

**VANDERLÉIA ASSMANN**

**OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS TERMOMOLDADOS A PARTIR DA  
TORTA DE MAMONA PLASTIFICADA COM GLICEROL, DERIVADO DO  
PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Fernando Wypych

Co-orientador: Luiz Pereira Ramos

**CURITIBA**

**2009**

“O tempo é o elemento de transformação”

Carlos Drummond de Andrade

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>XII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVI</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>4</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
3.1 TORTA DE MAMONA.....	5
3.1.1 AMIDO – ORIGEM E ESTRUTURA.....	9
3.1.1.1 MOLDAGEM POR COMPRESSÃO OU TRANSFERÊNCIA.....	13
3.1.1.2 EXTRUSÃO.....	13
3.1.1.3 INJEÇÃO.....	14
3.2 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	14
3.3 PLASTIFICANTES.....	18
3.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	22
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
4.1MATERIAIS UTILIZADOS PARA O DESENVOLVIMENTO DOS COMPÓSITOS.....	26
4.2 EQUIPAMENTOS.....	27
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DA TORTA DE MAMONA.....	28
4.3.1.1 AMIDO.....	28
4.3.1.2 UMIDADE.....	29
4.3.1.3 LIPÍDIOS.....	29
4.3.1.4 PROTEÍNAS E NITROGÊNIO TOTAL.....	29
4.3.1.5 DETERMINAÇÃO DA FIBRA ALIMENTAR .....	30

4.3.1.6 DETERMINAÇÃO DO PESO SECO DE MATERIAIS CELULÓSICOS.....	31
4.3.1.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS EM MATERIAIS CELULÓSICOS.....	31
4.3.1.8 DETERMINAÇÃO DE CARBOIDRATOS TOTAIS.....	31
4.3.1.9 ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL CELULÓSICO PELO MÉTODO DE KLASON.....	31
4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA “LOIRA”.....	33
4.3.2.1 REFRACTOMETRIA.....	33
4.3.2.2 DETERMINAÇÃO DE SABÃO .....	34
4.3.2.3 DETERMINAÇÃO DE ÁGUA.....	34
4.3.2.4 DETERMINAÇÃO DE GLICEROL TOTAL.....	35
4.3.2.5 DETERMINAÇÃO DE ÁLCOOL.....	37
4.3.3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	38
4.3.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	39
4.3.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	40
4.3.5.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	40
4.3.5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	40
4.3.6 MICROSCOPIA.....	40
4.3.6.1 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	40
4.3.6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM).....	41
4.3.7 ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	41
4.3.8 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) / ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	41
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>43</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA TORTA DE MAMONA.....	43
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PLASTIFICANTE GLICERINA “LOIRA”.....	46
5.3 VARIÁVEIS PARA A PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS.....	47
5.3.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E TEMPO DE COZIMENTO PARA PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS REALIZADOS COM TORTA DE MAMONA E GLICERINA “LOIRA”.....	47
5.3.2 INFLUÊNCIA DO PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO.....	48
5.3.3 INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE MOAGEM DA FIBRA.....	53

5.3.4 INFLUÊNCIA DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DA FIBRA.....	57
5.3.5 INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DA MALHA DA PENEIRA DA FIBRA NO COMPÓSITO.....	61
5.3.6 INFLUÊNCIA DO COMPRIMENTO NO COMPÓSITO.....	64
5.3.7 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	66
5.3.7.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	72
5.3.7.2 ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	74
5.3.7.3 ANÁLISE TERMIGRAVIMÉTRICA (TGA)/ANÁLISE TERMICA DIFERENCIAL (DTA).....	76
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>87</b>

## AGRADECIMENTOS

Quero iniciar expressando os meus agradecimentos ao Prof. Dr. Fernando Wypych pela orientação deste trabalho.

Da mesma forma, quero agradecer sinceramente ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos pela sua co-orientação neste trabalho, e por sua disposição neste tempo em que desenvolvemos este.

Aos professores do Departamento de Química da UFPR o meu agradecimento pela disponibilidade que demonstraram em ensinar, compreender e se fazerem amigos.

À Profa. Dra. Maria Rita Sierakowski, pelas observações pertinentes durante a participação no exame de qualificação.

Aos colegas do Departamento de Química da UFPR a minha gratidão pelo tempo em que estivemos juntos durante a elaboração deste trabalho, onde podemos desenvolver a amizade e ter momentos de agradáveis discussões.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFPR agradeço pelos serviços prestados.

Ao pessoal do Laboratório de Química do Estado Sólido: Ana, Fábio, Swami, Leandro, Gregório e Marco, agradeço pela amizade e pela ajuda oferecida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq agradeço o suporte financeiro concedido.

À grande amiga Heveline Follmann, que esteve sempre presente em todas as horas, pelo ombro amigo, pelas palavras de apoio e carinho.

Desejo expressar a minha imensa gratidão ao prof. Dr. Alexandre Mikowski, por sua intensa dedicação e disposição, sendo incentivador em todo o tempo por causa deste trabalho.

Também à minha família, desejo expressar a minha gratidão e o reconhecimento do grande esforço despendido em todo o tempo.

À toda a família da GB3, aos que passaram e aos que continuam presentes em todos os momentos: Alex, Ana, Dayana, Lucileide, Solange, Heveline, Beto, Jefferson e Vanessa.

Ao meu namorado, Murillo Palma Nunes Cruz, pelos conselhos, companheirismo e amor, ao qual dedico este trabalho.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento do presente trabalho.

Finalmente, gostaria de expressar a minha imensa gratidão àquele que em todo o tempo soube me guiar e sem a sua presença teria sido impossível a realização deste: Jesus Cristo, meu Senhor e Salvador.

**MUITO OBRIGADA!**

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fotografia de uma espécie de mamoneira e seus frutos.....	5
Figura 2 - Estrutura molecular do componente principal do óleo de rícino: ácido ricinoleico .....	6
Figura 3 - (A) estrutura tridimensional da ricina: em verde, a cadeia b; em vermelho, as $\alpha$ -hélices da cadeia a; em laranja, as folhas- $\beta$ da cadeia a; em cinza, as alças da cadeia a. (B) estrutura tridimensional da ricina: acima a cadeia a; abaixo a cadeia b; em vermelho, as galactoses; em verde, as pontes dissulfeto (C) estrutura molecular da ricinina.....	7
Figura 4 - Estrutura química das moléculas de amilose (A) e amilopectina (B), presentes no grânulo do amido.....	11
Figura 5 - (A) Modelo proposto para a organização molecular das cadeias de amilopectina do tipo A, B e C; (B) estrutura da amilopectina formando os domínios cristalinos e amorfos no grânulo de amido.....	12
Figura 6 - Representação da cadeia linear da celulose, formada por várias unidades consecutivas de celobiose.....	16
Figura 7 - Representação das fórmulas das unidades monoméricas das hemiceluloses.....	17
Figura 8 - Precursores básicos na formação da lignina.....	18
Figura 9 - Estrutura do glicerol.....	20
Figura 10 - Ilustração do corpo de prova para o ensaio de tração.....	22
Figura 11 - Ilustração da curva obtida no ensaio de tração (curva tensão-deformação).....	24
Figura 12 - Esboço de curvas tensão-deformação de materiais frágeis e dúcteis.....	25
Figura 13 - Cromatograma do hidrolisado de Klason para determinação dos principais carboidratos glucose, xilose, arabinose e ácido acético presente na torta de mamona.....	45
Figura 14 - Curvas de tensão vs. deformação dos processos físicos para fabricação da matriz de amido plastificada T70/G30.....	48
Figura 15 - Gráficos de (a) módulo de elasticidade ( $E$ ) e (b) resistência à tração ( $\sigma_u$ ) em função dos processos utilizados com composição T70/G30.....	49



Figura 16 – Espectros de FTIR da T70/G30 (a) e do compósito de T65/F5/G30 (b) na região espectral de 4000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .....	52
Figura 17 - Imagens obtidas por microscopia óptica: torta de mamona (a) com diâmetro de até 0,18 mm e das fibras de bagaço de cana com diâmetros de até (b) 0,25 mm e (c) 0,5 mm com ampliações de 100 e 700x.....	53
Figura 18 - Micrografias do bagaço de cana de açúcar, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Aumentos de (a) 85 vezes, (b) 500 vezes e (c) 1000 vezes.....	54
Figura 19 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varreduras das fraturas e superfícies do T60/F10/G30, com agentes de reforço peneirados com diâmetros de malha da peneira até 0,5 mm (a) e (b); 0,25 mm (c) e (d) com ampliações de 500 e 1000 x.....	55
Figura 20 - Difractogramas de raios X da (1) torta de mamona/glicerina “loira”, (2) fibra de bagaço de cana-de-açúcar, e (3) compósito de T60/F10/G30 com diâmetro de malha da peneira de 0,25 mm para as fibras com tratamento de moagem.....	57
Figura 21 - Microscopia ótica das superfícies e fraturas dos compósitos T65/F5/G30 (a e b); T55/F15/G30 (c e d); T35/F35/G30 (e e f) e T20/F50/G30 (g e h) com as condições: diâmetros de malha de até 0,5 mm, 4t e 110°C.....	59
Figura 22 – Aplicação do modelo da Regra da Mistura, conforme apresentado nas equações 8 e 9 e os dados experimentais obtidos relacionados ao (a) módulo de elasticidade e (b) resistência à tração em função do percentual de fibra com composições de T70/G30; T65/F5/G30; T60/F10/G30; T55/F15/G30 com limite superior de diâmetro das fibras de 0,50 mm.....	62
Figura 23 - Gráficos (a) $E$ e (b) $\sigma_u$ em função do limite superior dos diâmetros das fibras ( $d_i$ ) da composição de T65/F5/G30.....	63
Figura 24 - Gráficos (a) $E$ e (b) $\sigma_u$ em função do comprimento das fibras ( $l_i$ ) da composição de T65/F5/G30.....	65
Figura 25 - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da (a e c) fratura e (b e d) superfície dos compósitos com diâmetros de malha de peneiras de 10 e 20 mm de fibras com composição T65/F5/G30 com ampliações de 500 e 1000 x.....	66

Figura 26 - Diagramas de representação geométrica dos valores do (a) módulo de elasticidade e de (b) resistência à tração dos materiais compósitos.....	70
Figura 27 - Gráficos (a) módulo de elasticidade e (b) resistência à tração em função do percentual de fibra com composições de T65/F5/G30; T60/F10/G30; T55/F15/G30 com as condições de carga e temperatura de acordo com o planejamento fatorial.....	71
Figura 28 - Micrografias de fratura e superfície dos corpos de prova, respectivamente, dos compósitos de acordo com planejamento fatorial de (a) T65/F5/G30 4t/110°C; (b) T65/F5/G30 8t/110°C; (c) T65/F5/G30 4t/130°C e (d) T65/F5/G30 8t/130°C submetidos aos ensaios de resistência à tração com aumentos de 75, 150, 200 e 500 x.....	72
Figura 29 - Micrografias das fraturas e superfícies dos corpos de prova, respectivamente, dos compósitos de acordo com planejamento fatorial de (a e b) T60/F10/G30 6t/120°C; (c e d) T55/F15/G30 4t/110°C; (e e f) T55/F15/G30 8t/110°C; (g e h) T55/F15/G30 4t/130°C e (i e j) T55/F15/G30 8t/130°C submetidos aos ensaios de resistência à tração com aumentos de 75, 100, 150 e 500 x.....	73
Figura 30 - Incremento de massa pela absorção de água para os compósitos de acordo com o planejamento fatorial.....	77
Figura 31 - Curvas TGA/DTA para a torta de mamona.....	79
Figura 32 - Curvas TGA/DTA para a glicerina “loira”.....	80
Figura 33 - Curvas TGA para a matriz e compósitos do planejamento fatorial.....	81
Figura 34 - Curvas DTA para a matriz e compósitos do planejamento fatorial.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentual de compostos extraíveis e dos componentes constituintes de amostra seca livre de extraíveis do bagaço de cana.....	17
Tabela 2 - Especificações dos valores granulométricos em milímetros e em mesh.....	26
Tabela 3 - Especificações do Fotômetro de Chama.....	35
Tabela 4 – Reagentes utilizados para a determinação de glicerol.....	36
Tabela 5 - Planejamento fatorial $2^3$ , desenvolvido para identificar as melhores condições na obtenção do material termomoldado.....	38
Tabela 6 - Formulações da composição utilizadas no desenvolvimento do compósito.....	39
Tabela 7 - Percentual dos componentes constituintes de amostra seca da torta de mamona.....	44
Tabela 8 - Valores referentes à absorção no infravermelho dos espectros a (torta de mamona/glicerina “loira”) e b (torta/fibra/glicerina “loira”).....	51
Tabela 9 - Módulo de Elasticidade e resistência à tração obtida para os materiais compósitos realizados através do planejamento fatorial $2^3$ .....	67
Tabela 10 - Efeitos calculados em pontos percentuais para os materiais compósitos.....	69
Tabela 11 - Média do incremento e Desvio Padrão (DP) para os compósitos após imersão em água.....	75
Tabela 12 - Valores das $T_{max}$ e perda de massa para a torta de mamona, glicerina “loira”, matriz polimérica e compósitos de acordo com o planejamento fatorial.....	84

**LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

A <sub>o</sub>	Área da secção inicial da secção transversal (m <sup>2</sup> )
AAc	Acido acético
AOAC	Association of Official Agricultural Chemists
AOCS	Official methods and tentative methods of the American Oil Chemists' Society
Ara	Arabinose
B5	5% de biodiesel no diesel comum
CB-1A	<i>Castor Beans</i> pelo processo 1A
CS-1A	<i>Cotton seeds</i> pelo processo 1A
Da	Dalton
DCM	Diclorometano
DP	Desvio Padrão
E	Módulo de Elasticidade ou Módulo de "Young"
EtOH:Tol	Etanol:Tolueno
EtOH 95%	Etanol 95%
EVA	Etil Acetato de Vinila
F	Fibras de bagaço de cana-de-açúcar
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FDA	Food and Drug Administration
FID	Detector de Ionização de Chama
FTIR	Espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier
GRAS	<i>Generally Regarded as Safe</i> – Geralmente Conhecido como Seguro
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
HMF	Hidroximetilfurfural
G	Glicerina "loira"
Glc	Glucose
kV	Kilovolts
L <sub>o</sub>	Comprimento inicial (m)

L	Comprimento final (m)
Liq	Liquidificador
mA	miliampére
MA	Moinho Almofariz
MO	Microscopia Ótica
MP	Moinho de Panelas
nm	Nanômetros
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
RIPs	Proteínas Inativadoras de Ribossomos
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial
ton	toneladas
T <sub>máx</sub>	Temperatura máxima
T70/G30	70% de torta de mamona/30% de glicerina “loira”
T65/F5/G30	65% de torta de mamona/15% de fibra de cana/30% de glicerina “loira”
T60/F10/G30	60% de torta de mamona/10% de fibra de cana/30% de glicerina “loira”
T55/F15/G30	55% de torta de mamona/5% de fibra de cana/30% de glicerina “loira”
TMD	Torta de mamona deslipidificada
TPS	<i>Thermoplastic starch</i>
UTS	Tensão máxima de ruptura
UV	Absorção no Ultravioleta
V <sub>F</sub>	Fração percentual do volume da fibra de bagaço de cana
V <sub>TG</sub>	Fração percentual do volume de torta de mamona com glicerina “loira”
XRD	Difração de Raios X
Xyl	Xilose
$\sigma_u$	Resistência à tração
$\epsilon$	Deformação

## RESUMO

Este trabalho teve por finalidade a utilização de co-produtos como a torta de mamona, a glicerina e fibra de bagaço de cana-de-açúcar, com o intuito de desenvolver compósitos, otimizando as suas propriedades mecânicas. Os compósitos à base de torta de mamona foram plastificados com a glicerina e reforçados com o material lignocelulósico/protéico da própria torta ou de alguma fonte externa, como o bagaço de cana de açúcar, resíduo da produção de etanol combustível. A identificação das melhores condições de processamento dos compósitos foi selecionada como sendo: temperatura entre 110-130°C, tempo de cozimento rápido e rápido resfriamento do produto à temperatura de 30°C. Observou-se que o moinho de almofariz era a melhor opção para a homogeneização dos materiais, a fração volumétrica otimizada de fibras foi de 5-15% e diâmetro da malha de peneira com limite superior de 0,25 mm. Em seguida, foi elaborado um planejamento fatorial  $2^3$ , composto por três variáveis (composição, carga aplicada e temperatura) avaliadas em dois níveis. As respostas analisadas (módulo de elasticidade e resistência à tração) permitiram identificar os efeitos das variáveis nas características do produto final. Os compósitos foram caracterizados através de métodos físicos de análises e submetidos à avaliação de desempenho. A variável composição é significativa no processo mostrando uma variação tanto no módulo quanto na resistência dos experimentos realizados. A presença do maior volume de fibras levou a um aumento no valor no módulo elástico dos compósitos obtidos, evidenciando menor flexibilidade e maior resistência. Com relação aos compósitos com teores de fibras de 5%, estes apresentaram menor resistência, porém os corpos de prova se apresentaram com maior flexibilidade e com boa resistência mecânica. Tal fato revela o aproveitamento desses resíduos para usos convencionais como painéis, compensados em geral e outras finalidades de acordo com cada formulação do planejamento fatorial. A análise através de MEV demonstrou que a maior temperatura induz à menor absorção de umidade dos compósitos processados podendo impermeabilizar melhor às estruturas químicas do amido e das proteínas juntamente com o reforço das fibras do bagaço de cana. O aumento do teor de fibras ocasionou um aumento no incremento de água devido ao caráter polar dos polissacarídeos presentes nas fibras aumentando essa absorção, porém essa característica não impede o manuseio à temperatura ambiente. A análise de TGA demonstrou que o aumento de fibras de 5% para 15% na mesma carga e temperatura, sugere um aumento significativo na estabilidade térmica do compósito, possivelmente, ocorre um aumento na resistência às reações de degradação térmica dos componentes presentes – hemicelulose, celulose e lignina – totalizando cerca de 65% de fibras do bagaço e da torta de mamona. O aumento da temperatura na mesma proporção de fibras revelou maior estabilidade térmica dos compósitos, pela maior facilidade de adesão entre a matriz e o reforço dificultando o rompimento dos grupos químicos. O produto final terá uma grande vantagem sobre outros materiais estruturais, pois pode ser moldado em formas complexas e facilmente adaptáveis aos processos atualmente utilizados, além de ser composto de resíduos industriais de baixo valor agregado.

**Palavras-chave:** compósitos, propriedades mecânicas, torta de mamona, glicerina, fibra de bagaço de cana-de-açúcar

## ABSTRACT

This study aims at the use of by-products such as castor bean cake, glycerin and sugarcane bagasse fiber, with the objective to develop composites and optimizing their mechanical properties. The composites based on castor bean cake were plasticized with the glycerin, bio-product of the production of ethanol fuel and reinforced with lignocellulosic materials (including the fibers from castor bean cake or of an external source like sugarcane bagasse). The best conditions to process the composites were identified as: 110-130°C (temperature), with faster time of heating and cooling of the thermo-molded composite to 30°C temperature. It was observed that ball milling was the best option to obtain homogeneous distribution of the fibers, the volumetric fraction of 5 to 15% and the best diameter of the sieve of 0.25 mm. A 2<sup>3</sup> factorial design was followed with 3 variables (composition, applied load and temperature), which were evaluated in two distinct stages. The analyzed results (elastic modulus and ultimate tensile strength) enabled to identify the effects of the variables in the characteristics of the final product. The composites were characterized through physical methods of analysis and subjected to the performance evaluation. The variable “composition” was meaningful in the process evidencing a variation in the modulus as well as in the tensile strength. The presence of fibers in higher percentages led to increased elastic modulus, evidencing lower flexibility and higher mechanical resistance. Composites with 5% of fiber exhibited lower resistance, however, the tested samples showed higher flexibility and good mechanical resistance. This fact suggests that composites based on such wastes can be used as conventional panels, boards in general and other usages based on each formulation of the factorial design. SEM analysis revealed that higher temperatures leads to lower moisture absorption of the processed composites enabling better impermeability of the starch and protein structures along with the sugarcane bagasse fibers. Increasing the fiber content led to increase of water content due to the polar character of the polysaccharides present in the fibers; this feature does not preclude handling at 30°C temperature. TGA analysis revealed that increase of fibers content from 5% to 15% at the same load and temperature suggest a significant increase in the composite thermal stability, responses of the present components - hemicellulose, cellulose and lignin – which add up to 65% of the sugarcane bagasse and castor bean. The increase of the temperature on the composites with the same proportion of fiber reveals a higher thermal stability due to higher adhesion between the matrix and the reinforcement, hindering breaking of chemical groups. The final product will have advantages over other structural materials once it can be molded in to complex shapes, in addition to ease of adaptability to currently used processes as well as utilization of low-value industrial wastes.

**Key Words:** composites, mechanical properties, castor bean cake, glycerin, sugarcane bagasse fibers

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades químicas e físicas de materiais compósitos biodegradáveis possui grande importância, principalmente porque atende as tendências mundiais de conciliação da viabilidade econômica com a preocupação com o meio ambiente (KOZLOWSKI, 1997). Os compósitos são definidos como materiais multicomponentes, com diferentes domínios de fases (não-gasoso), em que ao menos possui um domínio de fase contínua (IUPAC). Um compósito consiste basicamente de uma matriz, no caso, a torta de mamona plastificada com glicerina “loira” e um agente de reforço como as fibras de bagaço de cana de açúcar. Estes materiais possuem características atraentes, como: disponibilidade natural, biodegradabilidade, baixo custo (GUIMARÃES *et al.*, 2006) e possibilidade de aplicação em diferentes propósitos.

A cultura da mamona (*Ricinus communis* L.) é uma das mais tradicionais no semi-árido brasileiro e é de relevante importância econômica e social, com inúmeras aplicações industriais. Apesar de ser originária da Ásia, é encontrada em estado semi-selvagem em várias regiões do Brasil, desde o Amazonas até o Rio Grande do Sul (COSTA *et al.*, 2004).

O mais importante e tradicional co-produto da mamoneira possui designações de acordo com o método usado no processo industrial. Através do processo de prensagem das sementes da mamoneira gera-se a torta de mamona (SAVY FILHO e BENZATTO, 1983), a qual pode ser utilizada como controle de nematóides em solos de diversas culturas. AKHTAR e MOHMOOD (1996) testaram diversos produtos no controle de nematóides, sendo um deles a torta de mamona colocada 15 dias antes do plantio. A torta promoveu o aumento do *Meloidogyne aquaticus* (fitonematóides) que é predador de várias espécies de nematóides causadores de doenças nas plantas. A torta de mamona também pode atuar na adubação orgânica, pela excelente fonte de nitrogênio (N), cuja liberação não é tão rápida quanto à de fertilizantes químicos, e nem tão lenta quanto à de esterco animal. Alguns estudos já demonstraram a rapidez com que a torta de mamona se mineraliza e, conseqüentemente, disponibiliza seus nutrientes. BON (1977) verificou que entre 75 e 100% do N foi nitrificado em três



meses. SEVERINO *et al.* (2004) demonstraram que a velocidade de mineralização da torta de mamona, medida pela respiração microbiana, é cerca de seis vezes mais rápida que a de dejetos animais e quatorze vezes mais rápida que o bagaço de cana. Além disso, para a formulação de compósitos, a torta de mamona destaca-se pelo seu alto teor de amido e proteínas, os quais podem ser plastificados na forma de uma matriz polimérica e as fibras, que podem atuar como reforço estrutural. Através da prensagem e tratamento de extração com solventes obtém-se o farelo, que é a torta de mamona desengordurada ou deslipidificada. O farelo possui um teor menor que 1% de óleo residual, sendo empregado predominantemente como fertilizante em solos (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2005).

As fibras naturais são fontes renováveis que podem ser adicionadas a uma matriz polimérica, conferindo-lhe maior rigidez, aumento da degradabilidade e baixo custo no produto final (CINELLI *et al.*, 2006). Devido à melhora das propriedades mecânicas, há um crescente interesse no uso de fibras naturais atuando como agentes de reforço em materiais poliméricos. Particularmente, as fibras de bagaço de cana de açúcar podem se tornar matéria-prima importante devido a sua facilidade de produção e alta disponibilidade no país, além de gerar benefícios no que diz respeito à diminuição da quantidade do lixo sólido e agregar valor a um co-produto da produção de açúcar e álcool.

Com a crescente necessidade de combustíveis renováveis, destaca-se o biodiesel. O método mais utilizado para a produção comercial deste combustível consiste na transesterificação metílica de um óleo vegetal ou gordura animal em meio alcalino, utilizando bases de Brønsted-Lowry como catalisadores e tendo como produto final um éster metílico (biodiesel) e como co-produto a glicerina. Com a implantação da nova lei federal, relacionada à aplicação dos recursos energéticos, ocorrerá no ano de 2013, a introdução de 5% de biodiesel no diesel comum (B5) (PINTO *et al.*, 2005). Com isto, haverá um aumento na produção do biodiesel e, conseqüentemente, acarretará um aumento na oferta nacional de glicerina, a qual é produzida em proporção de cerca de 10% em relação ao biodiesel.

A glicerina pode ser purificada e utilizada por diferentes segmentos da indústria, tais como: medicamentos, produtos de uso pessoal, alimentação, bebida, tabaco, celofane, cosméticos, entre outros. Entretanto, a utilização deste

co-produto na forma bruta é considerada altamente desejável para o desenvolvimento de compósitos como agente plastificante. Após a acidificação da glicerina bruta obtém-se a chamada glicerina “loira”, que contém cerca de 80% de glicerol, traços de sais, água, sabão e álcool (COSTA, 2008). Desta forma, alternativas de uso direto e indireto deste insumo são essenciais para conferir viabilidade aos processos de produção, podendo ser utilizado pelos diferentes segmentos industriais.

Frente a isso, a finalidade da produção dos compósitos baseia-se em utilizar as características da torta de mamona, a qual possui amido, proteínas e fibras, para a produção de laminados de uso geral, cuja propriedade plástica lhes será conferida pela mistura com a glicerina, um plastificante natural do amido, e que é derivado da produção de biodiesel (GUIMARÃES *et al.*, 2006). O compósito ideal será então obtido quando amido e proteínas, constituintes da torta de mamona forem plastificados com o glicerol e reforçados com o material lignocelulósico da própria torta ou de alguma fonte externa, como o bagaço de cana de açúcar, resíduo da produção de etanol. O produto final poderia ter uma grande vantagem sobre outros materiais estruturais, pois pode ser moldado em formas complexas e facilmente adaptáveis aos processos atualmente utilizados.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver compósitos termo moldados usando três co-produtos da indústria brasileira, sendo eles: torta de mamona, glicerina e bagaço de cana de açúcar, no intuito de desenvolver os materiais compósitos com boas propriedades mecânicas.

### 2.2. Objetivos específicos

- Analisar as matérias primas dos compósitos quanto a sua composição química;
- Investigar os equipamentos para melhor homogeneização dos materiais;
- Avaliar o tratamento, proporção e diâmetros de malha das peneiras das fibras de bagaço de cana para o desenvolvimento dos compósitos termomoldados;
- Averiguar através de planejamento fatorial a influência das variáveis das composições e condições de processamento nas propriedades dos compósitos;
- Investigar as características físico-químicas, as propriedades espectroscópicas e mecânicas dos compósitos termomoldados;
- Caracterizar o mecanismo de ruptura dos compósitos por meio de análise morfológica dos corpos de prova rompidos nos ensaios mecânicos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Torta de mamona

A expectativa de crescimento do cultivo de oleaginosas para produção de biodiesel criou uma janela de oportunidade para a produção de farelos e/ou tortas protéicas obtidas após a extração do óleo. Desta forma, permite-se gerar uma cadeia de produção de agroenergia otimizando a geração de emprego e renda e minimizando os passivos ambientais (OLIVEIRA *et al.*, 2007). Dentre as oleaginosas disponíveis na natureza, a mamona (Figura 1) destaca-se pelo potencial de exploração em regiões marginalizadas do processo de desenvolvimento econômico e pela maior intensidade no uso de mão-de-obra.



Figura 1 - Fotografia de uma espécie de mamoneira e seus frutos (SCHOLZ e SILVA, 2008)

A extração do óleo é realizada pela prensagem das sementes da mamoeira, que é constituído de 90% de ácido graxo ricinoléico (Figura 2). O ácido ricinoléico possui uma ligação insaturada e pertencente ao grupo dos hidroxiácidos (SCHOLZ e SILVA, 2008).

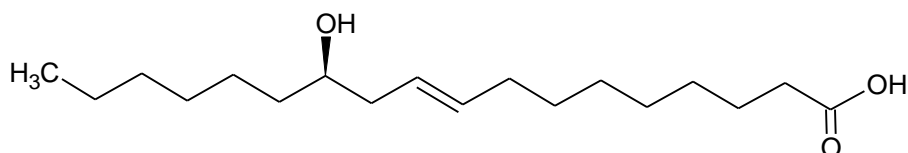


Figura 2 - Estrutura molecular do componente principal do óleo de rícino: ácido ricinoleico (SCHOLZ e SILVA, 2008)

O grupo hidroxila confere ao óleo de mamona a propriedade de solubilidade em álcool, além de maior flexibilidade em sua estrutura que de certa forma é incomum entre os ácidos graxos existentes nos óleos vegetais. O óleo de mamona ou também denominado óleo de rícino e caracteriza-se pela biodegradabilidade, alta viscosidade e aderência até mesmo em altas temperaturas (SAVY FILHO *et al.*, 1999; CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

A mamoeira tem uma crescente importância também na cadeia ricinoquímica, fornecendo uma gama de produtos industriais obtidos a partir do seu óleo, como na área de cosméticos, lubrificantes e polímeros (próteses e produtos medicinais) (BIODIESELBR, 2007; BELTRÃO *et al.*, 2001). O crescimento da ricinocultura revela o interesse dos produtores e exportadores, movimentando cada vez mais segmentos industriais (OGUNNIYI, 2006; VIEIRA e LIMA, 2008). Sendo assim, um dos aspectos positivos da matéria-prima da mamona é a obtenção de combustível/lubrificante com baixo teor poluente, sem oferecer resíduos, o que não ocorre com os lubrificantes fósseis minerais (PIRES *et al.*, 2004).

Um dos percalços da torta de mamona consiste na presença de três componentes tóxicos e alergênicos em sua composição: ricina, ricinina e complexo alergênico CB-1A (Castor Bean Allergen). A ricina (Figuras 3A e B) é considerada uma proteína tóxica, sendo uma das mais potentes fitotoxinas conhecidas como “proteínas inativadoras de ribossomos” (RIPs). As RIPs são capazes de inativar enzimaticamente ribossomos, ou seja, quebrar a ligação glicosídica entre a adenina e a ribose levando à perda desta base, tornando impossível a síntese protéica, e levando a morte celular. Estas proteínas podem aparecer de duas formas: as proteínas do tipo I apresentam uma cadeia A polipeptídica enquanto as do tipo II consistem de duas cadeias unidas por uma ponte dissulfeto sendo que uma cadeia B é ligada a um açúcar (geralmente galactose) e a outra é do tipo I (cadeia A) (LIMA, 2007). Apesar de ambos os tipos serem igualmente eficientes na inibição da síntese protéica, a ausência da cadeia

B no tipo I significa que este não pode se ligar e entrar na célula com alta eficiência e, conseqüentemente, é menos tóxico. Existem proteínas do tipo I que estão presentes em produtos largamente ingeridos na alimentação humana, como gérmen de trigo e cevada (THE INTERNATIONAL CASTOR OIL ASSOCIATION, 1989; AUDI, BELSON e PATEL, 2005). Outro componente presente na torta de mamona, o alcalóide ricinina, de fórmula molecular  $C_8H_8O_2N_2$  (Figura 3C), apresenta baixa toxicidade por estar em pequena quantidade nas sementes. O teor de ricinina varia muito entre as diferentes partes da planta: 1,3% nas folhas (matéria seca), 2,5% em plântulas estioladas, 0,03% no endosperma da semente e 0,15% na casca da semente (MOSHKIN, 1986).

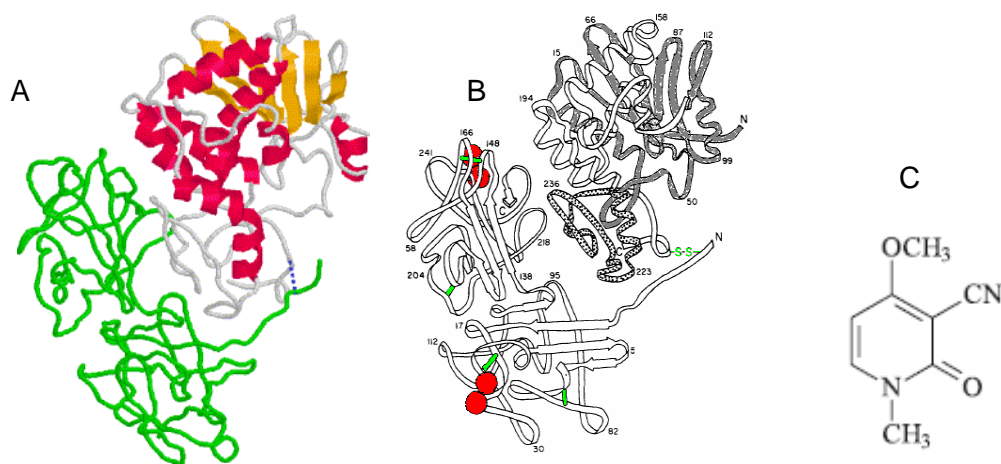


Figura 3 - (A) estrutura tridimensional da ricina: em verde, a cadeia B; em vermelho, as  $\alpha$ -hélices da cadeia A; em laranja, as folhas- $\beta$  da cadeia A; em cinza, as alças da cadeia A. (B) estrutura tridimensional da ricina: acima a cadeia A; abaixo a cadeia B; em vermelho, as galactoses; em verde, as pontes dissulfeto. (C) estrutura molecular da ricinina (LIMA, 2007).

O complexo alergênico CB-1A representa cerca de 12,5% da massa da torta, é um composto protéico não tóxico, termicamente estável, porém com ação alergênica. O termo CB-1A, como explica TRUGO (1979) surgiu de *Castor Beans* (sementes de mamona, em inglês) e “1A” que corresponde ao processo desenvolvido por SPIES e colaboradores em 1914. O método se baseia no fato de que a fração nas quais os alérgenos estão presentes é insolúvel em álcool a 75% e solúvel em água. Inicialmente, o método havia sido desenvolvido para sementes de algodão nas quais se obteve a fração denominada CS-1A (*cotton seeds* pelo processo 1A) que também possuía alergenicidade (SEVERINO, 2005). O isolamento da fração alergênica foi um marco importante na pesquisa com a

mamona, pois até então se pensava que os sintomas de alergia eram devidos à ricina. O isolamento desta fração que não possuía toxidez e era estável a 100°C, mostrou que a alergia e a toxidez eram causadas por diferentes substâncias. Este alérgeno é formado por cerca de 20 isoformas pertencentes à classe das albuminas 2S. Estas são proteínas heterodiméricas de massa molecular de 10.000-18.000 Da e altos teores de arginina, serina e glutamina (DEUS-DE-OLIVEIRA, FELIX e MACHADO, 2007). As albuminas 2S são resistentes à desnaturação térmica e química, podendo, mesmo após os tratamentos de destoxificação, desencadear alergia por contato bem como por inalação. No entanto, após a destoxificação, via aquecimento ou tratamento químico, os componentes tóxicos e alergênicos poderão ser parcialmente eliminados.

No Brasil, pesquisas em relação à torta de mamona indicaram os seguintes teores médios de proteína, cinzas, óleo e nutrientes presentes em sua composição: 29, 12, 13 e 8,8%, respectivamente (BELTRÃO, 2002). A possibilidade de aumento na produção nacional de mamona faz crescer a necessidade de agregar-lhe maior valor seja como adubo orgânico controlador de nematóides ou como alimento animal rico em proteína (KONNUR e SUBBARAO, 2004; PIRES *et al.*, 2004). Alguns estudos também demonstram a rapidez com que a torta de mamona é mineralizada e, conseqüentemente, disponibiliza seus nutrientes (ZUCHI *et al.*, 2007). Além do fornecimento de nutrientes a torta atua na melhoria das propriedades físicas e químicas do solo, a exemplo do aumento na capacidade de armazenamento de água, aeração, elevação do pH pela redução da acidez do solo, e provimento de micronutrientes que são liberados gradativamente com a mineralização deste resíduo (SEVERINO *et al.*, 2005). Portanto, o adequado aproveitamento deste co-produto permite o aumento das receitas da cadeia produtiva e conseqüentemente a sua rentabilidade.

Desde a década de 90, existem estudos voltados para o desenvolvimento de materiais novos, tais como os biocompósitos. As razões para isto incluem o interesse crescente em reduzir o impacto ambiental dos polímeros ou dos compostos devido à maior conscientização e devido aos recursos finitos do petróleo, pressões de diminuição para a dependência em produtos petrolíferos com interesse crescente em maximizar o uso de materiais renováveis. Um número de sistemas de biocompósitos utilizando a torta de mamona baseia-se no uso do amido como matriz que pode ser preparado por várias técnicas. Os métodos mais

comuns da fabricação parecem ser os moldes de calor-pressão/compressão e por injeção seguida de extrusão. Estes produzem compostos com propriedades adequadas para algumas aplicações. Usando o molde de compressão, estudos revelam a preparação dos compostos (torta de milho e torta de mamona) baseados em amido incorporando quantidades diferentes de fibras brasileiras da banana e do bagaço de cana-de-açúcar (GUIMARÃES *et al.*, 2006).

Essa área de pesquisa é promissora e motivadora tendo como fundamento a combinação destes materiais, que teve como base a investigação envolvendo a química de materiais, especificadamente, às condições de processamento e proporções através de métodos estatísticos, de forma a desenvolver um material com propriedades otimizadas.

### 3.1.1 Amido – origem e estrutura

Os polímeros sintéticos convencionais apresentem um tempo de vida útil longo e, conseqüentemente, provocam sérios problemas ambientais (AVEROUS e BOQUILLON, 2004; HUANG, YU e MA, 2005). Atualmente, os biopolímeros têm sido utilizados como uma solução para esse impacto ambiental, pois quando entram em contato com diversos tipos de microrganismos podem ser rapidamente degradados. Esses biopolímeros, no caso o amido, tem despertado grande interesse no meio científico (GUIMARÃES *et al.*, 2006) devido à ampla pesquisa no desenvolvimento de compósitos e de misturas poliméricas biodegradáveis.

O amido é a substância produzida em maior quantidade pelas plantas, possuindo função de reserva. É também a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana, representando 80 a 90% de todos os polissacarídeos da nossa dieta (WHO/FAO, 1998). Além disso, o amido é o principal responsável pelas propriedades tecnológicas que caracterizam grande parte dos produtos processados, uma vez que contribui para diversas propriedades de textura em alimentos, possuindo aplicações industriais como espessante, estabilizador de colóides, agente gelificante e de volume, adesivo, na retenção de água, dentre outras (SINGH *et al.*, 2003).

Estruturalmente, o amido é um homopolissacarídeo composto por cadeias de amilose e amilopectina. As proporções em que essas estruturas aparecem diferem em relação às fontes botânicas, variedades de uma mesma espécie e,



mesmo numa mesma variedade, de acordo com o grau de maturação da planta (DENARDIN E SILVA, 2009).

As cadeias de amilose (Figura 4A) são essencialmente lineares, formadas por unidades de anidro-D-glucopiranoose ligadas por ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 4) ( $\alpha$ -D-glucana ou  $\alpha$ -D-glucopiranana). A presença de ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 6) é baixa, entre 0,1 e 2,2% (IMBERTY, CHANZY e PÉREZ, 1988; PARKER E RING, 2001). Essa molécula possui número médio de grau de polimerização (DP) de 500-5000 unidades de anidroglicose com comprimentos médios de cadeia (CL) de 250-670 (ELIASSON, 1996). A estrutura macromolecular da amilose se apresenta na forma helicoidal ( $\alpha$ -hélice) e, em função dessa conformação, o seu interior é hidrofóbico devido à ocorrência de ligações de hidrogênio intramoleculares, enquanto que o exterior é hidrofílico pela orientação equatorial do substituinte do anel piranosídico em C-5 (grupamento –CH<sub>2</sub>OH) (WHISTLER e BEMILLER, 1997).

A amilopectina é uma  $\alpha$ -D-glucana que apresenta 4 a 6% de suas ligações glicosídicas em  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 6), caracterizando, portanto, uma estrutura macromolecular fortemente ramificada (Figura 4B) (DUFRESNE e VIGNON, 1998; DUMEZ *et al.*, 2006). Esta ramificação ocorre com freqüência regular ao longo da linha central do grânulo que desenvolve cadeias de glucanas de comprimentos variados que intercalam os conjuntos ramificados (HIZUKURI, 1986). Os segmentos lineares estão dispostos entre os pontos de ramificação  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 6) que contêm 17 a 25 de unidades de anidro-D-glucopiranoose e se encontram unidas entre si por ligações glicosídicas do tipo  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 4) com uma variação de grau de polimerização (DP) de cerca de  $10^4 - 10^6$  (TESTER, KARKALAS e QI, 2004; VANDEPUTTE e DELCOUR, 2004).

A Figura 5A apresenta a estrutura da amilopectina organizadas de maneiras diferentes, sugerindo uma classificação de cadeias A, B e C. O tipo A é composto por uma cadeia não-redutora de glucoses unidas por ligações  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 4) sem ramificações, sendo unida a uma cadeia tipo B por meio de ligações  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 6). As cadeias do tipo B são compostas por glucoses ligadas em  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 4) e  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 6), contendo uma ou várias cadeias tipo A e podem conter cadeias tipo B unidas por meio de um grupo hidroxila primário. A cadeia C é única na molécula de amilopectina, sendo composta por ligações  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 4) e  $\alpha$ -(1- $\rightarrow$ 6), com grupamento terminal redutor (ELIASSON, 1996 e 2004). Os anéis de crescimento, ilustrados

na Figura 5B, estão organizados alternadamente em regiões cristalinas e amorfas, motivo pelo qual o amido é freqüentemente descrito como um polímero semicristalino ou parcialmente cristalino.

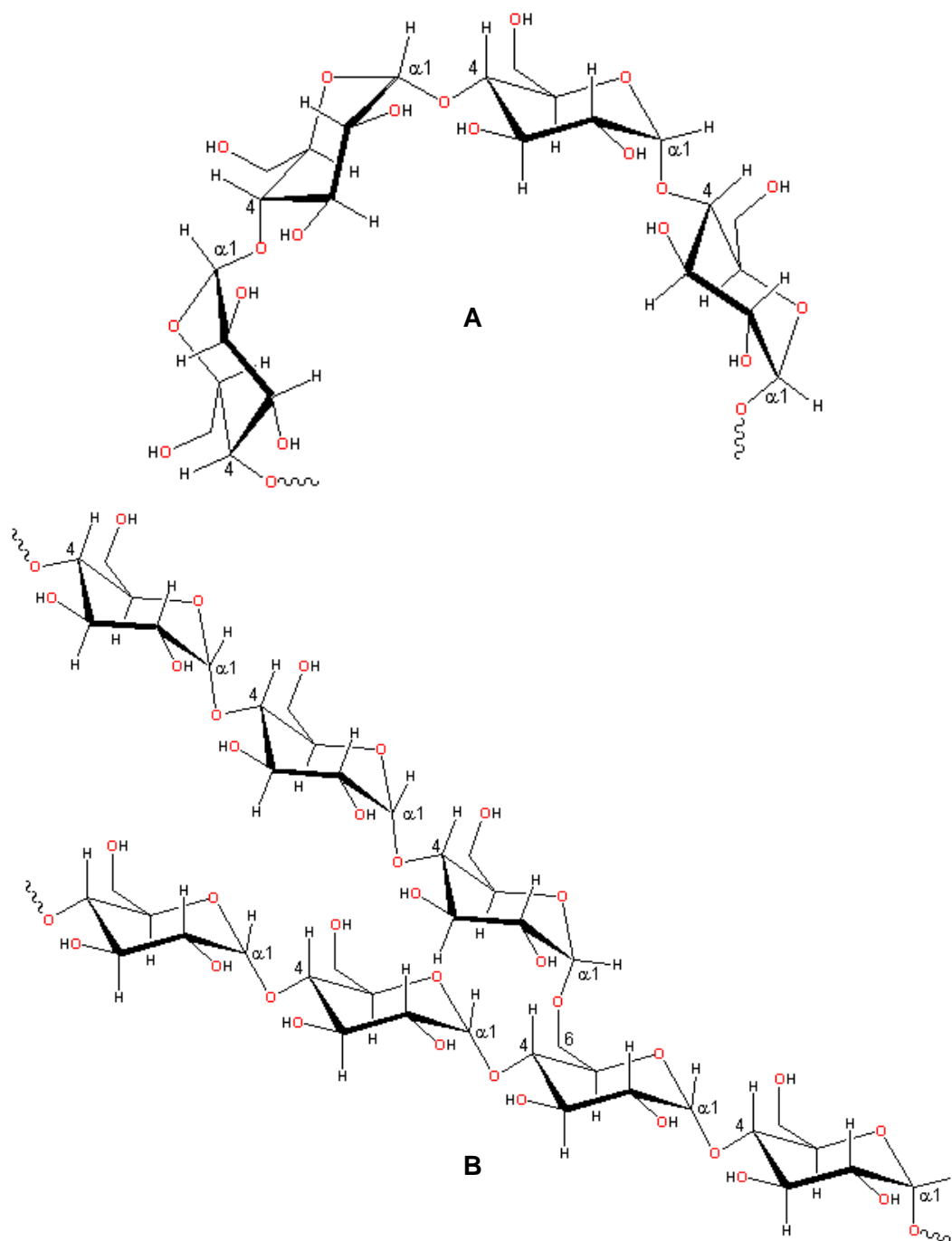


Figura 4 - Estrutura química das moléculas de amilose (A) e amilopectina (B), presentes no grânulo do amido (adaptado LAJOLO e MENEZES, 2006).

Cada cadeia pode ser especificada nos grânulos de amido, como o tipo A é característico do amido de cereais, apresentando um arranjo monoclinico. O tipo

B é encontrado em amido de tubérculos e de frutas. Possui ramificações longas e é a estrutura mais altamente hidratada, consistindo de dupla hélice empacotada em arranjo hexagonal. O tipo C, uma mistura de A e B, é característico do amido de vagens.

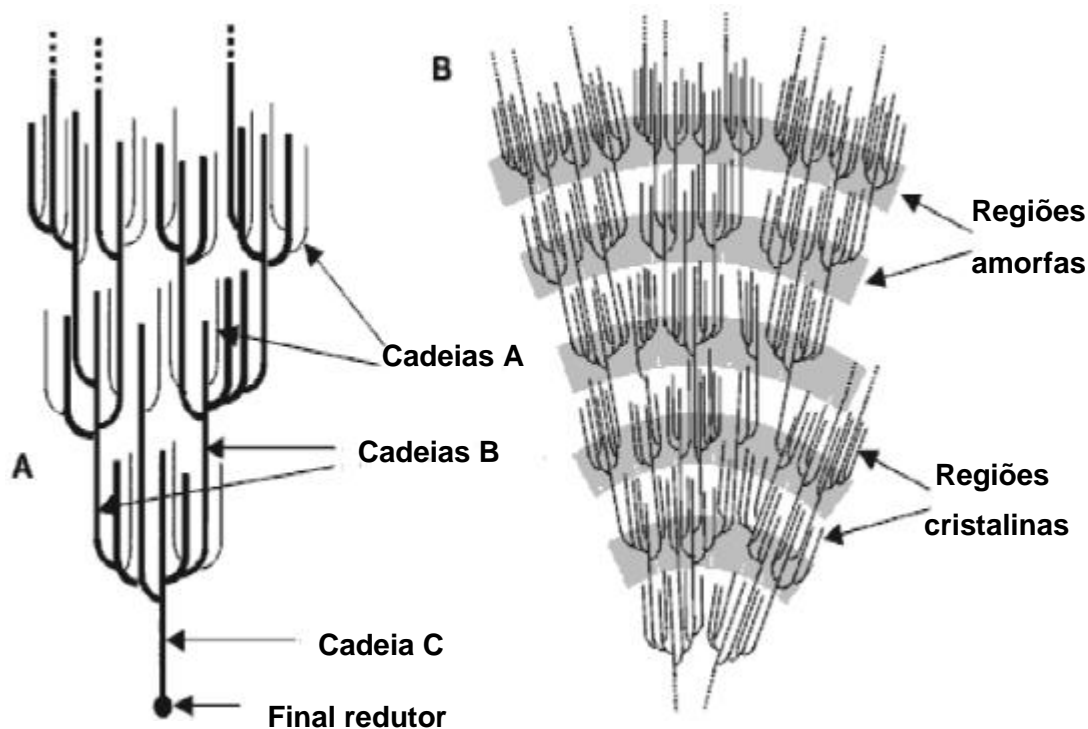


Figura 5 - (A) Modelo proposto para a organização molecular das cadeias de amilopectina em tipo A, B e C; (B) estrutura da amilopectina formando os domínios cristalinos e amorfos no grânulo de amido (adaptado PARKER e RING, 2001).

Assim, a amilopectina é, estrutural e funcionalmente, a mais importante das duas frações, pois sozinha é suficiente para formar o grânulo, como ocorre em mutantes que são desprovidos de amilose. Quanto à amilose, sua localização exata dentro do grânulo ainda é uma tarefa difícil. Acredita-se que ela esteja localizada entre as cadeias da amilopectina e aleatoriamente entremeadada entre as regiões amorfos e cristalinas. As moléculas de amilose maiores estão concentradas no centro do grânulo e, provavelmente, participam das duplas hélices com a amilopectina, enquanto as moléculas menores presentes na periferia podem ser lixiviadas para fora do grânulo. Apesar de seu limitado papel na formação de cristais, a amilose pode influenciar a organização das duplas hélices, interferindo na densidade de empacotamento das cadeias de amilopectina (OATES, 1997; TESTER, KARKALAS e QI, 2004). Além disso,

estudos recentes (BAKER *et al.*, 2001; KUAKPETOON e WANG, 2007) sugerem que parte da amilose pode cristalizar-se juntamente com a amilopectina, formando lamelas cristalinas. Porém, a organização exata desses componentes dentro do grânulo ainda não está totalmente esclarecida. Dessa forma, os biocompósitos preparados a partir do amido, geralmente, apresentam caráter quebradiço, necessitando de um plastificante para obter apropriadas aplicações (SATYANARAYANA, ARIZAGA E WYPYCH, 2009).

Para se obter o amido termoplástico, é necessário destruir a estrutura semicristalina original dos grânulos. Para isso, o amido nativo deve ser aquecido na presença de um plastificante, como glicerol, etileno glicol, xilitol ou sorbitol, em temperaturas entre 90 a 180°C (YANG, YU e MA, 2006). Sob efeito de forças de cisalhamento, o amido é desagregado obtendo-se um material amorfo e microscopicamente homogêneo, o qual é denominado amido termoplástico (TPS - *thermoplastic starch*) ou amido desestruturado. O processo de desestruturação ou plastificação pode ser realizado em equipamentos convencionais de processamento de polímeros, como extrusoras, injetoras, cilindros e misturadores intensivos, entre outros (CORRADINI *et al.*, 2005), sendo os principais processos detalhados abaixo.

#### 3.1.1.1 Moldagem por Compressão ou Transferência

O compósito é formado sob pressão entre moldes tipo "macho-e-fêmea". O material, que é comprimido, tem tipicamente uma ou mais combinações de matriz e fibras naturais. O material em excesso é posteriormente cortado da peça.

#### 3.1.1.2 Extrusão

A matéria-prima amolecida é expulsa através de uma matriz instalada no equipamento denominado extrusora, produzindo um produto que conserva a sua forma ao longo de sua extensão.

Os produtos flexíveis, como embalagens, sacolas, sacos e bobinas também conhecidos como filmes, após o processo de extrusão, podem ser gravados, sendo o produto final modelado com soldas e cortes. Os produtos

rígidos ou semi-rígidos, como tubos, perfis, mangueiras e chapas, passam pelo mesmo processo, havendo mudança da matéria-prima e matriz.

### 3.1.1.3 Injeção

A matéria-prima, amolecida por exposição ao calor e pressão, é conformada através do equipamento denominado injetora. O produto, depois de resfriado o suficiente para manter a forma e medida desejada, é extraído do molde.

Por este motivo, os polímeros termoplásticos vêm se consolidando como importantes substitutos dos polímeros termorrígidos, apresentando algumas vantagens como baixo custo e disponibilidade, podendo ser reaquecidos e conformados várias vezes. Estes materiais também possuem maior resistência ao impacto e menor absorção de água (MAZUR *et al.*, 2006).

## 3.2 Fibras lignocelulósicas

A busca por materiais ambientalmente corretos, tão discutidos nos últimos tempos, tem levado os cientistas a desenvolverem compósitos utilizando fibras naturais como cargas ou agentes de reforço. Tal opção tem atraído cada vez mais a atenção da indústria por oferecer um maior número de benefícios em relação aos compósitos que contêm cargas inorgânicas (CRESPO *et al.*, 2008). As fibras naturais são geralmente suficientemente resistentes e possuem menor densidade do que o reforço de cargas inorgânicas de uso geral, como fibras de vidro, carbonato de cálcio e mica. Além disso, a utilização de fibras naturais como reforço tem sido estimulado porque o processo de fabricação de fibras sintéticas possui um alto custo ambiental, traduzido pelo alto conteúdo energético e baixa biodegradabilidade de materiais como vidro, carbono e aramida. A disponibilidade, abundância e versatilidade das fibras naturais caracterizam-nas como excelentes agentes de reforço em matrizes poliméricas, tais como: polissacarídeos, poli(olefinas), poli(ésteres) insaturados, as resinas epóxi, entre outras (BURGEÑO *et al.*, 2005; BERSHTEIN, 2002, SATYANARAYA *et al.*, 2009). Segundo Silva *et al.* (2009), as fibras naturais representam o desenvolvimento de tecnologia sustentável para a produção de materiais poliméricos e compósitos

influenciando no aumento das propriedades mecânicas. WOLLERDORFER e BADER (1998) evidenciam as vantagens das propriedades mecânicas com o aumento da tensão e do módulo elástico dos polímeros reforçados com fibras lignocelulósicas.

Dentre as fibras lignocelulósicas, destaca-se o bagaço de cana de açúcar como uma das mais utilizadas. Atualmente, a fibra do bagaço de cana é proveniente de resíduos de colheitas agrícolas e como co-produto abundante das usinas de açúcar e álcool existentes no Brasil. Portanto, sem custo adicional, a fibra de bagaço de cana pode ser obtida para propósitos industriais como a produção de painéis aglomerados e compósitos, como já ocorre em outros países, como Cuba, Colômbia, China, Argentina e Rússia (TEIXEIRA *et al.*, 1997). O aumento do interesse por vários materiais de reforço embasou o caminho para o aumento das atividades de pesquisa na área de compósitos, considerando que as fibras utilizadas conferem ao material obtido propriedades diferenciadas e diferentes possibilidades de aplicações.

Além da grande importância desta cultura para as atividades agro-industriais do país, existem outros fatores que motivam o estudo do bagaço de cana como reforço para polímeros. Estes fatores estão relacionados com o crescente interesse da indústria por produtos ecologicamente corretos, pela substituição de fibras sintéticas pelas fibras naturais, pela busca de novas aplicações através da correlação entre estrutura e propriedades dos compósitos e pela redução de custo devido ao baixo preço desta fibra (MARTINS *et al.*, 2004). Diversos polímeros estão sendo usados como matrizes em compósitos reforçados com fibras naturais. Alguns destes estudos envolveram matrizes termoplásticas como poliamida-6 (DWEIRI e AZHARI, 2004), polipropileno (PP) (VAZQUEZ, DOMINGUEZ e KENNY, 1999), polietileno (PE) (MANZUR, CUAMATZI e FAVELA, 1997; LU *et al.*, 2006) e poli(álcool vinílico) (CHIELLINI *et al.*, 2004).

O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico constituído principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e, em menores proporções, extrativos e cinzas (RAMOS, 2003). A Tabela 1 apresenta a composição química do bagaço de cana, de acordo com os estudos realizados por PITARELO (2007). Naturalmente, tal composição química pode variar de acordo com diversos fatores, como o tipo da variedade, o solo, as técnicas de colheita e o manuseio, além de outros fatores.

Em termos práticos, a composição química de materiais lignocelulósicos é comumente baseada na determinação de Lignina de Klason (lignina insolúvel em ácido). Essa análise deve ser precedida pela etapa de remoção dos extrativos existentes na matéria, principalmente pelo provável envolvimento destas substâncias de baixa massa molar em reações de condensações cujos produtos, devido a critérios de insolubilidade em soluções ácidas diluídas, podem ser erroneamente quantificados como lignina. Os extrativos são freqüentemente responsáveis por determinadas características da planta, como cor, resistência natural ao apodrecimento e propriedades abrasivas (D'ALMEIDA, 1978).

A celulose é um homopolissacarídeo linear composto por unidades de D-glucopiranosose ligadas por ligações glicosídicas do tipo  $\beta$ -(1- $\rightarrow$ 4) ( $\beta$ -D-glucana ou  $\beta$ -D-glucopiranosana). A unidade estrutural básica da celulose é a celobiose (Figura 6), que apresenta uma orientação espacial planar. O resultado é a composição de cadeias que apresentam grande agregação molecular, mantida por uma rede de ligações de hidrogênio intracadeia, intercadeia e interlamelar (RAZERA, 2006; WHISTLER e SMART, 1953).

As hemiceluloses (ou polioses) são definidas como polissacarídeos não-amiláceos e não-celulósicos, apresentando homo ou heteropolímeros que têm como função promover a flexibilidade das plantas por apresentar estrutura amorfa, além de estarem intimamente associadas com a celulose e lignina na parede celular das plantas. Na sua composição monomérica (Figura 7), podem estar presentes diferentes unidades monossacarídicas como D-xilose, D-arabinose, D-glucose, D-galactose e ácido D-glucurônico, entre outras (PIGMAN e HORTON, 1972).

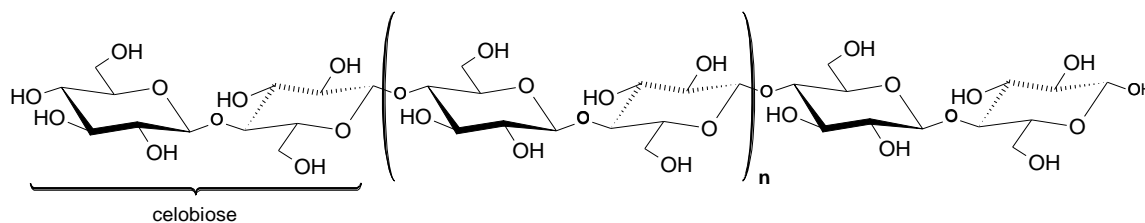


Figura 6 - Representação da cadeia linear da celulose, formada por várias unidades consecutivas de celobiose (RAMOS, 2003)

A lignina constitui o “cimento” da parede celular das plantas, fornecendo rigidez e dureza às mesmas (MORAIS, NASCIMENTO e MELO, 2005; RAMOS, 2003). É formada pela polimerização radicalar dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e

sinapílico (Figura 8), que geram as unidades p-hidroxibenzílicas (H), guaiacílicas (G) e siringílicas (S), respectivamente (RAZERA, 2006).

Tabela 1 - Percentual de compostos extraíveis e dos componentes constituintes de amostra seca livre de extraíveis do bagaço de cana (PITARELO, 2007).

Componentes do bagaço de cana (Média ± DP%)		Total (%)
<b>Extrativos totais</b>		<b>6,7</b>
em DCM	1,1 ± 0,2	
em EtOH:Tol	2,8 ± 0,1	
em EtOH 95%	1,7 ± 0,2	
em Água	1,1 ± 0,1	
<b>Anidroglicose<sup>1</sup></b>		<b>44,7</b>
<b>Hemicelulose</b>		<b>23,6</b>
Anidroxilose <sup>2</sup>	17,5 ± 0,2	
Anidroarabinose <sup>2</sup>	2,5 ± 0,1	
Grupo Acetil <sup>2</sup>	3,2 ± 0,1	
<b>Lignina total</b>		<b>30,7</b>
Lignina Insolúvel <sup>3</sup>	29,4 ± 0,1	
Lignina Solúvel	1,3 ± 0,1	

<sup>1</sup> Presente no bagaço de cana como componente das  $\beta$ -(1-4)-D-glucanas (celulose); <sup>2</sup> Presente no bagaço de cana como componentes das heteroxilanas (hemiceluloses); <sup>3</sup> Lignina insolúvel e lignina solúvel em ácido sulfúrico diluído

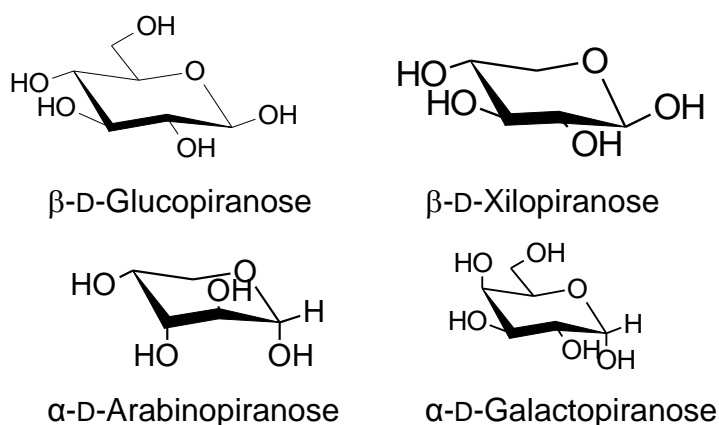


Figura 7 - Representação das fórmulas estruturais das unidades monoméricas das hemiceluloses (FENGEL e WEGENER, 1989).

A proporção dos precursores da lignina varia entre as diferentes espécies de plantas. As ligninas provenientes de madeiras moles contêm, principalmente, unidades guaiacila. Por outro lado, as ligninas oriundas de madeiras duras contêm



proporções mais altas de unidades siringila, juntamente com as unidades guaiacila, enquanto as ligninas de gramíneas, tais como o bagaço de cana, apresentam as três unidades (ou seja, ligninas HGS).

Compósitos reforçados com fibras vegetais têm sido estudados como reforço de compósitos à base de amido, geralmente empregados para a proteção de alimentos. A melhora observada nas propriedades mecânicas tem sido atribuída à compatibilidade e similaridade química entre polissacarídeos presentes no material resultante (FAMÁ, GERSCHENSON e GOYANES, 2009).

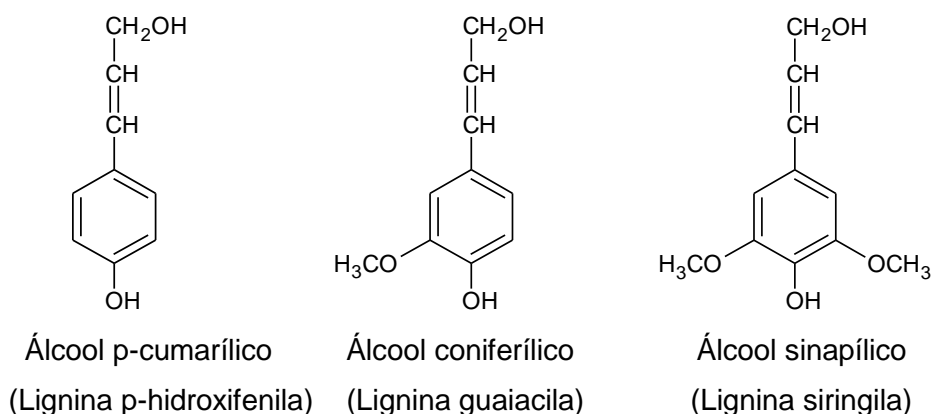


Figura 8 - Precursores básicos na formação da lignina (BUDZIAK *et al.*, 2004).

Segundo AVERÓUS e colaboradores (2001), a melhora das propriedades mecânicas está relacionada à boa adesão das fibras de celulose de madeira embebidas na matriz de amido de milho. Outros estudos relacionados aos compósitos com amido termoplástico e fibra natural apresentaram boa dispersão e adesão amido-fibra, revelando que o aumento da percentagem de fibra aumenta a tensão e diminui a elongação dos compósitos (TORRES *et al.*, 2007), além de favorecer o aumento da estabilidade térmica como descritos por MA e colaboradores (2005).

### 3.3 Plastificantes

Os plastificantes são aditivos comumente empregados em alguns tipos de materiais poliméricos, com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade. São substâncias com massa molecular menor em relação ao polímero, geralmente líquidos, que quando adicionados ao polímero formam um

material aparentemente homogêneo, mais macio, mais flexível e mais fácil de processar do que o respectivo polímero. São, basicamente, solventes não-voláteis que interagem com as moléculas do polímero da mesma forma que os solventes orgânicos convencionais, conferindo-lhes maior mobilidade uma vez que minimizam as ligações secundárias. Desta forma, o material resultante apresenta uma temperatura de transição vítrea menor e maior volume livre do que o polímero sem plastificante (MILES e BRISTON, 1975). A temperatura de fusão também é reduzida e, as propriedades mecânicas e físicas do material são alteradas, entretanto a natureza química das macromoléculas não sofre nenhum tipo de modificação.

Em termos práticos, a plastificação de um polímero consiste em adicionar plastificantes para alterar a viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas (DOOLITTLE, 1954). Os primeiros usos dos plastificantes foram para auxiliar no processamento de polímeros rígidos, possuindo a função de afetar as propriedades físicas e mecânicas, sem alterar a natureza química das macromoléculas. Uma possível forma de atuação dos plastificantes em polímeros envolve a redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas pelas moléculas do plastificante, pois estas atuam como um agente de lubrificação, permitindo que as macromoléculas deslizem umas sobre as outras mais livremente.

Com relação à miscibilidade com o polímero, o plastificante deve ser compatível e permanecer no sistema. Isto implica em uma similaridade de forças intermoleculares dos dois componentes. O peso molecular do plastificante deve ser alto o suficiente para que não seja vaporizado durante o processamento (RABELLO, 2000). Em polímeros semicristalinos, a plastificação afeta primeiramente as regiões amorfas e de imperfeições cristalinas, de forma que quanto maior o grau de cristalinidade menor a aceitação de plastificantes.

A plastificação altera substancialmente todas as propriedades mecânicas dos polímeros. Em geral, verifica-se um aumento na elongação, diminuição da tensão de ruptura e módulo elástico. Quando se requer do material rigidez e resistência, é conveniente manter o teor de plastificante o mais baixo possível, isto é, adicionar só o necessário para promover a flexibilidade e a processabilidade desejadas. Estudos revelam que a plastificação do amido origina alterações na cadeia polimérica como o aumento de flexibilidade seguido

por diminuição na resistência mecânica, temperatura de transição vítrea e barreira a gases e vapor de água (WAN, GALEMBECK e GALEMBECK, 2001). A redução das forças intermoleculares da rede amilácea e em consequência da coesão da molécula e do aumento do volume livre promove o efeito plastificante com o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas (RABELLO, 2000; GUILBERT e BIQUET, 1995). Os plastificantes mais utilizados são mono-, di- e oligossacarídeos (geralmente xaropes de glucose e mel), lipídeos e derivados (ácidos graxos, monoglicérides e fosfolipídeos) e polióis (glicerol e derivados, sorbitol). No entanto, a opção do glicerol (1,2,3 propanotriol – Figura 9) como plastificante ao polímero de amido se deve a sua compatibilidade (BASTIOLLI, 1995; GUILBERT e BIQUET, 1995).

O glicerol, desde 1959, é reconhecido como substância atóxica e apresenta como características ser um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce, solúvel em água e álcool em todas as proporções e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos (ARRUDA, RODRIGUES e FELIPE, 2006).

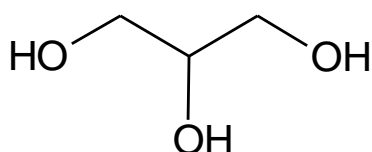


Figura 9 - Estrutura do glicerol

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, enquanto o termo glicerina aplica-se a compostos comerciais, diferindo sua composição de acordo com o percentual de glicerol e impurezas (KNOTHE, GORPEN e KRAHL, 2006).

Com a crescente necessidade de alternativas como fonte de energia, o Governo Federal lançou em dezembro de 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) para incentivar a introdução do biocombustível na matriz energética nacional. Definiu-se que, a partir de 2013, o biodiesel será adicionado ao diesel do petróleo num percentual de 5%, o chamado B5. Estas ações colocam nosso país na vanguarda do uso de combustíveis alternativos e pode se constituir em uma excelente oportunidade de desenvolvimento tecnológico e científico. O método de transesterificação do biodiesel consiste numa reação química de um óleo vegetal (um éster) com um álcool (metanol ou etanol) estimulado por um catalisador obtendo como produto

um éster graxo e co-produto, a glicerina (COSTA, 2008). Estima-se que para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzidos pela reação de transesterificação de óleos vegetais, sejam gerados 10 m<sup>3</sup> de glicerina com previsão de um excedente de 150 mil toneladas/ano de glicerina para 2013 (MOTA *et al.*, 2006). Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerina, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva.

A glicerina bruta obtida pela reação de transesterificação apresenta glicerol e percentuais de água, catalisador (alcalino ou ácido), álcool (não reagido), sabão e ácidos graxos. Estas impurezas dependem da natureza da oleaginosa e do tipo de catálise empregada na preparação do biodiesel (ÁVILA FILHO, MACHADO e SANTOS, 2006). Após a reação de transesterificação, a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais densa é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados no processo e de impurezas inerentes à matéria-prima, enquanto a fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos.

Para recuperar o álcool da glicerina, a fase densa composta de glicerina, sabões, excesso de base e álcool, foi submetida a um processo de evaporação eliminando-se da glicerina bruta os constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado. Em seguida, ocorre a acidificação dessa glicerina para neutralizar o catalisador e a reação de hidrólise dos sabões e, a destilação do álcool não reagido, obtendo-se a glicerina “loira”, cuja composição contém cerca de 80% de glicerol e traço de sais, sabão e álcool (COSTA, 2008).

O glicerol possui uma vasta aplicação, sendo utilizado como aditivo em alimentos por ser considerado substância “GRAS” (*Generally Regarded as Safe* – Geralmente Conhecido como Seguro) pela FDA (*Food and Drug Administration*) dos Estados Unidos. Os processos de fabricação de glicerol são de baixa complexidade tecnológica e permitindo seu emprego, tais como: (i) na indústria química, como insumo para síntese de resinas, ésteres e plásticos; (ii) na indústria farmacêutica, como componentes de cápsulas, medicamentos; (iii) em cosméticos, por ser insípido, inodoro, tem sido amplamente utilizado como emoliente e umectante em cremes para a pele, maquiagens em geral; (iv) na indústria alimentícia, utilizado na composição de umectantes e conservação de

bebidas e alimentos como refrigerantes, balas, bolos; entre outros (BELTRÃO, 2002).

Diante deste contexto, pode-se verificar que, a cada dia, novos produtos e processos a partir do glicerol vêm sendo desenvolvidos, especialmente porque a oferta deste produto no mercado internacional tem crescido enormemente e o seu preço, diminuído na mesma proporção. Aplicações que consistem na sua utilização como plastificante para várias classes de polímeros, seja na forma pura ou bruta, poderia ajudar a solucionar o problema do excesso de glicerina o que motivou a realização desse trabalho.

### 3.4 Propriedades mecânicas

A aplicação tecnológica de um material submetido a algum esforço mecânico depende de um estudo prévio detalhado de suas propriedades mecânicas para que essa aplicação alcance o êxito desejado. O desempenho dos compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades de seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles (MORAIS, NEVES e DIAS, 2006).

Algumas das mais importantes ferramentas para determinação das propriedades mecânicas dos materiais denominam-se ensaio de tração. Obtêm-se várias características do material dependendo de como ele é realizado da forma simples, em que se determina o alongamento e limite de resistência do material (SOUSA, 1989). Normalmente utilizam-se corpos de prova de seção retangular (Figura 10), geralmente retirados de placas, chapas ou lâminas para a determinação das propriedades dos materiais compósitos como mostra a ilustração a seguir.



Figura 10 - Ilustração do corpo de prova para o ensaio de tração (CALLISTER, 2003).

A parte útil do corpo de prova, identificada na ilustração por  $L_0$ , é a região onde são feitas as medidas das propriedades mecânicas do material. As cabeças são as regiões extremas, que servem para fixar o corpo de prova à máquina, de modo que a força de tração atuante seja axial. As regiões extremas devem ter seção maior do que a parte útil para que a ruptura do corpo de prova não ocorra nelas (GARCIA, SANTOS e SPIM, 2000) segundo a norma ASTM D638.

Registra-se durante o ensaio, a carga aplicada ( $F$ ) e o aumento do comprimento do espécime ( $L$ ). A tensão nominal ( $\sigma$ ) é a tensão longitudinal média do espécime, calculada dividindo a força aplicada ( $F$ ), pela área de secção inicial do espécime ( $A_0$ ),

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

onde,  $\sigma$  é a tensão nominal (Pa ou  $N/m^2$ );  $F$  é a força aplicada no espécime (N) e  $A_0$  é a área da secção inicial da secção transversal ( $m^2$ ).

A deformação ( $\varepsilon$ ) é a deformação linear média que se determina dividindo o alongamento do comprimento de referência ( $\Delta L$ ), pelo próprio comprimento inicial de referência,

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}$$

onde,  $\varepsilon$  é a deformação;  $L$  é o comprimento final (m) e  $L_0$  é o comprimento inicial (m).

Quando um corpo de prova é submetido a um ensaio de tração, a máquina de ensaio fornece um gráfico que mostra as relações entre a tensão aplicada e as deformações ocorridas durante o ensaio. Este gráfico é conhecido por diagrama tensão vs. deformação como apresentado na Figura 11.

Em termos de comportamento mecânico são evidenciadas, primeiramente, duas regiões: a região elástica, considerada a parte linear inicial do gráfico que possui comportamento reversível, ou seja, permite o retorno do corpo de prova a sua forma e dimensões originais, quando da ausência de carga aplicada. Este processo de carga e descarga poderia prolongar-se por inúmeras vezes sem que deformações residuais ocorressem no corpo de prova, observando-se que os átomos não ocupam novas posições na rede cristalina. Esta região linear

corresponde a uma fase de deformação elástica, ocorrendo uma proporcionalidade direta entre tensão e deformação,

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

onde, E é denominado Módulo de Elasticidade ou Módulo de “Young”.

O módulo de elasticidade possui como definição a medida da rigidez do material e depende fundamentalmente das forças de ligação interatômicas, da composição química e da estrutura cristalina. Portanto, quanto maior o módulo, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão, e mais rígido será o material (MEYERS e CHAWLA, 1982).

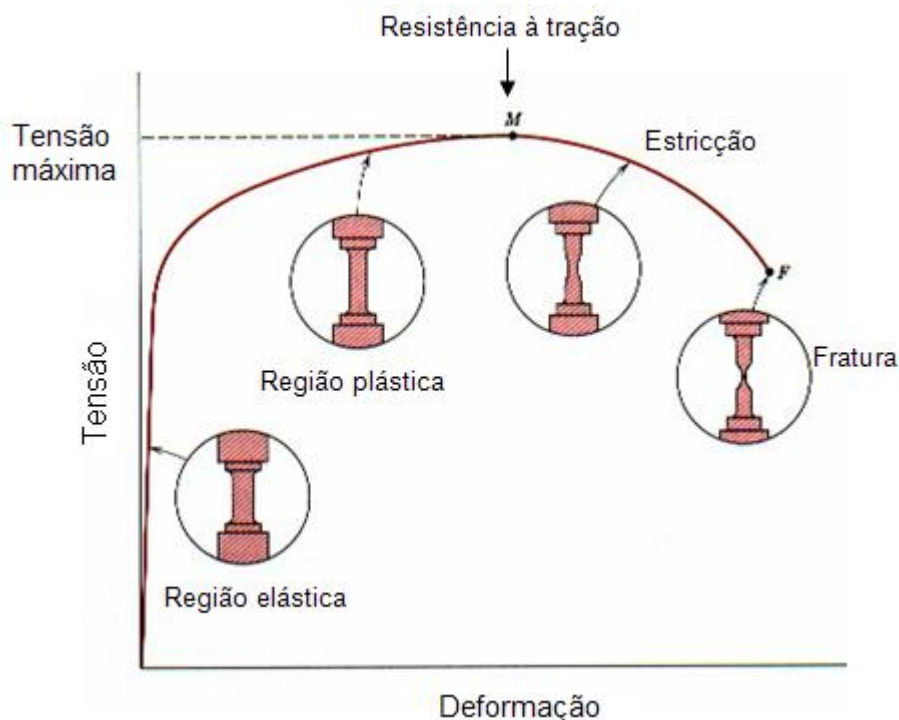


Figura 11 - Ilustração da curva obtida no ensaio de tração de um metal (curva tensão vs. deformação) (CALLISTER, 2003).

A região plástica é definida a partir do fim da região elástica até a ruptura do material. Esta é considerada irreversível, ou seja, quando a carga é retirada, o material não recupera suas dimensões originais, fazendo com que os átomos/moléculas se desloquem para novas posições em relação uns aos outros. Esta região prossegue até ser atingida uma tensão máxima denominada de limite de resistência. Essa tensão é anterior ao fenômeno de estrição do material.

A região de ruptura é caracterizada pelo fenômeno da estrição, considerada uma diminuição da secção transversal do corpo de prova. É nessa região que ocorre a ruptura do espécime e a deformação torna-se não-uniforme, fazendo com que a força deixe de agir unicamente na direção normal à secção transversal do corpo de prova. Além disso, os materiais são comumente classificados em dois grandes grupos: dúcteis e frágeis (Figura 12).

Os materiais dúcteis experimentam grandes deformações antes de sofrerem ruptura ao passo que os frágeis evidenciam deformações muito menores, pouco ou nenhum escoamento. Assim, os materiais frágeis, ao contrário dos dúcteis, tendem a sofrer rupturas bastante bruscas, sem qualquer “aviso”, chegando até mesmo a romperem sob altas tensões. Por fim, a técnica de ensaio de tração demonstra grande importância para análise de matrizes poliméricas com reforço de fibras vegetais, geralmente, para a produção de compósitos e o produto final demonstra uma combinação de boas propriedades mecânicas e vantagens ambientais. A estrutura e natureza da interface fibra-matriz desempenham um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas dos materiais compósitos, porque é através da interface que ocorre a transferência de carga (energia) da matriz para a fibra (REDIGHIERI e COSTA, 2006).

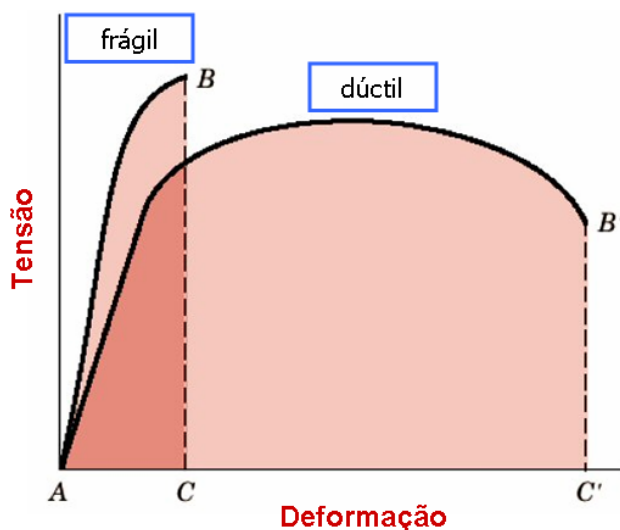


Figura 12 - Esboço de curvas tensão-deformação de materiais frágeis e dúcteis (CALLISTER, 2003).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais utilizados para o desenvolvimento dos compósitos

Foram utilizados dois tipos de torta de mamona provenientes das empresas Embrapa (Campina Grande, PB) e A. Azevedo Indústria e Comércio de Óleos Ltda. (São Paulo, SP). A primeira foi empregada para as análises iniciais e, a segunda para realizar o planejamento fatorial. Realizou-se a moagem destas em um moinho de panelas e, posteriormente, utilizou-se uma peneira com diâmetro de malha de até 0,18 mm (80 mesh) para a produção do compósito.

A glicerina proveniente da indústria Barrálcool S/A (Barra de Bugres, MT) foi obtida da reação de transesterificação para a produção do biodiesel.

As fibras de bagaço de cana de açúcar foram fornecidas pela Indústria Melhoramentos de (Jussara, PR), constituindo agente de reforço para obter maior resistência ao material compósito.

Inicialmente, foram realizadas análises com relação à influência do diâmetro das fibras, que foram moídas em um moinho de facas tipo Wiley, provido de peneiras com malha quadrangular de diferentes dimensões, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações dos valores granulométricos em milímetros e em mesh das malhas das peneiras.

<b>Medida da malha da peneira (mm)</b>	<b>Medida da malha da peneira (mesh)</b>
0,25	60
0,50	32
0,85	20

Utilizando este processo de peneiração, para a malha quadrangular de 0,25 mm, fibras com diâmetros de até 0,25 mm foram selecionadas. Assim, um limite superior de diâmetros de fibras  $d_1 \leq 0,25$  mm foi estabelecido para esta malha. De forma análoga, com as malhas quadrangulares de dimensões 0,50 mm a 0,85 mm,

os limites superiores de diâmetros de fibras foram definidos:  $d_2 \leq 0,50$  mm e  $d_3 \leq 0,85$  mm. Pode ser observado que os diâmetros de  $d_1$  a  $d_2$  estão contidos em  $d_3$  e  $d_1$  está contido em  $d_2$ .

Definiu-se também a influência do comprimento das fibras, realizando-se o corte com tesoura e, estabelecendo-se as medidas de 10 e 20 mm para verificar se ocorre uma maior resistência do que a variação dos diâmetros das fibras como descrito acima. Dessa forma, os comprimentos específicos  $l_1 = 10$  mm e  $l_2 = 20$  mm estão descritos na seção 5.4.6.

## 4.2 Equipamentos

Para a moagem das amostras, utilizou-se primeiramente, um moinho Macro de rotor vertical com facas móveis tipo Wiley marca MA-680 com gabinete em chapa de aço 1020 com tratamento anticorrosivo e pintura eletrostática em epóxi, a câmara de moagem e tampa em ferro fundido cromado com revestimento interno em aço inox AISI 304. Facas de corte em vanádio com tratamento térmico e corte retificado, sendo quatro fixas no rotor para determinação do grau de moagem. Funil de adição de amostra com tampa e guilhotina dosadora, além do suporte utilizado com tela 30 mesh em inox AISI304.

Empregaram-se também os equipamentos moinho de panelas, moinho de almofariz e liquidificador para a homogeneização dos materiais para o desenvolvimento dos compósitos. O moinho de panelas (cilindros de aço) marca AMEF são apropriados para pulverizar materiais por meio de batimento centrifugo, tais como: minérios, de ligas de ferro, substâncias orgânicas e de outros materiais. Possui um sistema de trituração que utiliza uma pastilha e anel triturador com movimento axial. O moinho RM 200 de almofariz aplica-se a moagem de pequenos volumes em produtos duros e abrasivos para produção em pequenas granulometrias, evitando contaminações durante o atrito devido ser processado em câmara de moagem e pistilo em óxido de zircônio. Também tritura substâncias inorgânicas e orgânicas, podendo misturar e homogeneizar pós, suspensões e pastas. O moedor é ideal para a trituração uniforme de produtos químicos, através da pressão e fricção entre o almofariz e o pistilo. O liquidificador RI2008 PP da marca Walita foi utilizado para misturar os materiais, porém houve

um pouco de dificuldade devido ao sólido permanecer por baixo das pás do equipamento.

### 4.3 Procedimento experimental

#### 4.3.1 Caracterização da torta de mamona

##### 4.3.1.1 Amido

Pelo procedimento de LUTZ (1985), o teor de amido foi determinado por volumetria. Foram pesados aproximadamente 5 g de amostra seca e desengordurada, transferindo-se para um balão volumétrico de 250 mL com o auxílio de álcool etílico (EtOH) a 70%. Cerca de 0,5 g de carbonato de cálcio foram adicionados e agitados. Após, foram aquecidos em banho-maria entre 83-87°C por 1 h, usando um funil para condensação dos vapores. A mistura foi esfriada e deixada em repouso por 15 h, em seguida, foi completado o volume com álcool a 95°GL, seguido de centrifugação por 15 min a 1500 rpm. O sobrenadante foi decantado e o resíduo foi lavado com 50 mL de álcool 70%.

O resíduo juntamente com o papel de filtro foi transferido para um erlenmeyer de 300 mL, com o auxílio de 150 mL de água destilada. Quatro gotas de hidróxido de sódio (NaOH) a 10% foram adicionadas e aquecidas em autoclave a 1 atm por 1 h. Foi esfriado e adicionado 5 mL de ácido clorídrico (HCl), aquecendo novamente em autoclave por 30 min a 1 atm. Em seguida, foram neutralizados com NaOH 10% e transferidos para uma proveta de 250 mL completando o volume. Cerca de 0,5 g de carvão ativado foram adicionados e filtrados. Nesta solução foram determinados os açúcares redutores por titulação com soluções de Fehling. Os cálculos foram realizados conforme a equação 1 para a determinação de açúcares redutores pelo método LUTZ (1985).

$$A.R(\%) = \frac{Axa}{MxV} \times 100 \quad (\text{equação 1})$$

onde: A.R. = açúcares redutores de glucose; A = número de mL de solução de p em grama de amostra; a = número de g de glucose correspondente a solução de Fehling; M = massa inicial da amostra; V = volume gasto na titulação.

#### 4.3.1.2 Umidade (U)

A umidade foi determinada com base na metodologia descrita pela AOAC (2003) na torta de mamona triturada. O método utilizado foi o de secagem em estufa ( $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ), baseado na remoção da água por aquecimento. As amostras foram colocadas em cadinhos de alumínio, com massas previamente determinadas, ficando em estufa até peso constante. Os cadinhos contendo as amostras foram, então, resfriados à temperatura ambiente em dessecador, tendo sua massa novamente determinada. Logo após, os cadinhos retornaram à estufa e este procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante (por aproximadamente 5 h). Foi calculada, então, a porcentagem de umidade na torta de mamona. Todas as determinações foram feitas em triplicatas.

#### 4.3.1.3 Lipídios (L)

O método AOAC (2003) baseia-se em uma extração, em que se transfere quantitativamente o resíduo seco da torta de mamona (amostra seca obtida após determinação de umidade) para o cartucho de papel e foram colocadas no tubo extrator. Pesou-se o balão de Soxhlet, previamente seco em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ . Montou-se o sistema de Soxhlet e foi colocada uma quantidade de solvente igual a 2 vezes o volume do tubo de extração (adicionou-se solvente ao balão até  $2/3$  de sua capacidade) e procedeu-se a extração contínua por aproximadamente 6 h com manta aquecedora. Desmontou-se o sistema de Soxhlet e procedeu-se a evaporação com recuperação do solvente. Secou-se o balão com o resíduo em estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  por 2 h, esfriou-se o balão em dessecador e pesou-se. Todas as determinações foram feitas em triplicatas.

#### 4.3.1.4 Proteínas (P) e Nitrogênio Total (N)

O teor protéico foi determinado pelo método de Kjeldahl (LÊ POIDEVIN e ROBINSON, 1964), utilizando-se o fator 6,25 (FAO, 1970) para conversão do nitrogênio. Por esse método avaliou-se o teor de nitrogênio total de origem orgânica, utilizando-se 0,3 g de amostra em tubo para digestão. O procedimento baseou-se na digestão da amostra com ácido sulfúrico e mistura catalisadora

contendo sulfato de cobre e sulfato de potássio para acelerar a reação. Assim, todo o carbono e hidrogênio foram oxidados a gás carbônico e água. O nitrogênio da proteína foi reduzido e convertido em sulfato de amônio. Destilou-se a amostra digerida em meio básico por adição de hidróxido de sódio 40%, para a liberação da amônia. A amônia foi recolhida em solução de ácido bórico, formando borato de amônio. O borato de amônio formado foi quantificado por titulação com ácido clorídrico padronizado com carbonato de sódio. Todas as determinações foram feitas em triplicatas.

#### 4.3.1.5 Determinação da Fibra Alimentar

Na determinação de fibra total, solúvel e insolúvel, foi utilizado o método enzimático-gravimétrico (AOAC, 2003). A base de determinação dessas frações consiste em submeter a amostra moída à digestão enzimática com amilase, protease e amiloglicosidase. Em um béquer de 400 mL, um grama da amostra moída foi pesado e anotada a pesagem, em quatro repetições. Em cada béquer, foram adicionados 50 mL de tampão fosfato pH 6,0 e 100 µL de  $\alpha$ -amilase termoestável (Termamyl 120-L). Os recipientes foram tampados com papel-alumínio e levados a banho-maria a 100°C com agitação, por 30 min. Após resfriamento e correção do pH para 7,5, as amostras foram incubadas a 60°C, com protease (alcalase), por 30 min, sob agitação. Por último, o pH das amostras foi corrigido para 4,5, adicionado 300 µL da enzima amiloglicosidase (AMG 200L) e levadas a banho-maria, sob agitação, por 30 min. Depois desse período, duas amostras foram usadas para fibra total (FT) e as outras duas para fibra insolúvel (FI). As duas amostras para determinação de fibra total foram tratadas com 280 mL de etanol 95%, previamente aquecido a 60°C, por 1 h, para precipitar a fibra solúvel. Decorrido o tempo, o material foi filtrado em cadinho contendo 1 g de lã de vidro, pesado anteriormente. O resíduo presente no cadinho filtrante foi lavado com etanol a 78% (três vezes), etanol a 95% (duas vezes) e acetona (duas vezes). Na determinação da fibra insolúvel, depois da incubação com a última enzima (AMG), as amostras foram imediatamente filtradas e lavadas com 60 mL de água destilada, etanol a 95% e por último com acetona. Depois da lavagem, todas as repetições foram deixadas por uma noite na estufa à 105°C e pesadas no dia seguinte.

#### 4.3.1.6 Determinação da massa seca de materiais celulósicos

Uma quantidade de 2 g de material celulósico foi colocada em pesa filtro previamente pesado. Este material foi colocado em estufa a 105°C por 2 h para a eliminação da umidade. Logo após, o material foi esfriado em dessecador sob vácuo, pesado e a massa seca foi calculado em relação à massa seca do material original.

#### 4.3.1.7 Determinação do teor de cinzas

Uma quantidade de 2 g de material celulósico foi acondicionada em um cadinho de porcelana, previamente calcinado e tarado, sendo então calcinada em mufla a uma temperatura de 700°C por 2 h, segundo a norma TAPPI T211 om-93. O teor de cinzas foi obtido pela diferença de massa entre o cadinho com cinzas e o cadinho vazio, que foi expressa em relação à quantidade de amostra inicial.

#### 4.3.1.8 Determinação de carboidratos totais

Os carboidratos totais, presentes no extrato aquoso da torta de mamona, foram determinados através do método do fenol-sulfúrico (DUBOIS *et al.*, 1956). A extração etanólica foi realizada, tratando-se 100 mg de amostra com 30 mL de etanol 80% por 30 min a 100°C, em banho-maria. Foram utilizadas alíquotas de 50 µL das frações solúveis em etanol, nas quais foram adicionados 450 µL de água destilada e, posteriormente, 0,5 mL de fenol e 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado. A leitura foi realizada em espectrofotômetro por absorvância 490 nm. Calculou-se o conteúdo de carboidratos solúveis totais em% de matéria seca de material vegetal.

#### 4.3.1.9 Análise química do material celulósico pelo método de Klason

Para todos os ensaios de análise química, as amostras foram previamente secas em estufa a vácuo na temperatura de 50°C, com posterior determinação gravimétrica dos seus respectivos teores de umidade em estufa a 105°C.

Uma quantidade de 300 mg de torta de mamona, ambos livres de extraíveis, foi tratada com ácido sulfúrico 72% a 20°C por um período de 1 h sob

agitação constante. Após este tempo, a mistura foi diluída até uma concentração de 3% em ácido sulfúrico e a suspensão aquecida em autoclave (118°C) por 1 h para promover a hidrólise total de oligo e polissacarídeos. Posteriormente, filtrou-se a mistura em cadinho de Gooch previamente tarado. O resíduo foi lavado com água quente, seco em estufa até peso constante e a percentagem de lignina insolúvel em ácido, ou lignina de Klason, foi determinada em relação à massa seca de amostra (GOMIDE e DEMUNER, 1986). O filtrado foi recolhido e aferido em balão volumétrico de 250 mL para determinação da lignina solúvel em ácido por espectroscopia no ultravioleta, através da equação 2:

$$C(g/L) = \frac{4,53(AI - Ac)}{300} \quad (\text{equação 2})$$

onde *AI* e *Ac* correspondem à absorbância em 199 e 280 nm (LIN & DENCE, 1992).

Alíquotas dos hidrolisados de Klason foram centrifugadas a 10.000G, tempo de 5 min, filtradas em membrana de nylon de 0,45 µm e analisadas em sistema cromatográfico Shimadzu modelo LC10AD, provido de um amostrador automático SIL10A, degaseificador de fase móvel modelo DGU 14A, forno de aquecimento de coluna modelo CTO 10A e detectores modelos RID10A para índice de refração e SPD-M10Avp com rede de fotodiodos para espectrofotometria no ultravioleta.

A análise foi realizada em coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad) à 65°C, precedida por pré-coluna Cátion-H e eluída com fase móvel ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 8 mMol/L, à uma vazão de 0,6 mL/min. A quantificação foi efetuada por padronização externa, com base em curvas de calibração construídas para cada componente monitorado, celobiose, glucose, xilose, arabinose, ácido fórmico, ácido acético, hidroximetilfurfural e furfural (ZANDONÁ, 2001), levando-se em conta seus respectivos fatores de hidrólise ácida. Estes fatores foram de 0,95 para a celobiose, 0,90 para a glucose, 0,88 para xilose e arabinose e 0,72 para o ácido acético. E serviram para converter cada componente nos seus respectivos derivados anidro.

Por outro lado, os fatores referentes ao hidroximetilfurfural e furfural, que foram de 0,70 e 0,64, serviram para converter estes compostos em seus respectivos carboidratos de origem (glucose e xilose ou arabinose, respectivamente). Os resultados obtidos para anidrogucose (computados nesta operação, glucose, celobiose e hidroximetilfurfural), anidroxilose, anidroarabinose (computados 50% do valor correspondente ao furfural para cada anidroaçúcar) e grupo acetil foram, então, expressos em relação à massa seca do material original. Finalmente, é importante observar que apenas o ácido fórmico não foi incluído nestas operações, porque sua formação tem origem em reações envolvendo tanto carboidratos quanto a lignina.

#### 4.3.2 Caracterização da glicerina “loira”

##### 4.3.2.1 Refratometria

O índice de refração (IR) para óleos é indicado à temperatura de 40°C em Refratômetro de Abbé, conforme método da AOCS Cc 7–25 (AOCS, 2000). Ajustou-se previamente o refratômetro de Abbé com água. Fez-se circular uma corrente de água a 40°C pelo aparelho. Deixou-se estabilizar a temperatura e, em seguida, ajustou-se a 40°C para óleos. A temperatura do refratômetro foi controlada a  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  e, para isto, foi preferível usar banho de água controlado termostaticamente e com circulação de água. O instrumento foi calibrado seguindo as instruções do fabricante. Certificou-se que os prismas estiveram limpos e completamente secos e colocaram-se no prisma inferior algumas gotas da amostra. Fecharam-se os prismas e travou-se firmemente. Deixou-se por 1 a 2 min até que a amostra atingisse a temperatura do aparelho. Ajustou-se o instrumento e a luz para obter a leitura mais distinta possível e, então, determinou-se o índice de refração. A leitura na escala deu-se diretamente o índice de refração absoluto a 40°C, com quatro casas decimais. Realizaram-se pelo menos três leituras e calculou-se a média. A variação das leituras deve ser igual a 0,0002. Limpou-se os prismas entre as leituras com algodão umedecido com solvente e deixe secar. O cálculo para correção da temperatura foi realizado segundo a equação 3:



$$R'+K(T'-T) = R \quad (\text{equação 3})$$

onde, R é a leitura a temperatura T (°C); R' é a leitura a temperatura T' (°C); T é a temperatura padrão (°C); T' é a temperatura na qual a leitura de R' foi feita (°C) e K é o valor equivalente 0,0003885 para óleos.

#### 4.3.2.2 Determinação do teor de sabão

Para se avaliar a concentração do elemento sódio, foram realizadas análises de espectrometria de emissão atômica por chama (fotometria de chama), em um fotômetro de chama Digimed DM-61, com resolução 0,1 mg/L, operando com gás liquefeito de petróleo na pressão de 0,7 bar para geração da chama. As demais especificações do equipamento se encontram ilustradas na Tabela 3.

Para dissolução de todas as amostras utilizou-se uma solução de HCl 0,5 mol/L, sendo esta a concentração máxima recomendada para se evitar danos ao aparelho. Como branco, utilizou-se a mesma solução ácida empregada para a dissolução das amostras. Já para a calibração do aparelho, foram preparados quatro padrões de NaCl, nas concentrações de 5 mg/L e 30 mg/L, 50 mg/L e 95 mg/L, a fim de se validar as leituras do aparelho.

#### 4.3.2.3 Determinação de água

A quantidade de água foi determinada pelo reagente de Karl Fischer na faixa de 0,01 a 10% (ABNT NBR 11348). O material a ser analisado foi titulado com reagente de Karl Fischer até um ponto final eletrométrico. A padronização do reagente de Karl Fischer foi realizada através de uma medida do ponto final do reagente usando um potenciômetro e, em seguida, adicionada água destilada à solução no frasco de titulação, procedendo à titulação. Outra padronização utilizada foi com o solvente de titulação metanol e acrescida com tartarato de sódio desidratado através da secagem de uma amostra previamente pesada até massa constante. O equivalente em água do reagente de Karl Fischer foi determinado.

Primeiramente foram adicionados 50 mL de solvente ao frasco de titulação, os quais foram titulados com reagente de Karl Fischer padronizado até o ponto final. Foi importante fechar o tubo de entrada da amostra o mais rápido possível

evitando a absorção de umidade da atmosfera. Em seguida, foram transferidos para o frasco de titulação, os equivalentes em massa a 50 mL da amostra, pesadas por diferença. A amostra foi titulada até o ponto final e registrado o volume de reagente empregado.

O teor de água na amostra foi calculado como descrito na Eq. 4,

$$\text{Teor de água} = (C \times F \times 1000) / W \quad (\text{equação 4})$$

onde, o teor de água é expresso em mg/kg de amostra; C é o volume de reagente requerido para a titulação da amostra, em mL; F é o equivalente em água do reagente de Karl Fischer, em mg/mL; 1000 é o fator de conversão para partes por milhão (ppm); e W é a massa da amostra utilizada, em mg.

Tabela 3 - Especificações do Fotômetro de Chama.

<b>Descrição do aparelho</b>	<b>Especificações</b>
Aplicação do analisador	Medidas de concentrações de Na, K, Li e Ca
Faixa de medição	0 a 100 mg/L
Precisão relativa	Melhor que 0,1%
Tempo de resposta	8 s
Detectores ópticos	Filtros de interferências com “Banda Passante” menor que 12 nm, nos seguintes comprimentos de onda: Na = 589 nm, Li = 671 nm, K = 766 nm e Ca = 620 nm
Consumo de amostra	5 mL/min
Sistema do queimador	Ignição eletrônica com válvula de segurança para interromper o fluxo de gás, na falta de ar via pressostato.

#### 4.3.2.4 Determinação de glicerol total

O método AOCS Ca-14-56 permite a determinação de glicerol total em óleos. Foram realizadas duas quantificações na mesma amostra, conforme a Tabela 4. A quantidade indicada de solução alcoólica de potassa foi adicionada, adaptado o condensador e, após, fervido suavemente durante 30 min em chapa elétrica. Uma mistura composta de clorofórmio foi preparada na quantidade indicada e de 25 mL de ácido acético glacial, em um balão volumétrico. O Erlenmeyer com a amostra foi removido da chapa de aquecimento, o condensador lavado com uma pequena porção de água destilada, recolhendo-a

no Erlenmeyer, transferindo o conteúdo para o balão volumétrico preparado no item anterior, sendo a mistura homogeneizada. O erlenmeyer foi lavado por três vezes com água destilada (25 mL por lavagem), sendo que as águas de lavagem foram transferidas para o balão volumétrico, o qual continha a amostra. Ao balão volumétrico foram adicionados cerca de 500 mL de água destilada, o qual foi fechado e homogeneizado por cerca de 1 min.

Ao balão volumétrico foi adicionada água destilada até a marca de 1000 mL, sendo a mistura homogeneizada. O balão foi deixado em repouso até a separação nítida das camadas aquosas e de clorofórmio no mesmo.

Tabela 4 – Quantificação da amostra e dos reagentes de acordo com a porcentagem de glicerol total presente na amostra original.

<b>Glicerol Total (%)</b>	<b>Massa da amostra (g)</b>	<b>Solução de potassa (mL)</b>	<b>CHCl<sub>3</sub> (mL)</b>
10-40	2	50	90
5-20	4	50	96
2-8	10	100	91

Foram pipetadas 50 mL da solução de ácido periódico para cada um de 4 erlenmeyer de 400 mL. Em dois dos erlenmeyers com ácido periódico foram adicionados 50 mL de água destilada, para 2 testes em branco. Nos outros dois erlenmeyers com solução de ácido periódico, foram adicionados 50 mL da camada aquosa, decantada no balão volumétrico. Homogeneizou-se a mistura, cobrindo-a com um vidro de relógio e aguardando 30 min, deixando esses balões em local livre de luz intensa ou do sol e nunca além de 1,5 h em temperatura ambiente. Após o tempo de espera, adicionou-se a cada um dos quatro erlenmeyers, 20 mL da solução de KI, sendo a mistura deixada em repouso durante 1 min no mínimo e 15 min no máximo, em local livre de luz direta ou do sol. Após o repouso, o conteúdo foi diluído para cerca de 200 mL com água destilada e titulado com solução 0,1 Eq/L de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), usando o agitador magnético, até coloração amarelada (cor de chá). Foram adicionados 2 mL de solução de amido e continuada a titulação até o desaparecimento da coloração azul. Foi realizada a leitura do consumo de solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na bureta e anotado os volumes consumidos (Eq. 5 e 6).

$$\% \text{ glicerol} = \frac{(B - S) \times N \times 2,302}{W} \quad (\text{equação 5})$$

$$W = (M \times V) / 900 \quad (\text{equação 6})$$

onde: B é o consumo de solução de tiosulfato na prova em branco; S é o consumo de solução de tiosulfato na titulação da amostra; N é a concentração real da solução de tiosulfato em Eq/L; M é a massa da amostra original e V é o volume da alíquota.

#### 4.3.2.5 Determinação de álcool

O método (EN 14110) empregado utilizou um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo 14B, equipado com uma coluna HPFFAP (50 m x 0,2 mm x 0,33 mm, polietileno glicol modificado) e detector de ionização em chama (FID). Na análise, foram fixadas as temperaturas do detector e do injetor em 250°C, o modo de injeção com divisão na razão 1:15, o volume de injeção em 1,00 µL e o fluxo do gás de arraste na coluna (H<sub>2</sub>) em 1 mL/min. Os fluxos dos gases para alimentação do detector foram de 30 mL/min de H<sub>2</sub> e 300 mL/min de ar sintético. O programa de temperatura utilizado foi iniciado em 50°C (isotérmico durante 5 min), seguido de aquecimento a 2°C/min até 100°C (isotérmico durante 3 min), 5°C/min até 190°C (isotérmico durante 30 min) e 5°C/min até 220°C (isotérmico durante 15 min). Para a análise dos álcoois etílico e metílico, foi empregada uma coluna HP-CARBOWAX 20M (50 m x 0,32 mm x 0,3 mm) com o seguinte programa de temperatura: 55°C (3 min), aquecimento a 4°C/min até 80 °C, aquecimento à 6°C/min até 130°C, seguido de 20°C/min até 230°C. O fluxo do gás de arraste na coluna foi de 1,2 mL/min e as medidas foram realizadas em duplicata, como descrito por BEZERRA *et al.* (1994,1995) e LANÇAS e GALHIANE (1993).

### 4.3.3 Processo de fabricação dos compósitos

O planejamento fatorial foi elaborado para otimizar as propriedades mecânicas dos compósitos, onde foram especificados os níveis das variáveis de entrada em três, que foram: composição, carga aplicada e temperatura, realizando-se 11 experimentos, sendo 8 experimentos distintos e 3 no ponto central. As variáveis respostas foram avaliadas através do Módulo de Elasticidade e Limite de resistência a tração. Foi investigado o sistema utilizando a análise de variância (ANOVA) com o teste de distribuição F e uma probabilidade  $p > 0,05$ . As condições do processo foram sumarizadas na Tabela 5 e as composições utilizadas para o desenvolvimento do compósito foram demonstradas na Tabela 6.

Tabela 5 - Planejamento fatorial  $2^3$ , desenvolvido para identificar as melhores condições na obtenção do material termomoldado.

Limites	Variáveis		
	Composição (m/m)	Carga (ton)	Temperatura (°C)
Limite inferior (-)	65:5	4	110
Ponto central (0)	60:10	6	120
Limite superior (+)	55:15	8	130
Experimento	Valores assumidos pelas variáveis do sistema		
1	65:5	4	110
2	55:15	4	110
3	65:5	8	110
4	55:15	8	110
5	65:5	4	130
6	55:15	4	130
7	65:5	8	130
8	55:15	8	130
Ponto central (PC)	60:10	6	120
Ponto central (PC)	60:10	6	120
Ponto central (PC)	60:10	6	120

Antes da termomoldagem, os materiais foram submetidos a distintos processamentos para analisar a melhor homogeneização perante os moinhos de almofariz, panelas e o liquidificador.

Constatou-se que o moinho almofariz oferece as propriedades químicas desejadas ao compósito, demonstrando melhor homogeneização e cisalhamento entre os materiais. Posteriormente, o material foi colocado numa prensa hidráulica SOLAB dotada de aquecimento e acoplada a um banho termostatizado, utilizada

para a prensagem dos compósitos em molde de aço inox 12 x 12 cm (144 cm<sup>2</sup>) com aquecimento até 80°C. Em seguida, elevou-se a temperatura até o valor desejado e ajustou-se o sistema até a carga (pressão) desejada. Após, esfriou-se a mistura até 50°C e retirou-se o molde da máquina, submetendo a amostra ao processo de corte a laser, em dimensões especificadas em norma ASTM. Em seguida, as amostras foram estocadas em dessecador contendo sílica gel seca.

Tabela 6 - Formulações da composição utilizadas no desenvolvimento do compósito

<b>Denominação da Formulação dos Compósitos</b>	<b>Proporção, em massa, dos componentes (%)</b>		
	<b>Torta de mamona (T)</b>	<b>Fibra de cana (F)</b>	<b>Glicerina Loira (G)</b>
T55/F15/G30	55	15	30
T60/F10/G30	60	10	30
T65/F5/G30	65	5	30
T70/G30	70	-	30

#### 4.3.4 Caracterizações Mecânicas

As medidas dos módulos de elasticidade foram obtidas através de ensaios de tração de acordo com a norma ASTM D638M. As amostras foram testadas na máquina de ensaios universal de tração INSTRON 5565 com a distância entre as garras de 40,0 mm e velocidade de separação das garras de 1 mm.min<sup>-1</sup>. Os espécimes com dimensões de 33 mm de comprimento, 13 mm de largura e espessura variável foram avaliados através de curvas tensão vs deformação. Foram determinadas as médias de tensão de ruptura (UTS) e do módulo elástico em até 0,5% de deformação. Os gráficos gerados demonstraram os valores de  $\epsilon$  e o limite de resistência à tração ( $\sigma_u$ ) avaliando cinco corpos de prova para cada composição.

### 4.3.5 Caracterização Estrutural

#### 4.3.5.1. Difractometria de Raios X

A fim de verificar possíveis mudanças de cristalinidade, foram obtidos difratogramas de raios X da torta de mamona, fibra do bagaço de cana-de-açúcar e dos compósitos de torta/fibra/glicerina “loira”. Para realização das medidas utilizou-se o difratômetro Shimadzu XRD 6000. O equipamento foi usado com radiação de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), 40 kV, corrente 40 mA e velocidade de varredura de  $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . A identificação dos domínios amorfos e cristalinos dos compósitos foram efetuadas por comparação dos resultados obtidos dos difratogramas de Raios X.

#### 4.3.5.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As análises por FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Excalibur Series FTS 3500GX da Bio-Rad Laboratories, empregando 32 varreduras, resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  e medidas na faixa de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Os compósitos obtidos foram analisados através da técnica de pastilha de KBr onde cerca de 100 mg de KBr foram moídos e misturados com cerca de 1 mg de placas do compósito. As pastilhas foram analisadas no modo transmissão.

### 4.3.6 Microscopia

#### 4.3.6.1 Microscopia óptica (MO)

Imagens de microscopia no modo de reflexão foram obtidas no microscópio óptico Olympus modelo BX-51 instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR. Através de uma câmera acoplada ao microscópio e conectada a um computador, as imagens foram capturadas e digitalizadas com a utilização do programa Image-Pro Express. Foram avaliadas as amostras de torta de mamona e fibras de bagaço de cana-de-açúcar, com ampliações de 100, 500 e 700 vezes.

#### 4.3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para maior detalhamento das regiões de superfície e ruptura dos compósitos, depois do ensaio mecânico, no microscópio eletrônico JEOL modelo JSM-6360, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. Este equipamento operou com tensão de aceleração de 15 kV e magnificações de 50 a 1000 vezes para os compósitos. Os materiais foram colados diretamente sobre os porta-amostras, os quais foram mantidos em dessecador com sílica-gel por 24 h. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro para evitar acúmulo de carga, devido a sua baixa condutividade. Esse procedimento visa fornecer informações a respeito das interações entre fases e rompimento/deslocamento das fibras.

#### 4.3.7 Absorção de água

Os espécimes moldados foram cortados nas dimensões de 50,8 mm de diâmetro e  $3,2 \pm 0,18$  mm de espessura para moldes a quente de acordo com a norma ASTM D-570. O procedimento foi realizado durante 24 h com os espécimes imersos totalmente em béqueres contendo 100 mL de água destilada na temperatura de  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ . Após 24 h, os espécimes foram removidos da água um de cada vez, toda a água de superfície foram secas com um pano seco e medidas imediatamente. O incremento na massa (I) foi calculado,

$$I(\%) = \frac{(w_2 - w_1)}{w_1} \times 100 \quad (\text{equação 7})$$

onde,  $w_2$  é a massa real da amostra e  $w_1$  é a massa da amostra seca (HUANG, YU & MA, 2005).

#### 4.3.8 Análise Térmica (TGA/DTA)

A estabilidade térmica dos compósitos foi avaliada por termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DTA). As medidas foram realizadas em equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851<sup>e</sup> no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da UFPR – LAMIR, sob atmosfera de fluxo dinâmico de  $\text{O}_2$  de 50 mL/min, taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e varredura de  $25^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ . As



medidas foram realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da UFPR – LAMIR.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização da torta de mamona

De acordo com a composição química da torta de mamona bruta, determinou-se, primeiramente, o teor de umidade equivalente a 6,5%. A avaliação é importante porque influencia negativamente nas propriedades mecânicas dos compósitos. Em seguida, avaliou-se o teor de cinzas em 13,70%, sendo este valor superior ao descrito por *CHIERICE et al.* (2001). As análises do teor de amido, proteínas e fibras foram fundamentais para estabelecer relação de material que será plastificado com a glicerina “loira”.

Determinaram-se os teores dos metabólitos secundários denominados extrativos. Estes são considerados substâncias de baixa massa molar que incluem compostos orgânicos, dentre eles: flavonóides, carboidratos, glicosídeos e substâncias aromáticas e alifáticas que estão envolvidas em várias atividades metabólicas da planta. Foram realizadas extrações com solventes de diferentes polaridades como demonstrados na Tabela 7. A percentagem de extraíveis totais foi cerca de 7,2%, sendo utilizados como solventes DCM, etanol:tolueno e EtOH 95%, ressaltando que, o solvente que extraiu a maior quantidade de substâncias da amostra, foi o DCM. Este se refere ao teor de óleo, sendo considerado um teor aceitável devido ao processo eficiente de prensagem seguida de extração por solvente realizado na indústria nessa amostra. Vale lembrar que o baixo teor de óleo facilita a processabilidade dos compósitos.

O solvente água refere-se à extração do amido com valor de 23,5%, sendo considerado abaixo do esperado segundo *MELO et al.* (2008) que encontrou um teor de 48%. Esta discrepância está provavelmente relacionada com algum erro metodológico, variabilidade na cultura, fatores climáticos e/ou de cultivo do material. Para a variável proteína apresentou o percentual de 15,1%, um valor baixo quando comparado com os percentuais avaliados por *ASSIS et al.* (1962) e *GOMES* (2007), uma vez que essas diferenças podem estar relacionadas com o método, pois, a torta de mamona é extremamente rica em proteína. No entanto, o

amido juntamente com as proteínas totalizam cerca de 39% de material plastificável para a produção de materiais compósitos.

Tabela 7 - Percentual dos componentes constituintes de amostra seca da torta de mamona.

<b>Componentes da torta de mamona (Média ± DP%)</b>		<b>Total (%)</b>
<b>Umidade</b>		<b>6,5</b>
<b>Extrativos totais</b>		<b>6,2</b>
em DCM	5,5 ± 0,3	
em EtOH:Tol	0,8 ± 0,2	
em EtOH 95%	0,2 ± 0,1	
<b>Extrativos em água</b>		<b>23,5</b>
<b>Proteínas</b>		<b>15,1</b>
<b>Cinzas</b>		<b>13,7</b>
<b>Lignina total</b>		<b>20,2</b>
Lignina insolúvel	19,1 ± 1,4	
Lignina solúvel	1,1 ± 0,3	
<b>Hemicelulose</b>		<b>6,8</b>
Anidroxilose	5,1 ± 1,1	
Anidroarabinose	1,1 ± 0,8	
<b>Anidroglucose</b>		<b>9,1</b>
<b>TOTAL</b>		<b>101,1</b>

Experimentos para confirmar a presença de lignina na torta de mamona foram realizados pelo método da Lignina de Klason. Este processo emprega normalmente ácido sulfúrico, o qual tem por finalidade gerar a separação dos três constituintes da biomassa lignocelulósica – celulose, hemicelulose e lignina - através de hidrólise ácida em duas etapas. A primeira etapa utiliza o ácido sulfúrico a 72% (30°C) onde a torta é submetida à quebra da estrutura cristalina da fibra e, a segunda, uma hidrólise ácida branda utilizando 3% de ácido sulfúrico a 118°C, gerando açúcares no meio aquoso. Nesse processo ocorre a recuperação de açúcares mais facilmente hidrolisáveis, porém, formam-se produtos de degradação como o furfural, resultado da hidrólise e desidratação, principalmente, de unidades de xilose e arabinose presentes nas hemiceluloses. Da mesma forma, verificou-se hidroximetilfurfural (HMF) referente ao hidrolisado que teve origem da desidratação de hexoses como a glucose, também foi contabilizado aos carboidratos (MARTON *et al.*, 2003).

Verifica-se que os constituintes do material lignocelulósico na torta de mamona apresentaram teores de 10,9% de celulose e 7,8% de hemiceluloses. Estes constituem a parede celular de plantas superiores, representando um material de reforço que será plastificado e, se agregará juntamente com o amido e as proteínas, formando os compósitos que serão termomoldados. O teor de lignina corresponde a 23,2%, estando de acordo com Fengel e Wegener (1989) que descreve o teor médio de lignina de 30% na parede celular das plantas. Com relação à lignina solúvel apresentou teor de 1,1% demonstrando certa solubilidade dos fragmentos desta que provavelmente, estavam expostos à solução ácida (SAKANEN e LUDUIG, 1971).

A análise cromatográfica do hidrolisado de Klason apresentada na Figura 13 foi obtido com um detector de índice de refração e revelou a existência dos principais carboidratos monoméricos (glucose (Glu), xilose (Xyl) e arabinose (Ara)) (EL KHADEM, 1988) com teores de 10,9; 6,1 e 1,7%, respectivamente, referentes à torta de mamona.

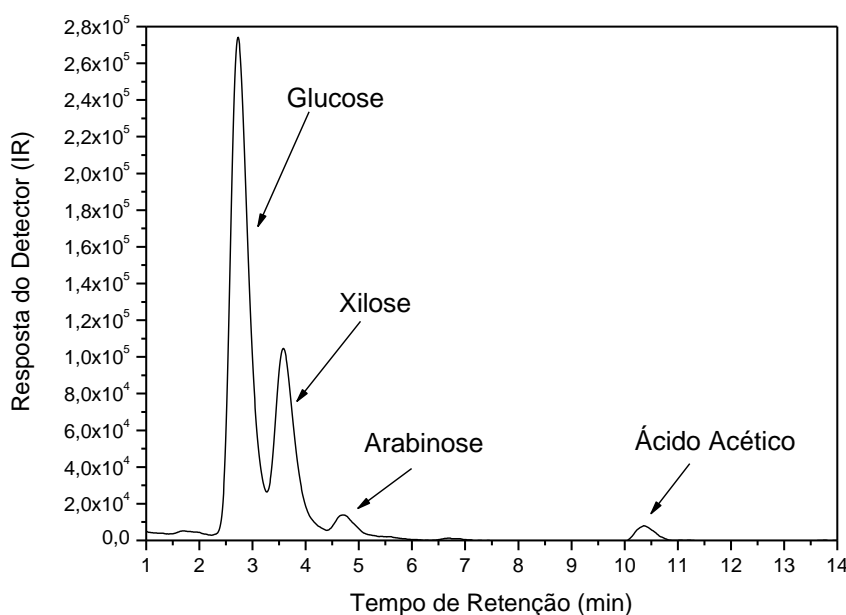


Figura 13 - Cromatograma do hidrolisado de Klason para determinação dos principais carboidratos glucose, xilose, arabinose e ácido acético presente na torta de mamona (coluna Aminex HPX-87H (Bio-Rad) à 65°C, fase móvel ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 8 mMol/L, vazão de 0,6 mL/min.).

O teor de celulose (glucose) apresentou um teor maior em relação a GOMES (2007), provavelmente refere-se à efetiva hidrólise do material e/ou

ocasionado pela grande variabilidade na composição de um mesmo co-produto em diferentes épocas e situações. A hemicelulose apresentou um valor considerável (7,8%), que está de acordo com o teor encontrado por GOMES (2007), pois a variação entre os coprodutos da mamona estudados por diferentes autores está relacionada com o método e a eficiência dessas análises, que não é constante, podendo alterar a composição químico-bromatológica da torta de mamona.

Dessa forma, somando-se os valores encontrados totalizou 101,4%, obtendo-se um valor um pouco superior a 100%, o que é perfeitamente aceitável, pois os métodos de análises de lignina e polissacarídeos não são rigorosos a ponto de se evitar que exista pequena porcentagem de lignina quando se isolam os polissacarídeos, assim como os extrativos dependem dos solventes utilizados.

## 5.2 Caracterização do plastificante glicerina “loira”

A glicerina “loira” foi produzida empregando-se a rota metílica no processo de transesterificação do biodiesel, sendo este solvente mais utilizado devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicérido e dissolve facilmente o precursor do catalisador básico) durante a reação. De acordo com as análises realizadas, determinou-se o índice de refração, teor de água, de álcoois, de glicerol e de sabão presentes na glicerina “loira”, resultados que são descritos a seguir.

Em relação ao índice de refração a glicerina apresentou valor de 1,4670 em relação ao glicerol puro com valor de 1,4729; indicando que a glicerina loira, como esperado, possui traços de água e álcool os quais podem influenciar no desvio da luz da amostra. A determinação do teor de água pelo método de Karl Fischer foi de 4,4% (m/m), enquanto a presença de álcoois como metanol e etanol foram observados em baixas porcentagens de 0,01 e 0,03% em massa, respectivamente.

A porcentagem de glicerol presente no material foi de 81,7, estando de acordo com COSTA (2008) que descreve um teor de 80%. O valor mássico de sabão residual no material correspondente à glicerina “loira” foi de 12% de material. Revela-se que para o processo de transesterificação para produção do

biodiesel foi empregada a catalise homogênea alcalina (NaOH), o que levou a formação de sabão remanescente no material.

### 5.3 Variáveis para a produção de compósitos

Analisaram-se as condições de fundamental importância para o desenvolvimento dos compósitos. Dentre elas, destacam-se: influência da temperatura, tempo de tratamento térmico, processo de fabricação, tratamento da moagem da fibra, proporção e diâmetro da malha da peneira das fibras para a produção dos compósitos. Em seguida, definiram-se as variáveis imprescindíveis do planejamento fatorial como descrito na seção 4.3.3 para a produção dos compósitos. A finalidade principal do trabalho sugere a investigação da possibilidade de se plastificar a torta de mamona e averiguar a resistência e flexibilidade dos compósitos termomoldados através das propriedades mecânicas.

#### 5.3.1 Influência da temperatura e tempo de cozimento para produção dos compósitos realizados com torta de mamona e glicerina “loira”

Os testes preliminares permitiram averiguar se as condições experimentais seriam condizentes. Com relação à temperatura, foram aquecidas inicialmente as chapas superior e inferior da prensa hidráulica e, em seguida, colocou-se o molde com a composição pré-determinada, elevando-se a temperatura acima de 110°C. No entanto, observou-se a degradação do compósito acima de 140°C, constatando que para ocorrer a perda da estrutura granular semicristalina do amido e obter um comportamento termoplástico, as temperaturas adequadas estariam na faixa de 110 a 130°C.

Posteriormente, analisou-se o tempo de tratamento térmico para a produção dos compósitos tendo como objetivo a obtenção de propriedades desejáveis dos materiais termomoldados (compósitos). Com tempos de 10 e 20 min no patamar da temperatura especificada verificou-se que os produtos finais foram visualmente inadequados apresentando fissuras e caráter quebradiço. No entanto, a condição de tempo relacionada quando os compósitos atingiram a temperatura específica (110, 120 ou 130°C), com imediato resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, apresentaram características apropriadas,

tais como: flexibilidade, sem caráter quebradiço e não apresentando fragilidade durante o manuseio para a confecção dos compósitos.

### 5.3.2 Influência do processo para a preparação do compósito

O processo de preparação de um compósito está relacionado diretamente com a interação entre fibra/matriz, ou seja, pela técnica de homogeneização dos materiais. Estes foram submetidos a distintos processamentos como descritos na seção 4.2. As curvas de tensão vs. deformação dos três processos físicos utilizados para a mistura dos materiais em composição constante de T70/G30 são apresentados na Figura 14.

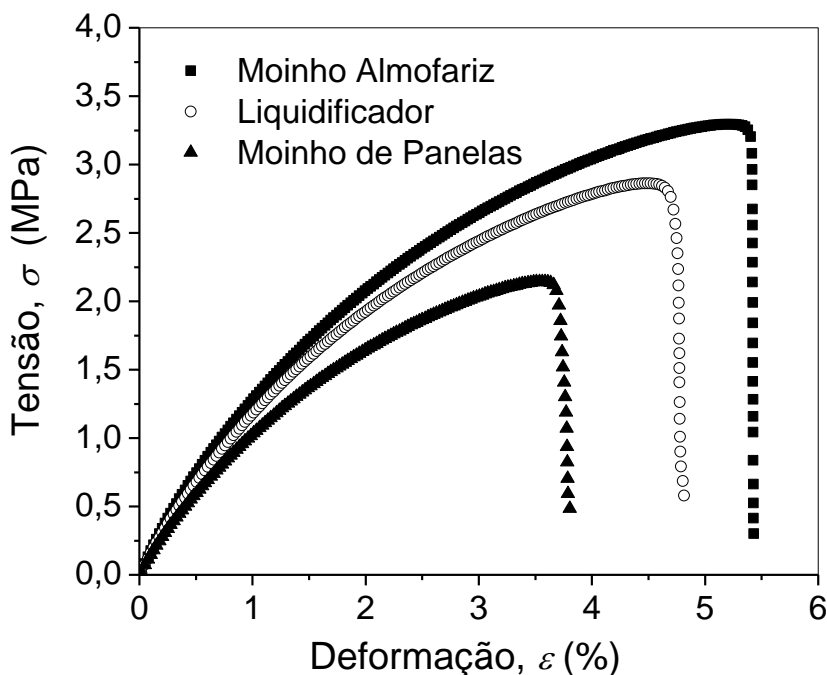


Figura 14 – Curvas de tensão vs. deformação dos processos físicos para fabricação da matriz de amido plastificada T70/G30.

Os materiais avaliados mostraram um comportamento viscoelástico, com as curvas apresentando uma região de domínio linear não-definida que se estende até um valor aproximado de 0,5% da deformação, a partir do qual o sistema polimérico começa a se portar essencialmente como não-newtoniano, onde se evidencia a região de domínio não-linear da curva. Averiguou-se também que o moinho almofariz (MA) atuou na deformação axial da estrutura original dos materiais, ou seja, a força é aplicada aos materiais na direção perpendicular ao

seu eixo longitudinal, também conhecido como cisalhamento, favorecendo à forte adesão na matriz de amido plastificada. O moinho de panelas (MP) utilizando velocidade de rotação de 1700 rpm, tempo de 70 s apresentou a função de trituração e cisalhamento destes e, por fim, o liquificador (Liq) não demonstrou ser um processo muito eficiente na mistura dos materiais devido a maior dispersão de valores.

A análise de variância com nível de significância de 0,05 mostrou que os valores médios do módulo de elasticidade demonstrados na Figura 15a, não são significativamente diferentes.

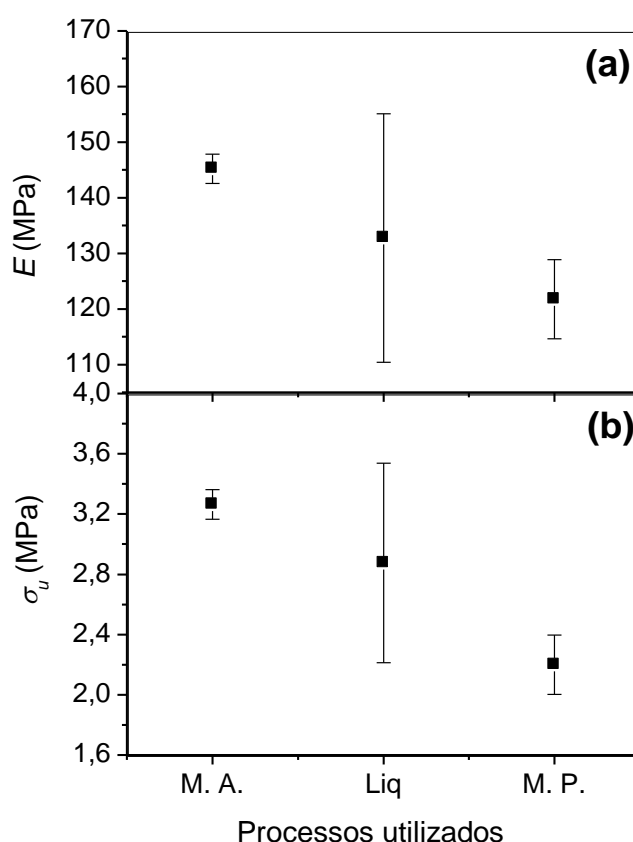


Figura 15 - Gráficos de (a) módulo de elasticidade ( $E$ ) e (b) resistência à tração ( $\sigma_u$ ) em função dos processos utilizados com composição T70/G30.

Os dados estatísticos demonstraram a melhor homogeneidade e menor dispersão de valores no coeficiente de variação para o moinho almofariz (MA) com 2%, enquanto para MP foi de 5% e, por fim, Liq de 16%. Além disso, evidencia-se que com o processo com MA permite o efetivo cisalhamento, provocando a ruptura dos grânulos de amido e conduzindo à formação de um



material homogêneo, flexível e conseqüentemente de maior resistência à tração antes da fratura (HIBBELER, 2000).

Sendo assim, o maior módulo de elasticidade foi observado para a amostra submetida ao moinho almofariz (MA), o qual apresentou um valor de  $145,2 \pm 2,6$  MPa, maior do que o moinho de panelas (MP) ( $132,8 \pm 22,3$  MPa) e do liquidificador (Liq) com ( $121,8 \pm 7,1$  MPa). Além disso, pode-se observar maior valor de tensão máxima obtida pelo MA ( $3,2 \pm 0,8$  MPa) do que em relação ao Liq ( $2,8 \pm 4,8$  MPa) e MP ( $2,2 \pm 2,5$  MPa). De fato, o equipamento moinho almofariz promove maior rigidez dos materiais compósitos em relação aos polímeros como polietileno de alta densidade (HDPE), pectina e particulados que demonstram valores de módulo de elasticidade  $\leq 150$  MPa. Os resultados obtidos com ajuste linear dos pontos experimentais até 0,5% de deformação demonstram um comportamento elástico linear para a obtenção do módulo de elasticidade. Além do mais, os materiais compósitos apresentaram deformação, sendo para o processo MP de 3,8% enquanto que ao MA apresentou uma deformação de 5,5%, o que corresponde à cerca de 70% de aumento. Este fenômeno de maior interação entre os materiais é explicado pelo efeito plastificante do glicerol que, quando adicionado a um biopolímero, incorpora-se à rede molecular reduzindo as interações moleculares diretas e a proximidade entre as cadeias (MALI *et al.*, 2006). O tamanho das moléculas, a configuração e o número total dos grupos hidroxilas dos plastificantes, tanto quanto sua compatibilidade com os biopolímeros, afetam as suas interações com o meio.

No caso do glicerol, o tamanho pequeno da sua molécula facilita a sua inserção no meio das cadeias dos biopolímeros exercendo, conseqüentemente, maior influência sobre as propriedades mecânicas desses (HUANG, YU e MA, 2005; RODRÍGUEZ *et al.*, 2006). Além disso, os grupos hidroxila polares, ao longo das moléculas dos plastificantes, desenvolvem as interações tipo plastificante-polímero em substituição às interações polímero-polímero nos biopolímeros.

A Figura 16 mostra os espectros na região do Infravermelho (a) e (b), respectivamente, das formulações da matriz T70/G30 e do compósito T65/F5/G30. Observa-se que as bandas de absorção característica nos espectros possuem certa similaridade devido à pequena percentagem de reforço de fibras de bagaço na matriz polimérica, fornecendo as possíveis estruturas presentes na

matriz de amido plastificado e no compósito. Isso está relacionado à similaridade química dos constituintes que se fazem presentes nas fibras da torta e do bagaço de cana não alterando significativamente os valores nas bandas de absorção.

A Tabela 8 apresenta as bandas de absorção no infravermelho, atribuição dessas bandas e comentários relacionados aos espectros (a) e (b).

Tabela 8 - Valores referentes à absorção no infravermelho dos espectros a (torta de mamona/glicerina “loira”) e b (torta/fibra/glicerina “loira”)

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos espectros		Grupo Funcional	Comentários
Espectro a	Espectro b		
3395	3421	O-H (associado)	Presença de uma banda forte e intensa referentes à deformação axial simétrica das hidroxilas em ligação hidrogênio intra- e intermolecular
2848	2850	C-H	2848 e 2850 - Banda de absorção de fraca intensidade, atribuída à deformação axial de grupo $-\text{CH}_2$ das cadeias de amido termoplástico.
2918	2925		2918 e 2925 - Deformações axiais assimétricas.
1418	1419		1418 e 1419 - Deformação angular simétrica das ligações
3400	3425		3400 - Estiramentos axiais que estão sobrepondo às hidroxilas, referidas ao grupamento $\text{NH}_2$ presentes nos grupos protéicos da torta de mamona.
1538	1530	N-H	1538 e 1530 - Deformação angular simétrica no plano
1660	1641	O-H	Vibração de deformação de água
1036	1059	C-O	1036 e 1059 – Deformação axial de álcoois primários
1105	1154		1105 e 1154 - Deformação axial de álcoois secundários presentes nas cadeias poliméricas do amido e celulose
1235	1248		1235 e 1248 - Deformação axial assimétrica referente ao anel glicosídico das cadeias poliméricas
663		O-H	Deformação angular fora do plano de O-H em ligação de hidrogênio (larga), presentes nas moléculas de glicerol, amido e celulose.
2340	2370	C=O	$\text{CO}_2$ do ar

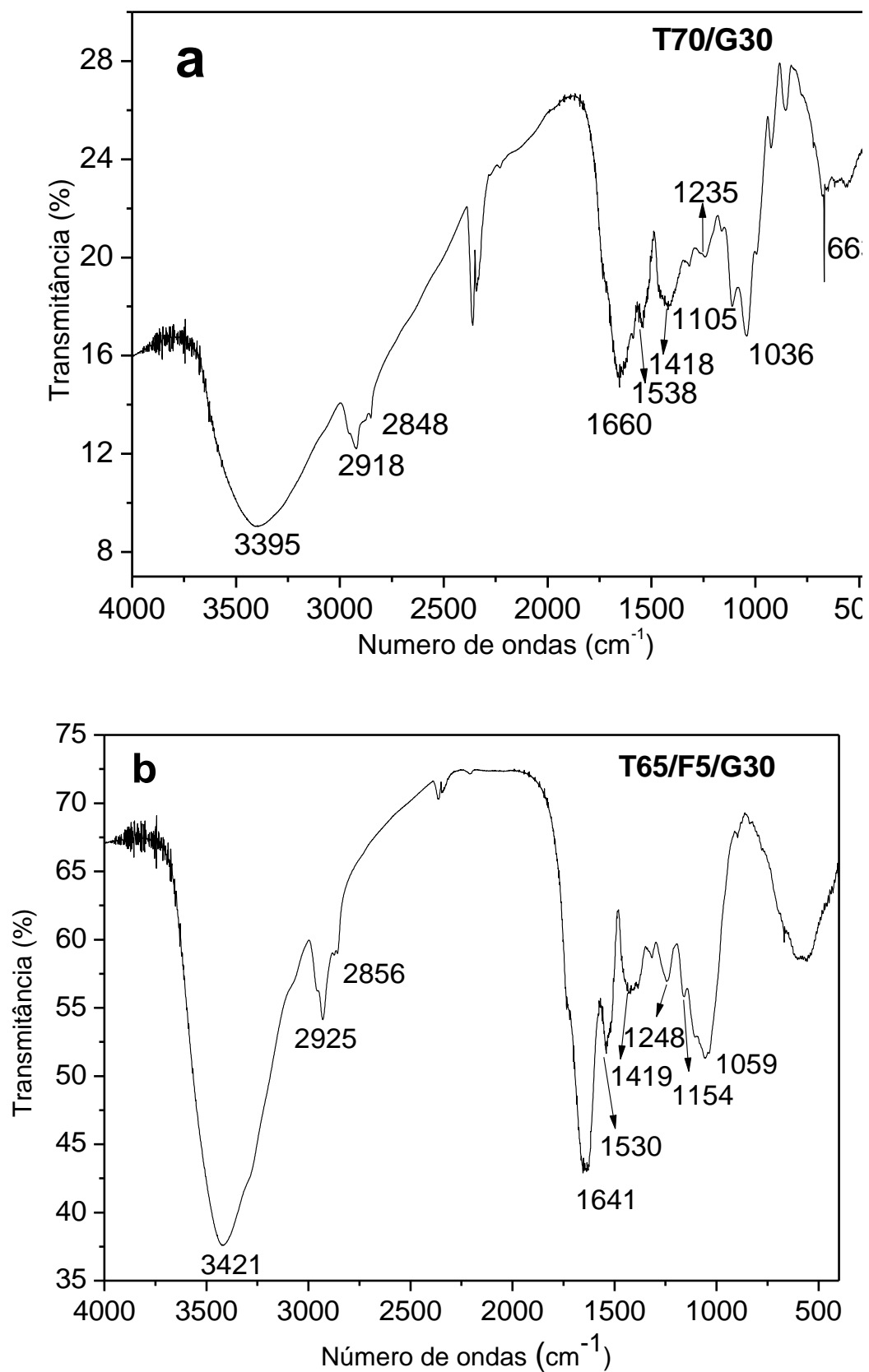


Figura 16 - Espectros de FTIR da T70/G30 (a) e do compósito de T65/F5/G30 (b) na região espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### 5.3.3 Influência do tratamento de moagem da fibra

O processo de moagem é considerado uma das etapas de maior relevância na produção de compósitos, pois, além do ajuste da distribuição de tamanhos de partículas da mistura de pós, a moagem é também responsável pela homogeneidade na distribuição da fase de reforço. O seu processamento apresenta uma vasta aplicação no que se refere à produção de compósitos e ligas comerciais importantes (carbetos, silicetos e nitretos), devido principalmente à eficiência das misturas a nível atômico, em consequência do intenso trabalho mecânico efetuado sobre os materiais constituintes (GUEDES *et al.*, 2006). Procedeu-se primeiramente, o processo de moagem das fibras do bagaço de cana e, em seguida, utilizou-se o peneiramento como mostram as imagens obtidas por microscopia óptica na Figura 17b e c. Observam-se as morfologias variáveis e distintas da fibra de bagaço e também da torta de mamona.

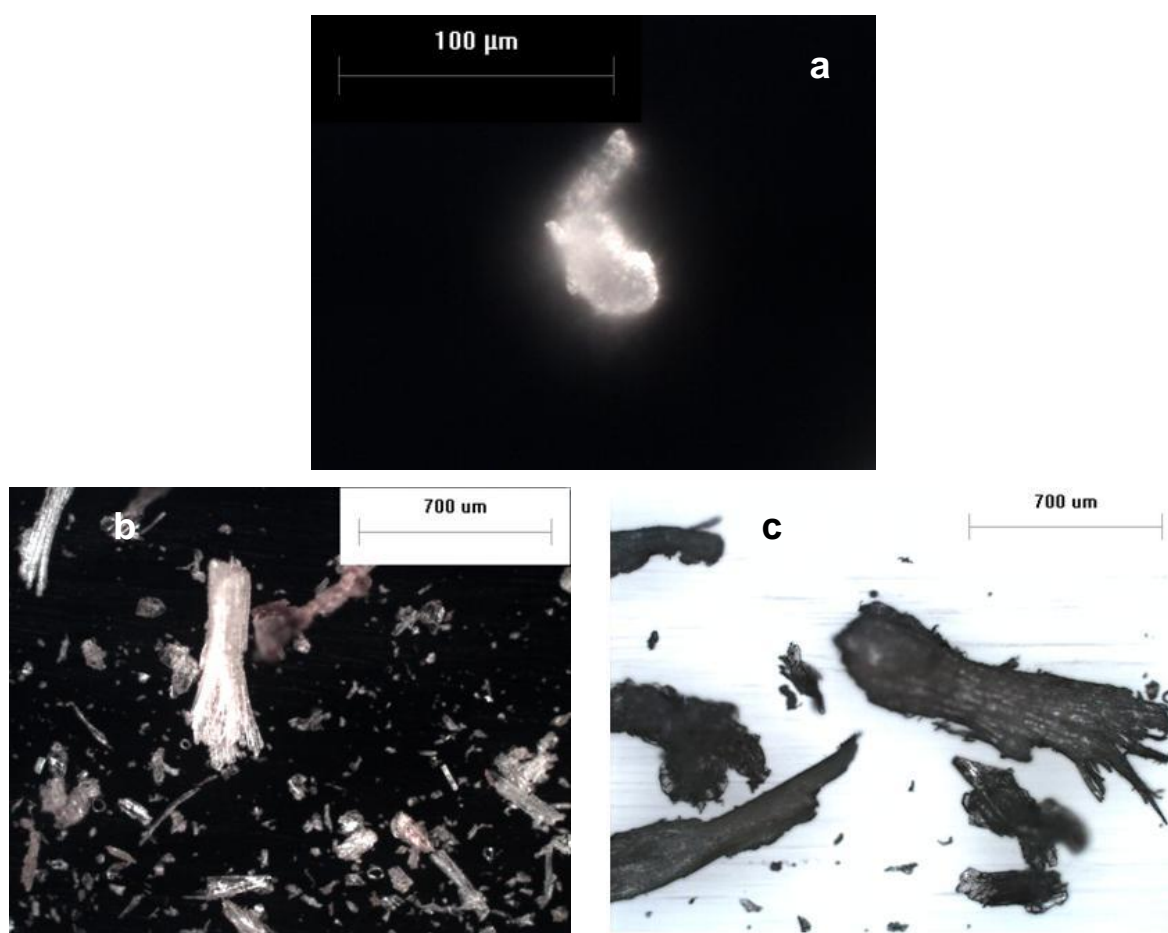


Figura 17 - Imagens obtidas por microscopia óptica: torta de mamona (a) com diâmetro de até 0,18 mm e das fibras de bagaço de cana com diâmetros de até (b) 0,25 mm e (c) 0,5 mm com ampliações de 100 e 700x.

Com relação à distribuição do limite superior dos diâmetros de 0,25 e 0,5 mm das partículas da fibra de bagaço de cana-de-açúcar demonstradas na figura anterior (16b e c), respectivamente, apresentaram grande irregularidade nos seus diâmetros com a predominância de superfície rugosa como ilustradas a partir das micrografias de microscopia eletrônica de varredura (Figura 18a e b). Constatando a maior rugosidade das fibras e, conseqüentemente, um aumento da área superficial destas, o que leva a uma maior adesão e efetiva incorporação das partículas de reforço na matriz (SILVA *et al.*, 2008). Observa-se ainda, que as micrografias das fibras na Figura 18c apresentam morfologia tubular, uma textura variável e um furo central, sendo típica de fibras vegetais.

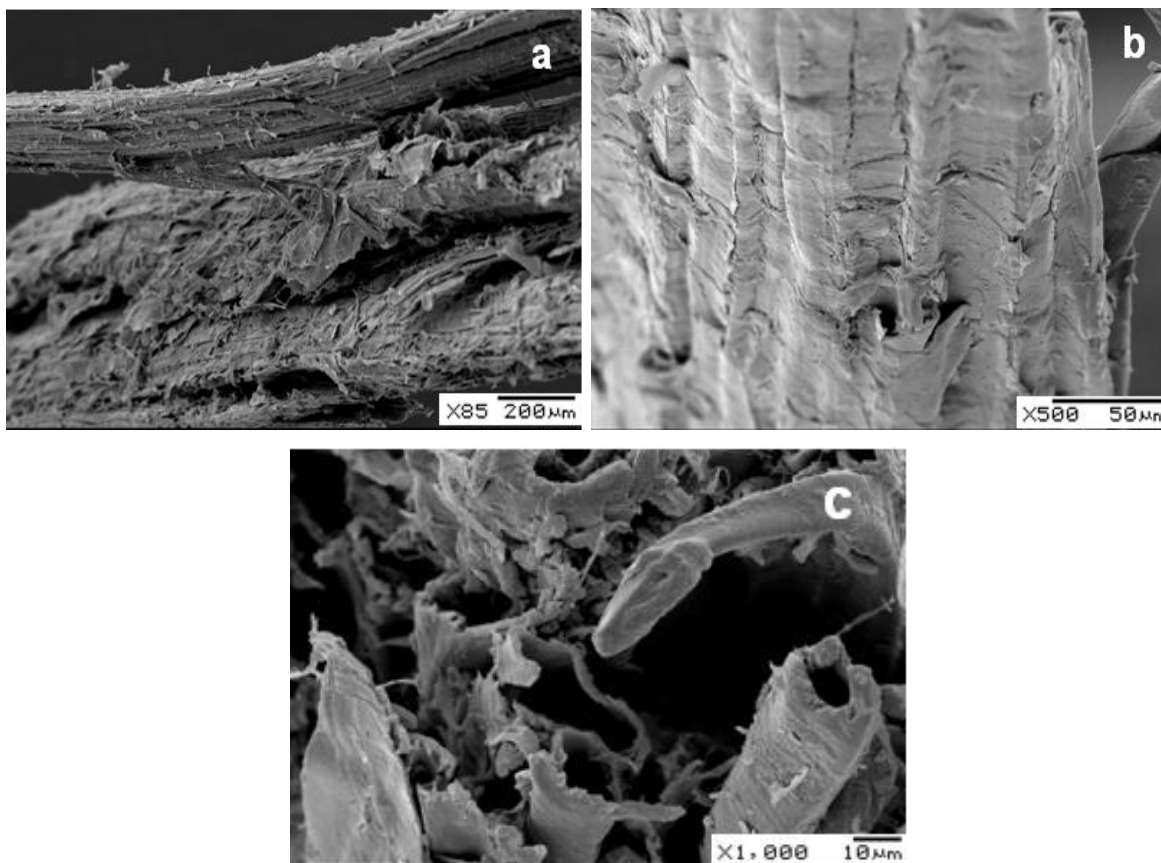


Figura 18 - Micrografias do bagaço de cana de açúcar, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Aumentos de (a) 85 vezes, (b) 500 vezes e (c) 1000 vezes.

Esta adesão das fibras à matriz é confirmada pelas imagens das fraturas e superfícies, respectivamente, determinadas pela microscopia eletrônica de varredura na Figura 19. As ilustrações mostram que estas são formadas pela ação do rompimento das fibras após o ensaio mecânico, o que demonstra uma

boa interação da fibra com o polímero, pois, a estrutura granular do amido é destruída e o material é uniformemente distribuído numa fase contínua. Percebe-se adequada distribuição das fibras que estão embebidas na matriz polimérica, as quais sofrem fortes interações com a matriz de amido plastificada na interface fibra/matriz exercendo profunda influência sobre as propriedades do material (AVÉROUS, FRINGANT E MORO, 2001).

Além disso, os plastificantes, como o glicerol, são conhecidos por adentrar nos grânulos de amido que se rompem ocasionados pelas forças de cisalhamento ou pela ação da temperatura, formando ligações de hidrogênio com as moléculas e produzindo o amido plastificado (HUANG, YU e MA, 2005). Este, por consequência, possui similaridade química com a celulose e hemiceluloses proporcionando fortes interações entre os polissacarídeos (VILASECA *et al.*, 2007, WOLLERDORFER e BADER, 1998). Além disso, o teor de celulose (seção 5.1) presente na torta de mamona promove efetivas ligações químicas com o amido demonstrando a viabilidade na fabricação dos compósitos.

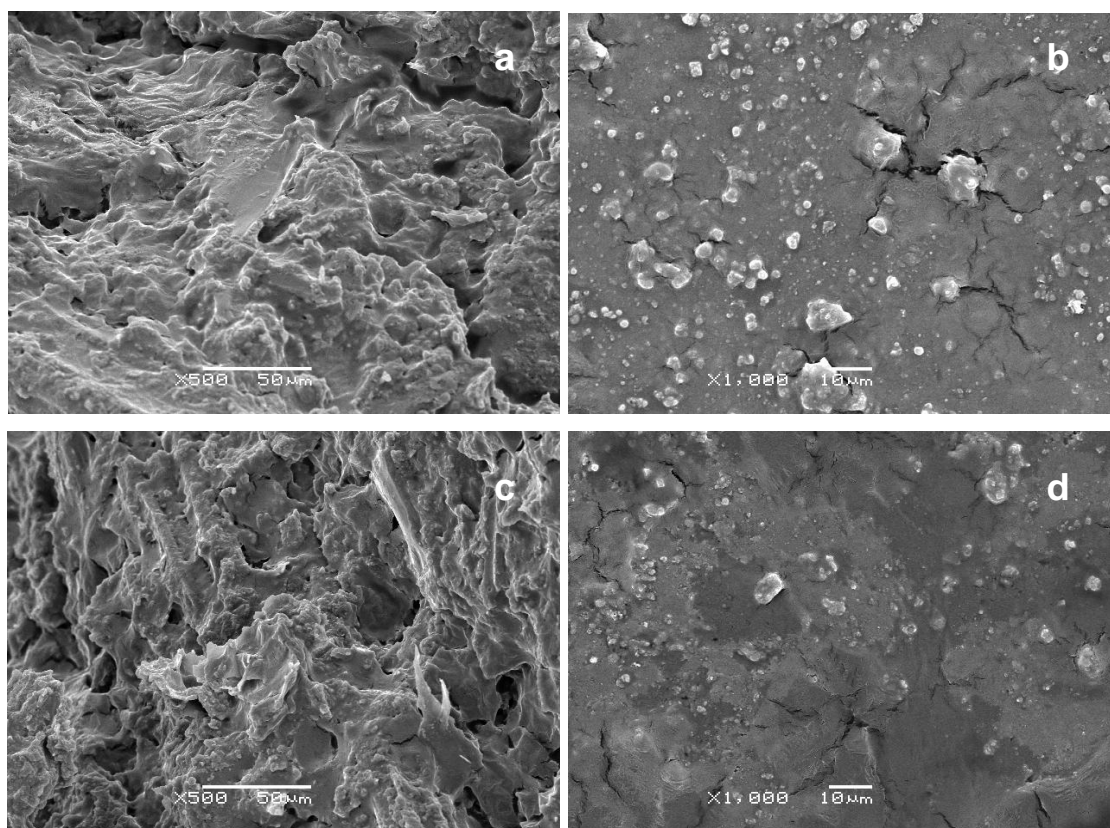


Figura 19 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varreduras das fraturas e superfícies do T60/F10/G30, com agentes de reforço peneirados com diâmetros de malha da peneira até 0,5 mm (a) e (b); 0,25 mm (c) e (d) com ampliações de 500 e 1000 x.

A Figura 20 mostra uma análise comparativa dos padrões de difração de raios X dos compósitos obtidos por termomoldagem, para a formulação T70/G30 (difratograma 1), compósito com proporção de T60/F10/G30 (amido/fibra/glicerina “loira”) (difratograma 2) com o tratamento da moagem e diâmetro da malha da peneira das fibras de 0,25 mm.

Pode ser constatado pela reflexão em  $2\theta = 21,3^\circ$  que a fibra apresenta cristalinidade atribuída à contribuição da celulose de estrutura do tipo I, típica da estrutura supramolecular da celulose nativa em plantas superiores (NISHINO, MATSUDA e HIRAO, 2004). Especificadamente, essa celulose do tipo I (isto é, celulose natural) contém duas fases de coexistência, a celulose  $I_\alpha$  (triclínica) e a celulose  $I_\beta$  (monoclínica) em proporções variadas que dependem de sua origem;  $I_\alpha$  sendo encontrado em algas e nas bactérias, enquanto  $I_\beta$  é a principal forma em vegetais superiores.

A celulose  $I_\alpha$  e  $I_\beta$  são interconvertidas pela flexão durante a formação da microfibrila (JARVIS, 2000) e durante o recozimento da celulose metaestável  $I_\alpha$  convertendo à celulose  $I_\beta$ . Além disso, a celulose  $I_\alpha$  e  $I_\beta$  tem a mesma distância de repetição na fibra (repetição de 1,043 nm para o interior do dímero no cristal (DAVIDSON, NEWMAN e RYAN, 2004)), porém, diferem nos deslocamentos das folhas de umas em relação às outras. As folhas vizinhas da celulose  $I_\alpha$  (que consiste em cadeias idênticas de glucose com dois confôrmeros alternados) são deslocadas regularmente no mesmo sentido que as folhas da celulose  $I_\beta$  (que consiste de duas folhas com conformações distintas e alternadas, promovendo mudanças nas orientações dos grupos 2-OH e 6-OH, alterando assim, o padrão nas ligações de hidrogênio).

A torta de mamona caracteriza-se predominantemente de domínios amorfos, demonstrando uma reflexão larga representada pelo difratograma 1 (GUIMARÃES *et al.*, 2006). Com relação à mistura rica em torta ilustrada no difratograma 3 (T60/F10/G30), o pico assemelhou-se ao difratograma 1 sugerindo que a adição de fibra à matriz polimérica não provocou mudanças significativas na sua estrutura, predominando os domínios amorfos do amido, devido à estrutura cristalina da fibra ser destruída pela moagem e também pela reação de plastificação dos compósitos (PIMENTEL *et al.*, 2007). Isso pode ser explicado, já que os plastificantes parecem limitar o crescimento do cristal e recristalização devido às interações com as cadeias poliméricas, interferindo com o alinhamento

destas cadeias devido ao impedimento estérico proporcionado pelo plastificante (MALI *et al.*, 2006; MA, YU e KENNEDY, 2005).

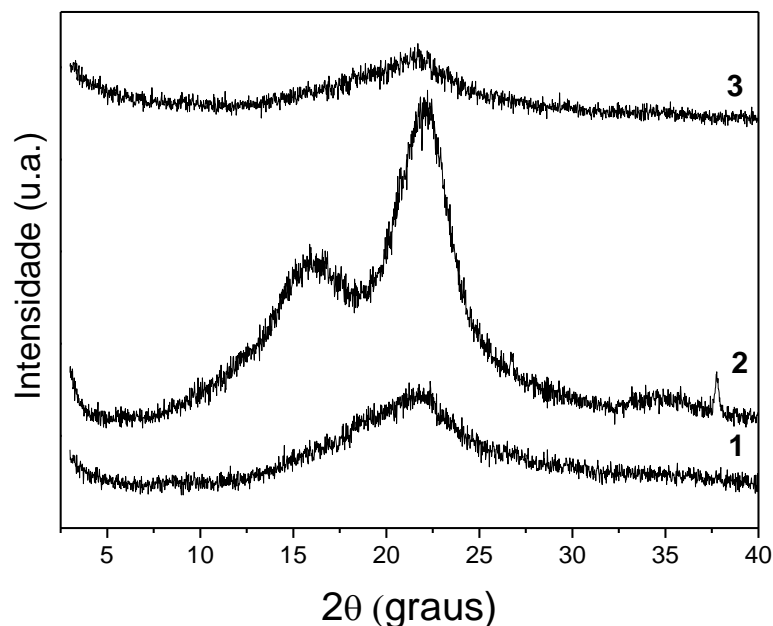


Figura 20 - Difratogramas de raios X da (1) torta de mamona/glicerina “loira”, (2) fibra de bagaço de cana-de-açúcar, e (3) compósito de T60/F10/G30 com diâmetro de malha da peneira de 0,25mm para as fibras com tratamento de moagem.

#### 5.3.4 Influência da fração volumétrica da fibra

Geralmente, as propriedades são melhoradas com o conteúdo de fibras para todos os materiais de matrizes poliméricas (BEG, PICKERING e WEAL, 2005). Micrografias com ampliações de 50 vezes ilustram as superfícies e fraturas com relação à dispersão da fibra na matriz polimérica (Figura 21) nas percentagens de torta de mamona/fibra de bagaço de cana de 65/05, 55/15, 35/35 e 20/50, respectivamente. As figuras (21 a-d) demonstram que os compósitos apresentam uma distribuição homogênea e melhor adesão interfacial fibra/matriz do que em relação às figuras (21 e-h) em que a superfície está saturada de material fibroso. Isso decorre do fato de que a torta de mamona já contém cerca de 40% de fibras e, com o acréscimo de 30 ou 50% deste, existe um excesso presente no compósito gerando regiões de baixa dispersão.



Tipicamente, dois tipos de regiões foram encontradas nos compósitos: regiões indicativas de dispersão uniforme com proporção de fibras de até 15%, e regiões referidas pela separação de fases devido à aglomeração desse material de reforço com proporções maiores (LIU *et al.*, 2001). Além disso, a pobre dispersão é visível para os compósitos ilustrados acima, observando um comportamento irregular na área superficial da torta de mamona, devido à probabilidade do aumento de contato entre as fibras, observando-se uma baixa adesão com a matriz polimérica e oferecendo baixa resistência ao material compósito quanto ao manuseio (LIU *et al.*, 2001). Isto é indicativo que a dispersão de fibras tende a reduzir com o aumento do teor de carga.

De acordo com a literatura KARMAKER e YOUNGQUIST (1996), o aumento da rigidez dos compósitos está relacionado com a percentagem de reforço e sua boa dispersão dentro da matriz, porém, não é uma função da boa qualidade da interface como visto na Figura 21 com teores acima de 15% de fibras. As proporções adequadas de 5 a 15% de fibras de bagaço de cana, de acordo com a análise preliminar e condições específicas, mostraram que os materiais estão mais ligados e com maior resistência a tração, indicando uma adesão intrínseca da interface matriz-fibra causada pela similaridade química (estrutura polissacarídeos) de amido e fibras do bagaço de cana-de-açúcar. A existência dessa interação é relatada pela concentração das fibras como proposta por AVEROUS *et al.* (2001).

Dessa forma, a incorporação das fibras de bagaço de cana está diretamente relacionada com a resistência dos materiais compósitos. Existem diversas formas para tratar a micromecânica dos compósitos, sendo a aproximação simplificada conhecida como Regra da Mistura, que avalia as propriedades de um compósito através da fração volumétrica e às propriedades dos componentes como mostrada nas equações 8 e 9 (RODOLFO JR. e JOHN, 2006; SMITH, 2003).

$$E_{C,L} = E_m \phi_m + E_f \phi_f \quad (\text{equação 8})$$

$$E_{C,T} = \frac{E_m E_f}{E_f \phi_m + E_m \phi_f} \quad (\text{equação 9})$$

onde  $E_{C,L}$  e  $E_{C,T}$  representam os módulos de elasticidade do compósito no sentido longitudinal e transversal, respectivamente,  $E_m$  e  $E_f$  representam os módulos de elasticidade da matriz e do reforço, respectivamente, e  $\phi_m$  e  $\phi_f$  representam as frações volumétricas da matriz e do reforço, respectivamente.

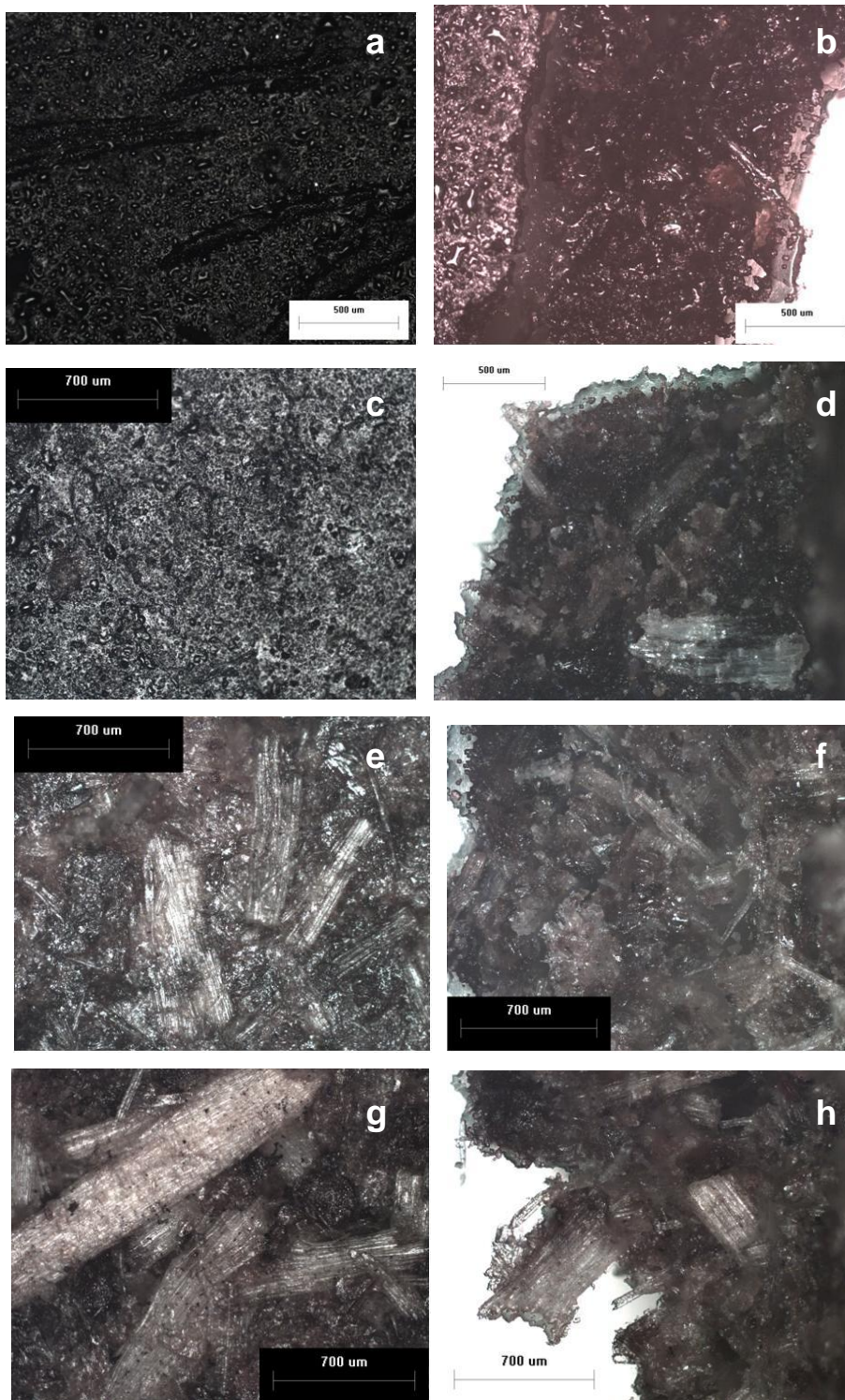


Figura 21 – Micrografias obtidas por microscopia óptica, detalhes das superfícies e fraturas dos compósitos T65/F5/G30 (a e b); T55/F15/G30 (c e d); T35/F35/G30 (e e f) e T20/F50/G30 (g e h) com as condições:  $d \leq 0,5$  mm, 4ton e  $110^\circ\text{C}$ .

Essas equações revelam uma estimativa dentro do limite elástico e a adesão entre os materiais. A primeira descreve o alinhamento perfeito das fibras de reforço no sentido de aplicação do esforço e, a segunda, considera a aplicação das fibras no sentido transversal.

Observa-se que esse modelo pode ser relacionado com os compósitos desenvolvidos a partir da torta/fibra/plastificante, caracterizando-se como compósitos binários, devido ao plastificante ser um líquido viscoso e não ter possibilidade de caracterização pelas propriedades mecânicas, assim como a torta de mamona apresentar-se na forma de um pó. Assim, esses dois materiais são combinados e referem-se como a matriz polimérica na equação proposta acima, sendo a glicerina mantida constante (30%) devido a suas melhores propriedades físico-químicas no produto final, enquanto a fibra do bagaço é considerada o reforço pela caracterização das propriedades mecânicas, especificadamente, ao módulo de elasticidade.

A Figura 22 apresenta a relação de  $E$  e  $\sigma_u$  com relação à matriz e às cargas de 5 a 15% definidas anteriormente e inseridas no planejamento fatorial, especificamente, com diâmetro de malha da peneira das fibras de 0,50 mm. É importante ressaltar que para a obtenção dos gráficos foi demonstrado o ponto inicial referente a nova torta de mamona (melhor qualidade) que possui maior teor de amido e melhor interação com o plastificante e, com relação aos teores de 5 a 15% de fibras foi empregada a antiga torta de mamona (menor qualidade). De fato, o módulo de elasticidade da matriz polimérica utilizando a antiga torta de mamona apresentou valor de  $145,2 \pm 2,6$  MPa, enquanto a nova torta com percentagem maior de amido foi definido em  $28 \pm 0,9$  MPa, demonstrando menor rigidez nos compósitos. Dessa forma, o ponto inicial referente à nova torta de mamona foi colocado somente para relatar que a Regra da Mistura está relacionada teoricamente com o aumento das propriedades mecânicas à medida que aumenta a fração volumétrica das fibras. Enquanto a antiga torta de mamona revelou um valor de módulo de elasticidade e resistência à tração superior, demonstrado na Figura 15 (p. 50), do que em relação ao teor de fibras (5-15%), provavelmente, o material de partida influencia nas propriedades químicas e o teor de fibras não atuou como reforço e, sim, como enchimento. Verificou-se ainda que o teor de fibra de 35%, não demonstrado no gráfico, gerou reforço nos

compósitos, porém, no processamento destes, ocorreram falhas no cozimento dos materiais alterando significativamente a morfologia e as propriedades analisadas.

Com relação à ilustração da Figura 22a, nota-se que as previsões teóricas no sentido longitudinal possuem um comportamento linear da matriz e do reforço, enquanto no sentido transversal ocorre um aumento gradual no módulo elástico à medida que aumenta o volume de fibras no compósito. A partir disso, observa-se que com os dados experimentais tende a um aumento do  $E$  e  $\sigma_u$  com o acréscimo de carga de fibra na matriz.

Percebe-se claramente que a procedência da torta de mamona influencia expressivamente nos resultados das propriedades mecânicas. Sendo os maiores efeitos notados anteriormente do que em relação à torta utilizada no planejamento fatorial. De acordo com VILASECA e colaboradores (2007), o mecanismo de interação para o reforço da matriz e sua adesão interfacial deve estar relacionado com interações van der Waals, ligações de hidrogênio e ligações covalentes. Um ou mais mecanismos que envolvem diferentes adesões interfaciais, devem estar associados com o aumento ou diminuição da força para ensaios de tração. Devido à natureza de cada constituinte, a âncora mecânica e a presença de ligações de hidrogênio entre ambos os componentes poderiam explicar os bons resultados mecânicos. Dessa forma, os acréscimos de 5 a 15% de fibras na matriz revelam uma das principais variáveis que influenciam no planejamento fatorial e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas.

#### 5.3.5 Influência do diâmetro da malha da peneira da fibra no compósito

Com relação ao tamanho da partícula da fibra, foram testadas as influências dos diâmetros de malha de peneiras distintas para a fibra de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades mecânicas dos compósitos.

As imagens das micrografias ópticas como mostradas na seção 5.3.3 - Figura 16 apresentou a torta de mamona e as fibras do bagaço de cana com formas variáveis, evidenciando que a distribuição das fibras na matriz será aleatória como também observado por LUZ e colaboradores (2006). Esta mesma observação pode ser inferida aos compósitos deste trabalho, com limites superiores de diâmetros de fibras de 0,25 a 0,85 mm.

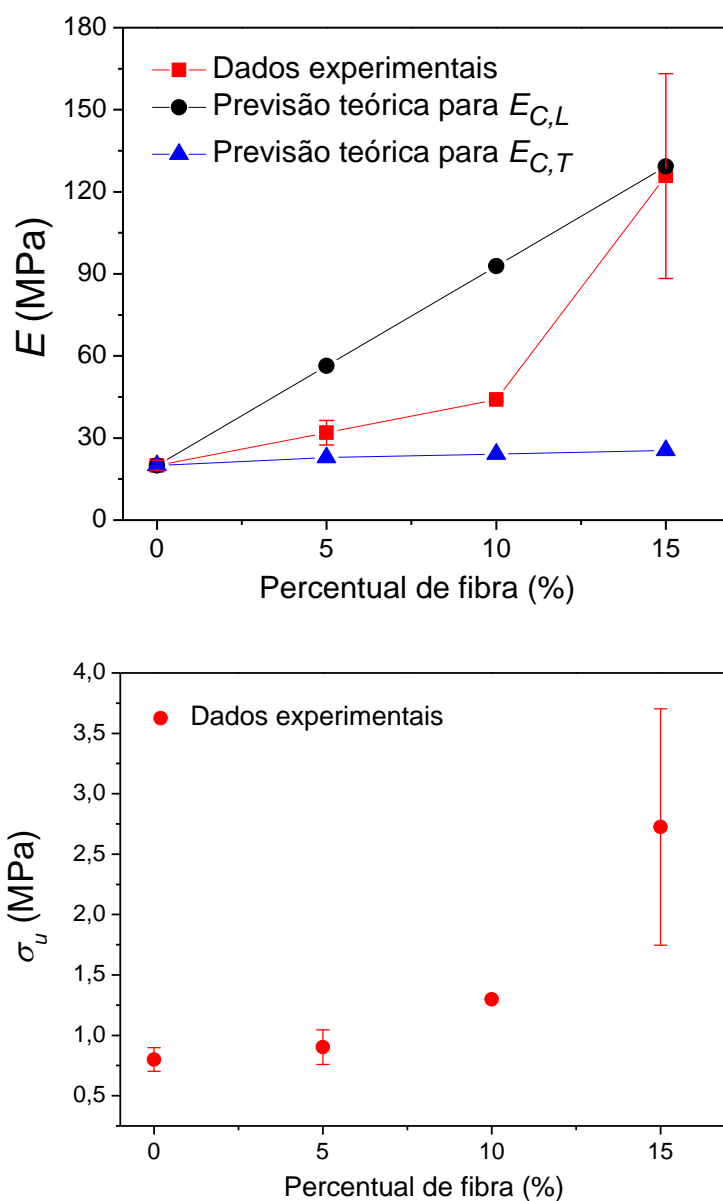


Figura 22 – Aplicação do modelo da Regra da Mistura, conforme apresentado nas equações 8 e 9 e os dados experimentais obtidos relacionados ao (a) módulo de elasticidade e (b) resistência à tração em função do percentual de fibra com composições de T70/G30; T65/F5/G30; T60/F10/G30; T55/F15/G30 com limite superior de diâmetro das fibras de 0,50 mm.

A Figura 23 apresenta o comportamento das fibras com relação ao módulo de elasticidade e resistência à tração após o ensaio mecânico com diâmetros distintos e com 5% destas fibras. De acordo com o nível de variância, a Figura 23a mostra os gráficos de módulo elástico para os três limites superiores de diâmetros das fibras, demonstrando uma faixa de somente 10 MPa nos valores obtidos. No entanto, de acordo com a análise estatística do módulo elástico,

observa-se claramente que os diâmetros de malhas de fibras de bagaço de cana de 0,25 a 0,85 mm não são significativamente distintos, ou seja, os valores não possuem influência significativa nos resultados obtidos.

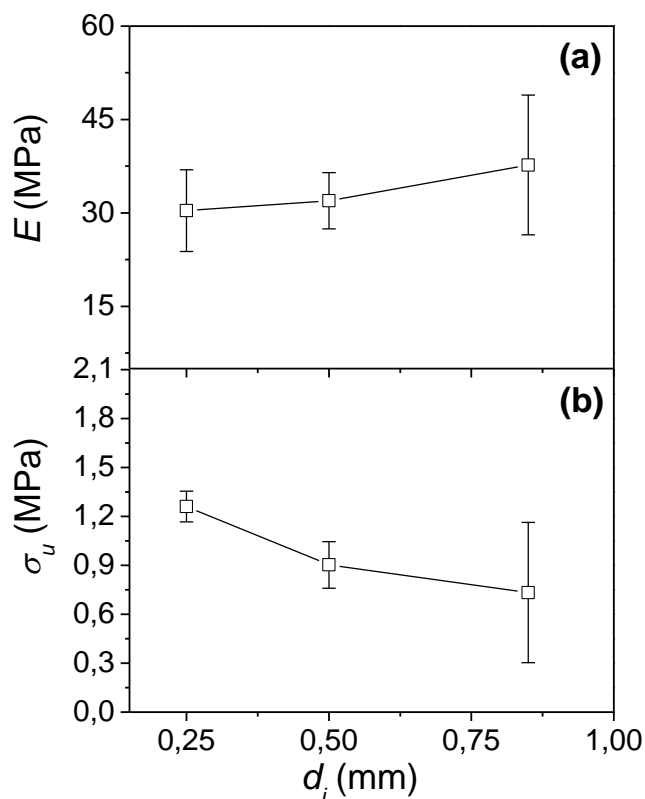


Figura 23 - Gráficos (a)  $E$  e (b)  $\sigma_u$  em função do limite superior dos diâmetros das fibras ( $d_i$ ) da composição de T65/F5/G30.

Um fato interessante na Figura 23b, que o valor de  $\sigma_u$  diminuiu com o aumento no diâmetro das fibras comparado com a matriz polimérica, promovendo um efeito contrário do que a literatura revela (JOSEPH, MEDEIROS e CARVALHO, 1999; SANTOS *et al.*, 2009). Observa-se que os diâmetros com  $d_3 = 0,85$  mm que contém  $d_1$  e  $d_2$  apresentou menor resistência do que para  $d_1 = 0,25$  mm com menor variação dos diâmetros. Este evento demonstrou melhor efeito de resistência quando comparados aos diâmetros de 0,50 mm a 0,85 mm, indicando uma maior transferência de solicitação mecânica da fibra para a matriz nesta condição. Além disso, os resultados com compósitos com menor diâmetro de malha não demonstraram correlação direta com  $E$ , e conseqüentemente, na maior rigidez nos materiais (ANGRIZANI *et al.*, 2006).

Provavelmente, a fibra não possui função de reforço como esperado, porém, esse evento apresenta um caráter positivo em adquirir um material com

maior flexibilidade voltada para aplicações específicas como, painéis e compensados de baixo custo. Tal fato pode estar relacionado com as fibras atuarem no retardo do aparecimento de fissuras no caso de micro-fibras (ou seja, fibras de menores dimensões e normalmente mais curtas) (CAETANO *et al.*, 2004) e agirem como carga de enchimento por reduzir o valor do produto final dos materiais compósitos. Isso pode ser explicado pelas fibras apresentarem os grupos químicos superficiais (hidroxilas) que podem estar relacionadas com a adesão com a matriz polimérica, porém, não ocorrem interações químicas efetivas para estabelecer o reforço necessário juntamente com a matriz.

Entretanto, pode-se dizer que, quanto maior o teor de fibras, melhor será o desempenho do conjunto, uma vez que atuam como elementos de reforço com a finalidade de estabelecer obstáculos à proliferação de fissuras, além de funcionar como ponte de transferência dos esforços, garantindo uma capacidade de resistência mecânica após a abertura da mesma. A ruptura torna-se um processo progressivo, pois as pontes de transferência formadas pelas fibras absorvem parte das solicitações e originam uma fissuração mais distribuída. O que se verifica é que, com o aumento do volume de fibras, a abertura das fissuras torna-se menor, reduzindo a área total destas. Considera-se evidente o fato de que um aumento excessivo das fibras causa um baixo incremento na resistência mecânica pelo aumento na concentração e distribuição das mesmas. Dessa forma, a escolha do diâmetro de 0,25 mm foi estabelecida por maior resistência à tração dos compósitos.

#### 5.3.6 Influência do comprimento da fibra no compósito

A Figura 24 mostra o efeito do comprimento das fibras distribuídas ao acaso nas propriedades mecânicas de compósitos, com um teor de fibras de 5% em peso. Em relação ao módulo elástico, os compósitos moldados com fibras nos comprimentos de 10 e 20 mm, por sua vez, não foram alterados significativamente pela análise estatística. Com relação à resistência à tração dos compósitos, observou-se um aumento com o comprimento de fibras de 10 mm, porém, valores maiores que este, apresentou um decréscimo da resistência reforçado por fibras mais longas atribuído ao emaranhamento das fibras (LODHA e NETRAVALI, 2002) que ocorre a comprimentos maiores durante o processo de fabricação.

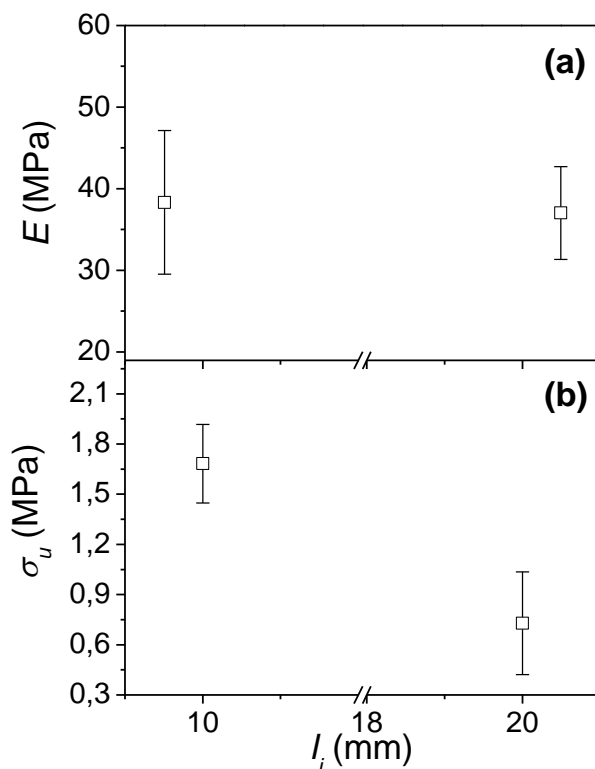


Figura 24 - Gráficos (a)  $E$  e (b)  $\sigma_u$  em função do comprimento das fibras ( $l_i$ ) da composição de T65/F5/G30.

YUAN e colaboradores (2008) afirmam que as propriedades mecânicas de compósitos reforçados por fibras dependem da razão do aspecto da fibra (comprimento da fibra/diâmetro). Os autores relatam que as fibras longas oferecem melhor efeito de reforço para compósitos poliméricos, no entanto, o comprimento pode dificultar a penetração das moléculas do polímero nos espaços vazios (SELZER, 1995), ocasionando o aumento de falhas como verificados nas micrografias da Figura 25 (a a d). Percebe-se ainda, que as modalidades de falha durante a ruptura da fibra após o ensaio mecânico na Figura 25a são chamadas de fibras “pull-out”, ou seja, estas são “arrancadas”, pois ocorre a aglomeração dessas fibras gerando insuficiente aderência à matriz (YUAN *et al.*, 2008; LUZ, GONÇALVES e DEL’ARCO JUNIOR, 2006) e, também a fácil separação do reforço durante os testes de tração com os comprimentos de fibras de 10 e 20 mm que não proporcionam propriedades mecânicas desejáveis.

Dessa forma, foi definido que a influência do diâmetro oferecia as condições apropriadas para dar prosseguimento ao planejamento fatorial. Observou-se ainda, que a análise das propriedades mecânicas dos compósitos é significativa, pois, verifica-se que possuem maior resistência do que polímeros



como o HDPE com partículas para produção de compósitos (GHAZANFARI *et al.*, 2008), os compósitos a base de pectina/etil acetato de vinila (EVA) com fibra de coco (MORAIS, NEVES e DIAS, 2006) e compósitos particulados (MENDONÇA, PIRATELLI-FILHO e LEVY-NETO, 2003).

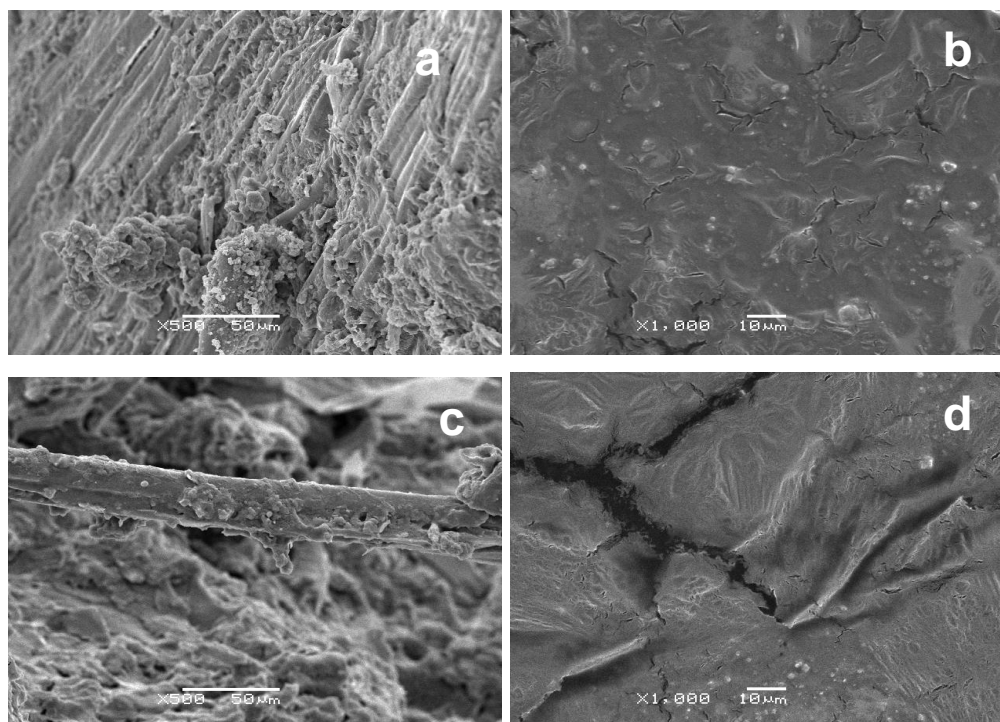


Figura 25 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da (a e c) fratura e (b e d) superfície dos compósitos com diâmetros de malha de peneiras de 10 e 20 mm de fibras com composição T65/F5/G30 com ampliações de 500 e 1000x.

### 5.3.7 Planejamento fatorial

Após definição de algumas condições experimentais: temperatura (110-130°C), homogeneização dos materiais em almofariz, uso de fração volumétrica das fibras entre 5 e 15% e diâmetro de malha da peneira de até 0,25 mm, foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$ , orientado a avaliar o efeito de outras três variáveis operacionais de relevância: Composição (C), Carga (G) e Temperatura (T) para a confecção dos compósitos utilizando um molde de aço inox com área de 144 cm<sup>2</sup> (12 x 12 cm) O estudo envolveu o uso de torta de mamona de procedência diferente daquela utilizada inicialmente para avaliação das respostas de módulo elástico e resistência à tração.

Em primeiro lugar, os resultados apresentados na Tabela 9 indicam uma boa repetibilidade do ensaio de tração que permite a avaliação das propriedades medidas, o que permitiu a obtenção de desvios padrão (DP) relativamente pequenos nos ensaios em triplicata realizados nas condições do ponto central. Adicionalmente, pode-se observar que o uso desta nova matriz polimérica provocou variações nas propriedades avaliadas, em relação aos resultados anteriormente descritos, o que demonstra a dependência existente entre as propriedades finais dos compósitos processados e a natureza do material de partida. Tal fato pode estar relacionado com o maior teor de amido encontrado na torta de mamona (ver seção 5.1), fato que pode provocar maiores interações com a fibra de cana e uma menor rigidez dos compósitos.

Tabela 9 - Módulo de Elasticidade e resistência à tração obtida para os materiais compósitos realizados através do planejamento fatorial  $2^3$

<b>Experimento</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>	<b>Resistência à tração (MPa)</b>
T65/F5/G30 4ton/110°C	22,60	0,28
T55F15/G30 4ton/110°C	41,26	0,49
T65/F5/G30 8ton/110°C	34,55	0,45
T55/F15/G30 8ton/110°C	49,95	0,41
T65/F5/G30 4ton/130°C	25,27	0,35
T55/F15/G30 4ton/130°C	64,26	0,80
T65/F5/G30 8ton/130°C	32,75	0,42
T55/F15/G30 8ton/130°C	54,34	0,68
<b>T60/F10/G30 6ton/120°C</b>	35,26	0,36
<b>T60/F10/G30 6ton/120°C</b>	38,59	0,49
<b>T60/F10/G30 6ton/120°C</b>	29,93	0,46
DP	4,36	0,07
DP x t (95%,n-1=2)	18,76	0,30

Observa-se o maior módulo elástico e de resistência à tração obtidos a partir da maior composição T55/F15/G30, menor carga (4ton) e maior temperatura (130°C). Verificou-se, ainda, que os materiais compósitos que resultaram em menor módulo de elasticidade e resistência à tração apresentaram em comum as variáveis composição (T65/F15/G30) e carga (4ton).

Os resultados mostram que a resistência dos compósitos é menor quando estes possuem 5% de fibras. O fato da resistência destes compósitos (experimento 1) ser inferior à da matriz, é atribuído provavelmente ao carregamento ineficiente, de modo que as fibras agem somente como enchimento e fragilizam a matriz (JOSEPH, MEDEIROS e CARVALHO, 1999). Além do mais, a baixa pressão não oferece um bom empacotamento reduzindo a resistência mecânica do compósito. Entretanto, uma finalidade positiva a ser considerada é a menor rigidez dos compósitos apresentando baixo módulo elástico e certa resistência para o emprego em compensados em geral.

Os aumentos subseqüentes no teor de fibras (10 a 15% em peso) levam a aumentos consideráveis (em média, 83% maior do que a resistência da matriz) na resistência dos compósitos (JOSEPH, MEDEIROS e CARVALHO, 1999). O fato pode ser explicado pela menor flexibilidade no compósito, e como observada na seção 5.4.6.1, com o aumento do teor de fibras ocorrerá maior emaranhamento das fibras oferecendo maior resistência. Os valores obtidos para o módulo de elasticidade e resistência à tração foram avaliados em relação à composição, carga e temperatura. Os efeitos obtidos para cada variável estudada estão dispostos na Tabela 10.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 9 foram calculados os efeitos de primeira, segunda e terceira ordem, encontrando-se os resultados apresentados na Tabela 10. Com base nestes resultados é possível concluir que das três variáveis avaliadas, somente a composição apresenta efeito principal de relevância. Neste caso, a mudança na composição do material (do nível menos para o nível mais), provoca um aumento de cerca de 20 unidades percentuais no módulo de elasticidade e de cerca de 0,2 unidades percentuais na resistência à tração, valores estes bastante diferenciáveis do intervalo de confiança do desvio padrão ( $DP \times t$ ) obtido na análise em triplicata nas condições do ponto central (aproximadamente 18 e 0,3, respectivamente). Uma análise similar pode ser feita em relação aos efeitos de segunda e terceira ordem, o que permite observar a inexistência de efeitos de interação.

Para facilitar a visualização dos resultados, uma representação geométrica do planejamento é apresentada na Figura 26. Nesta representação é possível observar a evolução do módulo de elasticidade (Figura a) e da resistência à tração

(Figura b), conforme a composição do material é modificada do nível menos (hiperface esquerda) ao nível mais (hiperface direita).

Tabela 10 - Efeitos calculados em pontos percentuais para os materiais compósitos

<b>Efeito</b> $2 \sum (E^+ + E^-)/N$	<b>Módulo de Elasticidade</b> <b>(MPa)</b> <b>DP = 4,36</b>	<b>Resistência à tração</b> <b>(MPa)</b> <b>DP = 0,07</b>
<i>Efeitos principais</i>		
Composição (C/m/m)	23,66	0,22
Carga (G/ton)	4,55	0,01
Temperatura (T/°C)	7,07	0,16
<i>Interação de 2 fatores</i>		
C x G	-5,17	-0,11
G x T	-5,77	-0,04
C x T	6,63	0,14
<i>Interação de 3 fatores</i>		
C x G x T	-3,54	0,02

Os valores de resposta correspondentes a variável composição são significativas, indicando que a composição para o processamento do compósito apresenta um efeito significativo devido ao aumento do percentual da fibra de 5 para 15% no compósito, aumentando gradualmente os valores de módulo elástico e resistência à tração. No entanto, para as variáveis pressão e temperatura nota-se que as unidades são razoavelmente similares, não sendo significativa para o processo.

A Figura 27 demonstra graficamente o módulo de elasticidade e resistência à tração com 5 a 15% de fibra de acordo com as condições de carga e temperatura do planejamento fatorial.

O efeito composição demonstrou fundamental importância, pois, constitui aplicações distintas e específicas dependendo das propriedades adquiridas durante o processamento dos compósitos. Observa-se que o aumento do conteúdo de fibra provocou uma melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos com relação à matriz.

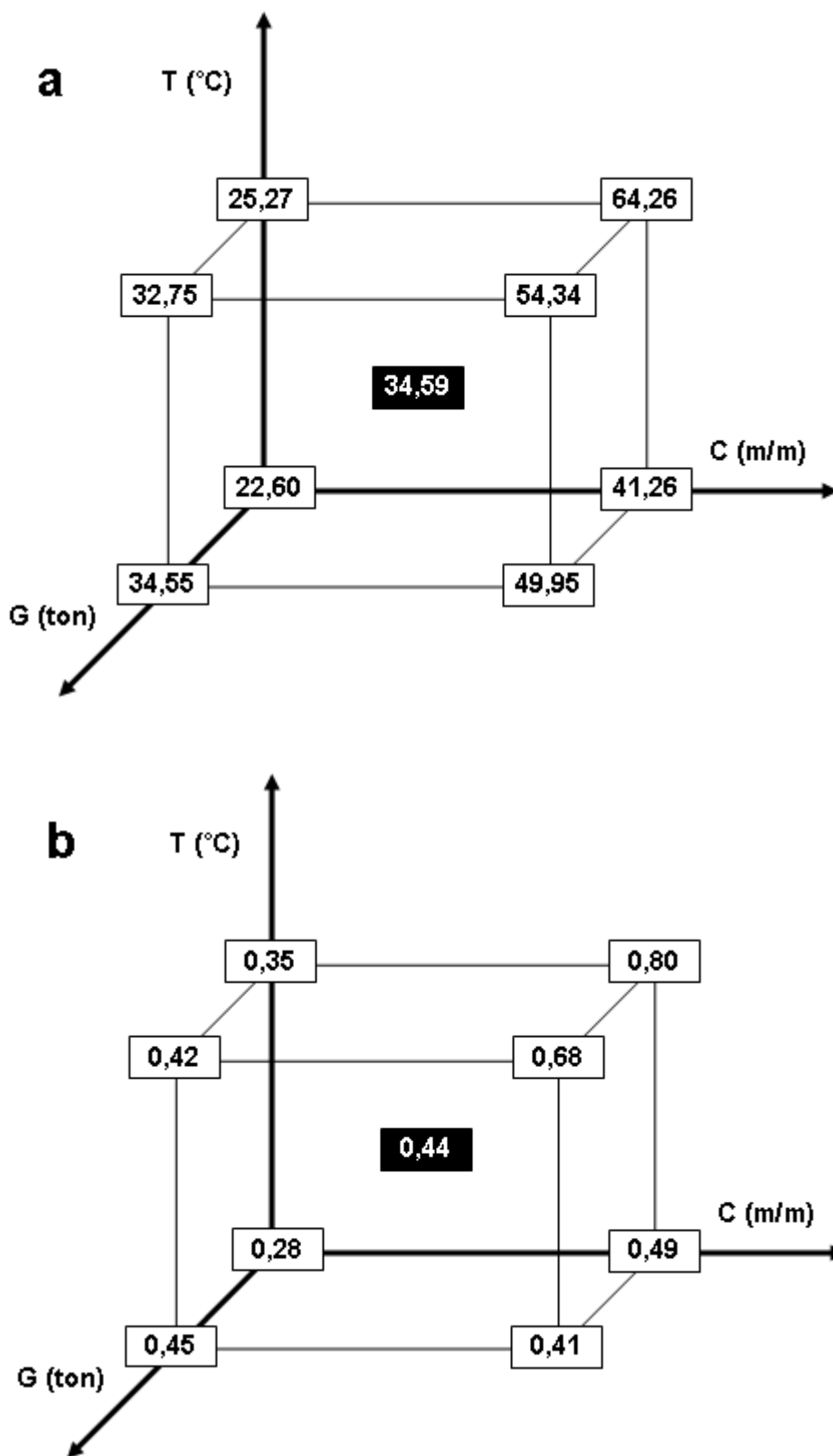


Figura 26 - Diagramas de representação geométrica dos valores do (a) módulo de elasticidade e de (b) resistência à tração dos materiais compostos.

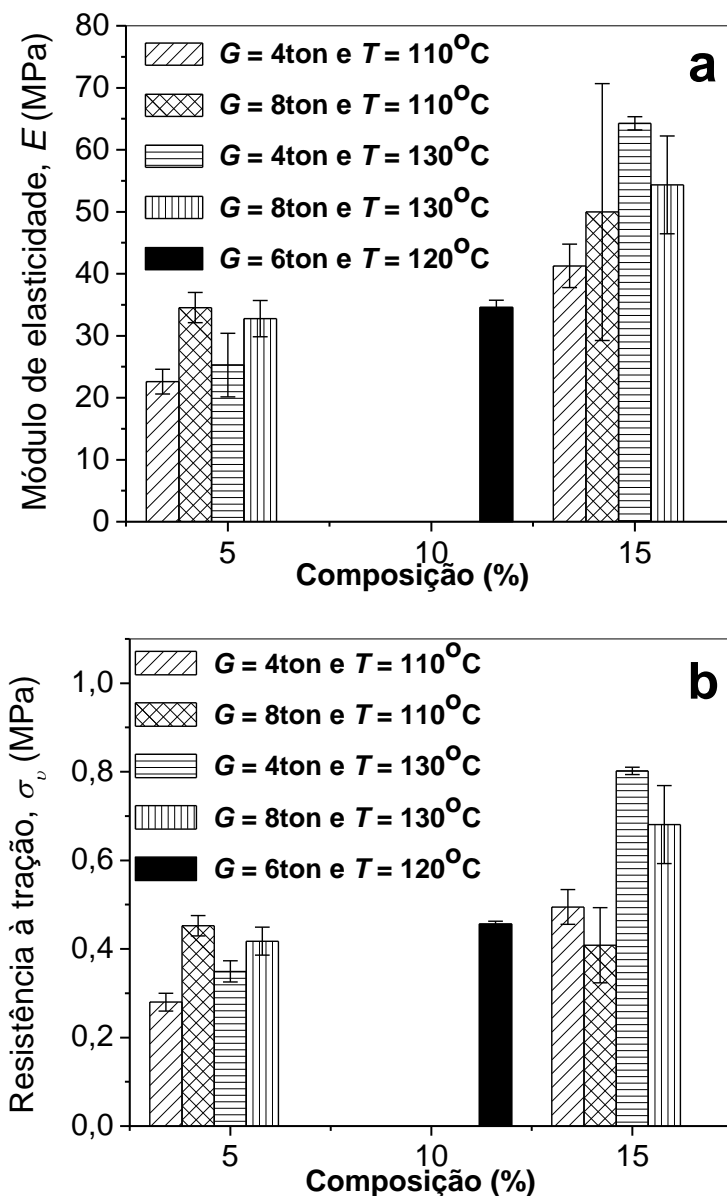


Figura 27 - Gráficos (a) módulo de elasticidade e (b) resistência à tração em função do percentual de fibra com composições de T65/F5/G30; T60/F10/G30; T55/F15/G30 com as condições de carga (G) e temperatura (T) de acordo com o planejamento fatorial utilizando um molde de aço inox com dimensão de 144 cm<sup>2</sup>.

O compósito reforçado com 15% de fibra de cana apresentou aumento no módulo de elasticidade e resistência à tração de aproximadamente de 50% e 30% do que em relação a 5% de fibras, respectivamente. Evidencia-se ainda, que ocorre o aumento no valor na tensão máxima suportada no teste de tração em relação à matriz, revelando-se que o estudo em questão sugere que as fibras de cana apresentam um grande potencial para reforçar a matriz de torta de mamona plastificada com a glicerina “loira”.

### 5.3.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A caracterização dos compósitos pelo planejamento fatorial foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e as micrografias são mostradas nas Figuras 28 e 29.

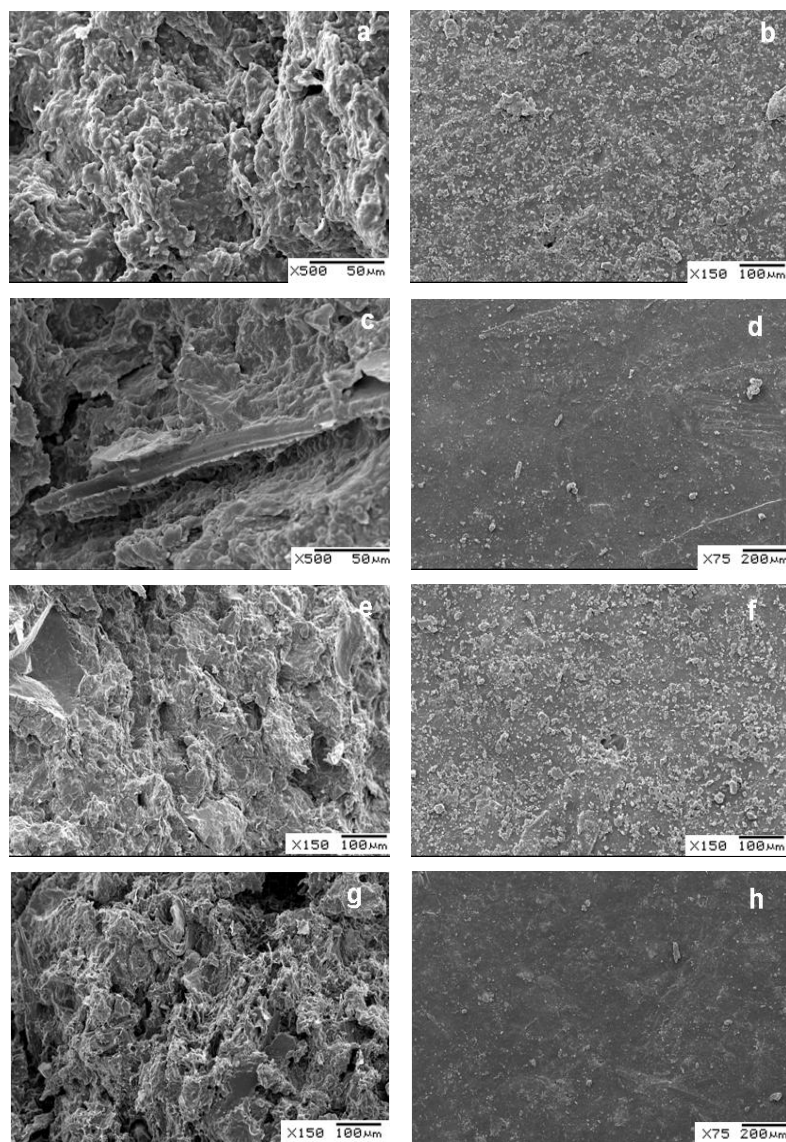


Figura 28 - Micrografias de fratura e superfície dos corpos de prova, respectivamente, dos compósitos de acordo com planejamento fatorial de (a e b) T65/F5/G30 4ton/110°C; (c e d) T65/F5/G30 8ton/110°C; (e e f) T65/F5/G30 4ton/130°C e (g e h) T65/F5/G30 8ton/130°C submetidos aos ensaios de resistência à tração com aumentos de 75, 150, 200 e 500 x.

Constata-se, primeiramente, uma grande compatibilidade e adesão entre as fases nos compósitos preparados com a matriz polimérica e as fibras de cana.

As ilustrações das fraturas e superfícies com aumentos de 75, 150, 200 e 500 x para os vários tipos de compósitos são mostradas na Figura 28.

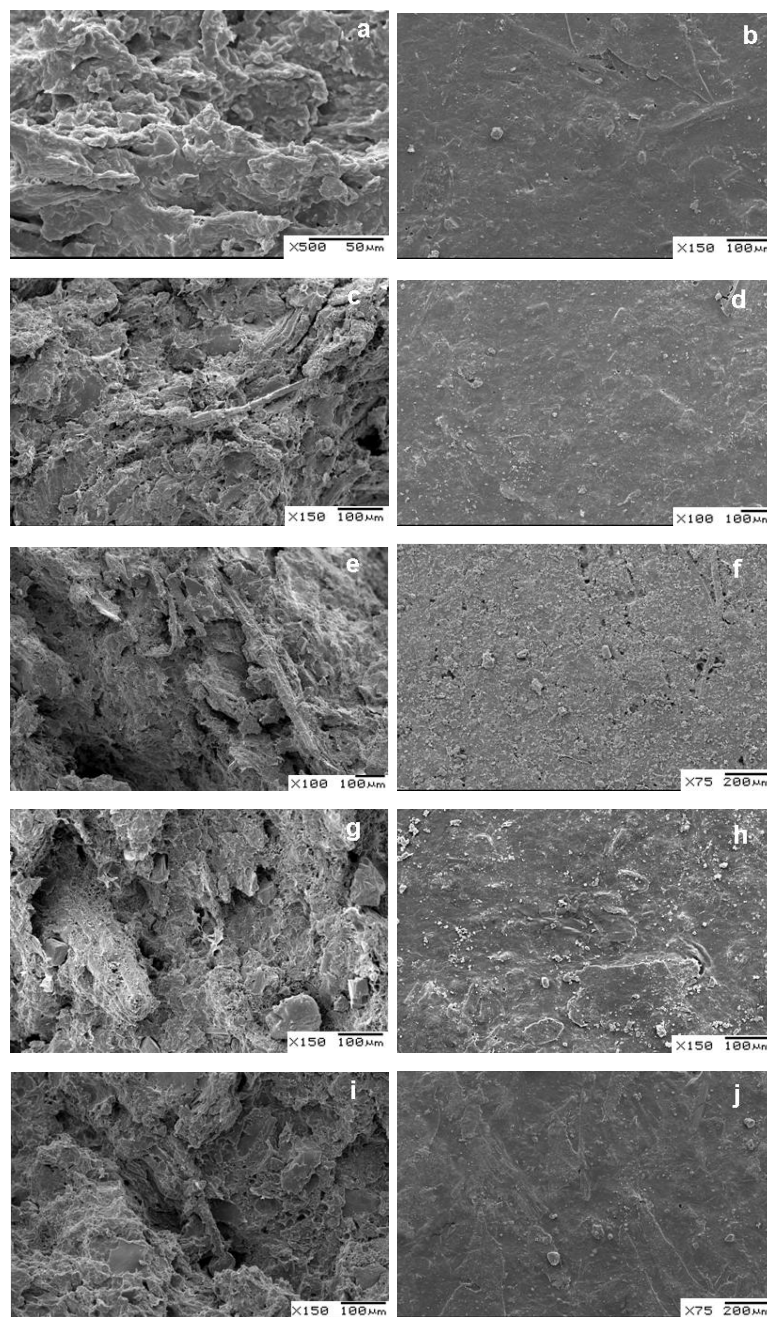


Figura 29 - Micrografias das fraturas e superfícies dos corpos de prova, respectivamente, dos compósitos de acordo com planejamento fatorial de (a e b) T60/F10/G30 6ton/120°C; (c e d) T55/F15/G30 4ton/110°C; (e e f) T55/F15/G30 8ton/110°C; (g e h) T55/F15/G30 4ton/130°C e (i e j) T55/F15/G30 8ton/130°C submetidos aos ensaios de resistência à tração com aumentos de 75, 100, 150 e 500 x.

Nestas imagens observa-se claramente um padrão definido para os compósitos com 5% de fibras e com menor valor de carga aplicada e temperatura. Verificou-se a absorção de umidade da amostra, pois, em aumento de 20000 x durante a análise percebeu-se um processo de rompimento da amostra durante a análise, sob a influência do vácuo e feixe de elétrons. Essa absorção de umidade



também foi observada visualmente após certo tempo de exposição dos compósitos processados à temperatura de 25°C.

As micrografias de fratura e superfície dos compósitos submetidos ao ensaio de tração são ilustradas na Figura 29 com 10 e 15% no volume de fibras. Nota-se que o material compósito no ponto central (Figuras 29a e b) demonstra menor teor de umidade em relação ao compósito obtido com volume de fibras de 5%, provavelmente devido ao aumento de calor gerado durante o desenvolvimento dos compósitos gerando interações mais efetivas dos materiais. As figuras (29c a f) mostram que o percentual de 15% de fibras com menor temperatura (110°C) promove menor interação dos materiais ocasionando o aumento de umidade quando expostos à temperatura 20°C, respectivamente, como observados na superfície dos compósitos. Como discutido anteriormente, as fibras favorecem a adesão interfacial com a matriz polimérica, conforme mostrado nas fraturas dos compósitos, promovendo as interações químicas com a torta de mamona e o plastificante (AVÉROUS, FRINGANT E MORO, 2001).

#### 5.3.7.2 Absorção de água

Os resultados dos ensaios de absorção de umidade em função do teor de fibras de bagaço de cana nos compósitos são apresentados na Tabela 11 que expressa a porcentagem do incremento (%I) para cada compósito, calculado pela Equação 7.

Para verificar o comportamento dos compósitos de torta/fibra/glicerina “loira”, nas proporções estudadas, em relação à presença de água, foi realizada a imersão em água das amostras por até 128 horas. Após esse período, praticamente todos os compósitos mantiveram a sua integridade, havendo apenas dois com maior absorção de água (5 e 15% de reforço com carga/temperatura de 8t/110°C) os quais se fragmentaram.

Analisando os resultados do ensaio de absorção de umidade por imersão, observa-se que a água atua como um plastificante nos materiais a base de amido, pois a fase amorfa dos grânulos é a região menos densa, onde as moléculas se encontram mais distantes umas das outras. Esse efeito resulta em uma região mais frágil e que absorve mais água em temperaturas abaixo da de gelatinização (BILIADERIS, 1992). Enquanto a natureza cristalina está relacionada com a

presença de moléculas de água no grânulo que pode ser destruído por ação mecânica de moagem, alta pressão ou temperatura elevada, o que resulta na perda de sua cristalinidade (JAYAKODY, 2001). Com relação ao amido da torta de mamona, considera-se que os sítios de ligação com a água sejam os grupos hidroxila e os oxigênios do grupo acetal das moléculas de glucose.

O teor de vazios também tem influência no processo de absorção, uma vez que se pode acumular mais água nestes vazios e eles servem como um caminho para a entrada de água no material. De fato, a menor compactação dos materiais compósitos devido à baixa pressão, aumentando assim a porosidade destes e observando o efeito da entrada da umidade para o interior do compósito, alojando-se nas interfaces fibra/matriz (ANGRIZANI *et al.*, 2006). A variável temperatura também influencia no processo de absorção de água como verificado nas Figuras (30a e b), no caso a menor ação de calor no produto final facilita a entrada de umidade após algumas horas de imersão devido à baixa compactação durante o processamento destes.

Tabela 11 - Média do incremento e Desvio Padrão (DP) para os compósitos após imersão em água.

AMOSTRA	t = 24 h	T = 48 h	t = 72 h	t = 128 h
	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP	Média ± DP
T65/F5/G30 4ton/110°C	1,51 ± 0,93	2,19 ± 0,44	3,09 ± 0,51	2,50 ± 0,80
T65/F5/G30 4ton/130°C	0,79 ± 0,24	1,39 ± 0,10	1,44 ± 0,52	1,78 ± 0,79
T65/F5/G30 8ton/110°C	3,76 ± 0,47	5,85 ± 0,23	5,55 ± 0,26	4,24 ± 0,69
T65/F5/G30 8ton/130°C	0,61 ± 0,47	0,89 ± 0,36	1,14 ± 0,71	1,22 ± 0,86
T60/F10/G30 6ton/120°C	0,48 ± 0,35	1,38 ± 0,45	4,79 ± 0,73	4,07 ± 0,54
T55/F15/G30 4ton/110°C	12,42 ± 2,29	13,55 ± 3,84	15,18 ± 3,57	15,24 ± 3,05
T55/F15/G30 4ton/130°C	8,16 ± 0,96	11,69 ± 2,87	11,81 ± 2,26	11,25 ± 3,11
T55/F15/G30 8ton/110°C	7,42 ± 2,29	7,88 ± 3,84	8,12 ± 3,57	8,25 ± 3,05
T55/F15/G30 8ton/130°C	6,14 ± 0,96	7,58 ± 2,87	7,96 ± 2,26	8,09 ± 3,11

Constatou-se que aumentando-se o teor de fibras, aumenta-se o conteúdo de água, sendo esse efeito atribuído à presença da torta de mamona e do bagaço de cana, considerados materiais lignocelulósicos com propriedades hidrofílicas (PANTHAPULAKKAL e SAIN, 2007). Esses materiais são constituídos principalmente por polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina. A literatura relata a absorção de água nesses materiais como sendo de aproximadamente 6% (REDIGHIERI e COSTA, 2006; GÁSPAR *et al.*, 2005). As amostras avaliadas nesse trabalho, as condições de processamento (variáveis temperatura e pressão) promovem uma contribuição significativa no processo de absorção de água. Isso é explicado, pois, as fibras interagem com água através das ligações de hidrogênio, pois possuem grupos hidroxila e outros grupos que contêm oxigênio na parede celular das fibras dos materiais lignocelulósicos. Além disso, as hemiceluloses são os principais responsáveis pela absorção da umidade, além da fração de celulose amorfa, lignina e da superfície da celulose cristalina que também contribuem para a absorção de água (CARASCHI *et al.*, 2002).

Com relação ao teor de 5% de fibras, pode-se observar que houve uma menor variação na absorção de água. Este comportamento é causado provavelmente pelo menor teor de material lignocelulósico, além da influência da variável temperatura, pois, o calor tende a induzir maior interação entre a matriz e as fibras, minimizando o espaçamento entre eles e, conseqüentemente, levando a uma menor absorção de umidade.

De uma maneira geral, houve uma redução na absorção de água com o aumento da variável temperatura e/ou pressão. Neste caso, acredita-se que ocorre melhor impermeabilização nas estruturas químicas do amido e das proteínas juntamente com as partículas das fibras do bagaço de cana-de-açúcar, além do efeito de maior compactação dos produtos finais.

### 5.3.7.3 Análise Térmica (TGA/DTA)

De modo a se avaliar a degradação dos materiais compósitos foi utilizado um analisador simultâneo Mettler Toledo (TGA/DTA), submetendo o material a Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise termogravimétrica (TGA), em atmosfera dinâmica de oxigênio, fluxo de 50 mL/min, velocidade de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura de 25 a 1000°C.

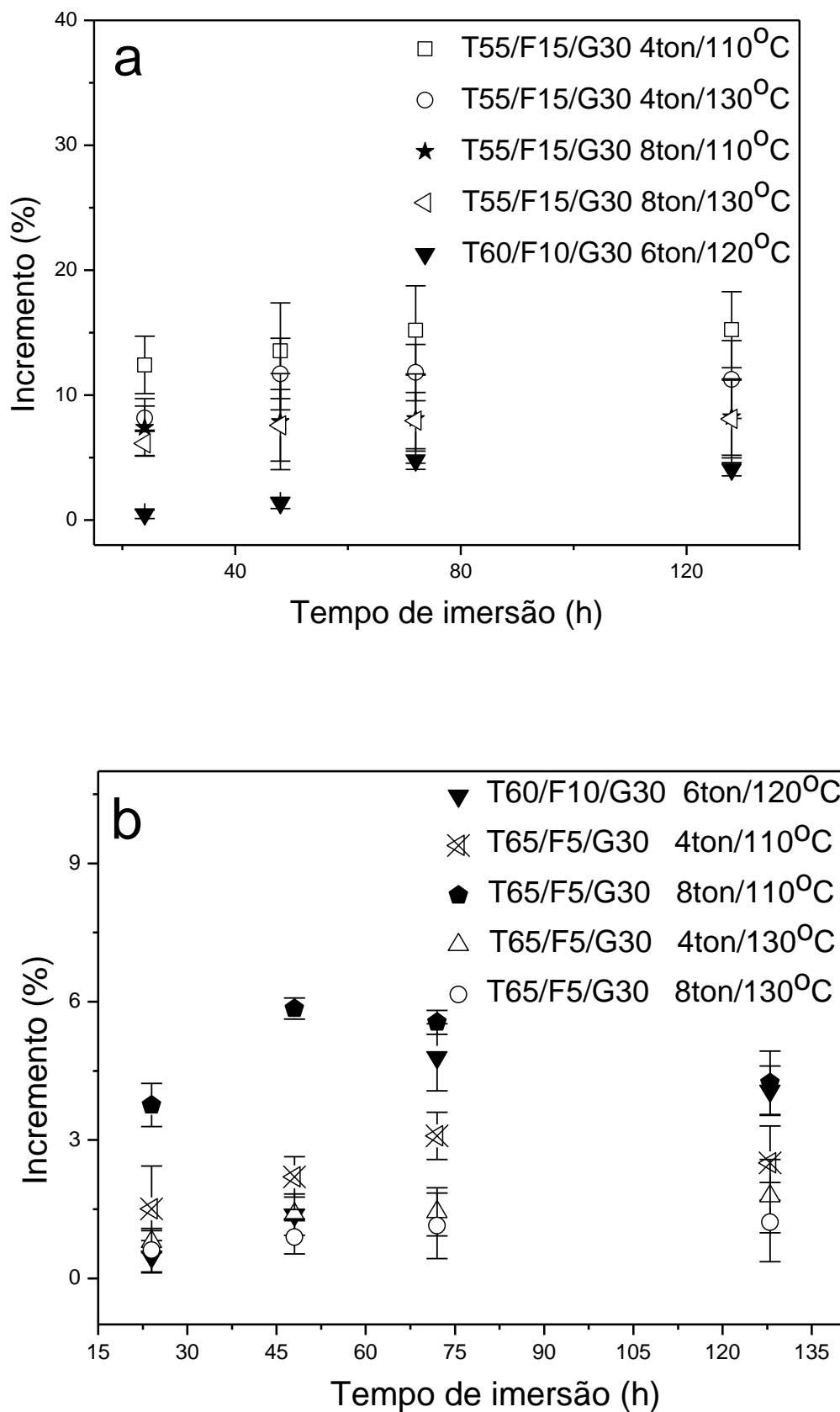


Figura 30 - Incremento de massa pela absorção de água para os compósitos com (a) 15% de fibras e (b) 5% de fibras de acordo com o planejamento fatorial.

A TGA é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é registrada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Enquanto a DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (CANEVAROLO, 2004). Dessa forma, a análise termogravimétrica (TGA) é um método para determinação da taxa de decomposição de substâncias. É bastante utilizada no estudo da eficácia da aplicação de aditivos em materiais orgânicos quando se deseja avaliar a estabilidade térmica destes e temperaturas máximas de processamento de materiais variados, inclusive compósitos. A temperatura inicial ( $T_i$ ) do processo de decomposição térmica foi obtida pela extrapolação do evento térmico ( $T_{onset}$ ) e os valores máximos de perda de massa ( $T_{max}$ ) foram determinados a partir dos máximos dos picos resultantes da primeira derivada das curvas. A temperatura *onset*,  $T_{onset}$ , é definida como o início extrapolado do evento térmico e corresponde ao ponto de intersecção da linha base extrapolada, antes do evento, com a tangente à curva produzida no intervalo de reação, de modo que a reta passe pelo ponto de inflexão (CANEVAROLO JR., 2004). A Figura 31 apresenta as curvas TGA/DTA da torta de mamona.

Conforme ilustrado na Figura 31 para a torta de mamona, observa-se no estágio I que houve perda de massa ( $P_m$ ) de 7,3% entre os pontos a e b, relativa à umidade anteriormente absorvida pela torta de mamona, quando exposta ao ambiente. Esse valor está consideravelmente relacionado com o teor de 6,5% na Tabela 7. No ponto b, a 183°C, que corresponde a  $T_i$ , iniciou-se o processo de decomposição térmica do material, tendo como término o ponto c. Na curva DTA observou-se que a torta de mamona apresenta dois picos endotérmicos (umidade) e um exotérmico, com temperatura em 257,34°C, proveniente da degradação da matéria orgânica. O evento de queima se refere principalmente do amido e celulose devido as fortes ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas, sendo sua perda de massa na curva de TGA referente a 82,1%, enquanto houve perda de massa de 92,3% a 1000°C. Porém, também foi verificado um pequeno pico de degradação acima de 380°C podendo estar relacionada à degradação da lignina e após essa temperatura, somente resíduos minerais são obtidos. Embora o teor de umidade seja pouco variável, o teor de

resíduos (cinzas) de 7,7% (8,1% em massa seca) é distante do valor de 13,7% (Tabela 7). A diferença pode ser atribuída à maior queima da amostra na presença de oxigênio, na análise térmica, além de ter também sido utilizada uma maior temperatura.

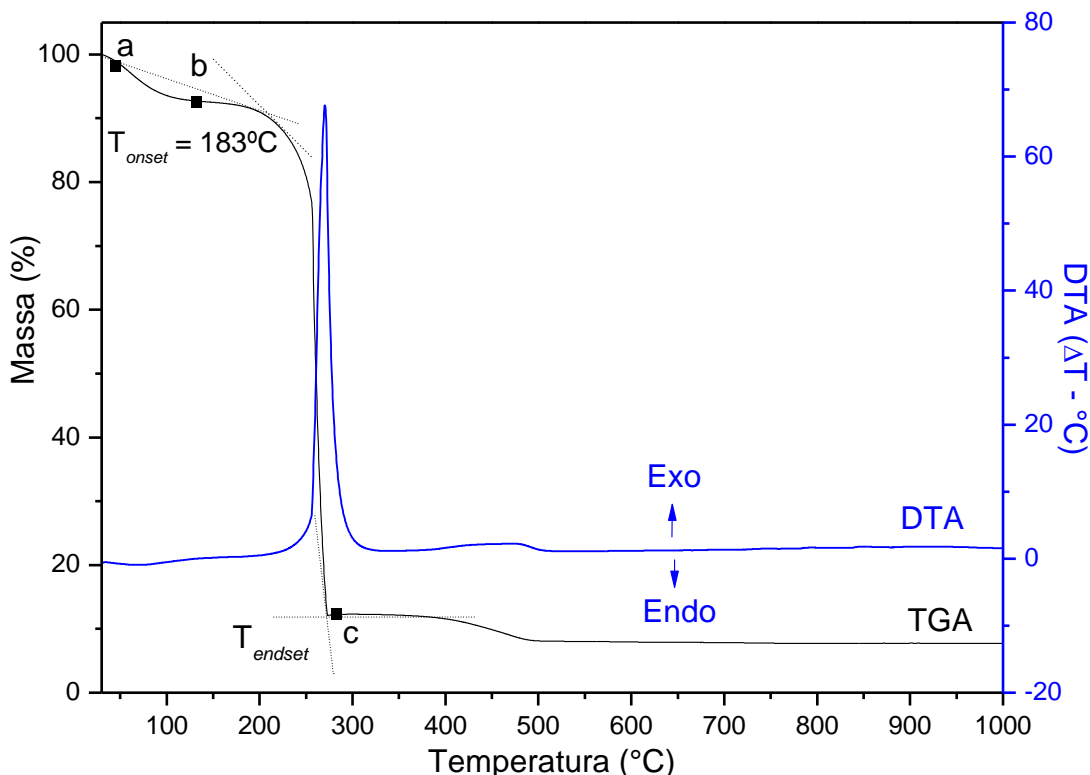


Figura 31 - Curvas TGA/DTA para a torta de mamona.

A Figura 32 mostra as curvas TGA/DTA para o plastificante utilizado. A glicerina “loira” apresentou perda de massa de 8,15% até 100°C e o início de sua degradação térmica,  $T_{onset}$  em 195°C. Verificou-se apenas uma etapa de decomposição exotérmica, com  $T_{max}$  em torno de 255°C, com uma perda de massa à 600°C de 91,7%. Com relação aos resíduos determinados a 1000°C, observou-se o valor de 0,59% e se deve principalmente a resquícios do precursor do catalisador (NaOH).

Pode-se notar claramente que a temperatura de início da degradação do plastificante depende das diferentes substâncias que o compõem. A glicerina “loira” iniciou sua perda de massa com temperaturas inferiores aproximadamente em 195°C, o que pode se justificar pela presença de componentes orgânicos

oriundos dos reagentes que deram origem a citada glicerina, enquanto a decomposição foi praticamente atingida em torno de 290°C. Observa-se ainda, maior estabilização térmica do que relacionado ao glicerol (213°C) como apresentado por SCHLEMMER (2007), provavelmente aos componentes presentes neste material.

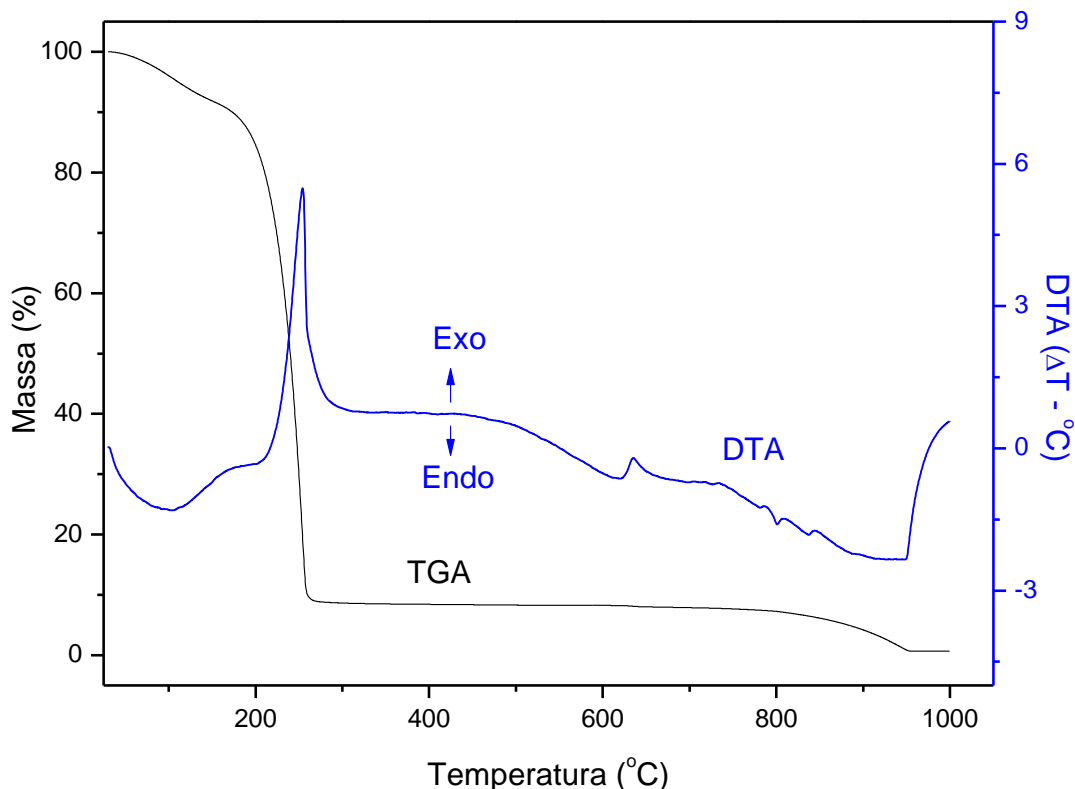


Figura 32 - Curvas TGA/DTA para a glicerina “loira”.

As curvas TGA e DTA obtidas para os compósitos nas Figuras 33 e 34, respectivamente, apresentaram estágios referente à umidade e temperatura(s) de degradação térmica, dependendo das variáveis composição/carga/temperatura.

De acordo com a ilustração, nota-se que todos os compósitos desenvolvidos possuem componentes voláteis, especialmente umidade, com o início da perda de massa para temperaturas próximas de 40-60°C. Isso se deve às características higroscópicas dos materiais termomoldados, os quais possuem praticamente o mesmo teor de voláteis a temperaturas próximas de 180°C.

A Tabela 12 apresenta os valores da temperatura de degradação, estágios de perda de massa e resíduos para a torta de mamona, glicerina “loira”, matriz polimérica (T70/G30) e os compósitos realizados de acordo com o planejamento fatorial nas curvas de TGA. Relatam-se três estágios, o primeiro referente à água

adsorvida (umidade) das amostras, o segundo e/ou terceiro, refere-se à temperatura de degradação destes compósitos. Observou-se que praticamente todos os compósitos apresentaram uma crescente estabilidade térmica em relação à matriz polimérica como verificado na última temperatura de degradação relacionada à incorporação de fibras.

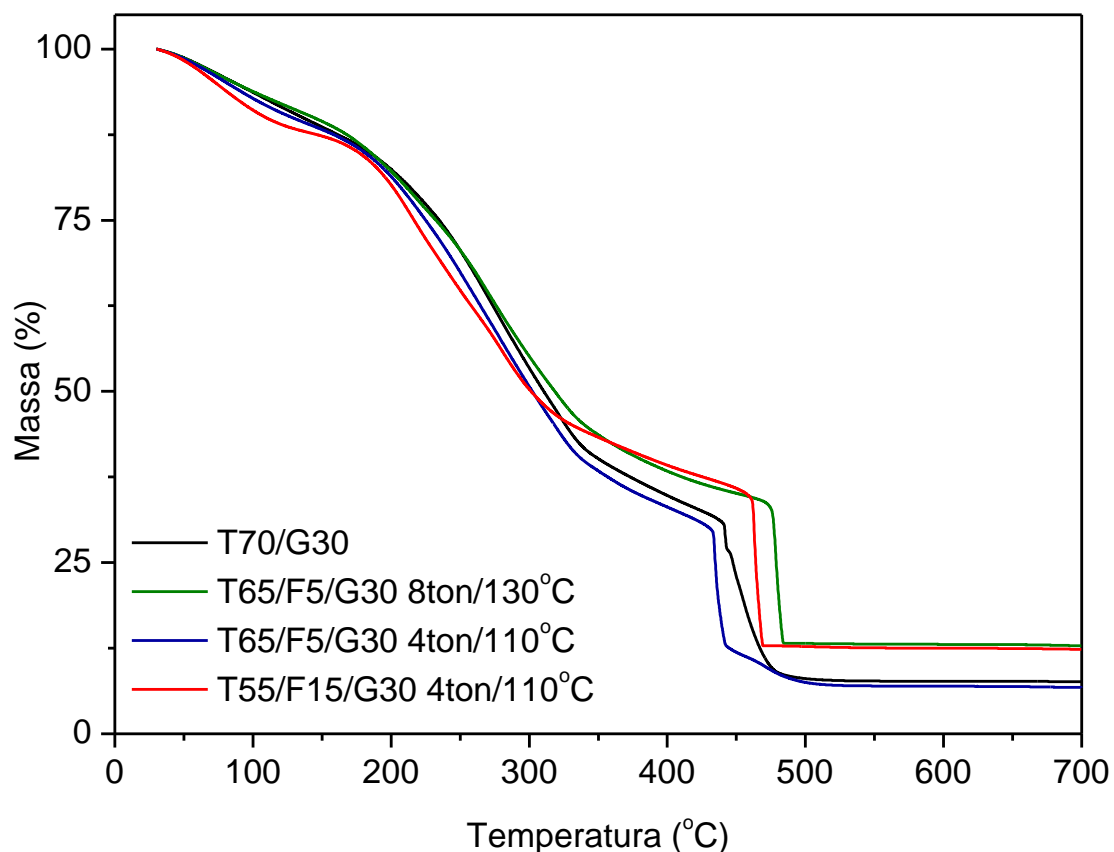


Figura 33 - Curvas TGA para a matriz e compósitos do planejamento fatorial.

Primeiramente observa-se que o compósito T70/G30 apresenta perda de massa de 8,0% a 100°C e  $T_i$  de degradação térmica em 125°C. A temperatura de degradação do compósito é verificada em duas regiões (estágios II e III) na curva de TGA, a primeira, em 263°C e a segunda, em 459°C, observando um teor de resíduos de 7,3% a 1000°C. Esses picos podem estar relacionados à maior percentagem de amido presente na matriz polimérica oferecendo interações mais efetivas com o plastificante e também à degradação dos componentes – lignina, celulose e hemicelulose - requerendo maior temperatura para ocorrer a degradação do que em relação ao compósito com 65% de torta e 5% de fibras e com baixa carga/temperatura. Pois, este apresentou uma perda de massa de 12,8% a 100°C e também com duas regiões com temperaturas de 236°C e em 441°C, sendo a soma desta perda de massa cerca de 80% e com teor de resíduo



de 7,7% a 1000°C. Provavelmente a menor estabilidade térmica do compósito está correlacionada à incorporação de fibras com baixa carga e temperatura (4ton/110°C), promovendo menor interação com os materiais presentes, menor compactação, apresentar vazios e oferecer maior facilidade de rompimento das ligações químicas.

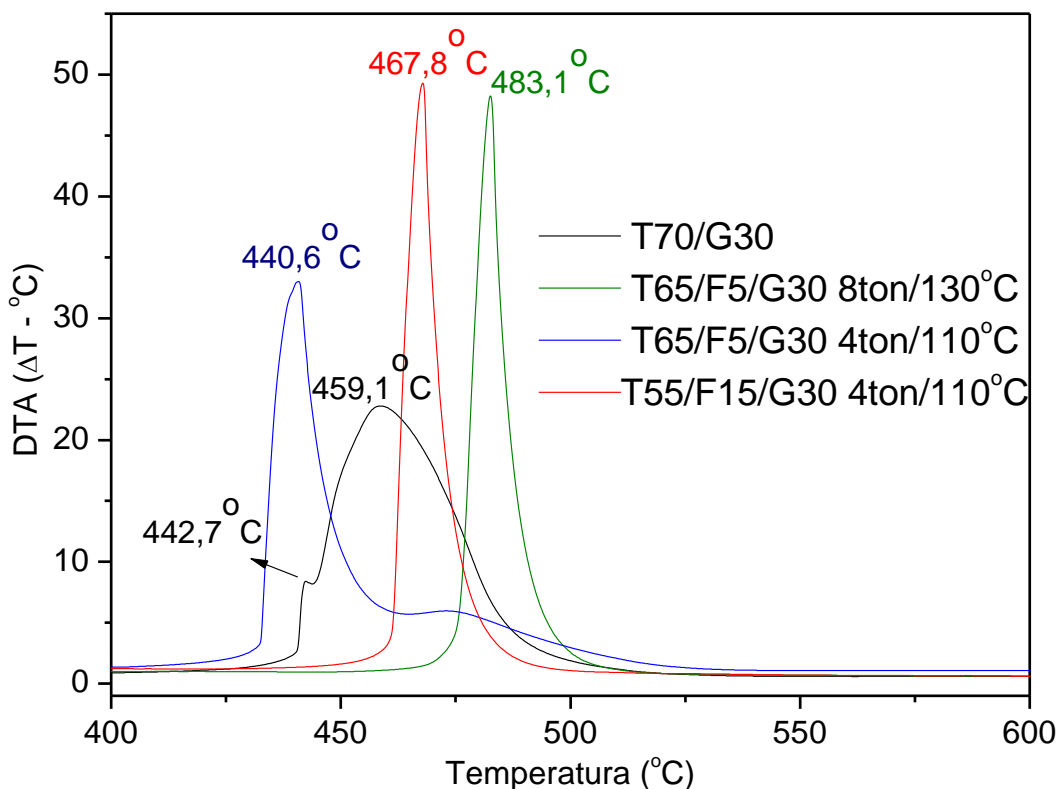


Figura 34 - Curvas DTA para a matriz e compósitos do planejamento fatorial.

As composições confeccionadas com teor de 5% de fibras com carga/temperatura (8ton/130°C) possuem maior estabilidade térmica em relação à de 15% de fibras com 4ton/110°C como ilustradas na Figura 34.

Primeiramente, compósitos com 5% de fibras e elevada carga/temperatura demonstrou uma perda de massa de 6,3% a 100°C. A curva de DTA apresenta um evento exotérmico referente à temperatura de degradação em 483°C, resultando no teor de resíduo de 12,5% a 1000°C. Observou-se que este material apresenta um aumento da estabilidade devido à maior adesão das moléculas com o aumento do calor e também conduz a um melhor empacotamento destas após o processamento. Esse processo dificulta o rompimento dos grupos químicos e que oferece maior resistência à tração como demonstrada nas propriedades

mecânicas. O aumento do teor de fibras (15%) apresentou uma perda de massa de 13,2% a 100°C e um pico exotérmico na curva de DTA de 468°C, sendo o teor de resíduos de 12,3% a 1000°C. Esse compósito revela uma maior interação da fibra com a matriz, porém, com menor carga/temperatura (4ton/110°C) observa-se uma diminuição em torno de 30°C na estabilidade térmica, medida no máximo da curva de DTA (temperatura de degradação) (Figura 34).

Observa-se ainda que com cargas e temperaturas equivalentes (4ton/110°C), porém com percentagem de fibras distintas (5 e 15%), ocorre um aumento significativo na estabilidade térmica do compósito termomoldado. Possivelmente, um teor maior de reforço aumenta a resistência às reações de degradação térmica dos componentes presentes – hemicelulose, celulose e lignina – totalizando, assim, cerca de 65% de fibras do bagaço e da torta de mamona.

Verifica-se ainda que, os compósitos com distintas cargas aplicadas e temperaturas apresentaram um pico de decomposição no estágio II na curva de TGA, possivelmente relaciona-se com a degradação da torta de mamona e plastificante. Segundo SEYE, CORTEZ e GÓMEZ (2003), estes valores também podem ser referentes à hemicelulose e celulose que se decompõem na faixa de temperatura inferior a 330°C, dependendo da natureza dos heteropolímeros presentes na biomassa, enquanto que os eventos acima de 400°C como demonstrados nas curvas de DTA estão relacionados à decomposição da lignina, como substâncias aromáticas e policíclicas (HULL e CLYNE, 1996).

De forma geral, verifica-se nitidamente que os compósitos são dependentes das três variáveis, sugerindo ser termicamente mais estáveis quando preparados em maiores cargas e temperaturas.

Tabela 12 - Temperatura de degradação, estágios de perda de massa e resíduos para a torta de mamona, glicerina “loira”, matriz polimérica e compósitos de acordo com o planejamento fatorial nas curvas de TGA.

Amostra	Estágio I		Estágio II			Estágio III		Resíduo à 1000°C (%)
	T <sub>onset</sub> (°C)	P <sub>m</sub> (%)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sup>(a)</sup> (°C)	P <sub>m</sub> (%)	T <sup>(a)</sup> (°C)	P <sub>m</sub> (%)	
Torta de mamona	47,22	8,88	183,12	257,34	82,11	-	-	7,77
Glicerina “loira”	63,61	8,15	195,03	254,49	91,69	-	-	0,59
T70/G30	69,44	8,07	124,61	262,83	60,24	459,11	25,11	7,26
T65/F5/G30 8ton/130°C	52,74	6,31	144,45	257,41	56,90	483,19	24,12	12,54
T65/F5/G30 4ton/110°C	61,55	12,78	151,02	236,96	53,16	440,57	27,18	7,42
T55/F15/G30 4ton/110°C	57,36	13,18	150,94	254,28	47,02	467,80	28,06	12,32

<sup>(a)</sup> Temperatura de máxima velocidade de degradação; T<sub>onset</sub>: temperatura inicial de degradação; P<sub>m</sub>: perda de massa em cada estágio.

## 6. CONCLUSÃO

Dos estudos teóricos e experimentais realizados conclui-se que os compósitos com fibras de cana-de-açúcar são viáveis de serem produzidos do ponto de vista técnico.

A torta de mamona com procedências distintas promove influência nos resultados das propriedades mecânicas dos materiais. Obtiveram-se compósitos com maior rigidez nos resultados preliminares e, com relação ao planejamento fatorial foi verificada menor rigidez dos produtos finais, provavelmente, o teor de amido deve influenciar na interação química dos materiais para a confecção dos compósitos.

De acordo com a caracterização da torta de mamona, totaliza-se o teor de amido e proteínas de aproximadamente 40% de material plastificável e 41% de fibra como material de reforço. Isso significa que cerca de 80% do material é passível de uma reação de plastificação para a fabricação dos compósitos. A glicerina “loira” apresenta 82% de glicerol com impurezas como água, sais e álcoois presentes em baixas percentagens.

Os compósitos mostraram que a estrutura granular do amido foi destruída pelas forças de cisalhamento e/ou ação da temperatura e o material foi uniformemente distribuído numa fase contínua, após o ensaio mecânico. O uso do moinho de almofariz promove melhor homogeneização dos materiais e resultados com baixa dispersão de valores. A fração volumétrica de fibra estabelecida foi de 5-15% de reforço oferecendo melhor dispersão desta na matriz, enquanto teores acima de 15% geram aglomeração das fibras e separação de fases nos materiais compósitos dificultando o manuseio dos produtos finais.

De acordo com o planejamento fatorial, os compósitos obtidos forneceram resultados com aplicações específicas em cada formulação, fato que revela o aproveitamento desses resíduos para usos convencionais como painéis, compensados em geral e outras finalidades.

As representações geométricas revelaram, nos experimentos realizados, uma variação tanto no módulo quanto na resistência quando se utilizou a torta de mamona de outra procedência. A presença do maior teor de fibras leva a um

aumento no valor no módulo elástico que pode vir a interferir nas propriedades finais dos compósitos obtidos, evidenciando menor flexibilidade e maior resistência. Com relação aos resultados com teores de fibras de 5%, apresentaram menor resistência, porém com maior flexibilidade e boa resistência mecânica.

O aumento do teor de fibras ocasionou um aumento no incremento de água devido ao caráter polar dos polissacarídeos presentes nas fibras aumentando essa absorção, porém essa característica não impede o manuseio à temperatura ambiente. De uma maneira geral, o aumento da variável temperatura mostrou uma redução na absorção de umidade podendo impermeabilizar melhor as estruturas químicas do amido e das proteínas juntamente com as fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

A análise térmica demonstrou que o maior teor de fibras de 15%, nas mesmas condições de preparação dos compósitos, sugere um aumento significativo na estabilidade térmica do compósito. Possivelmente, um teor maior de reforço aumenta a resistência às reações de degradação térmica dos componentes presentes – hemicelulose, celulose e lignina. Nota-se também que o aumento da temperatura e da pressão ocasionará uma maior estabilidade térmica do compósito devido a maior adesão e compactação dos materiais.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, M.; MAHMOOD, I. Control of plantparasitic nematoides with organic and inorganic amendmets in agricultural soil. Applied Soil Ecology, v. 4. p. 243-247, 1996.

American Society for Testing and Materials - ASTM D638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics

American Society for Testing and Materials - ASTM D570 - Standard Test Method for Water Absorption of Plastics

ANGRIZANI, C.A., VIEIRA, C.A.B., ZATTERA, A.J., FREIRE, E., SANTANA, R.M.C., AMICO, S. C., Influência do comprimento da fibra de sisal e do seu tratamento químico nas propriedades de compósitos com poliéster, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

A.O.A.C. - Association of Official Agricultural Chemists. Official methods of Analysis. U.S.A.: Association of official agricultural chemists, Washington D.C. 2003

A.O.C.S. - Official methods and tentative methods of the American Oil Chemists' Society. 5. ed, Champaign, 2000

ARRUDA, P. V. de; RODRIGUES, R.C.L.B. e FELIPE, M.G.A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica, Revista Analítica, n. 26, p. 56-62, 2006.

ASSIS, F.P.; NAUFEL, F.; TUNDISI, A.G. A.; ROCHA, G. L.; BRANCO, T.S.; BECKER, M.; CINTRA, B. Valor do farelo de torta de mamona atoxicada na alimentação de vacas leiteiras, em comparação com os farelos de torta de algodão e de amendoim. Boletim Industrial Animal, v. 20, p. 35-38, 1962.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 11348 para determinação do Teor de Água pelo Reagente de Karl Fischer.

AUDI, J.; BELSON, M.; PATEL, M. et al. Ricin poisoning: A comprehensive review. The Journal of the American Medical Association, v. 294, n. 9, p.2342-2351, 2005.

ÁVILA FILHO, S., MACHADO, A. DOS SANTOS, SANTOS, E. P., Purificação da glicerina bruta vegetal, I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006 Disponível em:

<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Co-Produtos/Purificacao4.pdf>>

consultado em 14 de julho de 2008.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours, Carbohydrate Polymers, v. 56, p. 111-122, 2004.

AVEROUS L., FRINGANT C., AND MORO L., Starch – based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging, Starch, v. 53, p. 368-371, 2001.

BAKER, A.A. et al. Internal structure of the starch granule revealed by AFM. Carbohydrate Research, v. 330, p. 249-256, 2001.

BASTIOLI, C. In Starch Polymer Composites; Scout, G.; Gilead, D.; Chapman and Hall: Cambridge, 1995.

BEG, M.D.H; PICKERING, K.L e WEAL, S.J. Corn gluten meal as a biodegradable matrix material in wood fibre reinforced composites, Materials Science and Engineering: A, v. 412, p.7-11, 2005.

BELTRÃO, N. B DE MACEDO; Torta de Mamona (Ricinus Communis L.): Fertilizante e Alimento, Comunicado Técnico, Campina Grande, PB, 2002

BELTRÃO, N.E. de M.; SILVA, L.C.; VASCONCELOS, O.L.; AZEVEDO, D.M.P. de; VIEIRA, D.J. Fitologia. In: AZEVEDO, D.M.P.; LIMA, E.L. (Ed.). O agronegócio da mamona no Brasil, Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p. 37-61, 2001.

BERSHTEIN, V.A., EGOROVA, L.M., YAKUSHEV, P.N., PISSIS, P., SYSEL, P., BROZOVA, L. Molecular dynamics in nanostructured polyimide-silica hybrid materials and their thermal stability, Journal Polymer Science: Part B, v. 40, p. 1056-1069, 2002.

BEZERRA, C. W. B.; NASCIMENTO, R. F.; CERRONI, J. L.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W.; Reunião Anual da SBQ, Caxambu - MG, 1994.

BEZERRA, C. W. B.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; CERRONI, J. L.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W.; Reunião Anual da SBQ, Caxambu - MG, 1995.

BILIADERIS, C.G. Structures and phase transitions of starch in food systems. Food Technology , v. 46, p. 98-100,102,104,106,108,109,145, 1992.

BIODIESELBR, [www.biodieselbr.br](http://www.biodieselbr.br) - Mamona: óleo bruto ou biodiesel, Revista Biodieselbr, 2007

BOBROVNITCHII, G.S.; FILGUEIRA, M.; GOMES, U.U.; TARDIM, R.C. Compósito de “metal duro – nitreto cúbico de boro”, Revista Matéria, v. 13, n. 1, p. 228-230, 2008.

BON, J.H. Solubilização das proteínas da mamona por enzimas proteolíticas. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, p. 136, 1977.



BUDZIAK, C.R.; MAIA, M. B. F.; MANGRICH, A. S. Chemical transformations of organic matter during the composting of wood industry wastes (residues), Química Nova, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004

BURGUEÑO, R.; QUAGLIATA, M. J.; MEHTA, G. M.; MOHANTY, A. K.; MISRA, M. E DRZAL, L. T. Sustainable Cellular Biocomposites from Natural Fibers and Unsaturated Polyester Resin for Housing Panel Applications, Journal of Polymers and the Environment, v. 13, n. 2, 2005.

CAETANO, L.F.; GRAEFF, A.G.; GARCEZ, E.O.; BERNARDI, S.T. e FILHO, L.C.P.S. Compósito de matriz cimentícia reforçado com fibras, II Seminário de Patologia de Edificações – Novos Materiais e Tecnologias Emergentes, Porto Alegre/RS, 2004

CALLISTER JR. W.D. Materials Science and Engineering – An Introduction, Wiley, 2003.

CANEVAROLO JR, S. V., Técnicas de caracterização de polímeros, Editora Artliber: SP, 2004.

CARASCHI, J.C.; RAMOS, U.M. e LEÃO, A.L. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação, Acta Scientiarum, v. 24, n. 6, p. 1609-1614, 2002.

CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; SOLARO, R.; LAUS, M. Thermomechanical behavior of poly(vinyl alcohol) and sugar cane bagasse composites. Journal Applied Polymer Science, v. 92, p. 426–432, 2004.

CHIERICE, G. O.; NETO S. C. Aplicação Industrial do Óleo. O Agronegócio da Mamona no Brasil. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília/DF, c. 5, 16 p., 2001.

CINELLI, P.; CHIELLINI, E.; LAWTON, J. W. e IMAM, S.H. Properties of Injection Molded Composites Containing Corn Fiber and Poly(Vinyl Alcohol), Journal of Polymer Research, v. 13, p. 107–113, 2006.

CONCEIÇÃO, M.M.; CANDEIA, R. A.; SIVA, F. C.; BEZERRA, A. F.; JUNIOR, V. J. F.; SOUZA, A. G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 11, p. 964-975, 2007

CORRADINI, E.; LOTTI, C. de MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F., CURVELO, A. A. S. e MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 4, p. 268-273, 2005.

COSTA, F.X., SEVERINO, L.S., BELTRÃO, N.E DE MACEDO, FREIRE, R.M.M., DE LUCENA, A.M.A., GUIMARÃES, M.M.B., Avaliação de teores químicos na torta de mamona, Revista de Biologia e Ciências da Terra, v. 4, n. 2, 2004

COSTA, R. Glicerina, o tamanho do problema. Revista do biodiesel, A. 1, n. 3, p. 15-20, 2008.

CRESPO, J. E.; SÁNCHEZ, L.; GARCÍA D. E LÓPEZ, J. Study of the Mechanical and Morphological Properties of Plasticized PVC, Composites Containing Rice Husk Fillers, Journal of Reinforced Plastics and Composites, v. 27, n. 3, p. 229-243, 2008.

CURÁ, J.A. JANSSON, P.-E., AND KRISMAN, C.R. Amylose is not strictly linear. Starch/Stärke, v. 47, n. 6, p. 207-209, 1995.

D'ALMEIDA, M.L.O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: I – Celulose e Papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 1. ed., São Paulo: Instituto de Pesquisas do Estado de São Paulo, v. 1, 1978.

D'ALMEIDA, J. R. M.; DE ALMEIDA, R. C.; DE LIMA, W. R. Effect of water absorption of the mechanical behavior of fiberglass pipes used for offshore service waters. Composite Structure, v. 83, p. 221-225, 2008.

DAVIDSON, T.C., NEWMAN R.H., RYAN, M. J. Variations in the fibre repeat between samples of cellulose I from different sources, Carbohydrate Research, v. 339, p. 2889-2893, 2004.

DENARDIN, C. C. e SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas, Ciência Rural, 2009.

DEUS-DE-OLIVEIRA, N.; FELIX, S. P.; MACHADO, O. L. T. Desativação de alérgenos presentes na Torta de Mamona. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007.

DOOLITTLE, A.K. The technology of solvents and plasticizers, John Wiley, New York, 1954

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric Method form Determination of Sugars and Related Substances, Nature, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

DUFRESNE, A.; VIGNON, M. R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils, Macromolecules, v. 31, p. 2693-2696, 1998.

DUMEZ, S.; WATTEBLED, F.; DAUVILLEE, D.; DELVALLE, D.; PLANCHOT, V.; BALL, S. G.; D'HULST, C. Mutants of *Arabidopsis* Lacking Starch Branching Enzyme II Substitute Plastidial Starch Synthesis by Cytoplasmic Maltose Accumulation, The Plant Cell, v.18, p. 2694-2709, 2006.

DWEIRI R, AZHARI CH. Thermal and flow property–morphology relationship of sugarcane bagasse fiber-filled polyamide 6 blends. Journal Applied Polymer Science, v. 92, p. 3744–3754, 2004.

EL KHADEM, H.S., Monosaccharides and their oligomers, Carbohydrate Chemistry, Editors Academic Press, 1988

ELIASSON, A.C. Carbohydrates in food. New York: Marcel Dekker, 664 p., 1996.

ELIASSON, A.C. Starch in food – Structure, function and applications. New York: Boca Raton, CRC, 605 p., 2004.

EN 14110 - Determinação do teor de metanol em ésteres de ácidos graxos.

FAMÁ, L., GERSCHENSON, L., GOYANES, S., Starch-Vegetable Fibre Composites to Protect Food Products, Carbohydrate Polymers, v. 75, p. 230-235, 2009.

FAO Nutritional studies, no. 24 - Amino- acid content of Foods and Biological Data on Proteins. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 1970.

FENGEL, D.; WEGENER, G, Wood: chemistry, ultrastructure and reactions, Berlin: Walter de Gruyter, 615 p., 1989.

GARCIA, A., SANTOS, C. A. E SPIM, J. A. Ensaio dos Materiais, Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000

GÁSPAR, M.G.; BENKŐ, Zs.; DOGOSSY, G.; RÉCZEY, K. e CZIGÁNY, T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics, Polymer Degradation and Stability, v. 90, p. 563-569, 2005

GHANZAFARI, A.; EMAMI, S.; PANIGRAHI, S. e TABIL, L.G. Thermal and Mechanical Properties of Blends and Composites from HDPE and Date Pits Particles. Journal of Composite Materials, v. 42, n. 1, p. 77-89, 2008.

GOMES, F.H.T. Composição químico-bromatológica e degradação *in situ* de nutrientes de coprodutos da mamona e do pinhão-manso da cadeia produtiva do biodiesel, Monografia de graduação, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. O Papel, n. 47 p. 36-38, 1986.

GUEDES, B.C. de FREITAS, SILVA, A. de SOUZA, MARTINELLI, A.E., NASCIMENTO, R. M. do, MELO, D.M. de ARAUJO, GOMES, U.U. Moagem de pós compósitos para sinterização de aços reforçados por adição de carbetos. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006

GUILBERT, S.; BIQUET, B. Películas y envolturas comestibles. In: BUREAU, G.; MULTON, J.L. Embalaje de los alimentos de gran consumo. Zaragoza (España): Editora Acríbia S.A. c. 22, p. 331-371, 1995.

GUIMARÃES, J.L.; SATYANARAYANA, K.; WYPYCH, F.; RAMOS. L. Preparo de compósitos biodegradáveis a partir de fibra de bananeira plastificados com amido e glicerina bruta derivada de alcoólise de óleos vegetais. In: I congresso da rede brasileira de tecnologia de biodiesel, 2006, Brasília. Anais Brasília: ABIPTI, v. 2. p. 28-33, 2006.

HIBBELER, R.C. Resistência dos Materiais, Terceira Edição, Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2000.

HIZUKURI, S. Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins and its significance. Carbohydrate Research, v. 147, p. 342-347, 1986.

HUANG, M.; YU, J.; MA, X. Ethanolamine as a novel plasticizer for thermoplastic starch, Polymer Degradation and Stability, v. 90, p. 501-507, 2005.

HULL, D.; CLYNE, T. W. An Introduction to Composite Materials, Cambridge University Press, 1996.

IMBERTY, A., CHANZY, H., PÉREZ, S. The double-helical nature of the crystalline part of A-starch, Journal of Molecular Biology, v. 201, p. 365-378, 1988.

JARVIS, M.C. Interconversion of the I<sub>α</sub> and I<sub>β</sub> crystalline forms of cellulose by bending, Carbohydrate Research, v. 325, p. 150-154, 2000.

JAYAKODY, J. A. L. P. The effect of acid hydrolysis on granular morphology and physicochemical properties of native cereal starches granules. Thesis (Master of Science). Department of Biochemistry. Memorial University of Newfoundland. Newfoundland, Canada, p. 141, 2001.

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

KARMAKER, A.C.; YOUNGQUIST, J.A. Injection Molding of Polypropylene Reinforced With Short Jute Fibers. Journal of Applied Polymer Science. v. 62, p.1147-1151, 1996.

KNOTHE G., GORPEN, J.V., KRAHL, J., Manual do Biodiesel, Editora Edgard Blucher, 2006

KONNUR, R.; SUBBARAO, E.C. Biogas form de-oiled castor cake. In: International seminar on castor seed, castor oil and its value added products. Proceedings Ahmedabad: The Solvent Extractors Association of India, p.31-35, 2004.

KOZLOWSKI, R. "The potential of natural fibers in Europe – Industrial Applications", In: Leão, A.L, Carvalho, F.X., Frollini, E (eds), Lignocellulosic Plastics Composites, São Paulo, Brasil, 1997

KUAKPETOON, D.; WANG, Y. Internal structure and physicochemical properties of corn starches as revealed by chemical surface gelatinization. Carbohydrate Research, v. 342, p. 2253-2263, 2007.

LAJOLO, F.M., MENEZES, E.W. Carbohidratos en alimentos regionales Iberoamericanos. São Paulo: EDUSP, v.1, 648 p., 2006.

LANÇAS, F. M.; GALHIANE, M. S.; Boletim da Sociedade Chilena de Química. v. 38, 177 p., 1993.

LÊ POIDEVIN, N.; ROBINSON, L.A. Métodos ou diagnósticos foliares utilizados nas plantações do grupo booken na Guiana inglesa: Amostra geral e técnica de análises. Fertileté, n. 21, p. 3-11, 1964.

LIMA, E. P. Estudo da estrutura e função da ricina e de tecnologia para o uso da torta de mamona como alimento animal, II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa/ PB, 2007.

LIU, Z. Q.; YI, X.S.; FENG, Y. Effects of glycerynin and glicerol monostearate on performance of thermoplastic starch. Journal of Material Science, v. 36, p. 1809-1815, 2001.

LODHA, P., NETRAVALI, A.N. Characterization of interfacial and mechanical properties of “green” composites with soy protein isolate and ramie fiber, Journal of materials science, v. 37, p. 3657-3665, 2002.

LU, J.Z.; WU, Q.; NEGULESCU, II. CHEN, Y. The influences of fiber feature and polymer melt index on mechanical properties of sugarcane fiber/ polymer composites. Journal Applied Polymer Science, v. 102, p. 5607–5619, 2006.

LUTZ, A. Métodos físicos para análise de Alimentos, 2ª. Ed, São Paulo, v.1, 99 p., 1985.

LUZ, S.M. DA., GONÇALVES, A.R., DEL'ARCO JUNIOR, A.P. Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçado com celulose de bagaço e palha de cana, Revista Matéria, v. 11, n. 2, p. 101-110, 2006.

MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J.F. Studies on the properties of natural fibers – reinforced thermoplastics starch composites, Carbohydrate Polymers, v. 62, p. 19-24, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources, Journal of Food Engineering, v. 75, p. 453-460, 2006.

MANZUR, A.; CUAMATZI, F.; FAVELA, E. Effect of the growth of *Phanerochaete chrysosporium* in a blend of low density polyethylene and sugar cane bagasse. Journal Applied Polymer Science, v. 66, p.105–111, 1997.

MARTINS, G.S.; LOZZI, M.A.; MARTINS, M.A.; MATTOSO, L.H.C. e FERREIRA, F.C. Caracterização Mecânica e Térmica de Compósitos de Poli (Cloreto de Vinila) Reforçados com Fibras de Sisal, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 5, p. 326-333, 2004

MARTON, J.M., FELIPE, M.G.A., ALMEIDA E SILVA, J.B. Avaliação de carvões ativos e das condições de adsorção no tratamento do hidrolisado de bagaço de cana empregando planejamento de experimentos, Revista Analytica, n. 3, 2003.

MELO, W.C.; SILVA, D.B. da; JUNIOR, N.P.; ANNA, L.M.M.S.; SANTOS, A.S.dos, Produção de etanol a partir de torta de mamona (*ricinus communis* L.) e avaliação da letalidade da torta hidrolisada para camundongos, Química Nova, v. 31, n. 5, p. 1104-1106, 2008.

MENDONÇA, R.M. DE LIMA, PIRATELLI-FILHO, A., LEVY-NETO, F., Compósitos particulados para aplicações em engenharia de precisão: obtenção e propriedades mecânicas, In: 2 Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2003, Uberlândia-MG. Anais do 2º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2003.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. Princípios de Metalurgia Mecânica. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, c. 1, p. 1–57, 1982.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H.; Tecnologia de Polímeros, 1. ed, Editora Polígono S.A.: São Paulo, 1975.



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2005

MORAIS, S. A. L. DE; NASCIMENTO, E. A. DO; MELO, D. C. DE. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I – estudos dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis, Revista Árvore, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

MORAIS, D.S., NEVES, O.N.E., DIAS, C.G.B.T., Análise das propriedades mecânicas de compósitos biodegradáveis à base de pectina/EVA com fibra de coco, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, Foz do Iguaçu/PR, Brasil, 2006

MOSHKIN, V. A. Physiology and biochemistry of castor. In: MOSHKIN, V. A. Castor. New Delhi: Amerind, p. 65-92, 1986.

MOTA, C. J. A. ; GONCALVES, V. L. C. ; PINTO, B. P. ; MUSGUEIRO, L., DA SILVA . Biogasolina: produção de éteres e ésteres da glicerina, I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2006.

NISHINO, T., MATSUDA, I., HIRAO, K. All-cellulose Composite, Macromolecules, v.37, p.7683-7687, 2004.

OATES, C.G. Towards and understanding of starch granule structure and hydrolysis. Trends in Food Science & Technology, v.8, p.375-382, 1997.

OGUNNIYI, P. S. Castor oil: a vital industrial raw material, Bioresource Technology, v. 97, p. 1086-1091, 2006

OLIVEIRA, A. S. ; OLIVEIRA, M. R. C. ; CAMPOS, J. M. S. ; MACHADO, O. L. T. ; CAMPOS, S. ; FILHO, V. ; DETMANN, E. ; MACIEL, F. M. . Eficácia de diferentes métodos de destoxificação da ricina no farelo de mamona. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007

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

PARKER, R., RING S. G., Aspects of the Physical Chemistry of Starch. Journal of Cereal Science, v. 34, p. 1-17, 2001.

PIGMAN, W., HORTON, D., The carbohydrates – chemistry and biochemistry, 2a. Edition, Editora Academic Press, v. 1A, 1972.

PIMENTEL, T.A.P.F.; DURÃES, J.A.; DRUMMOND, A.L.; SCHLEMMER, D.; FALCÃO, R. e SALES, J.A. Preparation and characterization of blends of recycled polystyrene with cassava starch, Journal Materials Science, v. 42, p. 7530-7536, 2007

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C; et al. Biodiesel: An overview. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

PIRES, M. M.; ALVES, J. M.; NETO, J. A. A.; ALMEIDA, C. M.; SOUSA, G. S.; CRUZ, R. S.; MONTEIRO, R.; LOPES, B. S.; ROBRA, S. Biodiesel de mamona: uma avaliação econômica – I Congresso Brasileiro da Mamona (Energia e Sustentabilidade) – Campina Grande, PB, 2004

PITARELO, A.P. Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática, Dissertação de Mestrado em Química, UFPR, 2007

RABELLO, M.S. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2000

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials, Química Nova, v. 26, n. 6, p. 863-871, 2003.

RAZERA, I. A. T., Fibras lignocelulósicas com agentes de reforço de compósitos de matriz fenólica e lignocelulósica, Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, 2006

REDIGHIERI, K. I. e COSTA, D.A. Propriedades mecânicas e absorção de água dos compósitos de pebdrec e partículas de madeira de reflorestamento, Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ, EDUR, v. 25, n. 1, p.28-35, 2006.

RODRÍGUEZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATE, J. I. Combined effect plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films, Food Research International, v. 39, p. 840-846, 2006.

SAKANEN, K.V. AND LUDUIG, C.H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. Wiley Interscience, N.Y, 1971.

SANTOS, P.A., SPINÁCÉ, M.A.S., FERMOSELLI, K.K.G., PAOLI, M-A. DE, Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6, Polímeros, v. 19, n. 1, 2009.

SATYANARAYANA, K.G., ARIZAGA, G.G.C, WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - an overview, Progress in Polymer Science, v. 34, p. 982-1021, 2009.

SAVY FILHO, A.; BENZATTO, N. V. O mercado está para a mamona. Casa da Agricultura, v. 5. n. 5, p. 12-15, 1983.

SAVY FILHO, A.; BEZATTO, N.V.; BONDOZ, M. Z. Mamona. In: Coordenadoria de assistência técnica integral. Oleaginosas no Estado de São Paulo: análise e diagnóstico. Campinas, p. 29-39, 1999.

SCHELEMMER, D. Preparação, degradação e caracterização de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) como plastificantes, Universidade de Brasília, Dissertação de Mestrado, 2007.

SCHOLZ, V.; SILVA, J.N. DA; Prospects and risks of the rise of castor oil as a fuel, Biomass and Bioenergy, v. 32, p. 95-100, 2008.

SELZER, R. Advanced Composites Letters, v. 4, 87 p., 1995.

SEVERINO, L.S. O que sabemos sobre a torta de mamona. Embrapa Algodão. Documentos, v. 134, 31 p., 2005.

SEVERINO, L. S.; COSTA, F. X.; BELTRÃO, N. E. de M. ; LUCENA, A. M. A. de ; GUIMARÃES, M. M. B. Mineralização da torta de mamona, esterco bovino e bagaço de cana estimada pela respiração microbiana. Revista de Biologia e Ciências da Terra, v. 5, n. 1, 2005.

SEYE, O.; CORTEZ, L.A.B.; GÓMEZ, Estudo cinético da biomassa a partir dos resultados termogravimétricos, Encontro de Energia do Meio Rural, A. 3, 2003

SILVA, R., HARAGUCHI, S.K., MUNIZ, E.C., RUBIRA, A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos, Química Nova, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009

SILVA, M.C.G.; LEITE, M.C.A.M; FURTADO, C.R.G.; COUTO, L.O. Influência do tratamento da fibra de coco verde na adesão de compósitos com poli(e-caprolactona), 48º Congresso Brasileiro de Química (CBQ), Rio de Janeiro/RJ, 2008.

SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. Food Chemistry, v.81, p. 219-231, 2003.

SMITH, W. F. Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill, c. 13, p. 781–785, 2003.

SMITS, A. L. M.; KRUISKAMP, P. H.; VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Interaction between dry starch and plasticisers glycerol or ethylene glycol,

measured by differential scanning calorimetry and solid state NMR spectroscopy, Carbohydrate Polymers, v.53, 409 p., 2003.

SOUSA, S.A. Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos - Fundamentos Teóricos e Práticos, Editora Edgard Blucher, 5. ed., São Paulo - SP, Brasil, 1989.

TEIXEIRA, D.E., COSTA, A.F. da, SANTANA, M.A.E. Test for natural decay resistance of the sugar cane bagasse particleboard, Scientia Florestalis, n. 52, p. 29-34, 1997.

TESTER, R.F., KARKALAS, J., QI, X. Starch - composition, fine structure and architecture. Journal of Cereal Science, v. 39, p. 151-165, 2004.

THE INTERNATIONAL CASTOR OIL ASSOCIATION. The processing of castor meal for detoxification & deallergenation. Technical Bulletin n. 1, 1989.

TORRES, F.G.; ARROVO, O.H.; GÓMEZ, C. Processing and mechanical properties of natural fiber reinforced thermoplastic starch biocomposites, Journal of Thermoplastic Materials, v. 20, p. 207- 223, 2007.

TRUGO, N.M.F. Isolamento e caracterização química e físico-química de alérgenos de mamona. Dissertação de Mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, 110 p., 1979.

VANDEPUTTE, G.E., DELCOUR, J.A. From sucrose to starch granule to starch physical behaviour: a focus on rice starch. Carbohydrate Polymers, v. 58, p. 245-266, 2004.

VAZQUEZ, A.; DOMINGUEZ, V.A., KENNY, J.M. Bagasse fiber-polypropylene based composites. Journal Thermoplastic Composit Materials, v.12, p. 477–497, 1999.

VIEIRA, R. M.; LIMA, E. F. Importância sócio-econômica e melhoramento genético da mamoneira no Brasil. Recursos Energéticos e Melhoramentos de

Plantas para o Nordeste Brasileiro, Embrapa, PB. Disponível em: <<http://www.cptasa.embrapa.br/catalogo/livrorg/mamona.pdf>> acesso em 14 de julho de 2008.

VILASECA, F., MENDEZ, J.A., PÈLACH, A., LLOP, M., CÃNIGUERAL, N., GIRONÈS, J., TURON, X, MUTJÉ, P. Composites materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands, Process Biochemistry, v. 42, p. 329-334, 2007.

VILPOUX O., AVÉROUS L. Plásticos a base de amido. In: Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas, Editora: Cereda M.P. and Vilpoux O. São Paulo: Fundação Cargill. Collection Culturas de Tuberosas Latinoamericanas, v. 3, c. 18, p. 499-529, 2003.

ZANDONÁ, A. Caracterização de celulases derivadas de Cepas recombinantes de *Trichoderma reesei* e uso no tratamento de fibras celulósicas comerciais. Tese de doutorado, UFPR, Curitiba, 2001.

ZUCHI, J.; BEVILAQUA, G. A.; GALHO, A.; MARQUES, R. L. L.; SILVA, S. D. DOS ANJOS, Castor bean cake effect upon Triticosecale yield components, Revista Brasileira de Agroecologia, v. 2, n. 2, p. 1075-1078, 2007.

WAN, E.; GALEMBECK, E. GALEMBECK, F., Polímeros sintéticos, 2001. Disponível em: <<http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST114/polimeros.pdf>> acessado em 09 de maio de 2007.

WHISTLER, R.L. e BEMILLER, J.N. Starch. In: Carbohydrates chemistry for Food scientist. St. Paul. Minnesota, Eagen Press, p. 117-123, 1997

WHISTLER, R.L., SMART, C.L., Polysaccharide Chemistry, Editora Academic Press Inc, 1953

WHO/FAO. Carbohydrates in human nutrition. Rome:FAO, 1998, (FAO food and nutrition paper n. 66).

WOLLERDORFER, M., BADER, H., Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers, Industrial Crops and Products, v. 8, p. 105-112, 1998.

YANG J; YU J; MA X. A Novel Plasticizer for the Preparation of Thermoplastic Starch, Chinese Chemical Letters, v. 17, n. 1, p. 133-136, 2006

YANG J; YU J; MA X. Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS); Carbohydrate Polymers, v. 66, n. 1, 110-116, 2006.

YUAN, Q., WU, D., GOTAMA, J., BATEMAN, S. Wood fiber reinforced polypropylene composites with high modulus and impact strength, Journal of thermoplastic composite materials, v. 21, p. 195-208, 2008.