figura 23: DSC do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de FC.

Tabela 6: Características térmicas do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de FC.

	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PHBV PURO	160,9	30	27
PHBV/ FC (90:10)	161,1	25	26
PHBV/ FC (80:20)	161,5	24	27
PHBV/ FC (70:30)	161,6	23	28

Sing *et al.* (2010) estudaram o comportamento térmico de compósitos de PHBV reforçados com talco e fibras de madeira em diferentes concentrações. Segundo os autores, a adição dos reforços diminuiu a temperatura de fusão dos compósitos em cerca de 2 °C em

relação ao polímero puro, contudo não houveram alterações significativas na entalpia de fusão e no índice de cristalinidade.

O estudo de Camargo *et al.* (2012) mostrou que o comportamento térmico dos compósitos de PHBV reforçados com diferentes teores de lignina não sofreu alterações. A entalpia de fusão bem como o índice de cristalinidade dos compósitos não apresentou mudanças significativas, comprovando que o reforço não provocou alterações térmicas.

6.1.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Na Figura 24 observa-se a relação entre a HDT e o teor de fibra de curauá incorporado ao compósito.

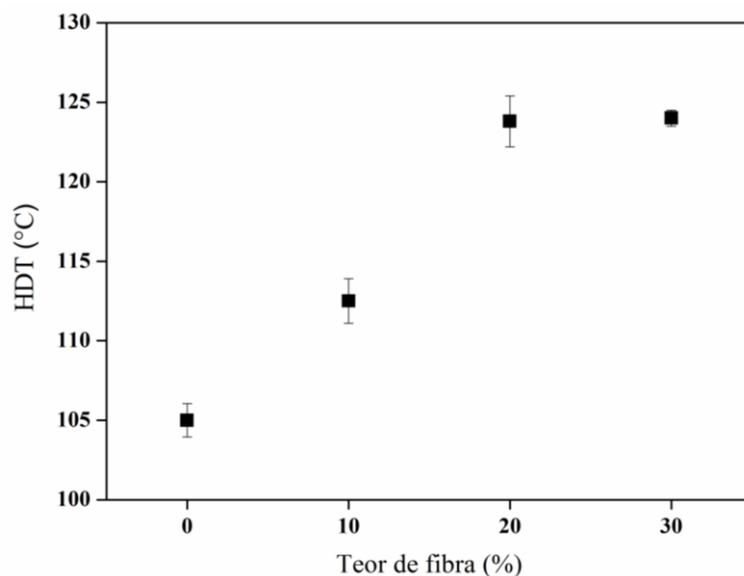


Figura 24: HDT do polímero PHBV e dos compósitos com diferentes teores de FC.

O PHBV apresenta HDT de 105 °C, enquanto que o compósito com 10% de FC apresenta HDT de 113 °C e os compósitos com 20 e 30% apresentaram HDT de 124°C, o que representa um aumento de 8% e 18%, respectivamente, em relação à HDT do polímero puro.

Os resultados encontrados estão de acordo com o estudo de Sing *et al.* (2010), onde também foi observado um aumento na HDT de compósitos de PHBV reforçados com fibras de madeira. Segundo Santos *et al.* (2009) o aumento da HDT decorre da restrição da mobilidade das cadeias poliméricas na presença das fibras, aumentando a estabilidade dimensional do PHBV, sendo necessário utilizar temperaturas mais altas para que uma dada deformação seja atingida, aumentando a estabilidade dimensional da matriz polimérica.

O aumento da HDT provocado pela presença da fibra de curauá proporciona uma contribuição tecnológica importante para os compósitos, pois uma das limitações do PHBV para aplicações tecnológicas é sua baixa resistência termomecânica. Sendo assim, os compósitos podem ser utilizados em ambientes com temperaturas mais elevadas do que as utilizadas para o PHBV, mantendo sua estabilidade dimensional.

6.1.7 Propriedades Mecânicas

A Figura 25 apresenta os valores médios para a resistência à tração e módulo de elasticidade do polímero PHBV puro e dos compósitos.

Analisando a influência da adição de fibras de curauá nas propriedades mecânicas dos compósitos, observa-se que, no ensaio de resistência à tração, o aumento do teor de fibra ocasionou aumento considerável da resistência e do módulo de elasticidade. Os teores de 10%, 20% e 30% de FC adicionados aumentam a resistência à tração em 11%, 38% e 56%, e o módulo de elasticidade em 59%, 61% e 193%, respectivamente, em relação ao polímero puro, indicando que houve uma eficiente transferência dos esforços da matriz para o reforço.

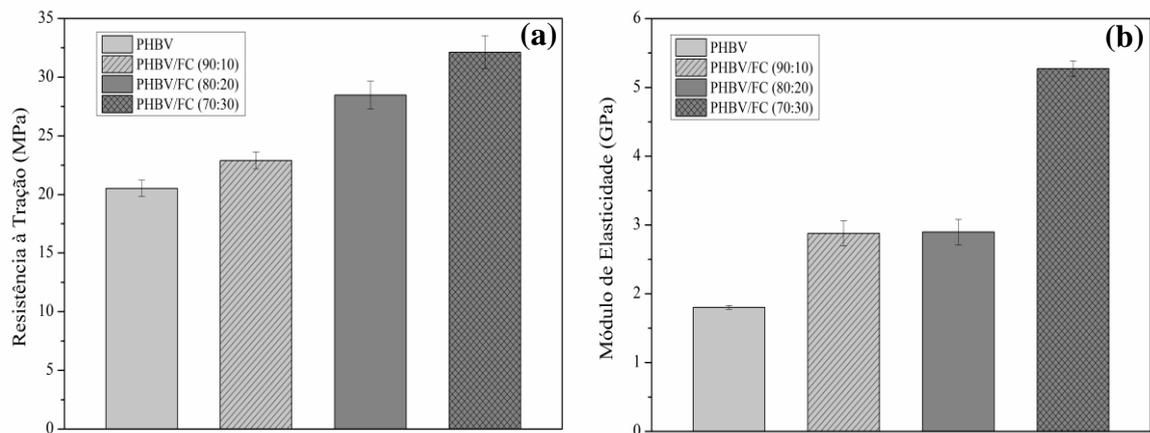


Figura 25: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) do PHBV puro e dos compósitos com diferentes teores de FC.

O módulo de elasticidade está relacionado com a rigidez do material, assim, quanto maior o valor do módulo mais rígido será o material. De acordo com Spinacé *et al.* (2009b) o comportamento do módulo de elasticidade deve aumentar linearmente com o aumento do teor de fibras, refletindo a capacidade de fibra e matriz de transferirem as pequenas deformações elásticas sem fratura na interface. Contudo, este efeito não foi observado no presente estudo.

A Figura 26 apresenta os valores médios para a resistência à flexão do polímero PHBV e dos compósitos com fibras de curauá e observa-se que a adição progressiva de fibras provocou um aumento respectivo de 10%, 33% e 23% na resistência à flexão.

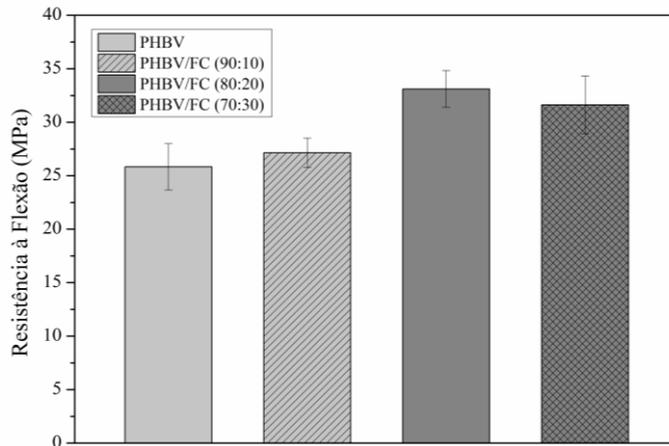


Figura 26: Resistência à flexão do PHBV puro e dos compósitos com diferentes teores de FC.

Segundo Araújo *et al.* (2008) a resistência ao impacto de um material polimérico é um parâmetro de grande importância sendo que os polímeros, na maioria das aplicações, estão sujeitos a solicitações de impacto, ou seja, solicitações extremas em um curto espaço de tempo.

Na Figura 27 observa-se que com a adição das fibras de curauá houve uma queda da resistência ao impacto em relação ao PHBV. Os resultados representam uma queda de 24%, 14% e 15%, respectivamente ao aumento do teor de fibra. Isso ocorre porque a adição de fibras provoca a diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo a capacidade do compósito em absorver energia.

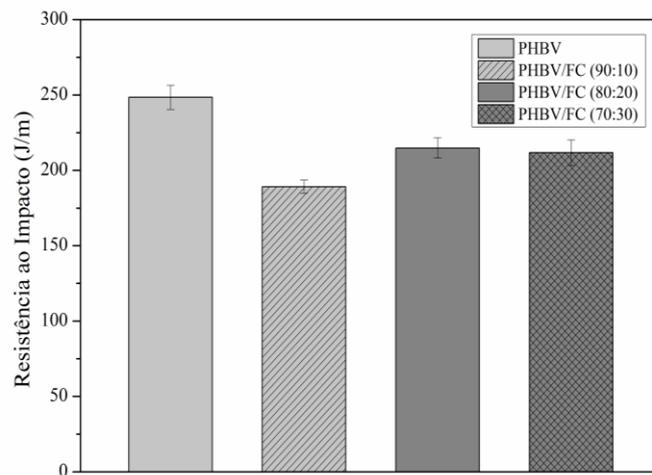


Figura 27: Resistência ao impacto do PHBV puro e dos compósitos com diferentes teores de FC.

Resultados semelhantes foram observados por Ahankari *et al.* (2011), que relataram em seu estudo que a adição de fibras lignocelulósicas à matriz de PHBV promoveu a redução da resistência ao impacto dos compósitos. Segundo os autores, isso ocorre devido à formação de aglomerados de fibras na matriz aumentando as tensões, o que deixa o material mais frágil e, conseqüentemente, reduz a energia necessária para quebrar as amostras.

6.1.8 Considerações Preliminares

Os resultados obtidos mostraram que os compósitos desenvolvidos possuem propriedades mecânicas e térmicas superiores às do polímero puro. Os melhores resultados foram obtidos com concentrações de fibras de 20% e 30%. No entanto, considerando-se as dificuldades encontradas no processamento dos compósitos com 30% de fibras, definiu-se a concentração de 20% como sendo a mais apropriada na obtenção dos compósitos.

6.2 AVALIAÇÃO DO USO DO AGENTE DE ACOPLAMENTO NOS COMPÓSITOS

6.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 28 observa-se as micrografias dos compósitos de PHBV e FC com aplicação de diferentes teores de VTES. Nota-se a presença de vazios entre as fibras e a matriz polimérica, logo, não é possível afirmar que a aplicação de VTES promoveu uma maior adesão entre a matriz e a fibra. Paul *et al.* (2010) relataram em seu estudo, onde fibras de bananeira foram tratadas com VTES, um aumento do desempenho mecânico dos compósitos desenvolvidos com matriz de polipropileno, sendo este efeito atribuído a maior adesão entre a fibra e a matriz proporcionada pelo VTES, embora não tenham constatado esta melhor adesão pela análise por microscopia eletrônica.

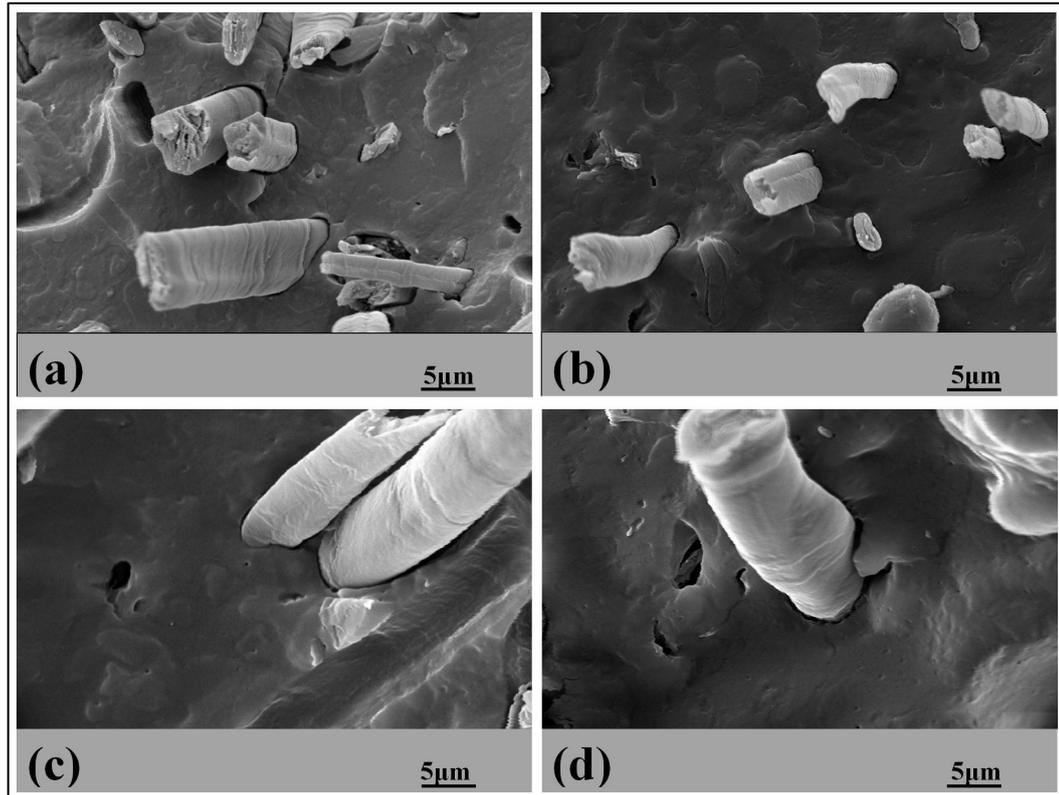


Figura 28: Micrografias (a) PHBV/FC (80:20); (b) PHBV/FC/VTES (80:20:01); (c) PHBV/FC/ VTES (80:20:02); (d) PHBV/FC/ VTES (80:20:05), com magnitude de 2000x.

6.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas de TGA (Figura 29a) e DTGA (Figura 29b) mostram as curvas para os compósitos com diferentes teores de VTES. Na Tabela 7 são apresentadas as temperaturas de início da degradação (T_{onset}), temperaturas máximas de degradação (T_{max}), temperaturas finais de degradação (T_{endset}) e a perda de massa em cada processo de degradação.

Observa-se que os compósitos com 1% e 2% de VTES não apresentaram mudanças significativas nas temperaturas de degradação térmica, possivelmente, devido à quantidade de VTES empregada ser insuficiente para promover modificações no compósito, capazes de alterar sua estabilidade térmica.

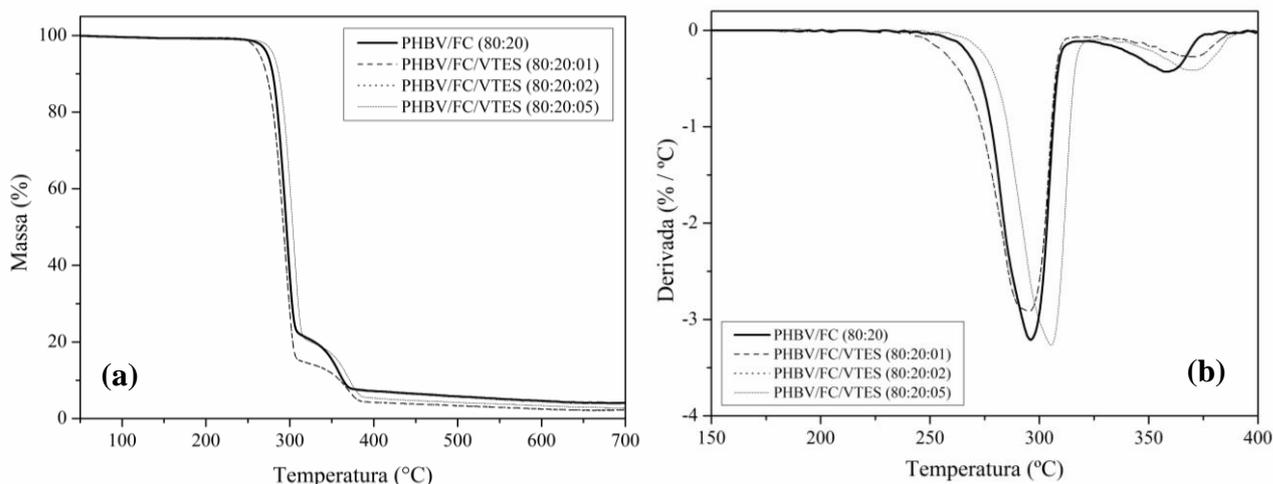


Figura 29: Termogramas de (a) TGA e (b) DTGA para os compósitos de PHBV e FC sem e com a aplicação de diferentes teores de VTES.

Tabela 7: Características térmicas dos compósitos com diferentes teores de VTES.

AMOSTRA	EVENTO DE DEGRADAÇÃO	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)	PERDA DE MASSA (%)
PHBV/FC (80:20)	1°	276	294	307	76
	2°	314	357	378	17
PHBV/FC/VTES (80:20:01)	1°	273	294	304	84
	2°	318	367	370	12
PHBV/FC/VTES (80:20:02)	1°	273	294	304	85
	2°	316	369	372	11
PHBV/FC/VTES (80:20:05)	1°	284	305	310	76
	2°	321	371	375	20

Os compósitos com 5% de VTES apresentaram T_{onset} superior à dos compósitos sem tratamento. Segundo o estudo de Nachtigall *et al.* (2007), o aumento na estabilidade térmica de compósitos com a utilização de VTES se deve à melhoria na compatibilidade entre a matriz polimérica e a fibra, gerada pelo aumento das ligações interfaciais entre os componentes.

6.2.3 Propriedades Mecânicas

Na Figura 30 observa-se que a resistência à tração dos compósitos aumentou em 2% para os compósitos com 1% de VTES e 12% para os compósitos com 2% e 5% de VTES. Nota-se que o módulo de elasticidade de tração dos compósitos aumentou em 4%, 31% e 24% para os compósitos com 1%, 2% e 5% de VTES, respectivamente.

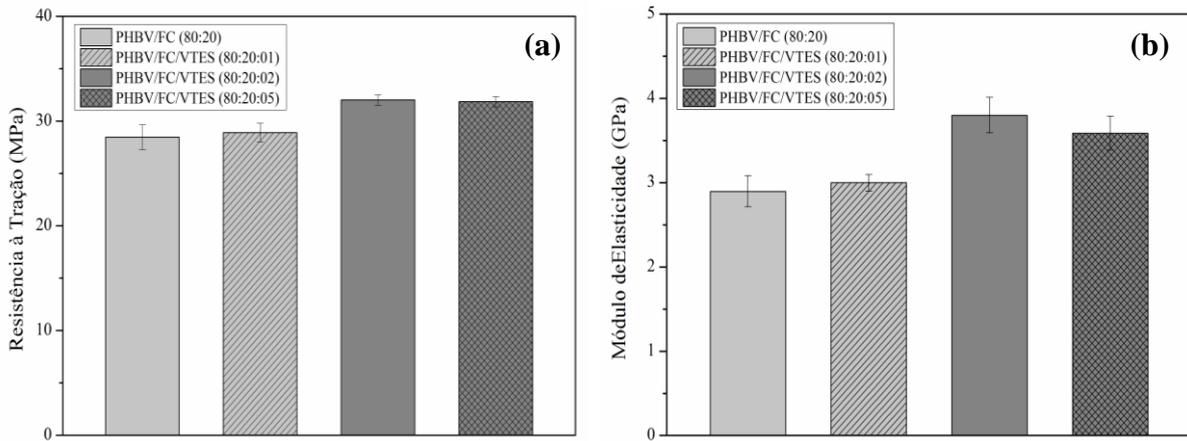


Figura 30: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para os compósitos de PHBV e FC sem e com aplicação de diferentes teores de VTES.

Segundo Paul *et al.* (2010), o aumento na resistência à tração e no módulo de elasticidade é atribuída a uma maior interação entre o grupo organofuncional do silano, presente na superfície da fibra tratada, e a matriz polimérica. A fibra tratada com silano tem sua acidez reduzida, tornando-se assim menos polar, e, conseqüentemente mais compatível com a matriz polimérica apolar.

Observa-se na Figura 31 que a resistência à flexão dos compósitos aumentou em 6% e para os compósitos com 2% de VTES, e diminuiu em 12% e 9% para os compósitos com 1% e 5% de VTES, respectivamente. A melhor adesão entre a matriz e a fibra promovida pelo tratamento com silano aumenta a transferência de esforços entre os materiais, aumentando a resistência à flexão do compósito.

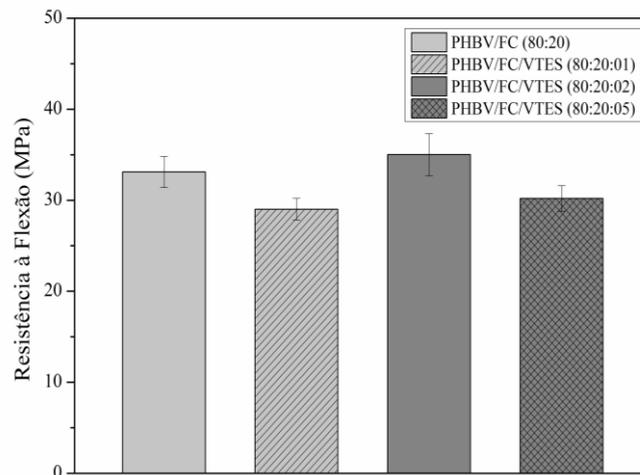


Figura 31: Resistência à flexão para os compósitos de PHBV e FC sem e com aplicação de diferentes teores de VTES.

Na Figura 32 observa-se que a resistência ao impacto dos compósitos manteve-se constante para os compósitos com 1% e 2% de VTES e diminuiu em 10% para os compósitos com 5% de VTES.

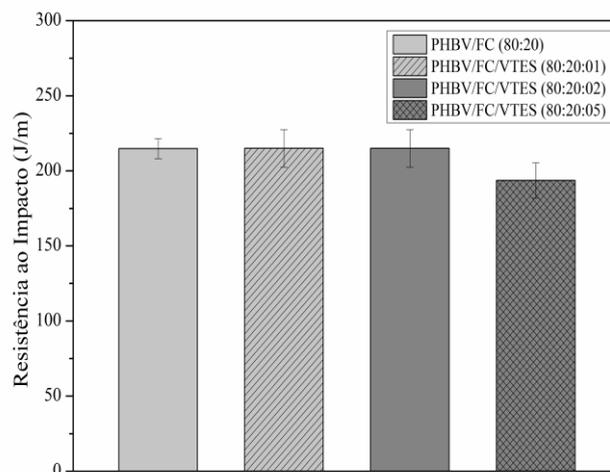


Figura 32: Resistência ao impacto para os compósitos de PHBV e FC sem e com aplicação de diferentes teores de VTES.

Estudos de Paul *et al.* (2010) mostraram que compósitos de polipropileno e fibras de bananeira tratadas com VTES apresentaram resistência ao impacto inferior a dos compósitos sem tratamento. Conforme estudo de Pothan *et al.* (2002) a redução na resistência ao impacto, em compósitos de matriz poliéster e fibra de bananeira tratadas com VTES, comprova uma melhor adesão entre a fibra e a matriz, o que restringe a mobilidade da matriz polimérica, podendo reduzir a resistência ao impacto.

Nos ensaios mecânicos observa-se que os compósitos tratados com 1% de VTES não apresentaram resultados superiores ao compósito sem tratamento, pois o teor de VTES não foi suficiente para promover melhorias na adesão das fibras na matriz. Por outro lado, os compósitos tratados com 5% de VTES apresentaram resultados idênticos ou inferiores aos do compósito puro. Segundo estudo de Nachtigall *et al.* (2007), a elevada concentração de um agente de acoplamento pode acarretar numa diminuição das propriedades mecânicas dos compósitos, pois ele torna-se uma impureza no material.

Os compósitos tratados com 2% de VTES apresentaram propriedades mecânicas semelhantes ou superiores aos do compósito sem VTES, mostrando que este teor de VTES promoveu melhorias na adesão das fibras na matriz.

6.2.4 Considerações Preliminares

Os compósitos de PHBV e FC com aplicação de VTES apresentaram propriedades térmicas e mecânicas semelhantes ou superiores as do compósito sem tratamento. A análise de TGA mostrou que a adição do VTES não alterou significativamente a estabilidade térmica dos compósitos, contudo, avaliando os resultados dos ensaios mecânicos, conclui-se que os compósitos com 2% de VTES apresentaram propriedades superiores as dos compósitos sem tratamento, melhorando seu desempenho mecânico.

6.3 AVALIAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO

6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 33 observa-se as micrografias da fibra de curauá sem e com o pré-tratamento com solução de NaOH em diferentes concentrações. Nota-se que quanto mais intenso o tratamento alcalino, maior é a remoção da camada superficial da fibra, o que promove um aumento da rugosidade da superfície.

Estudos de Hossain *et al.* (2011) mostraram que o pré-tratamento com solução de NaOH em fibras de juta promoveu a desfibrilação e o aumento da rugosidade da superfície das fibras, sendo estas mudanças atribuídas à remoção de impurezas, de componentes não-celulósicos e de ceras. Segundo os autores, o pré-tratamento alcalino resulta no aumento de ligações OH disponíveis na superfície e na desfibrilação das fibras, o que aumenta a área superficial de contato da fibra com a matriz, melhorando a interação entre elas.

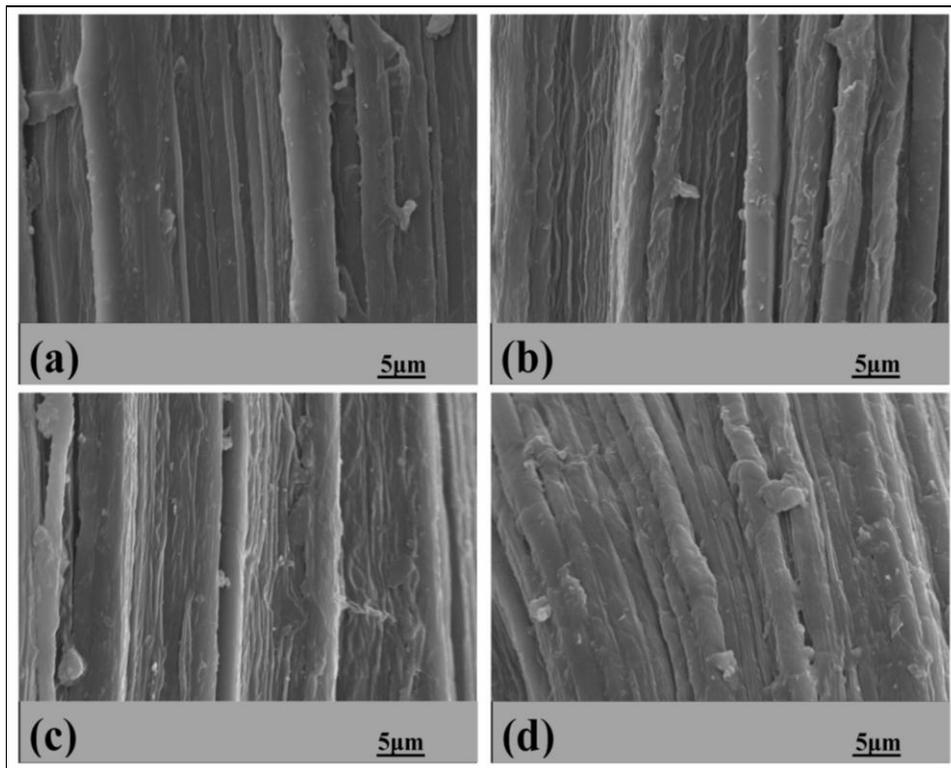


Figura 33: Micrografias de MEV das fibras: (a) FC sem tratamento; (b) FC com 1% NaOH; (c) FC com 5% NaOH; (d) FC com 10% NaOH, com magnitude de 2000x.

Na Figura 34 observa-se as micrografias dos compósitos de PHBV com FC sem e com tratamento com solução de NaOH em diferentes concentrações. Nota-se a presença de espaços entre as fibras e a matriz polimérica, sugerindo que o pré-tratamento alcalino não promoveu uma maior adesão fibras/matriz. Contudo, deve ser considerado que o arrancamento parcial da fibra no momento da fratura pode ter originado o espaçamento fibra/matriz observado nestas imagens (pull out).

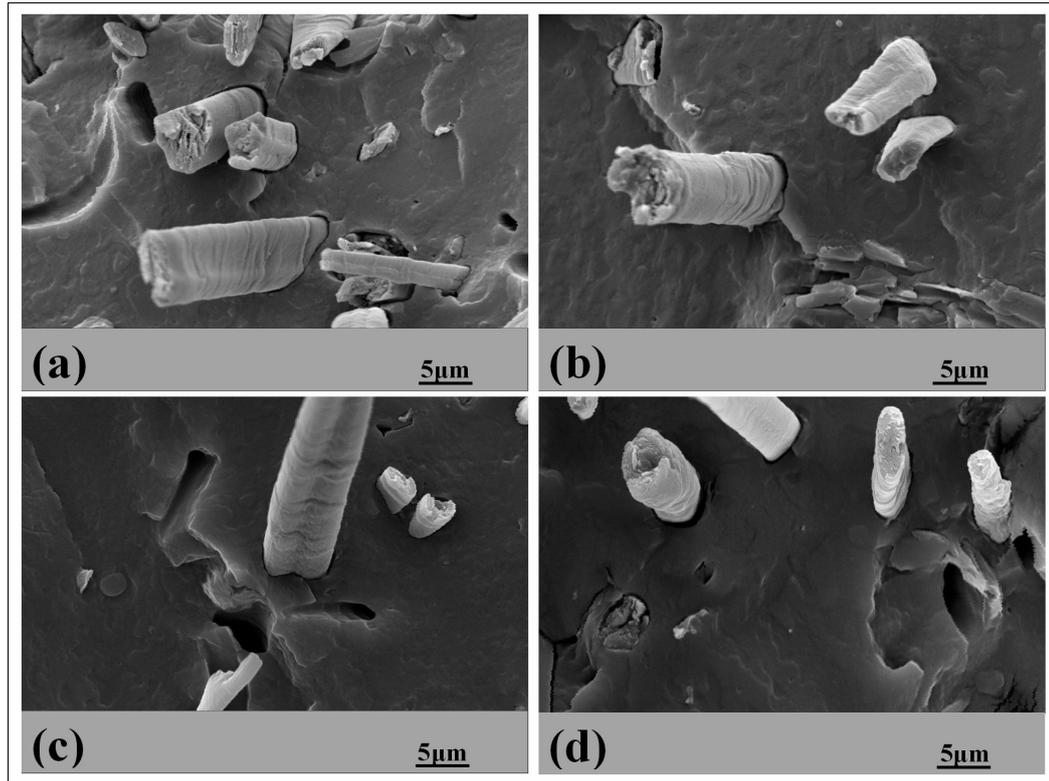


Figura 34: Micrografias por MEV dos compósitos: (a) PHBV/FC (80:20); (b) PHBV/FC/NaOH (80:20:01); (c) PHBV/FC/NaOH (80:20:05); (d) PHBV/FC/NaOH (80:20:10), com magnitude de 2000x.

6.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 35 apresenta os espectros de infravermelho das fibras de curauá com e sem pré-tratamento alcalino. Observa-se uma diminuição na intensidade na banda larga em $3400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, referente às ligações O-H da celulose e da água. A dissolução da hemicelulose na solução alcalina é comprovada através da redução da intensidade banda em torno de 2915 cm^{-1} e da ausência da banda em 1730 cm^{-1} , que correspondem, respectivamente, às ligações C-H e C=O do grupo éster da hemicelulose.

A remoção da lignina é indicada pela ausência da banda em 1512 cm^{-1} , pela diminuição da intensidade da banda em 1450 cm^{-1} e pela ausência da banda em 1245 cm^{-1} , referentes, respectivamente, à vibração do anel benzênico e aos estiramentos das ligações C-H e C-O do grupo acetila da lignina.

Estudos realizados por Ibrahim *et al.* (2010) e Hossain *et al.* (2011), aplicando tratamento alcalino em fibras vegetais, estão em conformidade com os resultados encontrados e confirmam que este tipo de pré-tratamento remove a hemicelulose e a lignina das superfícies das fibras.

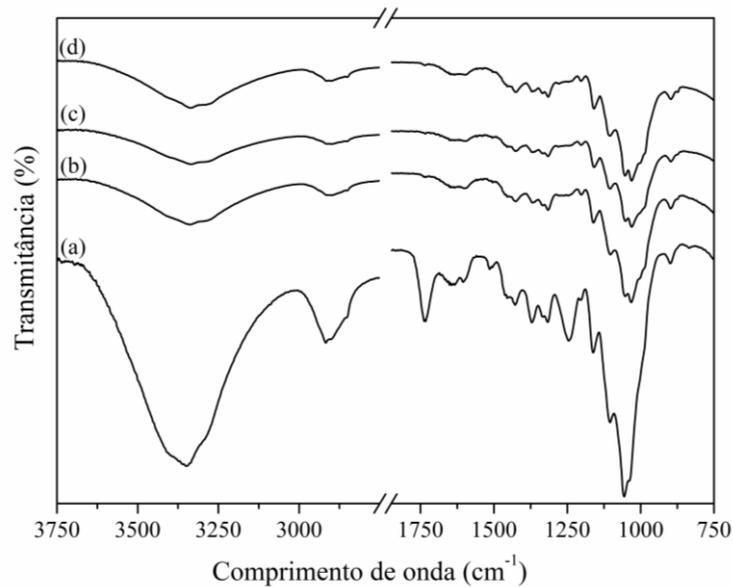


Figura 35: FTIR-ATR das fibras: (a) sem pré-tratamento; pré-tratadas com solução com (b) 1% NaOH; (c) 5%NaOH e (d) 10% NaOH.

6.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com a remoção da hemicelulose e da lignina presentes na superfície das fibras, esperava-se um aumento na estabilidade térmica das fibras, considerando-se que há uma maior porcentagem de celulose presente nas fibras. Contudo, conforme observado na Figura 36, o pré-tratamento alcalino realizado com concentrações de 1 e 5% de NaOH reduziu a estabilidade térmica das fibras e com 10% de NaOH não promoveu alterações significativas.

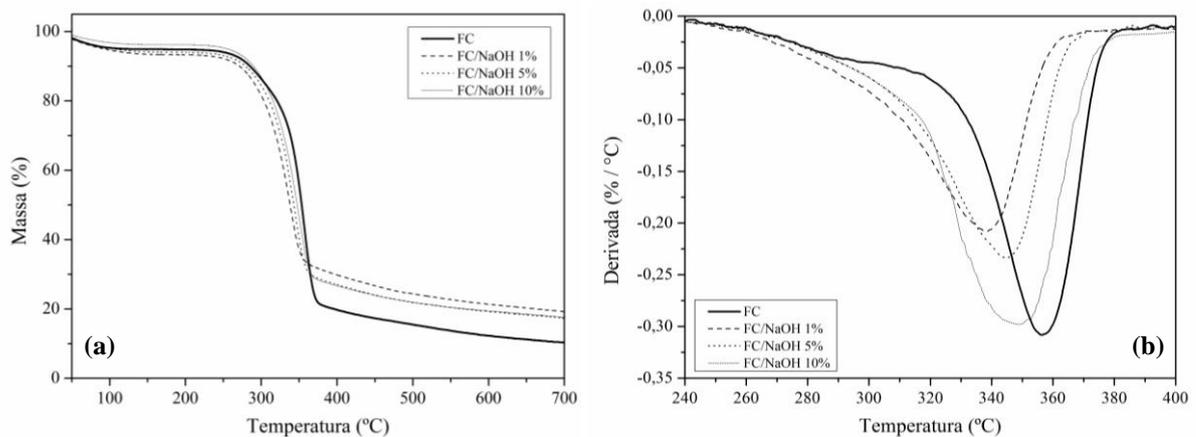


Figura 36: Termogramas de (a) TGA e (b) DTGA das fibras de curauá sem e com o pré-tratamento com solução de NaOH em diferentes concentrações.

Estes resultados demonstram que o pré-tratamento alcalino, além de remover os componentes da superfície da fibra, promoveu um ataque químico, fragilizando a fibra e diminuindo assim sua estabilidade térmica.

As alterações térmicas provocadas pelo pré-tratamento alcalino nas fibras são observadas nos compósitos de PHBV com FC pré-tratadas (Figura 37). A Tabela 8 apresenta as características térmicas dos compósitos com fibras de curauá tratadas com solução de NaOH em diferentes concentrações.

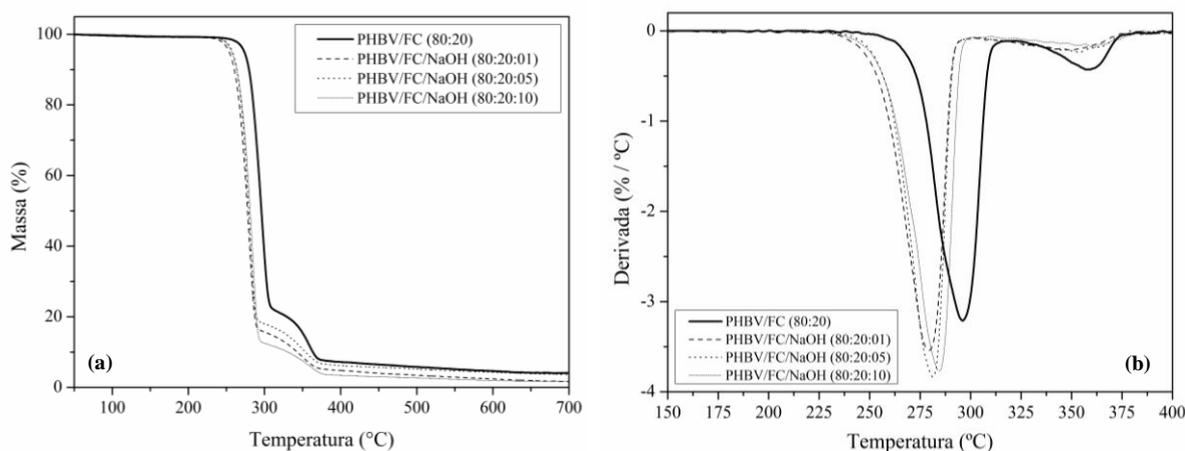


Figura 37: Termogramas de (a) TGA e (b) DTGA para os compósitos com FC sem e com o pré-tratamento com solução de NaOH em diferentes concentrações.

Tabela 8: Características térmicas dos compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH em diferentes concentrações.

AMOSTRA	EVENTO DE DEGRADAÇÃO	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{endset} (°C)	PERDA DE MASSA (%)
PHBV/FC (80:20)	1°	276	296	305	75
	2°	320	359	366	20
PHBV/FC/NaOH (80:20:01)	1°	260	279	287	88
	2°	305	348	357	10
PHBV/FC/ NaOH (80:20:05)	1°	260	280	287	88
	2°	302	348	360	8
PHBV/FC/ NaOH (80:20:10)	1°	261	284	288	89
	2°	307	350	361	9

Gutiérrez *et al.* (2012) observaram o mesmo comportamento térmico em compósitos com fibras de curauá e, segundo os autores, as propriedades térmicas dos compósitos são determinadas, principalmente, pelas propriedades das fibras utilizadas.

6.3.4 Propriedades Mecânicas

Observa-se na Figura 38 que a resistência à tração dos compósitos aumentou em 3% para os compósitos com fibra pré-tratada com 1% e 5% de NaOH e diminuiu em 2% para os compósitos com fibra pré-tratada com 10% de NaOH. Considerando-se o erro experimental do ensaio, pode-se considerar que os resultados não apresentaram modificações significativas. Observa-se que o módulo de elasticidade de resistência à tração dos compósitos aumentou em 24% para os compósitos com fibra pré-tratada com 5% de NaOH e diminuiu em 4% e 8% para os compósitos com fibra pré-tratada com 1% e 10% de NaOH, respectivamente.

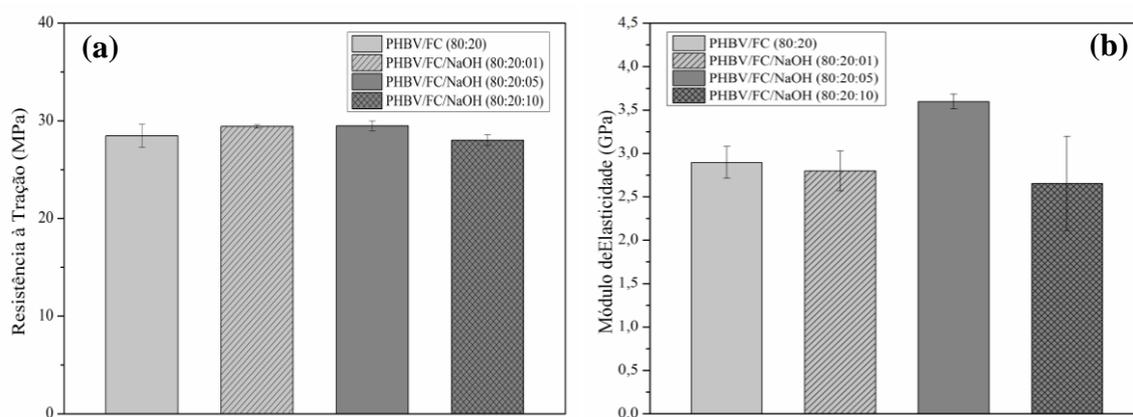


Figura 38: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para os compósitos com fibras de curauá pré-tratadas com solução de NaOH em diferentes concentrações.

Segundo Pothan *et al.* (2002) o pré-tratamento alcalino proporciona uma melhora na resistência à tração de compósitos de matriz poliéster e fibras de bananeira devido ao aumento da área superficial das fibras, decorrente da remoção da lignina e de parte da hemicelulose, resultando em uma maior área de contato entre a matriz e a fibra. Além disso, os autores também atribuem o aumento na resistência à tração à presença de grupos OH na superfície da fibra, o que diminuiu sua acidez, aumentando a interação polar-polar entre a matriz e a fibra.

Observa-se na Figura 39 que a resistência à flexão dos compósitos aumentou em 8% e 30% para os compósitos com fibra pré-tratada com solução com 1% e 5% de NaOH, respectivamente, e não sofreu alterações nos compósitos com fibra pré-tratada com solução com 10% de NaOH.

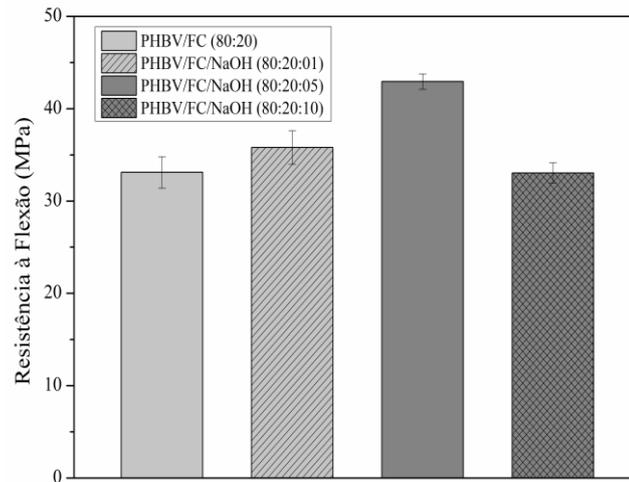


Figura 39: Resistência à flexão para os compósitos com fibras de curauá pré-tratadas com solução de NaOH em diferentes concentrações.

Observa-se na Figura 40 que a resistência ao impacto dos compósitos diminui em 2% para os compósitos com fibra pré-tratada com 1% NaOH e aumenta em 12% e 3% para os compósitos com fibra pré-tratada com 5% e 10% de NaOH, respectivamente.

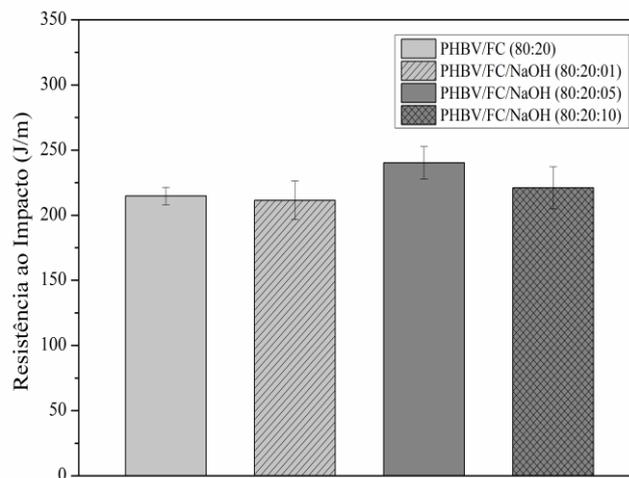


Figura 40: Resistência ao impacto para os compósitos com fibras de curauá pré-tratadas com solução de NaOH em diferentes concentrações.

Resultados semelhantes aos observados foram relatados no estudo de Ahankari *et al.* (2011), que mostrou que os compósitos de PHBV com palha de trigo com pré-tratamento alcalino não tiveram alterações significativas na resistência e no módulo de elasticidade de tração. Contudo, as resistências à flexão e ao impacto aumentaram cerca de 10% e 35%, respectivamente. Segundo os autores, a remoção da hemicelulose e da lignina da fibra,

promovida pela ação do tratamento alcalino, aumenta a área superficial de contato da fibra com a matriz, devido à desfibrilação, o que aumenta a resistência dos compósitos.

6.3.5 Considerações Preliminares

Nos compósitos de PHBV e FC pré-tratadas com solução de NaOH houve uma diminuição na estabilidade térmica, quando comparados ao compósito sem pré-tratamento. Avaliando os resultados dos ensaios mecânicos, o compósito com fibra pré-tratada com solução de 5% de NaOH, apresentou melhor desempenho, sendo que os compósitos com fibras pré-tratadas com solução com 1% e 10% de NaOH não sofreram alteração significativas.

6.4 AVALIAÇÃO DA COMBINAÇÃO DO PRÉ-TRATAMENTO ALCALINO COM O USO DO AGENTE DE ACOPLAMENTO

6.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas de TGA (Figura 41a) e DTGA (Figura 41b) mostram que a combinação do pré-tratamento alcalino com o uso do agente de acoplamento aumentou a estabilidade térmica dos compósitos.

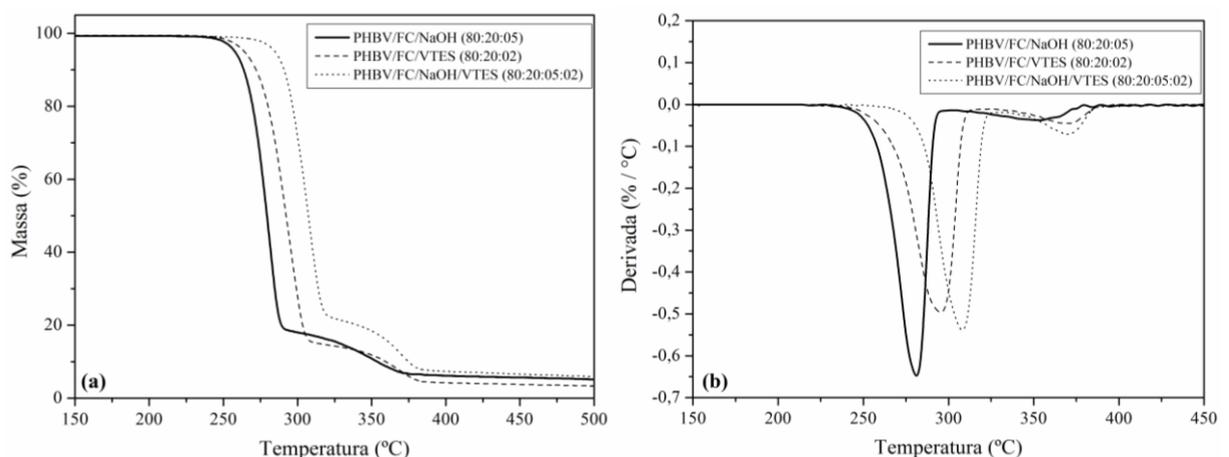


Figura 41: Termogramas de (a) TGA e (b) DTGA para os compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.

Na Tabela 9 são apresentadas as temperaturas de degradação dos compósitos. Observa-se que o aumento na estabilidade térmica dos compósitos se deve a melhoria na interação entre a matriz e a fibra, gerada pela combinação dos tratamentos.

Tabela 9: Características térmicas dos compósitos de PHBV com FC pré-tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.

AMOSTRA	EVENTO DE DEGRADAÇÃO	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{endset} (°C)	PERDA DE MASSA (%)
PHBV/FC/NaOH (80:20:05)	1°	260	280	287	88
	2°	302	348	360	8
PHBV/FC/VTES (80:20:02)	1°	273	294	304	85
	2°	316	369	372	11
PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02)	1°	288	308	315	77
	2°	336	369	375	18

6.4.2 Propriedades Mecânicas

Na Figura 42 observa-se que a combinação do pré-tratamento alcalino com uso do agente de acoplamento não promoveu mudanças consideráveis na resistência a tração e no módulo de elasticidade, quando comparados os resultados com os compósitos com VTES.

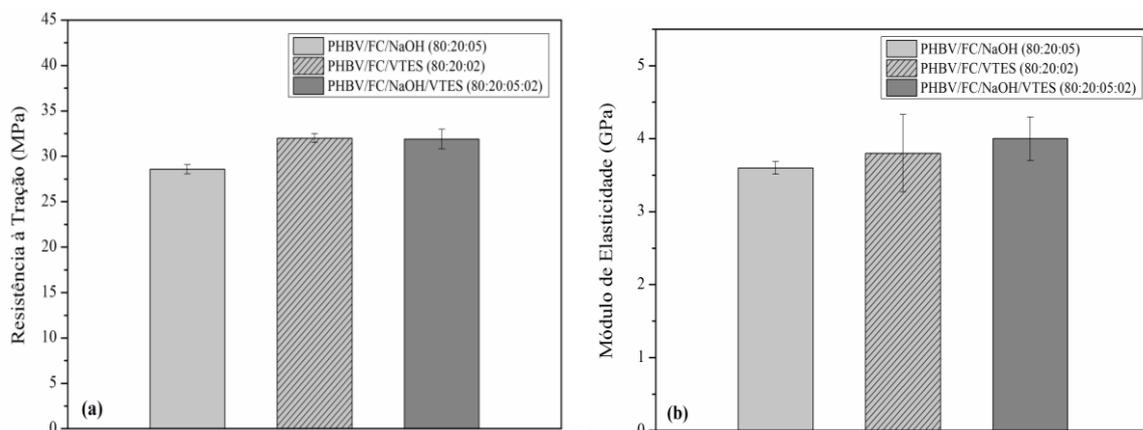


Figura 42: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para os compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.

Avaliando-se os resultados dos ensaios de resistência à flexão (Figura 43) e ao impacto (Figura 44) observa-se que os compósitos onde utilizou-se a combinação do pré-tratamento alcalino com uso do agente de acoplamento apresentaram resultados semelhantes aos obtidos com os compósitos com fibra pré-tratada com solução de NaOH.

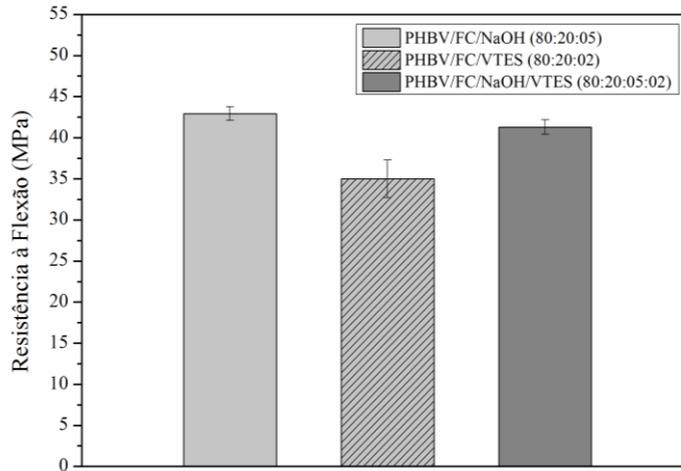


Figura 43: Resistência à flexão para os compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.

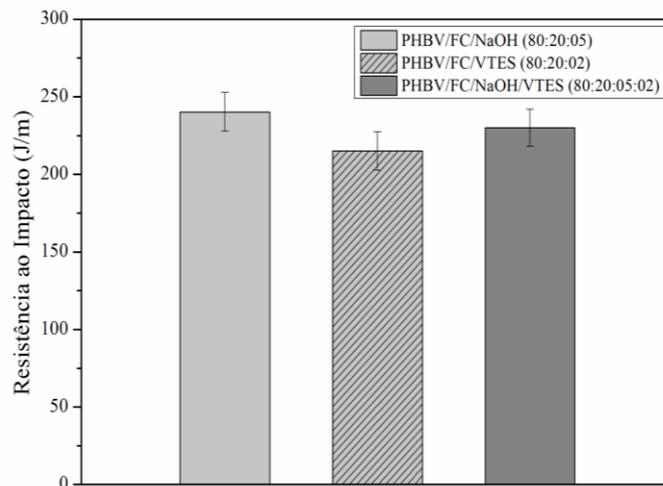


Figura 44: Resistência ao impacto para os compósitos de PHBV com FC tratadas com solução de NaOH combinada à aplicação do VTES.

A Figura 45 apresenta um comparativo das propriedades mecânicas de todos os compósitos testados. Tanto o pré-tratamento alcalino quanto a aplicação do VTES promoveram melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos, contudo, é possível observar que a combinação destes métodos não alcançou resultados superiores aos já registrados. Com isso, pode-se afirmar que a combinação do pré-tratamento alcalino com a

aplicação do VTES não promove melhorias nas propriedades mecânicas nos compósitos que justifiquem seu uso.

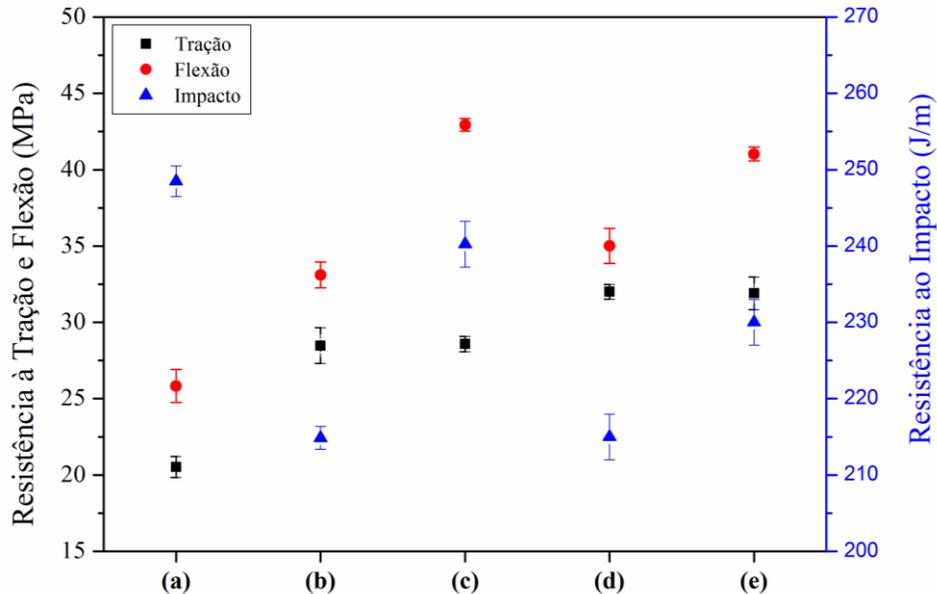


Figura 45: Comparativo das propriedades mecânicas dos compósitos: (a) PHBV; (b) PHBV/FC (80:20); (c) PHBV/FC/NaOH (80:20:05); (d) PHBV/FC/VTES (80:20:02) e (e) PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02)

6.4.3 Considerações Preliminares

A combinação do pré-tratamento alcalino com uso do agente de acoplamento promoveu um aumento na estabilidade térmica dos compósitos, contudo, não melhorou suas propriedades mecânicas. Com isso, considera-se que combinação dos tratamentos não promove alterações significativas que justifiquem a sua utilização.

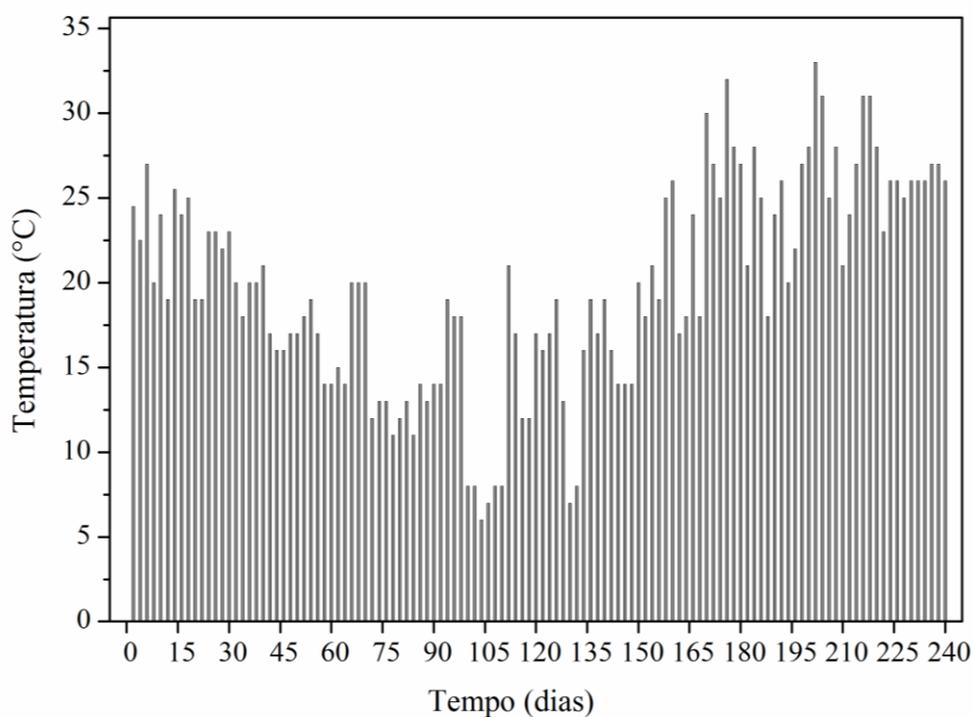
6.5 AVALIAÇÃO DO SOLO SIMULADO

A Tabela 10 apresenta os resultados da análise química do solo simulado, realizadas pelo LAPAM. O período de pré-maturação refere-se ao solo logo após a homogeneização dos componentes. Os períodos de pós-maturação referem-se às amostras de solo após 4 meses de maturação (0 dias) e com a retirada das amostras de compósitos após 30, 60, 90 e 120 dias.

Tabela 10: Resultados da análise química de amostras do solo simulado.

Ensaio	Pré-maturação	Pós-maturação (dias)				
		0	30	60	90	120
pH a 25°C	6,77	7,35	6,55	6,32	6,42	6,44
Umidade (%)	44,93	42,03	37,05	32,01	19,06	27,07
Carbono Orgânico (%)	10,97	5,74	7,67	12,33	10,78	11,74
Nitrogênio (%)	0,11	0,13	1,05	24,00	24,63	24,67
Fósforo (%)	0,26	0,18	0,32	0,24	0,26	0,24

Realizou-se o acompanhamento diário da temperatura do solo simulado, conforme apresentado na Figura 46. Conforme descrito na metodologia, a estufa que acondicionou o solo simulado permaneceu exposta às mudanças climáticas, por este motivo registrou-se uma grande variação nas temperaturas do solo. Este teste foi realizado no período de junho de 2011 a janeiro de 2012.

**Figura 46:** Temperatura do solo simulado durante o período de maturação (0 a 120 dias) e durante o teste de biodegradação das amostras (120 a 240 dias).

Realizou-se o acompanhamento do pH e da umidade do solo simulado, conforme apresentado na Figura 47. Observa-se que o pH permaneceu dentro da faixa recomendada pela norma ASTM G160-03, variando de 6,5 a 7,5. Ocasionalmente a umidade do solo apresentou-se acima da faixa recomendada, entre 20 a 30%, e foi corrigida diminuindo-se a quantidade de água aplicada.

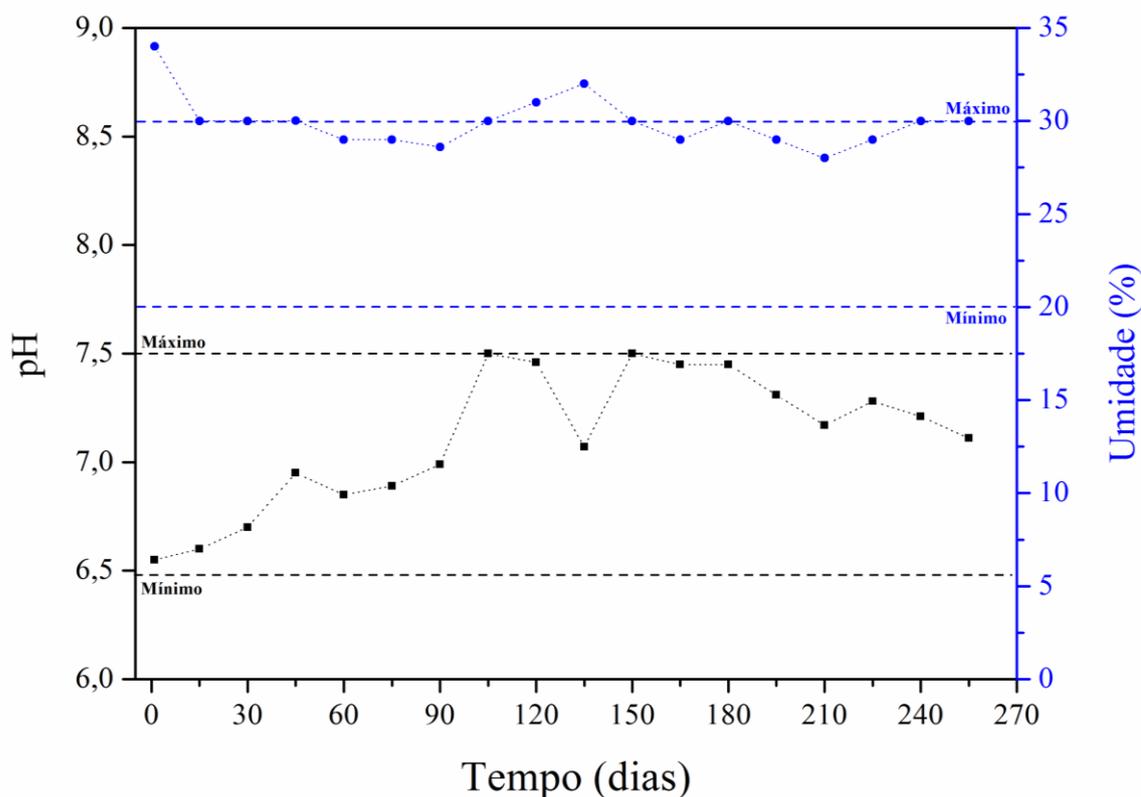


Figura 47: Umidade e pH do solo simulado durante o período de maturação (0 a 120 dias) e durante o teste de biodegradação das amostras (120 a 240 dias).

A Tabela 11 mostra os resultados da análise química realizada pelo LQFS, para quantificação de matéria orgânica e argila no solo antes e depois o período de maturação.

Tabela 11: Resultados da análise química do solo simulado antes e depois da maturação.

Maturação do Solo	Matéria Orgânica (%)	Argila (%)
Antes	11,9	15
Depois	9,8	18

A Tabela 12 apresenta os resultados do teste de degradação do tecido 100% algodão em solo simulado, após o período de maturação. De acordo com a norma ASTM G160-03, um corpo de prova de tecido 100% algodão deverá perder no mínimo 50% de suas propriedades mecânicas após ser exposto ao solo simulado por 5 dias. Observa-se que as amostras do tecido 100% algodão perderam 61% de suas propriedades mecânicas, certificando a qualidade do solo para utilização no teste de biodegradação dos compósitos.

Tabela 12: Propriedades mecânicas do tecido 100% algodão antes e depois da exposição ao solo simulado.

Propriedade	Exposição ao solo simulado	
	Antes	Depois
Resistência à tração na ruptura (kgf)	83,7 ± 1,9	31,5 ± 2,1

Nas análises de isolamento microbiano, realizada pelo LAFIT, foram identificados os seguintes fungos: *Aspergillus* spp.; *Penicillium* spp.; *Verticillium* spp.; *Fusarium* spp.; *Mucor* spp.; *Trichoderma* spp.; *Rhizopus* spp., além de bactérias. A Figura 48 apresenta as imagens de alguns dos fungos presentes nas amostras de solo.

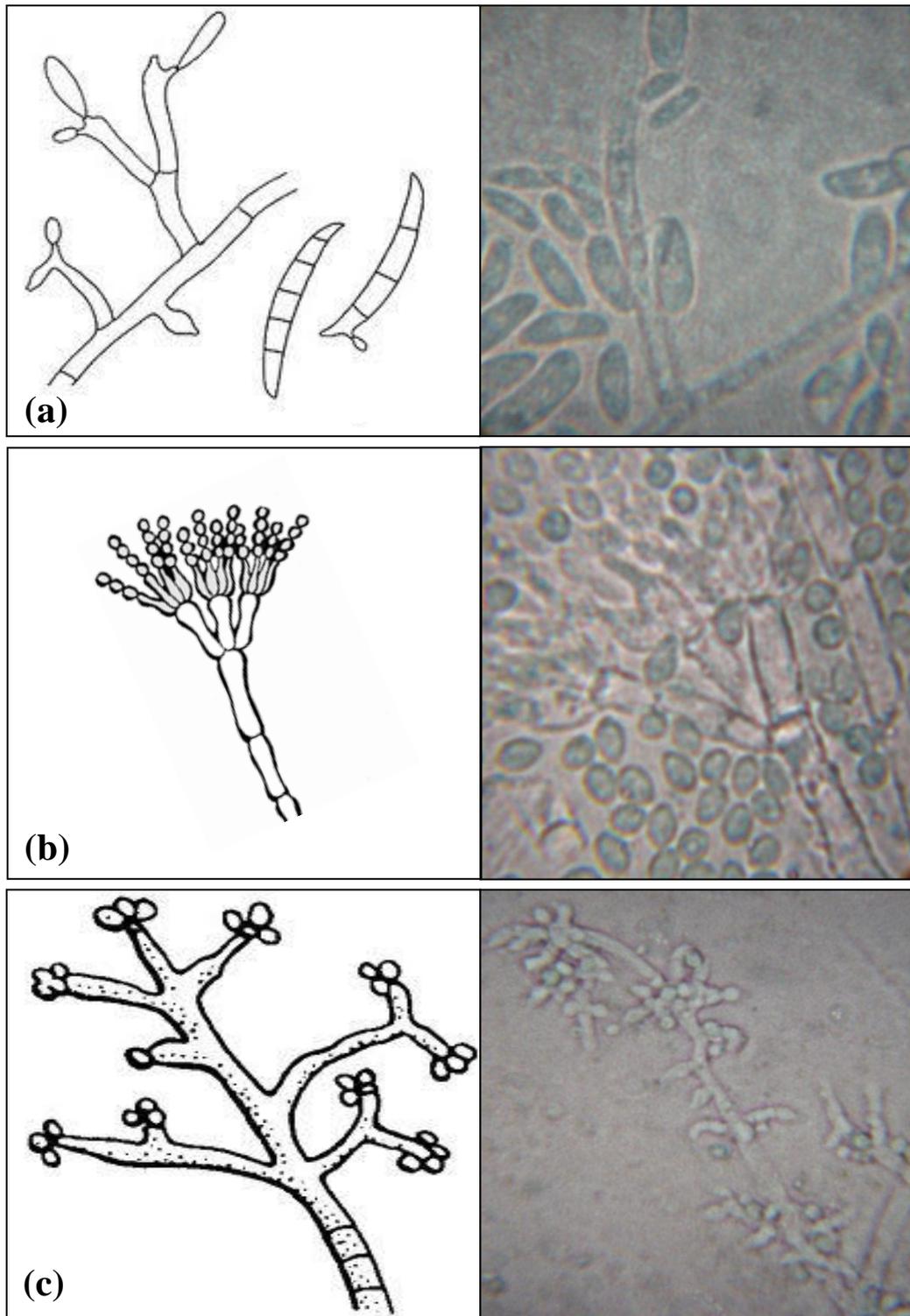


Figura 48: Gravuras dos fungos (à esquerda) e micrografias dos fungos presentes nas amostras de solo simulado (à direita): (a) *Fusarium* spp. (b) *Penicillium* spp. e (c) *Trichoderma* spp.

Fonte: Hawksworth, D. L. (1991) - gravuras à esquerda.

Os microrganismos presentes no solo simulado formam um biofilme sobre as amostras de compósitos expostas, como mostra a Figura 49. O biofilme é em um complexo ecossistema microbiológico formado por populações desenvolvidas a partir de uma única ou de múltiplas espécies, como bactérias e fungos, de modo isolado ou em combinação, associados a seus produtos extracelulares constituindo uma matriz de polímeros orgânicos e que se encontram aderidos a uma superfície (MACEDO, 2006). O processo de formação do biofilme inicia-se por uma fase reversível, caracterizada pela aproximação dos microrganismos à superfície; posteriormente ocorre a fase irreversível, onde os microrganismos apresentam uma forte interação e adesão com a superfície, e ocorre o crescimento e a maturação dos fungos aderidos.

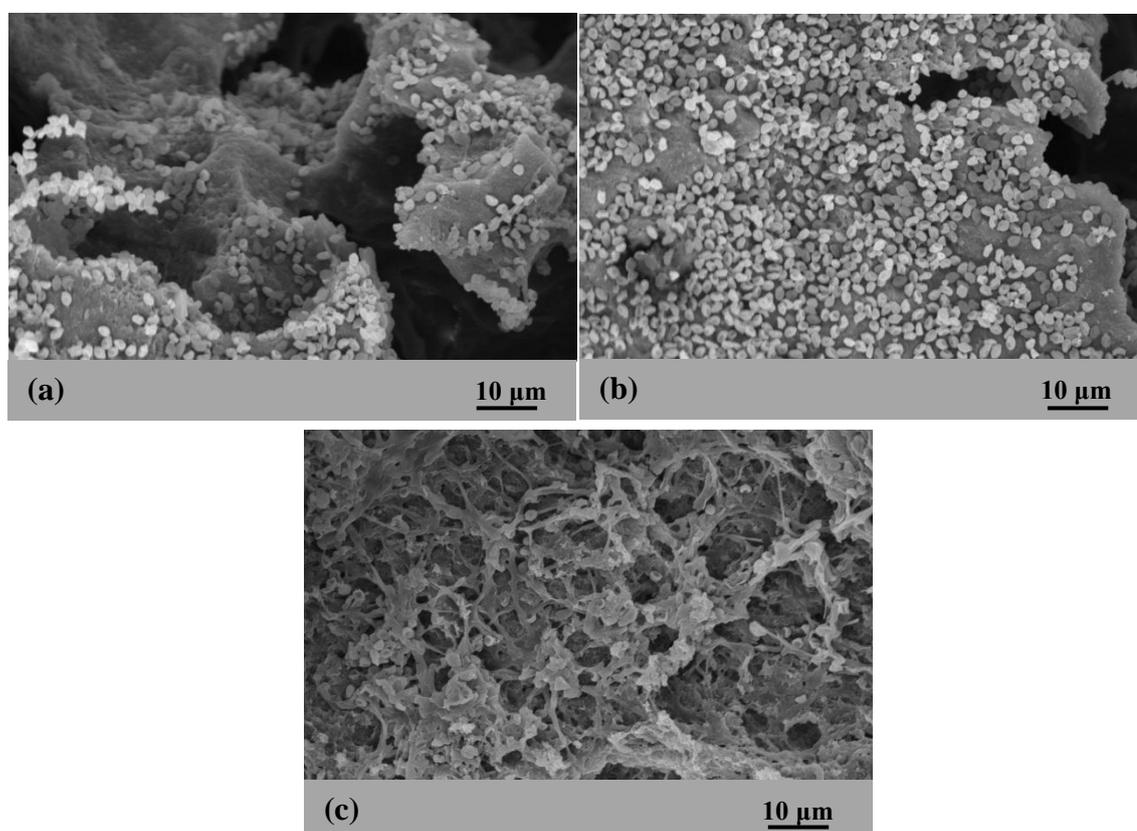


Figura 49: Micrografias das superfícies com biofilme aderido nos compósitos.

Identificaram-se, por meio de micrografias, os fungos aderidos sobre as amostras dos compósitos expostos ao solo simulado, sendo fungos dos gêneros *Penicilium* spp. (Figura 50a) e *Trichoderma* spp. (Figura 50b)

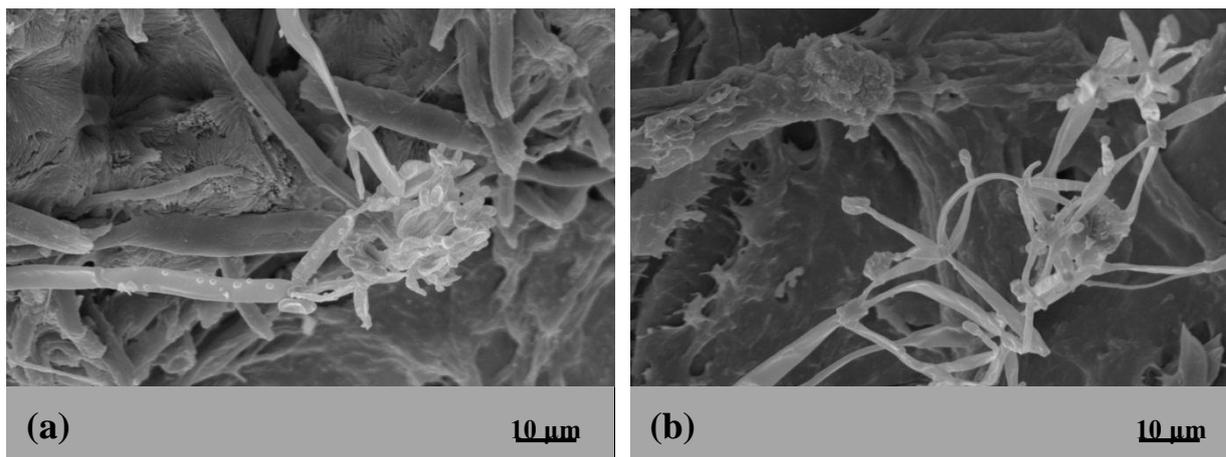


Figura 50: Micrografias de MEV da superfície das amostras dos compósitos expostas ao solo simulado onde observou-se fungos (a) *Penicillium* spp. e (b) *Trichoderma* spp., com magnitude de 1000x.

6.6 AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPOSTOS AO SOLO SIMULADO (BIODEGRADAÇÃO)

6.6.1 Análise Morfológica

As Figuras 51 e 52 mostram imagens das superfícies das amostras expostas ao solo simulado. Nas amostras de PHBV é possível observar que a superfície do material apresentou pontos esbranquiçados a partir do 60º dia de exposição ao solo simulado. Nas imagens das amostras de 90 e 120 dias de exposição, observou-se um aumento do esbranquiçamento e uma diminuição das dimensões da amostra.

As amostras dos compósitos com fibras de curauá apresentaram, desde os 30 dias de exposição ao solo simulado, escurecimento e formação de ranhuras na superfície. Com 60 dias de exposição observou-se grandes manchas, formação de grandes rachaduras e a presença de micélios fungicos (manchas brancas) aderidas a superfície das amostras. Aos 90 dias de exposição, as amostras apresentavam diminuição em suas dimensões e escurecimento acentuado da superfície. Ao final do teste, com 120 dias de exposição, as amostras apresentavam superfície muito degradada, com grandes manchas escuras, vincos profundos e diminuição significativa de suas dimensões.

A Figura 53 apresenta as micrografias por MEV para as amostras em diferentes períodos de biodegradação.

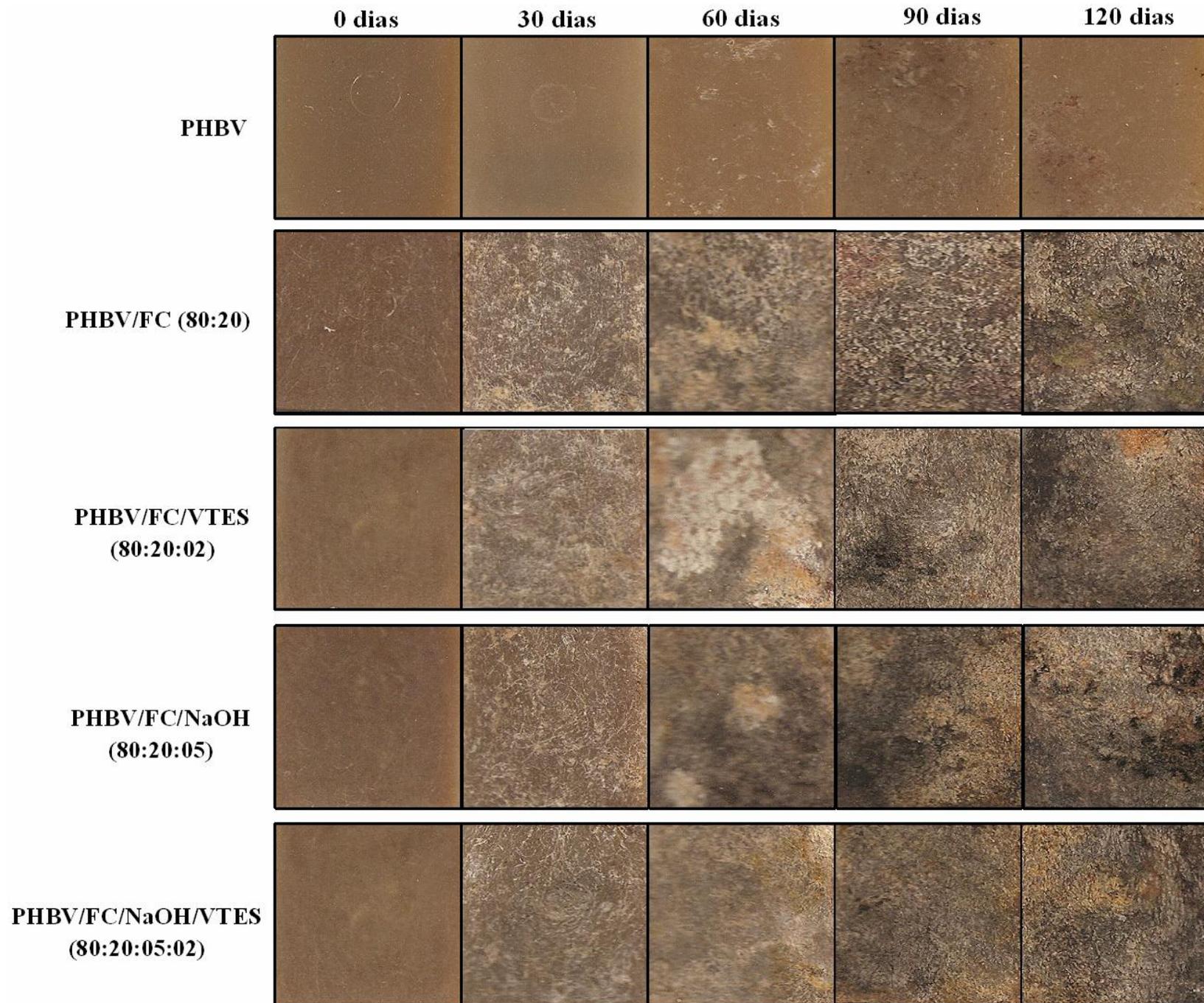


Figura 51: Fotografias das superfícies das amostras expostas ao solo simulado, com ampliação de 5x.

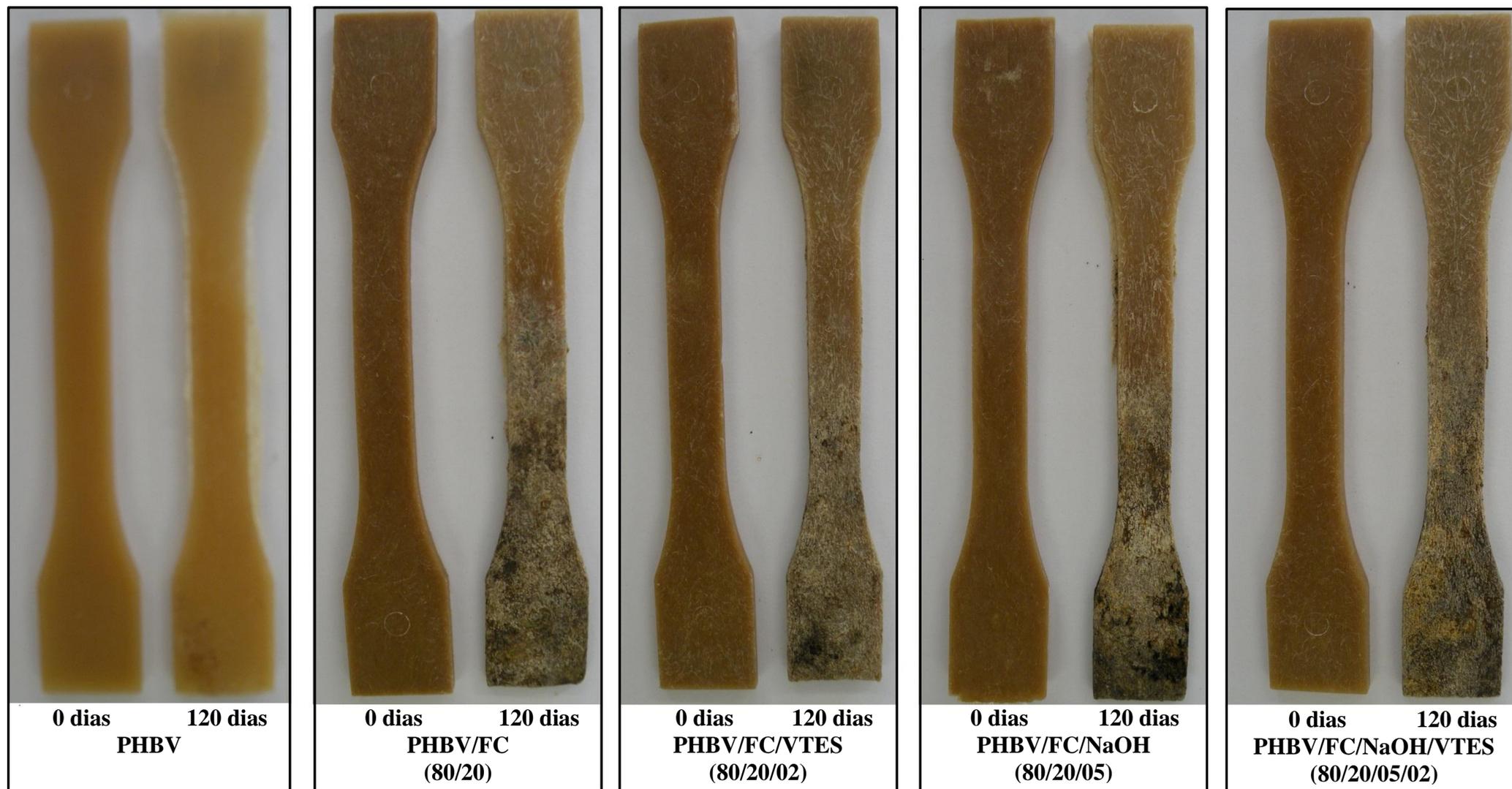


Figura 52: Fotografias das superfícies das amostras antes e depois da exposição ao solo simulado por 120 dias.

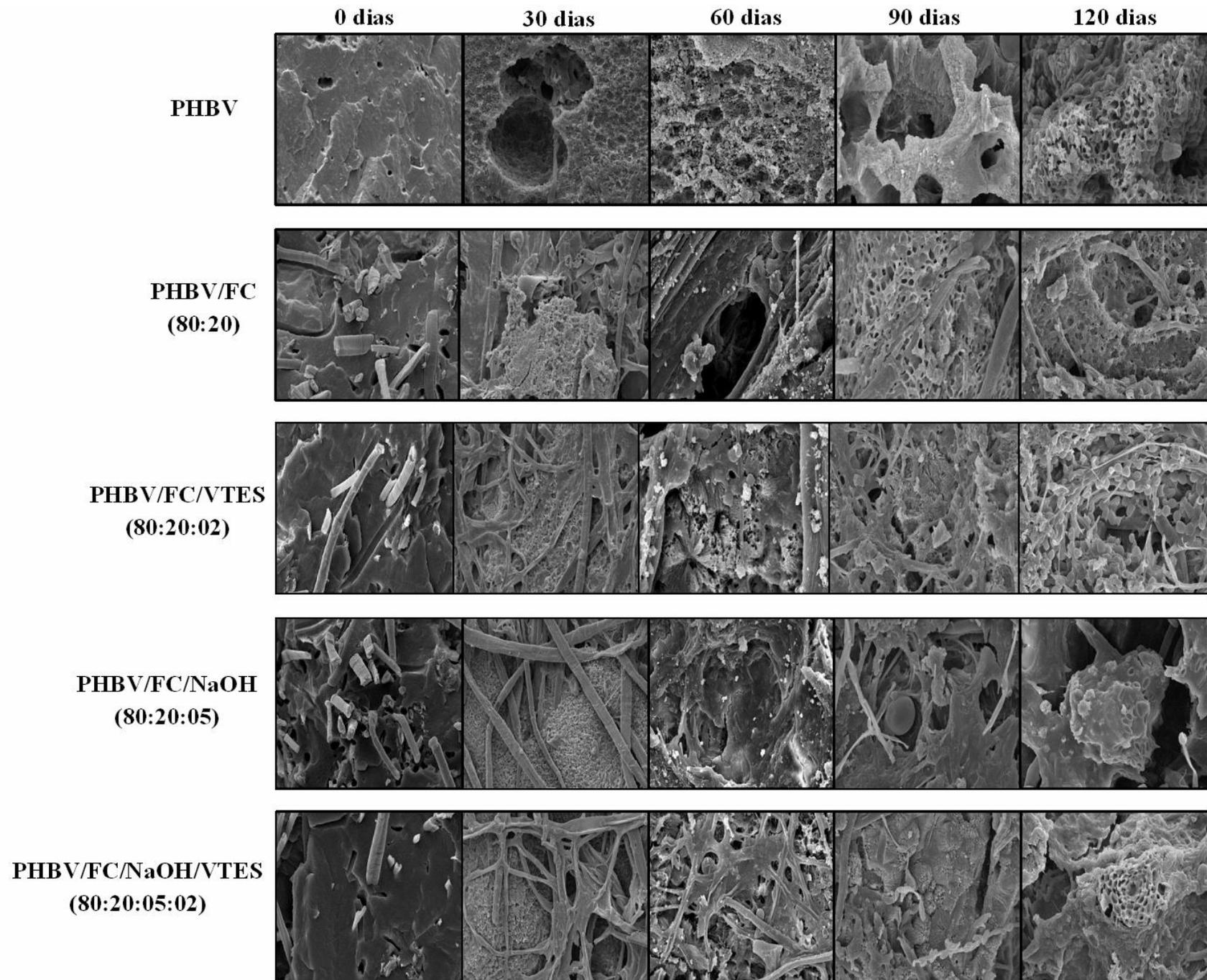


Figura 53: Micrografias de MEV das amostras expostas ao solo simulado, com magnitude de 1000x.

Observa-se que a degradação das amostras progrediu com o tempo de exposição ao solo simulado, se iniciando em alguns pontos e posteriormente se distribuindo por toda superfície das amostras. Comportamento semelhante foi relatado no estudo de Hermida *et al.* (2009), onde a biodegradação do PHBV se iniciou com pequenas erosões em áreas pontuais. Com o aumento do tempo de exposição, a quantidade de cavidades espalhadas por toda a superfície aumentou drasticamente, enquanto que seu tamanho diminuía. Segundo os autores, no início da degradação, as colônias microbianas são pequenas e pouco distribuídas. Com o passar do tempo, a população microbiana se multiplica e estende-se por praticamente toda a amostra, aumentando a área superficial de ataque dos microrganismos.

As micrografias mostram que as superfícies das amostras de PHBV possuem cavidades esféricas, enquanto os compósitos com fibras de curauá apresentam erosão com vincos longilíneos em toda sua superfície. Segundo Sang *et al.* (2002) a erosão da superfície dos compósitos com fibras naturais é causada por ação mais ativa de fungos, pois o processo de biodegradação por fungos se inicia ao redor dos segmentos de hifa, pela excreção de enzimas depolimerases, formando cavidades estreitas e longas. Este comportamento indica que houve uma maior concentração de colônias de fungos na superfície dos compósitos com fibras de curauá, enquanto que na amostra de PHBV houve um maior ataque bacteriano, que formam cavidades esféricas mais profundas.

A ação integrada de fungos e bactérias observada durante a biodegradação é conhecida como consórcio de microrganismos. Em seu estudo Sang *et al.* (2002) também observaram a sucessão do consórcio de microrganismos ao redor dos filmes de PHBV. Segundo os autores, no início do ensaio de biodegradação havia uma população predominante de bactérias, sendo que, ao longo do tempo a população de fungos aumentou enquanto que a de bactéria permaneceu constante, e em 60 dias a população de fungos tornou-se predominante.

Estudos realizados por Luo & Netravali (2003) mostraram que para amostras de PHBV, biodegradadas via compostagem, a massa molar ponderada da superfície sofreu uma diminuição, enquanto que no interior da amostra permaneceu inalterada. Com isso, sabendo que o processo de biodegradação envolve a clivagem da cadeia polimérica, que resulta na redução de massa molar do polímero, os autores afirmaram que a biodegradação ocorreu apenas na superfície da amostra.

6.6.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 54 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras antes e após a exposição ao solo simulado.

No espectro do PHBV puro (Figura 54a) observa-se que após a exposição da amostra ao solo simulado houve uma diminuição acentuada na intensidade da banda de 1725 cm^{-1} (C=O), indicando que o ataque microbiano promoveu a quebra das ligações do grupo éster. Ocorreu o desaparecimento da banda 2745 cm^{-1} e a diminuição da banda 979 cm^{-1} , indicando a quebra das ligações C-H do polímero. Observa-se também a diminuição da banda 1050 cm^{-1} , referente à ligação C-O.

Uma quantificação do índice carbonila não foi realizada em função da falta de uma banda de referência conhecida para o PHBV. Realizou-se então uma análise qualitativa observando-se a transmitância da banda da carbonila, a qual tornou-se menor após a exposição ao solo simulado.

Para o compósito de PHBV/FC (80:20) (Figura 54b) observa-se as mesmas alterações mencionadas anteriormente, contudo, pode-se observar o aparecimento de uma nova banda em 1642 cm^{-1} , referente a formação da ligação C=C. Esta modificação também foi observada por Shah *et al.* (2010) em seu estudo de degradação do PHBV em solo. Segundo os autores, a formação da ligação C=C indica que houve a clivagem do PHBV pela depolimerase, comprovando a biodegradação da amostra.

Nos espectros dos compósitos com fibras de curauá com pré-tratamento alcalino (Figura 54c), com agente de acoplamento (Figura 54d) e com a combinação de ambos (Figura 52e), observou-se alterações semelhantes. Observa-se a diminuição na intensidade da banda 1050 cm^{-1} , referente à ligação C-O e a formação da banda em 1642 cm^{-1} , referente à formação da ligação C=C, independente do tratamento utilizado.

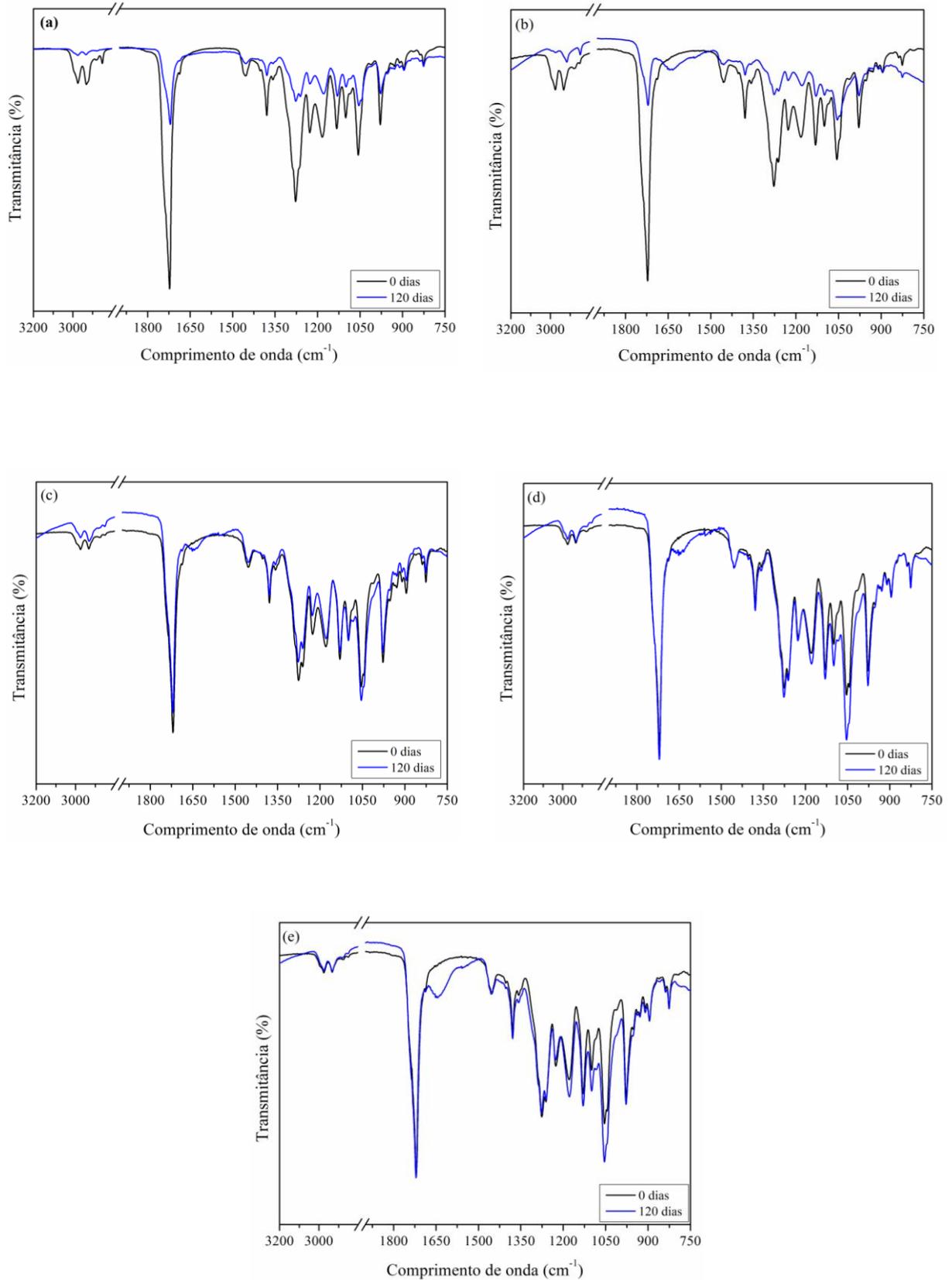


Figura 54: FTIR para os compósitos antes e após a exposição ao solo simulado: (a) PHBV; (b) PHBV/FC (80:20); (c) PHBV/FC/NaOH (80:20:05); (d) PHBV/FC/VTES (80:20:02); (e) PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02)

Resultados semelhantes foram observados por Weng *et al.* (2011) durante a avaliação da biodegradação de filmes de PHBV por compostagem. Os autores afirmam que a biodegradação do polímero foi causada principalmente por erosão na camada superficial da amostra, devido à ação de microrganismos, e que a estrutura química do polímero não foi alterada significativamente durante o processo de degradação.

6.6.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas de TGA e DTGA para as amostras antes e após a exposição ao solo simulado são mostrados na Figura 55 e as temperaturas de degradação podem ser observadas na Tabela 13.

Observa-se que houve redução na estabilidade térmica para todas as amostras, indicando que a exposição ao solo simulado promoveu a degradação destes materiais; contudo, observa-se que para os compósitos com fibras de curauá pré-tratadas com solução de NaOH a redução na estabilidade térmica foi maior.

Conforme Meschede *et al.* (2011), a lignina é um polímero heterogêneo, composto principalmente de subunidades de fenilpropanol, que protege as fibras vegetais dos ataques de microrganismos; logo a remoção da lignina devido à aplicação do pré-tratamento alcalino auxiliou na ação dos microrganismos, o que estimulou a biodegradação dos compósitos.

Segundo o estudo de Weng *et al.* (2011), a biodegradação do PHBV provocou a redução na massa molecular, o que diminuiu a estabilidade térmica do material, contudo não houve alteração na estrutura química do polímero. Os autores afirmam que isso ocorre devido à ação da biodegradação por erosão somente na superfície do material, mantendo o seu interior inalterado.

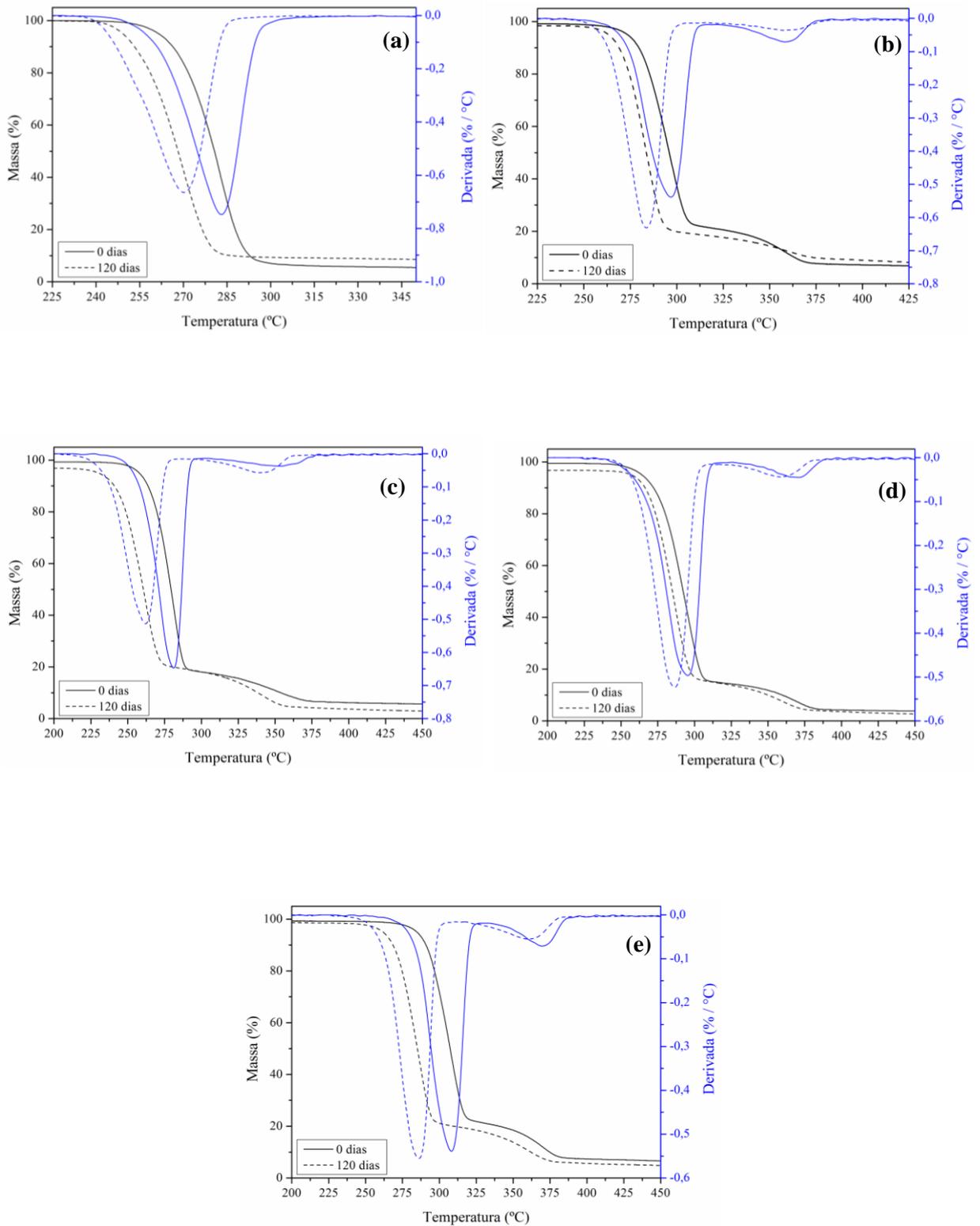


Figura 55: Termogramas de TGA e DTGA para (a) PHBV; (b) PHBV/FC (80:20); (c) PHBV/FC/NaOH (80:20:05); (d) PHBV/FC/VTES (80:20:02) e (e) PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02)

Tabela 13: Características térmicas de TGA para as amostras antes e após exposição ao solo simulado.

AMOSTRA	DIAS DE EXPOSIÇÃO	EVENTO DE DEGRADAÇÃO	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{endset} (°C)	PERDA DE MASSA (%)
PHBV	0	1°	260	280	310	93
		2°	-	-	-	-
	120	1°	250	270	286	90
		2°	-	-	-	-
PHBV/FC (80:20)	0	1°	276	296	303	77
		2°	320	358	367	15
	120	1°	266	283	292	76
		2°	310	256	360	14
PHBV/FC/NaOH (80:20:05)	0	1°	262	280	287	80
		2°	298	355	364	13
	120	1°	242	262	271	75
		2°	283	338	350	20
PHBV/FC/VTES (80:20:02)	0	1°	267	295	305	84
		2°	339	370	380	11
	120	1°	256	286	294	84
		2°	341	256	371	11
PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02)	0	1°	287	308	316	76
		2°	339	370	379	16
	120	1°	264	286	294	78
		2°	315	357	372	15

6.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Tabela 14 observa-se que, em todas as amostras expostas ao solo simulado, o índice de cristalinidade aumenta progressivamente e posteriormente diminui. Esse comportamento indica que a degradação enzimática ocorre inicialmente na fase amorfa do material, aumentando assim o índice de cristalinidade e com o passar do tempo passa a ocorrer a degradação da fase cristalina. Resultados semelhantes foram relatados por Gallo *et al.* (2012) em seus estudos, onde foi constatado que a biodegradação afeta primeiramente a região amorfa do polímero, promovendo mudanças na cristalinidade.

Tabela 14: Características térmicas de DSC para as amostras antes e após exposição ao solo simulado.

AMOSTRA	EXPOSIÇÃO AO SOLO	T_f	ΔH_f	X_c
	SIMULADO (dias)	(°C)	(J/g)	(%)
PHBV	0	160,9	30,1	27,6
	30	162,3	47,5	43,6
	60	161,8	31,4	28,8
	90	161,7	30,9	28,3
	120	161,1	30,1	27,6
PHBV/FC (80:20)	0	161,5	24,2	27,8
	30	163,4	32,9	37,7
	60	164,1	40,2	46,1
	90	162,6	39,9	45,8
	120	161,8	37,6	43,1
PHBV/FC/NaOH (80:20:05)	0	161,9	25,1	28,8
	30	162,9	33,5	38,4
	60	163,3	43,8	50,2
	90	163,0	42,9	49,2
	120	162,8	42,3	48,5
PHBV/FC/VTES (80:20:02)	0	162,1	25,0	28,7
	30	162,7	39,3	45,1
	60	163,3	48,2	55,3
	90	163,2	43,6	50,0
	120	162,5	31,7	36,4
PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02)	0	162,0	24,6	28,2
	30	162,1	33,4	38,3
	60	163,3	34,2	39,3
	90	162,8	33,8	38,8
	120	162,1	32,8	37,6

Resultados semelhantes também foram relatados por Luo & Netravali (2003) em seu estudo sobre as propriedades do poli (hidroxibutirato-*co*-hidroxivalerato) durante a compostagem, onde taxa de degradação enzimática na região amorfa foi mais elevada do que a taxa para o na região cristalina. Com base nesses resultados os autores concluíram que a enzima PHB depolimerase hidrolisa predominantemente a região amorfa do polímero PHBV.

6.6.5 Ensaios Mecânicos

A Figura 56 e a Tabela 15 apresentam os resultados do ensaio de resistência à tração e módulo de elasticidade e o percentual de perda após exposição ao solo simulado. Observa-se que a perda de resistência à tração e do módulo de elasticidade foi mais acentuada para as amostras com fibras de curauá em comparação com o polímero puro, indicando que a presença das fibras de curauá auxiliou na biodegradação dos compósitos.

Os compósitos com fibras de curauá com pré-tratamento alcalino, com a aplicação do VTES e a com combinação de ambos tiveram uma maior perda de propriedades. Considerando que estes métodos melhoraram a adesão da fibra na matriz, aumentando as propriedades mecânicas dos compósitos, pode-se afirmar, essa interação não influenciou diretamente na biodegradação, pois após 60 dias de exposição ao solo simulado, o percentual de perda das amostras foi semelhante.

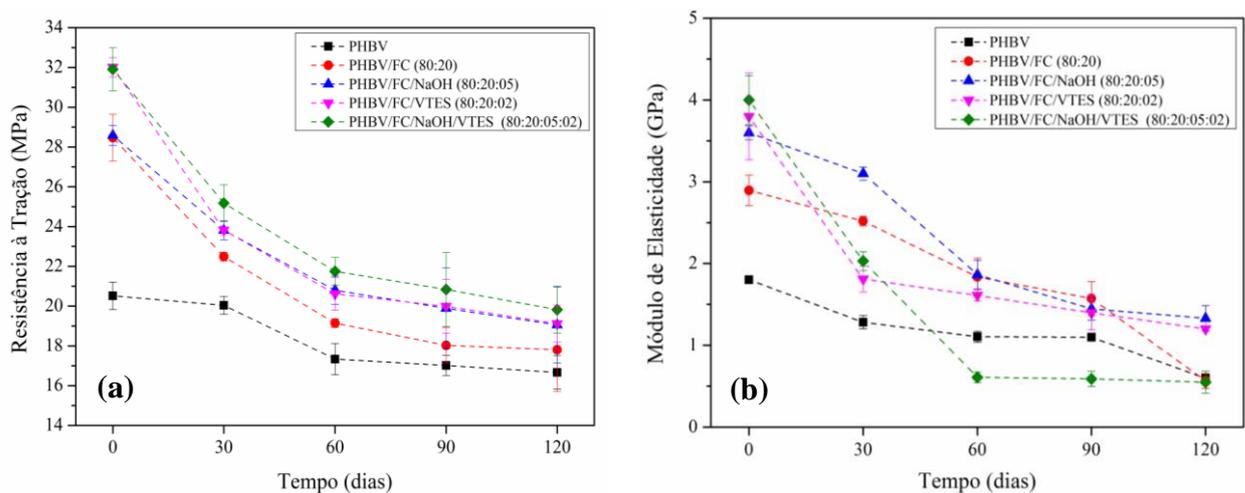


Figura 56: Resistência à tração (a) e módulo de elasticidade (b) para as amostras expostas ao solo simulado.

Tabela 15: Percentual de perda de resistência à tração e do módulo de elasticidade após 120 dias de exposição ao solo simulado.

Amostra	Resistência à Tração (%)	Módulo de Elasticidade (%)
PHBV	19	66
PHBV/FC (80:20)	37	80
PHBV/FC/NaOH (80:20:05)	33	63
PHBV/FC/VTES (80:20:02)	40	68
PHBV/FC/NaOH/VTES (80:20:05:02)	39	86

Luo & Netravali (2003) investigaram as variações das propriedades mecânicas do PHBV em compostagem e relataram que a resistência à tração e o módulo de elasticidade diminuíram significativamente com o tempo de compostagem, devido aos defeitos na superfície promovidos pela biodegradação.

Segundo Hermida *et al.* (2009) durante o período de degradação ocorre o aumento do tamanho dos poros e das microfissuras na superfície até um tamanho crítico, tornando-se falhas. Quando as amostras são submetidas a esforços mecânicos, ocorre uma concentração de tensões em torno destas fendas, o que promove falhas catastróficas, com reduzida deformação plástica.

6.5.6 Perda de massa dos compósitos

A Figura 56 apresenta a perda de massa das amostras após exposição ao solo simulado. Observa-se que todas as amostras apresentaram uma perda de massa gradual, sendo que, a partir do 60º dia esta perda de massa foi mais significativa. Luo & Netravali (2003) afirmaram que estas variações de perda de massa ocorrem devido a mudanças na atividade microbiana, pois há um consórcio de microrganismos que, ao longo do tempo, aumentam até que seja alcançando um equilíbrio e diminuem eventualmente.

Nos compósitos com fibras de curauá houve maior perda de massa quando comparada ao PHBV puro, indicando que a presença das fibras de curauá auxiliou na biodegradação dos compósitos. O uso do pré-tratamento alcalino, a aplicação do VTES e a combinação de ambos não influenciou diretamente na biodegradação dos compósitos, sendo que o percentual de

perda de massa é semelhante ao do compósito com FC sem tratamento e sem agente de acoplamento.

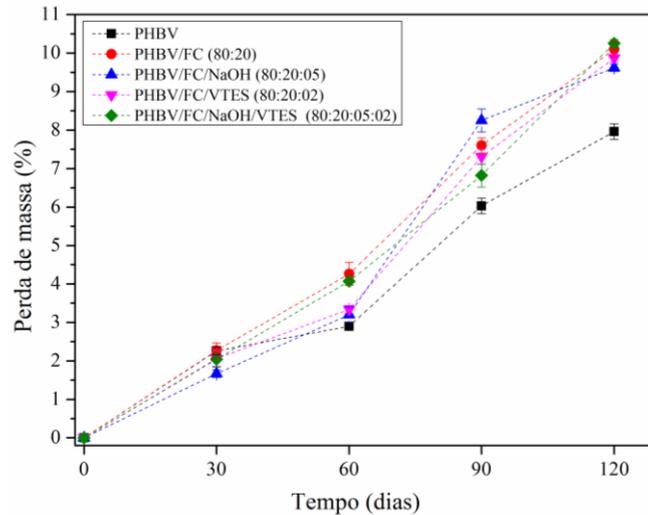


Figura 57: Perda de massa das amostras expostas ao solo simulação.

6.6.7 Considerações Preliminares

A biodegradação das amostras, após exposição ao solo simulado, foi confirmada devida à perda de massa e de propriedades de mecânicas, além de ser constatadas alterações nas estruturas e na estabilidade térmica dos materiais. Considerando-se as propriedades finais das amostras, pode-se afirmar que a presença das fibras de curauá auxiliou na biodegradação dos compósitos e que os métodos aplicados para melhora na adesão da fibra na matriz não influenciaram no processo de biodegradação.

7 CONCLUSÕES

Com base no estudo realizado e nos resultados apresentados, conclui-se que:

- A adição de fibras de curauá ao polímero PHBV promoveu melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas, sendo que o teor de 20% (m/m) foi considerado o ideal.
- A aplicação do VTES como agente de acoplamento aumentou a aderência da fibra à matriz de PHBV, o que foi comprovado pelo aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos. O teor de VTES considerado ideal foi o de 2% (m/m).
- O pré-tratamento alcalino aplicado às fibras de curauá removeu a lignina e a hemicelulose de sua superfície, o que promoveu um aumento na sua rugosidade superficial. Este aumento na rugosidade superficial melhorou a aderência da fibra na matriz, aumentando as propriedades mecânicas dos compósitos.
- A solução alcalina com concentração de 5% de NaOH foi considerada ideal, pois promoveu o aumento nas propriedades mecânicas.
- O solo simulado apresentou composição química e biológica conforme exigido na norma ASTM G160-03.
- O ensaio de degradação em solo simulado mostrou que a adição de fibras de curauá auxilia na biodegradação dos compósitos.
- O pré-tratamento alcalino, o uso do agente de acoplamento e a combinação de ambos não influenciaram diretamente na degradação dos compósitos.

A fibra de curauá pode ser utilizada como reforço em compósitos com a matriz de PHBV, pois a sua incorporação como reforço melhorou as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. Os compósitos desenvolvidos apresentam perspectivas interessantes de aplicabilidade industrial, pois todos possuem propriedades superiores às do polímero puro. Logo, a aplicação de cada um destes compósitos pode variar conforme a propriedade de interesse para aplicação definida na indústria.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, C.M. **Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulases produzidas pelo fungo *Aspergillus niger***, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual Do Oeste Do Paraná, Toledo, 2010.

ALFENAS, A. C.; MAFIA, R. G. **Métodos em Fitopatologia**. Editora UFV, 2007. Viçosa, MG. 382 p.

AMARASEKERA, J.; SANTOS, P.A.; GIRIOLLI, J.C.; MORAES, G. Natural Fibres. **Plastics Additives & compounding**. v. 11, p.12-15, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL STANDARDS (ASTM). **ASTM D256**: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, EUA, 2010.

_____. **ASTM D3418**: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, EUA, 2008.

_____. **ASTM D638**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, EUA, 2010.

_____. **ASTM D648**: Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position, EUA, 2007.

_____. **ASTM D790**: Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastic and Electrical Insulating Materials, EUA, 2010.

_____. **ASTM G160**: Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial. EUA, 2003.

AMICO, S.C.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; SILVA, P.S.C.P. Evaluation of the influence of chemical treatment on the tensile strength of sisal fibres by a Weibull distribution analysis. **Metals Materials and Processes**, n. 17, p. 233-242, 2005.

AHANKARI, S.S.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Mechanical behaviour of agro-residue reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), (PHBV) green composites: A comparison with traditional polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, n. 71, p. 653–657, 2011.

ARAÚJO, J.R.; WALDMAN, W.R.; DE PAOLI, M.A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers: Coupling agent effect. **Polymer Degradation and Stability**, n. 93, p. 1770–1775, 2008.

ARAÚJO, J.R.; MANO, B.; TEIXEIRA, G.M.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A.. Biomicrofibrillar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: Mechanical, interfacial and morphological properties. **Composites Science and Technology**, n.70, p.1637–1644, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11912**: Materiais têxteis - Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos (tira), BR, 2001.

BARRETO, A.C.H.; ROSA, D.S.; FECHINE, P.B.A.; MAZZETTO, S.E. Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites. **Composites: Part A**, n. 42, p. 492–500, 2011.

BATISTA, K.C.; SILVA, D. A. K.; COELHO, L. A. F.; PEZZIN, S. H.; PEZZIN, A. P. T. Soil Biodegradation of PHBV/Peach Palm Particles Biocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, n. 18, p. 346-354, 2010.

BERGAMIN, A. F. *et al.* **Manual de Fitopatologia**. 3.ed.; v.1.: Editora Agrônoma Ceres, 1995. São Paulo, SP. 919 p.

BORSOI, C.; SCIENZA, L.C.; ZATTERA, A.J.; ANGRIZANI, C.C. Obtenção e Caracterização de Compósitos Utilizando Poliestireno como Matriz e Resíduos de Fibras de Algodão da Indústria Têxtil como Reforço. **Polímeros**, n. 4, p. 271-279, 2011.

BLEDZKI, A.K.; JASZKIEWICZ, A. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibers – A comparative study to PP. **Composites Science and Technology**, n. 70, p. 1687–1696, 2010.

BUCCI, D.Z.; TAVARES, L.B.B.; SELL, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging. **Polymer Testing**, n. 26, p. 908–915, 2007.

BUZAROVSKA, A.; GROZDANOV, A.; AVELLA, M.; GENTILE, G.; ERRICO, M. Poly(hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalerate)/Titanium Dioxide Nanocomposites: A Degradation Study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 3118–3124, 2009.

CAMARGO, F.A.; INNOCENTINI-MEI, L.H.; LEMES, A.P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Processing and Characterization of Composites of Poly(3-Hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalerate) and lignin from sugar cane bagasse. **Journal of Composite Materials**, n. 46, p. 417–425, 2011.

CASTILHO, L. R.; MITCHELL, D. A.; FREIRE, D.M.G. Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from waste materials and by-products by submerged and solid-state fermentation. **Bioresource Technology**, n. 100, p.5996–6009, 2009.

CECH, V.; INAGAKI, N.; VANEK, J.; PRIKRYL, R.; GRÝCOVA, A.; ZEMEK, J. Plasma-polymerized versus polycondensed thin films of vinyltriethoxysilane. **Thin Solid Films**, n. 502, p.181 – 187, 2006.

CGEE, **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento Sustentável**, Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

CGEE. **Química verde no Brasil: 2010-2030**. Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 438 p.

CHANPRATEEP, S. Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, n.6, p. 621-632, 2010.

CHEUNG, H.; HO, M.; LAU, K.; CARDONA, F.; HUI, D. Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. **Composites: Part B**, n.40, p. 655–663, 2009.

CORRÊA, A.C.; TEIXEIRA, E.M.; MARCONCINI, J.M.; PESSAN, L.A.; MATTOSO, L.H.C. Nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2009, Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** Foz do Iguaçu: IAEA, 2009.

DEL GAUDIO, C.; ERCOLANI, E.; NANNI, F.; BIANCO, A. Assessment of poly(ϵ -caprolactone)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends processed by solvent casting and electrospinning. **Materials Science and Engineering A**, n. 528, p. 1764–1772, 2011.

DE PAOLI, Marco-Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª versão on-line (revisada), 2008. Editada por João Carlos de Andrade. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/degradacao-e-estabilizacao-de-polimeros-pdf-a35407.html>>. Acesso em 21 dez. 2010.

DITTENBER, D.B.; GANGARAO, H.V.S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. **Composites: Part A** (2012), doi:10.1016/j.compositesa.2011.11.019

GALLO, E.; SCHARTEL, B.; ACIERNO, D.; RUSSO, P. Flame retardant biocomposites: Synergism between phosphinate and nanometric metal oxides. **European Polymer Journal**, n. 47, p. 1390–1401, 2011.

GOMES, A.; MATSUO, T.; GODA, K.; OHGI, J. Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curauá fiber green composites. **Composites: Part A**, n.38, p.1811–1820, 2007.

GUTIÉRREZ, M.C.; DE PAOLI, M-A.; FELISBERTI, M.I. Biocomposites based on cellulose acetate and short curauá fibers: Effect of plasticizers and chemical treatments of the fibers. **Composites: Part A**, n.43, p. 1338–1346, 2012.

HAWKSWORTH, D. L. The fungal dimension of biodiversity: magnitude, significance, and conservation. **Mycological Research**. p. 641-655, 1991.

HERMIDA, É.B.; YASHCHUK, O.; MIYAZAKI, S.S. Changes in the mechanical properties of compression moulded samples of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) degraded by *Streptomyces omiyaensis* SSM 5670. **Polymer Degradation and Stability**, n. 94, p. 267–271, 2009.

HERNANDEZ, J.P.; RAUSH, T.; RIOS, A.; STRAUSS, S.; OSWALD, A. Analysis of fiber damage mechanisms during processing of reinforced polymer melts. **Engineering Analysis with Boundary Elements**, n. 26, p. 621-628, 2002.

HOSSAIN, M.K.; DEWAN, M.W.; HOSUR, M.; JEELANI, S. Mechanical performances of surface modified jute fiber reinforced biopol nanophased green composites. **Composites: Part B**, v. 42, p. 1701-1707, 2011.

HUANG, W.; SHI, X.; REN, L.; DU, C.; WANG, Y. PHBV microspheres – PLGA matrix composite scaffold for bone tissue engineering. **Biomaterials**, n. 31, p. 4278–4285, 2010.

IBRAHIM, N.A.;HADITHON, K.A.; ABDAN, K. Effect of fiber treatment on mechanical properties of kenaf fiber-ecoflex composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.29, n.14, p; 2192-2198, 2010.

IANNACE, S.; ALI, R.; NICOLAIS, L. Effect of Processing Conditions on Dimensions of Sisal Fibers in Thermoplastic Biodegradable Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 79, p. 1084-1091, 2001.

JAVADI, A.; SRITHEP, Y.; LEE, J.; PILLA, S.; CLEMONS, C.; GONG, S.; TURNG, L. Processing and characterization of solid and microcellular PHBV/PBAT blend and its RWF/nanoclay composites. **Composites: Part A**, n. 41, p. 982–990, 2010.

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

LEMES, A. P.; SOTO-OVIEDO, M. A.; WALDMAN, W. R.; INNOCENTINI-MEI, L. H.; DURÁN, N. Effect of Lignosulfonate on the Thermal and Morphological Behavior of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Journal of Polymers and the Environment**, n. 18, p. 250-259, 2010.

LENZ, R.W.; MARCHESSAULT, R.H. Bacterial polyesters: Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. **Biomacromolecules**, n. 6, p. 1-8, 2005.

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

LIU, Q.; ZHU, M.; WU, W. ; QIN, Z. Reducing the formation of six-membered ring ester during thermal degradation of biodegradable PHBV to enhance its thermal stability. **Polymer Degradation and Stability**, n. 94, p. 18–24, 2009;

LIU, Z.; WANG, Y.; HE, N.; HUANG, J.; ZHU, K.; SHAO, W.; WANG, H.; YUAN, W.; LI, Q. Optimization of polyhydroxybutyrate (PHB) production by excess activated sludge and microbial community analysis. **Journal of Hazardous Materials**, n.185, p. 8–16, 2011.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO,E. **Caracterização de polímeros - Determinação de peso molecular e análise térmica**. Ed. e-papers, Rio de Janeiro, 2001.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, n. 73, p. 429–442, 2008.

LUCCHESI, C.; FERREIRA, B.M.P. ; DUEK, E.A.R.; SANTOS JR., A.R.; JOAZEIRO, P.P. Increased response of Vero cells to PHBV matrices treated by plasma. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, n.19, p.635–643, 2008.

LUO, S.; NETRAVALI, A.N. A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalerate) during composting. **Polymer Degradation and Stability**, n. 80, p. 59-66, 2003.

MACEDO, J. A. B. Biofilmes Bacterianos: Uma Preocupação Para a Indústria de Alimentos. Artigo Técnico – **MILKNET**, 2006. Disponível em <www.milknet.com.br>. Acesso em 10 de julho de 2012.

MANO, B.; ARAÚJO, J.R.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. Polyolefin composites with curauá fibres: Effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. **Composites Science and Technology**, n.70, p. 29–35, 2010.

MARTELLI, S.M. ; SABIROVA, J.; FAKHOURY, F.M. Obtention and characterization of poly(3-hydroxybutyricacid-*co*-hydroxyvalericacid)/mcl-PHA based blends. **LWT - Food Science and Technology**, n.47, p. 386-392, 2012.

MESCHEDÉ, D.K.; VELINI, E.D.; CARBONARI, C.A.; TRINDADE, M.L.B.; GOMES G.L.G.C. Efeitos do glyphosate nos teores de lignina, celulose e fibra em *Brachiaria decumbens*. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v.10, n.1, p.57-63, 2011.

MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Natural fibers. **Biopolymers and Biocomposites**. New York: Taylor & Francis, 2005.

NATH, A.; DIXIT, M.; BANDIYA, A.; CHAVDA, S.; DESAI, A.J. Enhanced PHB production and scale up studies using cheese whey in fed batch culture of *Methylobacterium* sp. ZP24. **Bioresource Technology**, n.99, p.5749–5755, 2008.

NACHTIGALL, S. M.B.; CERVEIRA, G.S.; ROSA, S.M.L. New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. **Polymer Testing**, n. 26, p. 619–628, 2007.

NETO, L. F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M. Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. **Composites: Part A**, n. 38, p. 1445-1454, 2007.

PAUL, S.A.; JOSEPH, K.; GEM MATHEW, G.D.; POTHEN, L.A.; THOMAS, S. Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber. **Composites: Part A**, n. 41, p. 1380–1387, 2010.

PILLA, S. **Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications**. Wiley-Scrivener, 2011.

PIVSA-ART, S.; SRISAWAT, N.; O-CHAROEN, N. Preparation of Knitting Socks from Poly (lactic acid) and Poly [(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] (PHBV) blends for Textile Industrials. **Energy Procedia**, n. 9, p. 589 – 597, 2011.

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

POLETTO, M.; ZATTERA, A.J.; FORTE, M.M.C.; SANTANA, R.M.C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, n. 109, p. 148–153, 2012.

POTHAN, L.A.; GEORGE, J.; THOMAS, S. Effect of fiber surface treatments on the fiber-matrix interaction in banana fiber reinforced polyester composites. **Composite Interfaces**, v.9, n. 4, p. 335–353, 2002.

QIU, Z.; YANG, W.; IKEHARA, T.; NISHI, T. Miscibility and crystallization behavior of biodegradable blends of two aliphatic polyesters. Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(3-caprolactone). **Polymer**, n. 46, p. 11814–11819, 2005.

REDDY, C.S.K.; RASHMI, R.G.; KALIA, V.C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 137-146, 2003.

RICHARDS, E.; RIZVI, R.; CHOW, A.; NAGUIB, H. Biodegradable Composite Foams of PLA and PHBV Using Subcritical CO₂. **Journal of Polymers and the Environment**, n. 16, p.258–266, 2008.

SANG, B-I; HORI, K.; TANJI, Y.; UNNO, H.; Fungal contribution to in situ biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) film in soil. **Applied Microbiology and Biotechnology**, p. 58-241, 2002.

SANTOS, E. F.; MORESCO, M.; ROSA S. M. L.; NACHTIGALL, S. M. B. Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 215-220, 2010.

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

SGHAIER, A.O.B.; CHAABOUNI, Y.; MSAHLI, S.; SAKLI, F. Morphological and crystalline characterization of NaOH and NaOCl treated *Agave americana* L. fiber. **Industrial Crops and Products**, n. 36, p. 257–266, 2012.

SILVA, L. F. da; RODRIGUES, M. F. de A.; GOMEZ, J.G. C. Biodiversidade brasileira é fonte de microrganismos produtores de plásticos e elastômeros biodegradáveis. **Com Ciência – Revista Eletrônica de Jornalismo Científico**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A. – IPT, 2001. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/biodiversidade/bio15.htm>>. Acesso em 15 junho 2011.

SILVA, L. F. da; GOMEZ, J.G.C.; ROCHA, R.C.S.; TACIRO, M.K.; PRADELLA, J.G.C. Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n.7, p.1732-1743, 2007.

SILVA, R.V.; AQUINO E.M.F. Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, n. 27, p.103-112, 2008.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. New York: J. Wiley, 2005. 419p.

SINGH, S.; MOHANTY, A.K.; SUGIE, T.; TAKAI, Y.; HAMADA, H. Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-*co*-valerate (PHBV) bioplastic. **Composites: Part A**, n.39, p.875–886, 2008.

SINGH, S.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. Hybrid biocomposit from talc, Wood fiber and bioplastic: Fabrication and characterization. **Composites**, n. 41, p. 304-312, 2010.

SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A. Degradation of poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) by a newly isolated *Actinomadura* sp. AF-555, from soil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n.64, p. 281-285, 2010.

SPINACÉ, M.A.S.; LAMBERT, C.S.; FERMOSELLI, K.K.G.; DE PAOLI, M.A. Characterization of lignocellulosic curauá fibres. **Carbohydrate Polymers**, n. 77, p.47–53, 2009 a.

SPINACÉ, M. A. S.; FERMOSELI, K. K. G.; DE PAOLI, M. A. recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3686-3694, 2009 b.

SREEKUMAR, P.A.; THOMAS, S.P.; SAITER, J.M.; JOSEPH, K.; UNNIKRISHNAN, G.; THOMAS, S. Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding. **Composites Part A**. n.40, p.1777-1784, 2009.

SRUBAR III, W. V.; PILLA, S.; WRIGHT, Z. C. Mechanisms and impact of fiber–matrix compatibilization techniques on the material characterization of PHBV/oak wood flour engineered biobased composites. **Composites Science and Technology**, n. 72, p.708–715, 2012.

STEVENS, Malcolm P. **Polymer chemistry: an introduction**. 3.ed. New York: Oxford University, 1999. 551p.

SUMMERSCALES, J.; DISSANAYAKE, N.P.J.; VIRK, A.S.; HALL, W.A review of bastfibres and their composites.Part 1 – Fibres as reinforcements.**Composites: Part A**, n. 41, p.1329–1335, 2010.

SUDESH, K.; TAGUCHI, K.; DOI, Y.Effect of increased PHA synthase activity on polyhydroxyalkanoates biosynthesis in *Synechocystis* sp. PCC6803. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 30, p. 97–104, 2002.

SZOPA, J.; WROBEL-KWIATKOWSKA, M.; KULMA, A.; ZUK, M.; SKORKOWSKA-TELICHOWSKA, K.; DYMINSKA, L.; MACZKA, M.; HANUZA, J.; ZEBROWSKI, J.; PREISNER, M. Chemical composition and molecular structure of fibers from transgenic flax producing polyhydroxybutyrate, and mechanical properties and platelet aggregation of composite materials containing these fibers. **Composites Science and Technology**, n.69, p.2438–2446, 2009.

TEDESCO, M. J.

TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K.G.; SYDENSTRICKER, T.H.D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. **Composites: Part A**, n.38, p.2227–2236, 2007.

VILAPLANA, F.; STRÖMBERG, E.; KARLSSON, S. Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, n. 95, p. 2147–2161, 2010.

VILLANO, M.; BECCARI, M.; DIONISI, D.; LAMPIS, S.; MICCHELI, A.; VALLINI, G.; MAJONE, M. Effect of pH on the production of bacterial polyhydroxyalkanoates by mixed cultures enriched under periodic feeding. **Process Biochemistry**, n.45, p.714–723, 2010.

VOLOVA, T.; SHISHATSKAYA, E.; SEVASTIANOV, V.; EFREMOV, S.; MOGILNAYA, O. Results of biomedical investigations of PHB and PHB/PHV fibers. **Biochemical Engineering Journal**, n.16, p.125–133, 2003.

WENG, Y.; WANG, X.; WANG, Y. Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions. **Polymer Testing**, n. 30, p. 372–380, 2011.

XIE, Y.; HILL, C.A.S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A**, n. 41, p. 806–819, 2010.

YU, H.; QIN, Z.; WANG, L.; ZHOU, Z. Crystallization behavior and hydrophobic properties of biodegradable ethyl cellulose-g-poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): The influence of the side-chain length and grafting density. **Carbohydrate Polymers**, n. 87, p. 2447–2454, 2012.