



**COPPE/UFRJ**

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE PÓ DE COCO VISANDO A FABRICAÇÃO DE  
COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS COM MATRIZ DE  
POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)

Carolina Carvalho de Mello

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador(es): Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira

Thiré

Rio de Janeiro

Março de 2010

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE PÓ DE COCO VISANDO A FABRICAÇÃO DE  
COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS COM MATRIZ DE  
POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)

Carolina Carvalho de Mello

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

---

Profa. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

---

Profa. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

---

Profa. Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

---

Prof. José Roberto Moraes D’Almeida, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2010

Mello, Carolina Carvalho de

Modificação Superficial de Pó de Coco Visando a Fabricação de Compósitos Biodegradáveis com Matriz de Poli(3-hidroxi-butirato)/ Carolina Carvalho de Mello. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XV, 93 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadoras: Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 74-81.

1. Polímeros. 2. Compósitos biodegradáveis. 3. Modificação Química de fibras naturais. I. Costa, Marysilvia Ferreira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

A Deus que me fortalece todos os dias.

Às Professoras Marysilvia Ferreira da Costa e Rossana Mara S. M. Thiré por terem me orientado com tanta paciência, pelo incentivo e por toda ajuda.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

À PHB Industrial S/A e DILIMP por terem cedido os materiais utilizados neste trabalho.

A todos os Professores deste departamento que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

À Professora Maria Inês e técnico Leonardo, do IMA, pelas análises de RMN de baixo campo.

Ao colega Jeremias Macedo que muito colaborou na realização deste trabalho.

A Yemcy, Rangler, Edilberto e George pela ajuda.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros principalmente, Geovanio Oliveira, Felipe Machado e Elizabete Nunes.

A todos os colegas do Laboratório de Biopolímeros.

Aos amigos que estiveram comigo durante o mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE PÓ DE COCO VISANDO A FABRICAÇÃO DE  
COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS COM MATRIZ DE  
POLI(3-HIDROXIBUTIRATO)

Carolina Carvalho de Mello

Março/2010

Orientadoras: Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foram avaliados dois tratamentos químicos (silanização e acetilação) para modificação da superfície do pó de coco, tornando-o menos hidrofílico. Estes tratamentos visaram a compatibilização do pó de coco com poli(3-hidroxitirato), PHB, para obtenção de compósitos biodegradáveis. Foram produzidas amostras de PHB plastificado com triacetina sem e com carga de pó de coco tratado e não tratado. As modificações químicas do pó mostraram-se eficientes, porém resultaram na formação de aglomerados. Os compósitos produzidos foram caracterizados por ensaios de difração de raios-X, tração, microscopia eletrônica de varredura das fraturas e ressonância magnética nuclear de baixo campo os quais mostraram que os tratamentos foram eficientes conferindo uma boa adesão interfacial pó-PHB. Entretanto, os compósitos tiveram seu desempenho mecânico prejudicado pelos pontos de tensão gerados pelos aglomerados. A triacetina mostrou-se um excelente plastificante e acredita-se que possa ter atuado também como agente compatibilizante, reagindo com o pó de coco durante o processamento, promovendo uma melhor interação com o PHB.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SUPERFICIAL MODIFICATION OF COIR POWDER AIMING TO  
FABRICATION OF BIODEGRADABLE COMPOSITES WITH  
POLY(3-HYDROXYBUTIRATE) MATRIX

Carolina Carvalho de Mello

March/2010

Advisors: Marysilvia Ferreira da Costa

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Department: Metallurgical and Materials Engineering

In this work two chemical treatments (silanization and acetylation) were tested to modify coir dust surface, by replacing hydroxyl groups by less polar groups. These treatments aim to improve compatibility of coir dust with poly (3-hydroxybutyrate), PHB, in order to obtain biodegradable composites. Samples of PHB plasticized with triacetin with and without load of coir dust treated and untreated were produced. The chemical modifications were effective, however generated clusters. The produced materials were characterized by X-rays diffraction, tensile testing, scanning electron microscopy of fracture and low field nuclear magnetic resonance which showed that the treatments were effective showing a good interfacial adhesion powder-PHB, although mechanical performances of the composites were damaged by tensile points generated by the clusters. The triacetin proved to be an excellent plasticizer and may have reacted with the coir powder during processing and get compatibility with the PHB.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2. 1. Polímeros Biodegradáveis .....	3
2. 2. Polihidroxibutirato (PHB) .....	4
2. 3. Degradação Térmica e Biodegradação .....	7
2. 4. Fibras Naturais.....	10
2. 5. Compósitos .....	14
2. 6. Interface matriz/fibra .....	16
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS .....	20
3. 1. Moagem do pó de coco.....	20
3. 2. Análise granulométrica.....	20
3. 3. Modificação química do pó de coco moído.....	20
3. 4. Caracterização do pó de coco moído .....	22
3. 5. Processamento dos compósitos .....	23
3. 6. Obtenção de corpos de prova.....	24
3. 7. Caracterização dos compósitos.....	25
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
4. 1. Análise granulométrica do pó de coco moído .....	29
4. 2. Caracterização do pó de coco .....	29
4. 3. Caracterização dos compósitos.....	38
4. 4. Considerações finais .....	70
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES .....	72
5. 1. Conclusões.....	72
5. 2. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	73
CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74
ANEXO I – Teste F – Resistência à tração .....	82
ANEXO II – Teste F – Deformação na ruptura.....	83
ANEXO III – Teste F – Módulo de elasticidade .....	84
ANEXO IV – Teste F – Resistência à tração .....	85
ANEXO V – Teste F – Deformação na ruptura .....	86
ANEXO VI – Teste F – Módulo de elasticidade.....	87
ANEXO VII – Teste t – Resistência à tração .....	88

ANEXO VIII – Teste t – Deformação na ruptura .....	89
ANEXO IX – Teste t – Módulo de elasticidade.....	90
ANEXO X – Teste t – Resistência à tração.....	91
ANEXO XI – Teste t – Deformação na ruptura .....	92
ANEXO XII – Teste t – Módulo de elasticidade.....	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do PHB, PCL e PHBV. ....	4
Figura 2 - Micrografia eletrônica mostrando os grânulos de PHAs no interior da bactéria [adaptado de 21]. ....	5
Figura 3 - Processo de degradação térmica do PHB [adaptação de 19, 34]. ....	8
Figura 4 - Estrutura química da celulose [21, 43]. ....	10
Figura 5 – Filme produzido por moldagem por compressão do compósito CS1_1, utilizando o espaçador de 1 mm. ....	25
Figura 6 – Análise granulométrica do pó de coco moído em moinho planetário de bolas por 30 minutos a 208 rpm. ....	29
Figura 7 – Espectro de FTIR do pó de coco moído e não tratado. ....	30
Figura 8 – Reação esperada da silanização do pó de coco com o 3-aminopropil-trietoxissilano [6,43]. ....	31
Figura 9 – Espectros de FTIR das amostras do pó de coco moído não tratado e silanizado com 1h de tratamento em concentrações de 0,01% a 10% (Região expandida: 1.300 – 900 $\text{cm}^{-1}$ ). ....	32
Figura 10 – Espectros de FTIR das amostras do pó de coco moído não tratado e silanizado com 3h de tratamento, com e sem aquecimento, em concentrações de 1% a 10% (Região expandida: 1.300 – 900 $\text{cm}^{-1}$ ). ....	32
Figura 11 – Reação esperada da acetilação do pó de coco com anidrido acético [6, 43]. ....	33
Figura 12 – Espectros de FTIR das amostras do pó de coco moído não tratado e acetilado (Região expandida: 2.000 – 1.100 $\text{cm}^{-1}$ ). ....	34
Figura 13 – Micrografias das fibrilas das amostras do pó de coco, com aumento de 500x. (A) pó de coco não tratado e não moído; (B) PC (pó de coco moído e não tratado). ....	35
Figura 14 – Micrografias das fibrilas das amostras do pó de coco silanizado durante 1hora, com aumento de 500x mostrando a descompactação das fibrilas (setas). (A) S1_1 (Silanização: solução de 3-APTÉS 1%, 1h em banho ultrassônico); (B) S1_5 (Silanização: solução de 3-APTÉS 5%, 1h em banho ultrassônico); (C) S1_10 (Silanização: solução de 3-APTÉS 10%, 1h em banho ultrassônico). ....	36
Figura 15 – Micrografias das fibrilas das amostras do pó de coco silanizado durante 3horas, com aumento de 500x mostrando a descompactação das fibrilas (setas). (A)	

S3_1 (Silanização: solução de 3-APTES 1%, 3h em banho ultrassônico); (B) S3_5 (Silanização: solução de 3-APTES 5%, 3h em banho ultrassônico); (C) S3_10 (Silanização: solução de 3-APTES 10%, 3h em banho ultrassônico); (D) S3T_1 (Silanização: solução de 3-APTES 1%, 3h em banho ultrassônico, a 60 °C); (E) S3T_5 (Silanização: solução de 3-APTES 5%, 3h em banho ultrassônico, a 60 °C); (F) S3T_10 (Silanização: solução de 3-APTES 10%, 3h em banho ultrassônico, a 60 °C). .....	37
Figura 16 – Micrografias das fibrilas das amostras do pó de coco, com aumento de 500x mostrando a descompactação das fibrilas (setas). (A) A1 (Acetilação 1: anidrido acético, ácido acético, catalisador); (B) A2 (Acetilação 2: Anidrido acético, catalisador); (C) A3 (Acetilação 3: Anidrido acético).....	38
Figura 17 – Curvas médias de tensão x deformação dos corpos de prova dos materiais processados após 8 dias de prensados. ....	39
Figura 18 – Resistência à tração média com desvio padrão para o PHB com plastificante e para os diferentes compósitos testados com até 8 dias após prensados.....	41
Figura 19 – Deformação na ruptura média com desvio padrão para o PHB com plastificante e para os diferentes compósitos testados com até 8 dias após prensados. .	41
Figura 20 – Módulo de elasticidade médio com desvio padrão para o PHB com plastificante e para os diferentes compósitos testados com até 8 dias após prensados. .	42
Figura 21 – Micrografia das superfícies de fratura dos corpos de prova de: (A) PHB/plastificante (PHB/T) PHB/plastificante/PC testado (CPC), ambos testados com 8 dias após prensados. ....	42
Figura 22 – Micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova de compósitos com pó de coco silanizado testados com 8 dias após prensados. (A) PHB/plastificante/S1_0,01 (CS1_0,01); (B) PHB/plastificante/S1_0,05 (CS1_0,05); (C) PHB/plastificante /S1_0,1 (CS1_0,1).....	43
Figura 23 – Grau de cristalinidade calculado a partir dos espectros de DRX versus tempo para (A) PHB/T e CPC; (B) CS1_0,01, CS1_0,05 e CS1_0,1; (C) CS1_1, CS1_5 e CS1_10; (D) CS3_1, CS3_5 e CS3_10; (E) CS3T_1, CS3T_5 e CS3T_10; (F) CA1, CA2, CA3. ....	45
Figura 24 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T) e PHB/plastificante/PC (CPC).....	46
Figura 25 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC	

(CPC); PHB/plastificante/S1_0,01 (CS1_0,01); PHB/plastificante/S1_0,05 (CS1_0,05); PHB/plastificante/S1_0,1 (CS1_0,1).....	47
Figura 26 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC (CPC); PHB/plastificante/S1_1 (CS1_1); PHB/plastificante/S1_5 (CS1_5); PHB/plastificante/S1_10 (CS1_10).....	47
Figura 27 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC (CPC); PHB/plastificante/S3_1 (CS3_1); PHB/plastificante/S3_5 (CS3_5); PHB/plastificante/S3_10 (CS3_10).....	48
Figura 28 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC (CPC); PHB/plastificante/S3T_1 (CS3T_1); PHB/plastificante/S3T_5 (CS3T_5); PHB/plastificante/S3T_10 (CS3T_10).....	48
Figura 29 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC (CPC); PHB/plastificante/A1 (CA1); PHB/plastificante/A2 (CA2); PHB/plastificante/A3 (CA3). .....	49
Figura 30 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1_0,01, CS1_0,05, CS1_0,1, CS1_1, CS1_5 e CS1_10. ....	52
Figura 31 – Gráfico de deformação com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1_0,01, CS1_0,05, CS1_0,1, CS1_1, CS1_5 e CS1_10. ....	52
Figura 32 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1_0,01, CS1_0,05, CS1_0,1, CS1_1, CS1_5 e CS1_10. ....	53
Figura 33 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS3_1, CS3_5, CS3_10, CS3T_1, CS3T_5 e CS3T_10. ....	54
Figura 34 – Gráfico de deformação com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS3_1, CS3_5, CS3_10, CS3T_1, CS3T_5 e CS3T_10.....	54
Figura 35 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS3_1, CS3_5, CS3_10, CS3T_1, CS3T_5 e CS3T_10. ....	55
Figura 36 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras CS1_1, CS1_5, CS1_10, CS3_1, CS3_5 e CS3_10.....	56
Figura 37 – Gráfico de deformação com desvio padrão das amostras CS1_1, CS1_5, CS1_10, CS3_1, CS3_5 e CS3_10.....	56

Figura 38 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras CS1_1, CS1_5, CS1_10, CS3_1, CS3_5 e CS3_10.....	57
Figura 39 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1_0,01, CS1_0,05, CS1_0,1 ( com 8 dias após prensados e com 20 dias após prensados).....	58
Figura 40 – Gráfico de deformação na ruptura com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1_0,01, CS1_0,05, CS1_0,1 ( com 8 dias após prensados e com 20 dias após prensados).....	58
Figura 41 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1_0,01, CS1_0,05, CS1_0,1 ( com 8 dias após prensados e com 20 dias após prensados).....	59
Figura 42 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CA1, CA2 e CA3.....	60
Figura 43 – Gráfico de deformação com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CA1, CA2 e CA3.....	61
Figura 44 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CA1, CA2 e CA3.....	61
Figura 45 – Micrografia da superfície de fratura de um corpo de prova de PHB/plastificante (PHB/T) testado com 20 dias após prensado, com aumento de 200 e 500x.....	63
Figura 46 – Micrografia da superfície de fratura de um corpo de prova de PHB/plastificante/PC (CPC) testado com 20 dias após prensado, mostrando a interface pó de coco-PHB (setas). ....	63
Figura 47 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). (A) PHB/plastificante/S1_0,01 (CS1_0,01); (B) PHB/plastificante/S1_0,05 (CS1_0,05); (C) PHB/plastificante/S1_0,1 (CS1_0,1).....	64
Figura 48 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). (A) PHB/plastificante/S1_1 (CS1_1); (B) PHB/plastificante/S1_5 (CS1_5); (C) PHB/plastificante/S1_10 (CS1_10).....	65

Figura 49 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova de testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). (A) PHB/plastificante/S3_1 (CS3_1); (B) PHB/plastificante/S3_5 (CS3_5); (C) PHB/plastificante/S3_10 (CS3_10).....	66
Figura 50 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova de testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). (A) PHB/plastificante/S3T_1 (CS3T_1); (B) PHB/plastificante/S3T_5 (CS3T_5); (C) PHB/plastificante/S3T_10 (CS3T_10).....	67
Figura 51 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). PHB/plastificante/A1 (CA1); (B) PHB/plastificante/A2 (CA2); (C) PHB/plastificante/A3 (CA3).....	68
Figura 52 –Reação sugerida de acetilação do pó de coco promovida pela triacetina durante o processamento do compósito.....	71

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre as propriedades do i-PP e do PHB [25, 26].....	6
Tabela 2 - Fibras vegetais no Brasil [40].....	11
Tabela 3 - Propriedades mecânicas de fibras vegetais e de fibras convencionais usadas como reforço [43]. .....	13
Tabela 4 – Amostras do pó de coco moído tratado com 3-aminopropil-trietoxissilano (3-APTES).....	21
Tabela 5 – Tratamentos de acetilação do pó de coco. ....	22
Tabela 6 – Materiais produzidos seguindo as mesmas condições de processamento. ...	24
Tabela 7 – Principais bandas de FTIR do pó de coco e suas atribuições [69, 70, 71, 72, 73].....	30
Tabela 8 - Resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade e respectivos desvios padrão para PHB/T, CPC, CS1_0,01, CS1_0,05 e CS1_0,1 após 8 dias de prensados. ....	40
Tabela 9 – Resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade e respectivos desvios padrão para PHB/T, e compósitos após 20 dias de prensados.....	50
Tabela 10 - Domínios dos tempos de relaxação ( $T_{1H}$ ) e intensidades (%) para o pó de coco (PC), PHB puro e não processado, PHB plastificado (PHB/T) e seus compósitos com pó de coco tratado e não tratado. ....	69

## LISTA DE SÍMBOLOS

3-APTES	3-aminopropil-trietoxissilano
ATR	Reflectância total atenuada
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCL	Poli( $\epsilon$ -caprolactona)
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Poli(3-hidroxi-butirato)
PHBV	Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato)
PP	Polipropileno
RMN	Ressonância magnética nuclear
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_1H$	Tempo de relaxação spin-rede do núcleo hidrogênio
UV	Ultravioleta

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Os polímeros são cada vez mais utilizados na produção de uma grande variedade de utensílios de uso cotidiano, sendo que a maioria dos polímeros sintéticos pode demorar até centenas de anos para se decompor gerando uma enorme quantidade de lixo e acarretando sérios problemas ambientais [1, 2]. O emprego de polímeros naturais, materiais mais suscetíveis à biodegradação, é uma alternativa que vem sendo proposta como solução para esses problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelo lixo plástico [1].

Entre os polímeros biodegradáveis um dos mais conhecidos é o poli(3-hidroxiбутирато) (PHB). Apesar de seu processo de produção ser relativamente caro [1], é obtido industrialmente, podendo ser processado por várias técnicas para ser utilizado nas mais diversas aplicações, como embalagens, recipientes e materiais descartáveis, apresentando ainda algumas propriedades similares às dos plásticos convencionais [3].

Como uma solução para a questão do alto custo bem como para a obtenção de propriedades físicas e mecânicas diferenciadas, têm sido desenvolvidas misturas poliméricas biodegradáveis assim como compósitos biodegradáveis que utilizam fibras naturais em compósitos com matriz de plástico biodegradável. Além de reduzir os custos do produto final, tais fibras agem como reforço (carga) nesses compósitos, melhorando suas propriedades físicas e mecânicas, modificando a aparência superficial, além de contribuir para um maior aproveitamento dos resíduos agroindustriais, o que também contribui para a redução do impacto ambiental [3, 4, 5].

A eficiência de um material compósito depende fortemente da interação entre o reforço e a matriz. No caso dos compósitos biodegradáveis esta interação é fraca devido à incompatibilidade do polímero, que geralmente é hidrofóbico, com a fibra natural, hidrofílica. Dessa forma, diversos tratamentos químicos são amplamente empregados na superfície das fibras naturais para promover sua compatibilização com a matriz polimérica e melhorar sua eficiência como reforço [6-11].

O presente trabalho tem o objetivo de obter um compósito biodegradável usando PHB como matriz e pó de coco (resíduo do processamento das fibras de coco) como reforço, com o intuito de melhorar as propriedades do PHB e diminuir o custo do material. Estudos previamente realizados em nossos laboratórios demonstraram a baixa compatibilidade entre o pó e a matriz de PHB [12]. Assim, neste trabalho pretende-se modificar a superfície do pó de coco por tratamentos superficiais de acetilação e

silanização com o intuito de otimizar a adesão do pó a matriz, obtendo-se compósitos mais eficientes.

## CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2. 1. Polímeros Biodegradáveis

Na década de 90, teve início no Brasil, o desenvolvimento de tecnologias para a produção de plásticos biodegradáveis e biocompatíveis empregando matéria-prima renovável, principalmente os derivados da cana-de-açúcar. Foi selecionado um grupo de polímeros da família dos polihidroxicanoatos (PHAs), poliésteres naturais, que podem ser produzidos a partir de carboidratos por bactérias em biorreatores como material de reserva intracelular. A partir deste processo, são obtidos biopolímeros com algumas propriedades similares a diversos termoplásticos e elastômeros sintéticos de origem petroquímica atualmente em uso (desde polipropileno a borracha sintética), mas com a vantagem de serem biodegradados por microrganismos em meses após o descarte, contra dezenas a centenas de anos no caso dos polímeros sintetizados a partir do petróleo. Apesar de serem biodegradáveis, os PHAs são mais caros e menos flexíveis, por isso têm aplicações mais limitadas que os sintéticos [13, 14].

Os polímeros biodegradáveis podem ser naturais ou sintéticos [15], cuja degradação ocorre pela ação de microrganismos de ocorrência natural, tais como bactérias, fungos e algas. A biodegradação destes polímeros em ambientes aeróbicos resulta em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água, e em ambientes anaeróbicos os decompõem em  $\text{CO}_2$ , metano ( $\text{CH}_4$ ) e outros componentes microbianos [3]. Exemplos de polímeros biodegradáveis são o poli(3-hidroxiбутirato) (PHB), o poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e o poli(3-hidroxiбутirato-co-3-hidroxiуalerato) (PHBV) e suas estruturas químicas estão mostradas na Figura 1 [1].

O PHB e o PHBV são poliésteres bacterianos da família dos PHAs [1]. São suscetíveis à biodegradação, pois são passíveis de cisão nas suas macromoléculas pela ação de enzimas, permitindo a sua fragmentação em cadeias menores como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, e facilitando sua assimilação pelos microrganismos, sendo rapidamente biodegradados sem a geração de resíduos tóxicos [15, 17].

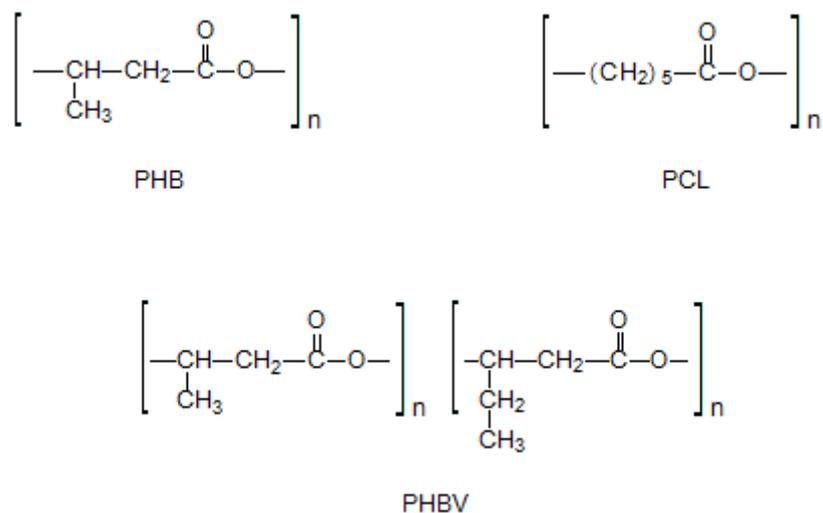


Figura 1 - Estrutura química do PHB, PCL e PHBV.

Os plásticos biodegradáveis apresentam algumas características semelhantes às de alguns polímeros sintéticos que se originam do petróleo, tais como o polipropileno, mas com o benefício de se decompor muito mais rapidamente, depois de descartados. Entretanto, para muitas aplicações os polímeros biodegradáveis deixam a desejar em termos de propriedades mecânicas. Para aumentar a resistência mecânica dos biopolímeros sem alterar a sua biodegradabilidade costuma-se adicionar fibras naturais formando compósitos. Estas fibras possuem boa resistência mecânica e agem como reforço nos compósitos [18, 19].

A baixa deformação na ruptura é também uma desvantagem comum aos PHAs e a utilização de aditivos e plastificantes pode melhorar esta propriedade. Os plastificantes alteram a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas, com isso melhoram a processabilidade e aumentam a flexibilidade do material. Em alguns casos os aditivos podem ajudar também a diminuir a cristalinidade ou o tamanho dos cristalitos [18, 19].

## 2. 2. Polihidroxibutirato (PHB)

Como já foi dito anteriormente, dentre os plásticos biodegradáveis, destaca-se o PHB, que é um polímero natural, ambientalmente degradável, pertencente à família dos PHAs, classe geral dos poliésteres microbianos [3].

O PHB pode ser sintetizado quimicamente, mas este é ainda um processo economicamente inviável. A alternativa mais econômica é a produção biotecnológica

que ocorre em duas etapas. A etapa fermentativa tem início com o cultivo de bactérias em biorreatores que convertem o açúcar (empregado como matéria-prima) em grânulos de PHB (material de reserva), quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de pelo menos um nutriente necessário à multiplicação celular, como nitrogênio ou fósforo (Figura 2). A outra etapa consiste em extrair e purificar o polímero acumulado no interior das células dos microrganismos com um solvente adequado [20, 21].



Figura 2 - Micrografia eletrônica mostrando os grânulos de PHAs no interior da bactéria [adaptado de 21].

Quando depositado em ambientes ricos em microrganismos, como aterros sanitários, o PHB sofre biodegradação, transformando-se em gás carbônico e água, sem a geração de resíduos tóxicos. A sua biodegradação depende de vários fatores tais como a atividade microbial do ambiente, área de superfície exposta, temperatura (de 20 a 60°C), massa molar e cristalinidade do material, entre outros, sendo que, em geral, o tempo de degradação varia de 6 a 12 meses em ambiente biologicamente ativo [3, 21, 22].

As cadeias de PHB são interligadas por interações de van der Waals entre o oxigênio das carbonilas e os grupos metila. O PHB biologicamente produzido é isotático, e portanto tende a ser um material altamente cristalino. Sua massa molar varia da ordem de  $10^3$  a  $10^5$  g/mol, dependendo do microrganismo, da fonte de carbono e das condições de purificação do polímero [20, 23, 24]. Por ser um material pouco hidrofílico, o PHB possui boa resistência ao vapor de água e à umidade, o que lhe confere estabilidade na ausência de microrganismos, e longo tempo de vida durante o seu armazenamento [3, 20].

A utilização do PHB como matéria-prima é ampla, podendo ser empregado na fabricação de embalagens para produtos de limpeza, higiene, alimentos, cosméticos e farmacêuticos, vasos para mudas e produtos injetados, como brinquedos e material escolar. Além disso, por ser biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo humano, pode ser empregado na área médico-farmacêutica, na fabricação de fios de sutura e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea [20, 22].

Sua vasta aplicabilidade está relacionada a algumas de suas propriedades que são similares às dos termoplásticos convencionais e com a adicional propriedade de serem completamente biodegradáveis [3]. Além disso, apresenta boa resistência química [21], resistência à água (insolúvel) e tem boa estabilidade à radiação ultravioleta [20, 22].

A Tabela 1 mostra os valores comparativos de algumas propriedades do PHB e do polipropileno isotático (i-PP). Observa-se que a algumas delas apresenta valores bastante similares com exceção do alongamento na ruptura que para o PHB é muito baixa. Essa característica é um grande limitador para o uso do PHB na indústria de filmes e embalagens, por exemplo [20, 22].

Tabela 1 - Comparação entre as propriedades do i-PP e do PHB [25, 26].

<b>Propriedades</b>	<b>i-PP</b>	<b>PHB</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,905	1,25
Cristalinidade (%)	70	80
Temperatura de transição vítrea, Tg (°C)	-10	5-10
Temperatura de fusão cristalina, Tm (°C)	176	178
Tensão na ruptura (MPa)	38	40
Deformação na ruptura (%)	400	6

Apesar de ampla, a aplicação prática deste biopolímero termoplástico é limitada por apresentar características que dificultam a sua processabilidade como dureza (elevada cristalinidade), baixa ductilidade (fragilidade), baixa deformação, alta suscetibilidade à degradação térmica e elevado custo de produção [20, 21, 23]. Além disso, o PHB é muito suscetível à cristalização secundária que ocorre durante o seu armazenamento à temperatura ambiente [19].

Embora o PHB possua boa estabilidade térmica abaixo de 160°C, sua degradação térmica ocorre rapidamente acima de 170°C, verificada pela redução da massa molar [21, 27]. Como a temperatura de fusão cristalina do PHB (178°C) é próxima da temperatura de degradação, pode ocorrer degradação térmica do polímero durante o seu processamento, aumentando a cristalinidade [18, 28] do material e diminuindo, por consequência, a fração amorfa. Essas mudanças estruturais ocasionam diminuição da flexibilidade, e aumento de densidade, rigidez, resistências mecânica, térmica e química [29]. Portanto, a temperatura durante o processamento deve ser monitorada e mantida num nível seguro para evitar a degradação do polímero [18].

As características que limitam o processamento do PHB podem ser amenizadas. O uso de plastificantes, por exemplo, pode melhorar a resistência ao impacto, a deformação à ruptura e a ductilidade do PHB, pois ocupam o espaço entre as cadeias poliméricas afastando-as e diminuindo a interação entre elas, melhorando essas propriedades e com isso facilitando o processamento do material. A ductilidade também pode ser aumentada por tratamento térmico de recozimento, que ocasiona alívio das tensões aumentando a deformação na ruptura do material. A cristalinidade e temperatura de fusão elevadas podem ser alteradas pelo uso de misturas poliméricas ou de copolímeros no lugar do polímero puro [18, 30, 31].

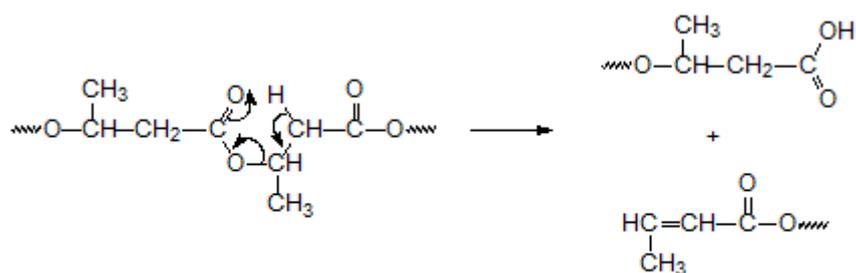
### **2. 3. Degradação Térmica e Biodegradação**

A degradação de polímeros pode ser ocasionada por fatores responsáveis pela alteração de suas propriedades físicas, decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos, levando a cisão da cadeia polimérica e quebra do retículo cristalino. Devido ao menor empacotamento das cadeias, a degradação de polímeros amorfos tende a ser mais rápida [20].

Os polímeros são suscetíveis a degradação por microrganismos, a fotodegradação, degradação química, degradação abiótica, degradação térmica e biodegradação. Apenas a degradação térmica e a biodegradação são de interesse desse trabalho e serão abordadas a seguir.

Durante o processamento, os polímeros podem degradar devido à temperatura (degradação térmica) e às forças mecânicas (degradação induzida por cisalhamento) às quais o material é submetido, o que pode causar alterações na morfologia e nas características mecânicas do material puro [32]. Normalmente, esses processos

degradativos levam à cisão e/ou reticulação das cadeias poliméricas. No caso específico do PHB, o polímero a ser empregado neste trabalho como matriz do compósito biodegradável, estudos realizados por Lehrle *et al* mostraram que em torno de 170-180°C, devem ocorrer cisões nas pontas das cadeias, no grupo éster, resultando em oligômeros com grupos carboxílicos e vinílicos terminais de cadeias, como mostrado no mecanismo esquematizado na Figura 3 [20, 33], sendo que acima de 190°C, a degradação do PHB ocorre mais rapidamente [34].



Degradação térmica do PHB

Figura 3 - Processo de degradação térmica do PHB [adaptação de 19, 34].

Este mecanismo de cisão pelo grupo éster já havia sido proposto por Kunioka e Doi quando investigaram a degradação térmica nos copoliésteres poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBV) e poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) (P(3HB-co-4HB) e verificaram que ambos degradaram rapidamente acima de 170°C mas apresentaram-se termicamente estáveis abaixo de 160°C [27].

Rosa e colaboradores estudaram as mudanças das propriedades térmicas (ponto de fusão e cristalinidade), dos polímeros PHB e PCL quando submetidos à moldagem por compressão a quente e à biodegradação por fungos. Os resultados evidenciaram que esse tipo de processamento reduz a cristalinidade do PHB, ou seja, aumenta sua fase amorfa, tornando o polímero mais suscetível à permeação de água e ataques de microrganismos. O mesmo comportamento, não foi observado para o PCL [32].

Esses estudos indicam que as condições de processamento do material são fundamentais para controlar as características do polímero como grau de cristalinidade, que pode por sua vez, ser afetado pela degradação durante o processamento. A

crystalinidade poderá alterar não só as propriedades mecânicas, químicas e físicas do produto final, como também a cinética da biodegradação.

A biodegradação consiste na modificação química do polímero biodegradável, causada pela ação de microrganismos, sob condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados, resultando em mudanças estruturais e/ou morfológicas, e na perda de algumas propriedades importantes; tais como, massa molar e resistência mecânica [35, 36].

Os microrganismos secretam enzimas que quebram o polímero em blocos moleculares menores, hidroxíácidos, que são utilizados como fonte de carbono para o crescimento destes microrganismos. Na biodegradação de poliésteres bacterianos é conhecido o desempenho das enzimas de *Penicillium funiculosum* e *Aspergillus fumigatus* [17].

A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia e uma grande área superficial são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero. Além disso, processos prévios de luz (UV) e/ou calor na matriz polimérica podem facilitar a biodegradação [16, 17].

A velocidade de degradação dos polímeros pode ser afetada pela estrutura química, morfologia, grau de cristalinidade e estrutura cristalina, meio, temperatura, entre outros fatores [16, 29]. Assim, a biodegradação pode ser monitorada por diversas técnicas, tais como medidas de massa molar por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), presença de grupos polares por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), mudanças de estrutura de microfase por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ou de estrutura de macrofase por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [37]. Outros métodos de avaliação de biodegradabilidade aplicados a esses polímeros são os testes em ambientes simulados tais como respirometria, teste de Sturm, entre outros [17].

Rosa e colaboradores estudaram a biodegradabilidade e propriedades mecânicas dos polímeros biodegradáveis PCL, PHB, e PHBV aditivados com amido do milho, com o objetivo de se obter novos materiais que apresentassem uma maior velocidade de degradação e com um custo mais baixo. A incorporação do amido resultou na mudança da morfologia e redução na sua propriedade mecânica, proporcionalmente ao aumento da quantidade de amido incorporado aos polímeros puros. A taxa de degradação do PCL e do PHBV aumentou com o aumento das

dosagens de amido, evidenciando a viabilidade de obtenção de polímeros biodegradáveis com menor custo. Entretanto, a maior taxa de degradação foi obtida pelo PHB puro, [4].

A biodegradação dos polímeros PHB, PHBV e PCL em solo compostado também foi avaliada, utilizando o Teste de Sturm que é uma técnica de biodegradação aeróbica através de medidas de produção de CO<sub>2</sub> [1]. Os resultados mostraram que o PHB degradou mais do que o PHBV e o PCL, apesar da maior cristalinidade do material. Os autores atribuíram este comportamento à estrutura química do PHB, que seria mais suscetível ao ataque dos microrganismos.

A biodegradação de compósitos de PHB com farinha de madeira foi evidenciada pela perda de massa e pela descoloração das amostras avaliadas. A incorporação de farinha de madeira no PHB produziu menor resistência química e maiores taxas de absorção de umidade e velocidade de degradação no ambiente [3].

#### 2. 4. Fibras Naturais

As fibras naturais podem ser de origem vegetal, mineral ou animal [38], porém somente são de interesse neste trabalho as vegetais.

As fibras vegetais são fibras lignocelulósicas formadas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina, pectina, ceras e substâncias solúveis em água. A celulose (Figura 4) é um polissacarídeo linear de alta massa molar, semicristalino e altamente hidrofílico devido aos grupos hidroxila que lhe conferem caráter polar. É o principal constituinte estrutural, sendo responsável pela estabilidade e resistência das fibras [6, 38, 43].

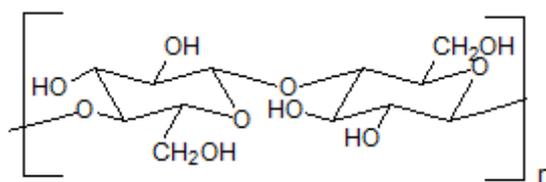


Figura 4 - Estrutura química da celulose [21, 43].

A hemicelulose também é um polissacarídeo hidrofílico com grupos hidroxila, mas difere da celulose pelas ramificações e grupos carbonílicos presentes em sua estrutura [43], além de ser amorfo e ter uma massa molar bem inferior à da celulose.

Este componente faz ligações de hidrogênio com as fibrilas da celulose [6] e atua como uma matriz para a celulose [38].

A lignina é um copolímero com constituintes alifáticos e aromáticos, de alta massa molar e amorfo. Possui estrutura complexa com grupos carbonílicos, hidroxila, metoxila e ainda não foi completamente estudada pela dificuldade de ser isolada. Tem natureza hidrofóbica e é o responsável pela rigidez das fibras [6, 38].

Assim, as fibras vegetais podem ser consideradas como um compósito, onde as fibrilas de celulose são envolvidas por uma matriz de lignina e hemicelulose [38].

As fibras lignocelulósicas são abundantes, especialmente em países com potencial agrícola como o Brasil. Desta forma, incentivar o emprego dessas fibras pode contribuir para a geração de trabalho no campo e contribuir para a economia de diversas regiões do país. Entretanto, estes recursos naturais ainda não são explorados adequadamente, sendo que a maior parte do uso das fibras naturais ainda é restrita a aplicações convencionais como, por exemplo, na produção de fios para cordoalhas, sacarias, artesanatos e tecidos [39]. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de fibras produzidas no Brasil.

Tabela 2 - Fibras vegetais no Brasil [40].

<b>Fibra</b>	<b>Nome Botânico</b>	<b>Centros Produtores</b>
Coco	<i>Cocos nucifera</i>	Região de Recife - PE, Aracaju - SE
Piaçava	<i>Attalea funifera</i>	Região de Valença – BA
Sisal	<i>Agave sisalana</i>	Semi-árido da Bahia e Paraíba
Rami	<i>Boemmiria nivea</i>	Região de Londrina – PR
Algodão	<i>Gossypium herbaceum</i>	Campina Grande – PB
Celulose de Eucalipto	<i>Eucalyptus grandis</i>	Aracruz – ES
Banana	<i>Musa cavendishii</i>	Vale do Ribeira – SP
Malva	<i>Urena lobata</i>	Amazônia

Devido à sua abundância, estas fibras geram uma grande quantidade de resíduos agroindustriais. Por isso, tem-se buscado uma alternativa para contribuir para um maior aproveitamento destes resíduos. Assim, as fibras lignocelulósicas tornaram-se foco de estudos buscando substituir parcialmente e até totalmente as fibras sintéticas em muitas aplicações, como por exemplo, seu uso como carga ou reforço em compósitos

biodegradáveis, evitando o impacto ambiental causado pelos plásticos e compósitos convencionais.

O uso das fibras lignocelulósicas em compósitos tem a finalidade de melhorar as propriedades físicas e mecânicas e reduzir custos do produto final [41]. Estes compósitos podem ser aplicados em diversas áreas, desde a indústria automotiva, de embalagens até a de construção civil [42, 43].

O interesse pela produção de compósitos reforçados por fibras vegetais está relacionado às propriedades e características destas fibras, destacando-se baixo custo, alta disponibilidade (por serem oriundas de fontes renováveis), baixa densidade, e biodegradabilidade. Além disso, são flexíveis e não-abrasivas [38] podendo ser processadas por praticamente todos os métodos convencionais de processamento de plásticos (extrusão, injeção, calandragem e prensagem) [38], sem danificar os equipamentos.

A Tabela 3 apresenta algumas propriedades mecânicas de fibras vegetais e de fibras convencionais mais empregadas como reforço. Essas propriedades variam com a composição química da fibra, que é sensível a diversos fatores, tais como condições climáticas e de plantio e idade e parte da planta de que são extraídas [43]. Assim, os valores da Tabela 3 podem variar.

A escolha da fibra é limitada principalmente pela temperatura necessária ao processamento de compósitos de alguns polímeros, já que as fibras lignocelulósicas degradam em torno de 200°C [38]. Desse modo, a temperatura de processamento de compósitos de matrizes poliméricas sintéticas deve ser tal que permita a obtenção de misturas homogêneas da fibra com a matriz, sem ocorrência de degradação da fibra [44]. Entretanto, seu uso em matrizes de polímeros de baixa temperatura de fusão, como o PHB e o polipropileno, não limita o processamento. Neste caso, a temperatura de processamento deve ser inferior a temperatura de degradação térmica do polímero.

Uma desvantagem atribuída às fibras naturais é a presença de grupamentos hidroxila na estrutura da molécula de celulose que proporciona às fibras um caráter altamente hidrofílico não sendo compatível com matrizes poliméricas, que são na sua maioria hidrofóbicas, gerando uma fraca interface entre a fibra e a matriz [38]. Essa baixa interação na interface confere ao material uma transferência de tensões ineficiente levando a um baixo módulo de elasticidade. Assim, para melhorar o potencial de aplicação das fibras naturais nesses compósitos, faz-se necessário alterar a superfície da fibra através de modificações físicas ou químicas, que promovam a compatibilização

entre a fibra e a matriz e, com isso, proporcionem uma maior adesão na interface fibra/matriz desses materiais [6, 43], resultando em uma maior rigidez e uma transferência de tensões mais efetiva.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de fibras vegetais e de fibras convencionais usadas como reforço [43].

<b>Fibra</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Alongamento na Ruptura (%)</b>	<b>Resistência à Tração (MPa)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (GPa)</b>
Coco	1,2	30,0	95 - 174	4,0 - 6,0
Sisal	1,5	2,0 - 2,5	511 - 635	9,4 - 22,0
Rami	---	3,6 - 3,8	400 - 938	61,4 - 128
Juta	1,3	1,5 - 1,8	393 - 773	26,5
Algodão	1,5 - 1,6	7,0 - 8,0	287 - 597	5,5 - 12,6
Linho	1,5	2,7 - 3,2	345 - 1035	27,6
Cânhamo	---	1,6	690	---
Kraft <sup>a</sup>	1,5	---	1000	40,0
E-vidro <sup>b</sup>	2,5	2,5	2000 - 3500	70,0
Carbono (padrão)	1,4	3,3 - 3,7	3000 - 3150	63,0 - 67,0

a – Kraft de madeira leve;

b – Fibra de vidro usada na indústria eletrônica (E).

Outra característica das fibras vegetais é a baixa resistência à absorção de umidade que também é atribuída à sua hidrofiliabilidade [6, 43]. Além disso, apresentam suscetibilidade ao ataque de insetos e fungos, baixa durabilidade em meio alcalino e variabilidade das propriedades de fibras do mesmo tipo [45], como descrito anteriormente.

A fibra de coco é uma fibra lignocelulósica obtida do mesocarpo fibroso do coco, fruto do coqueiro (*Cocos nucifera*). O coco é cultivado nos trópicos, sendo o Brasil um grande produtor, onde é cada vez maior o consumo da água do coco verde ao longo de todo o litoral. Esse consumo crescente leva a uma grande produção de resíduo sólido formado pelas cascas fibrosas, tornando necessário o incentivo de sua utilização. Devido à alta disponibilidade, o uso dessas fibras pode levar à produção de materiais de baixo custo, além de contribuir para a diminuição do lixo sólido [44].

Caracterizações feitas nas fibras de coco mostraram a seguinte composição: celulose 23-43,4%, lignina 35-45%, hemicelulose 12-14,7% e umidade 10,5% [40, 46]. Devido ao alto teor de lignina, estas fibras possuem grande durabilidade quando comparadas com outras fibras naturais [48].

O uso de fibras de coco como reforço em compósitos de matriz polimérica tais como polietileno, poliéster, polipropileno, tem sido muito estudado, com o intuito de alterar as propriedades mecânicas destes materiais, como resistência à tração, módulo e alongação na ruptura, além de reduzir o custo do produto final [3, 40, 44, 47]. Em relação às demais fibras naturais, as de coco apresentam a vantagem de possuírem menor densidade e maior alongação na ruptura; em contrapartida, apresentam menor resistência à tração e menor módulo de elasticidade, como mostrado na Tabela 3.

A temperatura de processamento de compósitos com fibras de coco deve ser inferior a 220°C, pois acima desse valor, elas sofrem degradação [40, 48]. Portanto, seu uso com matriz de PHB e de outros biopolímeros não traz danos à fibra, devido à baixa temperatura de fusão destes polímeros.

Estudos mostram que as fibras de coco são suscetíveis a tratamentos químicos que modificam sua superfície, tornando-a mais rugosa, e reduzindo a sua hidrofobicidade. Estas modificações químicas promovem aumento da compatibilidade da fibra com a matriz polimérica e, com isso, melhoram as propriedades em tração [9, 49, 50], aumentando a rigidez dos compósitos.

O pó de coco é um resíduo do beneficiamento das fibras da casca do coco. São fibras curtas utilizadas no setor agrícola como substrato para plantas [46, 51]. Apresenta em sua estrutura grupos hidroxila e ésteres suscetíveis a ataques. Pode ser modificado e convertido a carvão ativado [52]. Sua composição ainda não foi estudada, mas, assim como as fibras longas, o pó de coco pode ser utilizado como carga em compósitos.

## **2. 5. Compósitos**

Um compósito polimérico é constituído por uma matriz polimérica e uma carga que atua como reforço. A matriz é uma fase contínua que suporta e protege o reforço, transferindo as tensões para este reforço, além de ser quase sempre dominante na escolha da temperatura de processamento dos compósitos. A fase dispersa fica distribuída na matriz e é geralmente mais rígida e resistente, por isso atua como reforço para a matriz. Um reforço pode ser particulado, lamelar, ou na forma de fibra (contínua

ou descontínua) [53, 54]. Como foi discutido anteriormente, no caso dos compósitos estudados neste trabalho (PHB reforçado com pó de coco), a fase dominante para a escolha da temperatura de processamento é o PHB que tem sua temperatura de fusão inferior à temperatura de degradação do pó de coco.

As propriedades dos compósitos poliméricos dependem de fatores tais como a interação entre as fases, a geometria, tamanho, distribuição, orientação e a quantidade do reforço [53, 54]. Quando os compósitos não apresentam uma boa interação entre as fases, não ocorre boa adesão e a transferência de tensões da fibra para a matriz não é eficiente. Por isso, em alguns casos há necessidade de modificar a superfície de uma das fases proporcionando a compatibilização entre elas, como será descrito adiante na seção 2.6.

O interesse por compósitos reforçados com fibras vegetais está relacionado às propriedades e características destas fibras, e podem ser aplicados em diversas áreas, como a indústria automotiva, de embalagens e de construção civil [43], como já foi descrito anteriormente. Podem ser encontrados, em literatura, diversos estudos avaliando diferentes propriedades de compósitos que empregam PHB como matriz e fibras naturais como reforço. Alguns exemplos são citados abaixo.

Compósitos de PHB com e sem reforço de farinha de madeira foram estudados por Caraschi *et al*, com o intuito de avaliar as amostras quanto à absorção de água, à resistência química e à degradação natural em diferentes situações ambientais, por vários períodos de tempo. Os resultados mostraram que todas as amostras sofreram degradações, e que a farinha de madeira reduziu a resistência química dos materiais e aumentou as taxas de absorção de umidade e velocidade de degradação dos compósitos no ambiente [3].

Costa *et al* também estudaram compósitos de PHB com pó de madeira, e verificaram que a adição da carga facilitou o processamento do material. Entretanto, o desempenho mecânico foi semelhante ao do PHB puro, tendo uma diminuição da resistência à tração e ao impacto com o aumento do teor de carga [55].

Por outro lado, estudos realizados em nossos laboratórios em compósitos de PHB com pó de coco, mostraram que houve melhora nas propriedades mecânicas do material com a incorporação do pó até 10 % em teor do pó. Acima desse valor houve redução da resistência à tração e também da ductilidade do material. Este fato pode estar relacionado à grande incompatibilidade entre estes dois componentes [12].

Fibras naturais também vêm sendo empregadas como reforço em compósitos que utilizam polímeros termoplásticos sintéticos e não biodegradáveis como matrizes, como por exemplo, polipropileno com fibra de coco. Ishizaki *et al* observaram que o desempenho dos compósitos foi semelhante ao do polipropileno puro e que o aumento da fração volumétrica das fibras ocasionaram um menor módulo de flexão [44]. Estes resultados estão relacionados à incompatibilidade entre a fibra de coco e o polipropileno que é um polímero apolar.

O mesmo também foi observado por Pradhan e colaboradores em compósitos de polietileno de ultra-alta massa molar (UHMWPE), com pó de coco. Os estudos revelaram que o aumento do teor de pó de coco resultou em redução da resistência à compressão, da energia absorvida no impacto e da ductilidade na fratura dos compósitos [47], devido à incompatibilidade entre as duas fases.

## **2. 6. Interface matriz/fibra**

Como explicado anteriormente, o desempenho dos compósitos depende fortemente da transferência eficiente de esforços entre a matriz e a fibra, sendo fundamental uma boa adesão na interface.

Ao contrário dos polímeros termoplásticos que em sua maioria são apolares e hidrofóbicos, as fibras lignocelulósicas são polares e hidrofílicas [6, 38] . Assim, o emprego dessas fibras em compósitos de matriz polimérica produz uma interface fraca entre as fibras e a matriz, resultando em uma transferência de tensões não efetiva para as fibras [38].

Para aumentar o desempenho dos compósitos fabricados com fibras naturais é necessário otimizar a interface intensificando a adesão entre a fibra e a matriz. Para isso utilizam-se tratamentos físicos ou químicos nas fibras alterando sua estrutura química e proporcionando a sua compatibilização com a matriz [6]. Os métodos físicos de modificação da fibra mais conhecidos são: plasma e descarga elétrica (corona, ar ionizado) [42].

A natureza hidrofílica das fibras vegetais está relacionada aos grupos hidroxila, presentes na celulose e hemicelulose, que conferem uma característica polar às fibras. Assim, as modificações químicas realizadas para compatibilizar as fibras aos polímeros atuam de forma a substituir os grupos hidroxila por outros grupos que produzam interações mais eficientes com o polímero. Vários são os tratamentos

descritos em literatura, tais como tratamento alcalino, tratamento com peróxido, acetilação, entre outros. A modificação química também pode ser gerada por adição de um agente de acoplamento, por exemplo, um silano, que atua como uma “ponte” entre a matriz e a fibra [6].

O tratamento de fibras naturais com NaOH (mercerização) é muito utilizado, envolve quebra das ligações de hidrogênio que unem as cadeias de celulose, produzindo uma superfície mais rugosa que auxilia no ancoramento mecânico. Esse tratamento promove a formação de alcóxidos pela ionização de grupos hidróxidos da fibra natural [6]. Vários são os resultados encontrados em literatura que comprovam a eficiência do método, embora a concentração da solução bem como tempo de tratamento seja variável dependendo da fibra [8, 42, 55].

Fibras de cânhamo tratadas com solução de NaOH a 10%, por 45 minutos, à 160°C, apresentaram maior resistência à tração que fibras não tratadas. Tal fato foi atribuído à remoção de alguns constituintes, como lignina, que levou ao aumento da cristalinidade das fibras e facilitou a separação das microfibrilas de celulose presentes. Os compósitos produzidos com polipropileno reforçados com as fibras de cânhamo tratadas apresentam um melhor desempenho mecânico com aumento da resistência à tração e dureza [8].

A mercerização de fibras de piaçava melhorou a sua interação com resina poliéster isoftálica. Porém, resultados de ensaios dinâmico-mecânicos mostraram que o aumento da interação na interface matriz-fibra não foi alto, pois as modificações ocasionadas pelo tratamento só foram efetivas na região abaixo da temperatura de transição vítrea [55].

Métodos de tratamento com NaOH, esterificação e ar ionizado realizados em fibras de bagaço de cana-de-açúcar melhoraram a sua dispersão na matriz assim como a adesão entre as resinas (fenólica e lignofenólica), e as fibras lignocelulósicas [42].

Vários outros estudos [9, 10, 57, 58] mostraram que o tratamento com NaOH melhoraram a compatibilidade das fibras naturais com os polímeros hidrofóbicos, promovendo melhor adesão entre si, tornando a transferência de carga da matriz para fibra mais efetiva e, com isso, melhorando as propriedades mecânicas do material. Além disso, esse pré-tratamento confere aos compósitos uma diminuição da absorção de água. No entanto, estudos realizados em nossos laboratórios não mostraram eficiência na compatibilização com NaOH entre o pó de coco e a matriz de PHB [12].

A acetilação é uma reação de esterificação usando anidrido acético como reagente e envolve a formação de ácido acético como subproduto, o qual deve ser removido da fibra antes da sua incorporação na matriz polimérica. A modificação química ocorre através da substituição de grupos hidroxila da fibra por grupos acetil, diminuindo a polaridade das fibras e tornando-as mais hidrofóbicas, e com isso, melhorando sua adesão à matriz [6, 7]. Este método confere grandes vantagens em termos de custo e eficiência e tem sido muito usado, principalmente no tratamento de fibras de madeiras [59,60].

O efeito da acetilação de fibras de bucha (*Luffa cylindrica*) foi analisado por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por D'Almeida e colaboradores. Os resultados mostraram que o tratamento reduziu a polaridade das fibras e removeu a sua camada superficial, expondo a sua estrutura fibrilar interna e promovendo aumento da área disponível para a adesão e compatibilização da fibra com matrizes de polímeros apolares [7].

Ronqui *et al* estudaram compósitos com fibras de coco e de sisal acetiladas incorporadas em uma matriz de PHB, usando triacetina como plastificante. Eles observaram que houve um aumento na resistência ao impacto com o aumento do conteúdo de fibra, sendo que os compósitos com fibras de sisal apresentaram valores superiores aos dos compósitos com fibras de coco, devido a uma interação mais forte entre a matriz e as fibras. As fibras de coco apresentaram segregação na matriz, evidenciando a existência de pouca afinidade entre elas [18]. Estes resultados demonstram que a eficiência dos diferentes tratamentos depende fortemente do tipo de fibra empregado, bem como da matriz. Cada combinação deve ser estudada criteriosamente para se maximizar as propriedades de interesse.

Kapulskis e colaboradores também estudaram compósitos à base de PHB e fibras de coco e de sisal a fim de verificar a viabilidade e a eficiência do tratamento destas fibras por acetilação. As fibras foram modificadas morfologicamente, sendo que se tornaram mais rugosas após o tratamento químico e a camada cerosa que existe na superfície da fibra de coco foi removida [61].

Compósitos de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e fibra de coco verde modificadas e não modificadas foram estudados, utilizando também a acetilação como tratamento químico, e seguindo o mesmo procedimento utilizado por Kapulskis *et al*. Foi concluído que o uso da acetilação na fibra foi eficiente, tendo aumentado a rugosidade das fibras e

reduzido sua hidrofiliçidade, favorecendo uma maior adesão entre a matriz e a fibra [62].

A acetilação de fibras de sisal realizada por Martins aumentou a sua estabilidade térmica e reduziu a absorção de água, além de promover boa adesão na interface borracha/fibra do compósito estudado [63].

Outro método de modificação química utilizado para compatibilizar fibras naturais com matrizes poliméricas consiste na introdução de agentes de acoplamento que atuam como ligantes na superfície da fibra e na matriz, pois possuem um grupo que reage com os grupos polares das fibras vegetais e um outro grupo que promove a interação com a matriz polimérica [6]. As ligações químicas que ocorrem com a fibra e com a matriz resultam na melhora da molhabilidade da fibra na matriz, o que promove maior adesão na interface, resultando em mudanças nas propriedades finais do compósito [43]. Os silanos são agentes de acoplamento muito utilizados em compósitos de polímero/fibra natural. Na presença de água, o silano sofre hidrólise formando silanol, que reage com um grupo hidroxila da fibra. Então ocorre o ancoramento à matriz polimérica através de ligações covalentes [6].

Fibras de piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*), estudadas por Bonelli e colaboradores, foram tratadas com silano por incorporação direta e por solução metanólica do agente de acoplamento (silano). Foram avaliadas as propriedades térmicas, mecânicas (resistência à flexão e à tração) e morfológicas de compósitos dessas fibras (tratadas e não-tratadas) incorporadas em matriz de polietileno de alta densidade (HDPE) reciclado. Os compósitos com fibra tratada apenas com silano apresentaram melhor desempenho mecânico que os compósitos com fibra tratada com solução metanólica e com fibra não tratada. Este fato foi associado ao aumento da adesão fibra-matriz proporcionado pelo tratamento da fibra com silano. A estabilidade térmica dos compósitos não foi muito afetada pelos tratamentos [5].

Valadez-Gonzalez *et al* estudaram a influência do tratamento com silano em fibras curtas de henequém, verificando por MEV que houve uma interação mais forte entre a matriz de HDPE e as fibras. A ligação química entre o silano e a fibra foi confirmada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS) e por espectroscopia no infravermelho (FTIR) [11].

## **CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a fabricação dos compósitos foi utilizado como matriz o polímero poli(3-hidroxiбутирато), gentilmente cedido pela PHB Industrial S/A.

O pó de coco (resíduo do beneficiamento de fibras de coco), gentilmente cedido pela DILIMP – Vassouras e Reciclagem de Plásticos (indústria de processamento de fibras de coco do estado de Sergipe) foi utilizado como carga para a produção dos compósitos, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do PHB reduzindo, simultaneamente, o custo de produção do material.

Como plastificante foi utilizado triacetato de glicerila, conhecido como triacetina, a 99% de pureza, marca Sigma Aldrich.

### **3. 1. Moagem do pó de coco**

O pó de coco foi seco em estufa a 110°C por 24 h e, em seguida, moído em copos de aço inox em moinho planetário RETSCH PM-4, por 30 minutos, a 208 rpm. Como corpos moedores foram utilizadas esferas de aço inox de 3 mm de diâmetro.

### **3. 2. Análise granulométrica**

Para avaliar a granulometria do pó de coco após a moagem foi utilizado um Granulômetro MALVERN, HYDRO 2000 MU, que utiliza a técnica de espalhamento de luz, utilizando água como dispersante.

### **3. 3. Modificação química do pó de coco moído**

Para melhorar a compatibilidade do pó com a matriz de PHB foram realizados dois tratamentos de superfície que serão descritos a seguir.

#### **3.3. 1. Silanização do pó de coco moído**

Para a silanização, o pó de coco moído foi tratado com soluções aquosas a várias concentrações de 3-aminopropil-trietoxissilano (3-APTES), SIGMA ALDRICH, utilizado como recebido. Primeiramente foram preparadas soluções aquosas de 100 mL

a 0,01; 0,05; 0,1; 1; 5 e 10% de 3-APTÉS, a pH 6, utilizando-se ácido clorídrico diluído a 25%. As soluções permaneceram em banho ultrassônico UNIQUE, 1400A, por 1h, para favorecer a hidrólise do silano com a formação de silanol [64].

Para cada solução foram pesados 5 g do pó de coco moído. Cada amostra do pó (5 g) foi imersa em uma das soluções e permaneceu em banho ultrassônico, esperando-se favorecer a reação entre o silanol e os grupos hidroxila do pó de coco, para formar ligações Si-O no pó tratado. Os tratamentos foram realizados com tempos de banho ultrassônico de 1h e 3h sem aquecimento. Também foram realizados tratamentos por 3h com aquecimento a 60°C.

Após o tempo de tratamento de cada amostra a solução foi filtrada a vácuo em funil de Buchner e o material foi lavado com água destilada durante a filtração, para retirar possíveis subprodutos da reação e excesso do silano que não tenha reagido. O material foi seco em estufa a 105°C até atingir peso constante. Foi então acondicionado em dessecador a 26°C, até a sua caracterização e utilização. A Tabela 4 apresenta as condições utilizadas nos tratamentos realizados.

Tabela 4 – Amostras do pó de coco moído tratado com 3-aminopropil-trietoxissilano (3-APTÉS).

<b>Nome da amostra</b>	<b>Concentração de 3-APTÉS (%)</b>	<b>Tempo de tratamento (h)*</b>	<b>Temperatura do tratamento (°C)</b>
S1_0,01	0,01	1	Sem aquecimento**
S1_0,05	0,05	1	Sem aquecimento**
S1_0,1	0,1	1	Sem aquecimento**
S1_1	1	1	Sem aquecimento**
S1_5	5	1	Sem aquecimento**
S1_10	10	1	Sem aquecimento**
S3_1	1	3	Sem aquecimento**
S3_5	5	3	Sem aquecimento**
S3_10	10	3	Sem aquecimento**
S3T_1	1	3	60
S3T_5	5	3	60
S3T_10	10	3	60

\* Tempo de banho ultrassônico

\*\* A temperatura do banho variou de 30 a 36°C (medida por termômetro).

Os tratamentos com silano foram adaptados de procedimentos descritos em literatura [11, 64].

### 3.3. 2. Acetilação do pó de coco moído

Foram realizados três tratamentos de acetilação do pó de coco, utilizando-se para cada um 100 mL de solução de anidrido acético, preparadas de acordo com as condições descritas na Tabela 5, para 5 g de pó de coco moído. Estes tratamentos foram adaptados de procedimentos descritos na literatura para a modificação de fibras vegetais [7].

Tabela 5 – Tratamentos de acetilação do pó de coco.

Nome da amostra	Proporção de anidrido acético*	Proporção de ácido acético**	Ácido sulfúrico P.A. (catalisador)***
A1	1,5	1	4 gotas
A2	2,5	---	4 gotas
A3	2,5	---	---

\*  $\geq 98,5\%$ , MERCK, pH  $\approx 3$ .

\*\* glacial, VETEC, pH  $\approx 2,5$ .

\*\*\* P.A., VETEC.

Foram imersos 5 g de pó de coco em cada solução. Os três sistemas foram deixados em banho ultrassônico por 3h e então permaneceram em repouso por 24 h. Após o tratamento a solução foi filtrada à vácuo em funil de Buchner e o material foi lavado com água destilada até que a solução filtrada atingisse pH 5. O material foi seco em estufa a 105°C até atingir peso constante. Foi então acondicionado em dessecador a 26°C, até a sua caracterização e utilização.

### 3. 4. Caracterização do pó de coco moído

#### 3.4. 1. Caracterização do pó de coco por FTIR

Para constatar a modificação química realizada no pó de coco, as amostras do pó tratado e não tratado (PC) foram submetidas a espectroscopia no infravermelho em espectrômetro FTIR, PERKING ELMER, Spectrum 100, com acessório de reflectância

total atenuada (ATR). As aquisições foram realizadas na região de 4.000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com 16 varreduras.

### **3.4. 2. Caracterização do pó de coco por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para verificar a eficiência das modificações químicas do pó de coco foi realizada análise morfológica de fibrilas existentes no pó após moído utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 500x, com 15–20 kV de voltagem. Foi utilizado um microscópio JEOL, modelo JSM 6460LV. Foram escolhidas as fibrilas para obter uma melhor avaliação da rugosidade na superfície antes e após cada tratamento.

As amostras foram coladas em suporte metálico com fita carbono e metalizadas com ouro por *sputtering* antes da realização das análises.

### **3. 5. Processamento dos compósitos**

Os compósitos foram preparados com matriz de PHB, carga de pó de coco (não tratado ou modificado de acordo com os tratamentos descritos nas Tabela 4 e Tabela 5) e plastificante triacetina 99% de pureza.

Primeiramente foram preparadas misturas de PHB com 20% de triacetina, e 1,5% de pó de coco. Para isso foi utilizado um agitador mecânico, IKA, RW 20 digital, com haste de 4 pás, a 600 rpm por 10 minutos, produzindo uma mistura homogênea no sistema.

O procedimento adotado para processamento dos compósitos foi otimizado a partir de um conjunto de condições de processamento de material semelhante previamente estudado em nossos laboratórios. Assim, os compósitos foram processados em extrusora monorosca a 30 rpm e com velocidade do puxador de 1,7 rpm. As condições de processamento utilizadas após a otimização foram:

- Zona 1: 95°C
- Zona 2: 130°C
- Zona 3: 138°C
- Zona 4: 120°C

O material obtido foi peletizado e então armazenado em sacos plásticos, em dessecador, a 26°C e 21% de umidade, até a produção dos corpos de prova.

A Tabela 6 apresenta os diferentes compósitos produzidos de acordo com o acima descrito.

Tabela 6 – Materiais produzidos seguindo as mesmas condições de processamento.

Nome da amostra	Composição
PHB/T*	PHB/Triacetina
CPC	PHB/Triacetina/PC**
CA1	PHB/Triacetina/A1
CA2	PHB/Triacetina/A2
CA3	PHB/Triacetina/A3
CS1_0,01	PHB/Triacetina/S1_0,01
CS1_0,05	PHB/Triacetina/S1_0,05
CS1_0,1	PHB/Triacetina/S1_0,1
CS1_1	PHB/Triacetina/S1_1
CS1_5	PHB/Triacetina/S1_5
CS1_10	PHB/Triacetina/S1_10
CS3_1	PHB/Triacetina/S3_1
CS3_5	PHB/Triacetina/S3_5
CS3_10	PHB/Triacetina/S3_10
CS3T_1	PHB/Triacetina/S3T_1
CS3T_5	PHB/Triacetina/S3T_5
CS3T_10	PHB/Triacetina/S3T_10

\*PHB plastificado, sem carga

\*\*PC: Pó de coco não tratado

### 3. 6. Obtenção de corpos de prova

O material peletizado foi seco por 2 h em estufa a vácuo MA 030, MARCONI, a 80°C, e -500 mm Hg.

A partir de estudos realizados em nossos laboratórios com materiais semelhantes, realizou-se uma otimização das condições para a moldagem dos corpos de prova. Assim, estes foram obtidos por moldagem por compressão em prensa hidráulica

MA 098/A, MARCONI, a 164°C e 3 ton durante 6 minutos. Em seguida, foram resfriados em prensa CARVER, modelo C, ligada a um banho ultratermostatizado MARCONI, MA 184, a 35°C por 10 minutos.

Os corpos de prova foram produzidos de acordo com a norma ASTM D638 [65], tipo V, para o qual foram utilizados moldes vazados com 1 mm de espaçamento. A Figura 5 apresenta um filme produzido do compósito CS1\_1. Também foram produzidas placas de 1 mm para as análises por difração de raios-X e ressonância magnética nuclear.

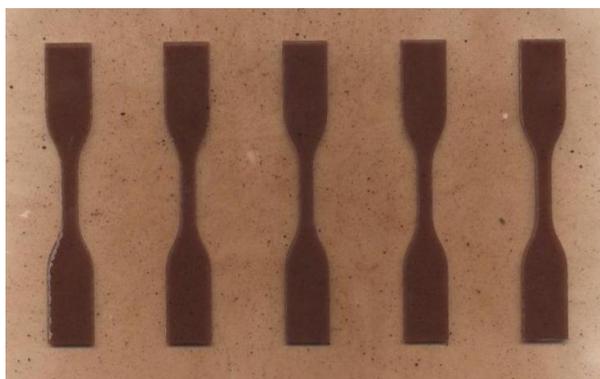


Figura 5 – Filme produzido por moldagem por compressão do compósito CS1\_1, utilizando o espaçador de 1 mm.

### **3. 7. Caracterização dos compósitos**

#### **3.7. 1. Difração de raios-X**

Para avaliar o grau de cristalinidade, bem como a cristalização secundária que ocorre após a prensagem do material a temperatura ambiente durante a estocagem, foi utilizada a técnica de difração de raios-x utilizando-se um Difratorômetro de raios-x 6000, Shimadzu que opera com uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.1542$  nm). Foi pesquisada a região entre  $2\theta = 5 - 50^\circ$  a  $4^\circ/\text{min}$ , com uma voltagem de 30kV e corrente de 30 mA, com coleta de dados de  $0,05^\circ$ .

A cristalinidade foi calculada através da razão entre a área da porção cristalina e a área total integrada dos picos do difratograma (Equação 1), utilizando-se um fator de correção que é característico do polímero [66].

$$\%C = [A_c / (A_c + KA_a)] \times 100 \quad (1),$$

onde %C é o grau de cristalinidade,  $A_c$  é a área dos picos da porção cristalina,  $A_a$  é a área da porção amorfa (área da porção cristalina subtraída da área total), e K o fator de correção que para PHB é igual a  $0,96 \pm 0,03$  [66].

As amostras foram preparadas em placas de 5 x 3 cm x 1 mm de espessura. As análises foram realizadas de uma a duas vezes para cada material até a estabilização da cristalização secundária.

Com os resultados obtidos determinou-se o tempo mínimo necessário para a estabilização da cristalização no material após a prensagem, ou seja, o tempo mínimo necessário para iniciar os ensaios mecânicos no material.

### 3.7. 2. Ensaio de tração

As propriedades mecânicas do PHB e dos compósitos com pó de coco foram avaliadas por ensaios de tração em uma máquina universal de ensaios Instron 5567, com velocidade do travessão de 2 mm/min e uma célula de carga de 10 kN. Foram realizados no mínimo 5 ensaios de cada amostra e obtidos dados de tensão (MPa) e deslocamento do travessão (mm). Utilizando o comprimento da seção útil dos corpos de prova os dados de deslocamento do travessão foram transformados em percentagem de deformação por meio da Equação 2:

$$\% \varepsilon = (d \times 100)/g \quad (2)$$

onde % $\varepsilon$  é a deformação em percentagem, d é o deslocamento do travessão e g é o comprimento da seção útil do corpo de prova (*gage*) que neste caso é de 7,62 mm.

Foram produzidos os gráficos tensão x deformação a partir dos quais foram obtidos os resultados de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade, que indica a rigidez do material, corresponde à inclinação (coeficiente angular) da porção linear da curva tensão x deformação. Assim, este resultado foi determinado fazendo-se uma regressão linear na porção considerada linear do gráfico.

Os ensaios preliminares foram realizados com 8 dias após a prensagem dos corpos de prova. Depois de constatado a ocorrência de cristalização secundária no material e determinado o tempo de estabilização desta cristalização por difração de

raios-X que, como será visto adiante na seção 4.3. 2, foi de 20 dias, foi necessário fixar este tempo mínimo para iniciar os ensaios.

### 3.7.2.1. Avaliação estatística dos resultados de tração

Para validar os resultados obtidos no ensaio foram calculados média e desvio padrão dos resultados das amostras analisadas. Também foi necessário fazer uso dos testes de hipóteses como uma ferramenta para avaliar a significância entre os resultados de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade. Como as amostras avaliadas são pequenas ( $n < 30$ , sendo neste caso,  $n$  é igual ao número de corpos de prova de cada amostra), considera-se que as populações são desconhecidas e usa-se o teste t para avaliar a diferença entre duas médias ( $\mu_1$  e  $\mu_2$ ). Como as populações são desconhecidas, as variâncias ( $\sigma^2_1$  e  $\sigma^2_2$ ) também são. Antes de aplicar o teste t, é necessário verificar se as variâncias são iguais ou diferentes pelo teste F, pois o teste t depende do resultado do teste F sendo que a fórmula utilizada no teste t para variâncias iguais difere da fórmula para variâncias diferentes. As hipóteses testadas pelo teste F são [67]:

$$H_0: \sigma^2_1 = \sigma^2_2$$

$$H_1: \sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$$

As hipóteses testadas pelo teste t são [67]:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

Os resultados para estes testes encontram-se nos Anexos I a XII, sendo que foi considerado  $\alpha = 0,05$ . Assim, quando  $\alpha$  for maior ou igual a 0,05 aceita-se a hipótese nula, e quando  $\alpha$  for menor que 0,05 rejeita-se a hipótese nula. Se a hipótese nula for aceita, os resultados são significativamente iguais; mas se a hipótese nula for rejeitada, os resultados são significativamente diferentes.

### 3.7. 3. MEV das fraturas dos compósitos

Para verificar a interface entre o PHB e o pó de coco foi realizada análise morfológica por MEV da superfície de fratura dos compósitos após os ensaios de tração, seguindo o procedimento descrito na seção 4.2. 2.

### **3.7. 4. Avaliação das interações por RMN de baixo campo**

A ressonância magnética nuclear é uma técnica baseada nas propriedades magnéticas do núcleo atômico, tendo por base relaxações do tipo spin-rede ( $T_1$ ) e spin-spin ( $T_2$ ), resultantes após a magnetização da amostra produzida por um pulso de rádio frequência em um campo magnético [68]. As análises de RMN de baixo campo realizadas neste trabalho foram utilizadas como ferramenta para avaliar as interações dos spins com as componentes mais rígidas do PHB plastificado e seus compósitos com pó de coco. Para tanto, foram obtidos os tempos de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio ( $T_1H$ ) e seus domínios com suas respectivas intensidades por meio de um espectrômetro de RMN MARAN ULTRA 23, operando a 23 MHz (para prótons); os tempos de relaxação foram determinados, utilizando a técnica de inversão-recuperação (intervalo de reciclo  $180^\circ - \tau - 90^\circ$  aquisição), sob as seguintes condições: temperatura:  $27^\circ C$ ,  $\tau = 0,1$  a  $5.000$  ms, com 5s de intervalo de reciclo, usando 40 pontos com 4 acúmulos cada.

Foram analisadas as amostras do material processado e prensado PHB/T, CPC, CA2, CS1\_10, CS3\_1 e CS3\_10, e também amostra do PHB puro e não processado e do pó de coco moído e não tratado para uma comparação entre as interações ocorridas nos materiais estudados e permitindo avaliar a influencia do plastificante e dos tratamentos realizados no pó de coco.

## CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4. 1. Análise granulométrica do pó de coco moído

A Figura 6 apresenta o gráfico de distribuição de partículas da amostra analisada, sendo que 91,6% das partículas apresentaram-se menores que 22,9  $\mu\text{m}$ .

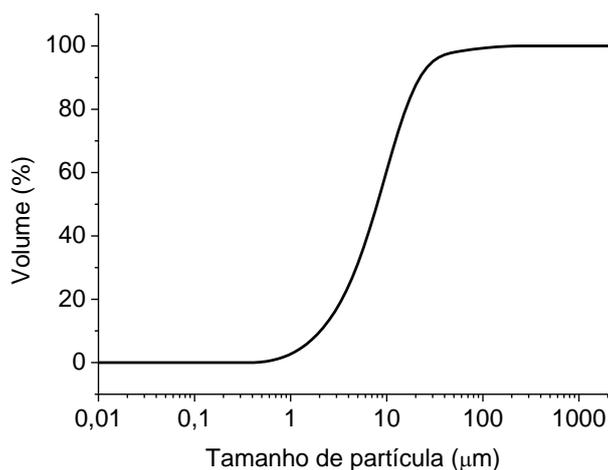


Figura 6 – Análise granulométrica do pó de coco moído em moinho planetário de bolas por 30 minutos a 208 rpm.

No entanto, após os processos de filtração e secagem das amostras de pó de coco tratado, notou-se visualmente a formação de aglomerados do pó e não foi possível eliminá-los. A presença destes aglomerados deve afetar o desempenho mecânico dos compósitos.

### 4. 2. Caracterização do pó de coco

#### 4.2. 1. FTIR das amostras de pó de coco

A Figura 7 mostra o espectro de FTIR do pó de coco moído e não tratado com as suas principais bandas, cujas atribuições podem ser verificadas na Tabela 7. Pode ser observado que o pó de coco apresenta em suas estruturas basicamente: anéis aromáticos, grupos hidroxila, C-O, carbonilas de ácidos, além das ligações C-C e C-H. Estas

estruturas devem estar relacionadas aos principais componentes do pó de coco (celulose, lignina e hemicelulose) [69, 70].

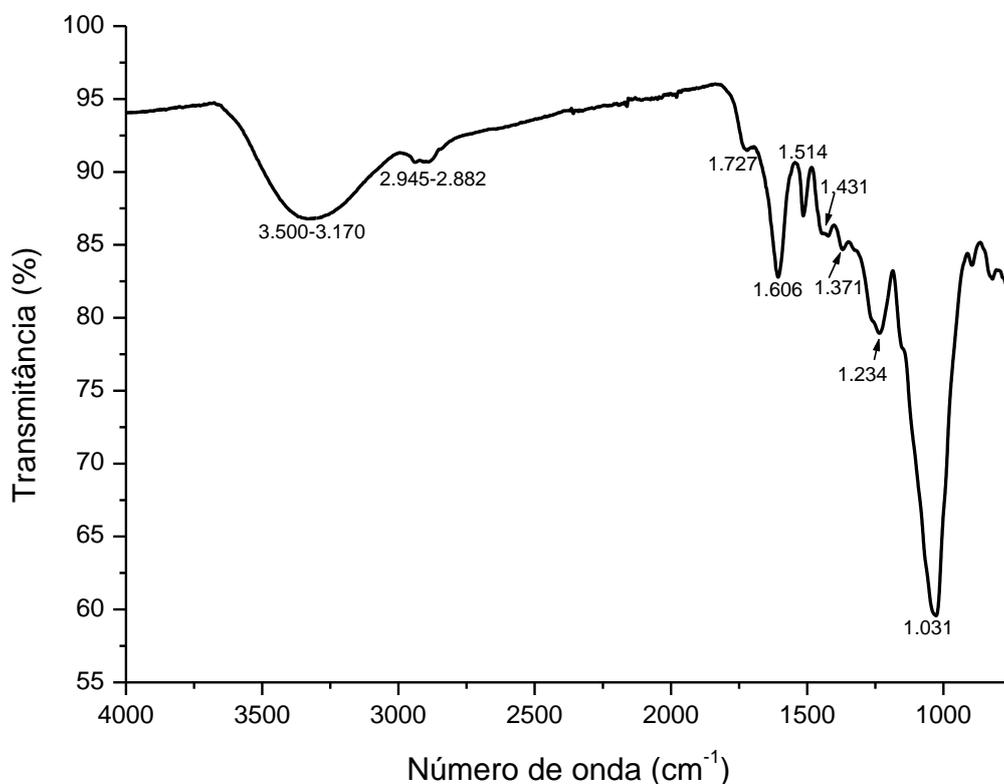


Figura 7 – Espectro de FTIR do pó de coco moído e não tratado.

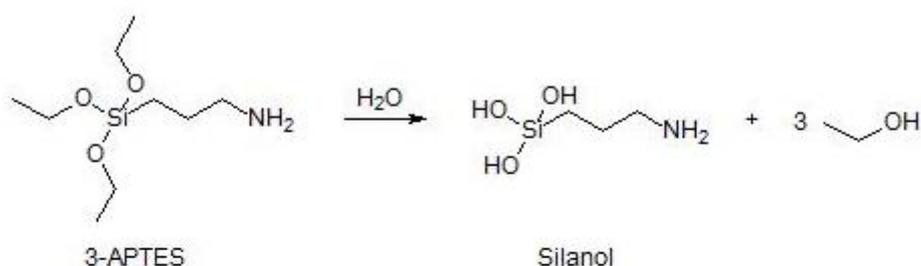
Tabela 7 – Principais bandas de FTIR do pó de coco e suas atribuições [69, 70, 71, 72, 73].

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição das bandas
3.500 – 3.170	Estiramento O-H
2.945 – 2.882	Estiramento C-H de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>
1.727	Estiramento C=O de ácidos (presente nas hemiceluloses)
1.606	Estiramento C-C dos anéis aromáticos
1.514	Estiramento C-C associado aos anéis aromáticos da lignina
1.431	Deformação angular C-O-H
1.371	Deformação axial de CH <sub>3</sub> (presente na lignina)
1.234	Estiramento C-OH
1.026	Estiramento C-O-C

## Silanização do pó de coco

Espera-se que a reação de silanização do pó de coco em solução aquosa de 3-APTES ocorra em duas etapas: inicialmente o 3-APTES deve sofrer uma reação de hidrólise, substituindo os grupos etóxi por grupos hidroxila formando silanol. Então, este deve reagir com os grupos hidroxila do pó [6] tornando a estrutura menos polar e diminuindo a sua hidrofiliabilidade, como mostrado na Figura 8.

1a. Etapa: Hidrólise do 3-APTES.



2a. Etapa: Reação do silanol com um grupo hidroxila do pó de coco.

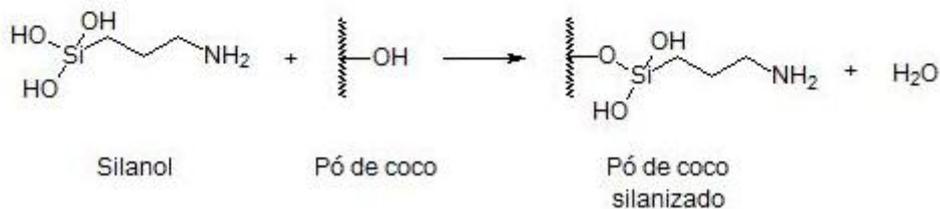


Figura 8 – Reação esperada da silanização do pó de coco com o 3-aminopropil-trietoxissilano [6,43].

Nas Figuras 9 e 10 observam-se os espectros das amostras de pó tratado com silano por 1h e por 3h, respectivamente. Estes espectros mostram o aparecimento de uma banda na região de  $1.105\text{ cm}^{-1}$  atribuído à ligação Si-O [73]. A formação desta ligação é esperada como consequência da reação de silanização apresentada na Figura 8 comprova a ocorrência da modificação do pó de coco com os tratamentos com silano. Observa-se também que os espectros dessas amostras não apresentaram variações relevantes com o tempo de tratamento, temperatura e concentração.

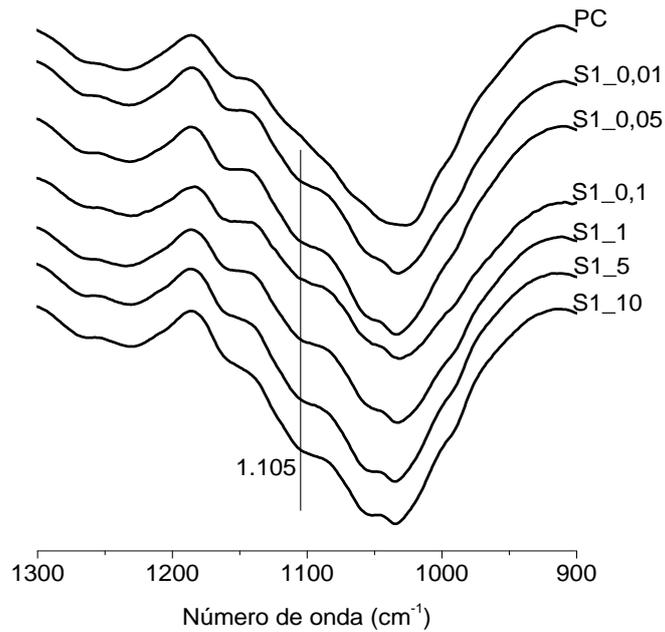


Figura 9 – Espectros de FTIR das amostras do pó de coco moído não tratado e silanizado com 1h de tratamento em concentrações de 0,01% a 10% (Região expandida: 1.300 – 900  $\text{cm}^{-1}$ ).

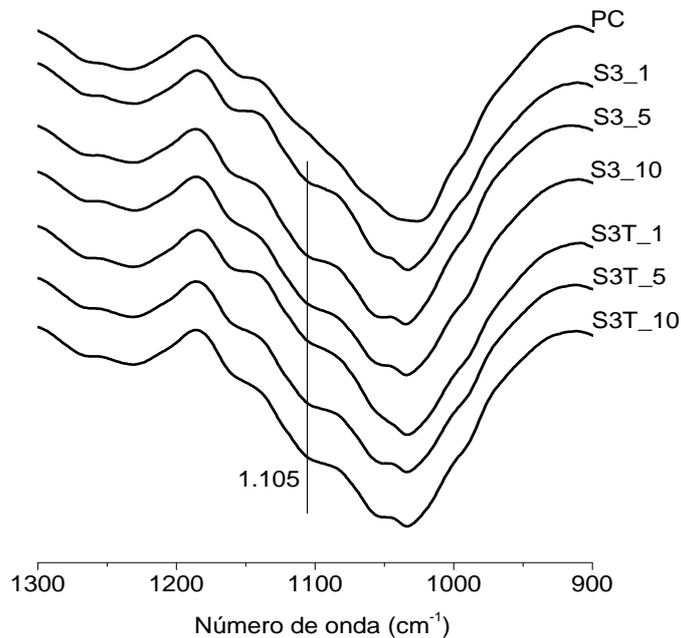


Figura 10 – Espectros de FTIR das amostras do pó de coco moído não tratado e silanizado com 3h de tratamento, com e sem aquecimento, em concentrações de 1% a 10% (Região expandida: 1.300 – 900  $\text{cm}^{-1}$ ).

## Acetilação do pó de coco

Segundo Li *et al* [6], na reação de acetilação espera-se que o anidrido acético reaja com a fibra natural, neste caso com o pó de coco, substituindo os grupos hidroxila do pó por grupos acetil (-OCOCH<sub>3</sub>) e diminuindo a polaridade da superfície do pó assim como a sua hidrofiliçidade, conforme mostrado Figura 11.

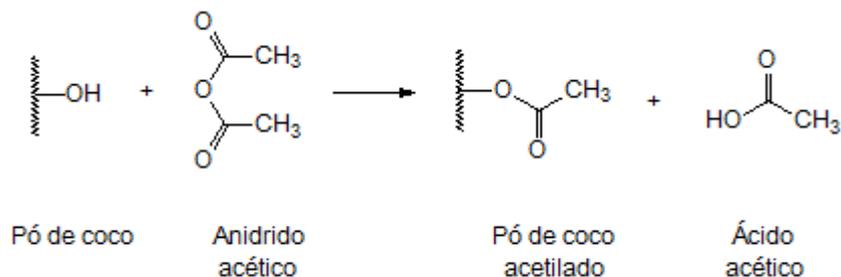


Figura 11 – Reação esperada da acetilação do pó de coco com anidrido acético [6, 43].

A Figura 12 apresenta os espectros de FTIR do pó de coco acetilado comparado ao do pó não tratado. Observa-se o surgimento de uma banda em 1.220 cm<sup>-1</sup> de deformação axial de C-O-C e a intensificação da banda de carbonila (C=O) em 1.740 cm<sup>-1</sup> [61, 73, 74], ambas associadas à esterificação (acetilação) dos grupos hidroxila presentes no pó de coco, como era esperado conforme apresentado na reação de acetilação na Figura 11. Com isso, confirma-se a ocorrência dos tratamentos. A amostra A2 apresentou uma intensificação mais acentuada nestas bandas, o que pode indicar que o tratamento foi mais efetivo.

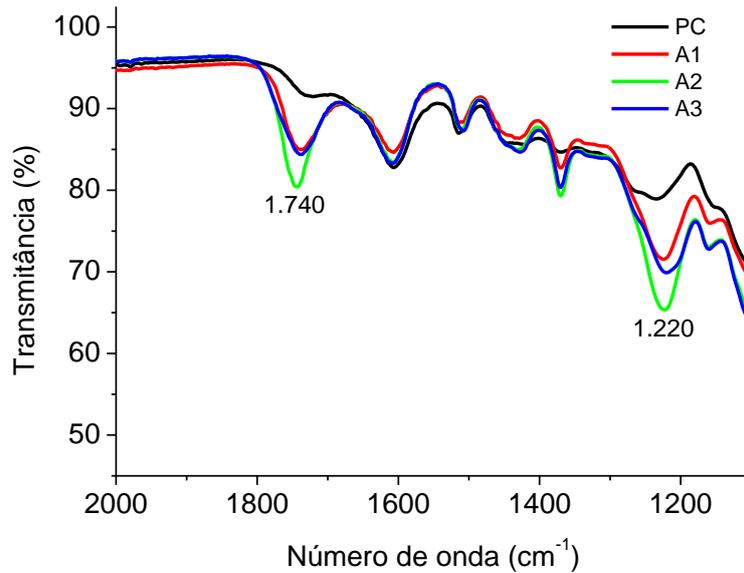


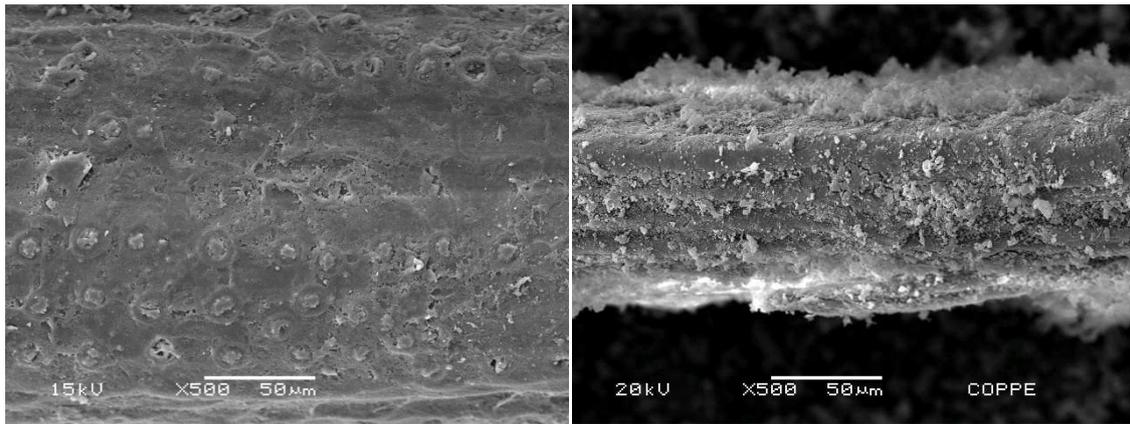
Figura 12 – Espectros de FTIR das amostras do pó de coco moído não tratado e acetilado (Região expandida: 2.000 – 1.100  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### 4.2. 2. MEV das amostras de pó de coco

Para verificar a modificação na superfície do pó de coco foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 500x, em pequenas fibrilas existentes no pó.

A superfície da fibra de coco apresenta uma camada cerosa com a presença de tiloses (partículas globulares localizadas em espaços regulares na superfície da fibra, ricas em sílica) [50]. Os tratamentos de modificação química relatados em literatura [6-11] removem estas partículas.

A micrografia obtida do pó não moído (Figura 13-A) mostra que o pó de coco utilizado neste trabalho também apresenta estas partículas na sua superfície. Entretanto, na imagem do pó de coco após o processo de moagem (Figura 13-B) estas partículas não foram observadas, e a rugosidade na superfície é elevada. A imagem da amostra do pó não tratado (Figura 13) mostrou-se aparentemente mais rugosa do que encontrado na literatura [50]. Este fato sugere que a camada cerosa e as tiloses existentes no pó (fibrilas) foram removidas durante a moagem. Outra hipótese é a de que a grande quantidade de pó aderido à superfície das fibrilas em todas as imagens pode ter prejudicado a detecção das tiloses.

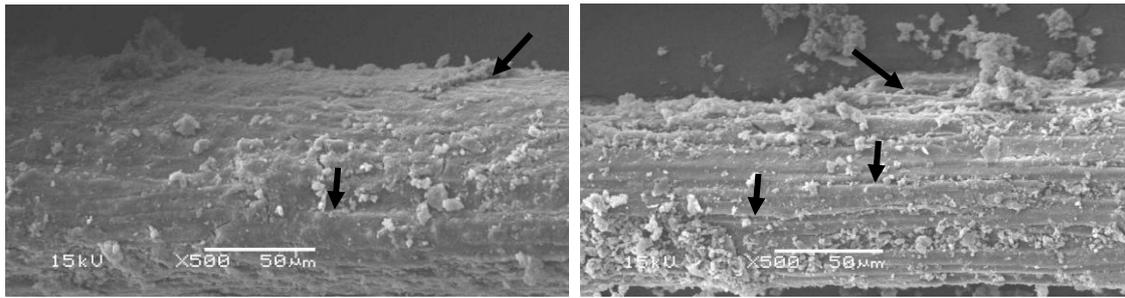


(A)

(B)

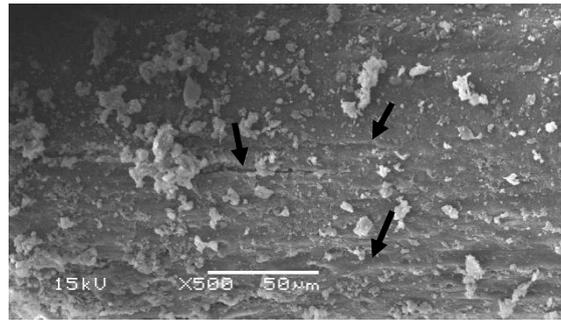
Figura 13 – Micrografias das fibrilas das amostras do pó de coco, com aumento de 500x. (A) pó de coco não tratado e não moído; (B) PC (pó de coco moído e não tratado).

As micrografias das fibrilas das amostras de pó de coco moído submetido a diferentes tratamentos são apresentadas nas Figuras 14, 15 e 16. Aparentemente, todos os tratamentos afetaram a estrutura das fibras, o que pode ser verificado pela menor compactação das fibrilas tratadas. Os tratamentos podem ter provocado a remoção da camada cerosa da superfície e/ou a remoção parcial de constituintes não-celulósicos, lignina e hemicelulose, resultando no afastamento das microfibrilas de celulose.



(A)

(B)



(C)

Figura 14 – Micrografias das fibrilas das amostras do pó de coco silanizado durante 1 hora, com aumento de 500x mostrando a descompactação das fibrilas (setas). (A) S1\_1 (Silanização: solução de 3-APTÉS 1%, 1h em banho ultrassônico); (B) S1\_5 (Silanização: solução de 3-APTÉS 5%, 1h em banho ultrassônico); (C) S1\_10 (Silanização: solução de 3-APTÉS 10%, 1h em banho ultrassônico).

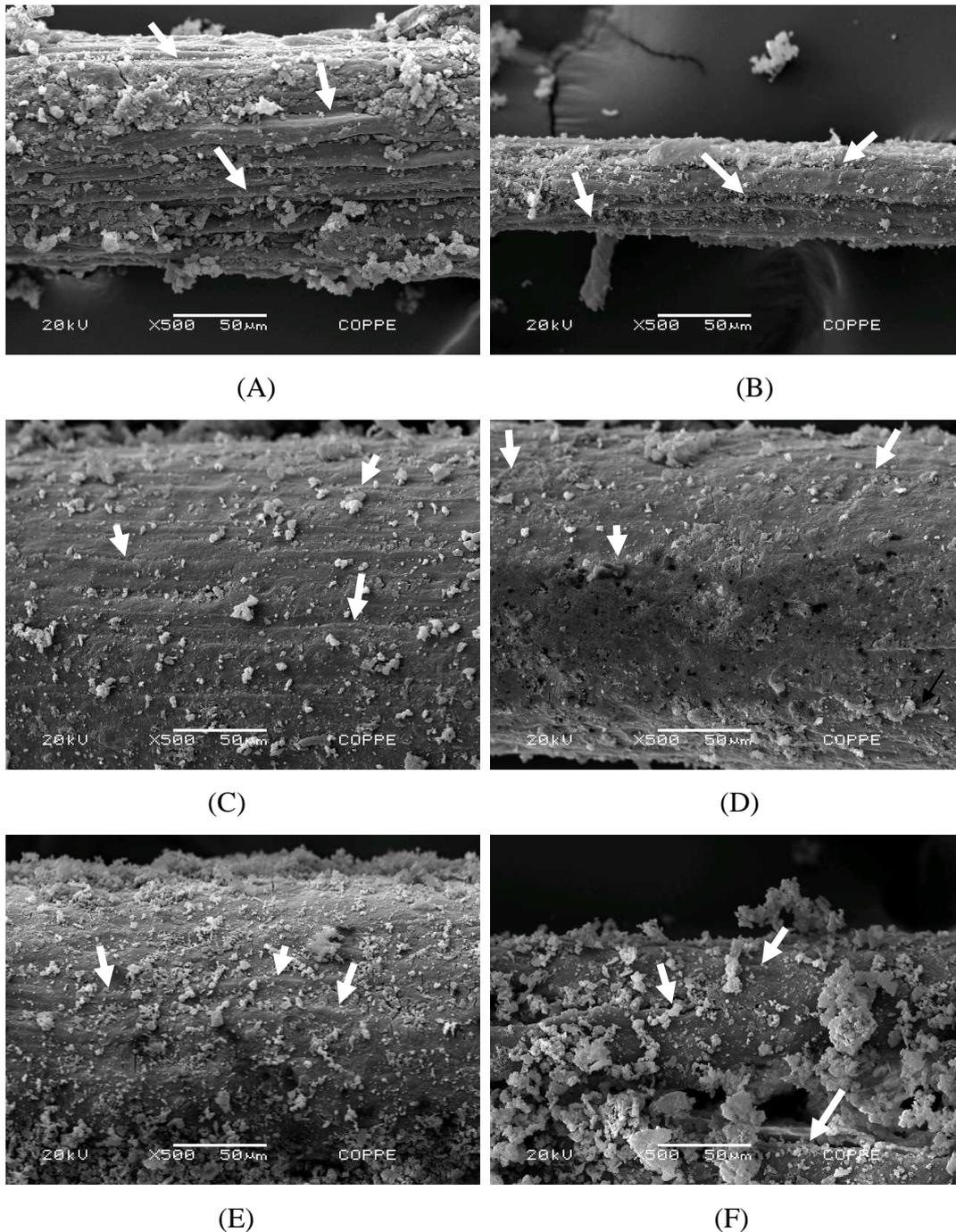


Figura 15 – Micrografias das fibrilas das amostras do pó de coco silanizado durante 3 horas, com aumento de 500x mostrando a descompactação das fibrilas (setas). (A) S3\_1 (Silanização: solução de 3-APTÉS 1%, 3h em banho ultrassônico); (B) S3\_5 (Silanização: solução de 3-APTÉS 5%, 3h em banho ultrassônico); (C) S3\_10 (Silanização: solução de 3-APTÉS 10%, 3h em banho ultrassônico); (D) S3T\_1 (Silanização: solução de 3-APTÉS 1%, 3h em banho ultrassônico, a 60 °C); (E) S3T\_5 (Silanização: solução de 3-APTÉS 5%, 3h em banho ultrassônico, a 60 °C); (F) S3T\_10 (Silanização: solução de 3-APTÉS 10%, 3h em banho ultrassônico, a 60 °C).

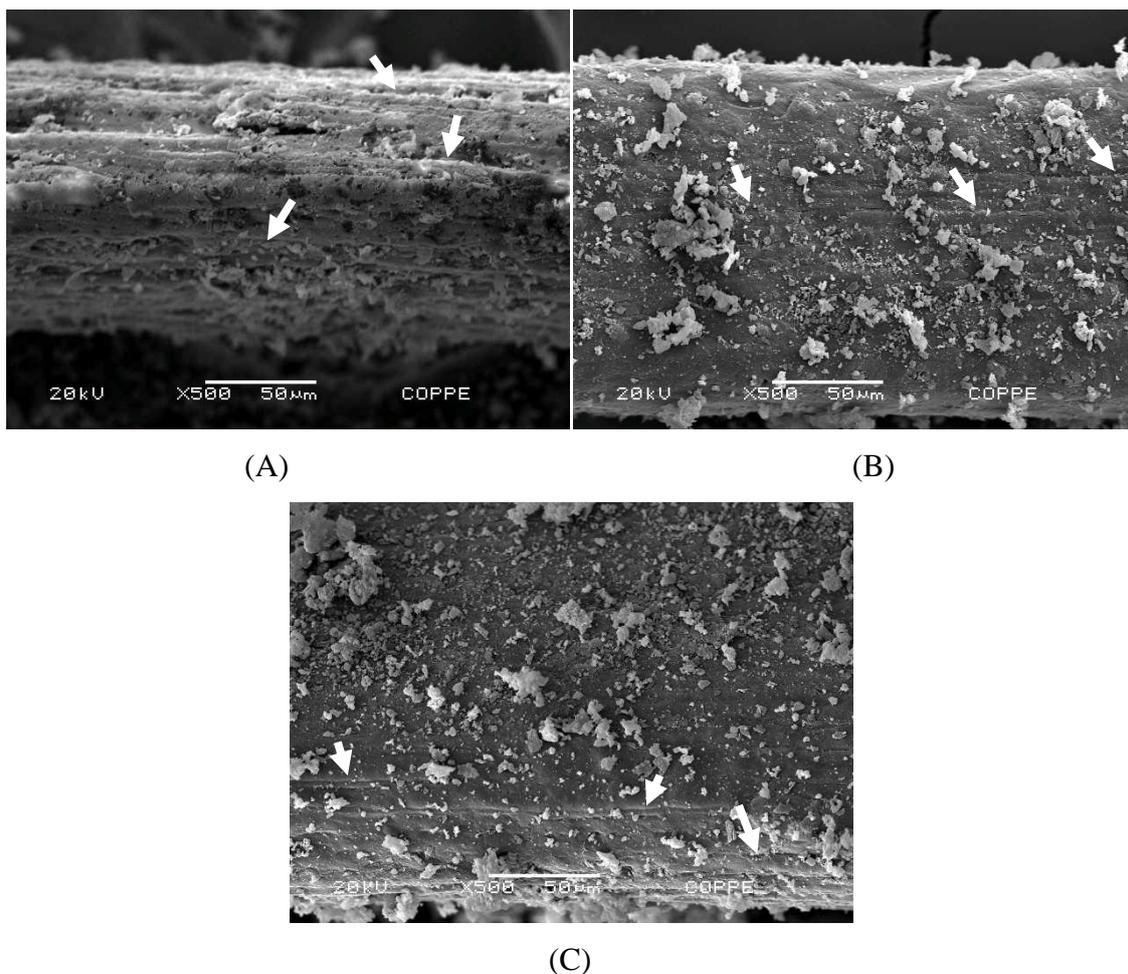


Figura 16 – Micrografias das fibrilas das amostras do pó de coco, com aumento de 500x mostrando a descompactação das fibrilas (setas). (A) A1 (Acetilação 1: anidrido acético, ácido acético, catalisador); (B) A2 (Acetilação 2: Anidrido acético, catalisador); (C) A3 (Acetilação 3: Anidrido acético).

### 4.3. Caracterização dos compósitos

#### 4.3.1. Resultados preliminares

Os estudos iniciais visaram caracterizar os materiais produzidos no início da pesquisa a fim de obter informações preliminares e conduzir melhor os trabalhos realizados.

Os primeiros materiais processados e prensados foram o PHB/T, CPC e compósitos com pó silanizado em concentrações de 0,01 a 0,1% do silano (CS1\_0,01, CS1\_0,05 e CS1\_0,1). Os corpos de prova (no mínimo cinco) destes materiais foram submetidos a ensaio de tração 8 dias após prensados. Suas curvas médias de tensão x

deformação estão representadas na Figura 17, onde se pode notar que apresentaram comportamento dúctil.

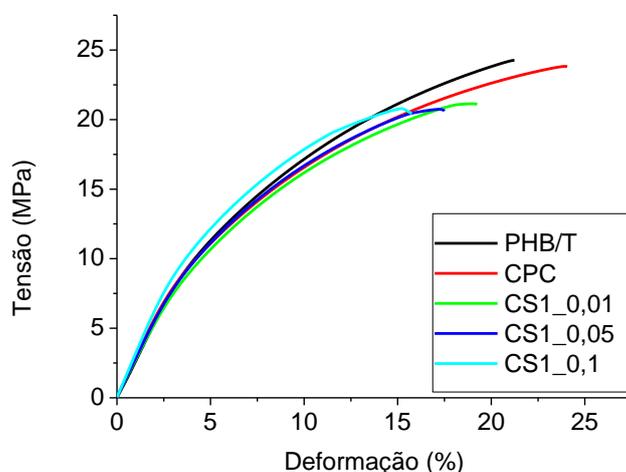


Figura 17 – Curvas médias de tensão x deformação dos corpos de prova dos materiais processados após 8 dias de prensados.

Os resultados de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade dos corpos de prova dos materiais testados estão representados na Tabela 8 e nas Figuras 18, 19 e 20. Os valores dos testes t, utilizados como uma ferramenta para avaliar a significância dos resultados de tração, encontram-se em tabelas nos Anexos VII, VIII e IX, sendo que os valores que apresentam diferença significativa são os valores de  $\alpha$  menores que 0,05.

As propriedades mecânicas do PHB encontradas em literatura [19, 76, 77] variam bastante dependendo do tipo e das condições de processamento. A resistência, deformação e módulo ficam em torno de 25-40 MPa, 3-10% e 1470-1700 MPa, respectivamente. Nota-se que neste trabalho a resistência do PHB plastificado com triacetina ficou bem próxima ao valor de literatura para PHB. Porém, obtiveram-se valores de deformação muito maiores, e com isso o módulo diminuiu bastante, mostrando que a triacetina, além de facilitar o processamento do polímero, promoveu uma grande melhora em ductilidade no material, como era esperado já que o plastificante contribui para uma maior mobilidade entre as cadeias poliméricas.

Tabela 8 - Resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade e respectivos desvios padrão para PHB/T, CPC, CS1\_0,01, CS1\_0,05 e CS1\_0,1 após 8 dias de prensados.

	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Deformação (%)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>PHB/T</b>	25,6	0,4	25,6	3,4	269,6	11,5
<b>CPC</b>	23,8	0,6	23,8	2,0	288,4	8,6
<b>CS1_0,01</b>	23,6	0,9	23,2	3,3	268,2	12,1
<b>CS1_0,05</b>	23,3	1,6	22,9	4,0	277,0	14,2
<b>CS1_0,1</b>	22,9	2,5	22,1	5,9	313,3	13,3

Observa-se que houve um pequeno decréscimo, mas significativo, na resistência à tração com a incorporação de pó não tratado (CPC) em relação ao PHB/T, porém não houve diferença significativa na deformação, resultando em um aumento do módulo.

O reforço (pó de coco) atua no compósito suportando uma parte da tensão aplicada transferida pela matriz (PHB). A melhoria do comportamento mecânico depende de fortes interações na interface matriz-reforço. Estas interações levam ao aumento da resistência e restringem a deformação plástica levando a um maior módulo [53]. Assim, uma melhor adesão na interface pó de coco-PHB deve resultar em maior resistência e módulo e menor deformação.

Os resultados de tração mostraram aumento significativo (teste t, Anexo IX) no módulo de elasticidade para o compósito CS1\_0,1 em relação aos demais, indicando que esse tratamento levou a um aumento de rigidez, sugerindo uma melhor adesão na interface pó/PHB. Entretanto, o processo de silanização só se mostrou eficiente para concentrações de 0,1% do silano 3-APTÉS, uma vez que para o compósito CS1\_0,1 o módulo foi superior ao do PHB plastificado sem pó (PHB/T) e com pó não tratado (CPC).

A deformação na ruptura não foi alterada significativamente (teste t, Anexo VIII). Com exceção da amostra CS1\_0,1, todas as demais apresentaram queda na resistência em relação ao PHB/T. Porém, não se nota mudança significativa na resistência para as amostras com pó silanizado em relação à amostra com o pó sem tratamento.

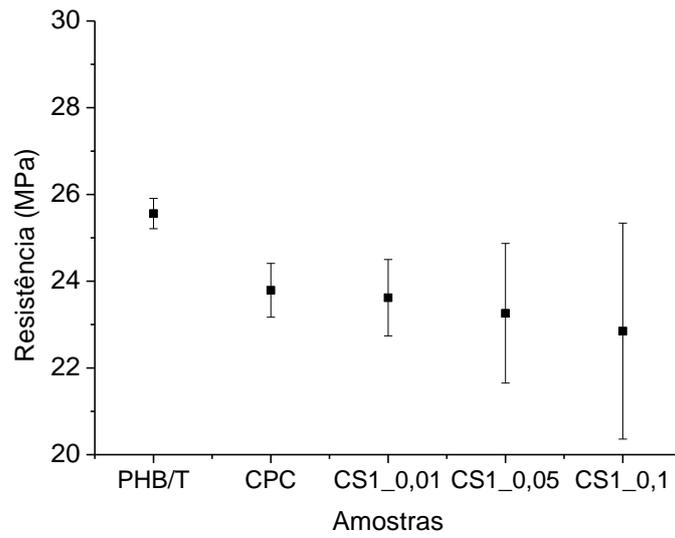


Figura 18 – Resistência à tração média com desvio padrão para o PHB com plastificante e para os diferentes compósitos testados com até 8 dias após prensados.

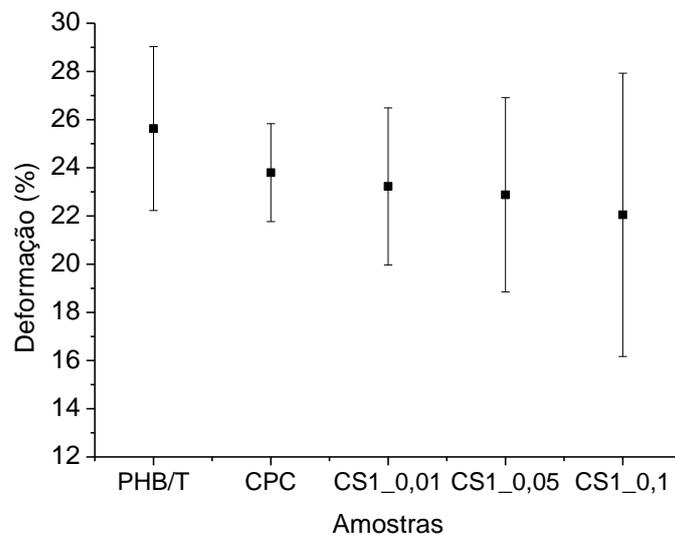


Figura 19 – Deformação na ruptura média com desvio padrão para o PHB com plastificante e para os diferentes compósitos testados com até 8 dias após prensados.

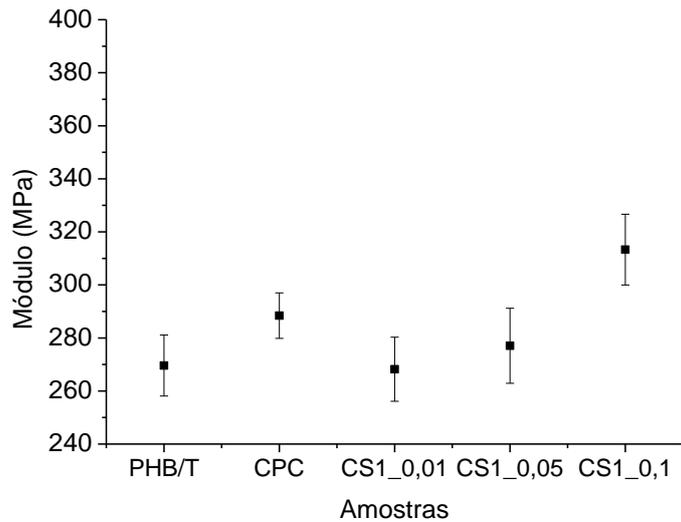


Figura 20 – Módulo de elasticidade médio com desvio padrão para o PHB com plastificante e para os diferentes compósitos testados com até 8 dias após prensados.

Para verificar a adesão na interface pó-PHB, as superfícies de fratura dos corpos de prova foram analisadas por MEV. As micrografias estão apresentadas nas Figuras 21 e 22. Optou-se por focalizar as imagens dos compósitos com pó tratado em pontos onde havia aglomerados para melhor visualização da adesão pó-matriz.

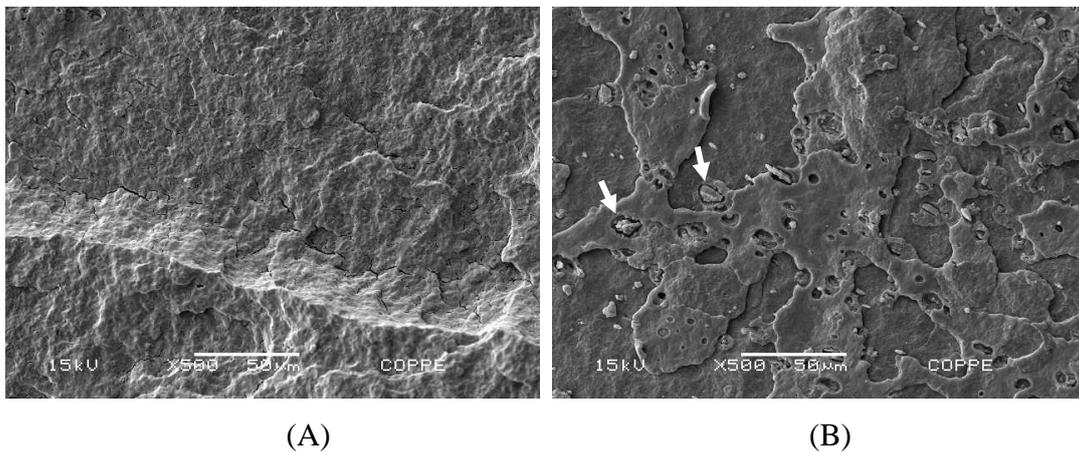


Figura 21 – Micrografia das superfícies de fratura dos corpos de prova de: (A) PHB/plastificante (PHB/T) PHB/plastificante/PC testado (CPC), ambos testados com 8 dias após prensados.

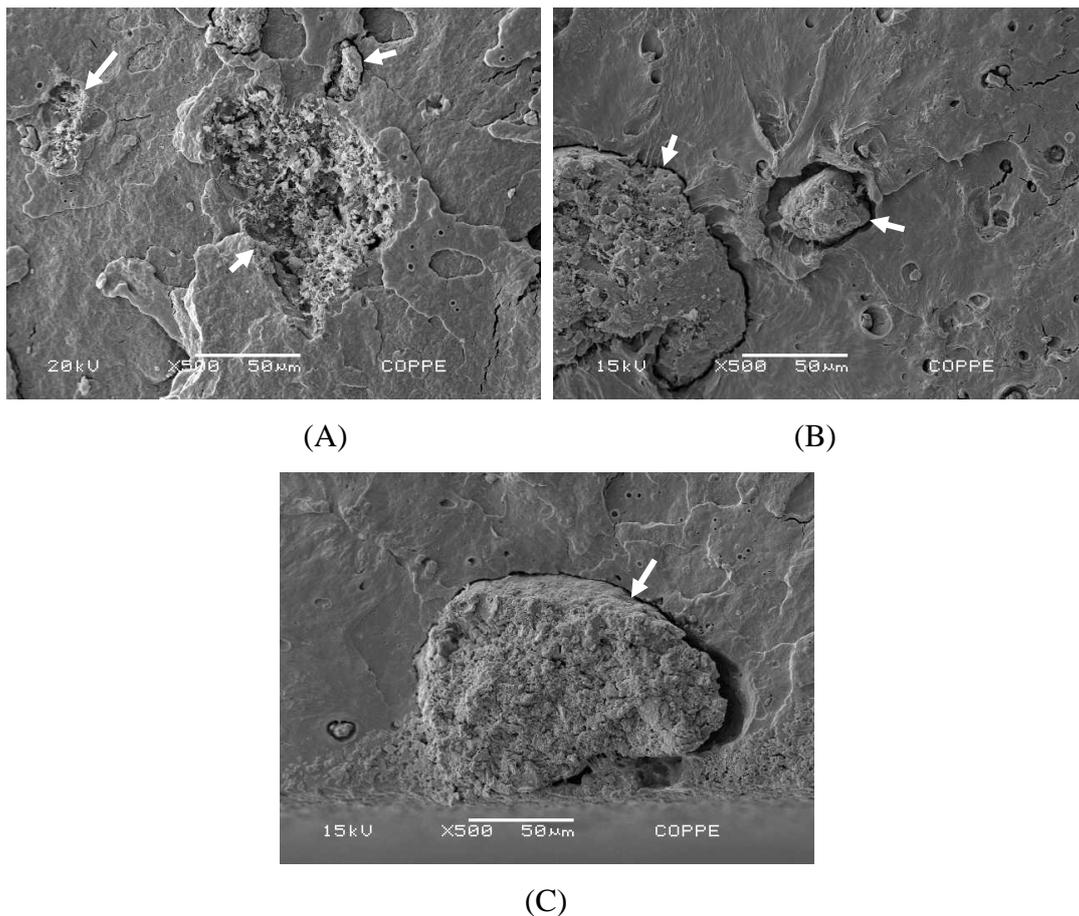


Figura 22 – Micrografia da superfície de fratura dos corpos de prova de compósitos com pó de coco silanizado testados com 8 dias após prensados. (A) PHB/plastificante/S1\_0,01 (CS1\_0,01); (B) PHB/plastificante/S1\_0,05 (CS1\_0,05); (C) PHB/plastificante /S1\_0,1 (CS1\_0,1).

As micrografias dos compósitos CS1\_0,01 (Figura 22-A) e CS1\_0,1 (Figura 22-C) mostram bem que os aglomerados de pó de coco sofreram fratura e não foram arrancados, o que sugere que a compatibilização do pó com silano foi efetiva conferindo uma boa adesão ao PHB.

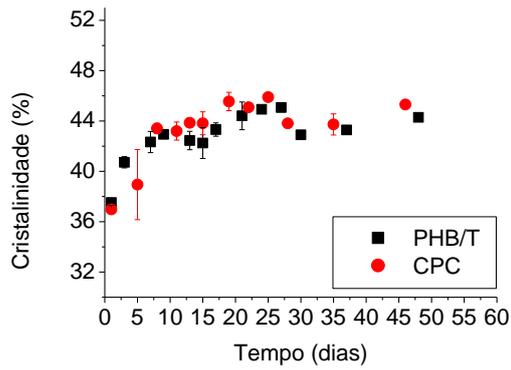
Após os resultados preliminares e baseado em outros trabalhos sobre o mesmo tema em andamento em nossos laboratórios, observou-se que o PHB sofre um processo de cristalização secundária e que, 8 dias não é tempo suficiente para que o material atinja uma estrutura estável. Desta forma, procedeu-se um estudo para acompanhamento da evolução do grau de cristalinidade com o tempo, por DRX (seção 4.3. 2).

### **4.3. 2. Avaliação da cristalização secundária do PHB nos compósitos**

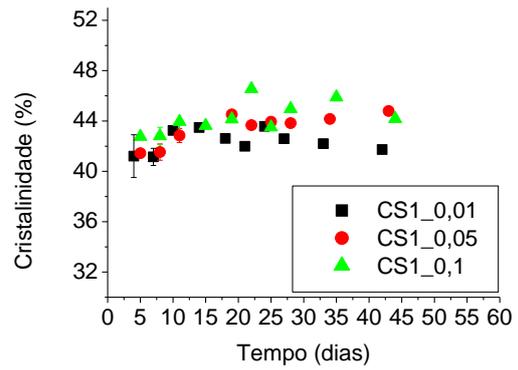
Durante o processamento o polímero é fundido e adquire alta mobilidade molecular e suas cadeias ficam totalmente desordenadas. Com o resfriamento a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero as cadeias vão se alinhando e formam a fase cristalina. Este alinhamento cria tensões internas no material o que pode prejudicar suas propriedades mecânicas [31].

A  $T_g$  do PHB é de aproximadamente  $5^\circ\text{C}$ , e durante seu armazenamento à temperatura ambiente ocorre relaxação das tensões internas bem como cristalização secundária devido à mobilidade molecular na fase amorfa. Como a movimentação é restrita pela fase cristalina, a cristalização ocorre até o sistema atingir estabilidade ou equilíbrio. A adição de plastificante afasta as cadeias e gera maior mobilidade diminuindo a  $T_g$  [19, 31].

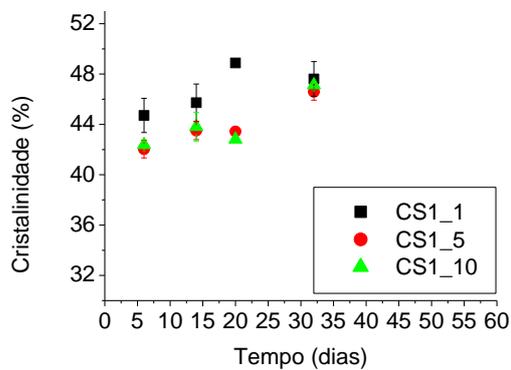
A caracterização por DRX (Figura 23) mostrou que ocorreu cristalização secundária no PHB e compósitos (todos com plastificante), como era esperado. Através dos resultados pode-se acompanhar a evolução da cristalização secundária nos materiais produzidos, verificando-se que estes atingiram estabilidade para um período em torno de 20 dias com grau de cristalinidade de 45% ( $\pm 2$ ).



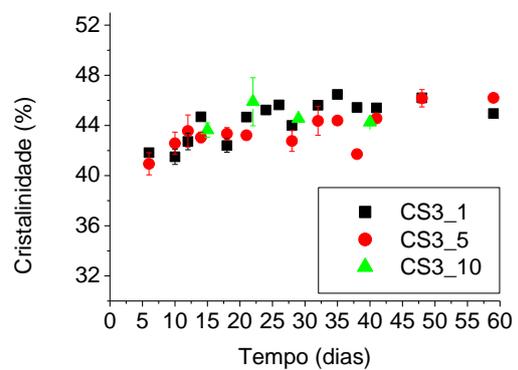
(A)



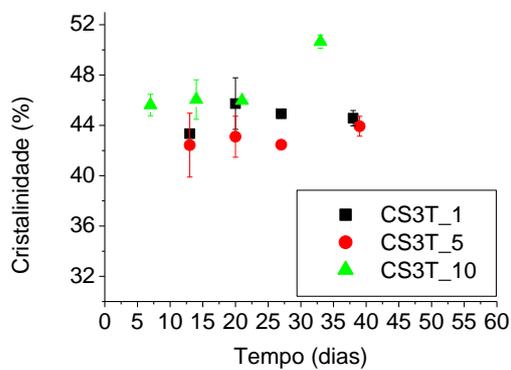
(B)



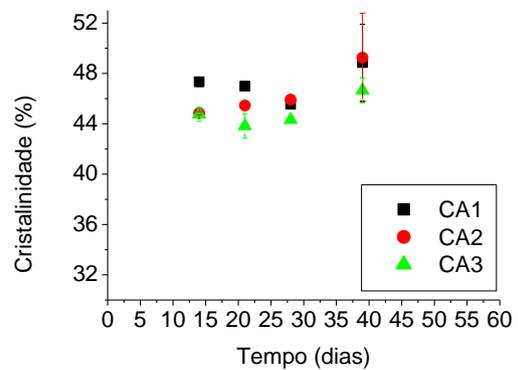
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 23 – Grau de cristalinidade calculado a partir dos espectros de DRX versus tempo para (A) PHB/T e CPC; (B) CS1\_0,01, CS1\_0,05 e CS1\_0,1; (C) CS1\_1, CS1\_5 e CS1\_10; (D) CS3\_1, CS3\_5 e CS3\_10; (E) CS3T\_1, CS3T\_5 e CS3T\_10; (F) CA1, CA2, CA3.

Devido à ocorrência de cristalização secundária observada nos materiais produzidos, foi necessário esperar 20 dias para iniciar os ensaios de caracterização do PHB plastificado e de seus compósitos com pó de coco tratado e não tratado.

### 4.3. 3. Ensaios de tração

Os corpos de prova das amostras de PHB plastificado e seus compósitos foram submetidos a ensaio de tração 20 dias depois de prensados, tempo este determinado como o mínimo para esperar a estabilização da estrutura cristalina resultante do processo de cristalização secundária evidenciada por DRX, conforme descrito anteriormente. As curvas médias de tensão x deformação estão apresentadas nas Figuras 24 a 29, onde se verifica que os materiais testados apresentaram comportamento dúctil.

Este comportamento dúctil apresentado pelos materiais estudados comprova a eficiência do plastificante triacetina, pois na literatura o PHB puro apresenta uma curva com apenas a porção linear, praticamente sem nenhuma deformação plástica, típica de comportamento frágil [4].

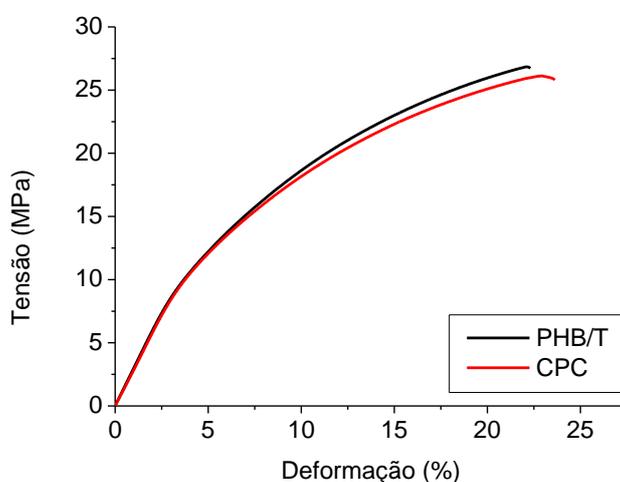


Figura 24 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T) e PHB/plastificante/PC (CPC).

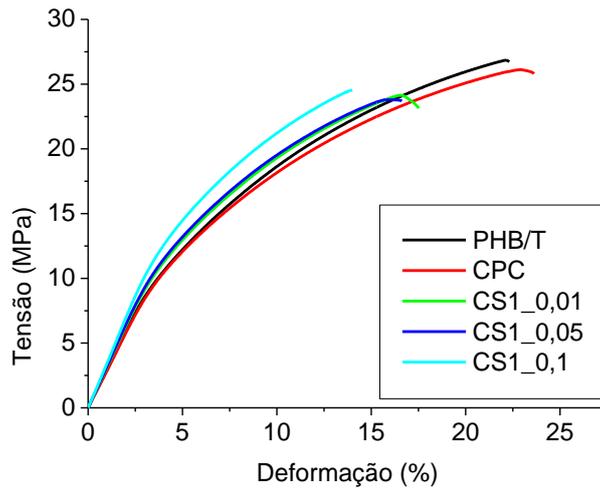


Figura 25 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC (CPC); PHB/plastificante/S1\_0,01 (CS1\_0,01); PHB/plastificante/S1\_0,05 (CS1\_0,05); PHB/plastificante/S1\_0,1 (CS1\_0,1).

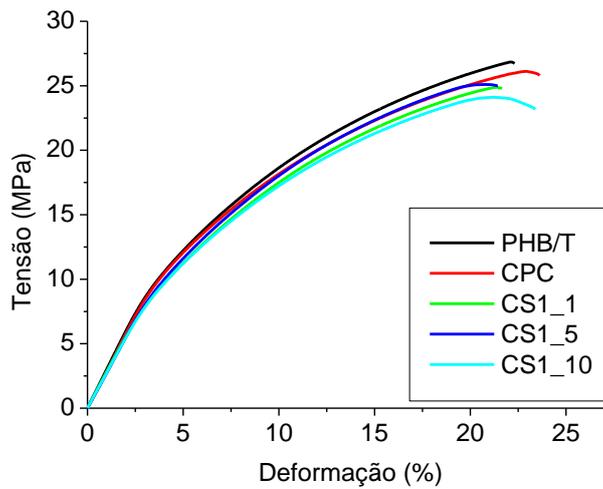


Figura 26 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC (CPC); PHB/plastificante/S1\_1 (CS1\_1); PHB/plastificante/S1\_5 (CS1\_5); PHB/plastificante/S1\_10 (CS1\_10).

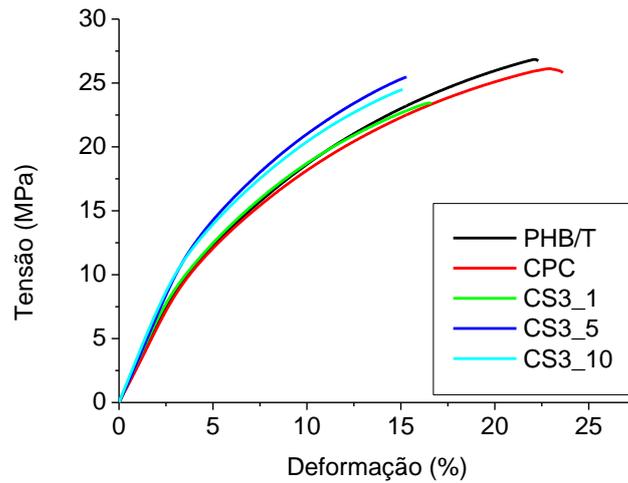


Figura 27 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC (CPC); PHB/plastificante/S3\_1 (CS3\_1); PHB/plastificante/S3\_5 (CS3\_5); PHB/plastificante/S3\_10 (CS3\_10).

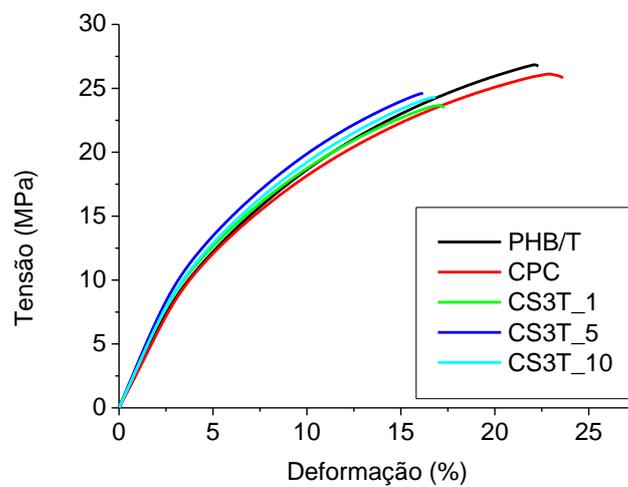


Figura 28 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC (CPC); PHB/plastificante/S3T\_1 (CS3T\_1); PHB/plastificante/S3T\_5 (CS3T\_5); PHB/plastificante/S3T\_10 (CS3T\_10).

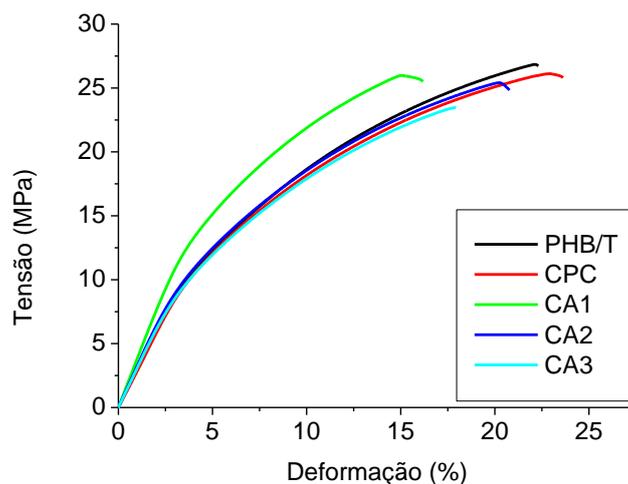


Figura 29 – Curvas médias de tensão x deformação dos ensaios realizados nos corpos de prova após 20 dias de prensados: PHB/plastificante (PHB/T); PHB/plastificante/PC (CPC); PHB/plastificante/A1 (CA1); PHB/plastificante/A2 (CA2); PHB/plastificante/A3 (CA3).

Uma melhor avaliação dos resultados dos ensaios de tração para estas amostras pode ser realizada pela observação da Tabela 9 e das Figuras 30 a 44 que mostram resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade, respectivamente, todos com desvio padrão. Os resultados dos testes de hipóteses (teste t) utilizados como ferramenta para avaliar a significância dos resultados de tração estão apresentados nos Anexos X a XII. Foram considerados significativamente diferentes os valores de  $\alpha$  menores que 0,05. A discussão apresentada a seguir levará em consideração os valores de resistência, deformação e módulo, assim como o teste t.

Tabela 9 – Resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade e respectivos desvios padrão para PHB/T, e compósitos após 20 dias de prensados.

	<b>Resistência à tração (MPa)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Deformação (%)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Módulo de elasticidade (MPa)</b>	<b>Desvio padrão</b>
<b>PHB/T</b>	27,5	0,4	24,3	1,3	295,2	6,4
<b>CPC</b>	26,2	0,6	23,4	0,8	289,5	14,5
<b>CA1</b>	26,4	0,4	16,1	0,6	375,2	4,3
<b>CA2</b>	25,5	0,2	20,6	0,3	319,9	6,5
<b>CA3</b>	23,5	0,5	18,2	0,4	305,5	12,0
<b>CS1_0,01</b>	24,1	0,5	17,0	0,6	320,2	9,9
<b>CS1_0,05</b>	23,8	0,5	16,0	0,7	321,1	6,7
<b>CS1_0,1</b>	24,7	0,3	14,5	0,5	348,5	8,6
<b>CS1_1</b>	25,0	0,5	22,1	0,5	275,4	5,5
<b>CS1_5</b>	25,3	0,4	21,4	0,8	272,1	4,1
<b>CS1_10</b>	24,3	0,2	21,5	1,3	269,3	6,3
<b>CS3_1</b>	23,8	0,3	17,6	0,6	316,3	3,5
<b>CS3_5</b>	25,7	1,2	15,7	2,2	346,4	21,8
<b>CS3_10</b>	25,0	0,7	16,3	0,8	357,6	8,6
<b>CS3T_1</b>	23,8	0,7	17,5	0,6	323,4	8,2
<b>CS3T_5</b>	24,9	0,3	17,1	0,8	343,6	8,1
<b>CS3T_10</b>	24,4	0,4	17,3	0,5	321,2	5,8

### **Influência da incorporação de pó de coco silanizado por 1h**

As Figuras 30, 31 e 32, apresentam os gráficos dos valores médios de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade, respectivamente, todos com desvio padrão, para os compósitos com pó de coco silanizado por 1h e usando como referência para comparação os resultados do PHB plastificado (PHB/T) e do compósito com pó não tratado (CPC). Os resultados do teste t encontram-se nos Anexos X a XII.

Os compósitos com pó tratado com menos de 1% de silano (CS1\_0,01, CS1\_0,05 e CS1\_0,1) apresentaram valores mais elevados de módulo de elasticidade conferindo a estes materiais aumento de rigidez em relação aos demais, o que indica uma melhor adesão na interface pó-PHB. Por outro lado, estes materiais apresentaram

uma pequena queda na resistência à tração o que era esperado devido à constatação de que o tratamento levou à formação de aglomerados que não foram adequadamente dispersados na matriz, o que ocorreu em todos os compósitos como será apresentado adiante. Além disso, observou-se uma redução bastante considerável na deformação, também esperada pois a eficiência da adesão pó-PHB e aumento do módulo restringem a deformação.

Os compósitos com pó tratado com 1, 5, e 10% de silano (CS1\_1, CS1\_5 e CS1\_10, respectivamente) apresentaram pequena diminuição de deformação e também de resistência à tração em relação a PHB/T e CPC, sendo que CS1\_5 obteve maior resistência e maior deformação. Os seus módulos de elasticidade se mantiveram significativamente iguais aos de PHB/T e CPC, com exceção de CS1\_10 que apresentou uma pequena queda de módulo em relação a PHB/T e CPC.

Com base nestas observações pode-se afirmar que os tratamentos com menos de 1% de silano por 1h proporcionaram uma adesão interfacial pó-PHB mais efetiva, mas com queda de resistência e de ductilidade. Entre os compósitos com pó tratado com menos de 1% de silano o CS1\_0,1 apresentou melhor desempenho mecânico e melhor adesão interfacial. Por outro lado, o módulo relativamente baixo apresentado pelos compósitos CS1\_1, CS1\_5 e CS1\_10, pode estar relacionado a uma menor eficiência da adesão interfacial do pó com o PHB.

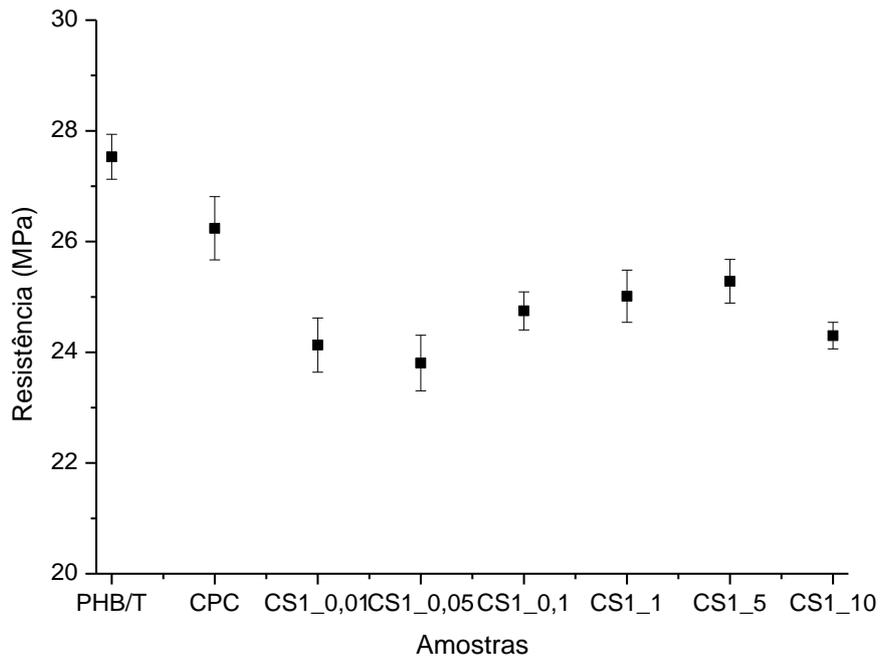


Figura 30 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1\_0,01, CS1\_0,05, CS1\_0,1, CS1\_1, CS1\_5 e CS1\_10.

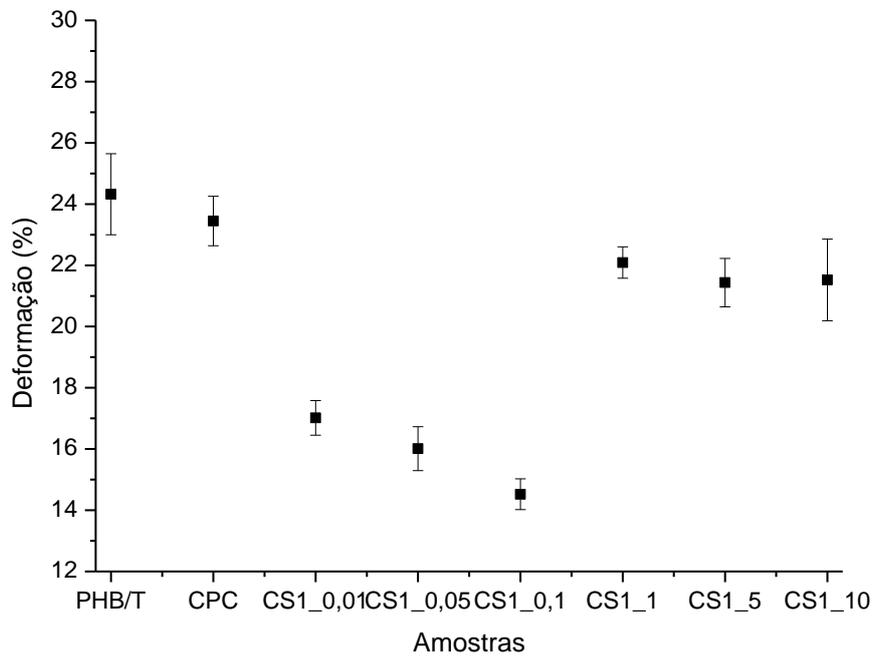


Figura 31 – Gráfico de deformação com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1\_0,01, CS1\_0,05, CS1\_0,1, CS1\_1, CS1\_5 e CS1\_10.

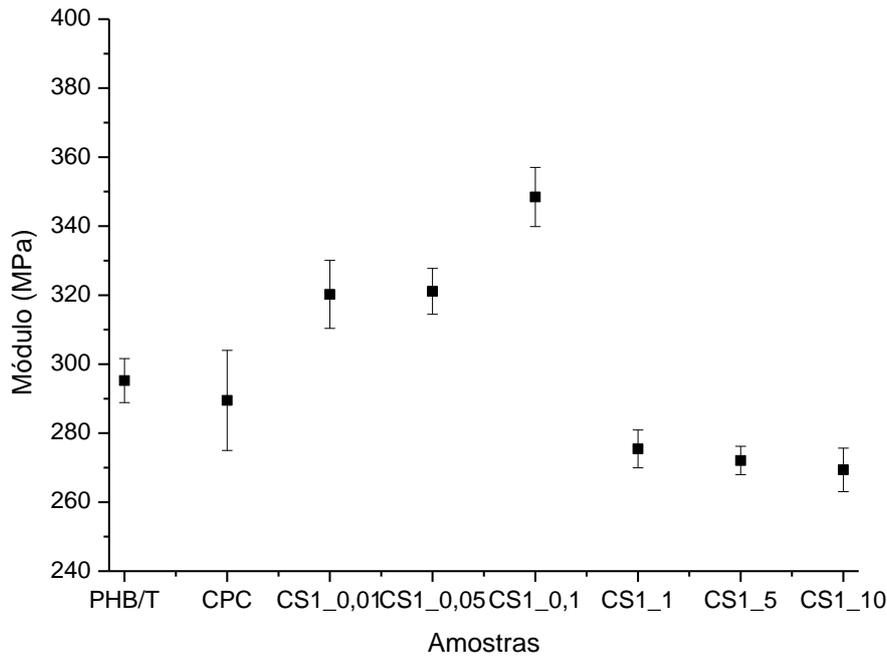


Figura 32 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1\_0,01, CS1\_0,05, CS1\_0,1, CS1\_1, CS1\_5 e CS1\_10.

### Influência da incorporação de pó de coco silanizado por 3h

As Figuras 33, 34 e 35, apresentam os gráficos dos valores médios de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade médios, respectivamente, todos com desvio padrão, para os compósitos com pó de coco silanizado por 3h com e sem temperatura e comparando com os resultados do PHB plastificado (PHB/T) e compósito com pó não tratado (CPC). Os resultados do teste t encontram-se nos Anexos X a XII.

Pode-se notar que todas as amostras dos compósitos com pó de coco tratado com silano por 3 horas com e sem aquecimento obtiveram aumento de módulo em relação às amostras PHB/T e CPC. Portanto estes tratamentos proporcionaram uma significativa melhora em termos de adesão interfacial pó-PHB, sendo que foram mais eficientes os tratamentos com 5 e 10% de silano sem aquecimento, e com 5% de silano com aquecimento, já que os seus respectivos compósitos obtiveram maior módulo.

Além disso, os mesmos compósitos apresentaram diminuição na deformação e resistência, com exceção de CS3\_5 que obteve resistência significativamente igual à de CPC, porém, este fato pode ser atribuído a erro experimental que gerou um grande desvio padrão.

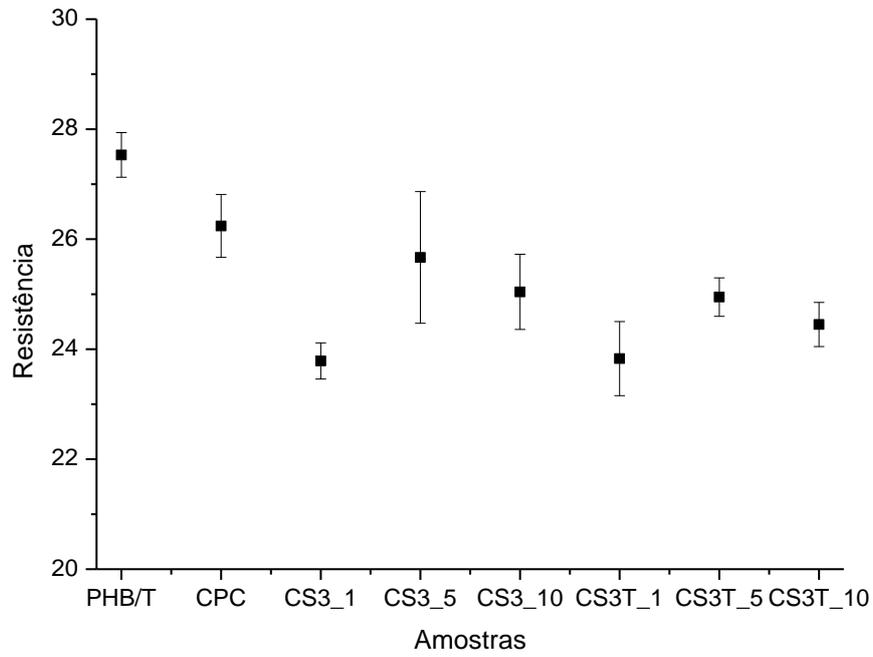


Figura 33 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS3\_1, CS3\_5, CS3\_10, CS3T\_1, CS3T\_5 e CS3T\_10.

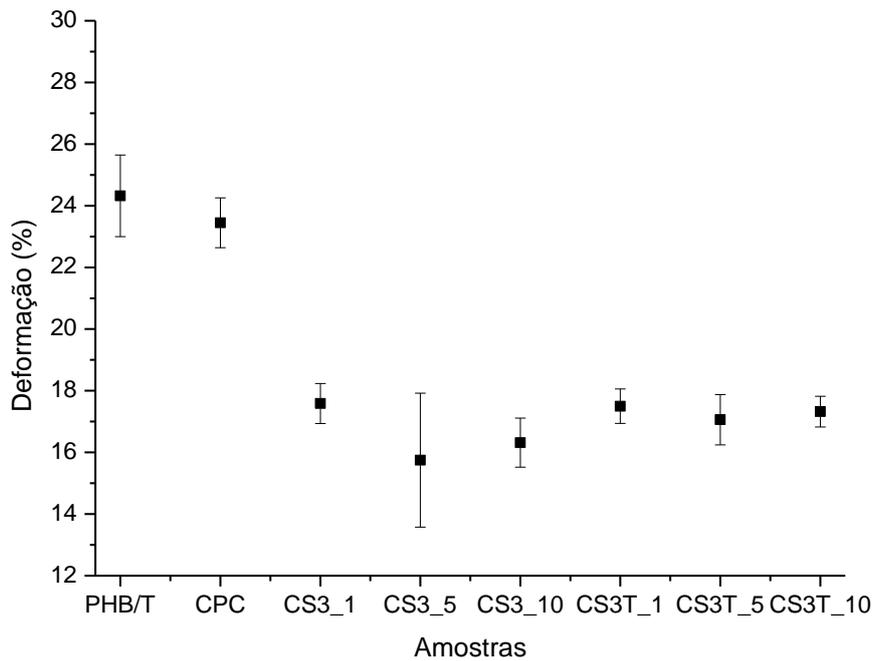


Figura 34 – Gráfico de deformação com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS3\_1, CS3\_5, CS3\_10, CS3T\_1, CS3T\_5 e CS3T\_10.

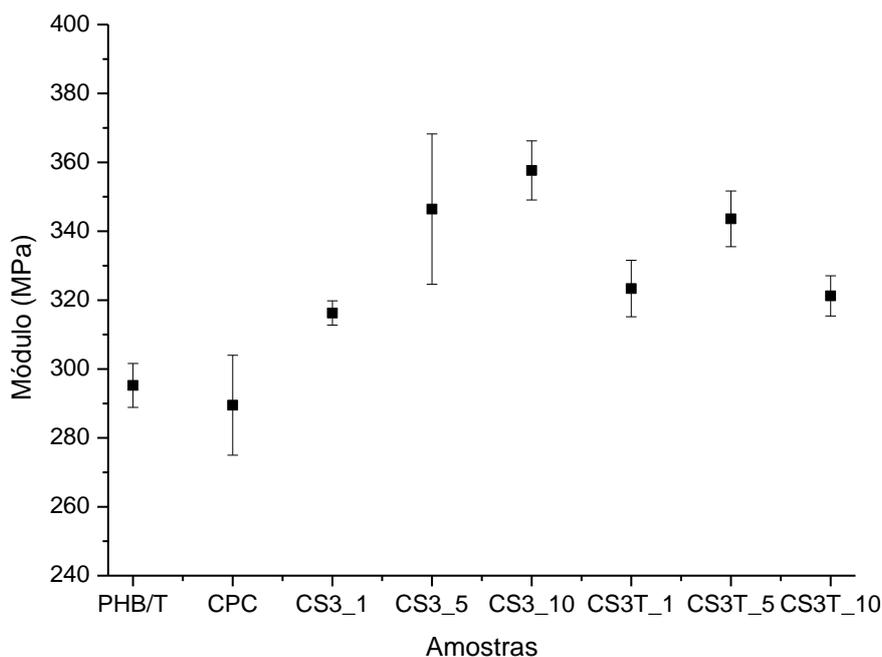


Figura 35 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS3\_1, CS3\_5, CS3\_10, CS3T\_1, CS3T\_5 e CS3T\_10.

Portanto, entre os compósitos com pó de coco silanizado por 3h, CS3\_5, CS3\_10 e CS3T\_5 apresentaram melhor adesão interfacial e melhor resistência à tração. Em termos de ductilidade não houve diferença significativa para estes compósitos.

### **Comparando silanização do pó de coco por 1h e por 3h**

As Figuras 36, 37 e 38, apresentam os gráficos de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade médios, respectivamente, todos com desvio padrão, para os compósitos com pó de coco tratado com 1 a 10% de silano por 1h e com pó de coco tratado com 1 a 10% de silano por 3h com e sem aquecimento. Os resultados do teste t encontram-se nos Anexos X a XII.

Comparando os resultados entre os compósitos com pó de coco tratado com a mesma concentração de silano, mas variando o tempo de tratamento (1h ou 3h), pode-se notar que houve uma diminuição significativa da resistência à tração do compósito CS3\_1 em relação ao CS1\_1. Entretanto, os demais compósitos não apresentaram diferença significativa de resistência entre si. A diferença de resistência entre os compósitos CS1\_1 e CS3\_1 pode ser atribuída à irregularidade e à diversidade de tamanho dos aglomerados e também à sua dispersão na matriz. Por outro lado, os

compósitos com pó tratado com silano por 1h obtiveram maior deformação e menor módulo do que os compósitos com pó tratado por 3h, o que indica que a incorporação do pó de coco silanizado durante 3h promoveu melhor adesão entre o pó e o PHB, do que os tratamentos por 1h com 1 a 10% de silano.

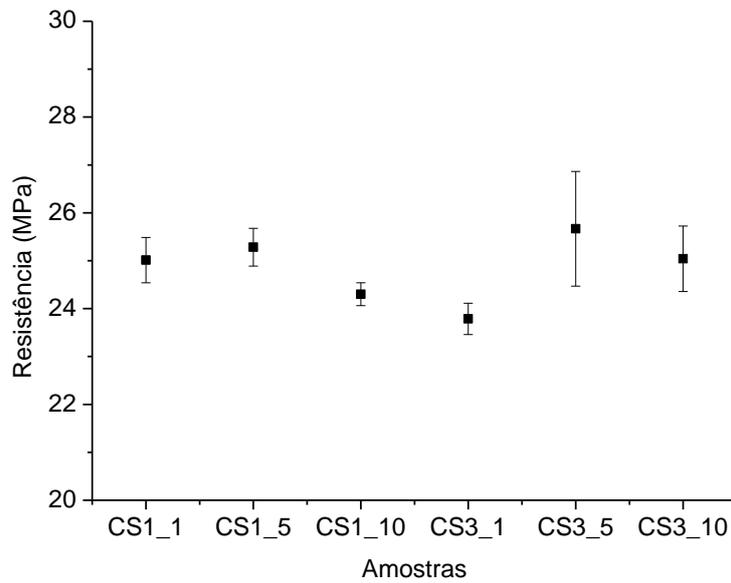


Figura 36 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras CS1\_1, CS1\_5, CS1\_10, CS3\_1, CS3\_5 e CS3\_10.

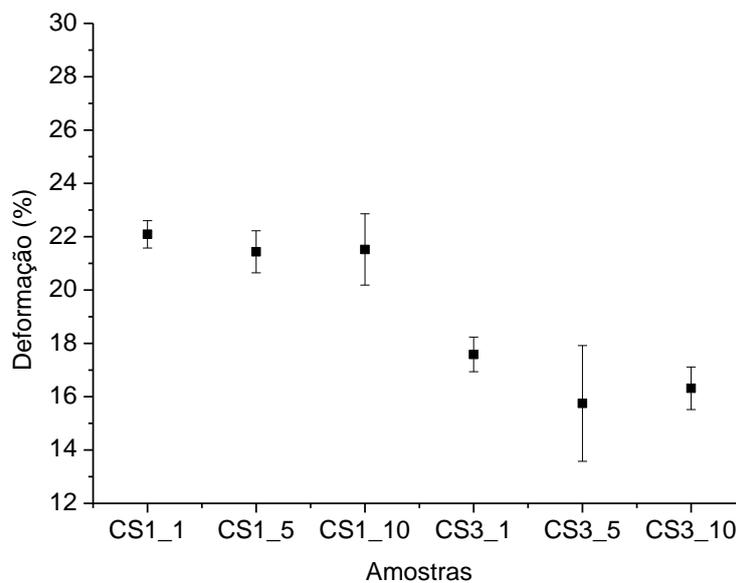


Figura 37 – Gráfico de deformação com desvio padrão das amostras CS1\_1, CS1\_5, CS1\_10, CS3\_1, CS3\_5 e CS3\_10.

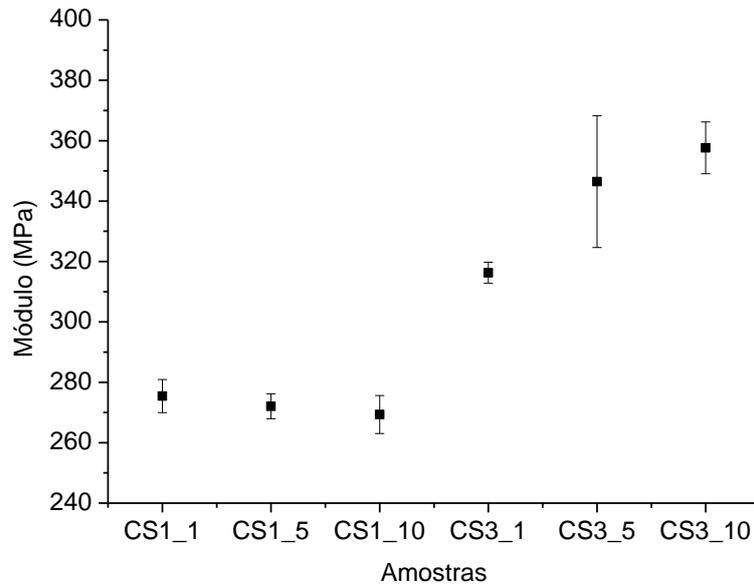


Figura 38 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras CS1\_1, CS1\_5, CS1\_10, CS3\_1, CS3\_5 e CS3\_10.

### **Influência da cristalização secundária**

A cristalinidade do polímero também afeta o seu comportamento mecânico. O aumento da fase cristalina gera diminuição da fase amorfa, diminuindo também a mobilidade das cadeias poliméricas. Tal fato confere um aumento de módulo, de resistência e de dureza ao material [31].

As Figuras 39, 40 e 41, apresentam os gráficos de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade médios, respectivamente, todos com desvio padrão, para os compósitos com pó de coco tratado com 0,01 a 0,1% de silano por 1h, testados com 8 e com 20 dias após prensados. Os resultados do teste t encontram-se nos Anexos VII a IX.

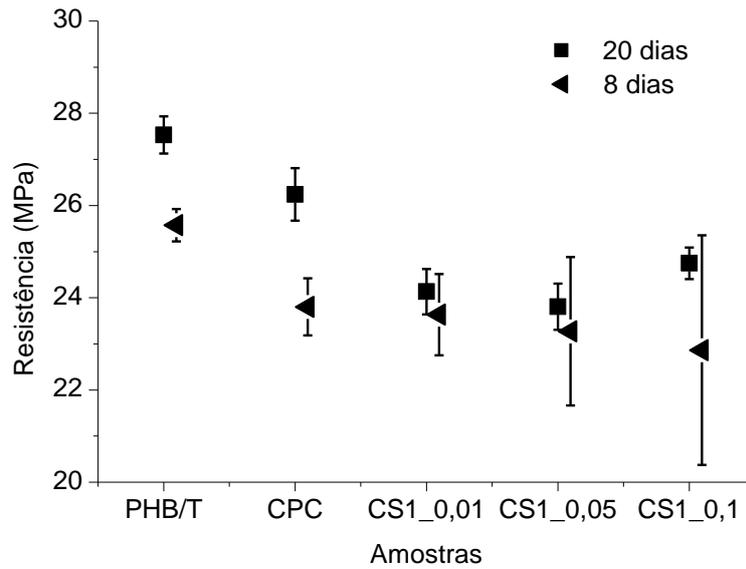


Figura 39 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1\_0,01, CS1\_0,05, CS1\_0,1 ( com 8 dias após prensados e com 20 dias após prensados).

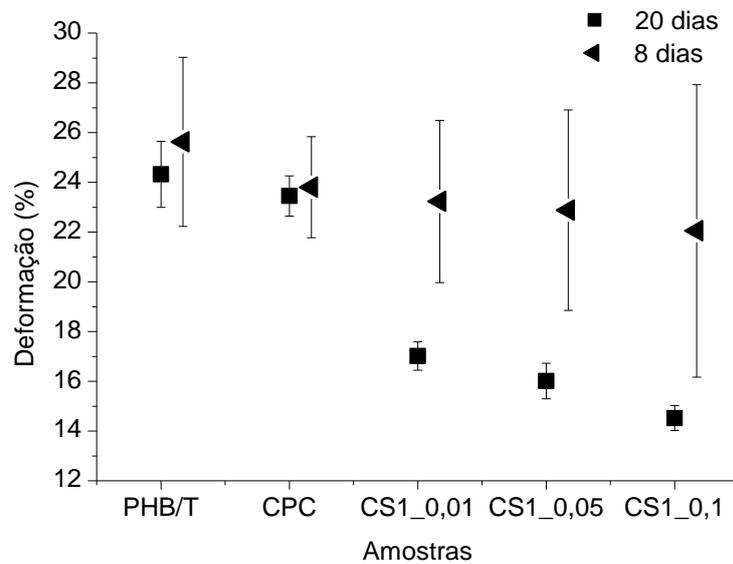


Figura 40 – Gráfico de deformação na ruptura com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1\_0,01, CS1\_0,05, CS1\_0,1 ( com 8 dias após prensados e com 20 dias após prensados).

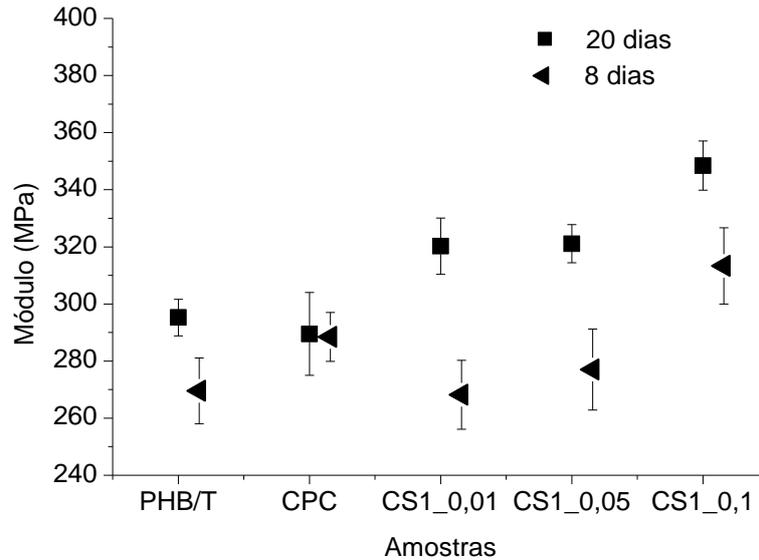


Figura 41 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CS1\_0,01, CS1\_0,05, CS1\_0,1 ( com 8 dias após prensados e com 20 dias após prensados).

Comparando os resultados dos materiais testados com 8 dias e com 20 dias notou-se aumento de resistência à tração para PHB/T e CPC testados com 20 dias. Estatisticamente, os resultados para os compósitos com pó silanizado durante 1h testados com 20 dias permaneceram iguais aos testados com 8 dias, mas este fato foi associado ao grande desvio padrão que as amostras testadas com 8 dias apresentaram.

Somente os compósitos com pó silanizado testados com 20 dias apresentaram queda em deformação em relação aos testados com até 8 dias. PHB/T e CPC mantiveram a mesma deformação.

Os resultados também mostraram que, com exceção de CPC, houve aumento de módulo para todas as amostras testadas com 20 dias, sendo mais significativo para os compósitos com pó silanizado do que para o PHB só com plastificante.

Estes resultados sugerem que PHB/T e CPC foram menos afetados pela cristalização secundária do que os compósitos com pó silanizado. Esta observação está de acordo com as análises de DRX (seção 4.3. 2) que mostraram que os compósitos CS1\_0,01, CS1\_0,05 e CS1\_0,1 apresentaram diferença significativa do grau de cristalinidade determinado após 8 dias e após 20 dias.

## Influência da incorporação de pó de coco acetilado

As Figuras 42, 43 e 44, apresentam os gráficos de resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade médios, respectivamente, todos com desvio padrão, para os compósitos com pó de coco acetilado (CA1, CA2 e CA3) comparando com os resultados do PHB plastificado (PHB/T) e compósito com pó não tratado (CPC). Os resultados do teste t encontram-se nos Anexos X a XII.

Considerando-se os tratamentos de acetilação do pó de coco, notou-se que a resistência à tração da amostra CA1 foi significativamente igual ao compósito com o pó não tratado (CPC). Ao contrário, os demais compósitos, apresentaram uma considerável diminuição de resistência. Por outro lado, todas as amostras com pó acetilado apresentaram diminuição na ductilidade em relação a PHB/T e CPC, sendo que o compósito CA1 deformou menos.

Em termos de adesão interfacial, os tratamentos de acetilação do pó A1 e A2 foram eficientes, já que os compósitos CA1 e CA2 obtiveram módulo de elasticidade significativamente superior a PHB/T e CPC, conferindo maior rigidez aos materiais. No entanto, CA1 apresentou o maior módulo, que pode indicar uma maior adesão pó-PHB, além de apresentar um melhor desempenho mecânico, e com menor ductilidade.

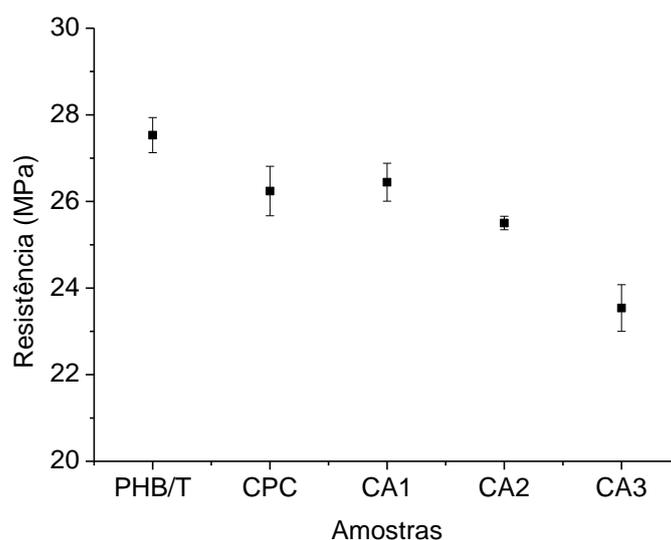


Figura 42 – Gráfico de resistência à tração com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CA1, CA2 e CA3.

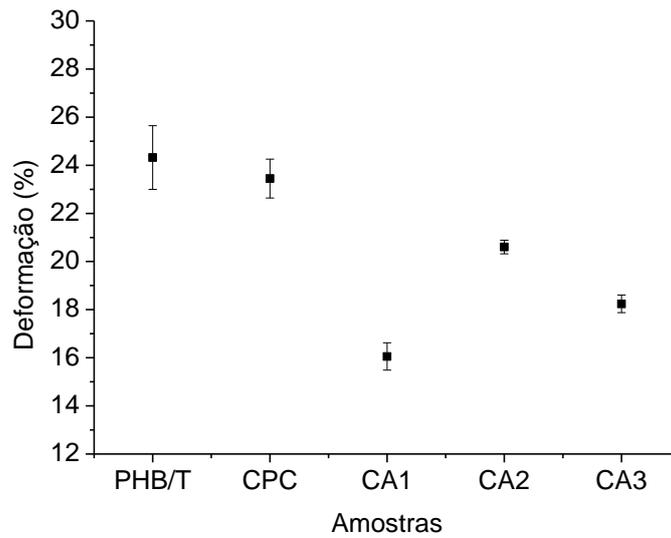


Figura 43 – Gráfico de deformação com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CA1, CA2 e CA3.

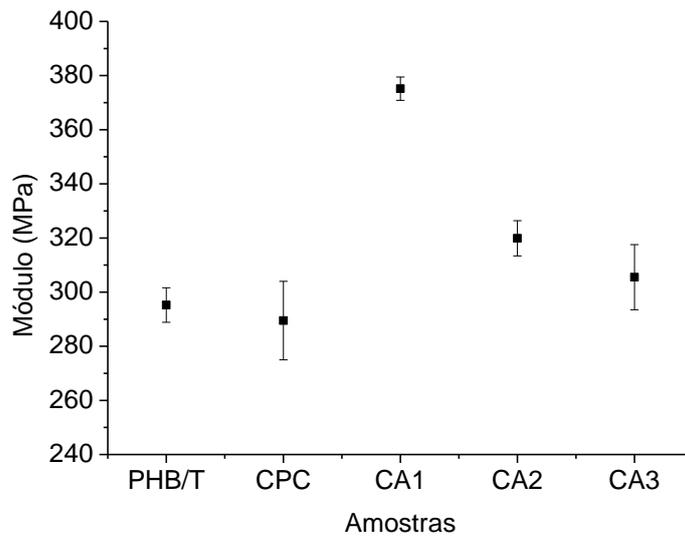


Figura 44 – Gráfico de módulo de elasticidade com desvio padrão das amostras PHB/T, CPC, CA1, CA2 e CA3.

### Desempenho mecânico *versus* eficiência da adesão interfacial

A eficiência da adesão interfacial entre a matriz polimérica e a carga em um compósito é observada através do aumento do módulo de elasticidade e da resistência à

tração, levando a um melhor desempenho mecânico do material. Com isso, o material torna-se mais rígido e menos dúctil. Assim, com exceção dos compósitos tratados por 1h com 1 a 10% de silano (CS1\_1, CS1\_5 e CS1\_10), todos os demais apresentaram um considerável aumento na eficiência da adesão pó-PHB. Entretanto, a existência de aglomerados do pó de coco tratado nos compósitos prejudicou o desempenho mecânico, levando a uma diminuição da resistência devido à ineficiência da transferência de tensões e à atuação destes aglomerados como pontos de tensão levando à fratura dos compósitos.

#### **4.3. 4. MEV da superfície de fratura dos corpos de prova**

A modificação química do pó de coco por diferentes tratamentos foi realizada com o intuito de compatibilizar o pó de coco com o PHB que é menos hidrofílico. Com isso, esperava-se melhorar a adesão na interface pó/PHB melhorando também as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos.

Assim, as análises de MEV realizadas nas superfícies de fratura dos corpos de prova (Figuras 45 a 51) foram conduzidas de modo a mostrar a interface entre o pó de coco e a matriz de PHB. Para tanto foram escolhidas regiões onde havia grandes aglomerados de pó (nas amostras de pó tratado). As micrografias apresentadas nas Figuras 47 a 51 mostram que estes aglomerados foram fraturados juntamente com o PHB e não arrancados. Isso sugere que houve boa adesão entre o pó e a matriz promovida pelas modificações químicas na superfície do pó de coco. Visualmente também foi observado que não houve descolamento destes aglomerados de pó. No entanto, as fraturas ocorreram onde havia grandes aglomerados, comprovando que estes agiram como pontos de tensão prejudicando as propriedades mecânicas dos compósitos. Assim, seria necessário um estudo para impedir a formação destes aglomerados de pó após os tratamentos para a obtenção de melhores desempenhos em tração dos compósitos.

O compósito CA1 apresentou um padrão de superfície de fratura que pode estar relacionado a um comportamento menos dúctil observado pela micrografia (Figura 51), da mesma forma como a curva de tensão x deformação deste compósito (Figura 29) apresentada na seção 4.3. 3.

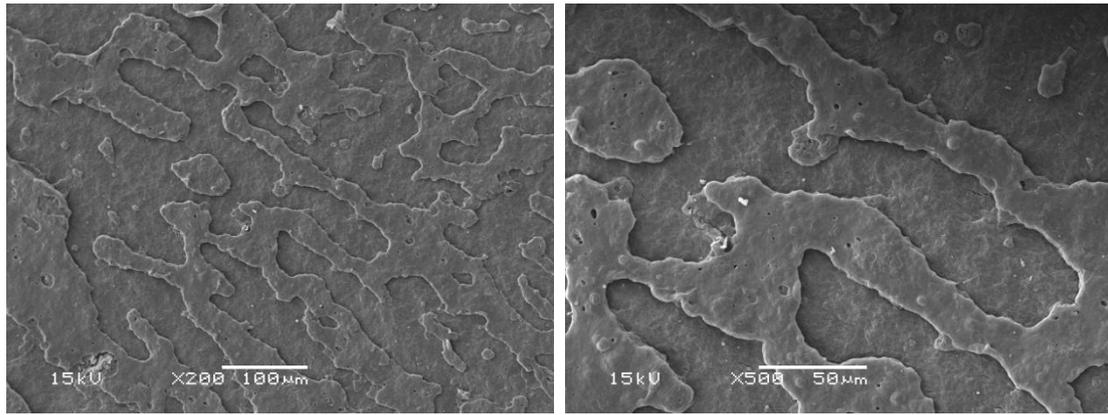


Figura 45 – Micrografia da superfície de fratura de um corpo de prova de PHB/plasticante (PHB/T) testado com 20 dias após prensado, com aumento de 200 e 500x.

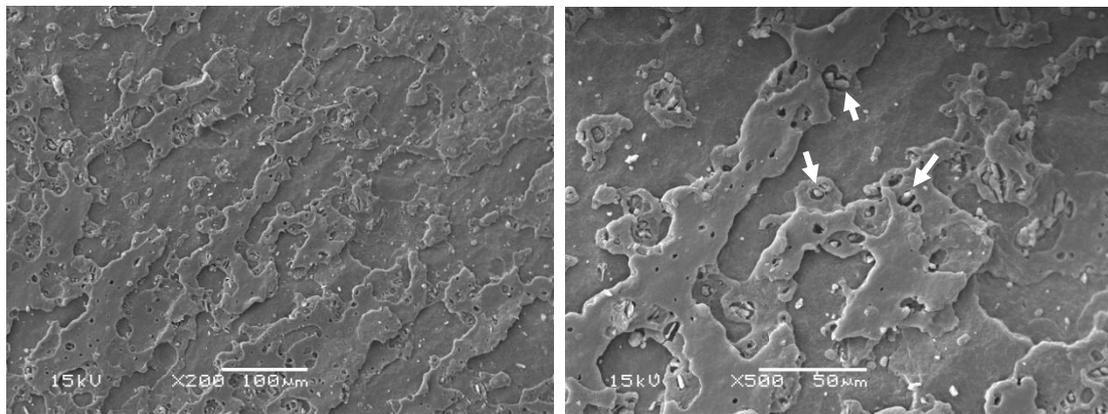
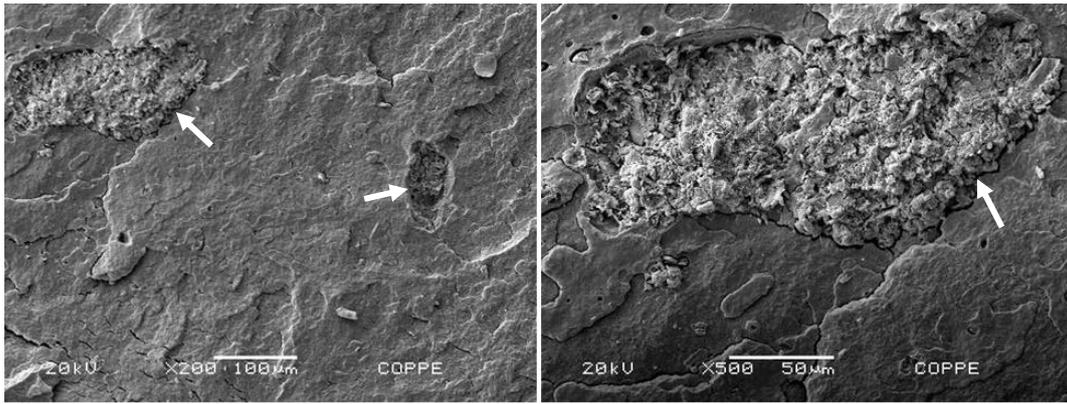
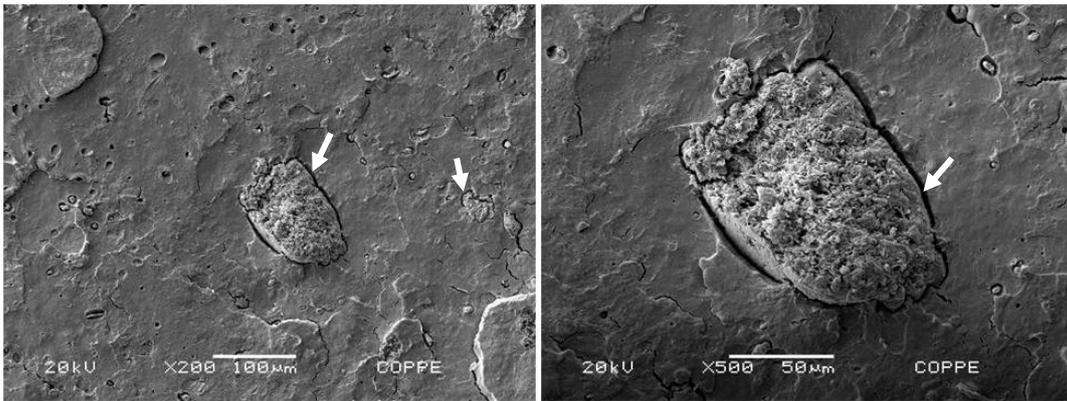


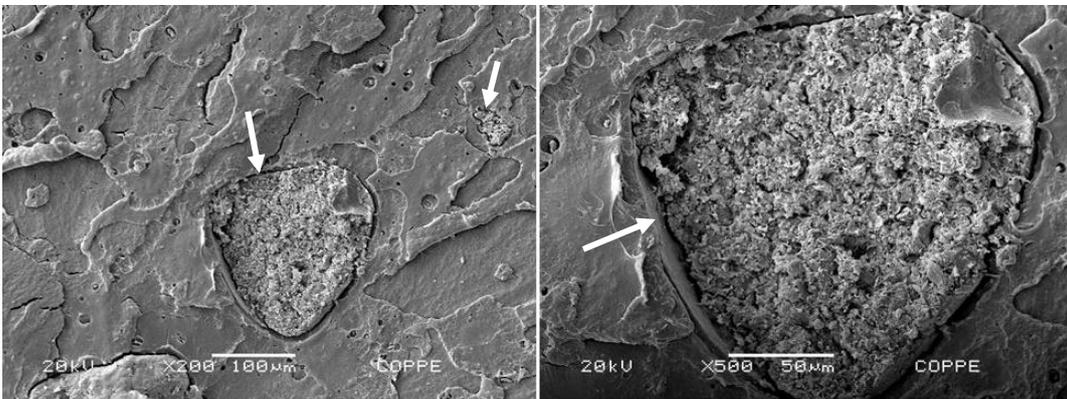
Figura 46 – Micrografia da superfície de fratura de um corpo de prova de PHB/plasticante/PC (CPC) testado com 20 dias após prensado, mostrando a interface pó de coco-PHB (setas).



(A)

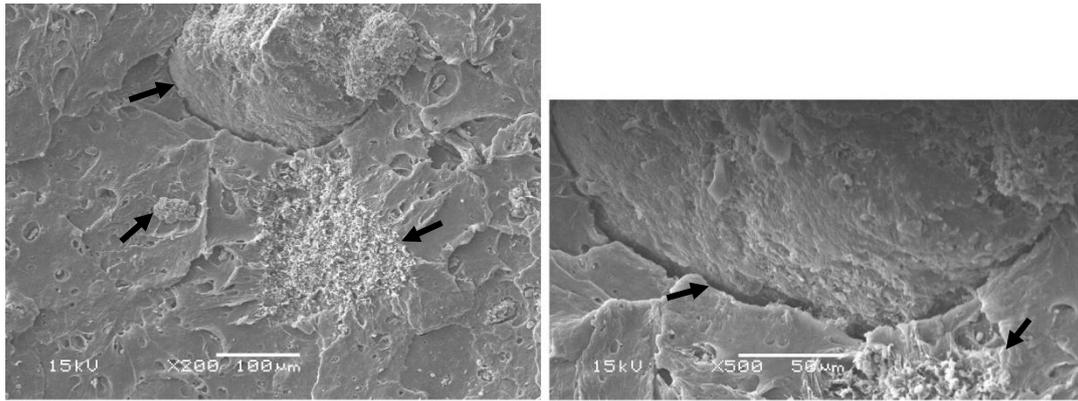


(B)

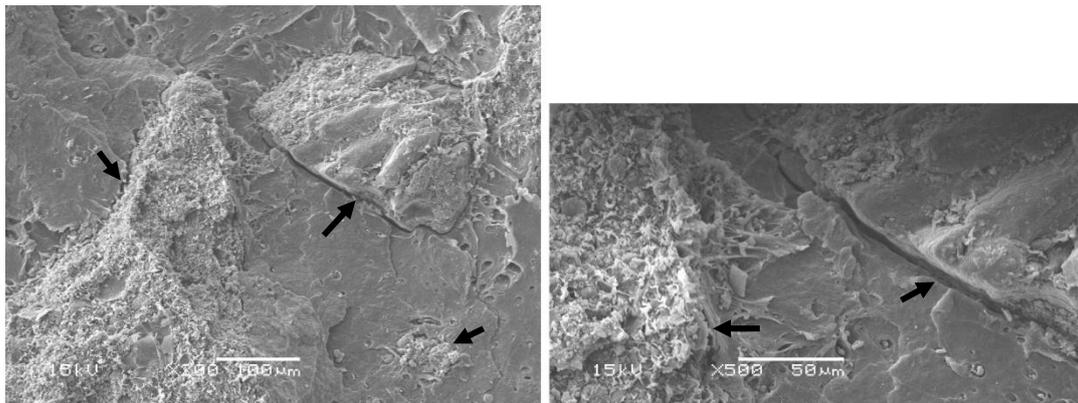


(C)

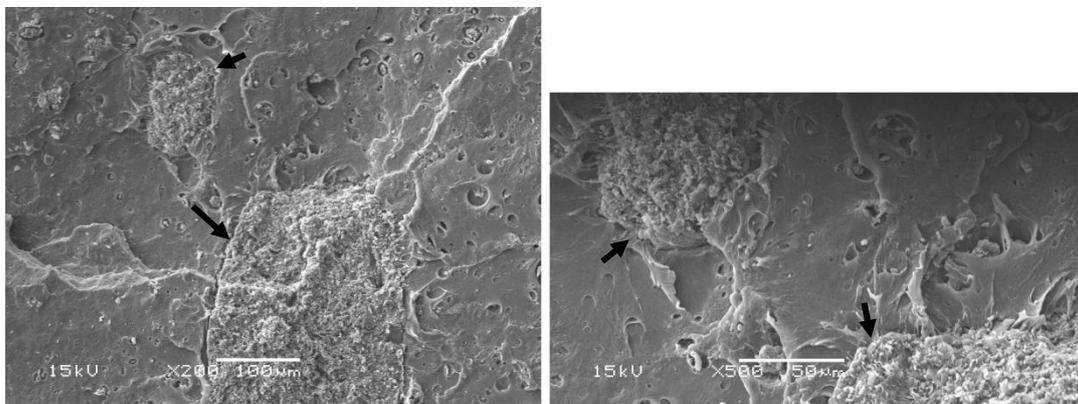
Figura 47 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). (A) PHB/plastificante/S1\_0,01 (CS1\_0,01); (B) PHB/plastificante/S1\_0,05 (CS1\_0,05); (C) PHB/plastificante/S1\_0,1 (CS1\_0,1).



(A)

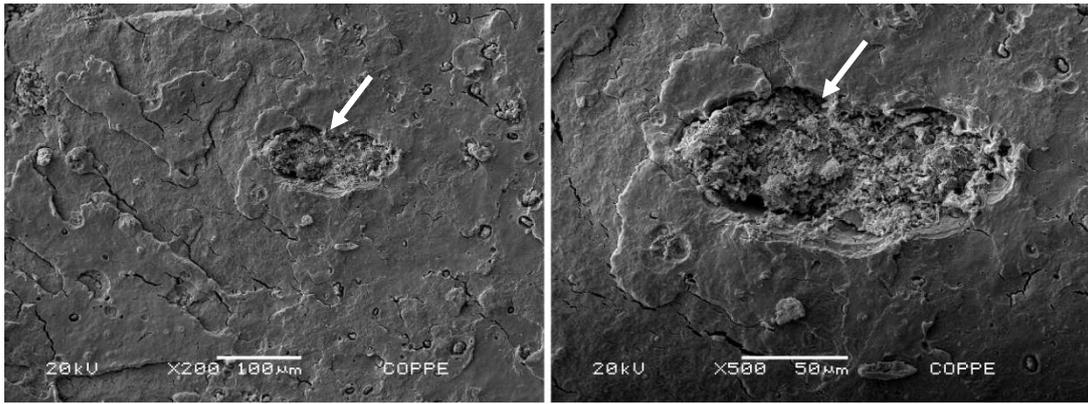


(B)

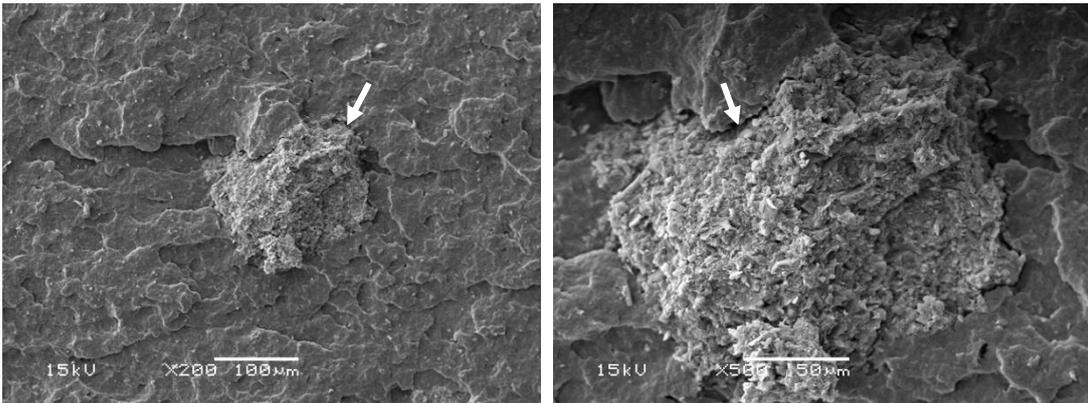


(C)

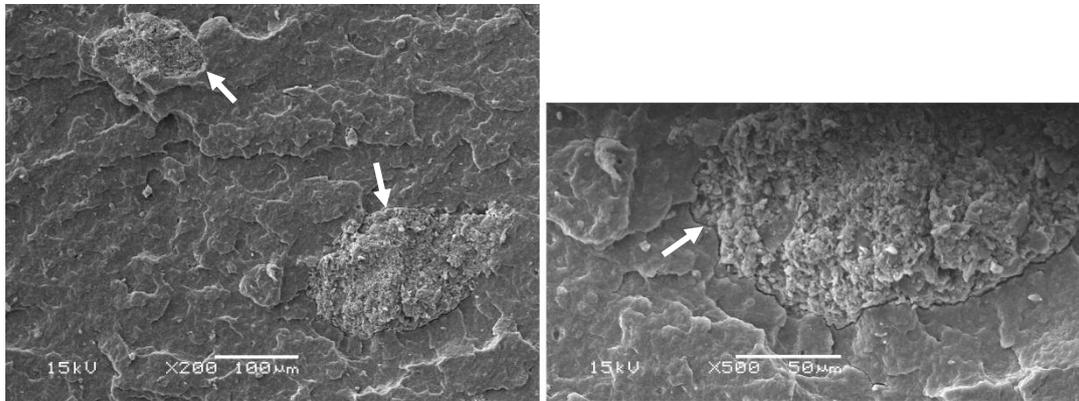
Figura 48 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). (A) PHB/plastificante/S1\_1 (CS1\_1); (B) PHB/plastificante/S1\_5 (CS1\_5); (C) PHB/plastificante/S1\_10 (CS1\_10).



(A)

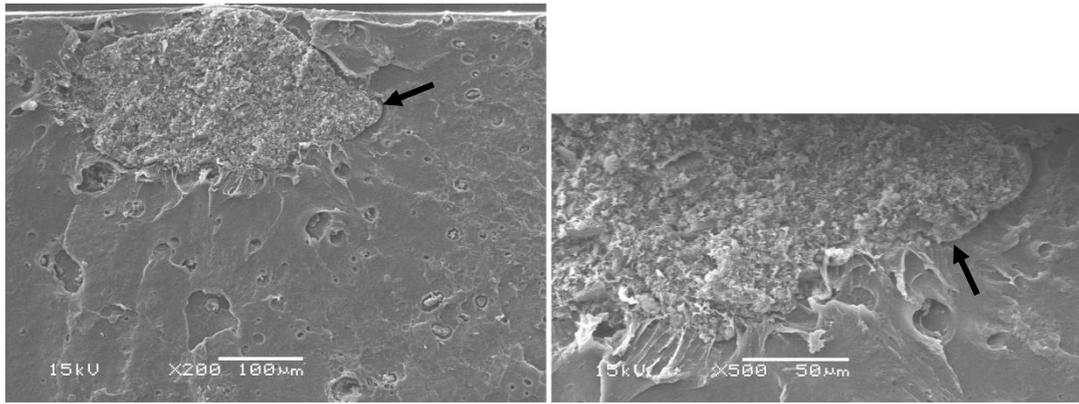


(B)

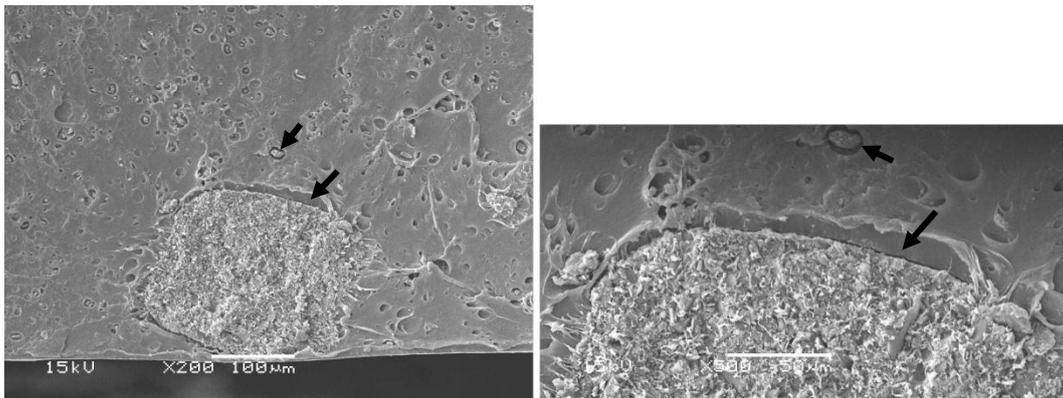


(C)

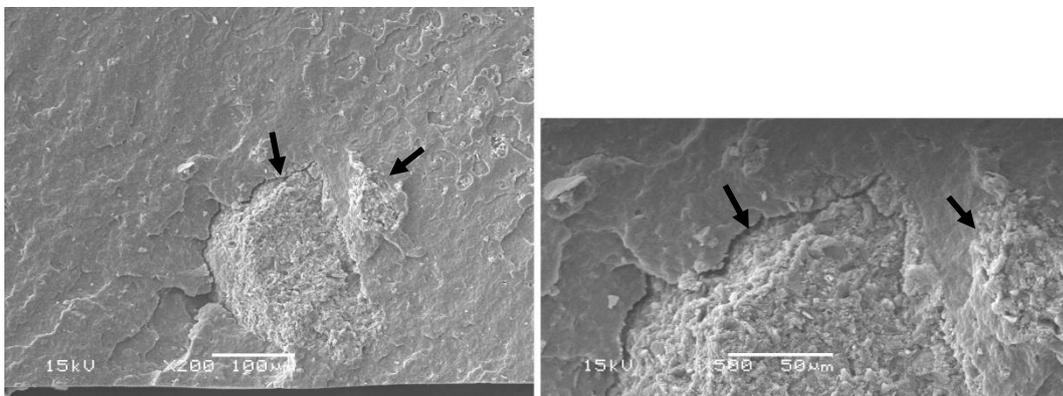
Figura 49 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova de testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). (A) PHB/plastificante/S3\_1 (CS3\_1); (B) PHB/plastificante/S3\_5 (CS3\_5); (C) PHB/plastificante/S3\_10 (CS3\_10).



(A)

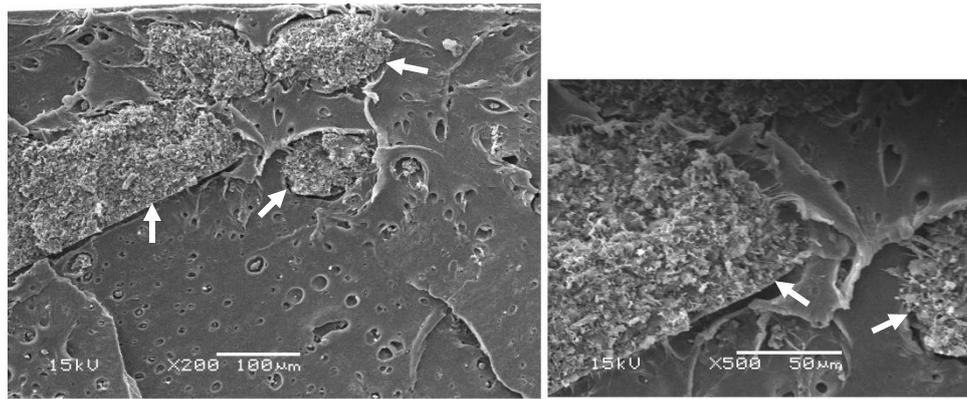


(B)

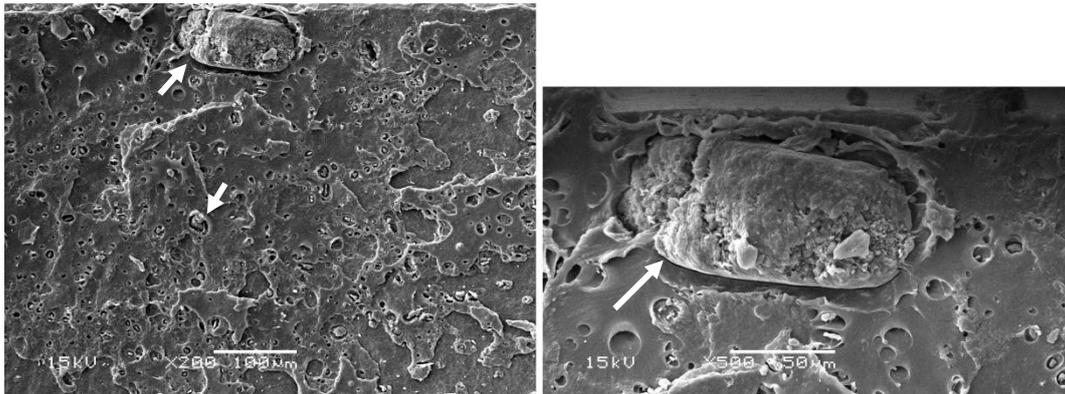


(C)

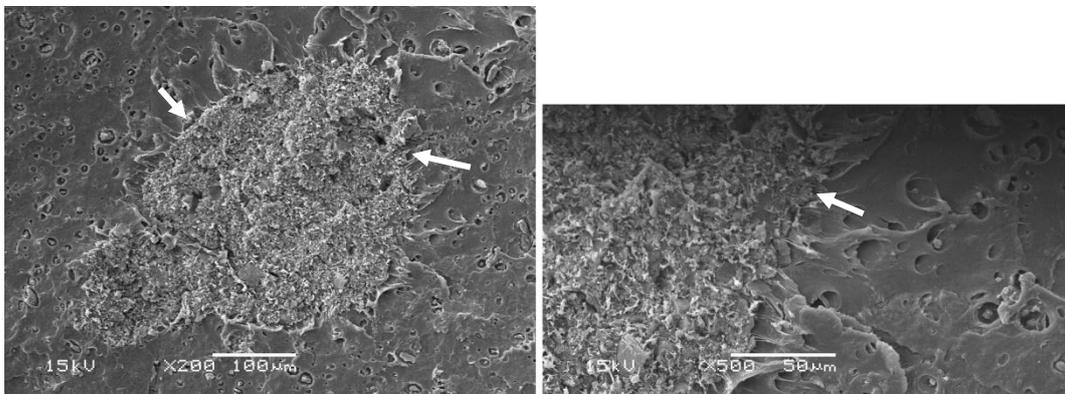
Figura 50 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova de testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). (A) PHB/plastificante/S3T\_1 (CS3T\_1); (B) PHB/plastificante/S3T\_5 (CS3T\_5); (C) PHB/plastificante/S3T\_10 (CS3T\_10).



(A)



(B)



(C)

Figura 51 – Micrografias das superfícies de fratura de corpos de prova testados com 20 dias após prensados, mostrando que ocorreu fratura dos aglomerados de pó de coco juntamente com a matriz de PHB, sem o descolamento (setas). PHB/plastificante/A1 (CA1); (B) PHB/plastificante/A2 (CA2); (C) PHB/plastificante/A3 (CA3).

### 4.3. 5. Avaliação das interações por RMN de baixo campo

A técnica de RMN de baixo campo foi utilizada para determinar o tempo de relaxação dos núcleos dos átomos de hidrogênio pertencentes às amostras analisadas e identificar os diferentes domínios dos tempos de relaxação, permitindo avaliar a mobilidade e interações moleculares dos componentes de cada amostra e a influência do plastificante e da incorporação do pó de coco tratado e não tratado à matriz de PHB.

Os tempos de relaxação ( $T_1H$ ) para os diferentes domínios das amostras analisadas estão apresentados na Tabela 10. Observa-se que o pó de coco não tratado apresentou quatro domínios. Os dois primeiros, com  $T_1H$  menores que 10 ms, são associados a absorção de água. O terceiro domínio de 43 ms e 50% de intensidade controla o processo de relaxação e está associado a presença de componentes de baixa massa molar, como triacilgliceróis existentes na composição de fibras naturais. O último domínio apresentado pelo pó de coco não tratado está relacionado aos componentes lignocelulósicos da porção mais rígida do pó de coco [78].

Tabela 10 - Domínios dos tempos de relaxação ( $T_1H$ ) e intensidades (%) para o pó de coco (PC), PHB puro e não processado, PHB plastificado (PHB/T) e seus compósitos com pó de coco tratado e não tratado.

Amostras	$T_1H$ (ms)	Domínios de $T_1H$ (ms)			
		a (%)	b (%)	c (%)	d (%)
PC	35	0,4 (3)	5 (25)	43 (50)	360 (19)
PHB não processado	526	---	4,3 (5)	26 (3)	570 (95)
PHB/T	200	---	---	24 (8)	227 (92)
CPC	199	---	---	29 (9)	230 (91)
CS1_10	194	---	---	24 (8)	220 (92)
CS3_1	200	---	---	23 (9)	229 (91)
CS3_10	199	---	---	22 (8)	227 (92)
CA2	198	---	---	24 (9)	229 (91)

O PHB puro e não processado apresentou apenas um domínio relacionado à absorção de água. Também apresentou um domínio associado a componentes de baixa massa molar com  $T_1H$  de 26 ms, possivelmente impurezas ou oligômeros. O domínio com  $T_1H$  de 570 ms está relacionado a estrutura do PHB [79].

Como se pode notar, os materiais processados e prensados não apresentaram domínios de  $T_1H$  menores que 10 ms, relacionados a absorção de água, provavelmente devido à secagem dos pelets antes da prensagem dos corpos de prova e seu armazenamento em dessecador. Foram observados somente dois domínios, em torno de 20 e 220 ms. O primeiro foi associado a moléculas de baixa massa molar, possivelmente devido a impurezas ou oligômeros como descrito para o PHB puro e não processado. O segundo está associado à porção mais rígida, formada pela interação entre as cadeias de PHB e as moléculas lignocelulósicas do pó de coco. Observa-se que a presença de plastificante diminui os tempos de relaxação deste domínio tanto para o PHB plastificado quanto para os seus compósitos com pó de coco. Isso ocorre pois o plastificante ocupa o volume livre entre as cadeias poliméricas, afastando-as e diminuindo a interação entre elas.

O aumento no tempo de relaxação do quarto domínio observado para o compósito CPC pode estar relacionado à reorganização macromolecular promovida pelas interações PHB-pó de coco sem tratamento presentes nestes materiais [80].

O compósito CS1\_10 apresentou redução do tempo de relaxação em relação ao CPC, indicando uma maior mobilidade molecular e possivelmente, menor interação entre o PHB e o pó de coco. Esta menor interação pode ser comprovada pela redução do módulo e da resistência à tração, além do aumento da deformação do material.

No entanto, os resultados de RMN não apresentaram diferenças significativas nos tempos de relaxação para os demais compósitos, indicando igual mobilidade molecular. Por outro lado, os ensaios de tração produziram módulos de elasticidade significativamente diferentes para os demais compósitos em relação ao PHB/T. Portanto, os resultados de RMN não foram conclusivos.

#### **4. 4. Considerações finais**

O compósito com pó de coco não tratado (CPC) obteve queda de resistência à tração (seção 4.3. 3) em relação ao PHB plastificado (PHB/T). Entretanto, a deformação e módulo de elasticidade foram mantidos, ou seja suas propriedades mecânicas foram pouco afetadas pela incorporação do pó de coco não tratado, mesmo este sendo quimicamente incompatível com o PHB. Este fato sugere que pode ter ocorrido interação da triacetina com o pó de coco durante o processamento do material gerando uma reação de acetilação com o pó de coco e com isso promovendo uma boa

compatibilização e boa adesão interfacial entre o pó e o PHB. Esta reação é possível pois a triacetina apresenta 3 grupos acetil em sua estrutura que podem substituir os grupos hidroxila existentes no pó de coco como mostrado na Figura 52. Mesmo os possíveis subprodutos formados poderão interagir com o pó de coco por ligações de hidrogênio. Com isso a polaridade da estrutura do pó é diminuída, favorecendo uma melhor interação com as cadeias de PHB.

Em relação aos diferentes tratamentos de modificação do pó de coco, nota-se que, com exceção de CS1\_10, praticamente não houve diferença nos  $T_1H$  entre os compósitos com o pó tratado e não tratado, e também não houve diferença entre os compósitos e o PHB plastificado. Tal fato reforça a possibilidade de haver interação entre a triacetina e o pó de coco e então ela estaria também participando da compatibilização entre o PHB e o pó de coco.

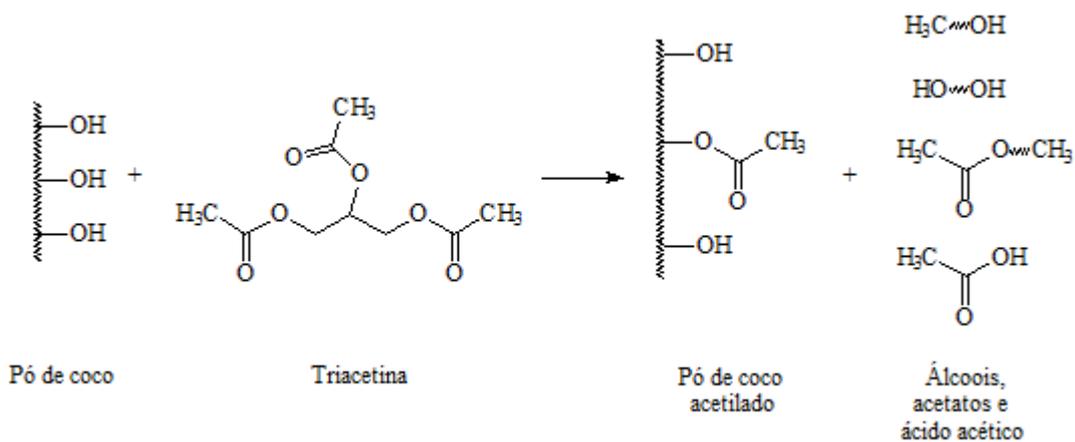


Figura 52 –Reação sugerida de acetilação do pó de coco promovida pela triacetina durante o processamento do compósito.

## CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

### 5. 1. Conclusões

As modificações químicas realizadas no pó de coco moído pelas reações de silanização e de acetilação foram efetivas como mostraram os espectros de FTIR apresentados na seção 4.2. 1. No entanto, após a secagem dos materiais tratados, observou-se que houve aglomeração do pó de coco. Após o processamento e moldagem dos compósitos com o pó de coco tratado, estes aglomerados provavelmente prejudicaram as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos, o que foi confirmado pelos ensaios de tração (seção 4.3. 3), já que estes mostraram que mesmo após a compatibilização das fases (pó de coco e PHB), houve prejuízo da resistência mecânica em relação ao compósito com pó não tratado. A morfologia das fraturas dos compósitos obtidas por MEV (seção 4.3. 4) também mostraram uma boa adesão na interface pó-PHB, mais uma vez confirmando que a compatibilização foi efetiva.

A eficiência da adesão interfacial pó de coco-PHB também foi verificada pelo aumento do módulo de elasticidade dos compósitos com o pó modificado por silanização e acetilação, com exceção dos compósitos tratados por 1h com 1 a 10% de silano (CS1\_1, CS1\_5 e CS1\_10), que apresentaram redução do módulo.

Entre os tratamentos químicos realizados para modificar a superfície do pó de coco, os que mostraram melhores resultados mecânicos nos ensaios de tração (seção 4.3. 3) dos compósitos produzidos foram os tratamentos de silanização do pó em concentrações de 5 e 10% do silano 3-APTES com 3h em banho ultrassônico (CS3\_5, CS3\_10 e CS3T\_5) e em concentração de 0,1% do silano com 1h em banho ultrassônico (CS1\_0,1), e o tratamento de acetilação A1 (CA1), sendo que este último apresentou o melhor desempenho em tração, porém apresentou a fratura menos dúctil observada tanto pela curva média de tensão x deformação quanto na micrografia da fratura.

Como foi visto na seção 4.3. 2, o PHB plastificado e seus compósitos com pó de coco tratado e não tratado sofrem cristalização secundária após seu processamento e moldagem, devido a mobilidade existente na fração amorfa em temperatura ambiente que está acima da T<sub>g</sub> do PHB (em torno de 5°C, mas deve diminuir com adição de plastificante), atingindo estabilidade em torno de 20 dias com grau de cristalinidade de 45% ( $\pm 2$ ). Esta cristalização secundária afetou as propriedades mecânicas do material como apresentado na seção 4.3. 3, aumentando a resistência à tração e diminuindo

deformação na ruptura e, como consequência, aumentando o módulo de elasticidade e rigidez dos materiais.

As curvas tensão x deformação obtidas nos ensaios de tração (seção 4.3. 3) do PHB plastificado e de seus compósitos com pó de coco apresentaram comportamento dúctil, e a triacetina mostrou-se como um excelente plastificante facilitando o processamento e melhorando a ductilidade dos materiais produzidos.

Os resultados de RMN de baixo campo mostraram que o tempo de relaxação ( $T_{1H}$ ) do PHB plastificado (PHB/T) diminuiu em relação ao PHB puro, o que indica uma interação mais fraca entre as cadeias e maior mobilidade e reforçando a excelência da triacetina como plastificante. Além disso, possivelmente, a triacetina tenha reagido com o pó de coco durante o processamento, promovendo a compatibilização deste com o PHB.

## **5. 2. Sugestões para Trabalhos Futuros**

- Investigar se ocorre realmente reação entre o pó de coco e a triacetina durante o processamento dos compósitos, testando a reação entre os dois componentes a temperatura de processamento e verificando a modificação por FTIR.
- Aumentar o teor de pó de coco nos compósitos a fim de incrementar o desempenho mecânico.
- Avaliar a cinética de cristalização e o crescimento dos esferulitos do PHB nos compósitos por meio de microscopia ótica de luz polarizada.
- Realizar ensaios de absorção de água, permeabilidade a gases (vapor de água, oxigênio, CO<sub>2</sub>, por exemplo) e de biodegradação dos compósitos.
- Submeter os compósitos a análises térmicas e ensaios mecânicos não realizados neste trabalho (como fluência e flexão).

## CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROSA, D.S.; CHUI, Q.S.H.; FILHO, R.P. *et al.* “Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato), Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato-covalerato) e Poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado”, **Polímeros**, v. 12, n.4, p. 311-317, 2002.
2. COUTINHO, B.C.; MIRANDA, G.B.; SAMPAIO, G.R. *et al.* “A Importância e as Vantagens do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável)”, **Holos**, ano 20, p. 76-81, Dez. 2004.
3. CARASCHI, J.C.; RAMOS, U.M.; LEÃO, A.L. “Compósitos Biodegradáveis de Polihidroxibutirato (PHB) Reforçado com Farinha de Madeira: propriedades e degradação”, **Acta Scientiarum Maringá**, v. 24, n. 6, p. 1609-1614, 2002.
4. ROSA, D.S.; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. “Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas”, **Polímeros**, v. 11, n. 2, p. 82-88, 2001.
5. BONELLI, C.M.C.; ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J.C.M. *et al.* “Comportamento Térmico, Mecânico e Morfológico de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade Reciclado com Fibra de Piaçava”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 256-260, 2005.
6. LI, X.; TABIL, L.G.; PANIGRAHI, S. “Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A review”, **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 25-33, 2007.
7. D’ALMEIDA, A.L.F.S.; CALADO, V.; BARRETO, D.W. *et al.* “Acetilação da Fibra de Bucha (*Luffa cylindrica*)”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 59-62, 2005.
8. PICKERING, K.L.; BECKERMANN, G.W.; ALAM, S.N. *et al.* “Optimising Industrial Hemp Fibre for Composites”, **Composites**, Part A-Applied Science and Manufacturing, v. 38, n. 2, p. 461-468, 2007.
9. RAHMAN, M.M., KHAN, M.A. “Surface Treatment of Coir (*Cocos Nucifera*) Fibers and its Influence on the Fibers' Physico-Mechanical Properties”, **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11-12, p. 2369-2376, 2007.
10. SANTIAGO, B.H.; SELVAM, P.V.P. “Tratamento Superficial da Fibra de Coco: estudo de caso baseado numa alternativa econômica para fabricação de materiais compósitos”, **Revista Analytica**, n. 26, p. 42-45, 2007.

11. VALADEZ-GONZALEZ, A.; CERVANTES-UC, J.M.; OLAYO, R. *et al.* “Chemical Modification of Henequén Fibers with an Organosilane Coupling Agent”, **Composites, Part B**, v. 30, p. 321-331, 1999.
12. MACEDO, J.S.; THIRÉ, R.M. S.M.; COSTA, M.F. “Evaluation of Additives Content (Natural Filler, Plasticizer and Nucleating and Compatibilizing Agent) on the Production of Biodegradable PHB-Based Composite”, **11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials**, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 20-25 Sept. 2009.
13. BOHMERT, K.; BALBO, I.; STEINBÜCHEL, A. *et al.* “Constitutive Expression of the -Ketothiolase Gene in Transgenic Plants. A Major Obstacle for Obtaining Polyhydroxybutyrate-Producing Plants”, **Plant Physiol**, v. 128, p. 1282-1290, 2002.
14. CHOI, J.; LEE, S.Y. “Factors Affecting the Economics of Polyhydroxyalkanoate Production by Bacterial Fermentation”, **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, n.1, p.13-21, 1999.
15. CHANDRA, R.; RUSTGI, R. “Biodegradable Polymers”, **Progress in Polymer Science**, v.23, n. 7, p. 1273-1335, 1998.
16. REDDY, C.S.K.; GHAI, R.; RASHMI; KALIA, V.C. “Polyhydroxyalkanoates: an overview”, **Bioresource Technology**, v. 87, n. 2, p. 137-146, 2003.
17. FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J.C. “Polímeros Biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos”, **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.
18. RONQUI, C.L.; JESUS, R.C.; INNOCENTINI-MEI, L.H. “Estudo para Estabelecimento das Melhores Condições de Processamento do PHB e de suas Blendas com Fibras Naturais à Base de Sisal”, **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, Campinas, SP, p. 1-6, 2005.
19. EL-HADI, A.; SCHNABEL, A.; STRAUBE, E. *et al.* “Correlation Between Degree of Crystallinity, Morphology, Glass Temperature, Mechanical Properties and Biodegradation of Poly(3-hydroxyalkanoate) PHAs and their Blends”, **Polymer testing**, v. 21, 665-674, 2002.
20. FUZARI JUNIOR, G.C. **Obtenção e Caracterização de Filmes de PHB e de Blendas de PHB com Borracha Natural**. Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, Brasil, 2008.

21. FALCONE, D.M.B. **Influência da Incorporação de Poli(ácido lático) - PLA, de Pó de Madeira e Outros Aditivos no Comportamento Físico-mecânico do Poli(hidroxibutirato) – PHB.** Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil, 2004.
22. SILVA, L.; RODRIGUES, M.F.; GOMEZ, J.G. **Biodiversidade Brasileira é Fonte de Microorganismos Produtores de Plásticos e Elastômeros Biodegradáveis.** Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/biodiversidade/bio15.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2008.
23. LIMA, J.A. **Blendas de Poli(hidroxibutirato) e Elastômeros de Epicloridrina.** Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2004.
24. SUDESH, K.; ABE, H.; DOI, Y. “Synthesis, Structure and Properties of Polyhydroxyalkanoates: biological polyesters”, **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 10, p. 1503-1555, 2000.
25. HAHN, S.K.; CHANG, Y.K.; KIM, B.S. *et al.* “Optimization of Microbial Poly(3-Hydroxybutyrate) Recovery Using Dispersions of Sodium-Hypochlorite Solution and Chloroform”, **Biotechnology And Bioengineering**, v. 44, n. 2, p. 256-261, 1994.
26. NASCIMENTO, J.F. **Estudo da Processabilidade e da Caracterização do Poli(Ácido 3-Hidroxibutíco) – PHB Obtido a Partir da Cana-de-Açúcar.** Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2001.
27. KUNIOKA, M.; DOI, Y. “Thermal Degradation of Microbial Copolyesters: Poly(3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Poly(3- hydroxybutyrate-co-4- hydroxybutyrate)”, **Macromolecules**, v. 23, n. 7, p. 1933-1936, 1990.
28. CHIPELLINI, E.; SOLARO, R. “Biodegradable Polymeric Materials”, **Advanced Materials**, v. 8, n. 4, p. 305-313, 1996.
29. MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda., 1999.
30. CHOI, J.S.; PARK, W.H. “Effect of Biodegradable Plasticizers on Thermal and Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)”, **Polymer Testing**, v. 23, n. 4, p. 455-460, 2004.

31. CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo, Editora Artliber, 2002.
32. ROSA, D.S.; PENTEADO, D.F.; CALIL, M.R. “Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos”, **Revista de Ciência & Tecnologia**, n. 15, p. 75-80, Jun. 2000.
33. LEHRLE, R.; WILLIAMS, R.; FRENCH, C. *et al.* “Thermolysis and Methanolysis of Poly(B-hydroxybutyrate): random scission assessed by statistical analysis of molecular weight distributions”, **Macromolecules**, v. 28, n. 13, p. 4408-4414, 1995.
34. JANIGOVA, I; LACIK, I; CHODAK, I. “Thermal Degradation of Plasticized Poly(3-hydroxybutyrate) Investigated by DSC”, **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v.77, n. 1, p. 35-41, 2002.
35. AMASS, W; AMASS, A; TIGHE, B. “A Review of Biodegradable Polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies”, **Polymer International**, v. 47, n. 2, p. 89-144, 1998.
36. FLEMMING, H.C. “Relevance of Biofilms for the Biodegradation of Surfaces of Polymeric Materials”, **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, n. 1-3, p. 309-315, 1998.
37. ZUCHOWSKA, D.; HLAVATÁ, D.; STELLER, R. *et al.* “Physical Structure of Polyolefin–Starch Blends After Ageing”, **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, n. 2, p. 339-346, 1999.
38. JOHN, M.J.; THOMAS, S. “Biofibres and Biocomposites”, **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 343-364, 2008.
39. MEDEIROS, E.S.; MATTOSO, L.H.C.; CARVALHO, L.H. **Uso de Tecidos de Fibras Vegetais para Melhoria das Propriedades de Materiais Plásticos**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Embrapa: São Carlos, Circular técnica 16, novembro, 2002.
40. SANTOS, A.M. **Estudo de Compósitos Híbridos Polipropileno / Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2006.
41. SINGH, S.; MOHANTY, A.K.; SUGIE, T. *et al.* “Renewable Resource Based Biocomposites from Natural Fiber and Polyhydroxybutyrate-co-Valerate (PHBV) Bioplastic”, **Composites: Part A**, v. 39, p. 875–886, 2008.

42. TITA, S.P.S.; PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E. “Resistência ao Impacto e outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 228-239, 2002.
43. BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. “Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres”, **Progress in Polymer Science**, v.24, n. 2, p. 221-274, 1999.
44. ISHIZAKI, M.H.; VISCONTE, L.L.Y.; FURLADO, C.R.G.; *et al.* “Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do teor de fibra e das condições de mistura”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 182-186, 2006.
45. VALENCIANO, M.C.M. **Durabilidade de Compósitos Cimentícios com Materiais Lignocelulósicos**. Dissertação de D.Sc., Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2004.
46. LACERDA, M.R.B.; PASSOS, M.A.A.; RODRIGUES, J. J. V. “Características Físicas e Químicas de Substratos à Base de Pó de Coco e Resíduo de Sisal para Produção de Mudanças de Sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* Benth), *Revista Árvore*, v. 30, p. 163-170, 2006.
47. PRADHAN, S.K.; DWARAKADASA, E.S.; REUCROFT, P.J. “Processing and Characterization of Coconut Shell Powder Filled UHMWPE”, **Materials Science and Engineering A**, v. 367, p. 57–62, 2004.
48. AMIM, P.R.P.; PACHECO, E.B.A.V. “Mistura Polipropileno e fibra de coco”, **Jornal de Plásticos**, jun. 2004. Disponível em: < <http://www.jornaldeplasticos.com.br/jpjun04/pag05.html> > Acesso em: 15 jul. 2009.
49. SANTOS, E.F.S. **Efeito de Agentes de Acoplamento em Compósitos de Polipropileno com Fibras de Coco**. Dissertação de M.Sc., Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.
50. CALADO, V.; BARRETO, D.W.; D’ALMEIDA, J.R.M. “The Effect of a Chemical Treatment on the Structure and Morphology of Coir Fibers”, **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, n. 23, p. 2151-2153, 2000.
51. ANDRADE, A.M.; PASSOS, P.R.A.; MARQUES, L.G.C. *et al.* “Pirólise de Resíduos do Coco-da-Baía (*Cocos nucifera* Linn) e Análise do Carvão Vegetal”, **Revista Árvore**, v. 28, p. 707-714, 2004.

52. MACEDO, J.S. **Aproveitamento dos Resíduos do Beneficiamento de Fibras de Coco na Obtenção de um Eco-Material: Carbono Ativado Mesoporoso.** Dissertação de M.Sc., NPGQ/UFS, São Cristovão, SE, Brasil, 2005.
53. CALLISTER JUNIOR, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** 5ª. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.
54. LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia.** São Paulo, Edgard Blücher, 2006.
55. D'ALMEIDA, A.L.F.S.; BARRETO, D.W.; CALADO, V. *et al.* “Efeito de Tratamentos Superficiais em Fibras de Piaçava sobre o Comportamento Dinâmico-Mecânico de Compósitos de Matriz Poliéster Isoftálica”. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 3582-3593, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15-19 Nov. 2006.
56. COSTA, P.R.Y.; MACHADO, M.L.C.; PEREIRA, N. C. “Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas de Compósitos PHB (Polihidroxibutirato)/Pó de Madeira”, **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, p. 2913-2924, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15-19 Nov. 2006.
57. AZIZ, S.H.; ANSELL, M.P.; CLARKE, S.J. *et al.* “Modified Polyester Resins for Natural Fibre Composites”, **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 525–535, 2005.
58. VILAY, V.; MARIATTI, M.; TAIB, R.M. *et al.* “Effect of Fiber Surface Treatment and Fiber Loading on the Properties of Bagasse Fiber-Reinforced Unsaturated Polyester Composites”, **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 631-638, 2008.
59. LISPERGUER, J.; DROGUETT, C.; RUF, B. *et al.* “The Effect of Wood Acetylation on Thermal Behavior of Wood-Polystyrene Composites”, **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 52, n. 1, p. 1073-1075, 2007.
60. MAHLBERG, R.; PAAJANEN, L.; NURMI, A. *et al.* “Effect of Chemical Modification of Wood on the Mechanical and Adhesion Properties of Wood Fiber/Polypropylene Fiber and Polypropylene/Veneer Composites”, **Holz als Roh – und Werkstoff**, v. 59, p. 319-326, 2001.
61. KAPULSKIS, T.A.; JESUS, R.C.; MEI, L.H.I. “Modificação Química de Fibras de Coco e de Sisal Visando Melhorar suas Interações Interfaciais com Matrizes

- Poliméricas Biodegradáveis”, **VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, Campinas, SP, p. 1-6, 2005.
62. SILVA, M.C.G.; LEITE, M.C.A. M; FURTADO, C.R.G. *et al.* “Influência do Tratamento da Fibra de Coco Verde na Adesão de Compósitos com Poli( $\epsilon$ -caprolactona)”, **48º. Congresso Brasileiro de Química: Química na Proteção ao Meio Ambiente e à Saúde**, p. , Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
63. MARTINS, M.A. **Fibra de sisal: mercerização, acetilação e aplicação em compósitos de borracha de pneu triturado**. Tese de D.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2001.
64. RODRÍGUEZ, M.A.; RUBIO, J.; RUBIO, F. *et al.* “Reacción del  $\gamma$ -Aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS) con Partículas de Pizarra”, **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 40, n. 2, p. 101-107, 2001.
65. **ASTM D638-03, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. 15p.
66. OLIVEIRA, L.; ARAUJO, E.; GUEDES, S. “Gamma irradiation effects on poly(hydroxybutyrate)”, **Polymer degradation and stability**, v. 91, p. 2157-2162, 2006.
67. MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C.; HUBELE, N.F. **Estatística Aplicada à Engenharia**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004, p.
68. ABREU, W.M. **Estudo da Temperatura de Transição Vítreia (Tg) em Vidros Orgânicos: Mel, Corante Caramelo e Frutose**. Tese de D.Sc., Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2008.
69. SANTOS, A.M. **Estudo de Compósitos Híbridos Polipropileno / Fibras de Vidro e Coco para Aplicações em Engenharia**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2006.
70. MONTEIRO, D.S. **Reciclagem Química do Jornal para a Produção de Membranas de Acetato de Celulose pelo Processo de Acetilação Homogêneo**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil, 2007.
71. PASQUALI, C.E.L.; HERRERA, H. “Pyrolysis of Lignin and IR Analysis of Residues”, **Thermochimica Acta**, v. 293, p. 39-46, 1997.

72. GONZALES, M.H. *et al.* “Coconut Coir as Biosorbent for Cr (VI) Removal from Laboratory Wastewater”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, p. 252-256, 2008.
73. PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. **Introduction to Spectroscopy**. 3a. ed. USA: Brooks / Cole, 2001, p. 464.
74. TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N.E.; SIMON, F.; PANAYIOTOUA, C. “A Study of the Effect of Acetylation and Propionylation Surface Treatments on Natural Fibres”, **Composites**, Part A, n. 36, p. 1110-1118, 2005.
75. ROZMAN, H. D.; TAN, K.W.; KUMAR, R.N. *et al.* “The Effect of Lignin as a Compatibilizer on the Physical Properties of Coconut Fiber Polypropylene Composites”, **European Polymer Journal**, v. 36, n. 7, p. 1483-1494, 2000.
76. HA, C.- S.; CHO, W. J. “Miscibility, Properties and Biodegradability of Microbial Polyester Containing Blends”, **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 27, n. 4, p. 759-809, 2002.
77. ZHAO, Q.; CHENG, G.; LI, H. *et al.* “Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(ethylene Glycol) Multiblock Copolymers”, **Polymer**, v. 46, p. 10561-10567, 2005.
78. PRETO, M. S. M. **Avaliação dos Componentes do Capim Navalha por RMN**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
79. BRUNO, M.; TAVARES, M. I. B.; MOTTA, L. M. *et al.* “Evaluation of PHB/Clay Nanocomposite by Spin-Lattice Relaxation Time”, **Materials Research**, v.11, n. 4, 483-485, 2008.
80. MACEDO, J. S.; COSTA, M. F.; TAVARES, M. I. B. *et al.* “Preparation and Characterization of Composites Based on Polyhydroxybutyrate and Waste Powder From Coconut Fibers Processing”, **Polymer Engineering and Science**, 2009 (no prelo).

## ANEXO I – Teste F – Resistência à tração

Comparação entre as variâncias das amostras

Teste F - Resistência à tração										
$\alpha (0,05)$										
A										
Amostras	PHB/T*	CPC*	CS1_0,01*	CS1_0,05*	CS1_0,1*	PHB/T	CPC	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1
PHB/T*	1,00									
CPC*	0,28	1,00								
CS1_0,01*	0,10	0,52	1,00							
CS1_0,05*	<b>0,01</b>	0,09	0,27	1,00						
CS1_0,1*	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	0,07	0,42	1,00					
PHB/T	0,77	0,42	0,16	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	1,00				
CPC	0,36	0,87	0,42	0,07	<b>0,01</b>	0,52	1,00			
CS1_0,01	0,52	0,65	0,28	<b>0,04</b>	<b>0,01</b>	0,72	0,77	1,00		
CS1_0,05	0,49	0,69	0,30	<b>0,04</b>	<b>0,01</b>	0,69	0,81	0,96	1,00	
CS1_0,1	0,98	0,27	0,09	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	0,76	0,35	0,51	0,48	1,00

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

\*Amostras dos ensaios preliminares (8 dias após prensadas).

## ANEXO II – Teste F – Deformação na ruptura

Comparação entre as variâncias das amostras

Teste F - Deformação na ruptura										
$\alpha$ (0,05)										
$\alpha$										
Amostras	PHB/T*	CPC*	CS1_0,01*	CS1_0,05*	CS1_0,1*	PHB/T	CPC	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1
PHB/T*	1,00									
CPC*	0,34	1,00								
CS1_0,01*	0,94	0,38	1,00							
CS1_0,05*	0,75	0,21	0,69	1,00						
CS1_0,1*	0,31	0,06	0,28	0,48	1,00					
PHB/T	0,10	0,43	0,11	0,05	<b>0,01</b>	1,00				
CPC	<b>0,02</b>	0,10	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	0,36	1,00			
CS1_0,01	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,13	0,51	1,00		
CS1_0,05	<b>0,01</b>	0,07	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	0,26	0,82	0,66	1,00	
CS1_0,1	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,09	0,38	0,83	0,51	1,00

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

\*Amostras dos ensaios preliminares (8 dias após prensadas).

### ANEXO III – Teste F – Módulo de elasticidade

Comparação entre as variâncias das amostras

Teste F -Módulo de elasticidade										
$\alpha$ (0,05)										
$\alpha$										
Amostras	PHB/T*	CPC*	CS1_0,01*	CS1_0,05*	CS1_0,1*	PHB/T	CPC	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1
<b>PHB/T*</b>	1,00									
<b>CPC*</b>	0,58	1,00								
<b>CS1_0,01*</b>	0,93	0,52	1,00							
<b>CS1_0,05*</b>	0,70	0,36	0,77	1,00						
<b>CS1_0,1*</b>	0,78	0,41	0,85	0,91	1,00					
<b>PHB/T</b>	0,28	0,58	0,24	0,15	0,18	1,00				
<b>CPC</b>	0,67	0,33	0,73	0,96	0,88	0,14	1,00			
<b>CS1_0,01</b>	0,77	0,79	0,70	0,50	0,57	0,42	0,47	1,00		
<b>CS1_0,05</b>	0,31	0,63	0,27	0,17	0,21	0,94	0,16	0,46	1,00	
<b>CS1_0,1</b>	0,58	1,00	0,52	0,36	0,41	0,58	0,33	0,79	0,63	1,00

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

\*Amostras dos ensaios preliminares (8 dias após prensadas).

### ANEXO IV – Teste F – Resistência à tração

Comparação entre as variâncias das amostras

Teste F - Resistência à tração																	
$\alpha (0,05)$																	
Amostras	PHB/T	CPC	CA1	CA2	CA3	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1	CS1_1	CS1_5	CS1_10	CS3_1	CS3_5	CS3_10	CS3T_1	CS3T_5	CS3T_10
PHB/T	1,00																
CPC	0,52	1,00															
CA1	0,88	0,62	1,00														
CA2	0,09	<b>0,03</b>	0,07	1,00													
CA3	0,59	0,91	0,70	<b>0,03</b>	1,00												
CS1_0,01	0,72	0,77	0,83	<b>0,05</b>	0,86	1,00											
CS1_0,05	0,69	0,81	0,80	<b>0,04</b>	0,89	0,96	1,00										
CS1_0,1	0,76	0,35	0,65	0,16	0,40	0,51	0,48	1,00									
CS1_1	0,77	0,72	0,89	0,05	0,80	0,94	0,91	0,55	1,00								
CS1_5	0,96	0,49	0,84	0,10	0,56	0,68	0,65	0,79	0,74	1,00							
CS1_10	0,33	0,12	0,27	0,43	0,14	0,19	0,18	0,50	0,22	0,36	1,00						
CS3_1	0,69	0,31	0,59	0,18	0,36	0,46	0,43	0,93	0,50	0,73	0,56	1,00					
CS3_5	0,06	0,18	0,08	<b>0,00</b>	0,15	0,11	0,12	<b>0,03</b>	0,10	0,05	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	1,00				
CS3_10	0,33	0,74	0,41	<b>0,01</b>	0,66	0,54	0,56	0,21	0,49	0,31	0,07	0,18	0,30	1,00			
CS3T_1	0,35	0,76	0,42	<b>0,02</b>	0,68	0,55	0,58	0,22	0,51	0,32	0,07	0,19	0,29	0,98	1,00		
CS3T_5	0,78	0,37	0,67	0,15	0,42	0,53	0,50	0,97	0,58	0,82	0,48	0,91	<b>0,04</b>	0,22	0,23	1,00	
CS3T_10	0,98	0,51	0,87	0,10	0,58	0,70	0,67	0,77	0,76	0,98	0,34	0,71	0,06	0,32	0,34	0,80	1,00

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

## ANEXO V – Teste F – Deformação na ruptura

Comparação entre as variâncias das amostras

Teste F - Deformação na ruptura																	
$\alpha (0,05)$																	
Amostras	PHB/T	CPC	CA1	CA2	CA3	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1	CS1_1	CS1_5	CS1_10	CS3_1	CS3_5	CS3_10	CS3T_1	CS3T_5	CS3T_10
PHB/T	1,00																
CPC	0,36	1,00															
CA1	0,13	0,51	1,00														
CA2	<b>0,01</b>	0,07	0,21	1,00													
CA3	<b>0,03</b>	0,15	0,41	0,64	1,00												
CS1_0,01	0,13	0,51	0,99	0,21	0,42	1,00											
CS1_0,05	0,26	0,82	0,67	0,10	0,22	0,66	1,00										
CS1_0,1	0,09	0,38	0,82	0,30	0,55	0,83	0,51	1,00									
CS1_1	0,09	0,40	0,84	0,28	0,53	0,85	0,53	0,97	1,00								
CS1_5	0,34	0,96	0,54	0,07	0,17	0,54	0,85	0,41	0,42	1,00							
CS1_10	0,99	0,36	0,13	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	0,13	0,25	0,09	0,09	0,33	1,00						
CS3_1	0,20	0,68	0,81	0,14	0,29	0,80	0,86	0,63	0,66	0,72	0,19	1,00					
CS3_5	0,36	0,08	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	0,05	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	0,08	0,37	<b>0,04</b>	1,00				
CS3_10	0,35	0,98	0,53	0,07	0,16	0,52	0,84	0,39	0,41	0,98	0,34	0,70	0,08	1,00			
CS3T_1	0,12	0,49	0,97	0,22	0,44	0,98	0,64	0,85	0,88	0,52	0,12	0,77	<b>0,02</b>	0,51	1,00		
CS3T_5	0,37	0,98	0,50	0,07	0,15	0,49	0,80	0,37	0,39	0,95	0,37	0,67	0,09	0,96	0,48	1,00	
CS3T_10	0,08	0,37	0,80	0,30	0,56	0,81	0,50	0,99	0,96	0,40	0,08	0,62	<b>0,01</b>	0,39	0,83	0,36	1,00

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

## ANEXO VI – Teste F – Módulo de elasticidade

Comparação entre as variâncias das amostras

Teste F - Módulo de elasticidade																	
$\alpha (0,05)$																	
Amostras	PHB/T	CPC	CA1	CA2	CA3	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1	CS1_1	CS1_5	CS1_10	CS3_1	CS3_5	CS3_10	CS3T_1	CS3T_5	CS3T_10
PHB/T	1,00																
CPC	0,14	1,00															
CA1	0,47	<b>0,04</b>	1,00														
CA2	0,97	0,15	0,45	1,00													
CA3	0,25	0,73	0,07	0,26	1,00												
CS1_0,01	0,42	0,47	0,14	0,44	0,71	1,00											
CS1_0,05	0,94	0,16	0,43	0,97	0,28	0,46	1,00										
CS1_0,1	0,58	0,33	0,21	0,61	0,53	0,79	0,63	1,00									
CS1_1	0,78	0,09	0,66	0,75	0,16	0,28	0,72	0,41	1,00								
CS1_5	0,42	<b>0,03</b>	0,93	0,40	0,06	0,12	0,38	0,19	0,60	1,00							
CS1_10	0,98	0,13	0,49	0,95	0,24	0,40	0,92	0,56	0,80	0,43	1,00						
CS3_1	0,27	<b>0,02</b>	0,69	0,26	<b>0,04</b>	0,07	0,24	0,11	0,41	0,76	0,28	1,00					
CS3_5	<b>0,04</b>	0,45	<b>0,01</b>	<b>0,04</b>	0,28	0,15	0,04	0,10	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,00</b>	1,00				
CS3_10	0,58	0,33	0,21	0,61	0,53	0,79	0,63	1,00	0,41	0,19	0,56	0,11	0,10	1,00			
CS3T_1	0,64	0,29	0,25	0,67	0,47	0,73	0,70	0,93	0,46	0,21	0,62	0,13	0,08	0,93	1,00		
CS3T_5	0,66	0,28	0,26	0,69	0,46	0,71	0,72	0,91	0,47	0,22	0,64	0,14	0,08	0,91	0,98	1,00	
CS3T_10	0,87	0,11	0,58	0,84	0,19	0,33	0,80	0,47	0,91	0,52	0,89	0,35	<b>0,03</b>	0,47	0,53	0,54	1,00

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

## ANEXO VII – Teste t – Resistência à tração

Comparação entre as médias das amostras

Teste t - Resistência à tração										
Distribuição bi- caudal, $\alpha = 0,05$										
$\alpha$										
Amostras	PHB/T*	CPC*	CS1_0,01*	CS1_0,05*	CS1_0,1*	PHB/T	CPC	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1
PHB/T*	1,00									
CPC*	<b>0,00</b>	1,00								
CS1_0,01*	<b>0,00</b>	0,74	1,00							
CS1_0,05*	<b>0,03</b>	0,51	0,67	1,00						
CS1_0,1*	0,07	0,45	0,53	0,77	1,00					
PHB/T	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	1,00				
CPC	0,05	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	<b>0,00</b>	1,00			
CS1_0,01	<b>0,00</b>	0,36	0,29	0,30	0,32	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00		
CS1_0,05	<b>0,00</b>	0,97	0,70	0,50	0,44	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,33	1,00	
CS1_0,1	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,03</b>	0,11	0,16	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,05	<b>0,01</b>	1,00

Células hachuradas indicam variâncias desiguais.

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

\*Amostras dos ensaios preliminares (8 dias após prensadas).

## ANEXO VIII – Teste t – Deformação na ruptura

Comparação entre as médias das amostras

Teste t - Deformação na ruptura										
Distribuição bi- caudal, $\alpha = 0,05$										
$\alpha$										
Amostras	PHB/T*	CPC*	CS1_0,01*	CS1_0,05*	CS1_0,1*	PHB/T	CPC	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1
PHB/T*	1,00									
CPC*	0,33	1,00								
CS1_0,01*	0,29	0,75	1,00							
CS1_0,05*	0,28	0,66	0,88	1,00						
CS1_0,1*	0,27	0,55	0,70	0,80	1,00					
PHB/T	0,44	0,64	0,51	0,47	0,44	1,00				
CPC	0,23	0,73	0,89	0,77	0,62	0,24	1,00			
CS1_0,01	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	0,13	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00		
CS1_0,05	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	0,08	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	1,00	
CS1_0,1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	0,05	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	1,00

Células hachuradas indicam variâncias desiguais.

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

\*Amostras dos ensaios preliminares (8 dias após prensadas).

## ANEXO IX – Teste t – Módulo de elasticidade

Comparação entre as médias das amostras

Teste t -Módulo de elasticidade										
Distribuição bi- caudal, $\alpha = 0,05$										
$\alpha$										
Amostras	PHB/T*	CPC*	CS1_0,01*	CS1_0,05*	CS1_0,1*	PHB/T	CPC	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1
PHB/T*	1,00									
CPC*	<b>0,02</b>	1,00								
CS1_0,01*	0,86	<b>0,02</b>	1,00							
CS1_0,05*	0,39	0,16	0,32	1,00						
CS1_0,1*	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00					
PHB/T	<b>0,00</b>	0,19	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	1,00				
CPC	<b>0,04</b>	0,89	<b>0,04</b>	0,21	<b>0,03</b>	0,44	1,00			
CS1_0,01	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,38	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00		
CS1_0,05	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,28	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,87	1,00	
CS1_0,1	<b>0,00</b>	1,00								

Células hachuradas indicam variâncias desiguais.

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

\*Amostras dos ensaios preliminares (8 dias após prensadas).

## ANEXO X – Teste t – Resistência à tração

Comparação entre as médias das amostras

Teste t - Resistência à tração																	
Distribuição bi- caudal, $\alpha = 0,05$																	
$\alpha$																	
Amostras	PHB/T	CPC	CA1	CA2	CA3	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1	CS1_1	CS1_5	CS1_10	CS3_1	CS3_5	CS3_10	CS3T_1	CS3T_5	CS3T_10
PHB/T	1,00																
CPC	<b>0,00</b>	1,00															
CA1	<b>0,00</b>	0,55	1,00														
CA2	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	<b>0,00</b>	1,00													
CA3	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00												
CS1_0,01	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,11	1,00											
CS1_0,05	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,44	0,33	1,00										
CS1_0,1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,05	<b>0,01</b>	1,00									
CS1_1	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	0,06	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	0,34	1,00								
CS1_5	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	0,28	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,05	0,36	1,00							
CS1_10	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	0,51	0,08	<b>0,04</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	1,00						
CS3_1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,41	0,23	0,94	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	1,00					
CS3_5	<b>0,01</b>	0,36	0,21	0,77	<b>0,01</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	0,16	0,29	0,51	0,06	<b>0,02</b>	1,00				
CS3_10	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	0,21	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	<b>0,01</b>	0,42	0,94	0,51	0,05	<b>0,01</b>	0,34	1,00			
CS3T_1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,48	0,44	0,95	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	0,18	0,90	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	1,00		
CS3T_5	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	0,39	0,81	0,19	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	0,26	0,79	<b>0,01</b>	1,00	
CS3T_10	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	0,30	0,06	0,24	0,08	<b>0,01</b>	0,50	<b>0,02</b>	0,06	0,13	0,12	0,07	1,00

Células hachuradas indicam variâncias desiguais.

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

## ANEXO XI – Teste t – Deformação na ruptura

Comparação entre as médias das amostras

Teste t - Deformação na ruptura																	
Distribuição bi- caudal, $\alpha = 0,05$																	
$\alpha$																	
Amostras	PHB/T	CPC	CA1	CA2	CA3	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1	CS1_1	CS1_5	CS1_10	CS3_1	CS3_5	CS3_10	CS3T_1	CS3T_5	CS3T_10
PHB/T	1,00																
CPC	0,24	1,00															
CA1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00														
CA2	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00													
CA3	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00												
CS1_0,01	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,03</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00											
CS1_0,05	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,92	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	1,00										
CS1_0,1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	1,00									
CS1_1	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00								
CS1_5	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,06	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,16	1,00						
CS1_10	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	0,20	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,40	0,90	1,00					
CS3_1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,08	0,18	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00				
CS3_5	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,77	<b>0,01</b>	0,06	0,27	0,80	0,28	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,13	1,00				
CS3_10	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,57	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,15	0,54	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	0,60	1,00			
CS3T_1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	0,21	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,82	0,15	<b>0,03</b>	1,00		
CS3T_5	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,05	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	0,93	0,06	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,29	0,24	0,18	0,35	1,00	
CS3T_10	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	0,39	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,49	0,18	<b>0,04</b>	0,62	0,56	1,00

Células hachuradas indicam variâncias desiguais.

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.

## ANEXO XII – Teste t – Módulo de elasticidade

Comparação entre as médias das amostras

Teste t - Módulo de elasticidade																	
Distribuição bi- caudal, $\alpha = 0,05$																	
$\alpha$																	
Amostras	PHB/T	CPC	CA1	CA2	CA3	CS1_0,01	CS1_0,05	CS1_0,1	CS1_1	CS1_5	CS1_10	CS3_1	CS3_5	CS3_10	CS3T_1	CS3T_5	CS3T_10
PHB/T	1,00																
CPC	0,44	1,00															
CA1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00														
CA2	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00													
CA3	0,13	0,09	<b>0,00</b>	0,05	1,00												
CS1_0,01	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,95	0,07	1,00											
CS1_0,05	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,78	<b>0,04</b>	0,87	1,00										
CS1_0,1	<b>0,00</b>	1,00															
CS1_1	<b>0,00</b>	0,08	<b>0,00</b>	1,00													
CS1_5	<b>0,00</b>	<b>0,05</b>	<b>0,00</b>	0,31	1,00												
CS1_10	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	0,14	0,44	1,00											
CS3_1	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	0,30	<b>0,12</b>	0,42	0,19	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	1,00					
CS3_5	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	0,05	<b>0,01</b>	<b>0,04</b>	<b>0,04</b>	0,85	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	1,00				
CS3_10	<b>0,00</b>	0,13	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,32	1,00									
CS3T_1	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,48	<b>0,03</b>	0,60	0,64	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,11	0,06	<b>0,00</b>	1,00		
CS3T_5	<b>0,00</b>	0,38	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,79	<b>0,03</b>	<b>0,00</b>	1,00							
CS3T_10	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,74	<b>0,03</b>	0,85	0,97	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,14	<b>0,06</b>	<b>0,00</b>	0,65	<b>0,00</b>	1,00

Células hachuradas indicam variâncias desiguais.

Células em negrito indicam valores diferentes significativamente.