



**UNIVERSIDADE
DO ESTADO DE MINAS GERAIS**



ESCOLA DE DESIGN

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DO PECÍOLO DE BURITI
(*Mauritia flexuosa*) PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS
BIODEGRADÁVEIS: SOLUÇÃO SUSTENTÁVEL EM
DESIGN E TECNOLOGIA**

Samantha Vale Andrade de Sousa

**Belo Horizonte
2016**

SAMANTHA VALE ANDRADE DE SOUSA

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DO PECÍOLO DE BURITI
(*Mauritia flexuosa*) PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS
BIODEGRADÁVEIS: SOLUÇÃO SUSTENTÁVEL EM
DESIGN E TECNOLOGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade do Estado de Minas Gerais - UEMG como requisito para a obtenção do título de Mestre em Design.

Linha de pesquisa: Design, Tecnologia, Materiais e Processos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Eliane Ayres

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Mercês Coelho da Silva

**Belo Horizonte
2016**

700 Sousa, Samantha Vale Andrade de.
S725e Estudo da utilização do pecíolo de Buriti (*Mauritia flexuosa*)
para aplicação em embalagens biodegradáveis: solução sustentável
em design tecnologia / Samanta Vale Andrade de Sousa. – Belo
Horizonte, 2016.
107 f. : il.

Orientadora: Eliane Ayres
Coorientadora: Mercês Coelho da Silva.

Dissertação (Mestrado em Design) – Universidade do Estado
de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Design (PPGD),
2016.

1. Pecíolo de buriti. 2. Compósitos bio baseados. 3. Design de
embalagens. 4. Nanocristais. I. Ayres, Eliane (Orient.). II. Silva, Mercês
Coelho da (Coorient.). III. Universidade do Estado de Minas Gerais.
IV. Título

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DO PECÍOLO DE BURITI (*mauritia flexuosa*)
PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS: SOLUÇÃO
SUSTENTÁVEL EM DESIGN E TECNOLOGIA.**

Autora: Samantha Vale Andrade de Sousa

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final para a obtenção do título de Mestre em Design no Programa de Pós-Graduação em Design da Universidade do Estado de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 17 de agosto de 2016.

Rita de Castro Engler
Coordenação Doutorado e Mestrado
MASP: 1160198-6
ESCOLA DE DESIGN - UEMG



Prof^a. Rita de Castro Engler
Coordenadora do PPGD

BANCA EXAMINADORA



Profa. Eliane Ayres, Dra.
Orientadora
Universidade do Estado de Minas Gerais



Profa. Mercês Coelho da Silva, Dra.
Coorientadora
Universidade Federal de Itajubá



Profa. Patrícia Santiago Oliveira Patrício, Dra.
Centro Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais



Prof. Carlos Alberto Silva de Miranda, Dr.
Universidade do Estado de Minas Gerais

Dedico aos meus pais, e ao meu irmão, que ensinaram a importância da educação em minha vida e que sempre apoiaram meus sonhos.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, o qual acredito acima de todas as coisas, pela vida que Ele me deu, pelas oportunidades e milagres desde meu nascimento até o dia de hoje, a Ele a glória e o louvor, toda minha gratidão. Agradeço aos meus pais Silsa Vale e Samuel Félix, por me ensinarem desde criança sobre todos os princípios que fazem de mim o que sou hoje, pelo apoio, por acreditarem nos meus sonhos, por me incentivarem e por estarem comigo em todos os momentos. Ao meu irmão Samuel Jr, que me incentivou muito na carreira acadêmica, incentivando-me a estudar muito e desde sempre foi meu exemplo de perseverança e conquistas, sempre me apresentou com sábios conselhos e amor. Minha família, amo vocês.

Agradeço de maneira especial a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Eliane Ayres, por esses 2 anos de orientação e dedicação, sem ela eu não teria conseguido chegar tão longe, um exemplo de professora, que espero um dia ser igual. Por tudo que me ensinou pacientemente nesse tempo, sempre atenciosa e gentil. Agradeço também a minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Mercês Coelho, por sua dedicação e empenho em várias etapas do trabalho, obrigada professora!

Aos meus amigos de banda (Chuvas e Cataventos), Tiago Rocha, Nathália Lobato, Daniel Santana, Sara Santana, Fernando Cordeiro, Augusto Trajano, Thalita Silva, agradeço com todo meu carinho e afeto, pois esses dois anos se tornaram mais que amigos, se tornaram meus irmãos, me apoiaram em momentos bons e ruins, fáceis e difíceis e estiveram comigo em cada conquista. Obrigada, amo vocês.

Agradeço ao L'abri Brasil, ao Guilherme de Carvalho e Alessandra de Carvalho pelo tempo me acolheram em Belo Horizonte com muito carinho, onde pude aprender coisas preciosíssimas que levarei para o resto da minha vida, obrigada por todo crescimento gerado em mim através de suas vidas e exemplos, a vocês gostaria de honrá-los.

Não poderia deixar de agradecer aos amigos que fizeram parte também do início desse processo, desde o dia da inscrição para seleção do mestrado até a aprovação, agradeço a Claudia Pires, Urias Lima, Thaise Leal, Thamires Nascimento, Helen Rafisa, Jamille Varella e João Bosco, obrigada pelo apoio amigos! A todos que participaram diretamente e indiretamente no meu processo de mudança para Belo Horizonte, muito obrigada!

Agradeço a Paloma Ribeiro minha melhor amiga por aguentar todas as fases desse processo e por acreditar em mim desde antes da inscrição do processo seletivo (risos). A família Jardim, Pedro, Kelley, Ana, Claudia e Guti por todos os gestos de carinho

demonstrado em ações nesses dois anos, obrigada. As minhas amigas de mestrado e companheiras de luta, Iara Zorzal, Maria Luiza Viégas e Juliana Cassaro, vocês são as melhores meninas! Juliana obrigada por tudo que me ensinou e continua ensinando (risos). Aos meus amigos desde a graduação, sempre queridos e sempre fieis Aurélio Gouvêa, Vitoria Pamplona e Josi Mendes.

As professoras Rita Ribeiro, Sebastiana Lana, Eliane Ayres que também me ajudaram em um momento difícil de saúde na metade do mestrado, a vocês a minha sincera gratidão.

Agradeço ao LEPCOM na UFMG, em nome do professor Rodrigo Oréfice por abrir as portas para boa parte dos experimentos da pesquisa serem realizados lá, e também aos demais laboratórios parceiros.

Agradeço ao Rodrigo da secretaria que me salvou diversas vezes com documento e prazos, obrigada Rodrigo você é essencial na escola de Design.

E por fim gostaria de agradecer algumas pessoas especiais que nesse tempo me ajudaram ou me acrescentaram diversas coisas importantes, desde sorrisos a conversas ou apoio financeiro e emocional, ou simplesmente amizade, carinho e tempo de qualidade, muito obrigada, Samira Salame, Verena e Leandro Bentes, Viviane Bispo, Carolina Selles, Kézia Soares (*in memorian*), Karollinne Levy, Wanderson Sousa, Waleria Moura, Aj Takashi, Leonardo Verona, Igor Campos, Leni Rocha, Marcella Tagliarini, Ana Luz, Rafael Ribeiro, Severo Almeida, Ana Paula Campos.

Obrigada, cada um de vocês me acrescentou algo especial durante esse tempo, com vocês pude ir mais longe e pude concluir mais um sonho e vencer mais uma etapa da vida, a todos vocês minha sincera gratidão!

RESUMO

Os problemas ambientais são motivo de preocupação em todas as áreas do conhecimento. Poluição, descarte e degradação fazem parte do vocabulário e do cotidiano da vida contemporânea. Em contrapartida existem muitas ações de pesquisas que possuem o objetivo de diminuir esse dano causado à natureza. A quantidade de descarte de materiais não degradáveis no meio ambiente aumentou progressivamente, e as embalagens de produtos constituem uma boa parte desse problema, principalmente devido ao descarte inapropriado. Nesse contexto o presente trabalho se propôs explorar as potencialidades do pecíolo do buriti, uma palmeira típica da região amazônica, aliado ao poli(ácido láctico), um polímero biodegradável, para obtenção de compósitos bio baseados. A partir dessa pesquisa foi gerado um protótipo de embalagem sustentável. Além disso, do pecíolo do buriti foram extraídos nanocristais de celulose com potencial para o desenvolvimento de nanocompósitos bio baseados para aplicação no design de embalagens inovadoras ambientalmente amigáveis.

Palavras Chave: Pecíolo de buriti. Compósitos bio baseados. design de embalagens. Nanocristais.

ABSTRACT

Environmental issues are of concern in all areas of knowledge. Pollution, disposal and degradation are part of the vocabulary and daily contemporary life. The amount of non-degradable materials discarded in the environment has increased steadily, and packaging of products are a good part of the problem, mainly due to inappropriate disposal. In this context the present study aimed to explore the potential of the Buriti petiole, a typical palm tree from the Amazon region, combined with the poly(lactic acid), a biodegradable polymer, to obtain biocomposites. A sustainable packaging prototype has been created from this research. In addition, from the petiole buriti were extracted cellulose nanocrystals with potential for the development of nanocomposites based bio for application in the design of innovative packaging environmentally friendly.

Keywords: Petiole buriti. Bio-based composites, packaging design. Nanocrystals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Simbologia regulamentada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), regulamentação aplicada à identificação para processo de coleta e reciclagem.	23
Figura 2 - Ciclo de vida das embalagens.	24
Figura 3 - Classificação dos polímeros biodegradáveis.	26
Figura 4 - Comparação das temperaturas de transição vítrea e fusão do PLA com aquelas de outros termoplásticos. Poliolefinas (PA poliamida; PC policarbonato; PEAD polietileno de alta densidade; PEBD polietileno de baixa densidade; PET polietileno tereftalato; PHA poli hidroxialconoato; PHB/V polihidroxibutirato-co-valerato; PLA poli (ácido láctico); PMMA poli (metacrilato de metila); PP polipropileno; PS poliestireno; PVC poli (cloreto de vinila).28	28
Figura 5 - Ilustração da ação do reforço e do plastificante na matriz polimérica.....	30
Figura 6 - Ilustração da ação das ligações cruzadas (ressaltadas com a seta) em cadeias poliméricas.....	31
Figura 7- Ilustração da enxertia do anidrido itacônico nos sítios ativos da cadeia do PLA.	32
Figura 8 - Esquema da estrutura de uma fibra celulósica.....	33
Figura 9 - Esquema que relaciona as propriedades das fibras lignocelulósicas com os componentes poliméricos da parede celular.	34
Figura 10 - Foto de buritizeiros.	35
Figura 11- Fotografia: (a) frutos da palmeira de Buriti e (b) Polpa do fruto liofilizada.	36
Figura 12 - Pecíolo de buriti (bioespuma).	37
Figura 13- Partes da folha da palmeira do Buriti.....	38
Figura 14 - Resistência à tração de compósitos PLA/fibra de cânhamo tratada e não tratada de acordo com o teor de fibras.	41
Figura 15 - Representação esquemática do xiloglucano enxertado com PLA adsorvido na fibra de celulose.	42
Figura 16 - Protótipo desenvolvido para talheres biodegradáveis de PLA/fibra de banana tratada com silano/argila Cloisite 30B.....	43
Figura 17 - Processo de fabricação de compósitos bio baseados de PLA reforçados com fibras de madeira.....	44
Figura 18 - Ilustração do mecanismo de aumento da interface entre as fibras de rami e a matriz de PLA usando diisocianato como compatibilizante.	45
Figura 19 - Pecíolos de buriti e suas fibras.....	46
Figura 20 - Ilustração da morfologia de celulose vegetal.....	47
Figura 21 - Ilustração esquemática: (a) microfibrila (NFCs) e (b) nanocristais (NCC).....	48
Figura 22 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de <i>nanocristais</i> obtidos a partir de tunicados.....	48

Figura 23 - Fotografia do pó de pecíolo de coco em diferentes estágios: (a) desengraxado, (b) branqueado, (c) tratamento alcalino, (d), (e), (f) diferentes tratamentos mecânicos.	50
Figura 24 - Comparação visual da transparência do PLA e seus nanocompósitos.	51
Figura 25 - Curva tensão-deformação derivada de ensaio mecânico em tração.	52
Figura 26 - Imagem visual da matéria prima da <i>Posidoniaoceanica</i>	53
Figura 27 - Agave azul.	55
Figura 28 - Representação esquemática da preparação da suspensão para alimentação líquida.	56
Figura 29 - Ilustração esquemática do processo de extrusão com alimentação líquida.	56
Figura 30 - Mercado global de polímeros.	57
Figura 31- Biodegradação de garrafa de PLA em uma situação real de compostagem.	57
Figura 32 - Comparação das propriedades mecânicas e transparência entre papel produzido com fibras de celulose e nanofibras de celulose.	58
Figura 33 - Esquema representativo dos procedimentos experimentais realizados.	59
Figura 34 - Fotografia e MicroCT do PB.	67
Figura 35 - Fotografia dos filmes de PLA puro (controle) e compósitos bio baseados: PLA/PB1%, PLA/PB5% e PLA/PB10%.	67
Figura 36 - O Espaço de Cor CIELAB, com as coordenadas L^* , a^* , b^*	68
Figura 37 - Variação total de cor (ΔE^*) em função do teor de pecíolo de buriti (PB) nos compósitos bio baseados	69
Figura 38 - Espectros FTIR: (a) pecíolo de buriti (PB), (b) PLA puro e (c) PLA/PB10%.	70
Figura 39 - Espectros FTIR: (a) pecíolo de buriti (PB) e (b) subtração de espectros PLA/PB10% - PLA puro.	71
Figura 40 - Porcentagem de absorção de água para PLA e compósitos bio baseados.	72
Figura 41- Possível mecanismo de lixiviação das fibras ocorrida durante o teste de absorção de água com o compósitos bio baseado PLA/PB10%.	73
Figura 42 - Valores dos ângulos de contato e imagens da gota de água formada na superfície do PLA puro e compósitos bio baseados: (a) PLA puro ($\theta = 76^\circ$), (b) PLA/PB1% ($\theta = 64^\circ$), (c) PLA/PB5% ($\theta = 66^\circ$) e (d) PLA/PB10% ($\theta = 62^\circ$).	73
Figura 43 - Curvas de TG (a) e DTG (b) para o pecíolo de buriti (PB).	75
Figura 44 - Curvas de DTG: (a) PLA, (b) PLA/PB1%, (c) PLA/PB5% e (d) PLA/PB10%.	76
Figura 45 - Curvas de DSC para o pecíolo de buriti (PB).	77
Figura 46 - Curva de DSC completa (três ciclos) para o PLA puro.	78
Figura 47 - Curva de DSC (2° aquecimento) para: (a) PLA puro, (b) PLA/PB1%, (c) PLA/PB5% e (d) PLA/PB10%.	79
Figura 48 - Difratograma do pecíolo de buriti (PB).	82

Figura 49 - Difrátogramas: (a) PLA puro, (b) PLA/PB1%, (c) PLA/PB5% e (d) PLA/PB10%.	83
Figura 50 - Curvas do ensaio de tração: (a) PLA puro, (b) PLA/PB1%, (c) PLA/PB5% e (d) PLA/PB10%.	84
Figura 51 - Dispositivo para termoformagem montado no Fablab – Centro Design Empresa – UEMG por Artur Caron Mottin.	86
Figura 52 - Protótipo de bandeja obtido por termoformagem com PLA/PB5%.	86
Figura 53 - Processo de branqueamento do PB.	87
Figura 54 - Fotografia ilustrativa do aspecto visual do PB durante as etapas do branqueamento.	88
Figura 55 - Comparação entre micrografias de MEV: (a) pecíolo de buriti sem tratamento (PB) e (b) polpa branqueada.	88
Figura 56 - Comparação entre micrografias de MEV: (a) pecíolo de buriti sem tratamento (PB) e (b) polpa branqueada.	89
Figura 57 - Dispersão de nanocristais obtidos a partir do pecíolo de buriti (NCPB).	90
Fonte: autoria própria (2016).	90
Figura 58 - Difrátograma dos nanocristais obtidos a partir do pecíolo de buriti (NCPB).	90
Figura 59 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos nanocristais (NCPB).	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.	28
Tabela 2 - Custo médio do PLA e polímeros termoplásticos convencionais.	58
Tabela 3 - Representação do sistema RGB para cores.	68
Tabela 4 - Valores das propriedades térmicas derivados da curva de DSC para PLA puro e compósitos bio baseados.	80
Tabela 5 - Valores das propriedades mecânicas em tração e grau de cristalinidade (DRX) para PLA puro e compósitos bio baseados.	85
Tabela 6 - Caracterização química do pecíolo de buriti (PB).	87

LISTA DE SIGLAS

DRX - Técnica de difração de raios X , é usada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais.

DSC - Análise térmica na qual mede as entalpias associadas às transições e reações químicas, determina a temperatura na qual esses processos ocorrem, processo muito usado para a identificação e caracterização de materiais.

ENSAIO DE TRAÇÃO - Ensaio que permite medir a resistência do material. A uniformidade da deformação permite ainda obter medições para a variação dessa deformação em função da tensão aplicada.

FTIR - Técnica de Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, identifica a composição e estrutura química do material.

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), utilizado para realizar análise micro estrutural de materiais sólidos, produz imagens em alta resolução das amostras e aparência tridimensional.

MICROTOMOGRAFIA - técnica não destrutiva que possibilita obter informações sobre o posicionamento e a forma tridimensional (3D) de um detalhe do objeto inspecionado e, entre outros, a estrutura interna do mesmo.

PB - Pecíolo de Buriti, talo do vegetal

PLA - Poli ácido láctico

TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão , a técnica possibilita a aquisição de imagens com resolução muito superior às obtidas com outros microscópios, em consequência da utilização de elétrons para a formação das imagens

TG - Análise térmica na qual se monitora a variação da massa de uma amostra em função da temperatura em ambiente de temperatura e atmosfera controladas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL	20
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA (ESTADO DA ARTE)	21
3.1 DESIGN DE EMBALAGENS: SUSTENTABILIDADE E NANOTECNOLOGIA	21
3.2 BIOPOLÍMEROS E PLA	25
3.3 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS E O BURITI.....	33
3.4 COMPÓSITOS BIO BASEADOS DE PLA E FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	39
3.5 NANOCOMPÓSITOS BIO BASEADOS DE PLA E NANORREFORÇOS DE CELULOSE	46
4 PARTE EXPERIMENTAL	59
4.1 MATERIAIS	59
4.2 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS BIO BASEADOS (PLA/PB)	59
4.3 CARACTERIZAÇÕES.....	60
4.3.1 Microtomografia computadorizada (Micro CT)	60
4.3.2 Aspecto visual (variação da coloração)	60
4.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	60
4.3.4 Absorção de água.....	61
4.3.5 Medida de ângulo de contato	61
4.3.6 Termogravimetria (TG)	61
4.3.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	62
4.3.8 Difração de raios X (DRX)	62
4.3.9 Ensaio mecânico em tração (EM)	62
4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	62
4.4 NANOCRISTAIS DO PECÍOLO DE BURITI (NCPB)	63
4.4.1. Caracterização química do pecíolo de buriti.....	63
4.4.2 Branqueamento da polpa (extração da fibra de celulose)	65
4.4.3 Obtenção dos nanocristais de pecíolo de buriti (NCPB)	66
4.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	66

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 COMPÓSITOS BIO BASEADOS (PLA/PB)	67
5.1.1 Aspecto visual.....	67
5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	69
5.1.3 Absorção de água.....	72
5.1.4 Ângulo de contato	73
5.1.5 Termogravimetria (TG) e (DTG).....	74
5.1.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	77
5.1.7 Difração de raios X (DRX).....	82
5.1.8 Ensaio mecânico em tração (EM)	84
5.1.9 Protótipo de embalagem	85
5.2 NANOCRISTAIS DE PECÍOLO DE BURITI (NCPB).....	86
5.2.1 Caracterização química do PB	86
5.2.2 Branqueamento do PB	87
5.2.3 Nanocristais do pecíolo de buriti (NCPB)	89
6 CONCLUSÕES.....	92
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	93
REFERÊNCIAS.....	94
GLOSSÁRIO	104
ANEXO 1.....	106

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais são uma das principais preocupações da sociedade contemporânea. Os sistemas de fabricação, reciclagem e índice de poluição gerada por indústrias estão em constante discussão em todo o mundo, pela busca de alternativas que venham solucionar esses problemas. Inovações sociais precisam ser efetivas nesse processo para criar um consumo mais consciente por parte do consumidor, principalmente focadas em ações de práticas sustentáveis. (VEZZOLI; MANZINI, 2008).

As embalagens de produtos fazem parte do problema da poluição pois, a maneira incorreta de descarte provoca a inabilidade de reutilizar os seus materiais. É possível, porém, reduzir esse impacto utilizando, por exemplo, métodos avançados de pesquisa em materiais. (SANTOS; AGNELLI; MANRICH, 2004).

O design pode ajudar a reduzir o impacto causado no planeta através de alternativas sustentáveis gerando demandas, canalizando tecnologias, ou produzindo materiais inovadores como compostos biodegradáveis, que melhor se encaixem a essa realidade, como a substituição de materiais, métodos e energias para uma produção mais limpa.

Além disso, o uso da nanociência e da nanotecnologia no desenvolvimento de embalagens tem proporcionado a melhoria de características físicas e funcionais, além de agregar melhor valor à embalagem. (MOORE, 2009).

Um exemplo dessa proposição que se encaixa nesses parâmetros foi o estudo realizado por Abdul khani et. al (2014), que utilizaram nanopartículas de celulose agregadas ao poli(ácido láctico) para gerar um material mais resistente e de maior taxa de degradação. Azeredo (2009) também utilizou nanopartículas como recurso para gerar melhoramentos em embalagens em diversos aspectos. O autor ressalta que propriedades tais como atividade antimicrobiana e habilidade para imobilizar enzimas, entre outras, podem ser incorporadas às embalagens utilizando nanopartículas e beneficiam o uso principalmente em embalagens de alimentos.

Desenvolver alternativas que melhor contribuam para que o uso de embalagens se torne menos agressivo ao meio ambiente é o desafio do design atual, além de combinar métodos e técnicas que viabilizem esse processo em todo tempo de vida dessas embalagens. Ao utilizar em seu produto um material biodegradável cuja matéria prima é derivada de fonte renovável, o designer trará em seu projeto melhores consequências no pós-uso dessa embalagem. (PEREIRA; SILVA, 2010).

A necessidade de se projetar embalagens menos agressivas ao meio ambiente gerou a pesquisa e exploração no campo dos materiais e das técnicas para construção de um conceito diferenciado na aplicação desses materiais na produção final desse tipo de produto. Por isso optou-se nesse trabalho pela utilização de biopolímeros e fibras naturais lignocelulósicas.

Os polímeros biologicamente ativos, são polímeros produzidos a partir de matérias-primas derivadas de fontes renováveis como milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras. (BRITO *et al.*, 2011). A biodegradação desses polímeros ocorre quando os mesmo são usados como nutriente por um determinado conjunto de microorganismos (bactérias, fungo, algas) (BRITO *et al.*, 2011). Por isso, polímeros biologicamente ativos, são mais sensíveis à biodegradação do que os polímeros petroquímicos convencionais, embora sejam encontrados polímeros sintéticos biodegradáveis.

O poli(ácido láctico) (PLA) é um exemplo desse tipo de polímero muito utilizado em diversos setores da indústria na fabricação de produtos, devido às suas características estruturais, sua biodegradabilidade e excelentes propriedades mecânicas (HAMAD *et al.*, 2015). O PLA é um poliéster termoplástico, possui clareza, brilho e estabilidade aos raios UV (ALMASI *et al.*, 2015). O PLA é aplicado também em diversos estudos servindo como matriz em compósitos, juntamente com fibras naturais e outros materiais, tornando-o mais resistente mais eficaz em aplicações específicas. (ALMASI *et al.*, 2015). Segundo Pereira *et al.* (2015), as fibras lignocelulósicas são apontadas como inovação na pesquisa de novos materiais por terem baixo custo, biodegradabilidade, reciclabilidade e por não serem abrasivas durante o processamento.

A utilização de fibras em nano escala também tem se tornado atrativa para a substituição de fibras sintéticas, principalmente na criação de nanocompósitos dessas fibras. Muitas pesquisas têm sido direcionadas para criação de embalagens de alto desempenho através das mesmas. (KHALIL; A.F; YUSRA, 2012).

Entre as diversas fibras naturais, encontra-se a fibra do Buriti, que é abundante na região Amazônica do Brasil e em países na América Latina. (LAVORATTI *et al.*, 2013). A fibra do Buriti (*Mauritia Flexuosa*) é muito utilizada para criação de artesanato em comunidades tradicionais (SHANLEY & MEDINA, 2005). Porém a mesma possui características muito interessantes em sua composição, além ser muito leve, essa fibra é de fácil manipulação e também rica em propriedades antioxidantes e antibacterianas. (KOOLEN *et al.*, 2013). Existem outras propriedades, para essa fibra que pode ser combinada com outros

materiais para aplicações distintas e tecnológicas, e criação de compósitos. O buritizeiro é uma palmeira de alto porte. Dela é possível explorar todas as partes, como a raiz, o pecíolo e até o fruto. (SAMPAIO & CARRAZA, 2012).

A partir da celulose também podem ser obtidos dois tipos de nanorreforços, a saber: nanofibras de celulose (NFCs) e nanocristais de celulose (NCC) (REDDY *et al.*, 2013). O termo nanocristais de celulose (NCC) é usado para designar nanofibras cristalinas alongadas semelhantes a uma haste, enquanto que a designação "micro / nanofibrilas" deve ser usada para designar micro e nanofibras (NFCs) longas e flexíveis que consistem de cadeias alternadas de celulose cristalina e celulose amorfa. (TONOLLI, *et al.*, 2012).

Nanocompósitos são considerados os materiais do século 21, pois podem agregar combinações exclusivas, propriedades estas que não se pode encontrar em compósitos comuns. (CAMARGO; SATYANARAYANA; WYPYCH, 2009).

Nesse contexto, a presente pesquisa utilizou o pecíolo do buriti como reforço e o PLA como matriz para produzir compósitos biobaseados e gerar materiais ambientalmente amigáveis com aplicação no design de embalagens sustentáveis. Do pecíolo de buriti também foram extraídos nanocristais com potencial para o desenvolvimento de bionanocompósitos para aplicação no design de embalagens inovadoras e de baixo impacto ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades do pecíolo de buriti e de derivados, avaliar sua possibilidade de aplicação como reforço e nanorreforço em matriz de poli(ácido láctico) (PLA) para o desenvolvimento de compósitos biobaseados e nanocompósitos bio baseados aplicados ao design de embalagens.

2.2. Objetivos específicos

1. Caracterizar o pecíolo de buriti quanto à sua morfologia (MEV e micro-CT), estrutura química (FTIR), propriedades térmicas (TG e DSC) e cristalinidade (DRX);
2. Obter compósitos a partir de matriz de PLA com diferentes teores de pó de pecíolo de buriti e caracterizá-los quanto à variação total de cor (ΔE^*), absorção de água, molhabilidade (ângulo de contato), FTIR, TG, DSC, DRX, propriedades mecânicas e MEV;
3. Produzir protótipo de embalagem através do processo de termoformagem usando o compósito que apresentar o melhor conjunto de propriedades;
4. Fazer o branqueamento do pecíolo de buriti e obter a polpa branqueada;
5. Extrair nanocristais de pecíolo de buriti a partir da polpa branqueada;
6. Caracterizar os nanocristais extraídos por DRX e microscopia eletrônica de transmissão (TEM);

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA (ESTADO DA ARTE)

3.1 Design de embalagens: sustentabilidade e nanotecnologia

Entre os séculos 18 e 19 houve uma mudança no processo de produção de bens de consumo, esse processo que passou a ser feito em grande escala gerou uma série de transformações nos sistemas produtivos, e ficou conhecida como Revolução Industrial, onde os produtos não dependiam mais das demandas e sim criavam seu próprio mercado (CARDOSO, 2008).

Um dos problemas gerados pela fabricação em grande escala, foi à degradação no meio ambiente e que depois foi posta em discussão em 1972, em Estocolmo na Conferência das Nações Unidas, para que fosse gerado um conceito de desenvolvimento sustentável (RIEGEL; STAUDT; DAROIT, 2012).

Riegel, Staudt & Daroit (2012) também nos chamam atenção para os impactos que as indústrias ainda geram ao meio ambiente e que englobam todo o processo produtivo desde a extração, até fabricação e descarte por conta dos consumidores. Por causa disso muitas indústrias têm optado pelo desenvolvimento de produtos mais sustentáveis.

Manzini & Vezzoli (2008) afirmam que a conscientização dos problemas ambientais estimulou a discussão e a orientação para novos comportamentos sociais. E para que de fato a sustentabilidade seja possível, se faz necessário um sistema de inovação social, tecnológico e cultural. Assim, a sociedade passará a ter um menor consumo de bens, viverá mais, e utilizará artifícios de melhorias em seus sistemas produtivos - tanto nos fluxos e energias quanto ao funcionamento produtivo como um todo.

Para Moraes (2010) estamos vivenciando o período mais moderno nos quesitos das causas ambientais, pois propondo a não continuidade de um estilo de vida através do design, é possível identificar a necessidade de um novo comportamento por parte do consumidor. O design necessita de alternativas transversais dentre meios relacionados, adquirindo a postural sustentável e social. O consumo de bens materiais já ultrapassou a capacidade que o planeta Terra possuía de oferecer matérias primas e também sua capacidade de incorporar os resíduos gerados pelo consumo e pela produção industrial.

Kazazian (2007), afirma que as indústrias podem desenvolver um sistema de descarte zero em seu próprio sistema de produção e com isso gerar um maior controle no processo de criação desse produto, pois diminuirá a emissão de resíduos caracterizando uma

produção mais limpa e podendo vender a suas emissões secundárias como matéria prima para outras empresas.

Portanto, existem muitas maneiras as quais o designer pode participar na defesa do meio ambiente para que mais danos ecológicos sejam evitados (PAPANEEK, 2007). Ainda segundo Papanek (2007), o autor afirma ainda que não existe design isolado, pois todo design gera consequências sociais, ambientais e também ecológicas as quais têm a urgência de avaliação em fórum comum.

Entre os aspectos abordados na questão da poluição encontram-se as embalagens que se tornaram também responsáveis por grande parte desse impacto ambiental (SANTOS & CABRAL, 2013). O plástico, por exemplo, é um dos materiais mais utilizados no processo de produção de embalagens, por possuírem baixa densidade, características de isolamento térmico e resistência química, além de ter poder ser facilmente manipulado, no entanto esse material também apresenta algumas desvantagens físicas e ecológicas (LIMA, 2006).

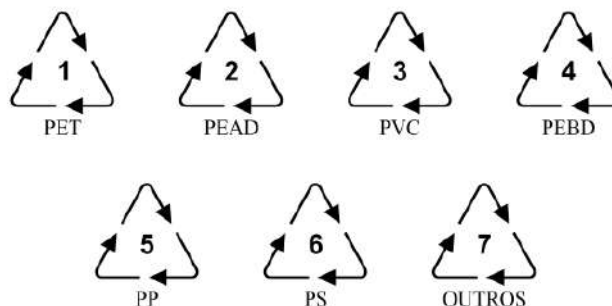
No setor de produção de embalagens ainda existe uma predominância dos plásticos de origem petroquímica, como o polipropileno (PP), o poliestireno (PE), o polietileno o poli (tereftalato de etileno) (PET), por serem fabricados em grande quantidade e por terem seu custos produtivos e processamento baixo, levando as grandes empresas a uma economia financeira. (MENSITIERI *et al.*, 2011).

Os problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelo resíduo plástico têm levado a comunidade científica a refletir sobre alternativas possíveis para resolver o problema. Para o gerenciamento do resíduo plástico produzido pela sociedade são propostas as seguintes soluções: reciclagem, incineração ou uso de polímeros biodegradáveis. (ROSA & PANTANO FILHO, 2003).

O processo de reciclagem de embalagens plásticas se tornou motivo de grande preocupação para a sociedade contemporânea. (FORLIN & FARIA, 2002).

E como a prática da reciclagem tem se tornado cada vez mais adotada por cidades e empresas, para que o processo de coleta e identificação desses materiais se tornasse mais prático e rápido, foi criada uma simbologia que é regulamentada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), como exemplifica a Figura 1. (COLTRO & DUARTE, 2013).

Figura 1- Simbologia regulamentada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), regulamentação aplicada à identificação para processo de coleta e reciclagem.



- 1 - Politereftalato de etileno
- 2 - Polietileno de alta densidade
- 3 - Policloreto de vinila
- 4 - Polietileno de baixa densidade
- 5 - Polipropileno
- 6 - Poliestireno
- 7 - Outros

Fonte: ABNT.

Embora a ideia da reciclagem esteja bastante difundida, nem todos os polímeros que são encontrados no mercado são termoplásticos. Os polímeros termofixos não podem ser derretidos e remodelados por aquecimento e não oferecem condições para reciclagem. Além disso, reciclar matéria plástica envolve um trabalho considerável de separação e limpeza prévia. (CANTO, 1995).

A incineração permite que a matéria orgânica volte aos ciclos naturais por meio da formação de gás carbônico e outros produtos da combustão. Contudo pode-se destacar que a liberação de gás carbônico incentiva o efeito estufa e a queima de certos tipos de plástico libera substâncias perigosas. (CANTO, 1995).

Em termos ambientais e econômicos ou até mesmo sociais, é possível realizar a análise de um determinado produto para que o mesmo evidencie o impacto gerado por diferentes etapas do seu ciclo de vida. O perfil de eco eficiência é um dos fatores que caracteriza esse novo produto, ou seja, quanto a sua função e desempenho ambiental (KAZAZIAN, 2005).

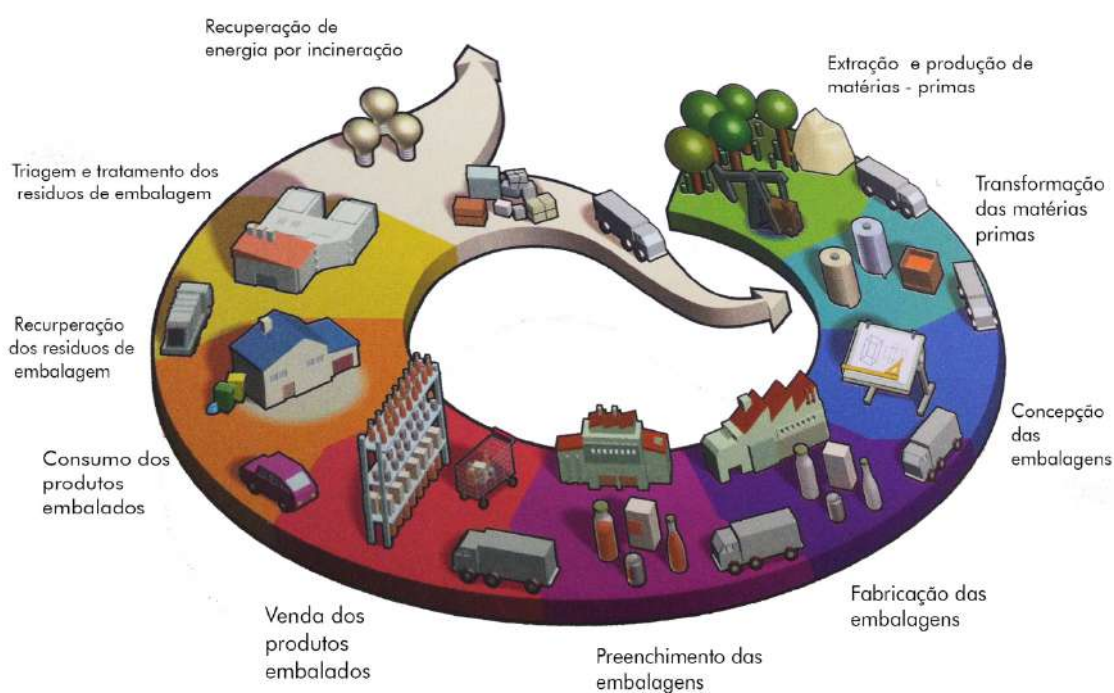
Mancini e Zanin (2004) abordam o ciclo de vida do produto, ACV, como uma metodologia de gestão ambiental na qual é usada para determinar os efeitos causados por novos produtos, ou processos e até mesmo serviços. Os autores afirmam que é necessário realizar a ideia sistêmica dos produtos, para que os *inputs* dos processos sejam eles materiais ou refugos possam ser reduzidos durante o processo de produção.

Uma questão importante abordada por Vezzoli (2008) sobre o ciclo de vida, seria a necessidade de otimização de vida, de maneira que o designer deve projetar visando à

escolha de materiais de baixo impacto, ou escolhendo fontes de produção com pouco gasto energético e até mesmo o reaproveitamento de resíduos e o processo de reciclagem.

A relação do design com o ciclo de vida está inserido em contextos sociais, ambientais e políticos e segundo parâmetros do próprio projeto, da produção e também de seu pós-uso. Gonçalves-Dias (2006) nos referencia que valorizar essa etapa de projeção significa unir a ideia de ciclo de vida também na fabricação das embalagens. A Figura 2 mostra um esquema de um ciclo de vida das embalagens, evidenciando o processo mais comum de fabricação do planejamento e de seu tempo de vida.

Figura 2 - Ciclo de vida das embalagens.



Fonte: Adaptado de PELTIER & SAPORTA (2009).

Dessa forma fazendo o processamento e aperfeiçoamento de matérias primas naturais ou compostas é possível então projetar produtos eco sustentáveis. (MORAES, 2010).

Peltier & Saporta (2009) nos afirmam que muitos países que exportam alimentos têm prejuízos com boa parte de sua safra devido à falta de alternativas em embalagens que resolvam o problema de conservação do alimento/produto.

Por isso a escolha do material é fator de grande importância no projeto de uma embalagem, muitas vezes o que irá definir a escolha desse material é o tipo de finalidade para qual a mesma é designada, ou seja, o tipo de aplicação que o produto necessita quais funções

esse produto exige para que a embalagem seja de fato eficaz. (TWEDE & GODDARD, 2010).

Ainda segundo Twede & Goddard (2010), é possível fazer a aplicação de diferentes materiais em substituição a outros. Outra alternativa seria reduzir a quantidade de material usado na fabricação das embalagens, ou até mesmo realizar modificações no material, criando combinações estruturais para melhorar e gerar o desempenho esperado nessas embalagens.

As demandas de embalagens estão em contínua mudança, influenciadas por fatores que vão desde o aumento da funcionalidade e aumento da relação custo/benefício até a conformidade com as medidas legislativas de meio ambiente. (MOORE, 2009).

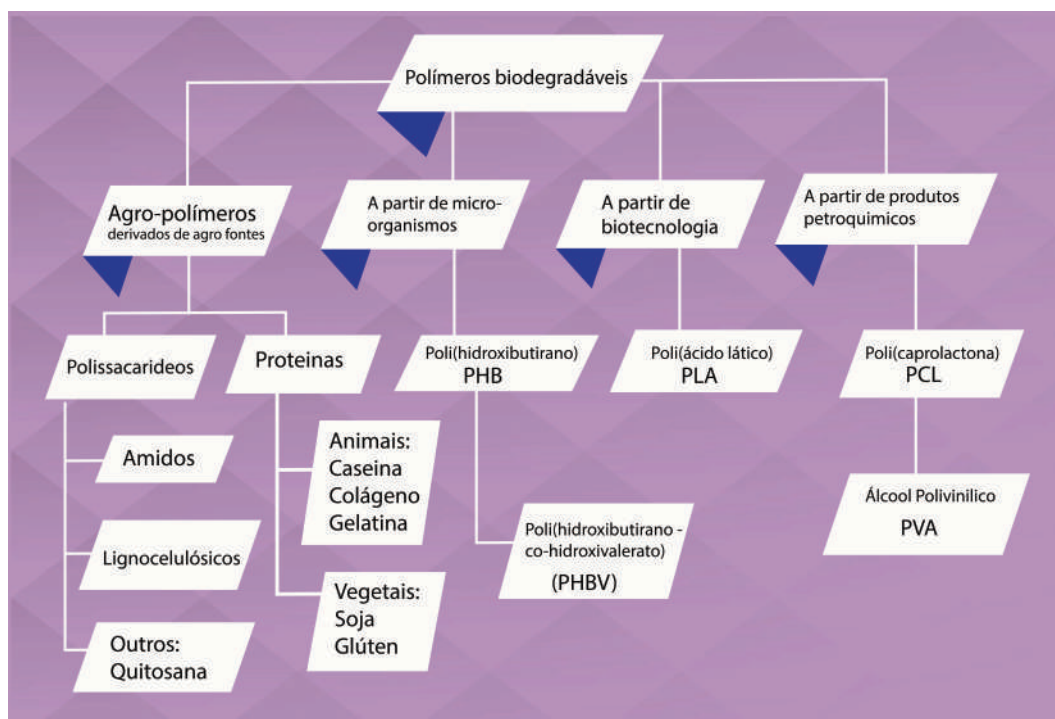
Nesse contexto, a aplicação da nanociência e da nanotecnologia está ajudando no desenvolvimento de matéria-prima e em aplicações de alta tecnologia para embalagens. Dentre as melhorias que podem ser agregadas à matéria-prima pela nanotecnologia está o desenvolvimento de materiais melhores com novas características, produzindo embalagens com maior critério de valores funcionais. Isso se deve principalmente pelo fato de se alcançar as propriedades desejadas com menor quantidade de material. (MOORE, 2009).

3.2 Biopolímeros e PLA

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo, o qual leva milhares de anos para se decompor (BRITO *et al.*, 2011).

A biodegradação de um polímero ocorre quando o mesmo é usado como nutriente por um determinado conjunto de microorganismos (bactérias, fungo, algas) (BRITO *et al.*, 2011). Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados de acordo com sua origem em *agro - polímeros*, *microbiológicos*, sintetizados quimicamente a partir de *monômeros de agro-origem* e sintetizados quimicamente a partir de *monômeros convencionais*. Como podemos ver, a Figura 3 ilustra como ficam divididos os polímeros biodegradáveis.

Figura 3 - Classificação dos polímeros biodegradáveis.



Fonte: Adaptado de BRITO *et al.* (2011).

Segundo Brito *et al.* (2011), polímeros compostáveis são aqueles que sofrem biodegradação durante a compostagem produzindo: a) dióxido de carbono; b) água; c) compostos inorgânicos; e d) biomassa; a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos, e não deixam resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos.

A compostagem é um sistema benéfico de gerenciamento de resíduos onde particularmente onde a quantidade de aterros é limitada, e/ou nas cidades com densas populações. É um processo biológico em que os microrganismos transformam a matéria orgânica, como: estrume, folhas, papel e restos de comida; num material semelhante ao solo - chamado de composto ou húmus (PAPONG *et al.*, 2014).

O poli (ácido láctico) (PLA) é um polímero compostável derivado de fontes renováveis (principalmente amido e açúcar) (LIM; AURAS; RUBINO, 2008). O principal mecanismo de degradação de PLA é a hidrólise - catalisada pela temperatura, seguido pelo ataque bacteriano aos resíduos fragmentados (PAPONG *et al.*, 2014).

Recentemente a capacidade de produção do PLA foi formalmente anunciada como algo em torno de 140.000t/ano para o mercado de *commodities* (UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015).

O termo poli (ácido láctico) causa um pouco de confusão. O PLA comercializado para aplicações de *commodities* é produzido a partir de polimerização por abertura de anel do

lactídeo, que é um dímero do ácido láctico (SAEIDLOU *et al.*, 2012). Portanto, sob o ponto de vista de nomenclatura, a maneira mais correta de chamar este polímero seria poli(lactídeo) ao invés de poli (ácido láctico). No entanto ambos os termos são encontrados na literatura científica (SAEIDLOU *et al.*, 2012).

Outra observação feita por Saeidlou *et al.* (2012), é que PLA não se refere somente a um único polímero e sim a uma família de polímeros com uma gama de propriedades. Devido à natureza quiral do ácido láctico, que é a matéria prima do PLA, têm-se o ácido L-láctico e o ácido D-láctico. Assim, quando PLA é produzido a partir do lactídeo são possíveis três formas: LL -lactídeo, DD -lactídeo e o DL -lactídeo. Os polímeros derivados das formas puras de L ou D são referidos como poli(LL-lactídeo) (PLLA) ou poli(DD-lactídeo) (PDLA) respectivamente.

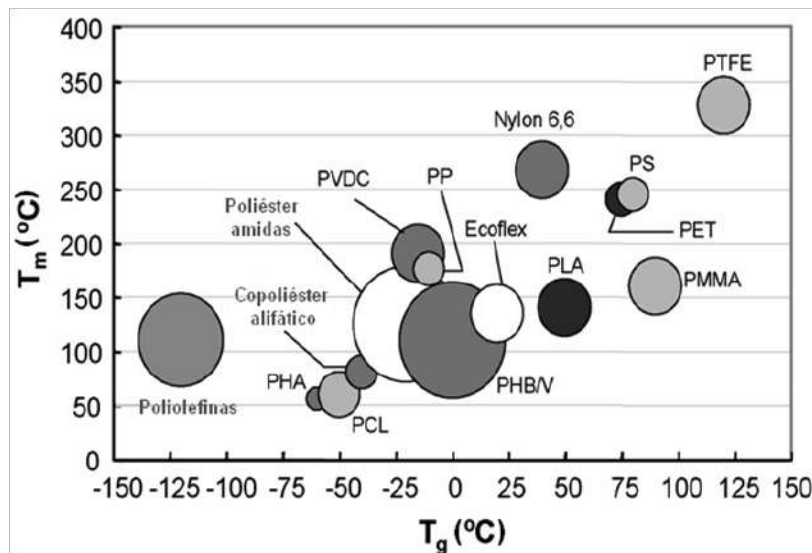
PLA altamente cristalino pode ser obtido com baixo teor da forma D (<2%), ao passo que PLA totalmente amorfo pode ser alcançado com alto teor da forma D (>20%). PLA semicristalino é aquele que possui teor da forma D entre 2 e 20% (REDDY *et al.*, 2013).

Os PLAs comerciais geralmente são constituídos de uma mistura rica em L, poli(DD-lactídeo) (PDLA), visto que a maioria das bactérias utilizadas nos processos de fermentação para produção do ácido láctico produz predominantemente o ácido L-láctico (SAEIDLOU *et al.*, 2012).

Os PLAs comerciais são polímeros termoplásticos, semicristalinos e que exibem, portanto, tanto temperatura de transição vítrea (T_g) como temperatura de fusão (T_m). Acima da T_g (~58 °C) (LIM; AURAS; RUBINO, 2008) o PLA é borrachoso, enquanto que abaixo da T_g ele se torna vítreo, mas ainda possui fluência. Somente quando resfriado à -45 °C ele se comporta como um polímero quebradiço (LIM; AURAS; RUBINO, 2008).

A Figura 4 compara os valores de T_g e T_m do PLA com aqueles de outros polímeros. Conforme mostrado, o PLA tem T_g relativamente elevada e T_m baixa em comparação com outros termoplásticos.

Figura 4 - Comparação das temperaturas de transição vítrea e fusão do PLA com aquelas de outros termoplásticos. Poliolefinas (PA poliamida; PC policarbonato; PEAD polietileno de alta densidade; PEBD polietileno de baixa densidade; PET polietileno tereftalato; PHA poli hidroxialconoato; PHB/V polihidroxibutirato-co-valerato; PLA poli (ácido láctico); PMMA poli (metacrilato de metila); PP polipropileno; PS poliestireno; PVC poli (cloreto de vinila).



Fonte: LIM; AURAS; RUBINO (2008).

Os biopolímeros derivados de fontes renováveis são considerados uma alternativa ambientalmente amigável aos polímeros derivados do petróleo. Além disso, o saldo líquido de dióxido de carbono de biopolímeros é neutro porque o dióxido de carbono (CO₂) liberado durante a produção e o descarte dos biopolímeros é contrabalançado pelo CO₂ consumido durante o crescimento da planta (PAPONG *et al.*, 2014).

A Tabela 1 ilustra o potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por polímeros derivados de fontes renováveis.

Tabela 1 - Potencial de substituição de alguns polímeros provenientes de fontes fósseis por biopolímeros.

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

Fonte: BRITO *et al.*, 2011.

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

PLA tem boas propriedades mecânicas (particularmente o módulo de Young em tração, resistência à tração e resistência à flexão) em comparação com os polímeros tradicionais, tais como polipropileno (PP), poliestireno (PS) e polietileno (PE). No entanto, o

alongamento na ruptura e a resistência ao impacto do PLA são menores do que aquelas do PP, PE, do poli (tereftalato de etileno) (PET), e poliamida (PA). (HAMAD *et al.*, 2015).

Segundo Roberto *et al.* (2015), essas limitações restringem seriamente a aplicação do PLA sob a forma de filme para a indústria de embalagens. Nesse contexto, o trabalho desses autores envolveu o uso de diferentes oligômeros do ácido láctico, em particular oligômeros com grupos carboxílicos ou hidroxilas terminais como plastificantes. De acordo com eles, normalmente a eficiência do plastificante é avaliada em termos de redução da T_g e aumento do alongamento na ruptura durante o ensaio de tração, e depende da miscibilidade do plastificante com o polímero hospedeiro, da massa molar do plastificante e também do teor de plastificante usado.

Os ensaios de tração demonstraram que apenas as misturas com 20 e 25 % (em massa) com ambos os plastificantes apresentaram um comportamento dúctil, com alongamento na ruptura de até 480%, comprovando a eficácia dos oligômeros de PLA como plastificantes.

De fato outros autores já reportaram que plastificantes de baixa massa molar, embora mais efetivos em aumentar a ductibilidade, têm a tendência de migrar para a superfície do polímero (NOTTA-CUVIER *et al.*, 2014).

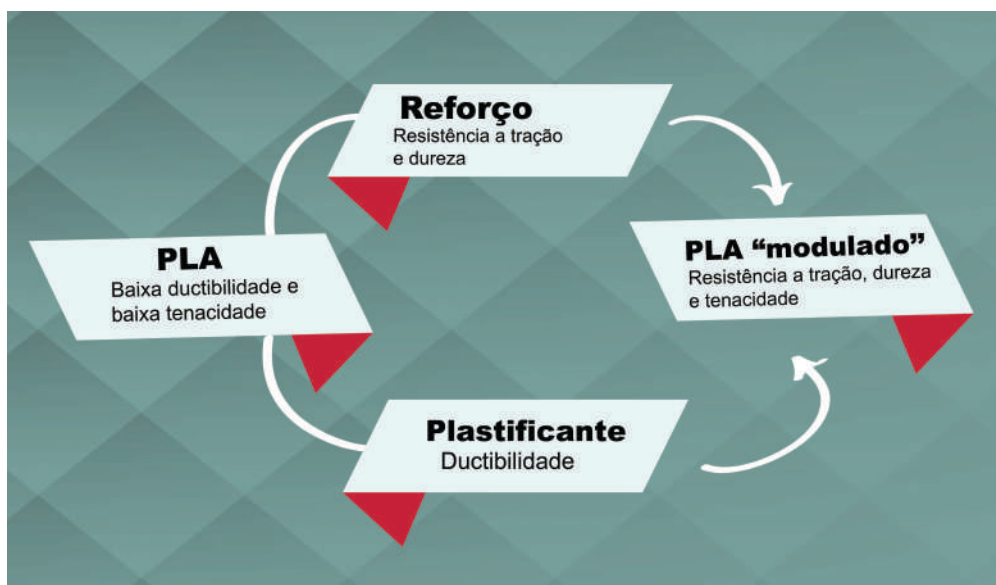
A seleção de um plastificante para filmes de biopolímeros é normalmente feita com base na compatibilidade e biodegradabilidade do plastificante e nas propriedades funcionais desejadas para os filmes (WANG *et al.*, 2014).

Wang *et al.* (2014) estudaram o N-octillactato como potencial plastificante para o PLA. Os autores descreveram o N-octil lactato como uma substância não tóxica encontrada principalmente nas laranjas e outros cítricos sendo, portanto, adequada para ser um agente plastificante para materiais de embalagem de alimentos.

Os principais resultados encontrados pelos autores foram uma pequena perda de transparência com a adição de 5-10% do plastificante em relação ao PLA puro. Além disso, acentuação do efeito nas propriedades térmicas com o aumento do teor de plastificante, redução na resistência à tração e módulo e aumento no alongamento na ruptura.

A redução de algumas das propriedades mecânicas, principalmente módulo e resistência à tração, com a adição do plastificante parece ser a motivação principal para que vários pesquisadores tenham reportado estratégias para melhorar as propriedades mecânicas do PLA. O objetivo de tais estratégias pode ser mais bem compreendido no esquema apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Ilustração da ação do reforço e do plastificante na matriz polimérica.



Fonte: Adaptado de NOTTA-CUVIER *et al.* (2014).

Um exemplo de pesquisa baseada no diagrama da Figura 5 foi reportado por Rashmi *et al.* (2015), na qual os autores se concentraram na tenacificação do PLA sem sacrificar a rigidez e resistência. Com esse propósito, foi produzida uma blenda do PLA com bio poliamida derivada de óleo vegetal (PA 11), na proporção de 80:20 em massa através de mistura por fusão, além da adição de nanotubos de haloisita natural.

Observações realizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram que os nanotubos de haloisita estão seletivamente localizados na fase PA 11. Devido a isso foram formadas estruturas fibrilares regulares associadas com a interface entre os polímeros às quais foi atribuído o aumento significativo da tenacidade em relação ao PLA puro. O alongamento na ruptura em tensão aumentou de 3,6% para 155% (PLA/PA 11 + 2% de haloisita), sem sacrificar a resistência à tração ou o módulo de Young, ao mesmo tempo em que a resistência ao impacto foi dobrada. Tais resultados demonstram a possibilidade de se modular às propriedades do PLA.

A formação de blendas também foi a estratégia adotada por Nerkar *et al.* (2015) para melhorar as propriedades do PLA. No caso de tais autores foram produzidas tanto blendas pela simples combinação de PLA com poli(hidroxiocetanoato) (PHO), um poliéster produzido por fermentação bacteriana, como também blendas reativas desses mesmos polímeros. Essas últimas foram produzidas com auxílio de peróxido de dicumila e de um agente de ligações cruzadas, com o objetivo de alcançar ramificações e ao mesmo tempo evitara formação de estruturas com alto grau de gelificação.

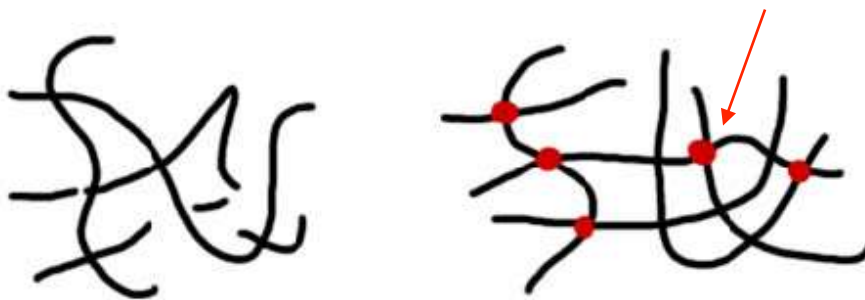
Segundo os autores, a incorporação de PHO ao PLA provocou aumentos da resistência ao impacto e alongamento na ruptura do PLA, porém em detrimento do módulo de Young. Esse resultado foi atribuído à diferença de viscosidade muito grande entre os polímeros, que deu origem a uma morfologia de gotas PHO muito grosseiras na matriz de PLA.

Por outro lado, a viscosidade do PHO foi aumentada na blenda reativa. Com isso foi observada uma melhora significativa na capacidade de processamento dos materiais, enquanto as propriedades mecânicas foram pouco afetadas. Apesar disso, as diferenças observadas nas propriedades térmicas e na morfologia sugeriram que pode haver uma adequação dessa estratégia de modo que resulte em mudanças substanciais nas propriedades mecânicas. De acordo com os autores, este deve ser um tema de uma investigação mais aprofundada.

Yang *et al.* (2008) propuseram a introdução de ligações cruzadas químicas entre as cadeias do PLA. Para isso usaram como agente de ligações cruzadas o isocianurato de triálil com auxílio do peróxido de dicumila para provocar sítios ativos na cadeia de PLA. Tais sítios ativos permitem que o agente de ligações cruzadas se ligue à cadeia através de ligações químicas.

É o mesmo princípio da vulcanização da borracha onde as ligações de enxofre impedem o movimento das cadeias e aumentam as propriedades mecânicas da borracha, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Ilustração da ação das ligações cruzadas (ressaltadas com a seta) em cadeias poliméricas.



Fonte: Autoria própria (2015).

No caso dos autores supracitados, eles reportaram que com aumento do teor de ligações cruzadas, a resistência à tração foi aumentada, a temperatura de fusão foi deslocada para um valor mais baixo e houve aumento da estabilidade térmica. No entanto, segundo esses autores, o aumento da fragilidade do polímero ainda é um problema que precisa ser resolvido.

Ku Marsilla & Verbeek (2015) também usaram peróxido de dicumila para provocar sítios ativos na cadeia de PLA. No caso desses autores o PLA foi modificado com anidrido itacônico através de uma reação química denominada enxertia na qual o anidrido itacônico foi enxertado sobre a cadeia do PLA, tal como está ilustrado na Figura 7. Essa estratégia foi proposta pelos autores para substituir o uso de plastificantes no PLA. Segundo os autores, embora a plastificação seja um procedimento já estabelecido, a elevada quantidade de plastificante requerida (10-20% em massa) para reduzir Tg e melhorar a ductilidade nem sempre é economicamente viável.

Figura 7- Ilustração da enxertia do anidrido itacônico nos sítios ativos da cadeia do PLA.



Fonte: Autoria própria (2015).

De acordo com os autores as propriedades térmicas do PLA enxertado com anidrido itacônico foram significativamente alteradas, levando a uma redução na Tg e um aumento da cristalinidade, dependendo do grau de enxertia. Além disso, o polímero continuou 100% derivado de fonte renovável, visto que o anidrido itacônico é proveniente do ácido itacônico cuja rota principal de obtenção é através de processo biotecnológico utilizando o fungo *Aspergillus terreus* (KLEMENT & BÜCHS, 2013).

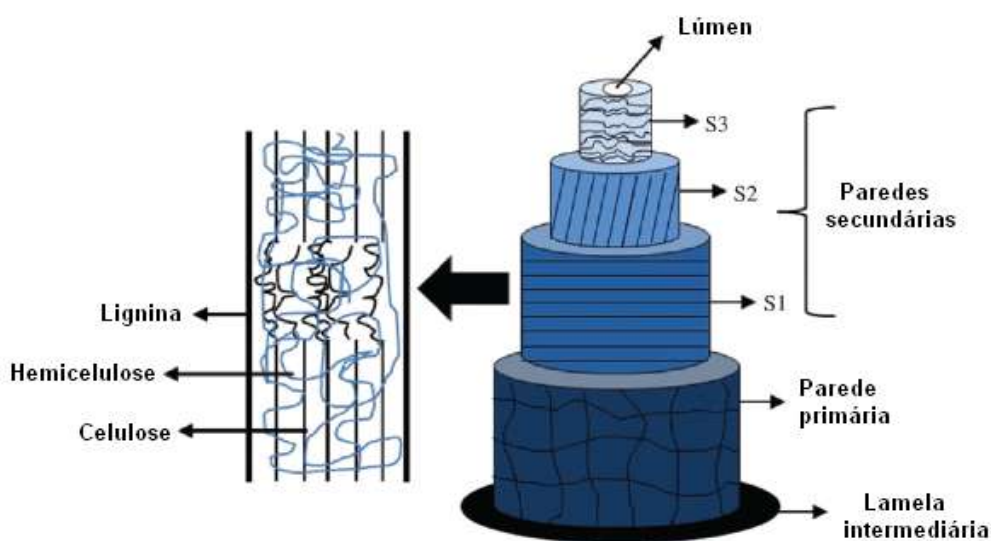
De acordo com Malinowski *et al.* (2015), é sabido na literatura que microesferas influenciam de modo favorável propriedades mecânicas de polímeros tais como módulo de elasticidade, resistência à tração, dureza e resistência à abrasão. Também melhoram as propriedades reológicas e de processamento, facilitando o escoamento do material polimérico através dos canais e reduzindo sua contração no processamento.

Em relação às microesferas de vidro usadas pelos autores para modificar o PLA, foram observados aumentos significativos nos módulos de elasticidade e de flexão. A resistência ao impacto e a resistência à flexão não sofreram alterações acentuadas. A resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram. Segundo os autores o efeito da presença das microesferas de vidro na susceptibilidade à biodegradação do PLA não foi estudado e será objetivo de um próximo estudo.

3.3 Fibras lignocelulósicas e o buriti

Todas as fibras vegetais são compostas de celulose, enquanto as fibras animais consistem de proteínas (JOHN & THOMAS, 2008). Fibras vegetais são fontes renováveis disponíveis na natureza, têm estruturas consideravelmente complexas, definidas por uma grande variedade de compostos orgânicos tais como lignina, hemicelulose, ceras, ácidos graxos, gorduras e pectinas (PEREIRA *et al.*, 2015). A Figura 8 mostra um esquema representando a estrutura de uma fibra vegetal com suas respectivas partes.

Figura 8 - Esquema da estrutura de uma fibra celulósica.



Fonte: PEREIRA *et al.* (2015).

As fibras naturais apresentam morfologia similar, mas elas diferem umas das outras por fatores como: a) área interna dos lumens; b) número de lumens; c) número e tamanho de células das fibras; d) espessura das paredes secundárias; e) a seção reta real (área total menos área do lúmen) (FIDELIS *et al.*, 2013).

De modo geral, quanto menor a área do lúmen e quanto maior é a espessura da parede celular secundária, mais alto é o módulo de Young, isto é, a fibra é mais dura (FIDELIS *et al.*, 2013). A área da seção reta da fibra pode ser relacionada com a resistência à tração e a tendência geral é que quanto menor for a área da seção reta, maior a tensão suportada pela fibra (FIDELIS *et al.*, 2013).

Celulose, hemicelulose e lignina são os três principais constituintes das fibras vegetais. Por esta razão, elas são também chamadas de fibras celulósicas ou lignocelulósicas (PEREIRA *et al.*, 2015).

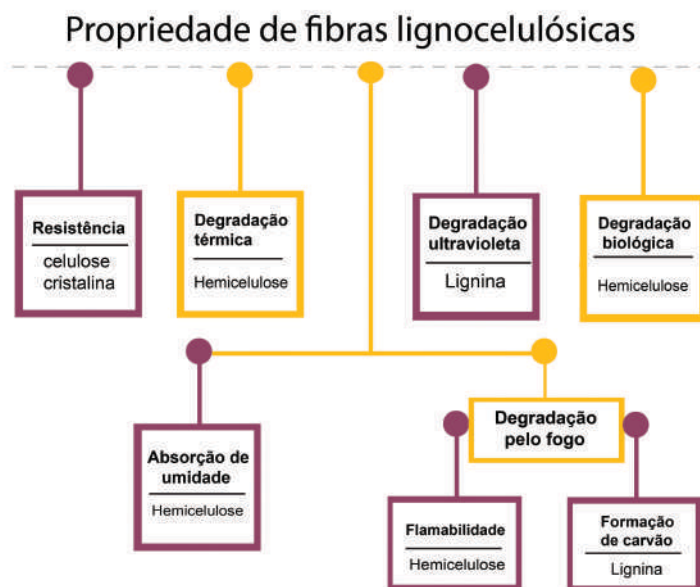
A celulose é o principal componente responsável pela resistência da fibra. Segundo Fidelis *et al.* (2013), a fibra de sizal, por exemplo, tem teor de celulose de 73% e a de juta de 65%. Portanto, de acordo com os autores, o sizal deve ter maior resistência, não somente devido às suas características morfológicas, mas também devido ao seu alto teor de celulose.

A hemicelulose forma a matriz de suporte para as microfibrilas de celulose, mas não é um tipo de celulose, conforme pode dar a entender o termo. É muito hidrofílica e, ao contrário da celulose não é cristalina (JOHN *et al.*, 2008).

A lignina é totalmente amorfa e hidrofóbica; é o composto que dá rigidez as plantas; além de ser considerada um polímero termoplástico com temperatura de transição vítrea (Tg) de cerca de 90 °C e temperatura de fusão em torno de 170 °C (JOHN *et al.*, 2008).

A Figura 9 mostra como cada componente polimérico da parede celular responde pelas propriedades das fibras lignocelulósicas.

Figura 9 - Esquema que relaciona as propriedades das fibras lignocelulósicas com os componentes poliméricos da parede celular.



Fonte: Adaptado de AZWA *et al.* (2013).

De acordo com Satyanarayana *et al.* (1986), as fibras celulósicas são classificadas em três grupos diferentes, dependendo da parte da planta de onde elas são extraídas. No primeiro grupo estão as fibras que ficam entre a casca e o talo interno, tais como linho, juta e rami. No segundo grupo estão as fibras derivadas de folhas, como, por exemplo, da banana,

sizal e do abacaxi. Finalmente o terceiro grupo envolve as fibras ligadas aos frutos e sementes tais como algodão e coco entre outras.

Uma particularidade relevante nas fibras naturais é o impacto ambiental positivo, pois demandam baixa energia para sua produção e são neutras em relação ao dióxido de carbono (CO₂). Ou seja, elas não retornam o excesso de CO₂ para atmosfera durante sua queima ou compostagem (JOHN *et al.*, 2008).

A fibra de buriti (*Mauritia flexuosa*) provém de uma palmeira alta e robusta (FIGURA10.) encontrada na Região Amazônica do Brasil e de países como o Peru e a Bolívia (LAVORATTI *et al.*, 2013).

Figura 10 - Foto de buritizeiros.



Fonte: Autoria própria (2009).

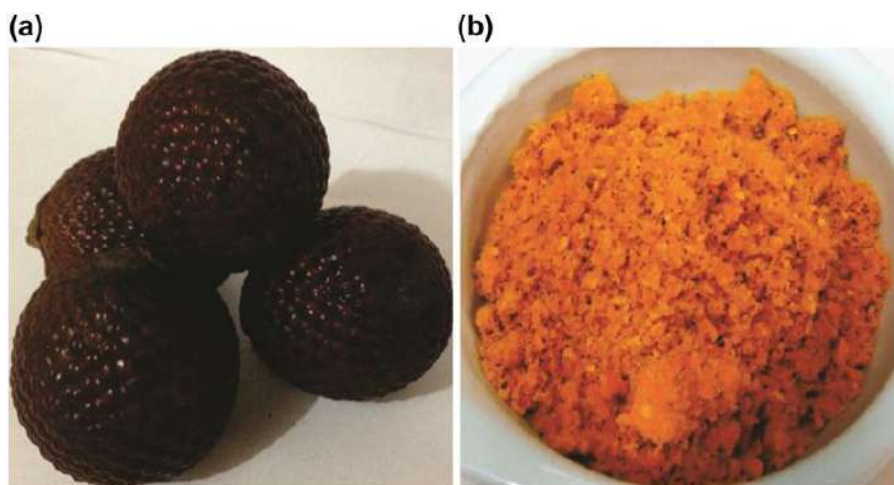
Por sua natureza biológica o buriti tem afinidade por áreas alagadas, igarapés ou igapós, (SHANLEY & MEDINA, 2005).

Do buritizeiro é possível utilizar tudo, desde a raiz até as folhas, suas aplicações são as mais diversas pelas comunidades tradicionais. Utilizam sua palha em artesanato em bolsas, cestaria; brinquedos feitos do pecíolo e; doces e sucos do seu fruto. O seu fruto tem abundância em ferro e vitaminas, A, B e C - possui 20 vezes mais vitamina A (caroteno) do que a cenoura (SAMPAIO & CARRAZA, 2012).

Cândido *et al.* (2015), avaliaram o teor total de compostos carotenoides da polpa do fruto de buriti e demonstraram que o buriti é uma fonte excepcional desse tipo de pigmento. Os frutos da Amazônia (Pará) apresentaram teor mais elevado do que as do Cerrado (Goiás). De acordo com eles, os frutos expostos a altas temperaturas e maior

incidência da luz solar podem ter um aumento do processo carotenogênese. Esse fato explicaria a diferença, visto que a Amazônia é caracterizada por temperaturas mais elevadas e umidade decorrentes da vegetação densa da floresta. Em contraste, os frutos do Cerrado crescem na vegetação de campo aberto, com clima mais seco e temperaturas mais baixas em comparação com a região amazônica. A Figura 11 mostra os frutos do buriti e a sua polpa liofilizada.

Figura 11- Fotografia: (a) frutos da palmeira de Buriti e (b) Polpa do fruto liofilizada.



Fonte: CÂNDIDO *et al.*, 2015.

Carotenóides são conhecidos por sua ação poderosa como antioxidantes (ZANATTA *et al.*, 2010). Um antioxidante tem ação sobre o oxigênio atômico que é uma espécie ativa conhecida como radical livre que pode ser gerada através de espécies citotóxicas ou através da exposição à radiação UV. Zanatta *et al.* (2010) testaram a ação antirradiação UVA e UVB do óleo extraído do fruto do buriti. Segundo eles, emulsões preparadas com o óleo de buriti podem ser consideradas como potenciais carreadores de precursores antioxidantes e também como adjuvantes em loções para proteção solar. No entanto, os autores foram cautelosos e concluíram que a eficácia do óleo de buriti contra a radiação UVA e UVB deve ser reavaliada.

Koolen *et al.* (2013) realizaram estudos nos quais foram reveladas ações antioxidante e antimicrobiana nas folhas de buriti, tronco e extratos do seu fruto devido aos compostos fenólicos presentes. Segundo os autores, antioxidantes naturais protegem o corpo humano da ação de radicais livres e retardam o progresso de muitas doenças crônicas. Os ensaios realizados pelos autores revelaram propriedades antioxidantes no buriti, porém mais fracas do que as propriedades encontradas em frutos de outras espécies de palmeiras da região

da Amazônia. Ainda de acordo com os mesmos autores, os testes antimicrobianos demonstraram que os frutos do buriti dispõem de atividade antimicrobiana moderada.

Oliveira *et al.* (2013) caracterizaram as folhas da palmeira do buriti e conseguiram isolar 6 flavonóides. A esta classe de substâncias são atribuídos diversos efeitos biológicos que incluem, entre outros: ação anti-inflamatória, hormonal, anti-hemorrágica e anticâncer. São ainda responsáveis pelo aumento da resistência capilar e também denominados de fator P (ou substância P), auxiliando na absorção da vitamina C. Entretanto, o efeito mais importante é a propriedade antioxidante.

Cantu-Jungles *et al.* (2015) isolaram e caracterizaram polissacarídeos pécticos da parede celular primária a partir do extrato aquosos da polpa do fruto de buriti. A pectina é um biopolímero que faz parte dos polissacarídeos pécticos que vem sendo largamente utilizado. Segundo eles o alto teor de pectina nos frutos agrega valor aos mesmos.

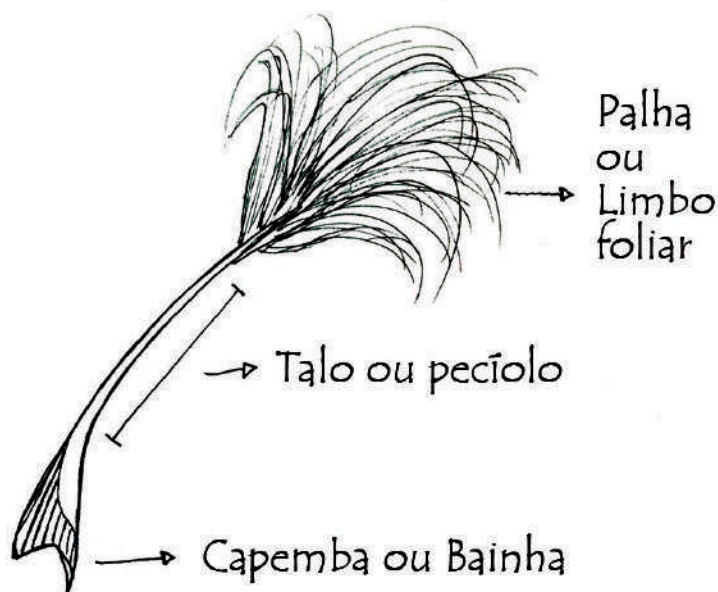
De acordo com Monteiro *et al.* (2010), o pecíolo do buriti pode ser usado como bioespuma. Essa aplicação é devida a sua baixa densidade ($0,1 \text{ g cm}^{-3}$) associada com a baixa tendência em absorver umidade e porosidade aberta. Ainda segundo esses autores tal material apresenta fratura dúctil, mesmo à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C), o que o torna apto a ser aplicado como isolante térmico em temperaturas bem baixas. O aspecto do pecíolo de buriti é mostrado na Figura 12. A parte da palmeira de buriti de onde é coletado o pecíolo está ilustrada na Figura 13.

Figura 12 - Pecíolo de buriti (bioespuma).



Fonte: MONTEIRO et al. (2010).

Figura 13- Partes da folha da palmeira do Buriti.



Fonte: Adaptado de SAMPAIO & CARRAZA (2012).

De acordo com Pardauil *et al.* (2011) o óleo de buriti possui cerca de 61% de ácido oléico em sua composição que é fonte de ômega-6, que faz parte das conhecidas gorduras boas. Isto é, a elas são atribuídas diversos benefícios para saúde tais como: proteção contra pressão arterial alta, combate ao excesso de colesterol ruim e combate ao excesso de glicose.

A resistência à oxidação de um óleo ou gordura é conhecida como estabilidade oxidativa e pode ser expressa como o período de tempo necessário para a formação de produtos secundários derivados de reações de auto-oxidação que ocorrem durante o armazenamento desses compostos (PARDAUIL *et al.*, 2011). Esta reação pode ser caracterizada pelo surgimento de odores desagradáveis que pioram progressivamente até que o óleo ou gordura atinge o cheiro característico de gordura rançosa. A estabilidade oxidativa do óleo de buriti foi investigada por Pardauil *et al.* (2011) que concluíram que esse óleo é altamente estável.

Durães *et al.* (2006) reportaram que é possível utilizar o óleo de buriti para melhorar propriedades de absorção e emissão de luz de polímeros tais como poli (metacrilato de metila) (PMMA) e poliestireno (PS). Tais autores investigaram as propriedades de absorção e fotoluminescência na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do PMMA e PS incorporados com óleo de buriti. Segundo os autores, a propriedade de emissão de luz em polímeros possibilita, por exemplo, a construção de diodos emissores de luz (LEDs).

O estudo dos autores revelou que tanto o óleo de buriti/PS quanto o óleo de buriti/PMMA, apresentaram forte absorção de radiação nas regiões do visível e ultravioleta com o máximo da absorção deslocando-se para maiores comprimentos de onda com o aumento do teor de óleo de buriti. Um comportamento semelhante foi observado em relação aos fenômenos de fotoluminescência. A incorporação do óleo de buriti nas matrizes de PMMA e PS permitiu obter polímeros que absorvem radiação UV e visível e emitem luz.

Schlemmer, Sales & Resck (2010) usaram óleo de buriti como plastificante em blendas de amido termoplástico (TPS)/PS. Plastificantes são aditivos muito empregados em materiais poliméricos para melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. São substâncias com a massa molecular menor em relação ao polímero e formam com ele um material aparentemente homogêneo, mais macio, mais flexível e mais fácil de processar.

Os resultados encontrados sugeriram que o óleo de buriti quando usado como plastificante do amido produz blendas termicamente mais estáveis do que o amido plastificado com glicerol que é o plastificante mais usado.

3.4 Compósitos bio baseados de PLA e fibras lignocelulósicas

O uso de materiais lignocelulósicos para preparação de compósitos já é conhecido desde a década de 1940, em especial para aplicações em aeronaves. No entanto, por várias razões, tais como as propriedades superiores de fibras sintéticas e indisponibilidade de dados completos das diferentes fibras lignocelulósicas, a utilização desses compósitos diminuiu até os anos 1980. Desde então, a motivação para utilização de fibras lignocelulósicas (LC) vêm aumentando (SATYANARAYANA *et al.*, 2009).

Segundo Pereira *et al.* (2015), as fibras lignocelulósicas são apontadas como inovação na pesquisa de novos materiais por terem baixo custo, biodegradabilidade, reciclabilidade e por não serem abrasivas durante o processamento. Além disso, por apresentar baixa densidade as fibras vegetais têm a característica de melhorar as propriedades mecânicas das matrizes poliméricas produzindo compósitos com altas propriedades mecânicas específicas. Além disso, não produzem nenhum impacto sobre o aquecimento global (MORIANA *et al.*, 2014; GRAUPNER *et al.*, 2009).

Faruk *et al.* (2012), em uma abrangente revisão sobre bicompositos reforçados com fibras naturais, reportou a investigação de compósitos bio baseados de PLA com 30% em massa de fibras de abacá e celulose sintética. Abacá (*Musa textilis*) ou cânhamo de Manila é

um tipo de bananeira nativa das Filipinas. As fibras são procedentes dos pecíolos de suas folhas e são muito resistentes à tensão e à deterioração por efeito da água doce ou salgada.

Dentre os resultados reportados, estão o aumento da resistência à tração e módulo pelos fatores de 1,45 e 1,75 respectivamente no PLA reforçado com fibras de celulose sintética. Já com o reforço de fibras de abacá o módulo e a resistência à tração foram aumentados pelos fatores de 2,40 e 1,20 respectivamente.

Graupner *et al.* (2009), descreveram a produção através de moldagem por compressão de compósitos de PLA reforçados com 40% em massa de fibras de algodão, cânhamo, kenaf (*Hibiscus cannabinus*) e celulose sintética (Liocel). De modo geral os resultados em termos de propriedades mecânicas ficaram muito aquém daqueles calculados através da regra das misturas (Equação 1).

$$\sigma_c = \sigma_F \cdot \varphi_F + \sigma_M \cdot (1 - \varphi_F) \quad (1)$$

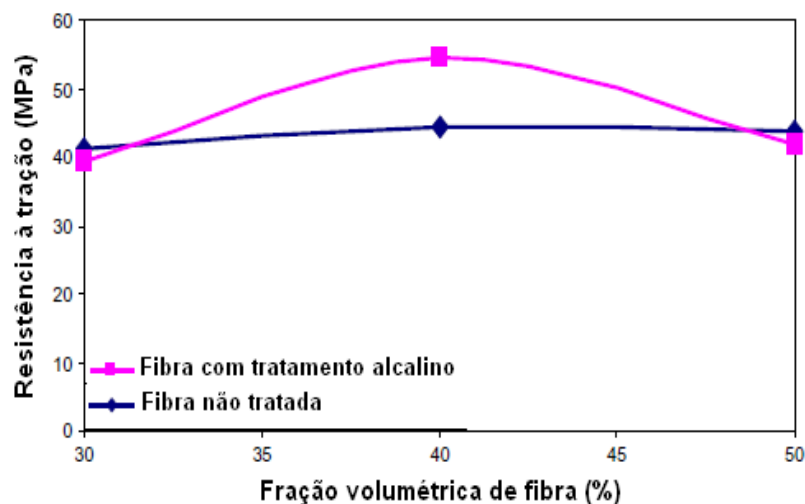
Onde σ_c é a resistência à tração do compósito, σ_F é a resistência à tração das fibras, σ_M é a resistência à tração da matriz e φ_F é o teor volumétrico de fibras no compósito.

Segundo os autores, ficou demonstrado que altos valores de resistência à tração nos compósitos somente serão alcançados através do aumento da interação fibra/matriz. Para isso os compósitos devem contar com promotores de adesão, agentes de acoplamento ou plastificantes.

Ku *et al.* (2011) também abordaram a questão da necessidade de maior interação fibra/matriz para que sejam alcançados aumentos relevantes nas propriedades mecânicas. De acordo com esses autores, a dificuldade de adesão fibra/matriz também é causada pela presença de das substâncias não celulósicas nas fibras (hemicelulose, lignina e pectina).

Segundo esses autores o tratamento alcalino com hidróxido de sódio nas fibras, também chamado de mercerização, aumenta a rugosidade na superfície das fibras, além de remover lignina, cera e óleos da superfície das fibras celulósicas. O efeito desse tipo de tratamento químico na resistência à tração de compósitos de PLA e fibra de cânhamos foi ilustrado conforme a Figura 14.

Figura 14 - Resistência à tração de compósitos PLA/fibra de cânhamo tratada e não tratada de acordo com o teor de fibras.



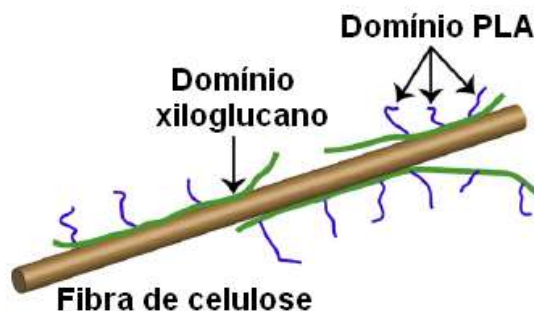
Fonte: KU *et al.* (2011).

Le Moigne *et al.* (2014) encontraram resultados favoráveis para o pré-tratamento de mercerização combinado com a silanização de fibras de linho em compósitos PLA/fibra de linho. De acordo com eles, as propriedades mecânicas dos compósitos bio baseados de PLA carregados com 20% em massa de fibras de linho demonstraram propriedades mecânicas superiores em relação aqueles somente com a silanização das fibras sem o pré-tratamento de mercerização.

Marai *et al.* (2012), sintetizaram um compatibilizante alternativo para potencial aplicação em compósitos de PLA e celulose. De acordo com eles o xiloglucano, um polissacarídeo derivado de sementes da árvore de tamarindo (*Tamarindus indica*) possui uma grande afinidade com as fibras de celulose devido à estrutura de seu esqueleto também ser composta de celulose.

Nesse contexto a estratégia desses autores consistiu em enxertar cadeias de PLA na cadeia de xiloglucano para formar ligações covalentes entre tais macromoléculas e preparar um novo compatibilizante para compósitos PLA/fibras de celulose. Dessa forma o material resultante ficou com um domínio de xiloglucano para adesão das fibras e um domínio de cadeias de PLA enxertadas para adesão do PLA (FIGURA15).

Figura 15 - Representação esquemática do xiloglucano enxertado com PLA adsorvido na fibra de celulose.



Fonte: MARAIS *et al.* (2012).

De acordo com Jandas, Mohanty & Nayak (2013), somente a modificação superficial da fibra natural não é suficiente para incorporar aos compósitos bio baseados as propriedades solicitadas para determinada aplicação. Segundo os autores isso pode ser devido aos grandes vazios criados nos interstícios dos compósitos bio baseados com a presença das fibras naturais. Tais vazios podem provocara fratura prematura durante o ensaio mecânico. A fim de superar esse inconveniente os autores propuseram adicionar argilas laminadas que promovem intercalação/esfoliação do polímero entre seus espaços interlamelares.

Esse método foi empregado pelos autores na produção de compósitos bio baseados de PLA reforçados com fibra de banana com diferentes tratamentos superficiais e nanoargila Cloisite 30B. Os tratamentos superficiais na fibra de banana envolveram dois agentes de acoplamento diferentes à base de silano e também a mercerização da fibra com hidróxido de sódio.

Conforme reportado pelos autores, ficou comprovado que os tratamentos superficiais da fibra de banana é uma maneira aceitável de aumentar a interação interfacial entre a fibra de banana e o PLA. Além disso, as novas funcionalidades incorporadas ao sistema, principalmente pelo silano, criaram pontes de redes interpenetrantes entre o PLA, as fibras e a argila. Em decorrência disso os compósitos bio baseados apresentaram alto desempenho em termos de propriedades mecânicas, térmicas e de resistência à flamabilidade. O protótipo desenvolvido com um dos novos compósitos bio baseados produzidos está apresentado na Figura16.

Figura 16 - Protótipo desenvolvido para talheres biodegradáveis de PLA/fibra de banana tratada com silano/argila Cloisite 30B.



Fonte: JANDAS, MOHANTY & NAYAK (2013).

Kovacevic *et al.* (2015) também utilizaram nanoargila (montmorilonita) em compósitos bio baseados formados por matriz de PLA e reforço de fibras lignocelulósicas conhecidas como vassoura espanhola ou vassoura de tecelão (*Spartium junceum L.*) Nesse caso porém, o objetivo principal da introdução de pequena quantidade da argila laminada foi melhorar a resistência à flamabilidade dos compósitos bio baseados. Durante a queima, a argila produz carvão capaz de diminuir a propagação da chama, reduzindo a fumaça e o calor liberado.

Além disso, os autores usaram ácido cítrico como reticulante para aumentar a estabilidade térmica dos compósitos bio baseados. Esse ácido é conhecido como reticulante ambientalmente amigável e nesse caso as ligações cruzadas são formadas entre a carboxila do ácido e as hidroxilas tanto da fibra quanto da argila. Segundo relato dos autores, apesar do papel de cada componente estar bem consolidado na literatura, a estabilidade térmica dos compósitos bio baseados não aumentou. Esse resultado foi atribuído à quantidade inapropriada de argila, o que pode ter provocado o aparecimento de vazios no compósitos bio baseado.

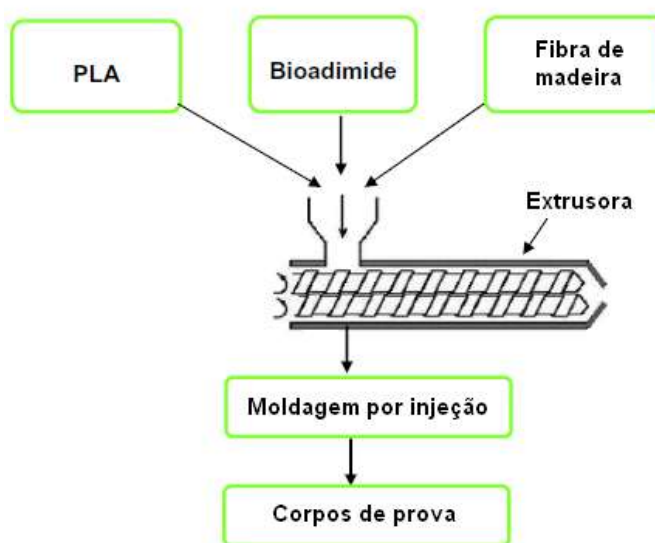
Ao contrário da maioria das pesquisas reportadas, do ponto de vista de Faludi *et al.* (2013) a adesão interfacial entre fibras lignocelulósicas e PLA é bastante forte. Segundo eles usualmente o processo de deformação micromecânico dominante é a fratura das fibras, o que leva a resistência dos compósitos. Por outro lado os autores ressaltam que os compósitos podem mostrar um comportamento anômalo quando é usado um alto teor de fibras. Nesse caso as fibras perdem sua capacidade de reforço e tanto o módulo como especialmente a resistência dos compósitos pode cair drasticamente.

O teor crítico de fibras influencia mais acentuadamente os compósitos que usam fibras de alta razão de aspecto. De acordo com os autores, a análise microscópica indicou a formação de uma rede por razões puramente geométricas. A resistência inerente de tal rede é muito pequena devido às forças fracas que agem entre as fibras. Essa resistência inerente fraca torna as estruturas dos compósitos muito sensíveis às condições de processamento, diminuindo a resistência, reprodutibilidade e confiabilidade.

Uma pequena redução da resistência à tração com o aumento da fração volumétrica de carga também foi observada em bicompositos de PLA e pó de caroço de azeitona (KOUTSOMITOPOULOU *et al.*, 2014).

Awal, Rana & Sain (2015), investigaram o papel do bioaditivo *Bioadimide 500* em compósitos bio baseados formados por PLA e fibras de madeira. Tal aditivo é usado para aumentar a vida útil de biopoliésteres e estabilizar a viscosidade no estado fundido durante o processamento. O processo de fabricação dos compósitos bio baseados foi ilustrado pelos autores conforme a Figura 17.

Figura 17 - Processo de fabricação de compósitos bio baseados de PLA reforçados com fibras de madeira.



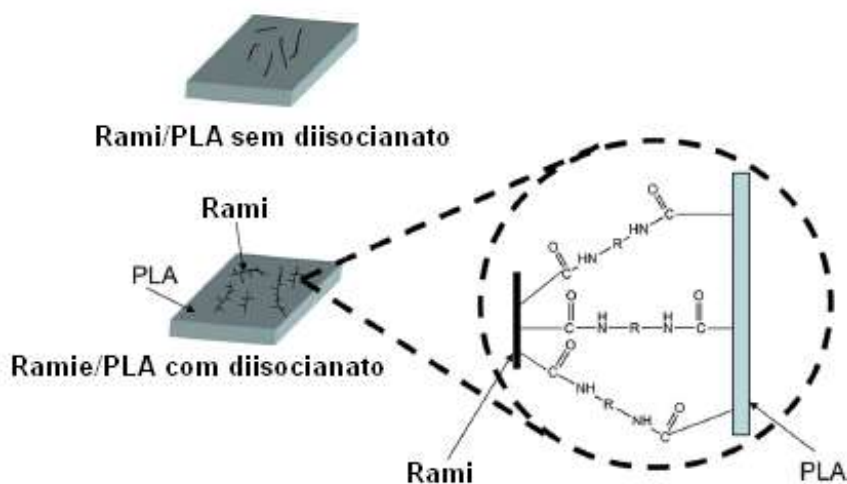
Fonte: AWAL, RANA & SAIN (2015).

De acordo com os autores a presença do bioaditivo melhorou consideravelmente a processabilidade dos compósitos. Segundo eles, o bioaditivo aumentou ligeiramente a adesão entre as fibras e a matriz e em decorrência disso os compósitos com o bioaditivo apresentaram propriedades mecânicas superiores quando comparados ao PLA puro e compósito sem bioaditivo.

Csikós *et al.* (2015), prepararam agentes de acoplamento via enxertia de anidrido maleico em PLA para aumentar a adesão entre fases em compósitos PLA/fibras de madeira. De acordo com os autores, o polímero funcionalizado demonstrou ser um agente de acoplamento eficiente resultando no aumento da resistência dos compósitos bio baseados. Os testes realizados provaram que nos compósitos bio baseados com agente de acoplamento o processo de deformação local dominante foi a fratura das fibras. Nos compósitos bio baseados o agente de acoplamento foi observado o descolamento das fibras da matriz.

Yu *et al.* (2015) usaram diferentes diisocianatos como compatibilizantes em compósitos de PLA e fibras de rami (*Boehmeria nivea*). Isocianato é um grupo funcional altamente reativo de átomos $-N=C=O$ (nitrogênio, carbono, oxigênio). Um composto que tem dois desses grupos é chamado de diisocianato. Conforme reportado pelos autores, a presença de diisocianatos nos compósitos melhorou as propriedades mecânicas e térmicas. De acordo a morfologia da superfície fraturada observada por MEV a presença dos diisocianatos provocou a melhora na adesão interfacial entre as fibras de rami e o PLA. A Figura 18 ilustrou a função compatibilizante do diisocianato servindo com “ponte” entre a matriz e as fibras.

Figura 18 - Ilustração do mecanismo de aumento da interface entre as fibras de rami e a matriz de PLA usando diisocianato como compatibilizante.



Fonte: YU *et al.* (2015).

As fibras de buriti (*Mauritia flexuosa*), objeto da presente proposta de pesquisa, já foram usadas como reforço em matriz de resina termofixa derivada de cardanol e formaldeído (SANTOS *et al.*, 2010). Cardanol é um composto líquido fenólico, subproduto da casca da castanha de caju. As fibras foram usadas de três formas: não tratadas, mercerizadas e silanizadas. De acordo com os autores, a mercerização induziu a rugosidade na superfície das fibras e apresentou os melhores resultados em termos de adesão fibra/matriz.

Portela *et al.* (2010), cortaram manualmente fibras do pecíolo de buriti e usaram as mais finas (0,35-0,45 mm) para produzir compósitos com as fibras alinhadas em matriz de poliéster. A Figura 19 ilustra os pecíolos de buriti e as fibras usadas na pesquisa desses autores.

Figura 19 - Pecíolos de buriti e suas fibras.



Fonte: PORTELA *et al.* (2010).

Segundo os autores, os compósitos apresentaram aumentos significativos na resistência à tração e módulo com o aumento do teor de fibras (0-40%). De acordo com eles, a eficácia do reforço pode ser atribuída ao fato de terem usado as fibras mais finas que são mais resistentes. Nesse caso as fibras agiram como barreira à propagação de trincas apesar da fragilidade da matriz.

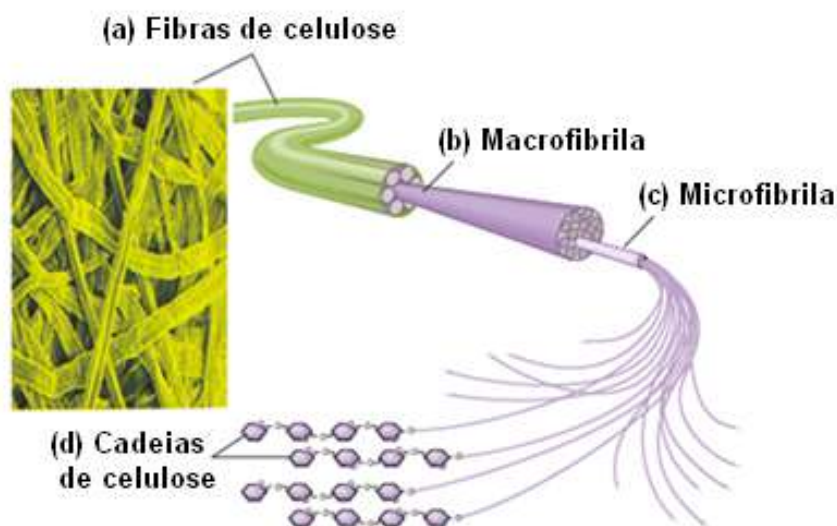
Por outro lado, foi observado através de MEV da superfície rompida no ensaio mecânico que em alguns corpos de prova as fibras estavam completamente separadas da matriz. Isso, segundo os autores, é indicativo da propagação de trincas longitudinais entre a fibra e a matriz de poliéster, consequência da fraca resistência da interface fibra/matriz.

3.5 Nanocompósitos bio baseados de PLA e nanorreforços de celulose

A celulose pode ser originada a partir de biossíntese (celulose bacteriana) realizada pela bactéria *Acetobacter Xylina*, e nesse caso é um produto com maior grau de pureza e livre de cera, lignina, pectina e hemiceluloses presentes nas celuloses derivadas de matéria vegetal. Entretanto, sob o ponto de vista de produção industrial e comercialização, ainda possui um custo relativamente alto. Por isso, a celulose derivada de plantas é preferida para produção em maior escala (UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015).

A celulose foi isolada da matéria vegetal pela primeira vez em 1839 pelo químico francês Anselme Payen (UMMARTYOTIN; MANUSPIYA, 2015). Ela é encontrada na parede celular das plantas em feixes vasculares que orientam as cadeias da celulose ao mesmo tempo em que servem de suporte de proteção contra forças externas aplicadas (FIGURA 20).

Figura 20 - Ilustração da morfologia de celulose vegetal.



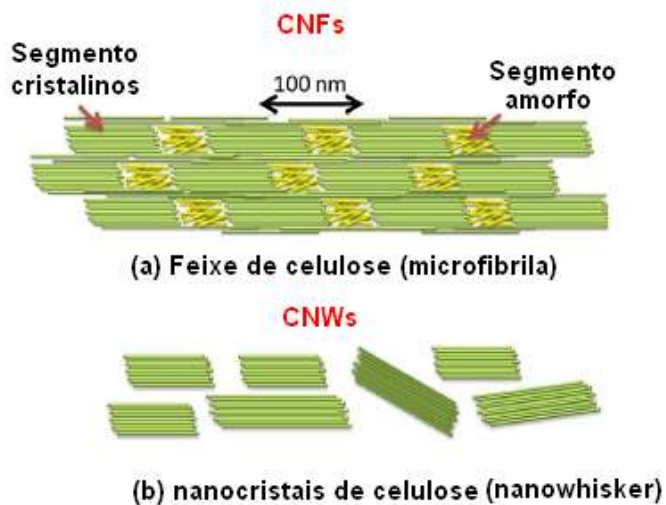
Fonte: Domínio público (n/d).

Existem dois tipos de nanorreforços que podem ser obtidos a partir da celulose, a saber: nanofibras de celulose (NFCs) e nanocristais de celulose (NCC) (REDDY *et al.*, 2013).

Nas estruturas da parede celular de vegetais, os nanocristais de celulose (nanocristais) estão ligados entre si por segmentos amorfos de holocelulose formando micro / nanofibrilas que constituem as fibras de celulose individuais.

Portanto, para obtenção dos nanocristais as regiões amorfas devem ser removidas e isso pode ser feito através de várias técnicas, sendo a mais comum a hidrólise ácida que promove a desconstrução das microfibrilas e o aparecimento de nanoestruturas cristalinas. O termo nanocristais (NCC) é usado para designar nanofibras cristalinas alongadas semelhantes a uma haste, enquanto que a designação "micro / nanofibrilas" deve ser usada para designar micro e nanofibras (NFCs) longas e flexíveis semelhantes a hastes alongadas que consistem de cadeias alternadas de celulose cristalina e celulose amorfa (FIGURA 21) (TONOLLI, *et al.*, 2012).

Figura 21 - Ilustração esquemática: (a) microfibrila (NFCs) e (b) nanocristais (NCC).

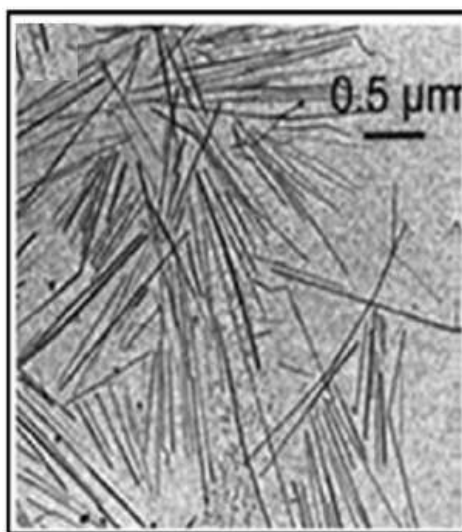


Fonte: Adaptado de REDDY *et al.* (2013).

Segundo Abdul Khalil *et al.* (2012), um dos primeiros relatos sobre a obtenção de nanocristais de celulose foi apresentado em 1995. De acordo com esses autores, mantas de tunicado, um animal vermiforme do mar, foram cortadas em pequenos fragmentos e branqueadas, seguido por um processo de desintegração. A suspensão resultante foi então hidrolisada com ácido sulfúrico 55 % (m/m).

As imagens de MEV apresentadas revelaram nanocristais de celulose altamente cristalinos em formato de hastes com diâmetros e comprimentos em escala nanométrica (FIGURA 22).

Figura 22 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de *nanocristais* obtidos a partir de tunicados.



Fonte: ABDUL KHALIL *et al.* (2012).

O Capim Dourado (*Syngonanthus nitens*)(CD) é uma fibra lignocelulósica nativa da região do Jalapão, estado de Tocantins no Brasil. CD foi usado por Siqueira *et al.* (2010) como fonte de celulose para obtenção de nanocristais de celulose. As etapas do procedimento usado foram descritas em detalhes pelos autores. Brevemente, primeiramente as fibras foram trituradas até que fosse obtido um pó fino e tratadas com solução de hidróxido de sódio (soda cáustica).

Essa etapa visou purificar a celulose removendo outros constituintes da fibra. Posteriormente foi realizado o branqueamento das fibras, a desintegração do feixe de microfibrilas e em seguida a hidrólise ácida com ácido sulfúrico para remoção da matéria amorfa. Com isso os nanocristais de celulose (NCC) foram liberados na água formando uma suspensão coloidal. Segundo os autores, foram obtidos NCC com razão de aspecto em torno de 67, comparável aos NCC de tunicato.

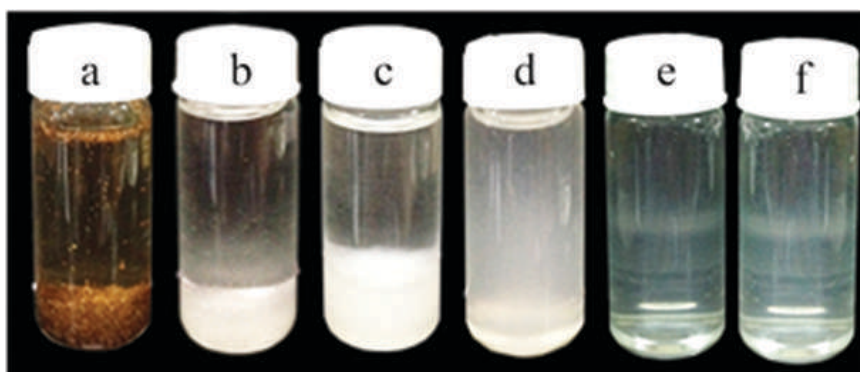
Abraham *et al.* (2011) propuseram como alternativa ao uso de ácido sulfúrico concentrado para etapa da hidrólise um método que combina um ácido mais fraco em conjunto com a técnica de explosão de vapor. Essa técnica é assim chamada porque submete a fibra à alta pressão em autoclave pressurizada durante um período de tempo e em seguida a pressão é aliviada instantaneamente dando origem a fibras nanométricas a partir de diversas fontes vegetais, a saber, banana, juta e folhas de abacaxi.

Resíduo de papel, sendo uma biomassa celulósica, já foi reportado como potencial fonte de matéria-prima para a produção de NCC. Conforme foi reportado por Danial *et al.* (2015), a concentração da suspensão de NCC resultante foi cerca de 0,04%, ou seja 0,44 mg / mL, e o rendimento foi de 19%. Este rendimento foi descrito como ligeiramente inferior em comparação com o valor de 20% para NCC extraídos de celulose microcristalina e bem inferior ao rendimento percentual de NCC obtidos a partir de polpas de madeira (33-50%). Por outro lado, a produção de NCC a partir de resíduos de papel foi colocada como uma alternativa para a reciclagem de papel com o intuito de resolver a questão dos sub produtos gerados pela reciclagem de papel para produzir papel (papel reciclado).

De acordo com Zhao *et al.* (2015), existem poucos relatos na literatura sobre a extração e aplicação de micro e /ou nanofibrilas de pecíolo da palmeira de coco (*Cocos nucifera L.*). A pesquisa dos autores teve como objetivo converter os pecíolos que caem naturalmente das palmeiras de coco, que são considerados como resíduos indesejáveis, em micro/nano fibrilas de celulose que são produtos de alto valor agregado. Os autores descreveram muito bem as etapas dos tratamentos químicos sofridos pelo pecíolo moído até

que fossem alcançadas dispersões de micro /nano celulose. Na Figura 23a a graxa e os extrativos foram removidos, em seguida foi retirada a lignina através do branqueamento do pó desengraxado (FIGURA 23b). A Figura 23c mostra a lama de celulose purificada após a remoção, através de hidrólise com hidróxido de potássio (tratamento alcalino), da hemicelulose, amido residual e pectina. As dispersões foram alcançadas quando a celulose purificada foi submetida a três tratamentos mecânicos diferentes: trituração (FIGURA 23d), trituração seguida de sonificação (FIGURA 23e) e trituração seguida de alta homogeneização (FIGURA 23f). No caso dessa pesquisa não houve destruição do material amorfo das nanofibrilas para obtenção de NCC.

Figura 23 - Fotografia do pó de pecíolo de coco em diferentes estágios: (a) desengraxado, (b) branqueado, (c) tratamento alcalino, (d), (e), (f) diferentes tratamentos mecânicos.



Fonte: ZHAO *et al.*(2015).

O método mais eficaz e promissor para ampliar a aplicação do PLA é a combinação de PLA com uma pequena concentração de nanopartículas (ZHANG *et al.*, 2015). Nanoestruturas derivadas de celulose têm sido utilizadas para melhorar as propriedades do PLA dando origem a nanocompósitos de PLA, ou nanocompósitos bio baseados de PLA pelo fato da matriz polimérica tanto quanto o nanorreforço serem derivados de fontes renováveis (REDDY *et al.* 2013). NCC, por exemplo, têm grande potencial para uso como nanorreforço em PLA devido as suas excepcionais propriedades intrínsecas tais como alta área superficial, baixa densidade e alta resistência mecânica, além de possuírem diâmetros menores do que um décimo do comprimento de onda da luz visível e, portanto, não provocam dispersão de luz mantendo a transparência do polímero (REDDY *et al.* 2013).

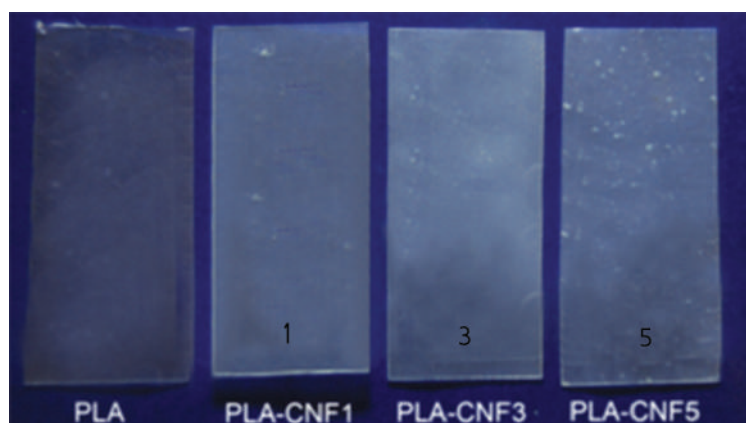
Um desafio ao usar nanorreforços de celulose é que, devido às suas superfícies polares, é difícil de dispersá-los uniformemente numa matriz não polar, como é o caso do PLA. Além disso, esse tipo de nanoestrutura com sua enorme área superficial tem tendência à agregação durante a secagem (REDDY *et al.*, 2013).

Várias estratégias vêm sendo adotadas para superar esse inconveniente. Jonoobi *et al.* (2010), por exemplo, reforçaram a matriz de PLA com nanofibras (NFCs) extraídas da polpa de kenaf (*Hibiscuscannabinus L.*). Os nanocompósitos foram preparados em duas etapas. Primeiramente foi preparado um *masterbatch* de nanofibras. Um *masterbatch* é um composto plástico de um ou mais aditivos em alta concentração, e é muito usado na indústria de transformação de plásticos para se dispersar, por exemplo, pigmentos na matriz plástica.

No caso dos autores eles dissolveram PLA em uma mistura de acetona e clorofórmio. Separadamente fizeram um procedimento de troca de solventes com acetona na dispersão aquosa das NFCs. Depois disso misturaram as duas soluções, verteram em uma placa de Petri (molde) e secaram até formação de filme. Finalmente para obter o *masterbatch* o filme foi triturado.

A segunda etapa envolveu a preparação dos nanocompósitos e para que os autores fizeram a mistura a seco do *masterbatch* de NFCs com os *pellets* de PLA nas quantidades adequadas para obtenção de nanocompósitos com teores de 1, 3 e 5% (m/m) de nanofibra e processaram as misturas em extrusora de dupla rosca. Segundo os autores, embora tenha sido observada uma tendência de aumento das propriedades mecânicas com o aumento do teor de nanofibra, foram observados pequenos pontos brancos, principalmente no nanocompósito com 5% de nanofibra, denotando agregação das mesmas conforme foi mostrado pela Figura 24.

Figura 24 - Comparação visual da transparência do PLA e seus nanocompósitos.



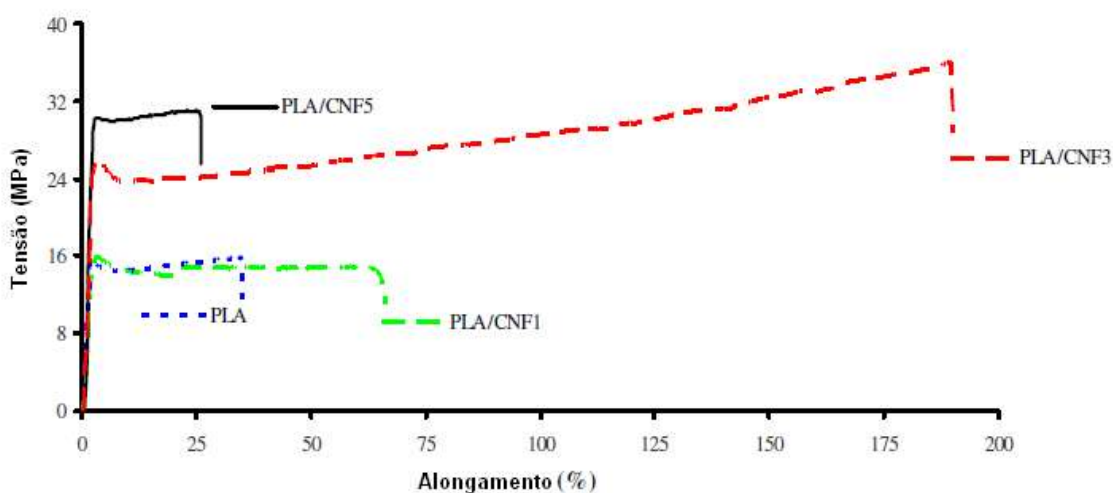
Fonte: Adaptado de JONOABI, *et al.*, (2010).

Muitos estudos envolvendo a produção de nanocompósitos têm sido realizados utilizando a técnica de vazamento com solvente (*casting*). Com uma técnica desse tipo, Abdul khani *et al.* (2014), produziram nanocompósitos PLA/NFCs. Nesse caso os autores não fizeram a extração das nanofibras de celulose e sim as adquiriram de um fornecedor sob a

forma de gel aquoso a 3% (m/v). Segundo eles as NFCs foram modificadas através de uma reação química denominada acetilação para torná-las mais hidrofóbicas e, portanto, mais compatíveis com a matriz de PLA. O mesmo procedimento de troca de solventes entre acetona e clorofórmio foi usado pelos autores a fim de possibilitar a dispersão das nanofibras na matriz de PLA.

O principal resultado reportado pelos autores foi a mudança nas propriedades mecânicas do PLA puro com a formação dos nanocompósitos e foi apresentado conforme a Figura 25.

Figura 25 - Curva tensão-deformação derivada de ensaio mecânico em tração.



Fonte: ABDUL KHANI *et al.* (2014).

Na Figura 25 PLA/NFC1, PLA/NFC3 e PLA/NFC5 representam os nanocompósitos com teores de NFCs de 1, 3 e 5% (m/m) respectivamente. Segundo os autores, a distribuição das nanofibras na matriz de PLA foi uniforme para baixos teores de NFCs (1 e 3%). No entanto, para a maior concentração (5%) as NFCs se aglomeraram facilmente. Isto fez com que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos ficassem reduzidas.

Fortunati *et al.* (2015) produziram nanocompósitos de PLA com NCC extraídos de resíduos vegetais das bolas fibrosas de *Posidoniaoceanica* (uma espécie de erva marinha endêmica no Mar Mediterrâneo) (FIGURA 26). Nesse caso os autores adotaram a estratégia de usar um surfactante comercial para possibilitar a dispersão dos nanocristais de celulose em solvente orgânico e incorporação na matriz de PLA para formação de filmes.

Figura 26 - Imagem visual da matéria prima da *Posidoniaoceanica*



Fonte: FORTUNATI *et al.* (2015).

Os autores concluíram que a presença do surfactante na superfície de nanocristais favoreceu a sua dispersão na matriz do PLA. Dados a partir de ensaios mecânicos confirmaram o efeito de plastificação da matriz induzida pelos nanocristais com surfactante. De acordo com eles esse resultado sugere a possibilidade de modular as propriedades mecânicas de acordo com as demandas de aplicação, através da introdução de nanocristais modificados ou não modificados. Mais detalhadamente, foi observado através de MEV que os nanocristais não modificados produziram nanocompósitos com superfícies mais rugosas o que acabou por dar origem a nanocompósitos mais quebradiços. Ao contrário, os nanocristais modificados com surfactantes produziram nanocompósitos com uma estrutura porosa induzida pela presença do surfactante. As micrografias das superfícies de fratura mostraram que ocorreu uma dispersão uniforme na matriz além de deformação plástica. A pesquisa dos autores foi um exemplo de revalorização de resíduos de biomassa, e segundo eles com perspectiva de aplicação em sistemas de embalagem de alimentos.

Em outro estudo abordando a produção de nanocompósitos de PLA por *casting*, Almasi *et al.* (2015) modificaram a superfície de nanocristais de celulose com ácido oléico, que quimicamente é classificado como ácido graxo. De acordo com eles a ligação covalente de ácidos graxos, via reação de esterificação, na superfície da celulose é uma forma inovadora de modificação superficial porque ácidos graxos são materiais renováveis e biodegradáveis.

De acordo com os autores a estrutura cristalina dos nanocristais foi mantida com a modificação com ácido oléico. Ainda segundo os autores, os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas em relação ao PLA puro. Esse resultado foi atribuído ao aumento da adesão interfacial entre o nanorreforço e a matriz de PLA devido ao aumento da hidrofobicidade dos nanocristais incorporado pela esterificação com ácido oléico. Em vista

dos bons resultados alcançados os autores sugerem que os nanocompósitos bio baseados obtidos têm potencial para aplicação em embalagens para alimentos.

Por outro lado, no estudo realizado por Spinella *et al.* (2015) os autores afirmaram que o método mais econômico para produção industrial de nanocompósitos poliméricos com NCC é o processamento por fusão. De acordo com esses autores no processamento por fusão não há necessidade de se realizar o complexo procedimento de troca de solvente da suspensão de nanocristais para que se consiga homogeneizá-los na matriz de PLA. Segundo eles com um procedimento que combina ao mesmo tempo hidrólise ácida da celulose e modificação superficial (esterificação com ácido láctico), foi possível preparar NCC modificados e liofilizados (em pó) prontos para serem processados por fusão com PLA.

Dentre as propriedades atribuídas à modificação superficial dos NCC com ácido láctico está o aumento da estabilidade térmica em mais de 40 °C comparado com NCC produzidos a partir de ácido sulfúrico. Tal aumento foi reportado como relevante porque permite a mistura por fusão direta com PLA sem perigo de degradar os NCC. Além disso, através de microscopia de força atômica (MFA), foi demonstrado que os NCC modificados com ácido láctico ficaram bem dispersos na matriz de PLA.

Robles *et al.*(2015), desenvolveram novos nanocompósitos de PLA utilizando nanofibras (NFCs) e nanocristais de celulose (NCC) derivados do agave azul (*Agave tequilana*) (FIGURA 27). Segundo os autores, essa planta é altamente fibrosa e não é muito valorizada. Por isso, ao usá-la como fonte de celulose para produção de nanoestruturas de celulose, eles estariam dando a essa planta uma aplicação com maior valor agregado.

Por outro lado, a fim de melhorar a interação reforço-matriz e assim evitar descolamentos nas interfases, foram testados dois tipos de tratamento para modificar o caráter hidrofílico da celulose. As nanofibras (NFCs) foram modificadas com 3-amino propiltriethoxisilano (ATS) e os nanocristais (NCC) foram modificados com cloreto de dodecanoil (DDC).

Tanto as medidas de ângulo de contato quanto o comportamento nos ensaios de tração mostraram que tais modificações foram adequadas para melhorar as propriedades mecânicas e a hidrofobicidade das nanoestruturas de celulose. De acordo com os autores, esse resultado foi devido à formação de ligação covalente não polar entre os agentes de acoplamento e as hidroxilas livres da celulose, melhorando também a dispersão no interior da matriz durante o processamento por extrusão.

Figura 27 - Agave azul.

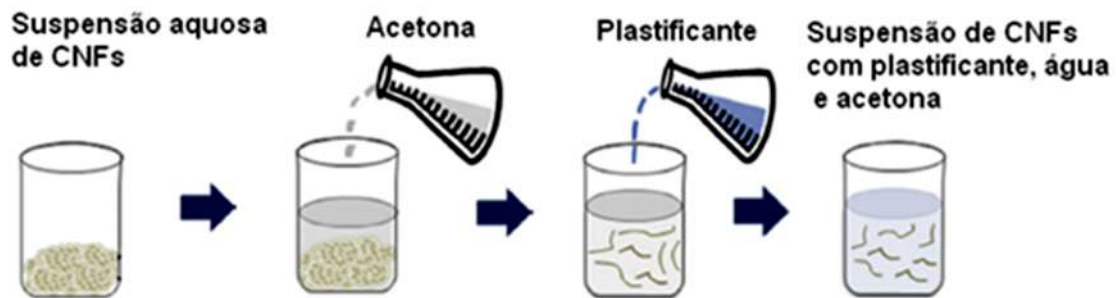


Fonte: domínio público (n/d).

Um estudo de 2006 foi reportado como uma das primeiras tentativas de processamento por fusão de nanocompósitos PLA / NCC (OSKMAN *et al.*, 2006). A dificuldade de colocar os NCC diretamente na extrusora sem que ocorresse agregação já era apontada como a principal dificuldade de se processar nanocompósitos por fusão. De acordo com essa pesquisa, a adição do plastificante polietileno glicol de massa molar 1500 (PEG 1500) facilitou a dispersão dos NCC. A melhora na dispersão foi atribuída a um possível recobrimento dos NCC pelo PEG 1500. Foi também observado um aumento da tenacidade dos nanocompósitos, porém em detrimento da eficiência de reforço dos NCC.

Para Herrera *et al.* (2015) quando o objetivo final é a fabricação industrial de filmes de PLA, o processamento por fusão torna-se a técnica mais interessante, uma vez que o produto pode ser facilmente moldado por moldagem por sopro ou por moldagem por compressão. No entanto, os autores admitem que a dificuldade de alimentação do nanocomponente na extrusora é um desafio que precisa ser superado, visto que pode ocorrer a formação de aglomerados que não conseguirão ser dispersos novamente durante o processo de extrusão. Em vista disso, para a produção de nanocompósitos de PLA, esses autores prepararam uma suspensão de nanofibras de celulose (NFCs) composta de água, acetona e plastificante (triacetato de glicerol) e alimentaram as NFCs sob forma líquida na extrusora. A estratégia dos autores pode ser resumida de acordo com as Figuras 28 e 29.

Figura 28 - Representação esquemática da preparação da suspensão para alimentação líquida.



Fonte: Adaptado de HERRERA *et al.*, (2015).

Figura 29 - Ilustração esquemática do processo de extrusão com alimentação líquida.



Fonte: HERRERA *et al.* (2015).

Segundo os autores uma pequena quantidade (1% em peso) de NFCs resultou num nanocompósito PLA-NFC plastificado com menor grau de cristalinidade em comparação com o PLA plastificado e transparência óptica ligeiramente inferior, indicando que as NFCs foram bem dispersas.

No mercado global de polímeros, a indústria de embalagens é a principal consumidora de plásticos *commodities* (FIGURA 30), o que justifica os esforços que vêm sendo desenvolvidos para o uso de PLA em embalagens.

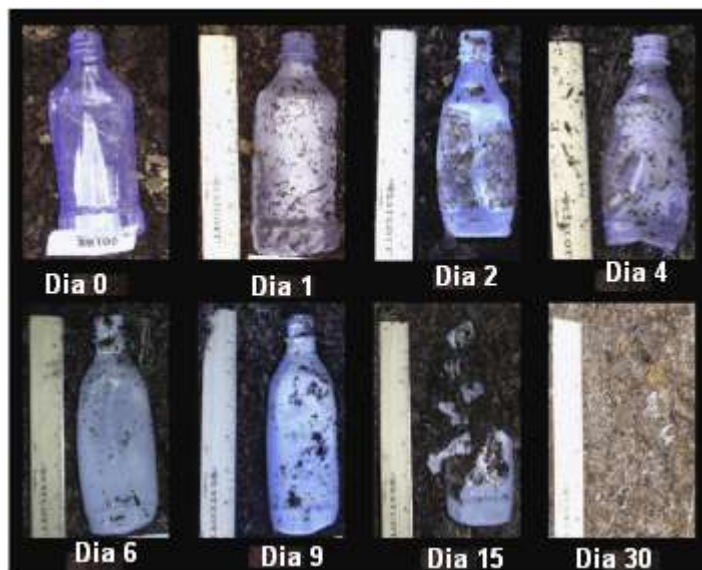
Figura 30 - Mercado global de polímeros.



Fonte: MAJEED *et al.*, 2013.

Um grande desafio é o de desenvolver embalagens que sejam biodegradáveis, para evitar o acúmulo dos materiais no ambiente, mantendo o bom desempenho das embalagens obtidas a partir de materiais derivados de petróleo. Nesse sentido o PLA pode contribuir muito. A Figura 31 mostra o comportamento de biodegradação do PLA em uma situação real de compostagem.

Figura 31- Biodegradação de garrafa de PLA em uma situação real de compostagem.



Fonte: ARMENTANO *et al.*, 2013.

No entanto, o custo do PLA ainda é comparativamente maior do que aqueles de polímeros não degradáveis, conforme mostrado na Tabela 2 (MAJEED *et al.*, 2013).

Tabela 2 - Custo médio do PLA e polímeros termoplásticos convencionais.

Polímero	Custo (euro/Kg)
Polietileno de alta densidade (HDPE)	0,92
Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)	0,82
Polipropileno (PP)	0,80
Poliestireno (PS)	1,08
PVC	0,78
PLA	3-4

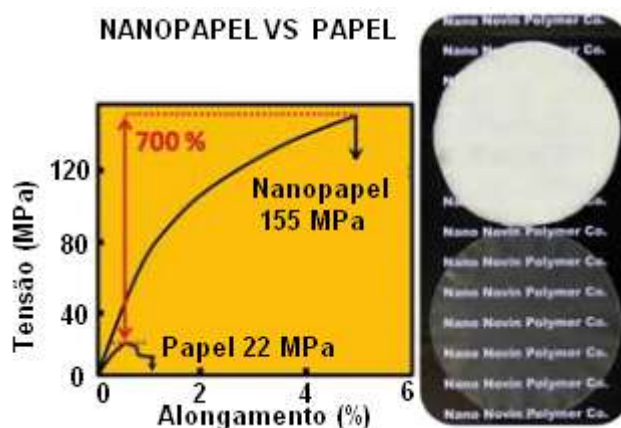
Fonte: MAJEED *et al.*(2013).

Aplicações de PLA devem aumentar de modo que o custo de produção de PLA tende a diminuir no futuro próximo (GURUNATHA; MOHANTY; NAYAK, 2015).

A produção de nanocompósitos bio baseados a partir nanorreforços de celulose representa uma excelente alternativa para superar algumas deficiências nas propriedades do PLA, sem sacrificar sua biodegradabilidade (KAMAL & KHOSHKAVA, 2015).

É na faixa de tamanho nanométrica, definida como 1-100 nm, onde os fenômenos associados com interações atômicas e moleculares influenciam mais fortemente as propriedades macroscópicas dos materiais. Segundo este autor, o cobre nanocristalino, por exemplo, é cerca de cinco vezes mais duro do que o cobre convencional de tamanho micrométrico. As cerâmicas, normalmente quebradiças, conseguem ser facilmente deformadas quando o tamanho de seus grãos é reduzido para escala nanométrica (DAGANI, 1999). A Figura 32 mostra o impacto do uso de nanofibras de celulose em substituição às fibras de celulose convencionais, em termos de propriedades mecânicas e transparência, na fabricação de papel.

Figura 32 - Comparação das propriedades mecânicas e transparência entre papel produzido com fibras de celulose e nanofibras de celulose.

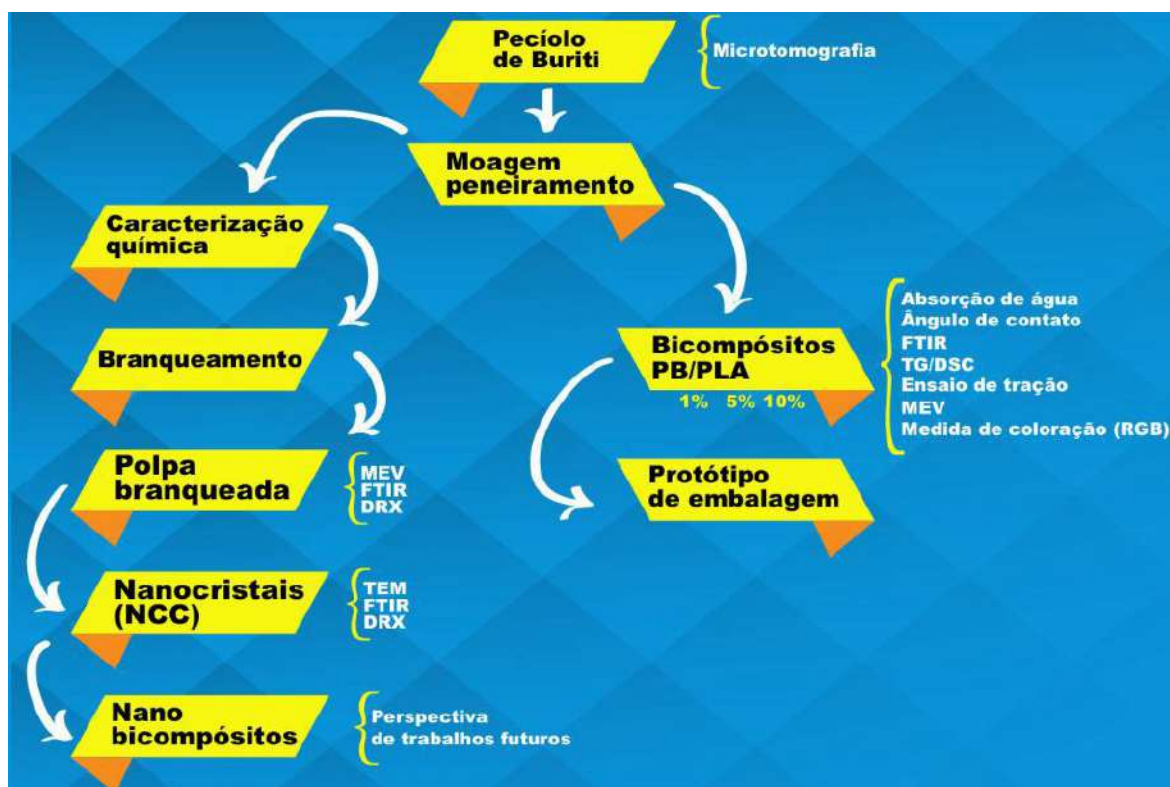


Fonte: Nano Novin Polymer Co. (Sari, Iran) (n/d)

4 PARTE EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais que foram realizados podem ser resumidos de acordo com o esquema ilustrado na Figura 33.

Figura 33 - Esquema representativo dos procedimentos experimentais realizados.



Fonte: Autoria Própria (2016)

4.1 Materiais

O pecíolo de Buriti (PB) foi adquirido na Feira do Ver -o- Peso (Belém-Pará). Filamento incolor com diâmetro de 1,75 mm de poli(ácido láctico) (PLA) para impressora 3D fornecido por (esun3d.net), coloração natural. Foi usado clorito de sódio (NaClO_2) foi fornecido pela Aldrich. Ácido acético glacial (CH_3COOH), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) são da marca Synth. Todos os reagentes foram usados sem nenhum tratamento prévio.

4.2 Produção dos compósitos bio baseados (PLA/PB)

Inicialmente o pecíolo do buriti foi triturado sob forma de pó em um moinho analítico A 10 Basic (IKA). Foi usado o pó resultante da passagem em peneira de 325 Mesh.

Em seguida o PLA juntamente com o pó de PB foi levado a um reômetro de torque (Haake Poly Drive Mixer, Thermo Fischer Scientific) a 190 °C com velocidade do rotor de 40 rpm por 3 min.

Foram produzidos compósitos com 1%, 5% e 10% (m/m) de PB que foram chamados de PLA/PB1%, PLA/PB5%, PLA/PB10% respectivamente. Os filmes (0,50 mm) foram obtidos pelo método convencional de prensagem a quente, primeiramente a 170 °C, por 2 min. sob pressão 1 MPa, e logo após por mais 2 min. sob pressão de 5 MPa e finalmente por 1 min. sob pressão de 8 MPa.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Microtomografia computadorizada (Micro CT)

Detalhes da morfologia do PB foram captados por radiografias de raios-X (sem filtro) através de microtomografia computadorizada (Micro CT). Foi usado um microtomógrafo compacto Skyscan Micro CT 1174 (Aartselaar, Belgium) com uma fonte de voltagem de 50 kV, corrente de 800 μ A e resolução de 14 μ m. As amostras foram presas a um dispositivo o qual desenvolve uma rotação de 180° e imagens foram captadas a cada 0,7°. Após a varredura, fatias dos cortes transversais foram reconstruídas e a análise tridimensional foi realizada utilizando software Skyscan.

4.3.2 Aspecto visual (variação da coloração)

A variação da coloração dos compósitos bio baseados em relação ao PLA puro foi medida com auxílio de instrumento de medida de cor portátil (Instrutherm, model ACR-1023). As amostras foram ensaiadas e os resultados foram obtidos através das coordenadas RGB.

Os valores dos parâmetros RGB foram convertidos para o sistema de coordenadas CIELab.

4.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizados em um espectrofotômetro Nicolet modelo 6700. Os espectros dos pós foram obtidos pelo método de disco de KBr e dos filmes pelo método de reflexão total atenuada (ATR), resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.4 Absorção de água

Para avaliação do grau de absorção de água nos filmes dos compósitos bio baseados foram pesadas pequenas amostras de cada compósitos bio baseado, além do PLA puro (m_i). Depois disso as amostras foram imersas em água deionizada por períodos predeterminados de 1, 7 e 14 dias. As amostras foram retiradas da água em seu devido tempo, enxugadas levemente com lenço de papel para retirar o excesso de água e novamente pesadas (m_f). Cada teste foi realizado com cinco amostras e o cálculo da porcentagem de absorção de água, representado pela média foi feito de acordo com a Equação 2.

$$\% \text{ Absorção} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad (2)$$

4.3.5 Medida de ângulo de contato

O grau de hidrofilicidade da superfície dos compósitos bio baseados foi avaliado através de medida de ângulo de contato formado pela gota de água na superfície dos filmes. As medidas de ângulo de contato foram realizadas com auxílio de um goniômetro DIGIDROP-DI (GBX Instruments).

Os resultados representam as médias entre os ângulos direito e esquerdo, obtidos após deposição de gotas com volume padronizado (10 μ L), sobre filmes com dimensões de 2 cm x 2 cm. Foram feitas três medições consecutivas, à temperatura ambiente, empregando o modo Surface Energy do software, que permite a medida direta do ângulo de contato (em graus).

4.3.6 Termogravimetria (TG)

O perfil de degradação térmica, ou estabilidade térmica que o pecíolo de buriti, o PLA puro e os compósitos bio baseados apresentam quando submetidos a uma varredura de temperatura, foram caracterizados através de termogravimetria (TG). Os experimentos de TG foram realizados com auxílio de uma termo balança Seiko-SII Nanotechnology Inc. modelo Exstar 7200 sob atmosfera de nitrogênio (100 mL min⁻¹). Amostras com cerca de 10 mg foram pesadas em um cadinho de alumínio e aquecidas com uma razão de aquecimento de 20°C min⁻¹ desde a temperatura ambiente até a temperatura de 900 °C para o pecíolo de buriti (PB) e 600°C para o PLA puro e compósitos bio baseados (PLA/PB).

4.3.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As propriedades térmicas dos compósitos bio baseados foram investigadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando-se um equipamento Seiko-SII Nanotechnology Inc. modelo Exstar 7200 sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹. Pequenas amostras, com cerca de 10mg foram pesadas em um cadinho de alumínio tampado. A amostra de pecíolo de buriti (PB) foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 200 °C com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As amostras de PLA puro e compósitos bio baseados (PLA/PB) foram submetidas a um primeiro aquecimento a partir da temperatura ambiente até 200 °C (razão de aquecimento = 10 °C min⁻¹). Em seguida as amostras foram resfriadas até uma temperatura de aproximadamente -50 °C e novamente aquecidas até 200 °C usando-se a mesma razão de resfriamento/aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.3.8 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas do PB, dos compósitos bio baseados e dos NCC foram obtidos com auxílio de um difratômetro de raios X (Shimadzu, model XRD-7000) equipado com um alvo de cobre (CuK α , λ =1.54 Å) operando em 40 kV e 30 mA. As amostras foram escaneadas em uma taxa de 2° min⁻¹ entre 2 θ =5 e 80°. O grau de cristalinidade do PLA puro e do PLA nos compósitos bio baseados foi avaliado pela quantificação das áreas amorfas (halos) e cristalinas (picos).

4.3.9 Ensaio mecânico em tração (EM)

As curvas de tensão deformação em tração foram obtidas com auxílio de uma máquina de ensaios universal EMIC DL 2000 equipada com uma célula de carga de 20 N e usando uma velocidade de 10 mm min⁻¹. Para cada material foram realizados cinco ensaios com amostras diferentes e o resultado relatado foi a média dos resultados de tais ensaios com os respectivos desvios padrões.

4.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da superfície e superfície fraturada de amostras previamente recobertas com ouro (SPI *Sputter Coater*, SPI Supplies, PA, USA) foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento modelo Shimadzu model Vega 3LM.

4.4 Nanocristais do pecíolo de buriti (NCPB)

4.4.1. Caracterização química do pecíolo de buriti

a) Determinação do teor de umidade

A massa das amostras empregadas durante os procedimentos para a caracterização química do pecíolo de buriti deve considerar o seu teor de umidade. Com esta finalidade um porta-amostra contendo 300 mg de pecíolo de buriti (massa úmida - M_u) foi aquecido em estufa por 5 h a 105 °C. Após este tempo, o material foi colocado em dessecador por 30 min.

Em seguida, determinou-se a massa seca (m_s) pesando-se a amostra em uma balança analítica. O teor de umidade do talo de buriti foi calculado através da Equação 3.

$$\% \text{ umidade} = \frac{M_u}{M_s} \times 100 \quad (3)$$

b) Determinação do teor de cinzas (adaptado a partir da Norma TAPPI T211 om – 93)

Foi pesado 1,0 g de amostra seca (M_a) foi adicionada em cadinho previamente calcinado a 600 °C. O cadinho foi levado ao forno mufla (marca Inte com controlador Flyer) a 600 °C por 3h. Após este intervalo, o cadinho foi colocado e mantido no dessecador até alcançar a temperatura ambiente. Em seguida o cadinho contendo a amostra foi pesado e o teor de cinzas das amostras (M_c) foi determinado pela razão entre as massas inicial e final, de acordo com a equação 4.

$$\% \text{ cinzas} = \frac{M_c}{M_a} \times 100 \quad (4)$$

c) Determinação do teor de lignina

O teor de lignina foi determinado segundo o método de Goldschmid (1971) e Gomide (1986), através dos quais se obtém os teores de lignina solúvel (LS) e insolúvel (LI), respectivamente. Para determinação do teor de lignina insolúvel 300 mg da amostra seca (M_a) foram transferidos para um tubo de ensaio. A esta amostra foi adicionado 3 mL de (ácido sulfúrico) H_2SO_4 72 % (m/v). O sistema foi colocado em banho termostático a 30°C por 1 hora. Em seguida o conteúdo foi transferido para um frasco no qual foram adicionados 84 mL de água destilada e deionizada. Este frasco foi colocado em autoclave por 1 hora. A mistura obtida foi filtrada e lavada com água quente. O resíduo, lignina insolúvel, foi seco à estufa por 5 horas para a determinação da sua massa (M_{LI}) e o volume do líquido filtrado foi completado

para 250 mL com água deionizada. Para determinação do teor de lignina insolúvel (LI), foi empregada a Equação 5.

$$\% LI = \frac{M_{LI}}{M_a} \times 100 \quad (5)$$

Para determinação da lignina solúvel (LS), 25 mL da amostra filtrada pós-hidrólise foi diluída para um volume final de 100 mL em um balão volumétrico. A absorbância (A) da amostra foi determinada nos comprimentos de onda de 215 nm e 280 nm com auxílio de um espectrofotômetro (T80 UV/Vis Spectrometer - PG Instruments LDT). Uma solução preparada a partir de 3 mL de H₂SO₄ a 72% (m/v) diluída em um balão de 1 L foi usada como solução controle. O teor de lignina solúvel (LS) foi determinado através da Equação 6.

$$\% LS = (4,538 \times A_{215 \text{ nm}} - A_{280 \text{ nm}}) \times 1,11 \quad (6)$$

d) Determinação do teor de holocelulose (Norma TAPPI T257 om-85)

O termo holocelulose refere-se ao produto obtido da madeira após a remoção da lignina, e contém, além da fração celulósica, um conjunto de polissacarídeos não celulósicos (FEGEL & WEGENER, 1989).

Para determinação do teor de holocelulose (HOLO) foram adicionados cerca de 3,0g de amostra seca (M_a), 120 mL de água deionizada, 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5g de clorito de sódio em um erlenmeyer. O erlenmeyer foi tampado e mantido sob agitação à temperatura constante de 70°C por 1h.

O procedimento de adição de ácido acético glacial e clorito de sódio foi repetido três vezes totalizando três horas de agitação. Ao final deste tempo a amostra foi resfriada a temperatura abaixo de 10°C e filtrada a vácuo.

O resíduo sólido foi lavado com água deionizada até o filtrado ficar incolor com pH neutro depois foi lavado com metanol e seco em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$. Após a secagem a amostra foi colocada no dessecador até alcançar a temperatura ambiente e em seguida pesada em balança de precisão (M_{HOLO}). O teor de holocelulose foi obtido através da Equação 7.

$$\% HOLO = \frac{M_{HOLO}}{M_a} \times 100 \quad (7)$$

e) Determinação do teor de α -celulose (Norma TAPPI T222 om-88. 71)

O termo α -celulose corresponde à fração de celulose insolúvel em solução concentrada de hidróxido de sódio (FEGEL & WEGENER, 1989). Para a determinação do teor desta fração de celulose, pesou-se cerca de 1,0 g de amostra seca (M_a). Esta amostra foi transferida para b quer, onde foram adicionados 10 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 17,5% (m/v).

O sistema foi deixado sob repouso por 2 min e as fibras trituradas foram cuidadosamente maceradas por 8 minutos. Após este período foi acrescentado mais 10 mL da solução de NaOH 17,5% (m/v) e a mistura foi deixada em repouso por 20 minutos. Em seguida foram acrescentados 40 mL de água deionizada e realizada a filtração a vácuo.

O resíduo foi lavado com 200 mL de água deionizada, 20 mL de ácido acético 20% (m/v) e novamente com 200 mL de água deionizada. A amostra retida no filtro foi levada à estufa de esterilização e secagem (Nova  tica, Brasil) a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24h. Após o período na estufa a amostra foi colocada no dessecador até alcançar a temperatura ambiente, em seguida foi pesada em balança de precisão (M_{cel}). O teor de α -celulose foi determinado de acordo com a Equação 8.

$$\% cel = \frac{M_{cel}}{M_a} \times 100 \quad (8)$$

f) Determinação do Teor de Hemicelulose

O termo hemicelulose é utilizado coletivamente para denominar grupos distintos de polissacarídeos constituídos por a  ares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manos e galactose), ácidos ur nicos e grupos acetila (FEGEL& WEGENER, 1989). O teor de hemicelulose (HEMI) foi determinado pela Equação 9, a partir da diferença dos teores determinados para holocelulose e α -celulose

$$\% HEMI = \% HOLO - \% \alpha cel \quad (9)$$

4.4.2 Branqueamento da polpa (extração da fibra de celulose)

A etapa inicial envolveu a purificação da polpa do pecíolo que consistiu na remoção da lignina. Para isso 1g de amostra foi transferida para um balão de fundo redondo. A este balão adicionou-se a solução 30 mL de NaOH 5% (m/v) por 4 horas sob refluxo e agitação. Após o tempo de refluxo a amostra foi filtrada e lavada com água destilada. Este procedimento foi repetido até a neutralização do filtrado.

Para o branqueamento da polpa propriamente dito, a amostra purificada foi transferida para um balão de fundo redondo contendo uma mistura 1:1 v/v de uma solução de clorito de sódio aquoso (1,7% NaClO_2) e uma solução de tampão acetato (27 g de NaOH e 75 mL de ácido acético glacial diluídos em 1 L de água). O sistema foi mantido sob refluxo a 80°C por 2 h. Após este tempo a polpa foi filtrada e lavada até sua neutralidade. Repetiu-se o procedimento de branqueamento mais uma vez e ao final secou-se a polpa branqueada em estufa com circulação de ar a 60°C por 24 h.

4.4.3 Obtenção dos nanocristais de pecíolo de buriti (NCPB)

Os NCPB foram obtidos a partir da polpa branqueada de buriti através do processo de hidrólise ácida utilizando uma solução de ácido sulfúrico com concentração de 70% (m/m). Para este processo, cerca de 1,0 g de polpa branqueada foi adicionada a um balão de fundo redondo contendo 30,0 mL da solução ácida previamente aquecida a 50 °C. Após 60 minutos de hidrólise, sob agitação vigorosa, a solução obtida foi diluída dez vezes com água a baixa temperatura para interromper a reação de hidrólise. Em seguida a solução foi transferida para tubos Falcon e centrifugada (Nova técnica NT 800) a 4000 rpm por 15 minutos. Após esse período os sobrenadantes retidos nos tubos Falcon foram dispersos em água destilada e o processo de centrifugação foi repetido por mais duas vezes para retirar o excesso de ácido. Após o terceiro processo de centrifugação, o precipitado obtido foi disperso em água destilada e a suspensão final foi colocada em membrana de diálise (Sigma-Aldrich D9277) para neutralizar o pH por um período de 10 dias. Após esse período a solução foi coletada e armazenada em geladeira. Para evitar a propagação de fungos nas amostras adicionou-se a esta solução três gotas de clorofórmio.

4.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Os nanocristais de pecíolo de buriti (NCPB) obtidos foram observados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-12 (Centro de Microscopia da UFMG) usando uma voltagem de aceleração de 80 kV. Uma gota da suspensão diluída da solução de nanocristais foi depositada sobre uma grelha revestida com carbono. As amostras foram coradas com solução de acetato de uranilo 2 % (w / w).

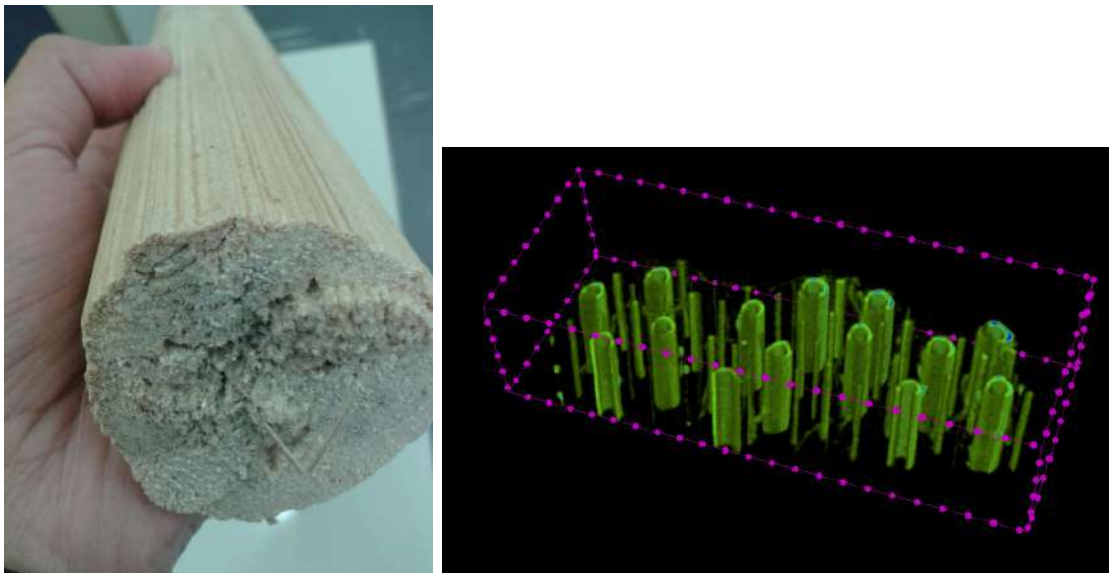
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Compósitos bio baseados (PLA/PB)

5.1.1 Aspecto visual

A Figura 34 mostra a fotografia e uma imagem de pecíolo de buriti (PB) obtida por microtomografia de raios-X (Micro CT). Através da Micro CT é possível observar os canais que formam a estrutura porosa do interior do PB, conforme já reportado em literatura (WITTBRODT & PEARCE, 2015).

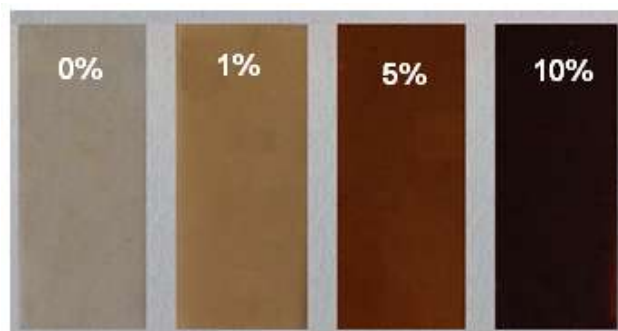
Figura 34 - Fotografia e MicroCT do PB.



Fonte: Autoria Própria (2015).

A Figura 35 ilustra as fotografias dos compósitos bio baseados obtidos a partir de PLA com teores diversos de pecíolo de buriti em pó.

Figura 35 - Fotografia dos filmes de PLA puro (controle) e compósitos bio baseados: PLA/PB1%, PLA/PB5% e PLA/PB10%.



Fonte: Autoria própria (2015)

As coordenadas RGB são baseadas no fato que o olho humano percebe as cores através do estímulo de três pigmentos visuais nos cones da retina. De acordo com essa teoria as cores no modelo RGB podem ser descritas pela indicação das quantidades de vermelho, verde e azul que elas contêm.

Cada uma dessas cores pode variar entre um mínimo (totalmente escuro) e um máximo (completamente intenso). Se todas elas estiverem no mínimo o resultado é o preto. Ao contrário, se todas elas estiverem no máximo o resultado é o branco. Uma das representações mais comuns para as cores é a utilização da faixa entre 0 e 255. Portanto as cores podem ser representadas conforme a Tabela 3.

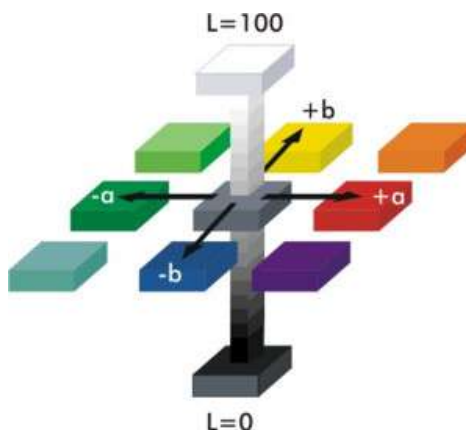
Tabela 3 - Representação do sistema RGB para cores.

Cores	RGB	
Branco	(255, 255, 255)	
Azul	(0, 0, 255)	
Vermelho	(255, 0, 0)	
Verde	(0, 255, 0)	
Amarelo	(255, 255, 0)	
Magenta	(255, 0, 255)	
Ciano	(0, 255, 255)	
Preto	(0, 0, 0)	

Fonte: VIANA, PAGNAN & AYRES (2015).

CIELab é um sistema subtrativo de cor proposto pela Commision Internationale L'Eclairage (CIE). Tal sistema de coordenadas é decomposto nas componentes L^* (luminosidade), a^* (eixo vermelho-verde), e b^* (eixo amarelo-azul) Figura 36.

Figura 36 - O Espaço de Cor CIELAB, com as coordenadas L^* , a^* , b^* .



Fonte: http://www.quimanil.com.br/empresa/informacoes_detalhe.php?id=7 (acessado em 17/09/2011).

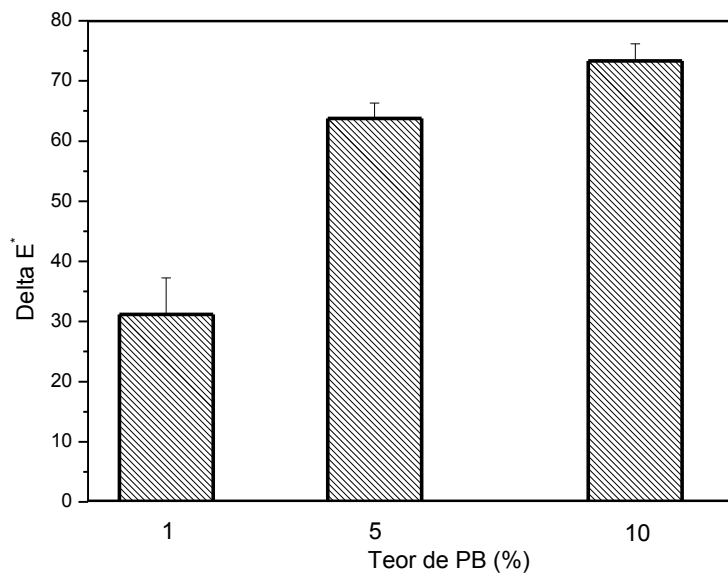
De acordo com esse sistema, a variação total de cor (ΔE^*), é quantificada pela Equação 10:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (10)$$

Na Equação 10: $\Delta L^* = L_1^* - L_0^*$; $\Delta a^* = a_1^* - a_0^*$; $\Delta b^* = b_1^* - b_0^*$ e os índices 1 e 0 correspondem ao compósito e ao PLA puro respectivamente.

A Figura 37 mostra como ficou a variação de cor (ΔE^*) dos compósitos bio baseados em reação ao PLA puro.

Figura 37 - Variação total de cor (ΔE^*) em função do teor de pecíolo de buriti (PB) nos compósitos bio baseados



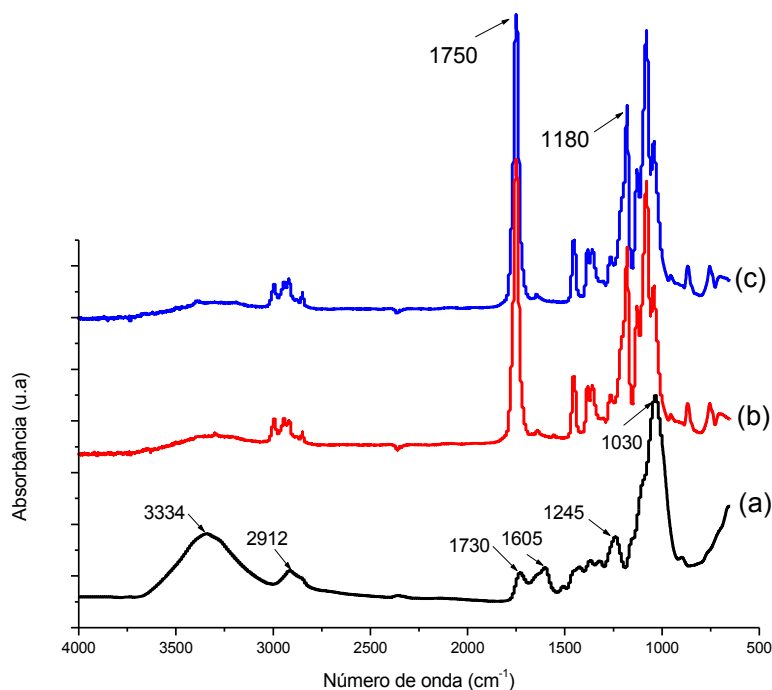
Fonte: Autoria própria (2016)

Conforme pode ser observado pela Figura 37, à medida que aumenta o teor de pó de PB, houve uma acentuada alteração na cor em relação ao PLA puro. Esse resultado quantificou o que já havia sido observado visualmente (FIGURA 35).

5.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR do PB, PLA e PLA/PB10% podem ser observados na Figura 38.

Figura 38 - Espectros FTIR: (a) pecíolo de buriti (PB), (b) PLA puro e (c) PLA/PB10%.

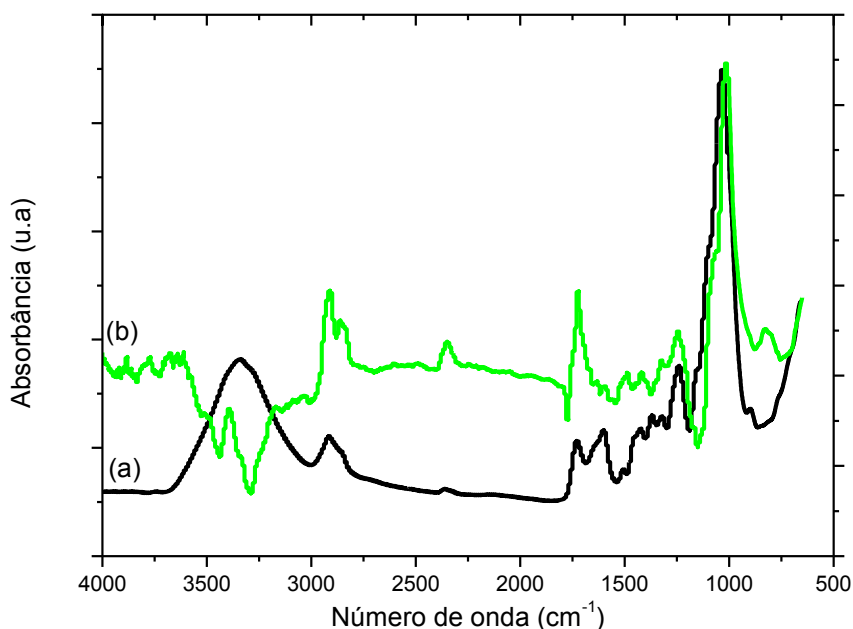


Fonte: Autoria própria (2016).

Em relação ao PB (FIGURA 38a), a banda de absorção observada em 3334 cm^{-1} é característica de estiramento de ligações O-H, presentes na estrutura da celulose, lignina e hemicelulose (ZHAO *et al.*, 2015). A banda que foi identificada em 2912 cm^{-1} é característica de da vibração em estiramento da ligação C-H dos grupos CH e CH₂ presentes na celulose e hemicelulose (FIORE *et al.*, 2014). A banda de absorção centrada em 1730 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos da ligação C=O dos grupos acetil da hemicelulose já a banda em 1605 cm^{-1} pode ser explicada pela presença de água nas fibras (FIORE *et al.*, 2014). Pequenas absorções que aparecem na faixa entre $1500\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ são reportadas como pertencentes ao dobramento de C-H e estiramento de C-O da hemicelulose, além do estiramento no plano de C-OH da celulose (KABIR *et al.*, 2013). A banda de absorção em 1245 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de ligações C-O de grupos éteres, ésteres ou fenólicos de ceras e graxas comuns em fibras lignocelulósicas (Jr-ORNAGHI *et al.*, 2014). A forte banda observada com pico de absorção em 1030 cm^{-1} pode estar associada ao estiramento de C-O dos grupos hidroxil e éter presentes na celulose (FIORE *et al.*, 2014). Em geral o espectro de FTIR apresentado pelo PB (FIGURA 38a) foi um espectro característico de material lignocelulósico. Uma descrição bastante detalhada das absorções de FTIR dos principais componentes dos materiais lignocelulósicos foi apresentada por Zhao *et al.* (2015).

No espectro FTIR correspondente ao PLA puro (FIGURA 38b) estão destacadas, entre outras absorções, as bandas com máximo centrados em 1750 e 1180 cm^{-1} relacionadas aos estiramentos de C=O e C-O-C respectivamente (YANG *et al.*, 2008). Por outro lado é possível perceber que o espectro correspondente ao compósito PLA/PB10% (FIGURA 38c) é idêntico aquele do PLA puro. É provável que isso tenha ocorrido devido à semelhança das bandas dos dois espectros ocorrendo a sobreposição das mesmas. A fim de verificar esse resultado e confirmar a presença da fibra no compósitos bio baseado, foi realizada a subtração dos espectros PLA/BP10% e PLA puro conforme apresentado na Figura 39.

Figura 39 - Espectros FTIR: (a) pecíolo de buriti (PB) e (b) subtração de espectros PLA/PB10% - PLA puro.



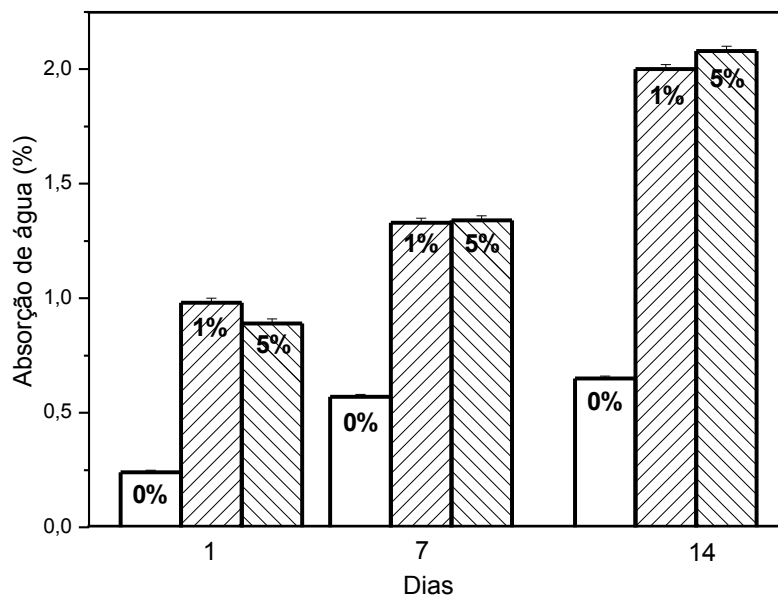
Fonte: Autoria própria (2016).

Pelos espectros apresentados na Figura 39, é possível perceber que a subtração dos espectros (FIGURA 39b) se assemelha bastante ao espectro do pecíolo de buriti (PB) (FIGURA 39a) e pode confirmar a presença da fibra no compósitos bio baseado PLA/PB10%. As diferenças em relação ao espectro do PB podem ser atribuídas às interações que ocorreram entre a matriz (PLA) e fase dispersa (PB) durante o processamento do compósitos bio baseado, além dos ruídos advindos do equipamento. Por outro lado, a diferença observada entre o espectro do PB e a subtração de espectros, principalmente na região de absorção de grupo O-H, pode indicar que ocorreu algum tipo de interação química entre o PB e o PLA.

5.1.3 Absorção de água

O comportamento da absorção de água pelos compósitos bio baseados em relação ao PLA puro pode ser observado na Figura 40. Conforme esperado, devido a sua característica hidrofílica, a presença da fibra aumentou a tendência de absorção de água pelo PLA. De modo geral quanto maior o teor de fibra (PB), maior a absorção de água.

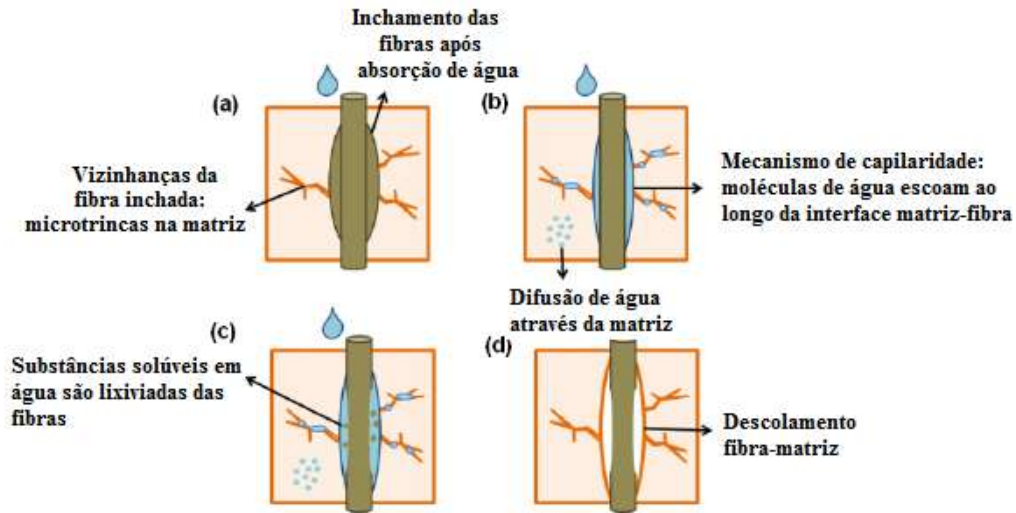
Figura 40 - Porcentagem de absorção de água para PLA e compósitos bio baseados.



Fonte: Autoria própria (2016).

Vale a pena mencionar que não foi possível realizar o teste de absorção de água com o compósito PLA/PB10% devido à ocorrência de lixiviação da fibra pela água. Esse fato também explica porque a amostra com 5% pode não ter aumentado a absorção de H₂O. Tal ocorrência poderia ser explicada pela ilustração apresentada na Figura 41, e indica que o PB ficou mais na superfície no compósito PLA/PB10%.

Figura 41- Possível mecanismo de lixiviação das fibras ocorrida durante o teste de absorção de água com o compósitos bio baseado PLA/PB10%.

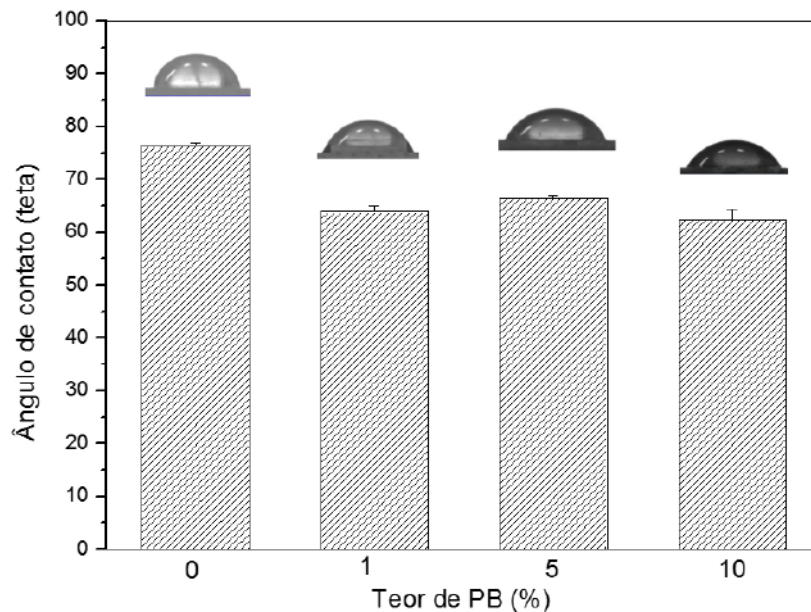


Fonte: Autoria própria (2016).

5.1.4 Ângulo de contato

A Figura 42 mostra o comportamento da gota de água na superfície dos compósitos bio baseados, assim como os valores médios obtidos para os ângulos de contato (legenda da Figura).

Figura 42 - Valores dos ângulos de contato e imagens da gota de água formada na superfície do PLA puro e compósitos bio baseados: (a) PLA puro ($\theta = 76^\circ$), (b) PLA/PB1% ($\theta = 64^\circ$), (c) PLA/PB5% ($\theta = 66^\circ$) e (d) PLA/PB10% ($\theta = 62^\circ$).



Fonte: Autoria própria (2016).

O valor do ângulo de contato (θ) de 76° encontrado para o PLA puro está de acordo com o valor encontrado por Jordá-Vilaplana *et al.* (2014), que foi de $76,7^\circ$. Foi observado que a incorporação de 1% em massa de PB aumentou acentuadamente a hidrofilidade do filme (θ diminuiu de 76° para 64°). Provavelmente esse fato é devido às hidroxilas presentes na estrutura do pecíolo de buriti. Com o aumento do teor de PB para 5%, o valor do ângulo de contato volta a aumentar ($\theta=66^\circ$).

Tal comportamento pode ser atribuído ao aumento da rugosidade na superfície do filme. De acordo com Berim & Ruckenstein (2011) para uma superfície hidrofóbica lisa ($\theta > 90^\circ$) θ aumenta com o aumento da rugosidade. Ao contrário, para superfícies hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$) θ tende a diminuir com o aumento da rugosidade.

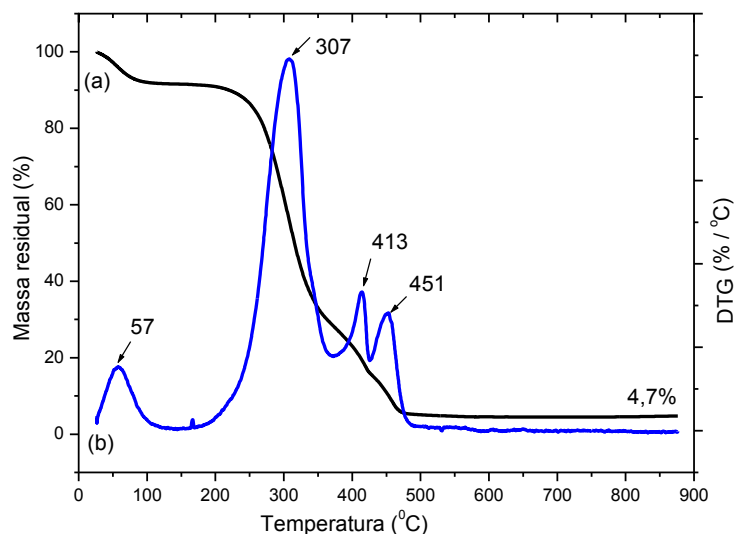
Isto é, teríamos dois fatores opostos contribuindo para alteração da molhabilidade dos filmes. No caso de teor de PB de 5%, o aumento da rugosidade estaria predominando. Por fim, com o teor de PB de 10% o ângulo de contato volta a diminuir indicando que para teores mais altos de fibra a presença de entidades hidrofílicas predomina no comportamento de molhabilidade do filme. Tal resultando corroborou o comportamento do compósitos bio baseado PLA/PB10% durante o teste de absorção de água (FIGURA 41).

5.1.5 Termogravimetria (TG) e (DTG)

A análise TG realizada em uma termobalança é capaz de medir a perda de massa da amostra em função da temperatura. A derivada da curva TG, a curva DTG, tem o objetivo de fazer o registro das temperaturas específicas nas quais ocorre o máximo dessas perdas.

A Figura 43 apresenta primeiramente as curvas de TG e DTG do pecíolo de buriti puro (PB).

Figura 43 - Curvas de TG (a) e DTG (b) para o pecíolo de buriti (PB).



Fonte: Autoria própria (2016).

A perda de massa em fibras ocorre devido à decomposição de celulose, hemicelulose e lignina durante o aquecimento (KABIR *et al.*, 2013). De acordo com Kabir *et al.* (2013), a degradação da fibra ocorre em quatro estágios correspondentes à evaporação da umidade, degradação da hemicelulose, degradação da celulose e decomposição da lignina. No caso da curva de DTG apresentada na Figura 43b, a evaporação da umidade da fibra aparece em torno de 57 °C. Esse resultado corrobora com Monteiro *et al.* (2010) que detectaram uma perda de massa inicial entre 25 e 75 °C para o pecíolo de buriti, também atribuído a evaporação de umidade.

O segundo evento cuja perda máxima de massa aparece na temperatura de 307 °C, ocorre entre 247 °C e 358 °C e pode estar relacionado com a degradação da holocelulose (hemicelulose + celulose) (GONÇALVES *et al.*, 2015). A celulose é termicamente mais resistente que a hemicelulose, provavelmente devido à sua estrutura cristalina (STEVULOVA *et al.*, 2014). Segundo Kabir *et al.* (2013), em seus experimentos com fibra de cânhamo a celulose se decompôs inteiramente na faixa de 240 a 350 °C, ao passo que em 290 °C a hemicelulose já tinha se decomposto.

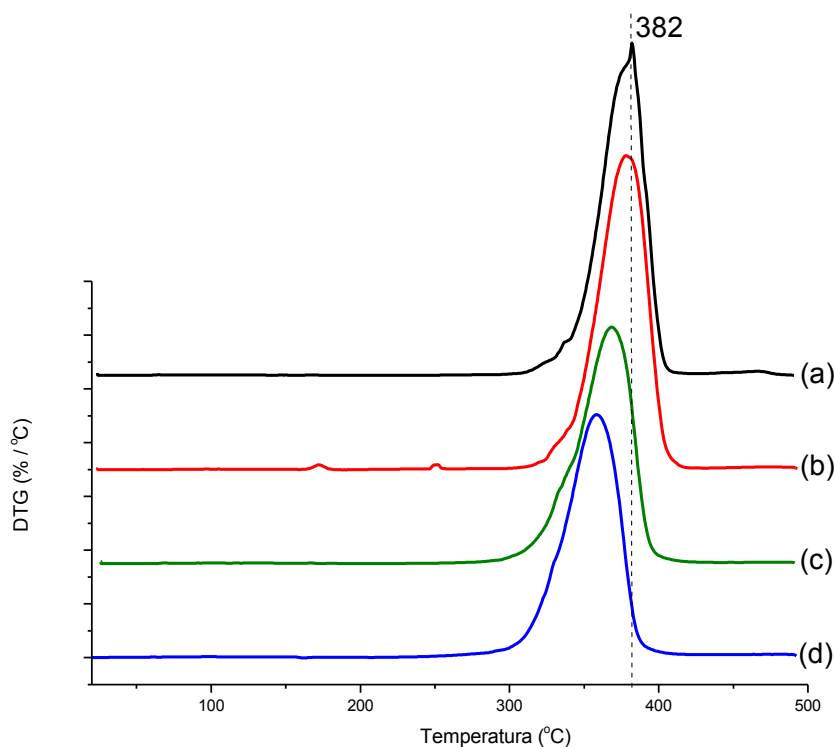
Os dois picos em 413 e 451 °C podem ser atribuídos à degradação da lignina que ocorre numa faixa bem ampla de temperatura que vai de 150 a 450 °C (KABIR *et al.*, 2013). Segundo Gonçalves *et al.* (2015), em seus experimentos com fibra de banana não foi possível observar a degradação da lignina pois devido à sua estrutura complexa esse composto degrada-se com perdas de massa bem pequenas em uma ampla faixa de temperatura que vai de 100 a 900 °C.

Monteiro *et al.* (2010) encontraram dois picos, além do pico correspondente à evaporação de umidade, na curva DTG para o pecíolo de buriti. Tais picos estavam situados nas temperaturas de 340 e 448 °C e foram atribuídos à decomposição de segmentos moleculares mais rígidos e mais flexíveis respectivamente. Embora essa análise tenha sido muito superficial, sugere que o pecíolo de buriti é termicamente mais estável que as fibras mencionadas na discussão dos outros autores (cânhamo e banana).

Após a degradação total observa-se a formação de resíduo sólido correspondendo a 4,7% do material. Este resíduo pode ser atribuído à formação de carvão e óxidos metálicos de formados a partir de minerais presentes na fibra vegetal.

A Figura 44 apresenta as curvas DTG para o PLA puro e compósitos bio baseados, através das quais pode ser observado que à medida que o teor de PB aumenta a estabilidade térmica diminui.

Figura 44 - Curvas de DTG: (a) PLA, (b) PLA/PB1%, (c) PLA/PB5% e (d) PLA/PB10%.



Fonte: Autoria própria (2016).

As curvas apresentadas na Figura 44 mostram um perfil de degradação em um só estágio, conforme já havia sido observado para o PLA puro (YANG *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2014). Os compósitos bio baseados apresentaram um nível de estabilidade térmica intermediário, isto é, mais baixo que do PLA puro, porém mais alto do que o PB puro. Tal comportamento na análise de TG também foi encontrado por Awal *et al.* (2015) em

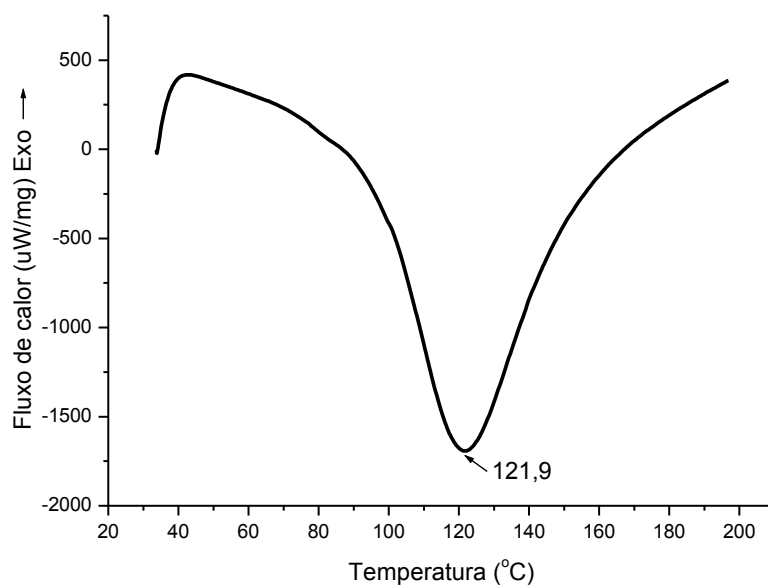
compósitos bio baseados de PLA reforçados com fibras celulósicas. Os autores encontraram a temperatura de perda máxima de massa para o PLA puro em 375 °C, bastante próxima de 382 °C mostrada na Figura 44. Da mesma forma, Santos *et al.* (2010) ao comparar as curvas de TG de uma resina termofixa pura com aquelas de compósitos obtidos pela adição de fibras derivadas das folhas do buriti a essa resina relataram comportamento térmico intermediário para os compósitos em relação às fibras e a resina. Jandas *et al.* (2013) também reportaram que a presença de fibras de banana em matriz de PLA produz compósitos bio baseados com menor estabilidade térmica do que o PLA puro. Segundo eles, existem pesquisas que demonstram que a presença de fibras deforma a estrutura cristalina do PLA em altas temperaturas.

Em vista do que foi apresentado em relação à análise de TG foi possível constatar que a maior parte dos componentes do PB degrada em temperaturas inferiores, reduzindo a estabilidade térmica dos compósitos bio baseados.

5.1.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 45 mostra a curva de DSC para o pecíolo de buriti (PB). Nesta figura é possível visualizar um evento endotérmico com pico em aproximadamente 122 °C. O calor absorvido nesse evento endotérmico foi de 206 mJ/mg⁻¹.

Figura 45 - Curvas de DSC para o pecíolo de buriti (PB).

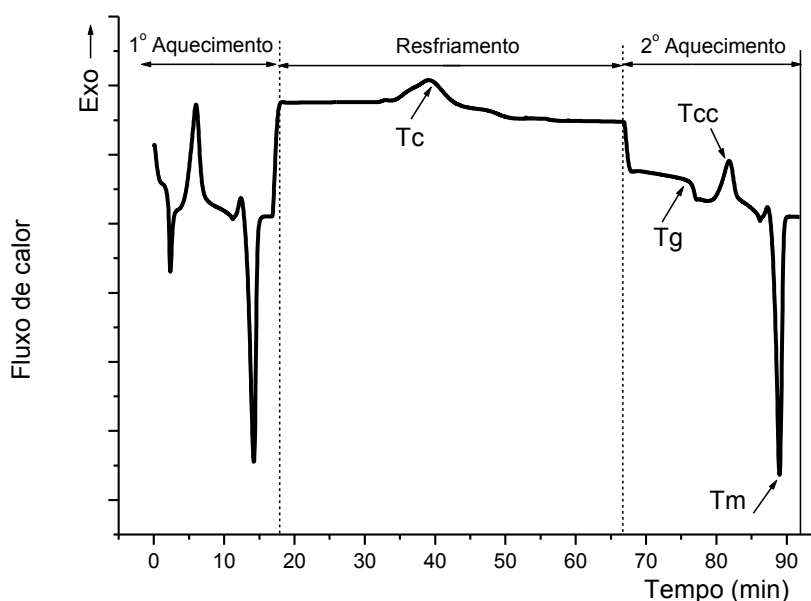


Fonte: Autoria própria (2016).

Monteiro *et al.* (2010), encontraram uma curva de DSC semelhante para o PB. De acordo com eles o evento térmico encontrado em 121,7 °C pode ser atribuído à liberação de água associada à hidratação da estrutura lignocelulósica do PB. A degradação térmica do PB começa a ocorrer um pouco acima de 240 °C (FIGURA 43), o que também foi corroborado por Monteiro *et al.* (2010).

No caso do PLA puro e bicompositos a análise de DSC em três etapas, alternando ciclos de aquecimento e resfriamento, é usada para determinar transições térmicas. O primeiro ciclo de aquecimento fornece informações da história térmica do polímero, fundamental para o estudo da cristalinidade. O ciclo de resfriamento geralmente detecta a temperatura de cristalização do polímero, ao passo que a temperatura de fusão é derivada do segundo aquecimento. A Figura 46 ilustra para o PLA puro os três ciclos realizados no experimento de DSC.

Figura 46 - Curva de DSC completa (três ciclos) para o PLA puro.



Fonte: Autoria própria (2016).

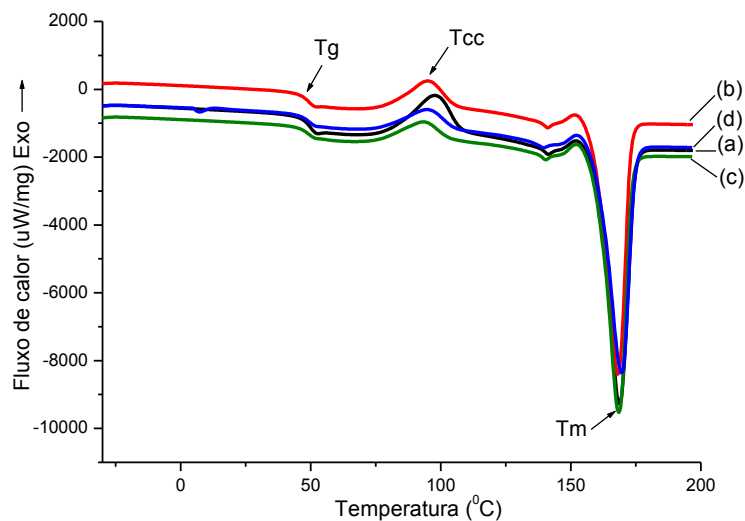
No caso do PLA, que é um polímero predominantemente amorfo (porém cristalizável), durante o aquecimento ocorre um evento exotérmico chamado de cristalização a frio (*cold crystallization*) (ORTENZI *et al.*, 2015). Na realidade, abaixo da Tg (temperatura de transição vítrea) as cadeias estão relativamente rígidas e não possuem mobilidade. Acima da Tg, com a energia do aquecimento elas são potencialmente ordenáveis e a cristalização a frio ocorre. O grau de cristalinidade foi avaliado usando-se os dados do primeiro aquecimento, de acordo com Ortenzi *et al.* (2015) através da Equação 11.

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0 * \left(1 - \frac{\%m/m}{100}\right)} * 100 \quad (11)$$

Na Equação 11, ΔH (entalpia) = $\Delta H_m - \Delta H_{cc}$, sendo os índices m e cc correspondentes à fusão e cristalização a frio respectivamente. ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do PLA totalmente cristalino (93 J/g) e % m/m é o teor de PB no compósito. Os valores para o grau de cristalinidade (X_c) são mostrados na Tabela 4.

As curvas de DSC do segundo aquecimento de DSC para o PLA puro e compósitos estão traçados na Figura 47. Nesses termogramas a T_g , que é uma transição de segunda ordem, não é evidenciada por um pico, mas sim pela queda da linha base da curva indicando a variação da capacidade calorífica (C_p). Logo em seguida aparece um evento exotérmico indicativo da cristalização a frio (T_{cc}). Finalmente o pico endotérmico acentuado é atribuído a fusão da parte cristalina (T_m).

Figura 47 - Curva de DSC (2º aquecimento) para: (a) PLA puro, (b) PLA/PB1%, (c) PLA/PB5% e (d) PLA/PB10%.



Fonte: Autoria própria (2016).

De acordo com a Figura 47, os valores de T_g e T_m de todos os compósitos bio baseados não apresentaram diferença significativa em relação ao PLA puro. O valor da T_g foi detectado em torno de 40 °C, valor bem abaixo da T_g reportada para o PLA puro que é em torno de 60 °C (DU *et al.*, 2014). Essa diferença provavelmente é devido à adição de plastificante ao filamento de PLA usado na presente pesquisa. Já os valores de T_m estão de acordo com a literatura (DU *et al.*, 2014). Também foi verificado que a T_m dos compósitos bio baseados não apresentou variação entre eles e nem em relação ao PLA puro. Essas observações indicam que a presença do pó de buriti não interferiu no comportamento térmico

da matriz de PLA o que sugere pouca interação entre as duas fases dos compósitos bio baseados.

Os valores das propriedades térmicas encontradas, assim como o grau de cristalinidade do PLA puro e compósitos bio baseados, calculado a partir da Equação 11, estão sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores das propriedades térmicas derivados da curva de DSC para PLA puro e compósitos bio baseados.

Amostra	*T _g (°C)	**T _c (°C)	*T _m (°C)	***X _c (%)
PLA puro	40,68	92,71	168,93	23,46
PLA/PB1%	39,71	93,16	167,96	27,90
PLA/PB5%	41,19	91,15	168,48	35,07
PLA/PB10%	41,19	91,15	169,44	18,43

Fonte: Autoria própria (2016).

Nota: Valores derivados dos seguintes ciclos: *segundo aquecimento, **resfriamento e ***primeiro aquecimento.

Por outro lado, o grau de cristalinidade dos compósitos bio baseados variou de acordo com o teor de pó de PB em relação aquele do PLA puro. Nos cálculos do grau de cristalinidade foi observado um ligeiro decréscimo da entalpia de fusão (ΔH_m) nos compósitos PLA/PB1% e PLA/PB5% em relação ao valor de ΔH_m para do PLA puro. Esse resultado indica que os cristais de tais compósitos bio baseados precisaram de uma quantidade de calor ligeiramente menor para fundir em relação ao polímero puro. Como houve aumento do grau de cristalinidade, isso pode significar formação de cristais menores na presença do pó de PB, ou seja, a carga estaria agindo como agente nucleante.

Da mesma forma foi observado que os valores da entalpia relativa à cristalização a frio (ΔH_{cc}) também foram sistematicamente sendo reduzidos a partir do PLA até PLA/PB5%. Esse resultado sugere que uma menor quantidade de energia foi necessária para a ocorrência da cristalização a frio, ou seja, as cadeias poliméricas ficavam potencialmente mais ordenáveis à medida que o teor de pó de PB aumentava até 5%. Esse resultado se analisado em conjunto reforça a hipótese de que o pó de PB agiu como agente nucleante para cristalização induzindo a formação de cristais de menor tamanho, porém em maior quantidade.

Em contrapartida, o compósitos bio baseado PLA/PB10% apresentou uma redução acentuada no grau de cristalinidade. Ao contrário dos materiais discutidos acima, foi observado que o valor de ΔH_m ficou bem abaixo do valor de ΔH_m para PLA puro, ao mesmo tempo em que o valor de ΔH_{cc} se manteve no mesmo patamar daquele para PLA puro. A

partir dessas observações, é razoável pensar que foi necessária uma menor quantidade de energia para fundir os cristais ao mesmo tempo em que as cadeias precisaram de maior quantidade de energia para que ocorresse o fenômeno de cristalização a frio. Essas observações vêm ao encontro da redução acentuada no grau de cristalinidade em relação ao PLA puro e aos outros compósitos bio baseados. Tal redução pode ser devido à dificuldade de cristalização decorrente da maior quantidade de fibra presente junto às cadeias de PLA.

Du *et al.* (2014) observaram variação do grau de cristalinidade com aumento do teor de fibra lignocelulósica na matriz de PLA. No entanto, a variação significava aumento ou redução no grau de cristalinidade dependendo da fibra que era usada. Ao contrário da presente pesquisa, todos os compósitos bio baseados estudados pelos autores apresentaram redução no grau de cristalinidade em relação ao PLA puro. Mas vale a pena ressaltar que tais autores usaram teores mais altos de fibra (20 e 30%), o que corrobora os resultados obtidos para PLA/PB10%.

Uma observação importante é que os valores para o grau de cristalinidade do PLA puro e compósitos bio baseados se mostraram bastante altos em relação aqueles encontrados por outros autores. Du *et al.* (2014), por exemplo, encontraram valores em torno de 1%. Isso porque no caso desses autores a entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}) ficou bastante próxima da entalpia de fusão (ΔH_m).

Entretanto, na presente pesquisa os valores de ΔH_{cc} foram bem menores que os valores de ΔH_m , o que explica o valor encontrado para o grau de cristalinidade em torno de 40%. Du *et al.* (2014) apresentaram valores do grau de cristalinidade máxima dos quais não foram subtraídos os valores ΔH_{cc} . Tais valores corresponderam em média a um grau de cristalinidade em torno de 40%, mais compatíveis com os valores encontrados na presente pesquisa. Segundo esses autores, a cristalização a frio indica a cristalização incompleta do PLA. Os resultados encontrados na presente pesquisa indicam que as cadeias de PLA tiveram tempo para se empacotar em regiões cristalinas durante o resfriamento pós-processamento.

Segundo Kumar *et al.* (2016), PLA com mais de 90% do isômero L-ácido láctico é cristalino e a medida que o teor do isômero D-ácido láctico vai aumentando o polímero vai se tornando mais amorfo. De acordo com os dados apresentados por esses autores, um grau de cristalinidade em torno de 30%, conforme o valor encontrado na presente pesquisa corresponderia a um teor do isômero D-ácido láctico maior que 10% e menor do que 30%.

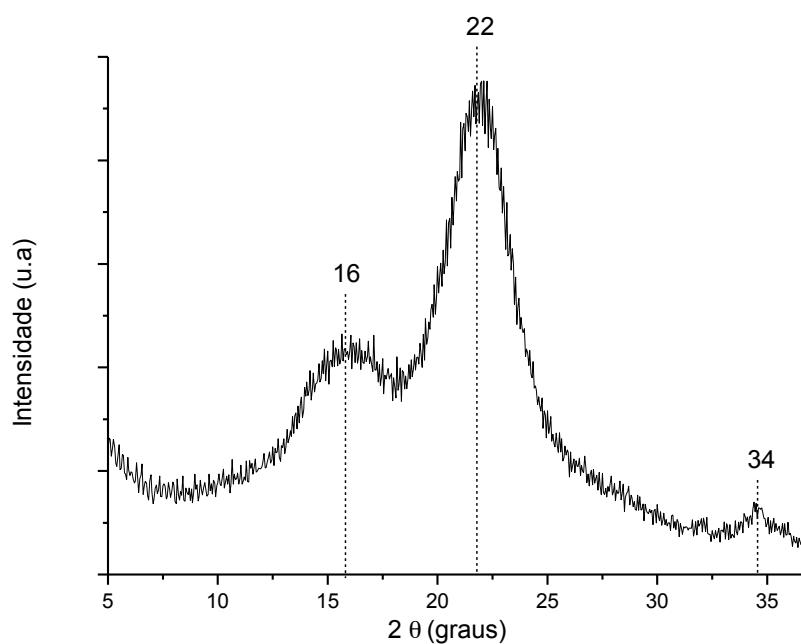
Wang *et al.* (2014) estudaram o efeito de plastificante nas propriedades térmicas de filmes obtidos com PLA extrudado. Conforme os autores, o aumento do teor de

plastificante adicionado ao PLA puro provocou o aumento do grau de cristalinidade. Este resultado foi atribuído ao aumento da mobilidade das cadeias de PLA. Os resultados apresentados na presente pesquisa (Tabela 4) são compatíveis com os resultados apresentados por tais autores para PLA ao qual foram adicionados 2,5% (m/m) de plastificante.

5.1.7 Difração de raios X (DRX)

No difratograma do pecíolo de buriti (PB) (FIGURA 48) foi observada a ocorrência de três picos próximos a 16°, 22° e 34° que correspondem aos planos cristalográficos (101), (002) e (040) respectivamente (GUIMARÃES *et al.*, 2010). Tais picos foram reportados como presentes em todas as fibras naturais, as quais apresentam difratogramas de raios X típicos de celulose I (MORIANA *et al.*, 2014).

Figura 48 - Difratograma do pecíolo de buriti (PB).



Fonte: Autoria própria (2016).

Com os resultados obtidos no difratograma da Figura 48 foi possível calcular o índice de cristalinidade da fibra por meio da Equação 12 definida pelo método empírico de Segal *et al.* (1959), que fornece um valor aproximado.

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (12)$$

Na qual:

I_c = Índice de cristalinidade em porcentagem

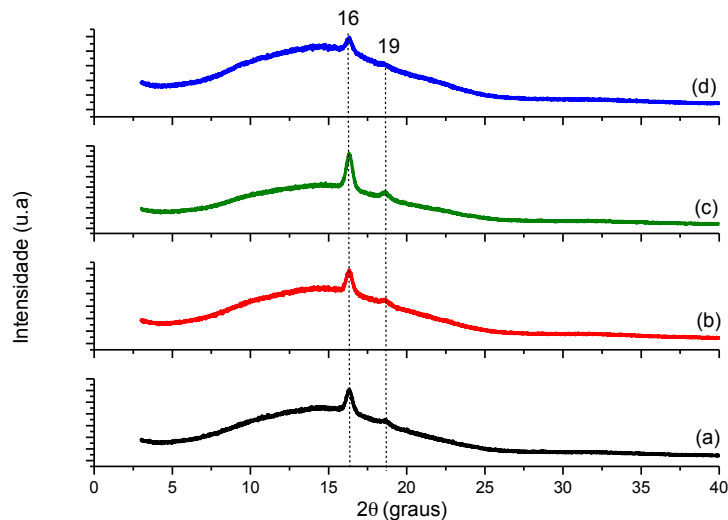
$I_{(002)}$ = Pico de intensidade de difração que representa o material cristalino perto de $2\theta = 22^\circ$.

$I_{(am)}$ = Pico de intensidade de difração que representa o material amorfo perto de $2\theta = 16^\circ$.

A partir da Equação 12, o índice de cristalinidade encontrado para o pecíolo de buriti (PB) foi de cerca de 49% (grau de cristalinidade).

A Figura 49 apresenta os difratogramas do PLA puro e compósitos bio baseados nos quais pode ser observado que o pico principal de difração está localizado em $2\theta = 16^\circ$. Esse achado está de acordo com os difratogramas reportados para o PLA na literatura (DU *et al.*, 2014; WITTBRODT & PEARCE 2015). Na Figura 49 também pode ser observado um pico adicional em $2\theta = 19^\circ$ o qual pode ser atribuído à presença de estrutura cristalina do tipo β (KUMAR *et al.*, 2016).

Figura 49 - Difratogramas: (a) PLA puro, (b) PLA/PB1%, (c) PLA/PB5% e (d) PLA/PB10%.



Fonte: Autoria própria (2016).

A avaliação do grau de cristalinidade (X_c) do PLA e compósitos bio baseados, realizada através da quantificação das áreas amorfas (halos) e cristalinas (picos), revelou graus de cristalinidade bem inferiores aos valores encontrados através dos experimentos de DSC (Tabela 4). Tal discrepância de valores em relação aos valores encontrados por DSC pode ser atribuída à sobreposição dos halos amorfos e picos cristalinos nos difratogramas.

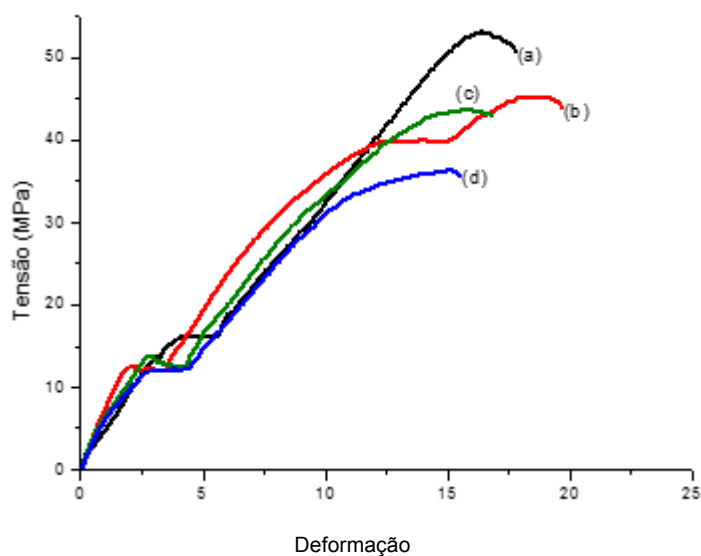
Apesar disso, a tendência em termos de valores do grau de cristalinidade foi a mesma observada nos experimentos de DSC. Ou seja, ocorreu um aumento do grau de cristalinidade para os compósitos bio baseados até o teor de 5% de PB. Para o compósitos bio baseado PLA/PB10% foi observada uma redução drástica no grau de cristalinidade.

Wittbrodt & Pearce (2015) estudaram as propriedades de filamentos de PLA usados para prototipagem rápida. De acordo com tais autores o valor do grau de cristalinidade estimado através da técnica de DRX varia com a cor do filamento. Para filamento incolor, o mesmo tipo de filamento usado na presente pesquisa, os autores encontraram o valor de 0,90%.

5.1.8 Ensaio mecânico em tração (EM)

A Figura 50 mostra o gráfico correspondente ao ensaio de tração do PLA e compósitos bio baseados. Os valores das propriedades mecânicas derivadas desse gráfico estão sumarizados na Tabela 5.

Figura 50 - Curvas do ensaio de tração: (a) PLA puro, (b) PLA/PB1%, (c) PLA/PB5% e (d) PLA/PB10%.



Fonte: Autoria própria (2016).

Tabela 5 - Valores das propriedades mecânicas em tração e grau de cristalinidade (DRX) para PLA puro e compósitos bio baseados.

Amostras	Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Cristalinidade (%)
PLA Puro	51,17 ± 2,77	17,70 ± 14,71	1,74
PLA/BP1%	49,12 ± 2,00	19,64 ± 12,60	1,95
PLA/BP5%	43,08 ± 1,30	16,79 ± 2,19	4,52
PLA/BP10%	35,67 ± 1,92	15,45 ± 4,32	0,72

Fonte: Autoria própria (2016).

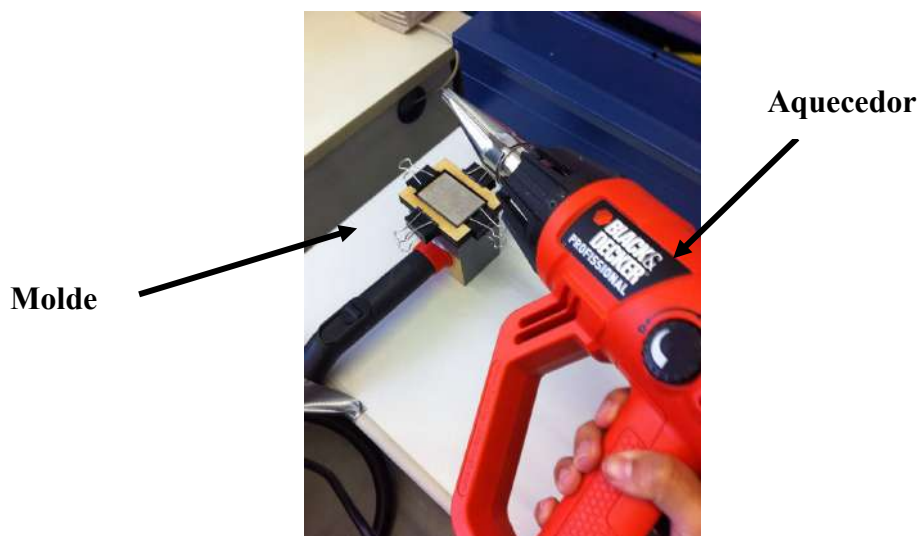
O limite da resistência à tração encontrado para o filamento de PLA de coloração natural foi reportado como 57 MPa (WITTBRODT & PEARCE, 2015). Esse valor está bem próximo do valor encontrado na presente pesquisa. O valor do alongamento, no entanto, está bem acima do valor encontrado por tais autores (2,35%), o que reforça a hipótese que ao filamento usado na presente pesquisa foi adicionado plastificante.

Em relação aos bicompositos, a tendência observada de redução da resistência à tração e redução do alongamento com o aumento do teor de PB é típica de compósitos com fraca interação entre a fibra e a matriz, o que pode ser explicado pelo fato do PB não ter recebido nenhum tratamento superficial para melhorar a adesão com a matriz (PORTELA *et al.*, 2010). Deve-se a dispersão, os grupos químicos são favoráveis a interações.

5.1.9 Protótipo de embalagem

O compósitos bio baseado PLA/PB1% foi usado para produzir o protótipo de embalagem (bandeja). Para isso foi escolhido o processo de termoformagem que consiste no aquecimento de uma placa termoplástica plana a fim de que amoleça sobre um molde macho ou fêmea, onde o ar é sugado por entre a placa e o molde para que o material adquira o contorno da peça. O dispositivo para termoformagem de pequenas placas foi montado no FabLab - Centro Design Empresa da UEMG e o protótipo obtido estão ilustrados nas Figuras 51 e 52 respectivamente.

Figura 51 - Dispositivo para termoformagem montado no Fablab – Centro Design Empresa – UEMG por Artur Caron Mottin.



Fonte: autoria própria (2016).

O protótipo foi fabricado em escala reduzida sendo em suas medidas 8 cm x 5 cm x 2 cm.

Figura 52 - Protótipo de bandeja obtido por termoformagem com PLA/PB5%.



Fonte: autoria própria (2016).

5.2 Nanocristais de pecíolo de buriti (NCPB)

5.2.1 Caracterização química do PB

A caracterização química do Pecíolo de Buriti (PB) permitiu a quantificação dos seus principais constituintes (TABELA 6). Embora a composição química de fibras ligninocelulósicas varie conforme a idade da madeira e o seu local de cultivo (FENGEL & WEGENER, 1989), a amostra de pecíolo de buriti estudada apresentou teores de α -celulose, hemicelulose e lignina próximos aos valores encontrados por Barbosa *et al.* (2011) que foram 51,29%, 18,80% e 16,37%.

Tabela 6 - Caracterização química do pecíolo de buriti (PB).

Matéria	Teor (%)
Celulose	61
Hemicelulose	14
Lignina total	17
Holocelulose	75
Cinzas (minerais)	2

Fonte: Autoria própria (2016).

5.2.2 Branqueamento do PB

A evolução do processo de branqueamento do PB foi observado através da descoloração da fibra. (FIGURA 53).

Figura 53 - Processo de branqueamento do PB.



Fonte: Autoria própria (2016).

A Figura 54 ilustra a evolução do aspecto visual do pecíolo de buriti (PB) durante as etapas do branqueamento. A coloração escura do PB pode ser atribuída à presença de lignina (ROBLES *et al.*, 2015).

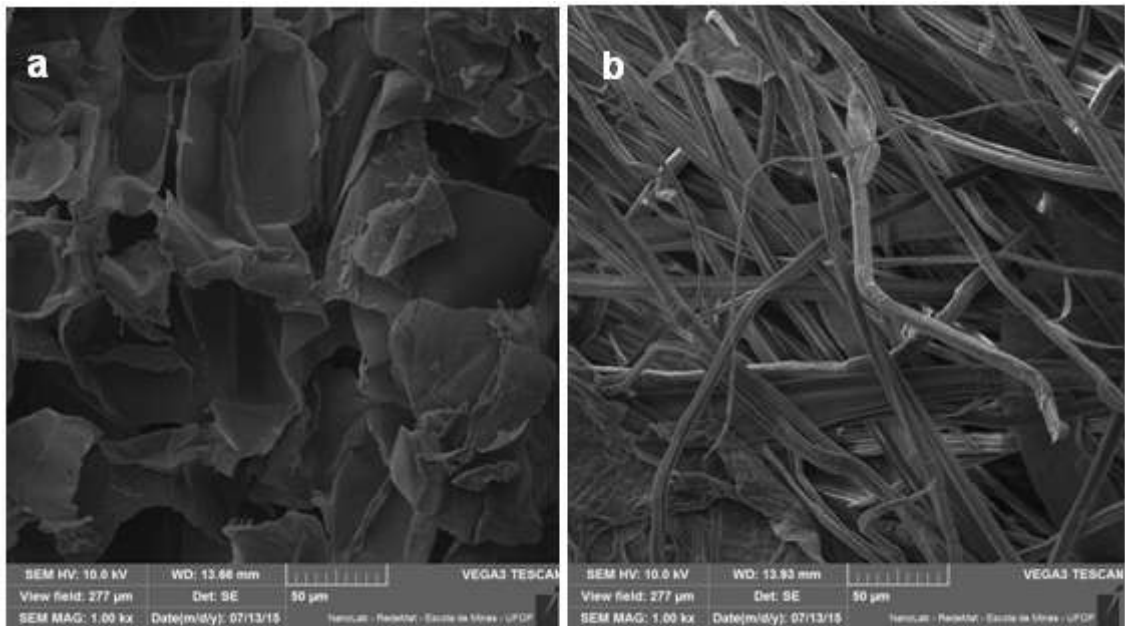
Figura 54 - Fotografia ilustrativa do aspecto visual do PB durante as etapas do branqueamento.



Fonte: Autoria própria (2016).

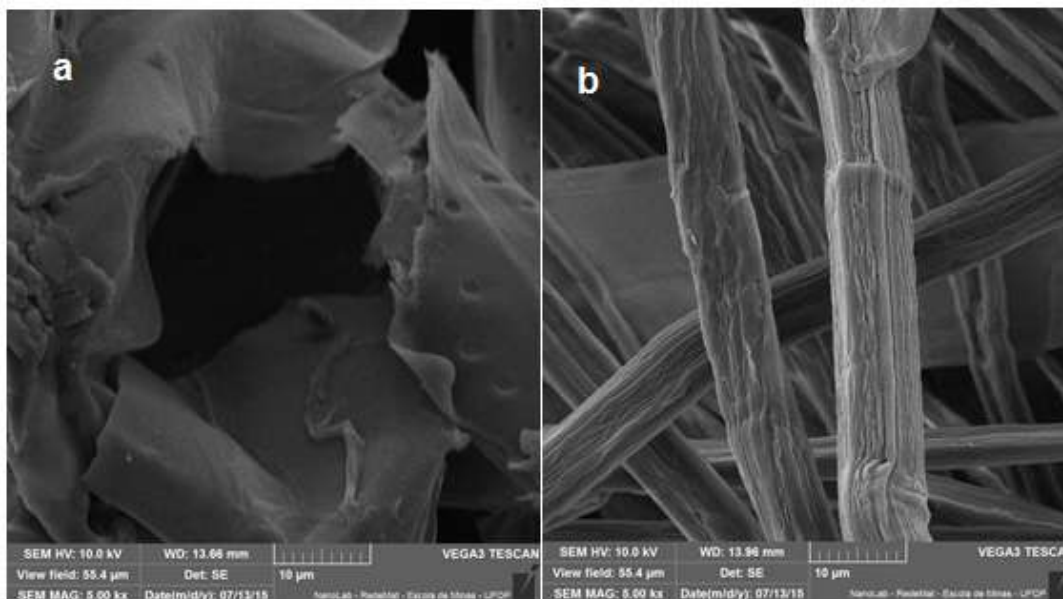
As imagens (MEV) das amostras da Figura 54 com aumentos estão mostradas nas Figuras 55 e 56 respectivamente.

Figura 55 - Comparação entre micrografias de MEV: (a) pecíolo de buriti sem tratamento (PB) e (b) polpa branqueada.



Fonte: Autoria própria (2016)

Figura 56 - Comparação entre micrografias de MEV: (a) pecíolo de buriti sem tratamento (PB) e (b) polpa branqueada.



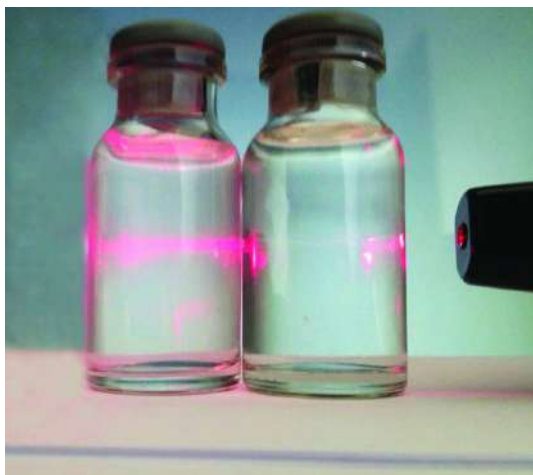
Autoria própria (2015).

As Figuras 55a e 55b mostram a presença de material fibroso, disperso numa matriz sólida e homogênea, não fibrosa. Após o tratamento químico para a extração da fibra o material apresentou morfologia fibrilar, com fibras longas e diâmetro médio menor que 25 micrometros (FIGURAS 56a e 56b).

5.2.3 Nanocristais do pecíolo de buriti (NCPB)

A Figura 57 mostra a dispersão dos nanocristais do pecíolo de buriti (NCPB) (esquerda), na qual é possível perceber o efeito Tyndall em comparação com a água (direita). O Efeito Tyndall ocorre quando há a dispersão da luz pelas partículas coloidais. Neste caso, é possível visualizar o trajeto que a luz faz, pois estas partículas dispersam os raios luminosos. Essa observação indica a presença de nanoestruturas na dispersão.

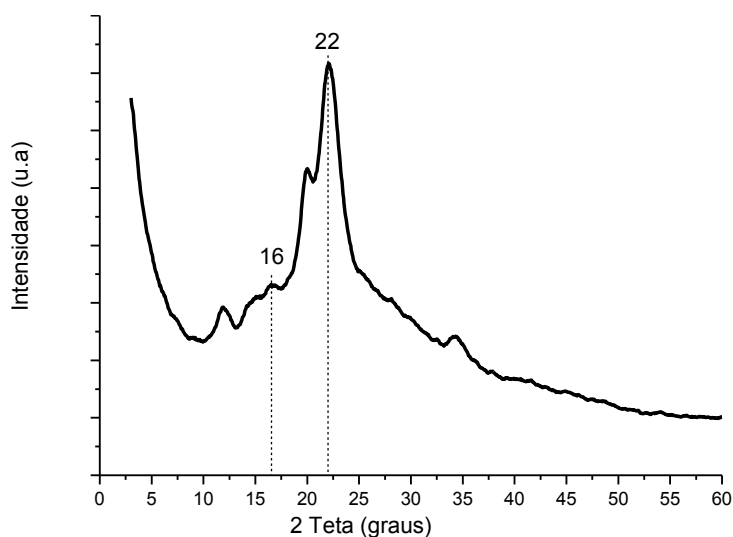
Figura 57 - Dispersão de nanocristais obtidos a partir do pecíolo de buriti (NCPB).



Fonte: autoria própria (2016).

A Figura 58 apresenta o difratograma dos nanocristais (NCPB).

Figura 58 - Difratograma dos nanocristais obtidos a partir do pecíolo de buriti (NCPB).



Fonte: autoria própria (2016).

O tamanho dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer (Equação 13) usando o pico correspondente ao plano (002) em $2\theta = 22^\circ$ (ROBLES *et al.*, 2015).

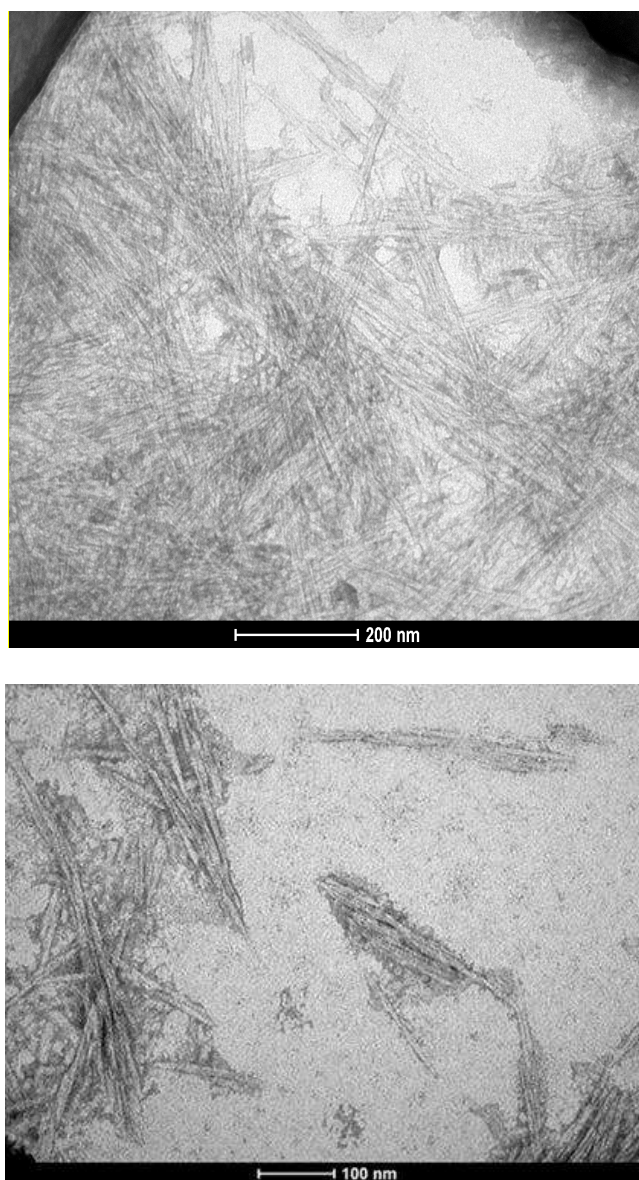
$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

Nessa equação K é a constante de Scherrer (0,86), λ é o comprimento de onda dos raios-X (nm), β é a largura total do meio da intensidade do pico de XRD (22°) e θ é a metade desse ângulo de Bragg em radianos.

O valor encontrado para o tamanho de cristalito foi de 53 Å, um pouco maior que o valor encontrado por Robles *et al.* (2015) que foi de 34 Å. O resultado obtido usando a Equação 12 para calcular o índice de cristalinidade a partir do difratograma da Figura 58 foi de 55% (grau de cristalinidade). Esse valor ficou abaixo do esperado para uma morfologia caracterizada como nanocristal, provavelmente devido às condições de processamento que precisam ser aperfeiçoadas. Porém o valor ficou próximo de 60% encontrado por Robles *et al.* (2015).

A micrografia dos NCPB obtida por TEM está apresentada na Figura 59 e é compatível com a morfologia tipo “agulha”, típica de nanocristais de celulose.

Figura 59 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) dos nanocristais (NCPB).



Fonte: autoria própria (2016).

6 CONCLUSÕES

O designer como mediador da aplicação do material se faz necessário para que novas opções de uso sejam projetadas em produtos, serviços e tecnologias. Haja vista que todo e qualquer produto, ou embalagem precisa passar por diversos testes nos quais comprovem sua eficácia bem como sua eficiência. O material proposto em estudo foi desenvolvido e teve suas propriedades avaliadas para comprovar a possibilidade de uso em novas tecnologias.

Após ampla revisão bibliográfica, desenvolvimento e caracterização de novos materiais além de produção de um protótipo no presente estudo, concluiu-se que a fibra do buriti combinada com o PLA e eventualmente outros biopolímeros, demonstrou potencial para aplicação em embalagens, através do design, da tecnologia e inovação em materiais. Outro resultado importante derivado da presente pesquisa foi a extração de nanocristais de celulose do buriti. Tal resultado aponta para novas oportunidades de aplicações no setor proposto com produtos de maior valor agregado. Esse nanomaterial, no entanto, necessita passar por aperfeiçoamento, novos métodos de obtenção e tratamentos precisam ser desenvolvidos, e com isso otimizar seu uso para futuras projeções de aplicação e de uso.

Portanto, o designer a tecnologia e uso em materiais possibilita gerar novas opções e usos de materiais, agregando maior importância no processo da sustentabilidade, colaborando com o meio ambiente e explorando melhor as alternativas de uso de um determinado material. Conclui-se nessa pesquisa que as diversas características encontradas no pecíolo de buriti, o torna um material inovadores e com grandes possibilidades de novas propostas de uso na indústria e no mercado. Por se tratar de um material de baixo impacto ambiental seu desempenho se apropria de valores diferenciados, colaborando para um novo tipo de consumo mais consciente.

Os dados coletados e apresentados por esse material são ferramentas que podem ser utilizadas por outros designers na criação de novos projetos de produtos que atendam as complexas e atuais demandas de mercado, produto e sustentabilidade.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como trabalho futuro propõe-se então:

- Estudar tipos de tratamento superficial do PB para melhorar sua adesão à matriz polimérica;
- Testar os compósitos bio baseados em outros métodos de processamento polimérico tais como extrusão e prototipagem;
- Estudar o comportamento de biodegradação dos compósitos bio baseados desenvolvidos;
- Produzir compósitos bio baseados com teores maiores de PB;
- Aperfeiçoar o processo de obtenção dos NCPB e estudar técnicas de inserção dos nanocristais na matriz polimérica para produção de nanocompósitos bio baseados;
- Produzir embalagens sustentáveis e com alto valor agregado a partir de tais nanocompósitos bio baseados.

REFERÊNCIAS

- ABDUL KHALIL, H.P.S; BHAT, A.H; YUSRA, A.F. Ireana . **Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review.** Carbohydrate Polymers 87 (2012) 963–979.
- ABDUL KHANI, Ali; HOSSEINZADEH, Jaber; ASHORI, Alireza; DADASHI, Saeed; Takzare, Zahra. **Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite.** Polymer Testing 35 (2014) 73–79.
- ABRAHAM, E; DEEPA, B; POTHAN, L.A; JACOB, M; THOMAS, S; CVELBAR, U; ANANDJIWALA, R. **Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach.** Carbohydrate Polymers 86 (2011) 1468–1475.
- ALMASI, Hadi; GHANBARZADEH, Babak; DEHGHANNYA, Jalal; ENTEZAMI, Ali Akbar; ASL, Asghar Khosrowshahi. **Novel nanocomposites based on fatty acid modified cellulose nanofibers/poly(lactic acid): Morphological and physical properties.** Food Packaging and shelflife 5 (2015) 21 – 31.
- ARMENTANO, I; BITINIS, N; FORTUNATI, E; MATTIOLI, S; RESCIGNANO, N; VERDEJO, R; LOPEZ-MANCHADO, M.A; KENNY, J.M. **Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering.** Progress in Polymer Science 38 (2013) 1720–1747.
- AWAL, A; RANA, M; SAIN, M. **Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composite.** Mechanics of Materials 80 (2015) 87–95.
- AZEREDO de, H.M.C. **Nanocomposites for food packaging applications.** Food Research International 42 (2009) 1240–1253.
- AZWA, Z.N, YOUSIF, B.F; MANALO, A.C, KARUNASENA, W. **A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres.** Materials and Design 47 (2013) 424–442.
- BARBOSA, A. P. **Características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de Buriti.** Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Rio de Janeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2011.
- BERIM, Gersh O; RUCKENSTEIN, Eli. **Nanodrop on a nanorough hydrophilic solid surface: contact angle dependence on the size, arrangement, and composition of the pillars.** Journal of Colloid and Interface Science 359 (2011) 3014-310.
- BRITO, G. F; AGRAWAL,P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011) 127-139.
- CÂNDIDO, T.L.N; SILVA, M.R; COSTA - T.S. Agostini. **Bioactive compounds and antioxidant capacity of buriti (Mauritia flexuosa L.f.) from the Cerrado and Amazon biomes.** Food Chemistry 177 (2015) 313–319.

CANTU-JUNGLES, Thaisa M; ALMEIDA, Carolina Pierobom de; IACOMINI, Marcello; CIPRIANI, Thales R; CORDEIRO, Lucimara M.C. **Arabinan-rich pectic polysaccharides from buriti (*Mauritia flexuosa*): An Amazonian edible palm fruit**. Carbohydrate Polymers 122 (2015) 276–281.

CANTO do, Eduardo Leite. **Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?** São Paulo: Editora Moderna, 1995. ISBN 85-1601322-7.

CAMARGO, Pedro Henrique Cury; SATYANARAYANA, Kestur Gundappa ; WYPYCH, Fernando. **Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities**. Materials Research, Vol. 12, No. 1, 1-39, 2009.

CARDOSO, Rafael. **Uma introdução a historia do design**. São Paulo: Editora Edgar Blücher, 2008.

COLTRO, Leda; DUARTE Leda C. **Reciclagem de Embalagens Plásticas Flexíveis: Contribuição da Identificação Correta**. Polímeros, vol. 23, n. 1- 2013.

CSIKÓS, Áron; FALUDI, Gábor; DOMJÁN, Attila; RENNER, Károly; MÓCZÓ, János; PUKÁNSZKY, Béla. **Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites**. European Polymer JournalXXX (2015).

DANIAL, Wan Hazman; MAJID, Zaiton Abdul; MUHID, M. Nazlan Mohd; TRIWAHYONO, Sugeng; BAKAR, Mohd Bakri; RAML, Zainab. **The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals**. Carbohydrate Polymers 118 (2015) pgs.165–169.

DAGANI, R. **Putting the "nano" into composites**. Chemistry and Chemistry Engineering News, v. 7, 1999.

DURÃES, J.A; DRUMMOND, A.L. PIMENTEL, T.A.P.F; Murta, M.M; BICALHO, F.da S; MOREIRA, S.G.C;SALES, M.J.A. **Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends**.European Polymer Journal 42 (2006) 3324–3332.

DU, Yicheng; WU, Tongfei; YAN, Ning; KORTSCHOT, Mark T; FARNOOD, Ramin. **Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly(lactic acid) composites**. Composites: Part B 56 (2014) 717–723.

FALUDI, G; RENNER, J. Hári, K.; PUKÁNSZKY, J. Móczó, B. **Fiber association and network formation in PLA/lignocellulosic fiber composites**.Composites Science and Technology 77 (2013) 67–73.

FARUK,Omar; BLEDZKI, Andrzej K; FINK, Hans-Peter; SAIN,Mohini. **Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010**. Progress in Polymer Science 37 (2012) 1552–1596.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions**.1st ed., Walter de Gruyter: Berlin, 1989.

FERREIRA, Ailton da Silva ; LOPES, Felipe P.Duarte; MONTEIRO, Sergio Neves; SATYANARAYANA, Kestur Gundappa. **Charpy impact resistance of alkali treated curaua reinforced polyester composites**. Revista Matéria, v. 15, n. 2, pp. 131–137, 2010.

FIGLIORE, V; SCALICI, T; VALENZA, A. **Characterization of a new natural fiber from Arundo donax L. as potential reinforcement of polymer composites**. Carbohydrate Polymers 106 (2014) 77-83.

FIDELIS, Maria E. Alves; PEREIRA, Thatiana V. Castro; GOMES, Otávio da Fonseca M; SILVA, Flávio de Andrade; FILHO, Romildo Dias Toledo. **The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers**. Jmater restechol. 2013; 2 (2) : 149–157.

FORLIN, F. S.; FARIA J. A. F. **Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 1- 2002.

FORTUNATI, E; LUZI, F; PUGLIA, D; PETRUCCI, R; KENNY, J.M; TORRE, L. **Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from Posidonia oceanica waste: Innovative reuse of coastal plant**. Industrial Crops and Products 67 (2015) 439–447.

GOLDSCHMID, O; SARKANEN, K.V; LUDWING, C. H (Ed.) **Ultraviolet spectra in Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: John & Sons, 1971. P.241-266.

GOMIDE, J. L; DEMUNER, B. J. **Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado**. O Papel, V.47 p.36-38, 1986.

GONÇALVES-DIAS, Silmara L. F. **Reflexões, dilemas e responsabilidades relativas ao fim da vida de embalagens**. São Paulo. v. 13, Revista de Gestão USP. 2006.

GONÇALVES, Bispo A. P; MIRANDA, Cleidiane S de; GUIMARÃES, Danilo Hansen, OLIVEIRA, Jameson Carneiro de. CRUZ, Allan M. F; SILVA, Felipe L. B. M; LUPOTINI, Samuel; MAMEDE, Nadia. **Physicochemical Mechanical and Morphologic Characterization of Banana Fibers**. Materials Research 2015;18 (Suppl 2): 205 – 209

GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; SAUL, C. K.; RAMOS, L. P.; K. G. Satianarayana. **Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil**. Carbohydrate. Polymers, v. 80, p. 130-138 (2010).

GRAUPNER, Nina; HERRMANN, Axel S; MÜSSIG, Jörg. **Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas**. Composites: Part A 40 (2009) 810–821.

GURUNATHAN, T; MOHANTY, Smita; NAYAK, Sanjay K. **A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres and Their Application Perspectives**. Composites: Part A (2015). JCOMA 3966.

HAMAD, K; KASEEM, M.; YANG, H.W; DERI, F; KO, Y. G. **Properties and medical applications of polylactic acid: A review.** Express Polymer Letters Vol.9, No.5 (2015) 435–455.

HERRERA, Natalia; MATHEW, Aji P; OKSMAN, Kristiina; **Plasticized polylactic acid/cellulose nanocomposites prepared using melt-extrusion and liquid feeding: Mechanical, thermal and optical properties.** Composites Science and Technology 106 (2015) 149–155.

ILES, Alastair; MARTIN, Abigail N. **Expanding Bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry.** Journal of Cleaner Production, p. 1-2, 2012.

JANDAS, P.J; MOHANTY, S. NAYAK, S.K. **Surface treated banana fiber reinforced poly (lactic acid) nanocomposites for disposable applications.** Journal of Cleaner Production 52 (2013) 392 – 401.

JOHN, Maya Jacob; THOMAS, Sabu. **Biofibres and biocomposites.** Carbohydrate Polymers 71 (2008) 343–364.

JONOOBI, Mehdi; HARUN, Jalaluddin; MATHEW, Aji P; OKSMAN, Kristiina. **Mechanical properties of cellulose nanofiber (NFC) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion.** Composites Science and Technology 70 (2010) 1742–1747.

JR-ORNAGHI, Heitor Luiz; ZATTERA, Ademir Jose; AMICO, Sandro Campos. **Thermal behavior and the compensation effect of vegetal fibers.** Cellulose (2014) 21:189–201

KAMAL, Musa R; KHOSHKAVA, Vahid. **Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites.** Carbohydrate Polymers 123 (2015) 105–114.

KABIR, M.M; WANG, H; CARDONA, Lau, F. = **Effects of chemical treatments on hemp fibre structure.** Applied Surface Science 276 (2013) 13– 23

KAZAZIAN, Thierry. **Haverá a idade das coisas leves: design e desenvolvimento sustentável.** Tradução Eric Roland Rene Helenaut. São Paulo: Editora SENAC São Paulo, 2005.

KUMAR, Sanjeev; BHATNAGAR, Naresh; GHOSH, Anup K. **Effect of enantiomeric monomeric unit ratio on thermal and mechanical properties of poly(lactide).** Polymer Bulletin (2016) 73:2087–2104.

KHALIL, Abdul H.P.S.; A.F A.H. Bhat; YUSRA, Ireana. **Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review.** Carbohydrate Polymers 87 (2012) 963–979.

KLEMENT, Tobias; BÜCHS, Jochen. **Itaconic acid – A biotechnological process in change.** Bioresource Technology (2013).

KOVACEVIC, Zorana; BISCHOF, Sandra; Fan, MIZI. **The influence of Spartium junceum L. fibres modified with montmorillonite nanoclay on the thermal properties of PLA biocomposites.** Composites Part B 78 (2015) 122e130.

KOOLEN, Hector H.F; SILVA, Felipe M.A. da; GOZZO, Fábio C; SOUZA, Antonia Q.L, de.; SOUZA, Afonso D.L. de. **Antioxidant, antimicrobial activities and characterization of phenolic compounds from buriti** (*Mauritia flexuosa* L. f.). *Food Research International* 51 (2013) 467–473.

KOUTSOMITOPOULOU, A.F; BÉNÉZET, J.C; BERGERET, A; PAPANICOLAOU, G.C. **Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA-matrix biocomposites**. *Powder Technology* 255 (2014) 10–16.

KU, H; N, H. Wang; TRADA, Pattarachaiyakoop, M. **A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites**. *Composites:Part B* 42 (2011) 856–873.

KU MARSILLA, K.I; VERBEEK, C.J.R. **Modification of poly(lactic acid) using itaconic anhydride by reactive extrusion**. *European Polymer Journal* 67 (2015) 213–223.

LAVORATTI, Alessandra; ROMANZINI, Daiane; ZATTERA, Ademir José; AMICO, Sandro Campos. **Caracterização das fibras de buriti e ramie para aplicação em compósitos poliméricos**. 2013- 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol).

LE MOIGNE, Nicolas; Longerey, Marc; TAULEMESSE, Jean-Marie; BÉNÉZET, Jean-Charles; BERGERET, Anne. **Study of the interface in natural fibres reinforced poly(lactic acid) biocomposites modified by optimized organosilane treatments**. *Industrial Crops and Products* 52 (2014) 481–494.

LIM, L.-T; AURAS, R; RUBINO, M. **Processing technologies for poly(lactic acid)**. *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 820–852.

LIMA, Marco Antonio Magalhães. **Introdução aos Materiais e Processos para Designers**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2006.

MARAI, Andrew; KOCHUMALAYIL, Joby J.; NILSSON, Camilla; FOGELSTRÖM, Linda; GAMSTEDT, E. Kristofer. **Toward an alternative compatibilizer for PLA/cellulose composites: Grafting of xyloglucan with PLA**. *Carbohydrate Polymers* xxx (2012).

MANCINI, SANDRO DONNINI; ZANIN, MARIA. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. São Paulo: edufscar, 2004.

MAJEED, K; JAWAID, M; HASSAN, A; BAKAR, A. Abu; ABDUL KHALIL, H.P.S; SALEMA, A.A; INUWA, I; **Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites**. *Materials and Design* 46 (2013) 391–410.

MALINOWSKI, Rafał; JANCZAK, Katarzyna; RYTLEWSKI, Piotr; KACZOR RASZKOWSKA, A; MORACZEWSKI, krzysztof; ZUK, Tomasz. **Influence of glass microspheres on selected properties of polylactide composites**. *Composites part b* 76 (2015) 13 e 19.

MARSILLA, K.I. Ku; VERBEEK, C.J.R. **Modification of poly(lactic acid) using itaconic anhydride by reactive extrusion**. *European Polymer Journal* 67 (2015) 213–223.

MENSITIERI, Giuseppe; DI MAIO, Ernesto; BUONOCORE, Giovanna G; OLIVIERO, Irma Nedi, Maria; SANSONE, Lucia; IANNACE, Salvatore. **Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources.** Trends in Food Science & Technology 22 (2011) 72-80.

MOORE, Graham. **Nanotecnologia em Embalagens-** tradução: Edison Zacarias da Silva. São Paulo: Editora Blücher, 2009. ISBN 978-85-212-0446-6.

MORAES Jr, Dijon de. **Metaprojeto o design do design.** São Paulo: Blücher, 2010.

MORIANA, Rosana; VILAPLANA, Francisco; KARLSSON, Sigbritt; RIBES, Amparo. **Correlation of chemical, structural and thermal properties of natural fibres for their sustainable exploitation.** Carbohydrate Polymers 112 (2014) 422–431.

MONTEIRO, Sergio Neves; RODRIGUEZ, Rubén Jesus Sanchez; COSTA, Lucas Lopes da; GODINHO, Tammy; PORTELA, Rodrigues; SANTOS, Nubia Suely Silva. **Thermal behavior of buriti biofoam.** Revista Matéria, v. 15, n. 2, pp. 104–109, 2010.

NERKAR, Manoj; RAMSAY, Juliana A; RAMSAY, Bruce A; VASILEIOU, Alexandros A; KONTOPOULOU, Marianna. **Improvements in the melt and solid-state properties of poly(lactic acid), poly-3-hydroxyoctanoate and their blends through reactive modification.** Polymer 64 (2015) 51e 61.

NOTTA-CUVIER, D; ODENT, J; DELILLE, R; MURARIU, M.; LAURO, F; RAQUEZ, J.M; BENNANI, B; DUBOIS, P. **Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties.** Polymer Testing 36 (2014) 1–9.

OKSMAN, K; MATHEW, A.P; BONDESON, D; Kvien, I. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology** 66 (2006) 2776–2784.

OLIVEIRA, Djalma M. de; SIQUEIRA, Ezequias P; NUNES, Yule R. F; COTA, Betania B. **Flavonoids from leaves of Mauritia Flexuosa.** Revista Brasileira de Farmacognosia-Brazilian Journal of Pharmacognosy 23(4): 614-620, Jul./Aug. 2013.

ORTENZI, Marco A; BASILISSI, Luca; FARINA, Hermes; SILVESTRO, Giuseppe Di; PIERGIOVANNI, Luciano; MASCHERONI, Erika. **Evaluation of crystallinity and gas barrier properties of films obtained from PLA nanocomposites synthesized via “in situ” polymerization of L-lactide with silane-modified nanosilica and montmorillonite.** European Polymer Journal 66 (2015) 478–491.

PARDAUIL, Juliana J.R; SOUZA, Luiz K.C; MOLFETTA, Fábio A; ZAMIAN, José R; FILHO, Geraldo N. Rocha; COSTA, C.E.F. da. **Determination of the oxidative stability by DSC of vegetable oils from the Amazonian area.** Bioresource Technology 102 (2011) 5873–5877.

PAPANEK, Victor. **Arquitetura e Design. Ecologia e ética.** Lisboa: Edições 70, 2007.

PAPONG, Sek San; MALAKUL, Pomthong; TRUNGKAVASHIRAKUN, Ruethai; WENUNUN, Pechda; TASSANEEWAN, Chom-in; NITHITANAKUL, Mani; SAROBOL, Ed. **Comparative assessment of the environmental profile of PLA and PET drinking water bottles from a life cycle perspective.** Journal of Cleaner Production 65 (2014) 539 e 550.

PELTIER, Fabrice; SAPORTA, Henri. Design Sustentável: Caminhos virtuosos. São Paulo; Editora Senac, 2009.

PEREIRA, Paulo H. Fernandes; ROSA, Morsyleide de Freitas; CIOFF, Maria O. Hilário; BENINI, Kelly C. C. de Carvalho; MILANESE, Andressa C; VOORWALD, Herman J. Cornelis; MULINARI, Daniela Regina. **Vegetal fibers in polymeric composites: a review.** Polímeros, 25(1), 9-22, 2015.

PEREIRA, P. Z; SILVA, R. P. da. Design de Embalagem e Sustentabilidade: uma análise sobre os métodos projetuais. **Design & Tecnologia** 2010.

PORTELA, T.G.R; COSTA, L.L. da; N.S.S. Santos; F.P.D. LOPES; MONTEIRO, S.N. **Tensile behavior of lignocellulosic fiber reinforced polymer composites: Part II buriti petiole/polyester.** Revista Matéria, v. 15, n. 2, pp. 195-201, 2010.

RASHMI, B; J PRASHANTHA, K; LACRAMPE, M-F; KRAWCZAK, P. **Toughening of poly(lactic acid) without sacrificing stiffness and strength by melt-blending with polyamide 11 and selective localization of halloysite nanotubes.** EXPRESS Polymer Letters Vol.9, No.8 (2015) 721–735.

REDDY, Murali M; VIVEKANANDHAN, Singaravelu; MISRA, Manjusri; BHATIA, Sujata K.; MOHANTY, Amar K. **Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities.** Progress in Polymer Science 38 (2013) 1653–1689.

ROBERTO, Avolio; RACHELE, Castaldo; GENNARO, Gentile; VERONICA, Ambrogi; STEFANO, Fiori, MAURIZIO, Avella; MARIACRISTINA, Cocca; EMANUELA, Errico Maria. **Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties.** European Polymer Journal 66 (2015) 533–542.

RIEGEL, Izabel Cristina; STAUDT, Daiana; DAROIT, Doriana. **Identificação de aspectos ambientais relacionados à produção de embalagens de perfumaria – contribuição para projetos sustentáveis.** Gest. Prod., São Carlos, v. 19, n. 3, p. 633-645, 2012.

ROBLES, Eduardo; URRUZOLA, Inaki; LABIDI, Jalel; SERRANO, Luis. **Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites.** Industrial Crops and Products 71 (2015) 44–53.

ROSA, Derval dos Santos; PANTANO FILHO, Rubens. **Biodegradação: um ensaio com polímeros-** Itatiba, SP: Moara Editora, 2003. ISBN 85-86965-67-7.

SAEIDLOU, Sajjad; HUNEALT, Michel A; LI, Hongbo; PARK, Chul B. **Poly(lactic acid) crystallization.** Progress in Polymer Science 37 (2012) 1657–1677.

SANTOS, Amélia S. F; AGNELLI, José Augusto M; MANRICH, Sati. **Tendências e Desafios da Reciclagem de Embalagens Plásticas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº 5, p. 307-312, 2004.

SANTOS, Patrícia; CABRAL, Antônio. **Inclusão do indicador “impactos ambientais” na ferramenta “Diagnóstico do Sistema Embalagem”**: um estudo de caso em vinícola. Eng Sanit Ambient.v.18 n.1jan/mar 2013 75-82.

SANTOS, Reginaldo da Silva; SOUZA, Alexandre Araújo de; DE PAOLI, Marco-Aurelio; SOUZA, Cleide Maria Leite de. **Cardanol–formaldehyde thermoset composites reinforced with buriti fibers: Preparation and characterization**.Composites: Part A 41 (2010) 1123–1129.

SAMPAIO, Maurício Bonesso; CARRAZZA, Luis Roberto. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto e da Folha do Buriti (*Mauritia flexuosa*)**. Brasília – DF. Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN). Brasil, 2012.

STEVULOVA, Nadezda; CIGASOVA, Julia; ESTOKOVA, Adriana; TERPAKOVA, Eva; GEFFERT, Anton; KACIK, Frantisek; SINGOVSKA, Eva; HOLUB, Marian. **Properties Characterization of Chemically Modified Hemp Hurds**. Materials 2014, 7, 8131-8150.

SATYANARAYANA, Kestur G; ARIZAGA, Gregorio G.C; WYPYCH, Fernando. **Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers — An overview**. Progress in Polymer Science 34 (2009) 9 82–1021.

SATYANARAYANA, K.G; SUKUMARAN, K; MUKHERJEE, P. S; PILLAI, S.G.K; **Materials Science of some lignocellulosic fibers**. Metallography 19:389-400 (1986).

SEGAL, L; CREELY, J.J; JR, Martins A .E. **An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer**. Conrad Textile research journal October 1959 vol 29 no.10786-794.

SILVA, Rafael; HARAGUCH, Shirani K; MUNIZ, Edvani C; RUBIRA, Adley F. **Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos**.*Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009.

SIQUEIRA, Gilberto; ABDILLAH, Houssein; BRAS, Julien; DUFRESNE, Alain. **High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado)**. Cellulose (2010) 17:289–298.

SCHLEMMER, Daniela; SALES, Maria J. A; RESCK, Inês S. **Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 20, nº 1, p. 6-13, 2010.

SHANLEY, Patrícia; MEDINA, Gabriel. **Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica**. Belém: CIFOR, Imazon, 2005.

SPINACE, Mas, LAMBERT, CS; FERMOSELLI, KKG, De PAOLI,MA. **Characterization of lignocellulosic curaua fibres**. Carbohydrate Polymer, 77:47–53, 2009.

SPINELLA, Stephen; RE, Giada Lo; LIU, Bo; DORGAN, John; HABIBI, Youssef; LECLERE, Philippe; RAQUEZ, Jean-Marie; DUBOIS, Philippe; GROSS, Richard A. **Poly lactide /cellulose nanocrystal nano composites: Efficient routes for nanofiber modification and effects of nanofiber chemistry on PLA reinforcement.** Polymer 65 (2015) 9-17.

TONOLI, G.H.D; TEIXEIRA, E.M; CORRÊA, A.C; MARCONCINI, J.M, CAIXETA, L.A; PEREIRA, M.A.da-Silva; MATTOSO, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from **Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties.** Carbohydrate Polymers 89 (2012) 80–88.

TWEDE, Diana; GODDARD, Ron. **Materiais para embalagens.** - tradução: Sebastião V. C. Jr. São Paulo. Editora Blusher, 2010. ISBN 978-85-212-0445-9.

UMMARTYOTIN, Sarute; MANUSPIYA, Hathaikarn. **A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 41 (2015) 402–412.

VEZZOLI, C.; MANZINI, E. **O Desenvolvimento de Produtos Sustentáveis.** São Paulo: Ed. USP, 2008.

VIANA, Teresa Campos; PAGNAN, Caroline Salvan; AYRES, Eliane. **Natural dyes in the design of textile: how to make them more competitive face to synthetic dyes.** Journal of the International Colour Association (2015): 14, 14-27.

VILAPLANA, A. Jordá; FOMBUENAB, V; GARCÍA, D. García; SAMPER, M.D; NÁCHER, L. Sánchez. **Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment.** European Polymer Journal 58 (2014) 23–33.

WANG, Ya; QIN, Yuyue; ZHANG, Yingjie; YUAN, Mingwei; LI, Hongli; Yuan, Minglong. **Effects of N-octyl lactate as plasticizer on the thermal and functional properties of extruded PLA-based films.** International Journal of Biological Macromolecules 67 (2014) 58–63.

WITTBRODT, Ben; PEARCE, Joshua M. **The effects of PLA color on material properties of 3-D printed components.** Additive Manufacturing 8 (2015) 110–116.

YANG, Sen-lin; WU, Zhi-Hua; YANG, Wei; YANG, Ming-Bo. **Thermal and mechanical properties of chemically crosslinked polylactide (PLA).** Polymer Testing 27 (2008) 957–963.

YU, Tao; HU, Changqing; CHEN, Xunjian; LI, Yan. **Effect of diisocyanates as compatibilizer on the properties of ramie/poly(lactic acid) (PLA) composites.** Composites: Part A 76 (2015) 20–27.

ZANATTA, C.F; MITJANS, M; URGATONDO, V; FILHO, P.A. Rocha, VINARDELL, M.P. **Photoprotective potential of emulsions formulated with Buriti oil (Mauritia flexuosa) against UV irradiation on keratinocytes and fibroblasts cell lines.** Food and Chemical Toxicology 48 (2010) 70–75.

ZHAO, Yuqing; XU, Changyan; XING, Cheng; SHI, Xiaomei; MATUANA, Laurent M; ZHOU, Handong; MA, Xiaoxiao. **Fabrication and characteristics of cellulose nanofibril films from coconut palm petiole prepared by different mechanical processing.** Industrial Crops and Products 65 (2015) 96–101.

ZHANG, Li; LI, Yinfeng; WANG, Huanhuan; QIAO, Yadong; CHEN, Jinzhou; CAO, Shaokui. **Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets.** Chemical Engineering Journal 264 (2015) 538–546.

GLOSSÁRIO

AMORFO: é o material que possui uma estrutura química sem ordenamento, é o contrário de material cristalino que possui uma estrutura ordenada.

BLENDAS: mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros.

COMPOSTOS FENÓLICOS: são estruturas químicas que apresentam hidroxilas e anéis aromáticos, nas formas simples ou de polímeros, que os confere o poder antioxidante.

DÍMERO: é uma molécula composta por duas unidades (meros) similares.

HALOISITA: é o nome de um dos argilominerais do grupo da caulinita. Com frequência os microcristais de haloisita são tubos ocos.

HIDROFÓBICO: é o material que não tem afinidade pela água.

LIOFILIZAÇÃO: é uma tecnologia de secagem que constitui na remoção da água através da sublimação.

MOLÉCULAS QUIRAIS: são aquelas que, embora pareçam iguais (são compostas pelos mesmos átomos), possuem arranjos espaciais diferentes em função da forma como os átomos de carbono são combinados.

OLIGÔMEROS: São materiais com massas molares intermediárias entre os materiais de baixa massa molar e os polímeros.

RAZÃO DE ASPECTO: é a relação entre o comprimento e a espessura dos nanocristais de celulose.

REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO: é a reação que ocorre entre os grupos hidroxila (OH) presentes na celulose e os grupos carboxílicos (COOH) de um ácido.

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g): A T_g é a propriedade do material que se obtém a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural.

DIISOCIANATOS: é composto por dois grupos Cianatos ($-N = C = O$) utilizado para formar poliuretanos.

BIOSSÍNTESE: fenômeno que produz compostos químicos de complexidades, como ácidos nucleicos e proteínas.

XILOGLUCANO: utilizado para referir-se a hemicelulose de maior abundância da parede celular vegetal

MASTERBATCH: mistura de aditivos de alta concentração, muito usado nas indústrias de manipulação plástica.

ACETILAÇÃO: reação que insere um grupo funcional acetila em um composto orgânico.

ESTERIFICAÇÃO: reação química onde um ácido carboxílico reage com um álcool e gera água e éster.

PLÁSTICOS COMMODITIES: são plásticos feitos de materiais baratos e usados em aplicações de baixo custo.

REÔMETRO DE TORQUE: equipamento usado para fusão e homogeneização de polímeros.

PECÍOLO: Parte estreita que liga o limbo de uma folha ao caule ou haste, popularmente chamado de “talo” do vegetal.

ANEXO 1

Trabalhos aceitos em congressos

13° CBPOL - Notificação de parecer

↑ ↓ ×



13° CBPOL [Adicionar aos contatos](#) 03/07/2015 ▶

Para: eayres.pu@hotmail.com ✉

Dear Eliane Ayres,

We are pleased to inform you that your work

CARACTERIZAÇÃO DO PECÍOLO DE BURITI (Mauritia flexuosa) E SUA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) (PHB), with the authors Samantha Vale Andrade de Sousa, Orlando Gama Silva Junior, Mercês Coelho da Silva, Rodrigo Lambert Oréface, Eliane Ayres

has been ACCEPTED to be presented in the 13° CBPOL, which is to be held in Natal - RN - October 18 to October 22.

The type of presentation (oral or poster) will be defined by the scientific committee and will be informed in August.

The final schedule of all works will be posted on the web site <http://www.cbpol.com.br/>.

If you have any question, please do not hesitate to contact us.

Looking forward at 13° CBPOL.

Best regards,

13° CBPOL - Secretariat

Your abstract titled **"DESIGN AND CHARACTERIZATION OF BIOCOMPOSITES FROM POLYLACTIC ACID (PLA) AND BURITI PETIOLE (Mauritia flexuosa)"** was accepted as an oral presentation (15-20 min) in:

7th Workshop on Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry
4th National Conference on Nanotechnoscience
4th National Conference on Polymers
ADAM 2016

Looking forward to hearing from you soon (ASAP).

With my best regards,

Dr. José Vega Baudrit
Director



C: Archivo