

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOSÉ LUIS GUIMARÃES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE AMIDO
PLASTIFICADO COM GLICEROL E REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS
VEGETAIS**

**CURITIBA
2010**

JOSÉ LUIS GUIMARÃES

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE AMIDO
PLASTIFICADO COM GLICEROL E REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS
VEGETAIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia – Área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Kestur Gundappa Satyanarayana

CURITIBA
2010

Guimarães, José Luis

Preparação e caracterização de compósitos de amido plastificado com glicerol e reforçados com fibras naturais vegetais / José Luis Guimarães. – Curitiba, 2010.

193 f. : il.; tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia.

Orientador: Kestur Gundappa Satyanarayana

1. Fibras - Glicerina. 2. Plástico reforçado com fibra. I. Satyanarayana, Kestur Gundappa. II. Título.

CDD 620.1923

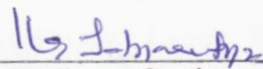
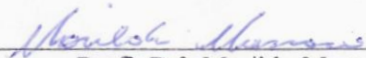
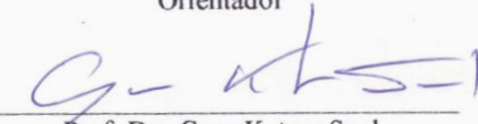
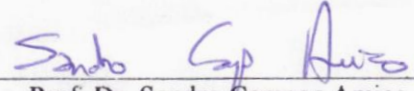
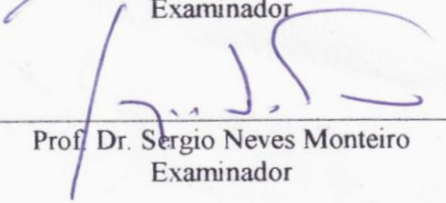


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos doze dias do mês de agosto de 2010, na Sala de Defesa do PGMec - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais a Banca Examinadora para a quadragésima primeira defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além da vice-coordenadora do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Kestur Gundappa Satyanarayana (UFPR), Marilda Munaro (UFPR), Cyro Ketzer Saul (UFPR), Sandro Campos Amico (UFRGS) e Sergio Neves Monteiro (UENF). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidato **JOSÉ LUIS GUIMARÃES** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSITOS DE AMIDO PLASTIFICADO COM GLICEROL E REFORÇADOS COM FIBRAS VEGETAIS**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 12 de agosto de 2010.

 Prof. Dr. Kestur Gundappa Satyanarayana Orientador	 Prof. Dr. Marilda Munaro Examinadora
 Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul Examinador	 Prof. Dr. Sandro Campos Amico Examinador
 Prof. Dr. Sergio Neves Monteiro Examinador	

Maís uma vez ME senti desmotivado, e novamente a vontade de desistir de tudo foi constante durante todo o trabalho, descobri que devemos gastar energia somente com o lado positivo, e digo fui maís uma vez agraciado por DEUS por ter colocado no meu caminho pessoas maravilhosas, nos momentos certos, que ao longo desta caminhada sempre me apoiaram com palavras de incentivo e alento.

Aos meus avós maternos (in memorium - Vô Tunico e Vó Maria) que sempre estiveram próximos a mim, orientando na sua simplicidade; os meus pais (Itê – in memorium e Cida), me tolerando e dando suporte às minhas decisões quase sempre equivocadas, e que sempre e incansavelmente me mostraram a vida como realmente é. E à minha irmã mais velha, Maria Elizabeth (a Beth), que também não poupou esforços, com palavras de incentivo e apreço.

À minha esposa Maria Aparecida (Cidinha) e a Tatiane (Tati), pela paciência, dedicação, empenho, ajuda e sacrifício em sempre me ajudar.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Satya (meu orientador) com sua sabedoria peculiar e grande capacidade de criação, escrita e interpretação na elaboração de artigos científicos, e que mesmo sabendo das minhas limitações, aceitou e contribuiu para a minha formação científica. Me incentivou nos momentos de desilusão e me acolheu no seio de sua família. Sua capacidade é incrível e sua simplicidade invejável.

Aos Profs. Drs. Cyro, Sérgio Monteiro, Sandro Amico, Sèva, Marilda Munaro, Thais Helena, Neide por terem aceitado o convite para participarem das bancas de avaliação de qualificação e tese, e por terem dado uma enorme contribuição no trabalho escrito, pelas dicas, amizade e incentivo.

Ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro (DF-UFPR), por ter disponibilizado a estrutura do Laboratório de Óptica e Raios-X, permitindo o livre acesso aos equipamentos; sem os quais este trabalho não se realizaria.

Ao Prof. Cláudio da UNICAMP, pelas sugestões e por ter disponibilizado a estrutura do seu laboratório.

Aos Profs. Alan Sulato de Andrade e Umberto Klock do Laboratório Polpa e Papel/Química da Madeira, Departamento de Engenharia Florestal, pelo apoio e disponibilidade, colocando a estrutura do laboratório à disposição.

Aos Profs. Drs. Fernando Wypych e Luiz Pereira Ramos, pela ajuda logística e utilização do laboratório de Química do Estado Sólido e CEPESQ.

À Profa. Dra. Maria Rita pela ajuda e por ter colocado a sua estrutura de laboratório à disposição para que eu pudesse utilizar sem restrições.

Ao amigo e Prof. Dr. Alex Boiarski Cesar pela grande ajuda e contribuição na leitura e sugestões importantes nesta tese.

Aos colegas de laboratório, Gregório Carbajal, por sempre estar disponível, me ajudando nas análises de Raios-X, etc., e ser o “cara”; também aos colegas Ana Cristina, Marcos, e em especial ao Rafael Marangoni, disponibilizando o seu tempo livre nos finais de semana para me ajudar, e que sempre estiveram mais próximos, colaborando nos estudos e principalmente me ouvindo.

Ao Leonardo (Departamento de Física) pelo apoio nos cortes dos corpos de prova para os ensaios de tração.

Ao CEPESQ – Centro de Pesquisa em Química da UFPR, pelo apoio nos ensaios de tração.

À Empresa ELECTROLUX, e aos técnicos do laboratório de ensaios físicos, Leonardo e Flávia, pela disponibilidade e atenção quando dos ensaios de tração. Não pouparam esforços nos momentos decisivos para o andamento do meu trabalho.

A empresa Corn Products do Brasil pelo gentil fornecimento das amostras de amido utilizadas nos testes iniciais e nos compósitos preparados neste trabalho.

Ao CME – Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pela utilização do microscópio, na pessoa do professor Ney Mattoso pelo apoio ao trabalho.

À Empresa Neo-Dente, pela utilização do microscópio na pessoa da Engenheira Laís Valgas, que me socorreu nos momentos de aperto na reta final da tese.

A empresa Óleos Azevedo Indústria e Comércio pelo fornecimento das amostras de torta de mamona utilizadas no trabalho.

À Empresa Palma e Bonk, e aos profissionais (Willian e Sr. Roberto), que lá trabalham e que sem mesmo conhecerem o projeto confeccionaram graciosamente as facas para corte das amostras para os ensaios de tração.

Mais uma vez, não me canso de agradecer ao Prof. Dr. Fergus Gessner, porque oportunizou e tornou real mais esta etapa, pela confiança e respeito quando da minha passagem pelo Departamento de Química da USP. Ao amigo Fergus Gessner, por quem tenho maior respeito e admiração.

Ao amigo Cyro (Departamento de Física), pela colaboração e ajuda nas microscopias, pelos bate-papos informais e pela paciência em me ouvir sempre que precisei.

Ao colega Rafael Marangoni, pela ajuda nos ensaios de tração, pelo apoio na operação dos “softwares” e, principalmente, pelo apoio incondicional.

Ao colega de mestrado Cleiton, que me auxiliou nas análises de caracterização dos amidos.

Aos colegas do Centro de Microscopia Eletrônica, especialmente a Vera Regina, que sempre deram o máximo para colaborar e que foram de fundamental importância no trabalho. Pela grande ajuda, enfim por tudo e pela atenção.

À minha esposa Maria Aparecida, que insistentemente fez com que eu não desistisse da conclusão deste trabalho. Pela compreensão e tolerância.

À Bhavani (esposa Dr. Satya), que me adotou como irmão no Brasil, confortando-me nas horas de angústias, com sua simpatia, simplicidade, fragilidade e notoriedade. Seus gestos e atitudes foram mesmo de uma irmã, sempre fraterna e bem disposta. Obrigado pela acolhida.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, quer incentivando, quer criticando positivamente na busca do conhecimento.

Decidi homenagear neste trabalho meus verdadeiros “amigos do dia a dia” que são as pessoas que merecem a minha gratidão, por estarem sempre disponíveis na conquista de mais um desafio na minha vida.

“Sábio é aquele que consegue transformar-se a cada dia, aproveitando a oportunidade que lhe é transmitida pelo conhecimento e aprendizado”

Maria Elizabeth Guimarães

“Concretizar sonhos não é nada fácil, mas somente seremos capazes de realizar grandes ou pequenas obras enquanto tivermos a capacidade de sonhar. Sejamos, portanto, eternos sonhadores, fazendo de nossas almas um celeiro para nossos sonhos e com certeza nos tornaremos pessoas melhores, beijos Marilsa”.

Marilsa Stefani Cardoso

Extraído de: POR UM SABER QUE RECONSTRUA NOSSA CAPACIDADE DE SONHAR

“...Desde que o mundo passou a gravitar em torno do saber do homem cartesiano e ser por ele modificado, isso não significou necessariamente evolução para a humanidade. Se se reconhecesse isso, teríamos um olhar mais positivo quanto ao seu futuro...

...Felicidade não é um atributo do homem moderno, desde que abriu mão dela em nome da liberdade; nem algo que ele persiga senão como expressão de uma necessidade fugaz e artificial, criada pelo modo de produção vigente...”

Armando Paulo Toniolo

RESUMO

Reconhecendo a importância das preocupações ambientais e a grande disponibilidade de materiais de origem vegetal no Brasil, este estudo enfocou o emprego de resíduos agro-industriais (torta de mamona, glicerol recuperado e fibras lignocelulósicas), seguindo metodologias da “química verde”, na preparação de compósitos biodegradáveis, usando quantidades diferentes de dois tipos de amido; o de milho e o da torta de mamona (resíduo sólido do processamento de óleo), com dois tipos de gliceróis; um puro (PA) e outro recuperado (resíduo da transesterificação de óleos vegetais - glicerina) como plastificante e fibras de plantas brasileiras. As fibras usadas incluem a fibra de bananeira e a de bagaço de cana-de-açúcar. Os compósitos foram preparados por termo-moldagem e compressão utilizando quantidades variáveis de fibras, dos dois tipos de amido com quantidades fixas dos gliceróis (puro e glicerina). Observou-se que a quantidade máxima de fibra de bananeira ou de cana-de-açúcar que poderia ser incorporada em qualquer uma das duas matrizes foi de 35 %. Baseado nestes estudos preliminares, estudos posteriores foram realizados utilizando temperatura controlada para entender as propriedades de tração. Os resultados indicaram que: (i) foi possível preparar compósitos tanto de amido de milho PA quanto de torta de mamona com ambos os tipos de plastificantes, reforçados com fibras de bananeira e cana-de-açúcar; (ii) compósitos à base de glicerina mostraram leve melhora nas propriedades mecânicas quando comparados com os preparados com glicerol PA, sugerindo a possível substituição deste último pelo primeiro; e (iii) compósitos de matriz amido/glicerol PA contendo fibras de bagaço de cana-de-açúcar apresentam propriedades levemente melhores que os de fibras de bananeira. Estas observações foram produzidas com base nos estudos das micrografias eletrônicas de varredura (MEV). Estudos fractográficos destes compósitos revelaram boa ligação de ambas as fibras e matrizes, comparado com os de outras fibras. Neste estudo destaca-se a utilização de resíduos agroindustriais (torta de mamona, glicerol recuperado e fibras lignocelulósicas) para o desenvolvimento de compósitos biodegradáveis. Este estudo tem atraído a atenção tanto de usuários de compósitos quanto de cientistas e tecnólogos, gerando desafios no que tange ao processamento destes compósitos, em questões ecológicas e na agregação de valor aos materiais fabricados a partir de resíduos agroindustriais.

Palavras-chave: Biocompósitos. Química verde. Fibras vegetais. Glicerol. Amido.

ABSTRACT

Recognizing the importance of environmental concerns and abundant availability of plant based materials in Brazil, this study has focused on the utilization of some of the agro-industrial wastes (castor bean cake, recovered glycerol and lignocellulosic fibers) following a methodology based on “green chemistry” for preparing biodegradable composites. The agro-industrial wastes used in this study include corn starch and castor bean starch (solid residue of the castor oil processing) as matrices, pure glycerin or recovered glycerol (residue from the transesterification of vegetable oils) as plasticizer and two plant fibers of Brazil, namely banana stem fiber and sugarcane bagasse fibers as reinforcements. Initially three types of fibers (psuedostem and fruit) of Brazil and the two types of starches mentioned were characterized for their chemical, thermal and morphological properties. Then, based on the optimization of processing conditions to obtain composites of two types of fibers (20-35% banana fibers and 25% sugarcane bagasse fiber) with both types of starches and without any temperature control, composites of these two plant fibers were prepared by compression molding with temperature control using 20-35 wt. % of individual fibers with two types of starches, but with same amounts of either pure glycerin or recovered glycerol. All the composites were evaluated for their tensile properties. The properties obtained indicated that (i) composites of corn starch PA and castor bean cake can be prepared using the plasticizers glycerol and glycerin and reinforced with banana plant and sugar cane fibers; (ii) glycerin-based composites have slightly better mechanical properties as compared to composites prepared with glycerol PA, which suggests that the latter plasticizer should be substituted with the former; and (iii) starch/glycerol PA matrix composites containing sugarcane bagasse exhibit slightly better properties as compared to those containing banana plant fiber. These observations have been explained on the fractographic studies carried out using scanning electron microscope (MEV). These studies revealed good bonding of both the fibers with both the matrices and better coating of banana fibers by both the matrices compared to that of banana fibers, thus explaining slightly higher tensile properties of these composites over those with sugarcane bagasse fibers. It is hoped that results of this study would attract the attention of both the users of composites and scientists & technologists, who have the challenges in processing such composites with a view to solve the ecological concerns and value addition to the otherwise waste agro-industrial materials.

Key words: Biocomposites. Green chemistry. Vegetals fibers. Glycerol. Starch.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR	50
TABELA 2	ATRIBUIÇÕES DOS PICOS OBSERVADOS NO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR (NORMALIZADOS)	55
TABELA 3	VALORES DA PERCENTAGEM E DO DIÂMETRO PARA DIFERENTES COMPRIMENTOS DA FIBRA	60
TABELA 4	RESULTADO DOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO VIA “SOXLET” COM SOLVENTES DE ÓLEO RESIDUAL DE 3 FRAÇÕES DA TORTA DE MAMONA	66
TABELA 5	PICOS OBSERVADOS PARA O GLICEROL PA E GLICERINA	73
TABELA 6	VALORES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA COMPÓSITOS DE MATRIZ AMIDO/GLICEROL E FIBRA DE BANANEIRA	75
TABELA 7	VALORES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA COMPÓSITOS DE MATRIZ AMIDO/GLICEROL E FIBRA DE CANA-DE-AÇÚCAR	78
TABELA 8	PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA COMPÓSITOS DE MATRIZ TORTA DE MAMONA /GLICERINA E FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR	83

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	ESTRUTURA QUÍMICA DA (a) AMILOSE E (b) AMILOPECTINA	22
FIGURA 2	FIBRAS VEGETAIS DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA, TRONCO (a), CORTADA E SECA (b) E MOÍDA EM MOINHO DE FACAS (c)	43
FIGURA 3	FIBRAS VEGETAIS DA CANA-DE-AÇÚCAR, FRUTO (a), CORTADA E SECA (b) E MOÍDA EM MOINHO DE FACAS (c)	44
FIGURA 4	MOINHO DE FACAS DA MARCA MARCONI	44
FIGURA 5	IMAGEM (a) MISTURADOR MECÂNICO COM HASTE; (b) HASTE DE ALETAS FABRICADA EM AÇO INOX 316L	45
FIGURA 6	IMAGEM DO (a) MOLDE EM AÇO INOX 316L (220 X 220 mm); E (b) PRENSA HIDRÁULICA COM CONTROLE AUTOMÁTICO DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO DA MARCA SOLAB	46
FIGURA 7	AMOSTRAS CORTADAS NA FORMA DE GRAVATINHAS SEGUNDA A NORMA ASTM D 638M	47
FIGURA 8	AMOSTRA DE COMPÓSITO APÓS O CORTE A “LASER” COM A BORDA CARBONIZADA	47
FIGURA 9	MICROGRAFIA DA BORDA CARBONIZADA PELA AÇÃO DO CORTE A “LASER”	48
FIGURA 10	CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E A DERIVADA PARA A FIBRA DE CANA-DE-AÇÚCAR	53
FIGURA 11	CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E A DERIVADA PARA A FIBRA DE BANANEIRA	54
FIGURA 12	ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA AS FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR	55
FIGURA 13	MICROGRAFIA ÓPTICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS FIBRAS: (a) BANANEIRA E (b) CANA-DE-AÇÚCAR	57
FIGURA 14	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS FIBRAS DE CANA-DE-AÇÚCAR EM DIFERENTES AMPLIFICAÇÕES (a-100x, b-200x, c-500x e d-2000x)	58
FIGURA 15	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS FIBRAS DE BANANEIRA EM DIFERENTES AMPLIFICAÇÕES (a-500x, b-600x, e c-2000x)	59
FIGURA 16	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AS FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR	61
FIGURA 17	CURVAS DE TGA E DTG PARA O AMIDO DE MILHO (AMIDEX 3001)	63
FIGURA 18	DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA O AMIDO DE MILHO (AMIDEX 3001)	64
FIGURA 19	CURVAS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA TORTA DE MAMONA NÃO TRATADA	67
FIGURA 20	CURVAS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA TORTA DE MAMONA TRATADA POR SOLVENTE	68
FIGURA 21	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA A TORTA DE MAMONA NÃO TRATADA E A TRATADA POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTE	70
FIGURA 22	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DO GLICEROL PA (SYNTH) E DA GLICERINA (NORMALIZADOS)	71

FIGURA 23	ENSAIO DE TRAÇÃO PARA (a) MATRIZ AMIDO/GLICEROL PA; (b) COMPÓSITO $A_{40}G_{30}B_{30}$; (c) COMPÓSITO $A_{35}R_{30}B_{35}$	73
FIGURA 24	ENSAIO DE TRAÇÃO PARA (a) COMPÓSITO $A_{45}G_{30}C_{25}$; (b) COMPÓSITO $A_{35}R_{30}C_{35}$	76
FIGURA 25	ENSAIO DE TRAÇÃO PARA (a) MATRIZ TORTA DE MAMONA/GLICERINA; (b) COMPÓSITO $M_{45}R_{30}B_{25}$; (c) COMPÓSITO $M_{35}R_{30}C_{35}$	80
FIGURA 26	SEÇÃO TRANSVERSAL DA MATRIZ TORTA DE MAMONA/GLICERINA ($M_{70}R_{30}$) APÓS ENSAIO DE TRAÇÃO	83
FIGURA 27	MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DA MATRIZ DE AMIDO/GLICEROL PA (a-c) E DA MATRIZ TORTA DE MAMONA/GLICERINA (d-f) COM AUMENTOS DE 100X, 500x e 1000x	84
FIGURA 28	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO COMPOSITO $A_{40}G_{30}B_{30}$	86
FIGURA 29	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO COMPOSITO $A_{40}G_{30}C_{30}$	86
FIGURA 30	MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPOSITOS $A_{45}G_{30}C_{25}$ (a-d) E $A_{45}R_{30}C_{25}$ (e-h), COM AMPLIFICAÇÕES DE 20x, 50x, 200x e 1000x	88
FIGURA 31	MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPOSITOS $A_{40}G_{30}B_{30}$ (a-b) E $A_{40}R_{30}B_{30}$, (c-d) COM AMPLIFICAÇÕES DE 200x e 2000x	90
FIGURA 32	MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPOSITOS $M_{40}R_{30}B_{30}$ (a-c) E $M_{40}R_{30}C_{30}$ (d-f), COM AMPLIFICAÇÕES DE 100x, 500x e 1000x	92
FIGURA 33	MICROGRAFIAS DOS COMPOSITOS: (a) $A_{45}G_{30}B_{25}$, BORDA CARBONIZADA, (b) $M_{45}G_{30}B_{25}$, POROS PROVOCADA POR VAPORES, (c) $A_{45}G_{30}C_{25}$, ACÚMULO DE MATRIZ NO TOPO DAS FIBRAS, E (d) $A_{45}G_{30}C_{25}$, GRÃO DE AMIDO NÃO REAGIDO	94

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BanArte	- Cooperativa de Artesãos do Vale do Ribeira
CNPq	- Conselho Nacional de Pesquisa
DMA	- Análise mecânica dinâmica
DSC	- Calorimetria diferencial de varredura
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Pecuária
ESALQ	- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz
FRP	- Polímero reforçado por fibras
FTIR	- Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
FVICP	- Fibras vegetais incorporadas em compósitos poliméricos
HDPE	- Polietileno de alta densidade
IAC	- Instituto Agrônomo de Campinas
IDH	- Índice de Desenvolvimento Humano
LDPE	- Polietileno de baixa densidade
MEV/SEM	- Microscopia eletrônica de varredura
PCL	- Poli-(ε-caprolactona)
PEG	- Polietilenoglicol
PET	- Polietileno tereftalato
PFIC/ PIFC	- Compósito incorporado por fibra
PIB	- Produto Interno Bruto
PLA	- Ácido polilático
PHB	- Poli-β-(hidróxibutirato)
PHB-V	- Poli-β-(hidróxibutirato-co-b-valerato)
PS	- Poliestireno
PP	- Polipropileno
RTM	- Resina termomoldada por compressão
TECPAR	- Instituto de Tecnologia do Paraná
TGA	- Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Amido	21
2.2 Mamona	23
2.3 Glicerol	25
2.4 Fibras Naturais	27
2.5 Compósitos	31
3 OBJETIVOS GERAIS	42
3.1 Objetivos específicos	42
4 METODOLOGIA	43
4.1 Matérias-primas	43
4.2 Preparação dos compósitos	44
4.3 Cortes dos corpos de prova	46
4.4 Caracterização das Matérias-Primas e dos Compósitos	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 Caracterização das fibras de bananeira e de cana-de-açúcar	50
5.1.1 Composição química das fibras	50
5.1.2 Análise térmica das fibras	52
5.1.3 Espectrometria na região do infravermelho para as fibras	54
5.1.4 Morfologia das fibras	57
5.1.5 Difração de raios-X das fibras	61
5.2 Caracterização do amido de milho	62
5.2.1 Análise termogravimétrica do amido de milho	63
5.2.2 Difratomia de raios-X do amido de milho	64
5.3 Caracterização da torta de mamona	65
5.3.1 Extração da quantidade de óleo da torta de mamona	65
5.3.2 Análise termogravimétrica da torta de mamona	66
5.3.3 Difração de raios-X da torta de mamona	69
5.4 Caracterização do glicerol PA e da glicerina	70
5.5 Propriedades mecânicas dos compósitos	72
5.5.1 Compósitos de amido com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar	72
5.5.2 Compósitos da matriz de torta de mamona/glicerina com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar	79

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	83
5.6.1 Microscopia das matrizes de amido e de torta de mamona	83
5.7.2 Microscopia dos compósitos de amido com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar	85
5.7.2 Microscopia dos compósitos de torta de mamona com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar	91
6 CONCLUSÕES	95
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXOS	110
Publicações realizadas durante a execução deste trabalho	111
Cópia dos artigos publicados	113

1 INTRODUÇÃO

Os recursos naturais desempenham um papel importante, não só no crescimento do Produto Interno Bruto (PIB) de qualquer país, mas também no desenvolvimento social e econômico de países em desenvolvimento, entre eles o Brasil. Existe uma tendência mundial em utilizar tais recursos através de novas tecnologias e desenvolver novos produtos. Isto por sua vez cria novos postos de trabalhos, gera renda, e desse modo melhora o padrão de vida das pessoas.

Atualmente há um grande estímulo às pesquisas que desenvolvem tecnologias e produtos baseados em recursos naturais que possuem capacidade de degradação elevada sem gerar resíduos tóxicos. Esta nova área de pesquisa se denomina Química Verde. Assim, o Brasil tem investido em pesquisa e desenvolvimento através de diversas agências, dentre elas a EMBRAPA, IAC e CNPq.

A preocupação com a qualidade de vida e a preservação do planeta está associada à aplicação dos princípios da Química Verde. Princípios tais como: **i)** síntese de compostos de menor toxicidade; **ii)** preocupação com a eficiência energética; **iii)** uso de substâncias recicladas; **iv)** prevenção de acidentes através do uso de processos químicos seguros; e **v)** redução de resíduos, para prevenir a poluição desenfreada. Este novo pensamento científico incentiva a implantação de um novo modelo de currículo, de prática comercial e industrial (PRADO, 2003).

O Brasil é excepcionalmente privilegiado geograficamente possuindo condições climáticas favoráveis para o cultivo de uma grande diversidade de plantas (GUIMARÃES; WYPYCH; SAUL; RAMOS; SATYANARAYANA, 2010). Desta

variedade de plantas é possível extrair diversas substâncias, entre elas, as que estão relacionadas com a produção de compósitos biodegradáveis. Esta classe de compósitos, denominados de compósitos verdes, necessita de três componentes essenciais para a sua formação: **i)** polímeros naturais – amidos e suas variações: poli-b-(hidróxibutirato) (PHB), poli-(ε-caprolactona) (PCL), poli-b-(hidróxibutirato-co-b-valerato) (PHV-B) (ROSA; PANTANO; AGNELLI, 2002), ácido polilático (PLA); **ii)** fibras vegetais: sisal, juta, coco, bananeira, cana-de-açúcar, *Luffa Cylindrica*, curauá, bambú, etc.; e **iii)** plastificante: glicerol e glicerina oriundo da transesterificação de óleos vegetais (soja, milho, girassol) e lubrificantes (mamona, pinhão-manso, nabo-forrageiro) (ALVAREZ; TERENCE; KENRY; VAZQUEZ, 2004), (LAI; LI; YANG, 2004), (MATHEW; OKSMAN; SAIN, 2005), (PUGLIA; TOMASSUCCI; KENNY, 2003), (SHIBATA; CAO; FUKUMOTO, 2005), (TAKAGI; ICHIHARA, 2005). Esses compósitos podem ser moldados por processos como a termomoldagem e/ou extrusão.

A produção de biodiesel gera excedentes consideráveis de glicerina (cerca de 12 % em massa em relação ao óleo ou gordura adicionados para a produção do biodiesel). Segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP), no ano de 2009, a produção de biodiesel no Brasil chegou a 1.608.000 m³, o que significa uma produção de 21 mil ton. de glicerina (<www.anp.gov.br>, 2009).

A estimativa anual de resíduos sólidos oriundos da produção de banana se encontra em torno de 71.400 mil ton. e a de cana-de-açúcar é de cerca 570 milhões de ton. (IBGE, 2008). Para a fabricação de compósitos biodegradáveis aproveitam-se as fibras destes resíduos que correspondem a aproximadamente 50 % do resíduo da planta gerada. Sendo assim, o Brasil possui uma grande disponibilidade deste componente de reforço utilizado na fabricação desta classe de compósitos.

Diversas fontes de amido são produzidas no nosso País, sendo algumas refinadas e purificadas (milho, mandioca, batata, etc.) e outras não purificadas e consideradas tóxicas para serem empregadas diretamente na alimentação animal (torta de mamona).

Diante desse cenário, considerando os excedentes na produção agroindustrial brasileira e que a utilização destes produtos na forma bruta é altamente desejável, desenvolveu-se neste trabalho uma metodologia para a produção de compósitos verdes. A metodologia foi desenvolvida a partir de fibras de bananeira e de cana-de-açúcar, de amido nativo, de torta de mamona e, pela primeira vez do uso de glicerina proveniente do processo de transesterificação de óleos vegetais (GUMARÃES; SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; 2006); (GUIMARÃES; SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; CURSINO, 2006). Esta metodologia contribui com a diminuição de passivos agroindustriais para a fabricação de produtos de valor agregado maior como, por exemplo, embalagens de propriedades mecânicas baixas, pouco resistentes a ambientes úmidos e de custo baixo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Amido

O amido está presente em todas as sementes de cereais, nos tubérculos, nas raízes e, em menor proporção, no caule e nas folhas das plantas.

Nas últimas décadas houve avanços significativos no entendimento da composição dos cereais. O milho por exemplo foi vastamente estudado. Uma consequência direta desse estudo foi uma melhora genética para atender ou otimizar os seus diversos usos, tanto pela indústria de alimentos, a exemplo das moageiras, quanto pelas indústrias de alta tecnologia, como as indústrias farmacêuticas, de pneus, papéis, adesivos, filmes e embalagens biodegradáveis. O amido é muito utilizado na indústria alimentícia, como espessante e estabilizante. Desta maneira, a qualidade física e química dos grãos e os processos industriais utilizados para a produção destes produtos sofreram grande influência, tornando possível a geração de novos materiais ou de produtos com melhor qualidade, resultando na conceituação do milho como matéria-prima de alto valor (KRIEGER, 1988).

No Brasil, a produção de amido está concentrada no amido de milho e no amido de mandioca, sendo a mandioca a de maior expressão nacional. O nosso País é o terceiro maior produtor mundial de milho. A Associação Brasileira de Produtores de Amido (ABAM) estimou uma produção brasileira de amido/fécula de mandioca de 2,2 milhões ton. para 2010, atingindo a autossuficiência (www.abam.com.br, 2010).

O amido de milho está sendo usado na produção de plásticos, numa mistura de 51 % de amido e 49 % de resina plástica na fabricação de tubete, usado por empresas de mudas e de sacolas plásticas (www.abre.org.br, 2010).

O amido é uma mistura de dois polissacarídeos: amilose e amilopectina (Figura 1) (CORRADINI; LOTTI; MEDEIROS; CARVALHO; CURVELO; MATTOSO, 2005). A amilose é uma macromolécula hidrossolúvel constituída de 250 a 300 resíduos de D-glicopirranose, ligadas por pontes glicosídicas α -1,4, que conferem à molécula uma estrutura helicoidal. A amilopectina é uma macromolécula menos hidrossolúvel que a amilose, e é constituída por aproximadamente 1.400 resíduos de α -glicose ligados por pontes glicosídicas α -1,4, ocorrendo também ligações α -1,6.

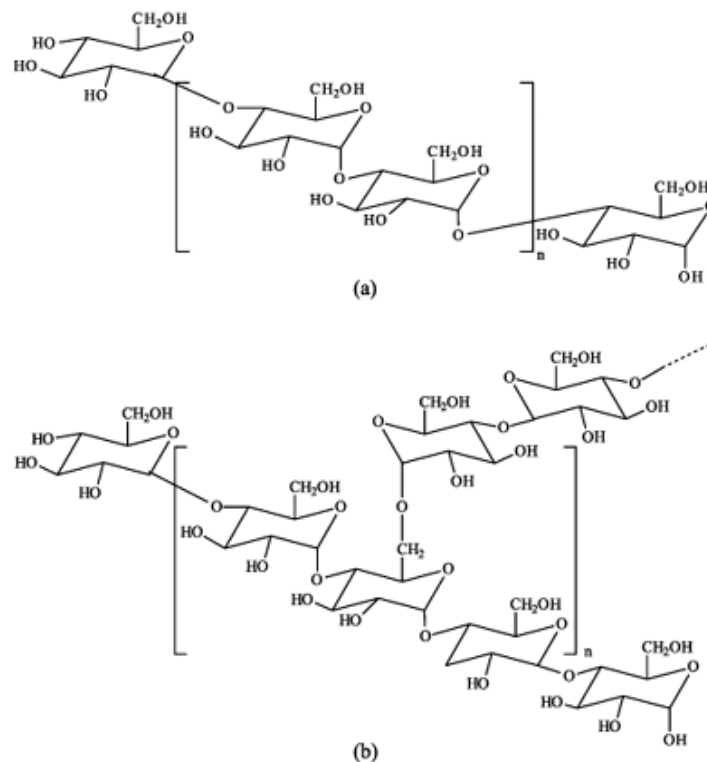


FIGURA 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DA (a) AMILOSE E (b) AMILOPECTINA

A amilopectina constitui aproximadamente 80 % dos polissacarídeos existentes no amido. O amido é sintetizado em estruturas vegetais, sendo os amiloplastos os principais responsáveis pela sua reserva nas plantas.

Em geral, o amido do milho é composto por 75 % amilopectina e 25 % amilose, existindo mutantes naturais cuja composição chega a 99 % amilopectina (seroso-waxy) ou até 50 % amilose (amilose-extender). Estudos mais recentes têm indicado ainda variações no comprimento e número de ramificações da amilopectina em milhos exóticos, com impactos importantes nas propriedades (PAES, 2008). Para o amido de mandioca a composição em média está em torno de 82 % de amilopectina e 18 % de amilose. A variação na proporção de amilose e amilopectina no amido depende evidentemente do vegetal e da região produtora.

A Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) desenvolveu tecnologia para o uso do Quinoa na produção de plástico biodegradável, que pode ser utilizado na fabricação de pequenas embalagens e sacolas plásticas. Também pode ser empregado na indústria farmacêutica e na agricultura. Testes realizados de maneira informal mostram que o biomaterial desapareceu completamente no meio ambiente após quinze dias de exposição (FARRO; MENEGALLI; SOBRAL, 2007).

2.2 Mamona (óleo e torta)

Na produção mundial de mamona, Índia, China e Brasil se destacam como os maiores produtores, sendo que os mesmos foram responsáveis por cerca de 91 % da produção na safra de 2005 (<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>, 2007). A cultura da mamoneira tornou-se um importante potencial econômico para o País,

principalmente na região nordeste onde se tornou a maior região produtora do Brasil. Em 2008 o Brasil produziu 122.140 ton. de mamona. O estado da Bahia foi responsável pela produção de 79 % da produção brasileira deste produto (IBGE, 2008).

O beneficiamento da baga de mamona gera dois produtos principais: a torta e o óleo. A torta é utilizada principalmente na adubação orgânica de solos. A presença de ricina (considerada a mais potente toxina de origem vegetal capaz de entrar nas células e se ligar a ribossomos, paralisando a síntese de proteínas e causando morte da célula), proteínas alergênicas e o alcalóide ricinina inviabilizam sua aplicação na alimentação de rebanhos (IBGE, 2008).

A torta de mamona apresenta na média a seguinte composição química: 25 % de amido, 27 % de proteína, 13 % de celulose e hemicelulose, 24 % de lignina, 1,95 % de óleo, 3,05 % de umidade e 6 % de cinza (ASSMAN, 2009).

O óleo de mamona ou de rícino extraído pela prensagem das bagas contém 90 % de ácido ricinoléico. O óleo e seus derivados têm importância em diversos setores produtivos, entre eles, têxtil, celulose e papel, tintas e vernizes, lubrificantes, plásticos, farmacêuticos e de cosméticos. A prioridade dos produtores de mamona está na exploração do óleo e seus derivados. Outro subproduto, a glicerina (subproduto da transesterificação da produção de biodiesel), tem grande aplicação na indústria farmacêutica e pode se transformar numa importante fonte de renda (SAVY FILHO, 2005).

Os teores de amido e de fibras encontrados na torta de mamona podem viabilizar a produção de matrizes na preparação de compósitos biodegradáveis (GUMARÃES; SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; 2006); (GUIMARÃES; SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; CURSINO, 2006).

2.3 Glicerol

O glicerol é produzido via química ou fermentativa. Ele é uma substância química que apresenta uma infinidade de aplicações, sendo utilizado na indústria cosmética, farmacêutica, alimentícia e química. Os processos de fabricação de glicerol são de baixa complexidade tecnológica facilitando seu uso, embora em alguns casos ainda seja elevado para algumas aplicações.

O crescente aumento na produção mundial de biodiesel (ésteres alquílicos derivados de matérias graxas de ocorrência natural, como óleos vegetais e gordura animal) gera, concomitantemente, um aumento considerável na disponibilidade da glicerina, podendo esta ser purificada e utilizada pelos diferentes segmentos da indústria.

As principais aplicações do glicerol podem estar: **i)** na indústria química, como, por exemplo, insumo para a síntese de resinas, ésteres e plásticos, responsáveis pelo consumo de 18 % do glicerol disponível; **ii)** na indústria farmacêutica, como componente de cápsulas, medicamentos, cremes e pomadas, onde seu consumo é de aproximadamente 7 % do total; **iii)** em cosméticos por ser atóxico, não irritante, insípido e inodoro, têm sido amplamente utilizado como emoliente e umectante em cremes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens em geral. Essas aplicações correspondem por 40% de seu consumo; **iv)** na indústria alimentícia, cerca de 24 % do glicerol é utilizado na composição de umectantes, além de conservar por mais tempo bebidas e alimentos, tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e de carne e ração animal seca; **v)** em outros usos (cerca de 11 %), no processamento de tabaco, a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar o ressecamento das folhas, na

composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas; e **vi**) na indústria têxtil para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras (ARRUDA, 2007) (www.biodiesel.com, 2010).

A Europa e os Estados Unidos são, atualmente, os principais centros produtores de glicerina proveniente do biodiesel. Em 2000, a produção mundial de glicerol foi de 800 mil ton. e, no mesmo ano, a produção advinda do biodiesel (Europa e EUA) foi de 80 mil ton./ano, sendo que, em 2002, esta produção atingiu cerca de 200 mil ton./ano. Naturalmente, a forte expansão que hoje se verifica na indústria de biodiesel causará uma eventual redução no valor comercial da glicerina que, mais barata, poderá ser absorvida pelo mercado como insumo para uma variedade de aplicações até hoje não exploradas por razões fundamentalmente econômicas.

É importante ressaltar que a solução do problema da glicerina, à medida que aumenta a produção de biodiesel no Brasil, passa por uma limitação importante que é a capacidade de refino instalada no país. São apenas quatro unidades de refino que, *a priori*, dificulta a absorção do volume gerado desse produto. Portanto, alternativas de uso direto deste insumo são essenciais para conferir viabilidade ao processo, particularmente se considerarmos a sua produção tipicamente descentralizada. A glicerina resultante do processo de transesterificação do biodiesel (com 80 % de glicerol) vale hoje no mercado R\$ 200,00/ton., enquanto que a bidestilada de grau farmacêutico (com 99,7 % de glicerol) pode ser vendida à R\$ 1700,00 a ton. Estudos para a purificação deste excedente de glicerina e posterior comercialização ainda estão em desenvolvimento.

Para a obtenção de biodiesel, a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em

meio básico, conforme demonstrado no trabalho de Zagonel *et al.*, (ZAGONEL; COSTA NETO; RAMOS, 1999). A reação de síntese, geralmente empregada a nível industrial, utiliza uma razão molar óleo:álcool de 1:6 na presença de 0,4 % de hidróxido de sódio ou de potássio, porque o meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido (FREEDMAN, 1986). Por outro lado, o excesso de agente transesterificante (álcool primário) faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação. Embora o processo de transesterificação apresente melhor rendimento na formação do éster, outros produtos, além da glicerina, podem ser formados dentre eles dióis de baixo peso.

2.4 Fibras Naturais

O Brasil produz diversas fibras de plantas, das quais o sisal corresponde cerca de 220.000 ton./ano (cerca de 50 % do mercado mundial) (CARVALHO; CURVELO; AGNELLI, 2001). A bananeira, o coqueiro e a cana-de-açúcar, são alguns dos exemplos de plantas que apresentam altos teores de fibras vegetais e que tiveram crescimento produtivo significativo no Brasil nos últimos cinco anos. Por exemplo, a produção de banana passou de 5.588 mil ton. em 1999 para 6.614 em 2004, significando um aumento de 18 %. Outra informação importante está na massa de fibra gerada por esta planta que pode ser nove vezes superior a massa de seus frutos. Outras culturas como a do coco e da malva também apresentaram aumentos significativos, de 61,9 % e 28 %, respectivamente, enquanto que a produção de rami, sisal e juta foram inexpressivas ou negativas em relação aos anos

anteriores, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2005).

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de banana, com 9,8 % do total, além de ser o segundo maior consumidor. Isto, deve-se ao fato da população brasileira utilizar a banana não apenas como fruta, mas também como um complemento de sua alimentação diária. O fruto da bananeira é aproveitado na culinária. As fibras geradas podem ser utilizadas como reforço alimentar na pecuária de leite e de corte, além da utilização em fabricação de artesanato.

Na região do Vale do Ribeira a banana sempre foi um dos pilares da economia, mas nunca rendeu o suficiente para tirar da região a condição de um dos quadriláteros mais pobres do Estado de São Paulo. Em Maracatu, no Estado de São Paulo, uma parceria entre uma cooperativa de agricultores (BanArte) e a Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiros (ESALQ) resultou em um manual para a utilização da palha e do fio da bananeira, extraídos do pseudocaule da planta na confecção de objetos artesanais. Atualmente, 200 pessoas trabalham com o artesanato, sendo que a maioria faz parte da BanArte, que conta com o apoio da prefeitura local. Os produtores descobriram que as fibras retiradas dos troncos podem se transformar numa riqueza quase tão importante quanto a própria banana, mesmo porque, ao extrair o cacho de bananas, a árvore precisa ser abatida (<http://miracatuando.blogspot.com/2009/12/artesanato-miracatuense.html>, 2009).

Apesar do Brasil, ser o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e apresentar inúmeros projetos no aproveitamento total da planta e no sentido de melhorar a produtividade por área plantada ou no destino inteligente dos resíduos gerados pela produção, a utilização das fibras como agente de reforço em compósitos ainda é pouco explorado. O PHB, plástico bacteriano poli-hidroxibutirato

obtido através dos subprodutos das usinas de açúcar e de álcool foi resultado de pesquisa e hoje pode ser trabalhado por injeção ou extrusão. Atualmente este tipo de plástico propicia uma utilização na indústria. Alguns exemplos estão na fabricação de vasilhames para defensivos agrícolas, de embalagens, de filmes para alimentos, de cápsulas para insumos agrícolas, de brinquedos e de material escolar, tendo a vantagem de ser um produto biodegradável e de fonte renovável (ÚNICA, 2003). Outro tipo de aplicação está no reforço em compósitos de poliésteres após o tratamento das fibras para melhorar a aderência (CAVANI; SANCHEZ, 2004). Como utilização do bagaço de cana-de-açúcar pode-se incluir matéria-prima industrial para fabricação de papel e celulose, fertilizante para plantações, combustível para termoelétricas e matéria-prima para a produção de plásticos sintéticos não derivados de petróleo (BURGUEÑO; QUAGLIATA; MOHANTY; MEHTA; DRZAL; MISRA, 2004), (AVEROUS; FRINGANT; MORO, 2001).

Grande parte das fibras naturais produzidas no Brasil tem sua utilização em aplicações convencionais, como vassouras domésticas e industriais, escovas, cordas, cestas, artigos decorativos e tapetes. As fibras podem ter aplicações têxteis e não têxteis, e para a maioria destas fibras estão sendo adaptadas técnicas modernas de processo para desenvolver novos artigos, tais como vestuário, mobílias para residências e produtos biodegradáveis. A produção de fibras naturais exige propaganda de apelo socioeconômico ou que estejam relacionadas com a área da saúde que mostrem benefícios ecológicos, pois somente deste modo ganha-se a atenção dos governos, autoridades locais, empresários e até autoridades internacionais. Com tanta diversidade de produção pode-se concluir que o cultivo e utilização destas fibras são tesouros escondidos e são as melhores opções para a diversificação da agricultura econômica no Brasil em particular; e em países do

terceiro mundo em geral. Para atingir esse objetivo, existe a necessidade de caracterização sistemática de todas essas fibras, quanto à sua estrutura e propriedades físicas, químicas e mecânicas, particularmente para as fibras do Brasil, as quais possuem informações escassas (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2001).

O uso especial de algumas fibras inclui: **i)** o uso de *Luffa cylindrica* como luva de banho; na indústria de palmilhas, de filtros para automóveis e de máquinas; de capachos, de chapéus, etc. (SINHA, 1996); **ii)** fibras de piaçava, para enchimento de bancos de automóveis, na fabricação de cordas e para isolamento térmico (MARSH, 2003). Na forma de vassouras, é importado pela Rússia, EUA e outros países para varrer neve (CHAWLA, 2003), (MOHANTY; KHAN; SAHOO; HINRICHSEN, 2000); **iii)** fibras de coco são utilizadas para confeccionar uma grande variedade de mobiliários, bancos de automóveis, colchões/sofá, vasos, etc. (BOURBAN; KARAMUK; FONDAUMIERE; RUFFIEUX; MAYER; WINTERMANTEL, 1997). Pesquisas estão sendo feitas para encontrar novas aplicações para a fibra de coco, para poder absorver toda a produção desta fibra. Os resíduos da produção de coco são utilizados como fonte alternativa de energia em fornos industriais, como botões, e vários artigos decorativos, inclusive imitações de pérola e marfim. Alexandre *et. al.* (2000) sugeriram a utilização da fibra de coco como absorvente de óleo, para enchimento de assentos de automóveis, para isolamento térmico e para a produção de cordas. Fibras de curauá são usadas como linhas de pesca pela população indígena, também como cordas, redes para dormentes, etc. (BELDZKI; GASSEN, 1999).

As fibras de modo geral são caracterizadas pela presença de celulose, hemiceluloses, lignina, entre outros (OLIVEIRA, 1997). A celulose é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (β -glicose), classificado como

polissacarídeo ou carboidrato, constituinte da parede celular das plantas em combinação com a lignina, hemicelulose e pectina.

As hemiceluloses são polissacarídeos assim como a celulose, mas que diferem desta por apresentarem vários tipos de unidades de açúcares, além de serem ramificadas e estarem presentes em menor grau de polimerização envolvendo as fibras de celulose (SANTOS, 2008). O conjunto da celulose e das hemiceluloses compõe o conteúdo total de polissacarídeos contidos na madeira e é denominado holocelulose (ZOBEL; VAN BUIJTENEN, 1989).

2.5 Compósitos

Os primeiros materiais usados pelo homem eram naturais e tinham estruturas variadas. Estes materiais possuíam propriedades uniformes embora sua microestrutura mostrasse mais de uma fase. Inicialmente os materiais foram classificados em três tipos principais: **i)** metais; **ii)** polímeros; e **iii)** cerâmicos. Apesar dos desenvolvimentos contínuos acontecendo em todos estes tipos de materiais, observava-se que estes não apresentavam propriedades ideais em muitas aplicações críticas, particularmente em tecnologias modernas, visto que estas exigiam combinações incomuns de propriedades que jamais poderiam ser encontradas nos materiais convencionais, inclusive nas ligas. Por exemplo, atualmente os materiais de engenharia precisam de uma combinação de maior módulo e tensão, ductibilidade suficiente e boas propriedades de resistência à fratura, alta resistência à temperatura, boa resistência à corrosão, estabilidade

dimensional, devem ser ecologicamente corretos e terem boa reciclabilidade, associado ao estudo do custo para uso em diferentes aplicações e estratégias de produção. Conseqüentemente, desenvolvimentos na área de processamento sofreram mudanças significativas para facilitar a adaptabilidade com os sistemas existentes para obter produtos com propriedades consistentes e possivelmente conseguir formas próximas a uma rede. Estes requisitos levaram ao conceito de “materiais compósitos”. Este tipo de material surgiu na década de 60.

Compósitos são definidos como materiais que apresentam duas ou mais fases físicas ou químicas, distintas. Uma destas fases é contínua (matriz) e a outra é distribuída e adequadamente arranjada nesta (CHAWLA, 1998), (CLYNE, 1993), (CHAWLA, 2003), (CALLISTER, 2003). Estes constituintes retêm sua identidade após o processamento, mas exibem propriedades superiores à de cada um dos constituintes isolados. Assim, os compósitos são diferentes das ligas, embora estas também consistam de dois ou mais materiais, sendo que, neste caso, os constituintes perdem suas identidades como materiais individuais. Nos compósitos, a fase contínua é chamada de matriz e a outra fase distribuída é chamada de reforço ou carga. Deste modo, a propriedade do compósito é a soma das propriedades de ambos, matriz e reforço, e em muitos casos efeitos sinérgicos são observados.

Três fatores determinam as características de um compósito: o reforço, a matriz e a interface entre eles. Eles exibem propriedades mecânicas únicas que dependem da quantidade e da maneira com que seus constituintes estão arranjados.

Os compósitos podem ser classificados como “naturais e artificiais” e subdivididos quanto ao: **i)** tipo da matriz; **ii)** tipo do reforço; **iii)** arranjo estrutural (painéis laminados tipo sanduíche) (CHAWLA, 1998), (CALLISTER, 2003). Um

exemplo de compósito natural é a madeira, que é caracterizada por fibras de celulose fortes e rígidas que estão embebidas em uma matriz de lignina. Devido às características da matriz e da carga, o material resultante pode ser considerado de baixa densidade, rígido e de boa resistência mecânica. Por outro lado, compósitos artificiais desenvolveram a partir do momento em que o homem encontrou limitações no uso dos materiais puros. Por este motivo iniciou-se a procura de materiais com melhores características. Deste modo, o desenvolvimento histórico dos compósitos artificiais originou-se a partir de argilas de depósitos do vale do Nilo. Estes compósitos artificiais eram reforçadas com fibras de plantas (arroz ou palhas) visando a confecção de tijolos de lama usados em paredes de templos, tumbas e casas (SINHA, 1996). Ambos materiais, matriz e reforço, podem ser polímeros, metais, ou cerâmicas (CHAWLA, 1998), (CLYNE, 1993), (CHAWLA, 2003), (CALLISTER, 2003), (SINHA, 1996). Já os materiais de reforço podem ser também fibras contínuas, descontínuas ou particuladas.

Compósitos de matrizes poliméricas e metálicas estão bem desenvolvidos, pois já os compósitos de materiais cerâmicos, até certo ponto, ainda não possuem a característica de agrupamento, pois além disto, compósitos de segunda geração têm sido desenvolvidos recentemente. Estes materiais podem ser descritos como compósitos híbridos (possuem dois tipos diferentes de reforço ou de carga), nanocompósitos e compósitos biodegradáveis ou ecologicamente corretos (verdes). Por outro lado, compósitos estruturais são aqueles nos quais as propriedades não dependem apenas dos materiais constituintes, mas também da geometria dos vários elementos estruturais. Os compósitos lamelares que possuem propriedades anisotrópicas são formados de duas folhas ou painéis bidimensionais. Já os painéis sanduíche consistem em duas lâminas externas fortes separadas por uma camada

de material menos denso. Deste modo, os compósitos apresentam vantagens únicas sobre os materiais monolíticos devido às propriedades toleráveis e adaptabilidade para desempenhar a função pretendida.

Outro marco no desenvolvimento de compósitos, datam da década de 1960 (SINHA, 1996), quando se iniciou a utilização de fibras sintéticas de vidro, de carbono, de aramida. Estas fibras sintéticas são baseadas em derivados de petróleo e possuem custo elevado.

Apesar dos polímeros terem contribuído para o desenvolvimento tecnológico e qualidade de vida, atualmente são motivos de grande preocupação principalmente pela baixa capacidade de reciclagem e conseqüente aumento do volume de rejeitos. Um dos maiores problemas deste material é a resistência quanto à atividade microbiana, pois muitos materiais permaneçam praticamente inalterados por décadas e até séculos quando postos no ambiente. Outro agravante como no petróleo por exemplo, está relacionado à origem, pois possui a característica de fonte não renovável.

A partir da década de 80 houve a revitalização do uso de fibras vegetais como agente de reforço nos compósitos poliméricos em substituição às fibras sintéticas. Sua utilização atraiu a atenção do ponto de vista ecológico (KANDACHAR, 2002), (NETRAVALI; CHABBA, 2003) pois apresentou algumas vantagens como por exemplo: **i)** são materiais ecologicamente corretos em todas as fases, desde o crescimento até a extração e preparação; **ii)** são de fácil processamento e geram pequena quantidade de resíduos; **iii)** são fontes renováveis e apresentam baixo consumo de energia na produção (4 GJ/ton. em comparação a fibras sintéticas que utilizam entre 25-130 GJ/ton.); **iv)** são preparadas e extraídas das plantas utilizando processos já utilizados; **v)** apresentam propriedades técnicas

comparáveis às fibras sintéticas, tal como a fibra de vidro; **vi**) apresentam isolamento acústico e absorção de vibração; **vii**) produzem polímeros naturais biodegradáveis; **viii**) geram menores teores de CO₂, CO e outros gases tóxicos na queima; **ix**) produzem baixa abrasividade às máquinas/ferramentas produzindo baixo teor de pó e causando menores riscos à saúde quando inalado durante o processo de fabricação ou extração (BOURBAN; KARAMUK; FONDAUMIERE; RUFFIEUX; MAYER; WINTERMANTEL, 1997), (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2001), (SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; AMICO; SYDENSTRICKER, 2004), (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001).

Alguns dos trabalhos incluem: poli-hidróxibutirato-co-valerato (PHBV) com fibras de folhas de abacaxi e fibras de sisal; biopolímeros com fibras de juta (especialmente na Holanda); resina adesiva de celulose (Scola Cell) com rami, fibras de cânhamo e linho (na Alemanha); resinas baseadas em óleo de soja com linho e outras fibras (nos EUA) (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000), (AVELLA; MARTUSCELLI; RAIMO, 2000), (MATTOSO; LEÃO, 2004), (WOOL *et al.*, 2002), (SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; AMICO; SYDENSTRICKER, 2004), (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001). As propriedades de alguns destes compósitos são comparáveis e até mesmo competitivas aos compósitos de vidro-epoxi, que são apropriados para várias aplicações estruturais. Mantas de sisal com diferentes tipos de adesivos são produzidas por compressão e utilizadas na indústria da construção civil (SATYANARAYANA; PAVITHRAN, 2000), (CARVALHO; CURVELO; AGNELLI, 2001). Atualmente, a maioria das fibras é utilizada por indústrias automobilísticas, têxteis associadas a outros compostos de tecnologia (CARVALHO; CURVELO; AGNELLI, 2001). Mantas de *Luffa cylindrica* mostraram algumas vantagens na preparação de composições moldadas por transferência de

compressão ou resina (RTM). Já as mantas de sisal facilitam a preparação desses materiais além de facilitar a avaliação de adesão da fibra na matriz (MATTOSO, 2004).

Fibras vegetais incorporadas em compósitos poliméricos (PFIC) foram pesquisadas durante as últimas duas décadas evidenciando-se grande interesse em várias aplicações, como por exemplo na indústria automotiva (KANDACHAR, 2002), (SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2004), (NETRAVALI; CHABBA, 2003), (BURGUEÑO, 2004), (WOOL *et al.*, 2002), (BELDZKI, 1999), (UDDIN; KHAN; ALI, 1997), (BOURBAN, 1997), (WOLLERDORFER; BADER, 1998), (WILLIAMS, 2000), (MOHANTY; KHAN; SAHOO; HINRICHSEN, 2000), (AVELLA; MARTUSCELLI; RAIMO, 2000), (KHOT *et al.*, 2001), (LIM; CHANG; CHUNG, 2001), (MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2001), (VAN DE VELDE; KIEKENS, 2002), (WOOL *et al.*, 2002). Na Alemanha, compósitos de linho/polipropileno foram utilizados em partes internas de automóveis (SATYANARYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2004), (MARSH, 2003), (SATYANARAYANA; RAMOS; WYPYCH, 2004). No Reino Unido e nos EUA, várias tentativas foram feitas para a utilização de fibras vegetais incorporadas em compósitos poliméricos (PFIC) em aplicações aeroespaciais, enquanto que os compósitos de algodão/polímero foram descritos como os primeiros polímeros reforçados por fibras (FRP) a serem utilizados pelo exército em aeronaves contendo rastreadores por radar (SATYANARAYANA; SUKUMARAN; PILLAI; ROHATGI, 1986).

Fibras vegetais incorporadas em compósitos poliméricos (PFIC) tiveram aumento considerável nos produtos de engenharia, podendo contribuir para o desenvolvimento de produto sustentável através de proporção ideal de fibra/polímero e de facilidades técnicas, econômicas e ecológicas

(SATYANARAYANA; RAMOS; WYPYCH, 2004). Num futuro próximo acredita-se que compósitos poliméricos com fibras incorporadas sejam empregados em componentes estruturais na indústria automotiva, sendo que os mesmos são atualmente somente aplicados em partes internas de automóveis (MARSH, 2003), (SATYANARAYANA; RAMOS; WYPYCH, 2004).

Fibras naturais ligninocelulósicas apresentaram-se como excelentes isolantes térmicos e acústicos (KANDACHAR, 2002), (NETRAVALI; CHABBA, 2003), (SCOTT, 2000), (SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; AMICO; SYDENSTRICKER, 2004). Fibras vegetais como as de coco, de sisal, de rami, de juta, de malva e de bananeira têm um enorme potencial e aplicabilidade na fabricação de compósitos para a construção civil, tais como, telhas, painéis, portas, janelas e cercas. O aproveitamento da planta como um todo além de reforçar os compósitos, também pode servir em matrizes poliméricas recicláveis de polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), polietileno de alta densidade (HDPE), etc., encontradas principalmente em lixos urbanos e industriais.

Alguns sistemas estudados incluem poliéster e juta, epóxi e juta, poliéster e sisal, epóxi e sisal, poliéster/fenol formaldeído e fibra de coco, poliéster e fibra de banana, poliéster com fibras de banana e de algodão, polipropileno e fibra de linho. Pisos de madeira/polímeros foram desenvolvidos e são utilizados em várias aplicações tanto comerciais como residenciais (SATYANARYANA; RAMOS; WYPYCH, 2004). Estes sistemas são menos abrasivos para estampagem e impedem a formação de quaisquer partículas aerotransportadas, encontradas em composições de fibra de vidro, que podem causar problemas respiratórios aos trabalhadores (KANDACHAR, 2002), (NETRAVALI; CHABBA, 2003), (MARSH,

2003), (SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; AMICO; SYDENSTRICKER, 2004), (KIKUCHI, 2000).

Apesar das fibras naturais possuírem características completamente biodegradáveis, as matrizes poliméricas sendo recicláveis e de origem sintética têm limitado o uso extensivo desses compósitos. Devido ao crescimento da consciência ambiental no mundo, vários governos adotaram leis para o uso de materiais naturais em muitas aplicações, sendo que muitos esforços têm sido despendidos em matrizes biodegradáveis, reforçadas com fibras naturais que podem ser denominadas de “produtos ecologicamente corretos ou verdes”. Polímeros biodegradáveis derivados do amido e óleos quimicamente modificados (ex: óleo de mamona e de soja) e agentes de reforço baseados em fibras naturais, tais como linho, apesar de possuírem propriedades mecânicas reduzidas em relação aos sintéticos, têm surgido como alternativas economicamente viáveis em algumas aplicações industriais tais como (KANDACHAR, 2002), (AVELLA; MARTUSCELLI; RAIMO, 2002), (SCOTT, 2000), (KELLER; BRUGGMANN; NEFF; MULLER; WINTERMANTEL, 2000), (WILLIAMS, 2000), (KHOT *et al.*, 2001), (AVEROUS, 2001), (WOLL *et al.*, 2002), (SATYANARAYANA; PAVITHRAN, 2000), (SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; AMICO; SYDENSTRICKER, 2004).

Por outro lado, podemos citar algumas limitações na utilização de fibras naturais em compósitos: **i)** necessita de áreas grandes de cultivo; **ii)** apresenta propriedades homogêneas, que dependem diretamente de outros fatores, tais como tipo de solo, clima, etc.; **iii)** o tempo de estocagem é pequeno; **iv)** o uso de pressão em diversas aplicações; **v)** existe a dificuldade de obter superfície uniforme e compatível com matrizes poliméricas; e **vi)** o controle da umidade, etc. (KELLER; BRUGGMANN; NEFF; MULLER; WINTERMANTEL, 2000).

Os amidos possuem características atraentes, tais como: disponibilidade natural, biodegradabilidade, baixo custo, além da possibilidade de sofrerem modificações químicas, o que pode levar a diferentes aplicações. Diversos compósitos têm sido preparados com amido e álcool vinílico, entre outros (MOHANTY; MISRA; HINRICHSEN, 2000), (MATTOSO; LEÃO, 2004), (LIM; CHANG; CHUNG, 2001), (WOOL *et al.*, 2002), (SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS; AMICO; SYDENSTRICKER, 2004), (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001), (GODBOLE; GOTE; LATKAR; CHAKRABARTI, 2003), (LEÃO; ROWELL; TAVARES, 1998). O amido também tem sua utilização na preparação de plásticos biodegradáveis, através de blendas com polietileno de baixa (LDPE) e alta densidade (HDPE).

Esforços feitos principalmente pelos países desenvolvidos no desenvolvimento de novas tecnologias e metodologias têm avançado e o futuro dos “compósitos verdes” parece excitante e promissor. Um dos problemas ainda a ser resolvido se baseia na alta solubilidade do amido em água (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001), porém alternativas de processamento estão em estudo de forma a minimizar essa desvantagem.

Outros materiais poliméricos naturais de amidos modificados estão sendo estudados e disponíveis em quantidades razoáveis produzidos pelas indústrias alimentícias, no entanto a maioria destes polímeros e fibras atualmente são para usos convencionais, incluindo indústrias automotivas e têxteis, com uma perspectiva para uma demanda elevada para algumas outras aplicações como embalagens, copos, etc. Outro produto de origem renovável, o cardanol é obtido pela destilação do líquido da castanha de caju e vêm sendo estudado como substituto natural para resinas fenólica-formaldeído. O cardanol pode ser misturado com resina fenólica-

formaldeído ampliando e complementando as resinas de forma a produzirem matrizes interessantes na produção de compósitos (POLA, 2010).

Acompanhando a tendência internacional, a maioria das pesquisas e do desenvolvimento no Brasil tem se concentrado no uso de métodos de sínteses convencionais e na avaliação nas diversas propriedades dos materiais poliméricos sintéticos (no estado virgem ou modificado) reforçados com fibras naturais (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001), (MATTOSO; LEÃO, 2004), (SATYANARAYANA; SUKUMARAM; PILLAI; ROHATGI, 1986), (POTHAN; OOMMEN; THOMAS, 2003).

Atualmente ainda é pequeno o número de grupos de pesquisa que se dedicam aos estudos de polímeros naturais reforçados com algumas fibras vegetais e com plásticos recicláveis de fontes renováveis. As aplicações de alguns destes compósitos incluem espuma de resina fenólicas/algodão/juta, polipropileno/sisal – espuma de resinas fenólicas modificadas com formaldeído (PF) usadas em partes interiores em carros (forro de teto, forro de parede traseira, etc.) produzidos pela Mercedes Benz ® (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001).

Embora alguns trabalhos sobre fibra de bananeira incorporada em polímero sintético têm sido reportados na literatura (MATTOSO; LEÃO, 2004), (KIKUCHI, 2000), neste trabalho se descreve a preparação e a caracterização de compósitos totalmente biodegradáveis. Os compósitos desenvolvidos neste trabalho são baseados em amido de milho, torta de mamona, ambos plastificados com glicerol PA e com glicerina, reforçados por fibras vegetais de bananeira e de cana-de-açúcar (GUIMARÃES; SATYANARAYANA; WYPYCH; RAMOS, 2006), (GUIMARÃES; CURSINO; SATYANARAYANA; RAMOS; SIERAKOWSKI; WYPYCH, 2007), (GUIMARÃES; CURSINO; SATYANARAYANA; RAMOS; SIERAKOWSKI;

WYPYCH, 2007), (GUIMARÃES; WYPYCH; SAUL; RAMOS; SATYANARYANA, 2010).

Testes preliminares realizados pela primeira vez neste trabalho demonstraram que a glicerina, devido à sua alcalinidade residual, produz compósitos ainda mais homogêneos e de semelhantes ou melhores propriedades que aqueles produzidos com glicerol PA. Assim, o principal coproduto da indústria do biodiesel poderá ser empregado, sem qualquer tratamento, para a produção de compósitos e de outros bens de consumo de alta demanda social através de uma tecnologia simples que poderá ser facilmente transferida para o setor produtivo, incluindo o pequeno produtor e populações de baixa renda.

3 OBJETIVOS GERAIS

Esta tese teve como objetivo desenvolver metodologias visando a preparação de compósitos biodegradáveis a partir de amido de milho (Amidex 3001) e de torta de mamona plastificados com glicerol PA e glicerina (resíduo do processo de transesterificação de óleos vegetais – produção de biodiesel), ambos reforçados com fibras vegetais de bananeira ou de bagaço de cana-de-açúcar. Além disso, serão caracterizadas as propriedades mecânicas e morfológicas destes compósitos.

3.1 Objetivos específicos

- Extrair e caracterizar os materiais fibrosos (fibras de cana-de-açúcar e de bananeira);
- Caracterizar as matérias-primas: amido de milho, torta de mamona, glicerol PA e glicerina;
- Preparar e caracterizar matrizes de amido/glicerol, amido/glicerina e seus compósitos de fibras de cana-de-açúcar e de bananeira;
- Preparar e caracterizar matriz de torta de mamona/glicerina e seus compósitos de fibras de cana-de-açúcar e de bananeira;
- Caracterizar os compósitos analisando as propriedades mecânicas e morfológicas.

4 METODOLOGIA

4.1 Matérias-primas

As amostras de amido PA utilizadas foram fornecidas pela empresa Corn Products do Brasil (denominados Amidex-3001) e a amostra de torta de mamona foi fornecida pela empresa Óleos Azevedo Indústria e Comércio.

A torta de mamona foi moída, seca e tamisada, apresentando três porções com tamanhos de grãos diferentes: 82 % menores que 40 mesh, 11,2 % entre 40 e 60 mesh e 6,8 % maiores que 60 mesh. Para a preparação dos compósitos utilizou-se a fração de 40 mesh.

O glicerol PA (denominado glicerol – **G**) utilizado foi da marca Synth e a glicerina foi a obtida do processo da transesterificação de óleos vegetais para a obtenção de biodiesel do Instituto Tecnológico do Paraná (TECPAR) (denominado glicerina - **R**).

As fibras foram obtidas dos resíduos do bagaço de cana-de-açúcar de carrinhos de caldo de cana da cidade de Curitiba-PR e dos resíduos do pseudocaule da bananeira após a colheita dos cachos de banana.



FIGURA 2 – FIBRAS VEGETAIS DO PSEUDOCAULE DE BANANEIRA, TRONCO (a), CORTADA E SECA (b) E MOÍDA EM MOINHO DE FACAS (c)



FIGURA 3 – FIBRAS VEGETAIS DA CANA-DE-AÇÚCAR, FRUTO (a), CORTADA E SECA (b) E MOÍDA EM MOINHO DE FACAS (c)

Para a preparação dos compósitos, as fibras de cana-de-açúcar e de bananeira foram separadas, lavadas com água, secas em estufa a 65°C até massa constante (Figuras 2 e 3), moídas em moinho de facas (Figura 4) e tamisadas.



FIGURA 4 – MOINHO DE FACAS DA MARCA MARCONI

4.2 Preparação dos Compósitos

Três matrizes poliméricas foram escolhidas para a preparação dos compósitos: **1)** amido de milho nativo e glicerol PA; **2)** amido de milho nativo e

glicerina; e **3**) torta de mamona e glicerina. Os compósitos (matriz + fibras) foram preparados com fibras naturais de bananeira e cana-de-açúcar.

As composições percentuais foram feitas em função da massa total termomoldada. Assim sendo, as composições variaram entre 45-35 % em relação à massa total para o amido, entre 25-35 % para as fibras, e massa constante de gliceróis (30 %). Estas quantidades foram determinadas experimentalmente com o objetivo de fabricar compósito com boa resistência mecânica. Percentagens de fibras superiores a 35 % propiciaram a formação de placas de compósitos frágeis, do tipo esfarelento. As proporções utilizadas na preparação dos compósitos de amido/plastificante/fibras foram, respectivamente: 45:30:25, 40:30:30 e 35:30:35.

As dispersões do amido/plastificante/fibras foram realizadas por processos de mistura mecânica em um misturador de haste com aletas (Figura 5), e também por mistura em cápsulas de porcelana. Uma balança analítica da marca Sartorius, modelo BP-210s, foi utilizada para as pesagens das massas das matérias primas.

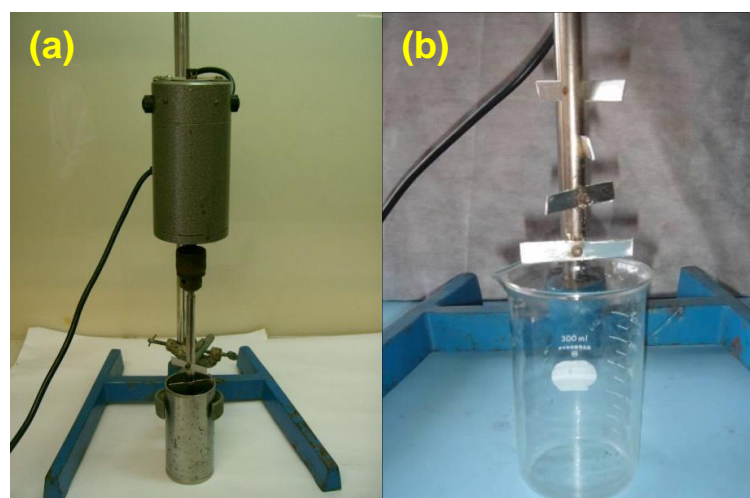


FIGURA 5 – IMAGEM (a) MISTURADOR MECÂNICO COM HASTE; (b) HASTE DE ALETAS FABRICADA EM AÇO INOX 316L

Os compósitos foram preparados na forma de placas (3 x 120 x 120 mm) em molde de aço inox 316L (220 x 220 mm) (Figura 6a) com aplicação de pressão externa e temperatura de cura controladas (Figura 6b), garantindo uniformidade na espessura das placas. As pressões e temperaturas ideais foram determinadas por preparação das placas em condições variadas (pressão 200-350 kgf/cm² e temperatura 140-190°C). As placas de compósitos foram aquecidas à 10°C · min⁻¹, até a temperatura de 160°C e mantidas nesta temperatura por 3 min.; e então resfriadas à temperatura ambiente.

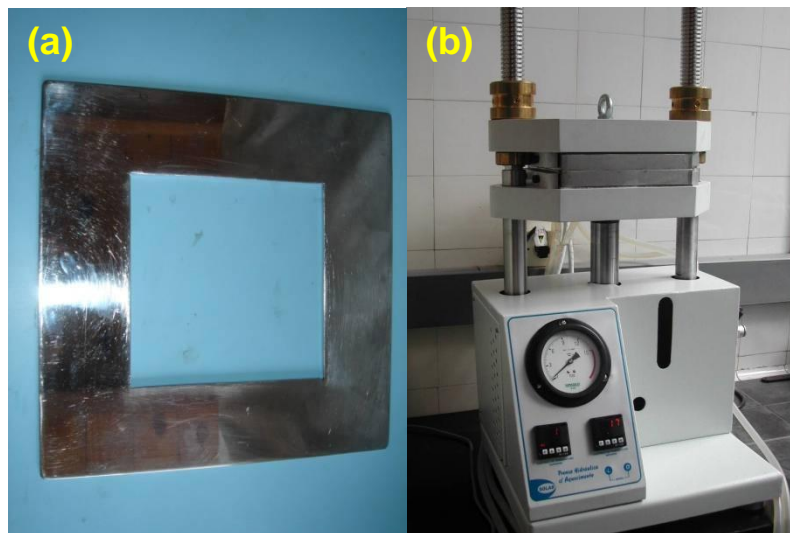


FIGURA 6 – IMAGEM DO (a) MOLDE EM AÇO INOX 316L (220 X 220 mm); E (b) PRENSA HIDRÁULICA COM CONTROLE AUTOMÁTICO DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO DA MARCA SOLAB

4.3 Cortes dos corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios de tração foram cortados no formato de gravatinhas, conforme Norma ASTM D 638M (Figura 7). Realizou-se algumas tentativas de corte destas amostras utilizando: **i)** uma faca de corte na forma de

gravatinha com um pequeno ângulo de saída. Este método provocou a quebra de um número grande de amostras e foi descartado; **ii)** um dispositivo de lâminas alinhadas paralelamente que também demonstrou-se ineficiente; e **iii)** uma máquina de corte a “laser”, resultando na solução mais viável, cujas perdas de gravatinhas foram minimizadas e os erros sistematizados (queima da borda), e por isso esta metodologia foi adotada. Nestes corpos de prova as laterais ficaram carbonizadas (Figuras 8 e 9).

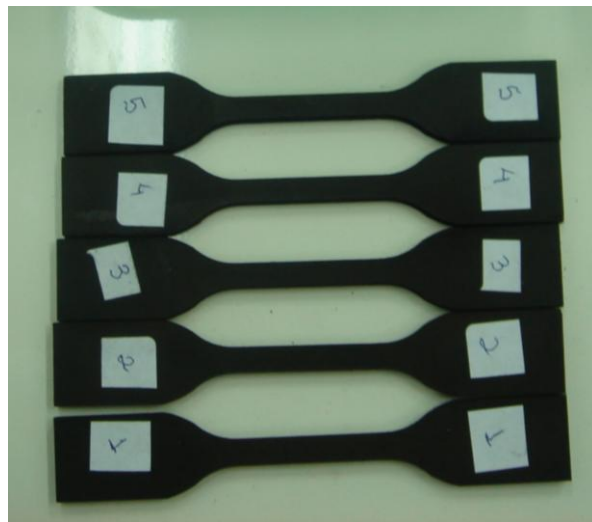


FIGURA 7 – AMOSTRAS CORTADAS NA FORMA DE GRAVATINHAS SEGUNDA A NORMA ASTM D 638M



FIGURA 8 – AMOSTRA DE COMPÓSITO APÓS O CORTE A “LASER” COM A BORDA CARBONIZADA

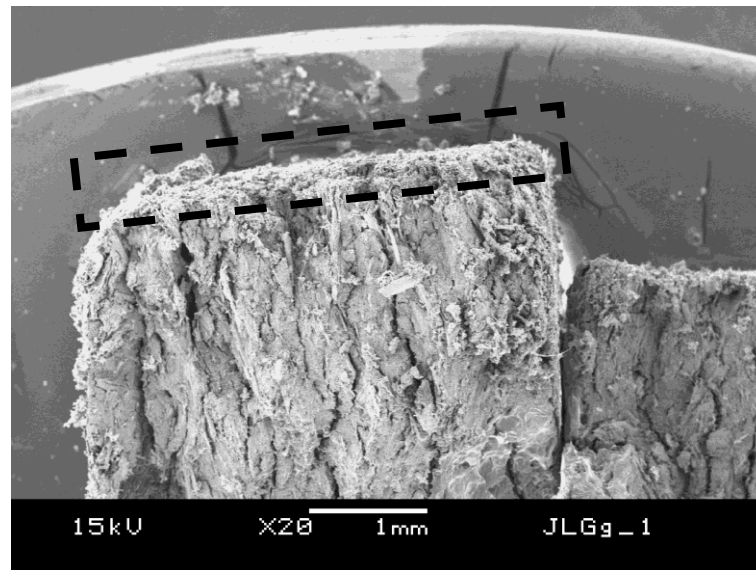


FIGURA 9 – MICROGRAFIA DA BORDA CARBONIZADA PELA AÇÃO DO CORTE A “LASER”

4.4 Caracterização das Matérias-Primas e dos Compósitos

As análises termogravimétricas (TGA) realizaram-se em um analisador Shimadzu modelo TGA-50TA com a finalidade de avaliar a perda de massa em função da temperatura tanto das matérias primas quanto das substâncias nos compósitos. A amostra foi aquecida a uma taxa de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ entre 25 e 800°C utilizando uma atmosfera oxidante de ar ($20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

A caracterização química das fibras foi realizada pelo método de Klason de acordo com a norma ABNT NBR9656 (Associação Brasileira de Normas Técnicas), analisando-se os conteúdos de lignina, holocelulose, celulose, hemicelulose e umidade.

Na técnica de difração de raios-X utilizou-se um difratômetro Shimadzu – modelo XRD 7000. O difratômetro foi operado a 40 KV e 30 A, com radiação K_{α} Cu

1,5418 Å usando a varredura $\theta - 2\theta$ na geometria Bragg-Brentano. A velocidade da varredura utilizada foi de $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ com um tempo de contagem de 1/8 segundos por ponto. Esta técnica revela a cristalinidade dos compostos e foi utilizada para caracterizar as matérias-primas.

Um espectrofotômetro BIORAD, duplo feixe, foi utilizado na caracterização espectroscópica na região do infravermelho. Os materiais foram preparados na forma de pastilhas preparadas pela mistura dos compósitos com o brometo de potássio PA (KBr), prensados em prensa hidráulica com 8 kgf de pressão por 10 minutos. Os espectros foram obtidos pela integração do acúmulo de 100 espectros com resolução de $2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ entre 400 e 4000 cm^{-1} . Esta técnica permitiu identificar os grupos químicos nos compostos, através das medidas da energia das vibrações ao receber radiação eletromagnética. Para que uma vibração apareça no espectro infravermelho, as ligações químicas precisam apresentar uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração.

Para os ensaios de tração, utilizou-se uma máquina universal de tração marca INSTRON, modelo 5960, utilizando-se uma célula de carga de 500 kg e velocidade de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ baseado na Norma ASTM D 638M. Os corpos de prova (gravatinhas) foram cortados em uma máquina de corte a laser de CO_2 da marca GRAVOGRAPH LS-100, com potência de 30 W e velocidade de corte de $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

A microestrutura e a morfologia das fibras e dos compósitos antes e após os ensaios mecânicos, foram obtidos por microscopia óptica através de um microscópio óptico da marca Zeiss modelo M1, com aumento máximo de 2000x, e através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), em um microscópio eletrônico JEOL – modelo JSM-6360 LV, empregando 15 KV, uma distância de trabalho de 35 mm e

um “spot size” de 35. Através destas técnicas verificou-se a dispersão das fibras nas matrizes poliméricas e obteve-se informações das interfaces envolvidas, além de outras características morfológicas como a forma do lúmen, espessura celular.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das fibras de bananeira e de cana-de-açúcar

5.1.1 Composição química das fibras

A Tabela 1 contém os valores da composição química das duas fibras utilizadas nesta tese.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR

Componente	Bananeira %	Cana-de-açúcar %
Umidade	8,57 ± 0,19	9,21 ± 0,01
Cinzas	4,14 ± 0,92	2,75 ± 0,19
Holocelulose	51,38 ± 0,08 (50,41 ± 0,67)*	71,39 ± 0,60
Celulose	50,15 ± 1,09	54,87 ± 0,53
Hemiceluloses	0,77 ± 0,58	16,52 ± 0,56
Lignina Klason	17,44 ± 0,19	23,33 ± 0,02
Cristalinidade (Ic)**	39	48

*Conteúdo de holocelulose determinado em duplicata, devido ao primeiro valor baixo (BUSCHLE-DILLER; ZERONIAN, 1992).

** Análise em duplicata.

Os teores de umidade da fibra de bananeira e de cana-de-açúcar foram respectivamente iguais a 8,57 e 9,21 %. Estes valores são compatíveis com os descritos na literatura (NOLASCO; SOFFNER; NOLASCO, 1998). Entretanto, estão no limite para a preparação de compósitos para a metodologia proposta neste trabalho. A presença de água pode promover o aparecimento de bolhas no interior dos compósitos. Por se tratar de resíduos de indústrias de transformação de outras matérias-primas, o controle de umidade das fibras foi mantido em patamares de massa constantes. O valor de umidade pode ser entendido como a tendência destas fibras interagirem com grupos polares, tal como o íon hidroxila, presentes na molécula de água e outros compostos orgânicos polares.

Para a fibra de bananeira as quantidades de holocelulose e celulose são inferiores aos valores descritos na literatura, respectivamente 66-73 % e 60-65 %. A quantidade de lignina é no mínimo 50 % superior ao valor descrito na literatura (5-10 %) (NOLASCO; SOFFNER; NOLASCO, 1998).

Para as fibras de cana-de-açúcar as quantidades de holocelulose, celulose, lignina e cinzas são similares aos valores divulgados na literatura, sendo respectivamente iguais a 50-84 %, 32-55 %, 19-25 % e 1-4 %. Somente o valor da quantidade de hemicelulose é inferior ao encontrado na literatura (27-32 %), (ALMEIDA; BOYNARD; MONTEIRO, 2000), (FILHO; BADR, 2004), (HOREAU; TRINDADE; SIEGMUND; CASTELAN; FROLLINI, 2004).

De modo geral, pode-se dizer que a composição química destas fibras depende de fatores como: **i)** espécie e variedade da planta; **ii)** tipo de solo utilizado no cultivo; **iii)** condições climáticas; **iv)** parte da planta da qual a fibra foi extraída; e **v)** idade da planta (ROWELL; HAN; ROWELL, 2000), (SATYANARAYANA; GUIMARÃES; WYPYCH, 2007). Outro fator que pode ser citado é a metodologia

utilizada nessas análises. Para os casos em que a soma dos constituintes lignocelulósicos não confirma o valor de 100 %, (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005) atribuiu-se as seguintes razões: **i)** perda de proteína ou de polissacarídeo no processo de isolamento da celulose e/ou perda de açúcar resultante da reação inversa durante a hidrólise; **ii)** sobreposição de alguns dos constituintes, tais como resíduo de lignina em celulose ou em cinza; **iii)** nitrogênio ou outros materiais nos extrativos; **iv)** presença de algumas impurezas na proteína ou de produtos de degradação do polissacarídeo na lignina; e **v)** presença de cera/óleo não quantificada e outros componentes químicos.

A quantidade de cinzas para a fibra de bananeira provavelmente está associada à presença de minerais típicos de solos onde a cultura ocorreu, como por exemplo, grupamentos silanos para solo do tipo argiloso.

5.1.2 Análise térmica das fibras

O resultado obtido na análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) para as diferentes fibras estão representados nas Figuras 10 e 11. Para os dois tipos de fibras observou-se uma primeira perda de massa até 100°C, atribuída à perda de água presente na fibra, respectivamente iguais a 5 % e 8,2 % para as fibras de cana-de-açúcar e de bananeira. Estes valores estão em concordância com os valores obtidos na análise química (Tabela 1).

Uma segunda perda de massa é observada em 321°C e 337°C, para as fibras de cana-de-açúcar e de bananeira, respectivamente correspondendo à perda

de massa de 50 % e 60 %. Estes valores são equivalentes aos teores de celulose e hemicelulose presentes nas fibras, podendo-se, desta forma, atribuir esta perda de massa à degradação térmica destas substâncias.

Uma terceira perda de massa é observada em 445°C (20 %) e 462°C (27 %), para as fibras de cana-de-açúcar e de bananeira, respectivamente. Estes valores também são comparáveis com a quantidade de lignina determinada na análise química. Atribuiu-se esta perda de massa à degradação de lignina. Provavelmente, a presença de grupos funcionais ligados mais fortemente na lignina para a fibra de bananeira pode justificar a sua maior dificuldade de decomposição.

Finalmente, acima de 500°C a curva não atinge o valor de percentagem zero, indicando a presença de 4,1 % e 2,7 % de cinzas, respectivamente, para as fibras de cana-de-açúcar e bananeira. Estes valores são atribuídos a presença de compostos inorgânicos.

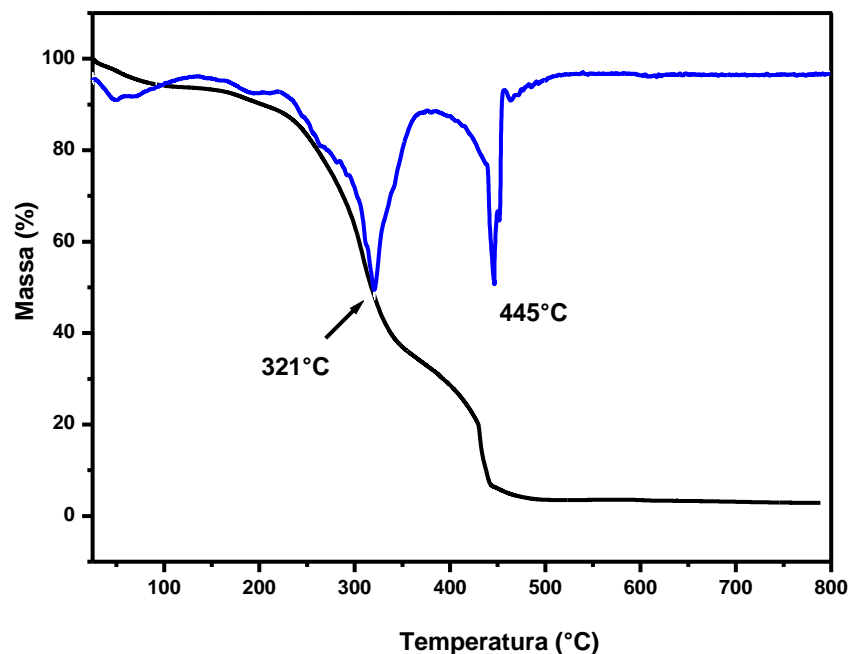


FIGURA 10 – CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E A DERIVADA PARA A FIBRA DE CANA-DE-AÇÚCAR

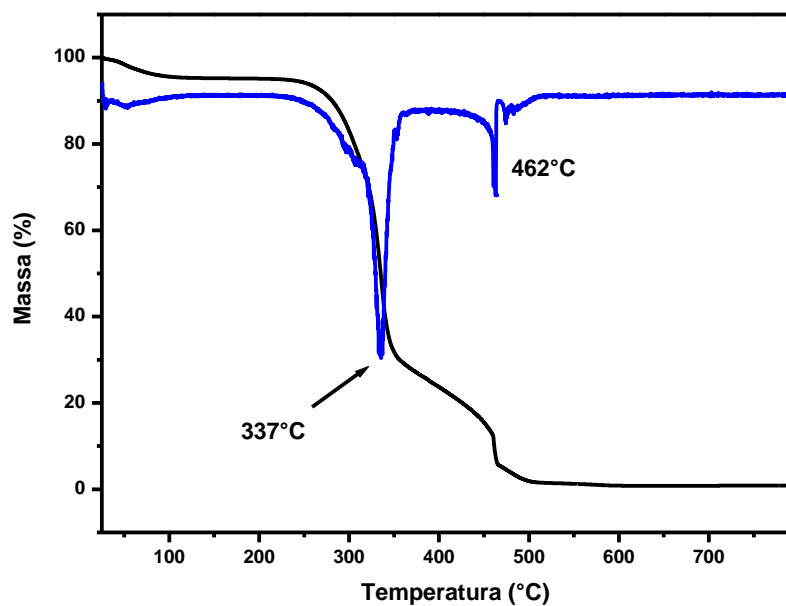


FIGURA 11 – CURVAS DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E A DERIVADA PARA A FIBRA DE BANANEIRA

5.1.3 Espectrometria na região do infravermelho para as fibras

Os espectros na região do infravermelho para as duas fibras estão representados na Figura 12. Nos espectros existem picos que são características de grupos funcionais químicos presentes nas fibras, sendo que os principais estão destacados na Tabela 2.

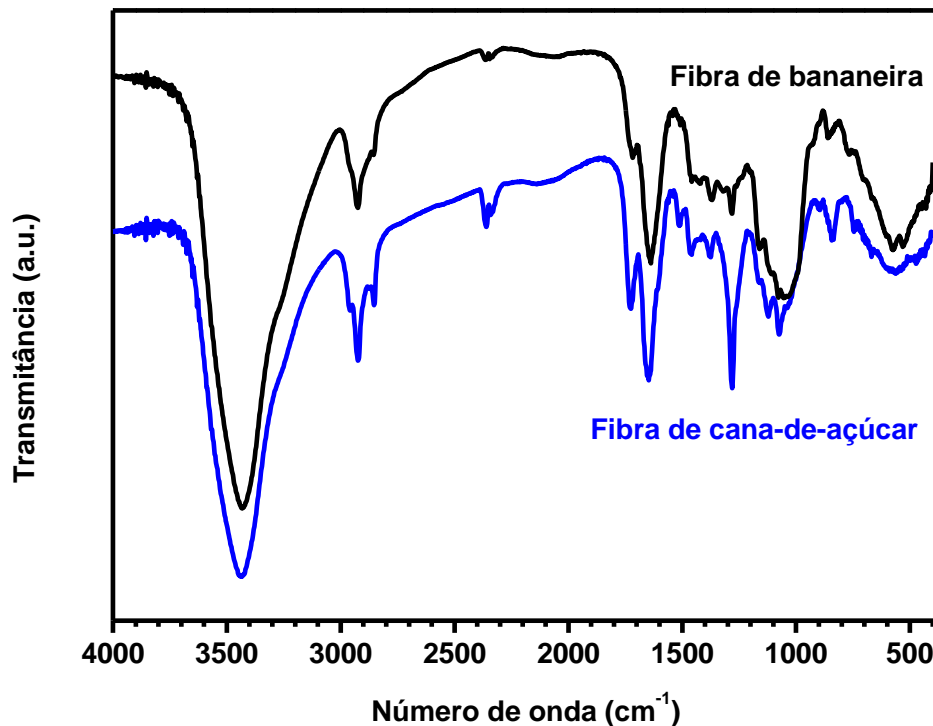


FIGURA 12 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA AS FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR

TABELA 2 – ATRIBUIÇÕES DOS PICOS OBSERVADOS NO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR (NORMALIZADOS)

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3430	O – H $\nu_{\text{intramolecular}}$ e $\nu_{\text{intermolecular}}$
2970	C – H ν aromático
2925, 2845	C – H ν alifático
1730	C = O ν (não conjugado)
1650	C = O ν_{acoplada} (conjugado) e C – N
1280	C – O
1120, 1075	C – O e O – C – C ν
850, 840	C – H aromático

ν – deformação axial. Atribuições em Silverstein, *et al.*, 1979 e em Saliba, *et al.*, 2001

O pico na região de 3430 cm^{-1} é atribuído ao estiramento do O – H. Este grupo é comum para as duas fibras, estando presente na celulose e seus derivados, lignina e água. O alargamento deste pico é devido à presença de interações tipo hidrogênio.

A região entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ compreende três picos atribuídos ao estiramento do grupo C – H de anel aromático (2970 cm^{-1}) e de C – H alifático (2925 e 2845 cm^{-1}).

O pico centrado em 1730 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento não conjugado C = O (vibração de ácidos carboxílicos alifáticos e cetonas), devido principalmente aos grupos hemicelulósicos. Este pico é pouco definido para a fibra de bananeira, o que pode ser atribuído à menor quantidade de hemicelulose nesta (estando de acordo com o resultado da análise química, Tabela 1).

A presença de grupamento carbonila conjugado (C = O), típico da lignina, pode ser observada em 1650 cm^{-1} .

O pico em 1280 cm^{-1} pode ser atribuído ao grupamento C – O presente nos anéis guaiacílicos da lignina.

Os picos na região entre $1120\text{-}1075\text{ cm}^{-1}$ são referentes ao estiramento das ligações C – O – C e C – O, presentes na ligação glicosídica, nas moléculas que compõem a macromolécula de lignina e também em alcoóis secundários (C – O).

Os picos centrados em 850 e 840 cm^{-1} são devidos a ligações C – H presentes nos grupos aromáticos em holoceluloses, celulose e ligninas.

Picos de menores intensidades podem ser observados na região entre $1470\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ referentes a ligação (C – C) dos anéis aromáticos. A vibração do grupo C = C do esqueleto aromático presente na lignina aparece em 1520 cm^{-1} .

Os espectros para as fibras (Figura 12) são compatíveis com os apresentados na literatura (BILBA; OUENSANGA, 1996), (BILBA; ARSENE; OUENSANGA, 2007), (TANOBE; MUNARO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005).

5.1.4 Morfologia das fibras

Poucos estudos discutem sobre a morfologia das fibras. As Figuras 13a e 13b mostram a seção transversal das duas fibras obtidas pela microscopia óptica. Observa-se nos dois tipos de fibras que ocorrem variações na estrutura, considerando o tamanho, a forma e o arranjo das células. Para a fibra de cana-de-açúcar (Figura 13a) observa-se a presença do lúmen (canal central da fibra) e a seção transversal mostra uma superfície do tipo circular. Para a fibra de bananeira (Figura 13b) observa-se a ausência do lúmen e formas variadas da seção transversal, ou seja, tanto do tipo circular quanto mais alongada.

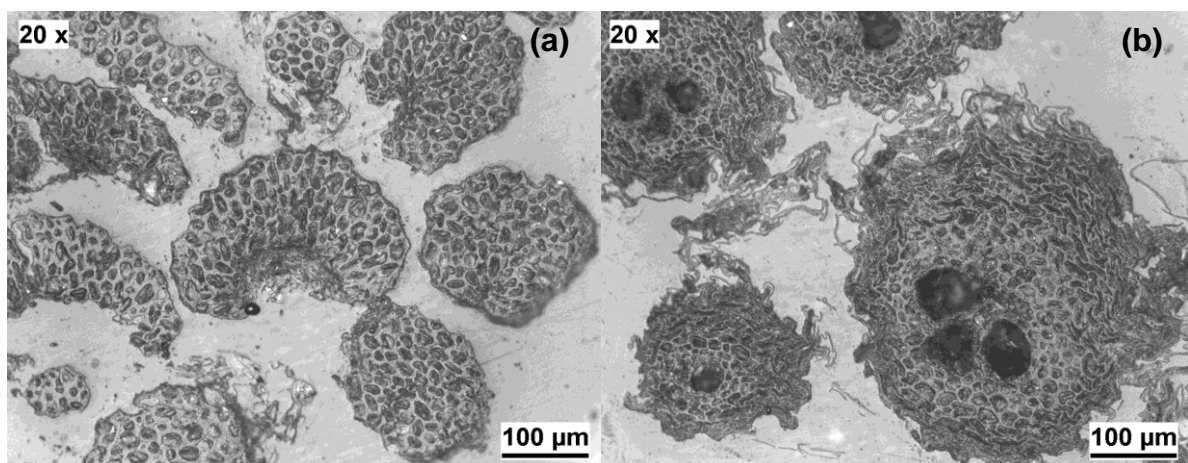


FIGURA 13 – MICROGRAFIA ÓPTICA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS FIBRAS: (a) BANANEIRA E (b) CANA-DE-AÇÚCAR

As Figuras 14 e 15 mostram as seções transversais das mesmas fibras obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

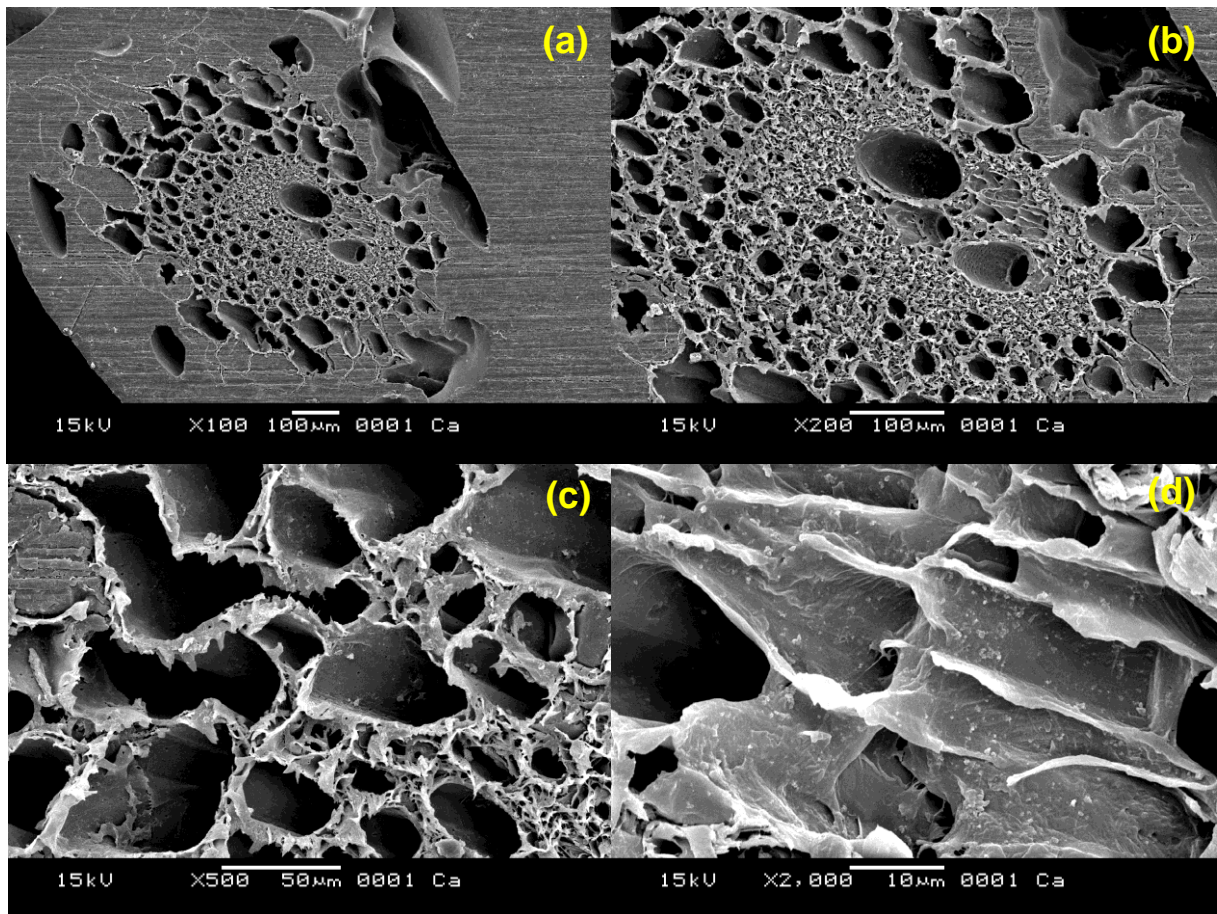


FIGURA 14 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS FIBRAS DE CANA-DE-AÇÚCAR EM DIFERENTES AMPLIFICAÇÕES (a-100x, b-200x, c-500x e d-2000x)

A fibra de cana-de-açúcar revela um lúmen circundado de uma região adensada de poros de tamanhos pequenos seguida de outra região com poros maiores (região menos densa da fibra), mostradas nas Figuras 14a e 14b. A Figura 14c mostra a região mais externa da fibra onde o formato dos poros é irregular ora mais arredondado ora mais alongado. Na Figura 14d observa-se a uniformidade das paredes internas dos poros.

Para maiores ampliações das células (Figura não mostrada), as fibras mostraram formas helicoidais dos microfibrilos aglutinados pela lignina. O interior destes microfibrilos mostra um arranjo longitudinal em alguns casos.

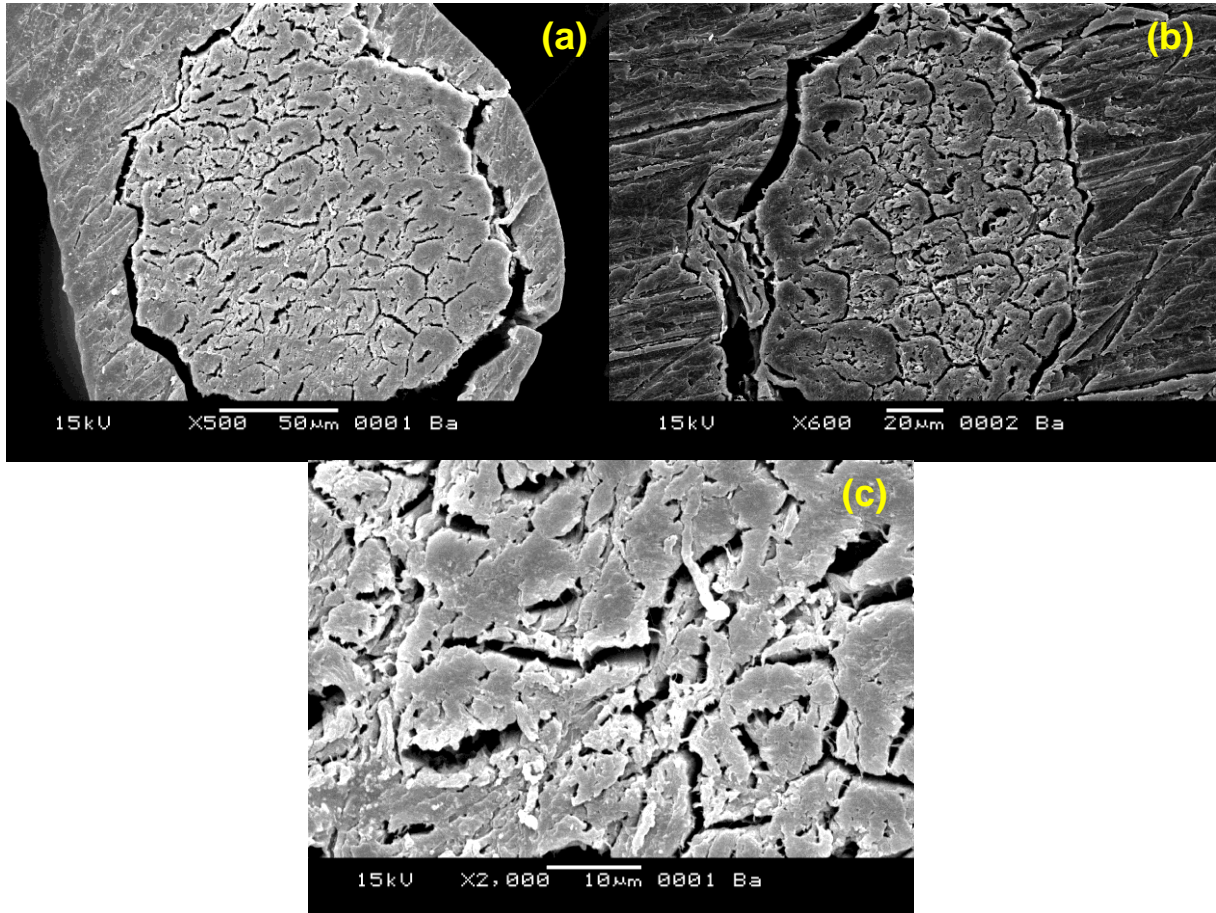


FIGURA 15 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DAS FIBRAS DE BANANEIRA EM DIFERENTES AMPLIFICAÇÕES (a-500x, b-600x, e c-2000x)

Para a fibra de bananeira observa-se uniformidade na distribuição de poros que são de forma alongada (Figuras 15a e 15b). Na Figura 15c observa-se nitidamente que as paredes das fibras são mais espessas quando comparadas com as fibras de cana-de-açúcar. O tamanho dos poros é em média vinte vezes menor que o da cana-de-açúcar.

A Tabela 3 contém os dados relativos ao comprimento e diâmetro de fibras de cana-de-açúcar e de bananeira e também percentuais encontrados após a preparação das fibras (secagem, moagem e tamisação).

TABELA 3 – VALORES DA PERCENTAGEM E DO DIÂMETRO PARA DIFERENTES COMPRIMENTOS DAS FIBRAS

Fibra	Comprimentos menores de 1,5 mm		Comprimento entre 1,5 e 3,0 mm		Comprimentos maiores de 3,0 mm	
	Quantidade (%)	Diâmetro (μm)	Quantidade (%)	Diâmetro (μm)	Quantidade (%)	Diâmetro (μm)
Bananeira	57	280	37	320	6	67
Cana	7	233	84	312	9	312

Para a fibra de bananeira a maior quantidade refere-se ao comprimento das fibras menores de 1,5 mm. Por outro lado, para as fibras de cana-de-açúcar, a maior quantidade foi encontrada para o tamanho de fibra entre 1,5 e 3,0 mm.

Os valores do diâmetro médio para cada tipo de fibra (Tabela 3) foram obtidos a partir de um mínimo de 100 medidas para cada fibra, levando-se em consideração a variação do tamanho da fibra. Para o comprimento de fibra entre 1,5 e 3,0 mm (tamanho intermediário) observou-se que os diâmetros para as fibras de bananeira e de cana-de-açúcar são maiores do que para os outros dois comprimentos.

Combinando-se os fatores quantidade de fibra obtida para um determinado comprimento e diâmetro, com a melhor condição para preparar os compósitos, os comprimentos de fibra entre 1,5 e 3,0 mm para a fibra de cana-de-açúcar e de até 1,5 mm para as fibras de bananeira foram escolhidos para preparar os compósitos.

5.1.5 Difração de raios-X das fibras

Os difratogramas para as duas fibras utilizadas (Figura 16) foram similares aos reportados para outras fibras lignocelulósicas exibindo principalmente a estrutura da celulose I (estrutura comum observada em plantas) (CHEETHAM; TAO, 1998), representados pelos planos difratados em 2θ iguais a 23, 15 e 12° e indexados respectivamente em $d = 5,99, 5,33$ e $3,93$ Å. As linhas de difração mais intensas observadas podem estar associadas à presença de holocelulose e de celulose cristalinas. As linhas estreitas sobrepostas ao difratograma da fibra de bananeira indicam a presença de compostos inorgânicos (cinzas) nesta fibra que está em maior quantidade do que para a fibra de cana-de-açúcar (em concordância com os resultados da análise química mostrados na Tabela 1).

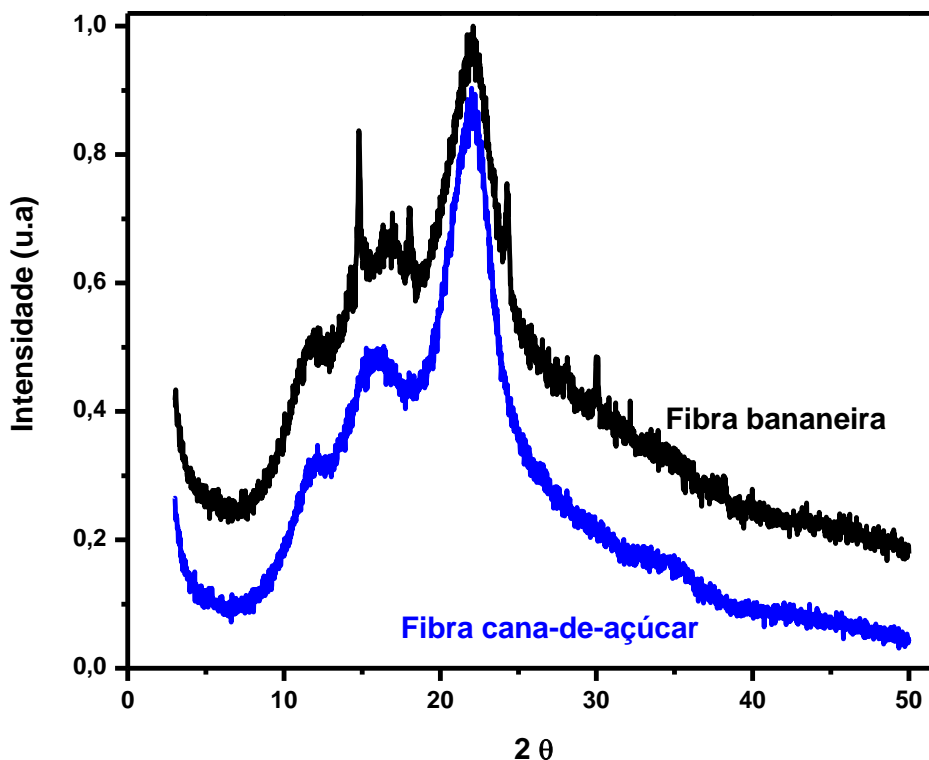


FIGURA 16 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA AS FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR

Os índices de cristalinidade iguais a 39 % e 48 %, respectivamente, para a fibra de bananeira e de cana-de-açúcar indicam maior cristalinidade para a fibra de cana-de-açúcar. Dois fatores podem contribuir para esta diferença de cristalinidade: **i)** crescimento orientado das fibras e **ii)** composição química. Como observado na micrografia eletrônica (Figura 14) as paredes das fibras de cana-de-açúcar são mais finas, sugerindo que elas são formadas por substâncias que estão orientadas de forma a contribuírem para uma maior cristalinidade se comparadas às fibras de bananeira. De acordo com Oliveira (OLIVEIRA, 2010) o aumento da quantidade de celulose ao longo da fibra contribui para este aumento na cristalinidade. A análise química revelou que a quantidade de celulose é cerca de 5 % maior para a fibra de cana-de-açúcar.

A cristalinidade da fibra de bananeira (Figura 16) foi descrita pela primeira vez através dos dados coletados neste trabalho (GUIMARÃES; FROLLINI; SILVA; WYPYCH; SATYANARAYANA, 2009). O valor da cristalinidade para a cana-de-açúcar foi similar ao descrito em outros trabalhos (HOREAU; TRINDADE; SIEGMUND; CASTELAN; FROLLINI, 2004), (TRINDADE; HOREAU; RUGGIERO; FROLLINI; CASTELAN, 2004).

5.2 Caracterização do amido de milho

Segundo o fabricante do amido utilizado neste trabalho, Corn Products do Brasil, o Amidex-3001 é um amido de composição química com teores de amilopectina superior a 90 % e com baixa absorção de umidade.

5.2.1 Análise termogravimétrica do amido de milho

A curva obtida na análise termogravimétrica (TGA) e a sua derivada (DTG) para o amido de milho estão representadas na Figura 17. Observa-se perda de massa em torno de 10,8 % para temperaturas até 100°C, atribuída à água de adsorção, seguida de perda de 49,4 % em torno de 315-320°C, referente à queima de amido. A decomposição seguinte que ocorre entre 450-500°C corresponde a 36,2 % da perda de massa pela queima do total de matéria orgânica, restando 3,6 %, que pode ser associado a compostos inorgânicos presentes nos vegetais

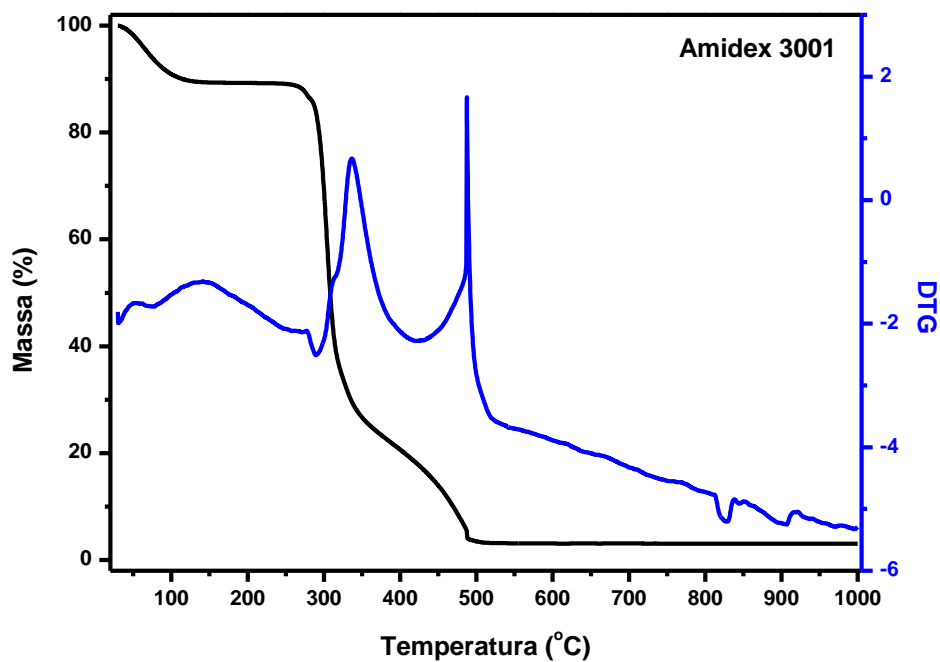


FIGURA 17 – CURVAS DE TGA E DTG PARA O AMIDO DE MILHO (AMIDEX 3001)

5.2.2 Difratometria de raios-X

O difratograma de raios-X para o amido (Figura 18) contém planos difratados principais em $2\theta = 15,2, 23,2^\circ$ um dubleto em 17 e 18° e um ombro em 12° . Um pequeno ombro próximo a 20° pode estar associado à água de hidratação. A ausência de pico em $2\theta = 5^\circ$ juntamente com o padrão dos picos mencionados acima são indicativos de que o amido é do tipo A (CIACCO; TEIXEIRA; TAVARES, 1998) possuindo baixo teor de amilose (5-10 %) (CHEETHAN; TAO, 1998). Este resultado está coerente com a pureza do amido divulgada pelo fabricante.

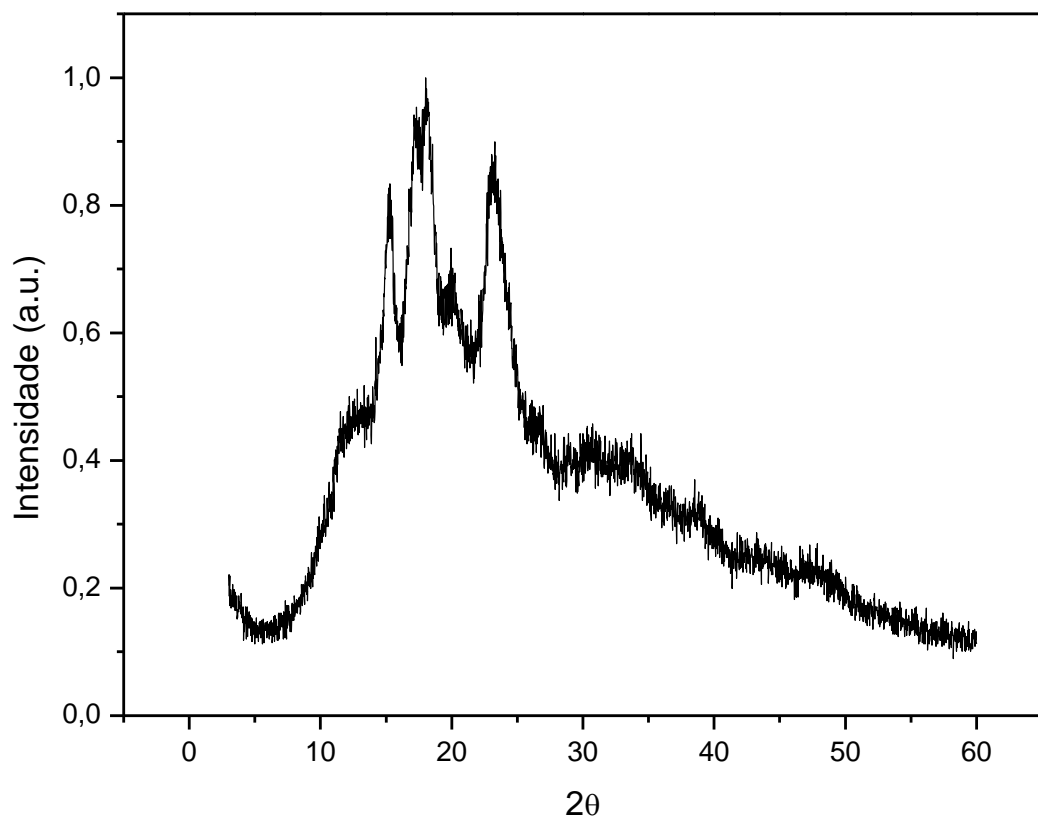


FIGURA 18 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA O AMIDO DE MILHO (AMIDEX 3001)

5.3 Caracterização da Torta de mamona

De acordo com a empresa Azevedo & Óleos Indústria e Comércio (www.azevedooleos.com.br), a torta de mamona apresenta valor de pH igual a 6,5 quando colocada em água numa proporção de 1:10 possuindo composição de: 75 % de matéria orgânica, 9 % de umidade, 5 % de nitrogênio e 14 % de resíduos inorgânicos.

De acordo com a Assman *et al.* (ASSMAN, 2009), a torta de mamona utilizada nesta tese é composta quimicamente por: 25 % de amido, 27 % de proteína, 13 % de celulose e hemicelulose, 24 % de lignina, 1,95 % de óleo, 3,05 % de umidade e 6 % de cinza. Ainda, a torta de mamona contém cerca de 49 % de componentes que contribuem para a interação matriz plastificante. Além disso, os 25 % de amido presentes torna este material atraente para a preparação de biocompósitos, devido às interações moleculares e intercruzamento das cadeias.

5.3.1 Extração da quantidade de óleo da torta de mamona

Durante a preparação dos primeiros compósitos utilizando o resíduo sólido de mamona, observou-se o aparecimento de porções de óleo sobre as placas de moldagem. Embora essa quantidade de óleo sobre o molde aparentemente não tenha provocado problemas na processabilidade dos compósitos, optou-se em extrair o óleo do resíduo de mamona para se analisar este efeito. Três amostras

foram submetidas ao processo de extração de óleo e os resultados estão descritos na Tabela 4.

TABELA 4 – RESULTADO DOS ENSAIOS DE EXTRAÇÃO VIA “SOXLET” COM SOLVENTES DE ÓLEO RESIDUAL DE 3 FRAÇÕES DA TORTA DE MAMONA

Ensaio	Massa total de torta (g)	Massa após extração (g)	Massa de óleo extraído (g)	Rendimento da torta (%)	Rendimento do óleo (%)
I	213,68	201,61	5,16	94,35	2,41
II	195,66	180,73	5,04	92,36	2,57
III	83,07	79,031	2,18	95,14	2,62

De acordo com os ensaios realizados, a percentagem de óleo residual teve um valor médio de 2,53 %. Porém, segundo a empresa Azevedo & Óleos Indústria e Comércio (<www.azevedooleos.com.br>), que comercializa a torta de mamona, o teor residual de óleo estaria na faixa de 1,5 %. Esta diferença pode estar associada à diferença de metodologia utilizada nos ensaios.

5.3.2 Análise termogravimétrica da torta de mamona

A Figura 19 mostra as curvas de TGA/DTG para a amostra de torta de mamona denominada não tratada. Em 100°C ocorreu perda de massa de 5,7 %, devido ao conteúdo de água de hidratação e adsorção. Em 304°C observou-se perda de 53,2 %, provavelmente pela combustão de compostos orgânicos voláteis, tais como resíduos de óleos vegetais. Em 380°C a perda de massa foi de 38 % e pode ser atribuída à combustão de compostos de cadeias carbônicas média e longa,

enquanto que o restante (3,1 %) pode estar associado à formação de fuligem e de resíduos de compostos inorgânicos como fosfatos, sulfatos e silicatos.

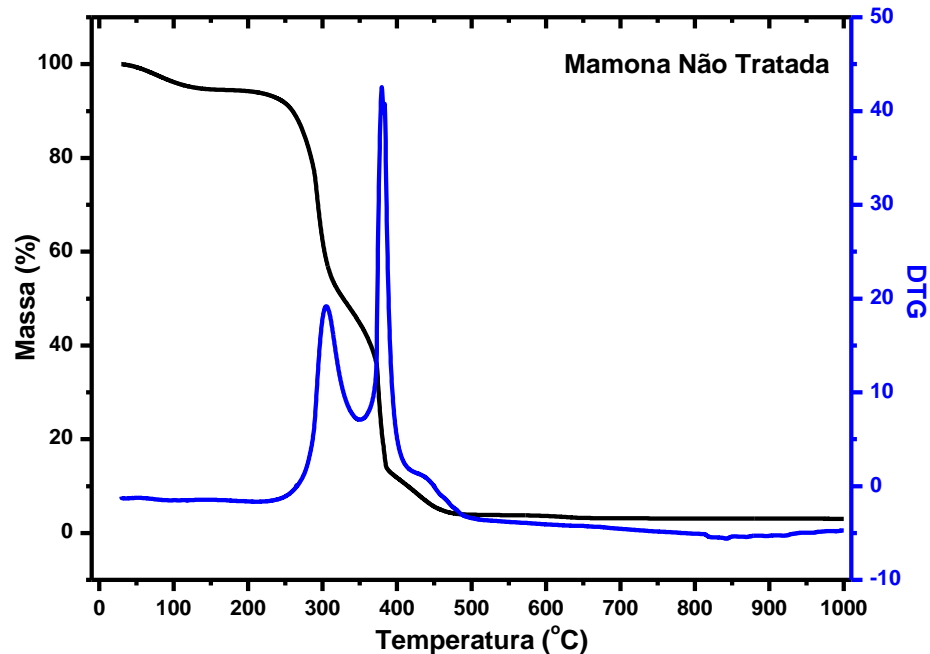


FIGURA 19 – CURVAS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA TORTA DE MAMONA NÃO TRATADA

A Figura 20 mostra as curvas de TGA/DTG para a amostra de torta de mamona tratada. Em 100°C ocorreu a perda de massa de 7 % a devido à água de hidratação ou de adsorção. Em 275°C a perda de massa foi de 30,3 % atribuída à combustão de material orgânico de cadeia carbônica curta. Em 409°C ocorre perda de massa de 31 % devido à oxidação de compostos de cadeia carbônica média, seguida de perda de 18,3 % atribuída à combustão de compostos de cadeia carbônica mais longa entre 420-510°C. Acima desta temperatura observou-se a perda de 13,4 % devido à presença de compostos inorgânicos, provavelmente fosfatos, sulfatos e silicatos contidos na amostra.

O processo de extração de óleos residuais diminuiu a energia térmica do processo atribuído à degradação de compostos de cadeia carbônica curta (de 304 °C para 275°C). O percentual de perda de massa para este processo diminuiu em torno de 23 %, indicando que o processo de extração efetuado retirou tanto compostos de cadeia carbônica curta quanto óleo presente na torta de mamona. Também pudemos observar que o processo de extração permitiu distinguir processos de degradação térmica atribuídos a cadeia carbônica média e longa entre 400 e 500°C.

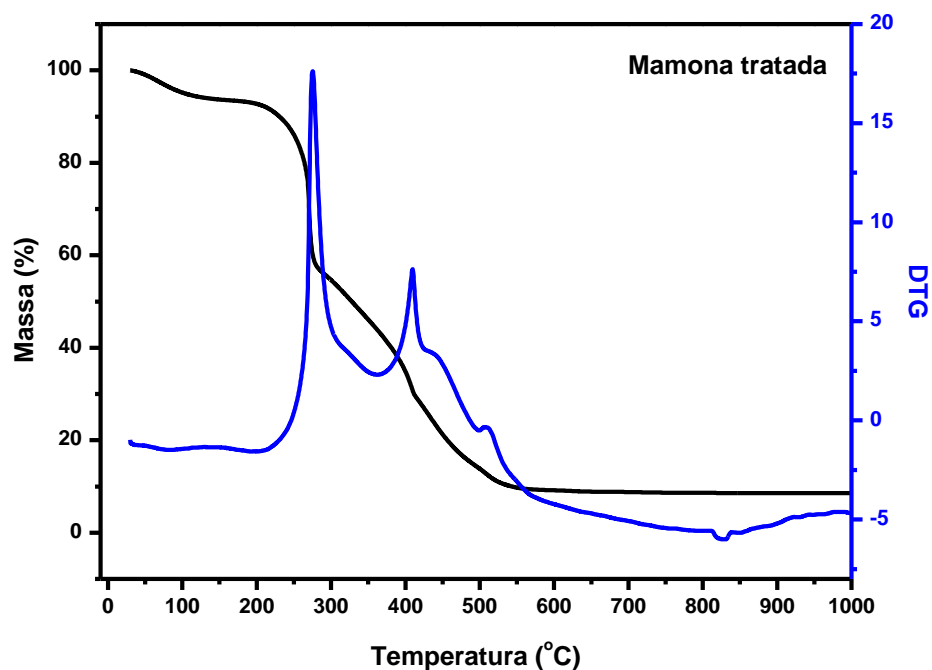


FIGURA 20 – CURVAS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA TORTA DE MAMONA TRATADA POR SOLVENTE

A determinação do teor de água na torta de mamona foi um fator importante na processabilidade dos biocompósitos. Umidade superior a 9 % prejudica o processamento porque produz vapores, levando à formação de bolhas na superfície dos compósitos e também tornando as placas mais quebradiças. Esta análise forneceu informação importante para o controle e definição das condições de

preparação dos compósitos. O processo de secagem da torta de mamona necessita de controle e a temperatura máxima utilizada na preparação dos compósitos não deve ultrapassar os 200°C.

5.3.3 Difração de raios-X da torta de mamona

Na Figura 21 estão apresentados os difratogramas de raios-X para torta de mamona não tratada e tratada por extração de solvente (diclorometano). Para a torta de mamona não tratada, foi possível observar três regiões com baixa cristalinidade. Em $2\theta = 16,5^\circ$ observa-se um ombro seguido do plano de difração mais forte em $2\theta = 21^\circ$. Estes valores estão relacionados aos planos de rede separados por uma distância curta e, portanto, pode-se atribuir a cristalinidade a arranjos intramoleculares (aminoácido para proteína ou monossacarídeo para o amido) melhores do que para cadeias poliméricas organizadas. A terceira região, uma banda larga e de baixa intensidade entre $2\theta = 40$ e 50° , corresponde a planos com distâncias mais próximas, o que pode reforçar que a cristalinidade é de origem intramolecular. Para a amostra tratada, as contribuições das regiões em $2\theta = 15^\circ$ e entre $40-50^\circ$ diminuem, observando também alargamento do pico em $2\theta = 21^\circ$. Isto sugere que a remoção de óleo e de outros compostos de cadeia carbônica curta pode ter influência nas interações, diminuindo a cristalinidade da torta em torno de 16 %.

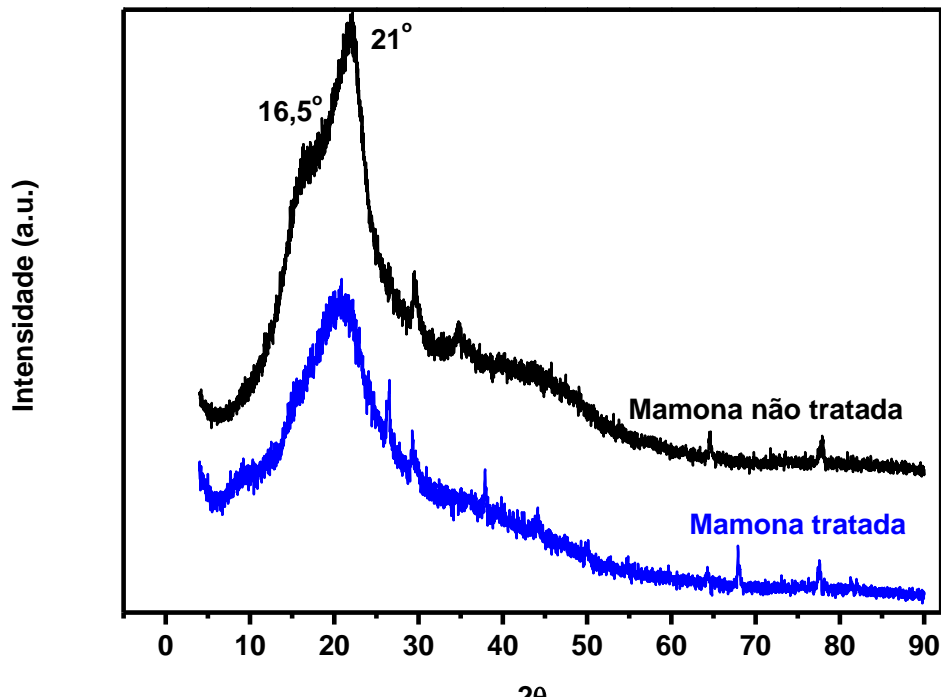


FIGURA 21 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA A TORTA DE MAMONA NÃO TRATADA E A TRATADA POR EXTRAÇÃO COM SOLVENTE

5.4 Caracterização do glicerol PA e da glicerina

Na Figura 22, apresentam-se os espectros de infravermelho referentes ao glicerol PA e glicerina. Os espectros destes compostos são similares. Para a glicerina observou-se dois picos bem definidos que não estão presentes no glicerol PA. O primeiro em 1735 cm^{-1} devido à deformação axial do grupamento carbonila de ésteres e lactonas e o segundo em 1568 cm^{-1} atribuído à presença de ligações C – C conjugadas de dienos alifáticos. Embora as faixas de frequência ou o número de onda sejam bem definidos para os diferentes grupamentos pode haver deslocamentos, que dependem de seu ambiente químico na molécula.

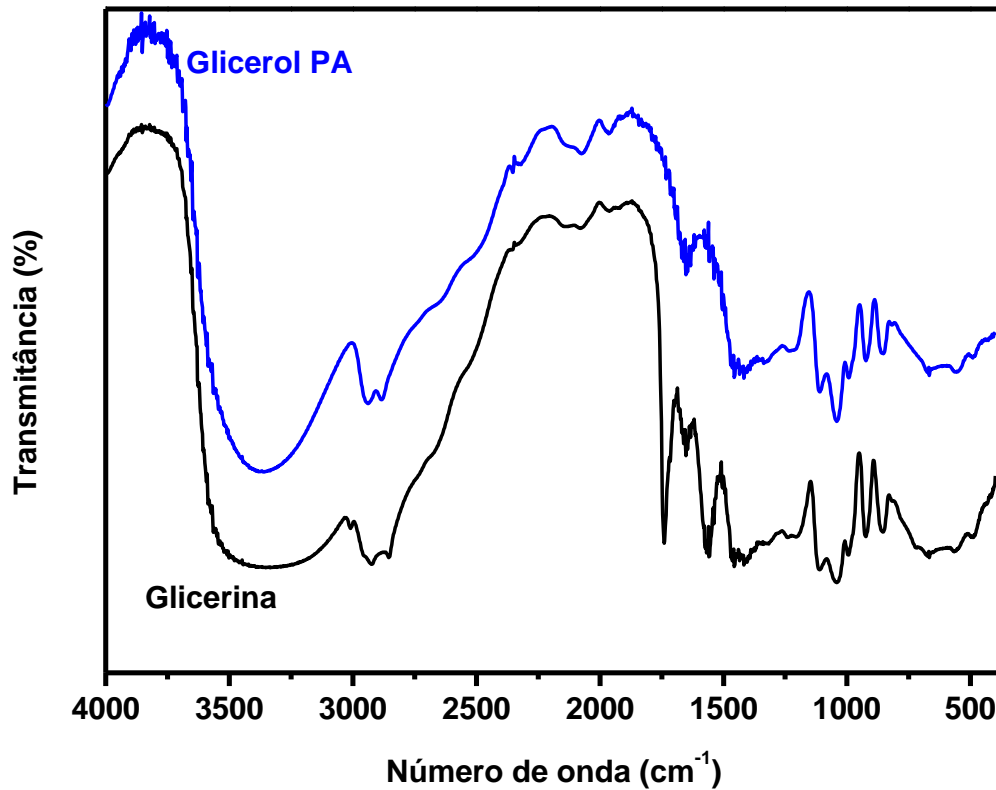


FIGURA 22 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DO GLICEROL PA (SYNTH) E DA GLICERINA (NORMALIZADOS)

Na região de $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ observa-se uma banda larga devido à sobreposição da deformação axial do grupo OH intermolecular e intramolecular não participante da ligação hidrogênio. Para a glicerina esta região é mais larga pela presença de outras substâncias que são geradas pelo processo de transesterificação dos óleos, como por exemplo, álcool. Outra deformação axial de OH ligado pode ser observada na região de $2320\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$ sobreposta ao CO_2 do ar.

Na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, observa-se as deformações axiais de C–H.

As vibrações de deformação axial de C – O dos ésteres são, na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas: C–C (= O) – O e O – C – C, sendo que a primeira é a mais importante (região de $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$). Na Tabela 6 apresentamos as atribuições dos picos observados.

TABELA 5 – PICOS OBSERVADOS PARA O GLICEROL PA E GLICERINA

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
3700-3000	O-H $\nu_{\text{intramolecular}}$ e $\nu_{\text{intermolecular}}$
3000-2800	C – H ν
1750-1735*	C = O ν
1568*	C – C – C = O ν_{acoplada}
1365-1000	C – C (= O) – O e O – C – C ν

ν – deformação axial. (*) Picos exclusivos para a glicerina

5.5 Propriedades mecânicas dos compósitos

5.5.1 Compósitos de amido/glicerol PA e amido/glicerina com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar

Durante o processo de fabricação das primeiras amostras ficou evidenciado que variações de processamento, principalmente a falta de controle de temperatura, afetavam a aparência e as propriedades dos compósitos. Com a aquisição de uma prensa com controle automático de temperatura as preparações dos compósitos tornaram-se mais reprodutivos, melhorando substancialmente a aparência e as propriedades mecânicas com veremos a seguir.

Na Figura 23 são apresentadas as curvas de tração em função do alongamento para a matriz amido/glicerol PA (Figura 23a - $A_{70}G_{30}$), para compósitos de fibra de bananeira com a matriz amido/glicerol PA (Figura 23b - $A_{40}G_{30}B_{30}$) e para compósitos de fibra de bananeira com a matriz amido/glicerina (Figura 23c - $A_{35}R_{30}B_{35}$). As curvas apresentadas nestas figuras são representativas de um número

total de seis amostras. As fibras foram utilizadas sem que estas passassem por tratamento químico. A matriz amido/glicerina mostrou-se quebradiça e estilhaçou-se semelhantemente a uma placa de vidro. Mesmo alterando-se a relação percentual de glicerina esse efeito não foi minimizado. Por esta razão os ensaios de tração não foram realizados com esta matriz. Apesar disto, os compósitos com a matriz amido/glicerina com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar puderam ser preparados e caracterizados.

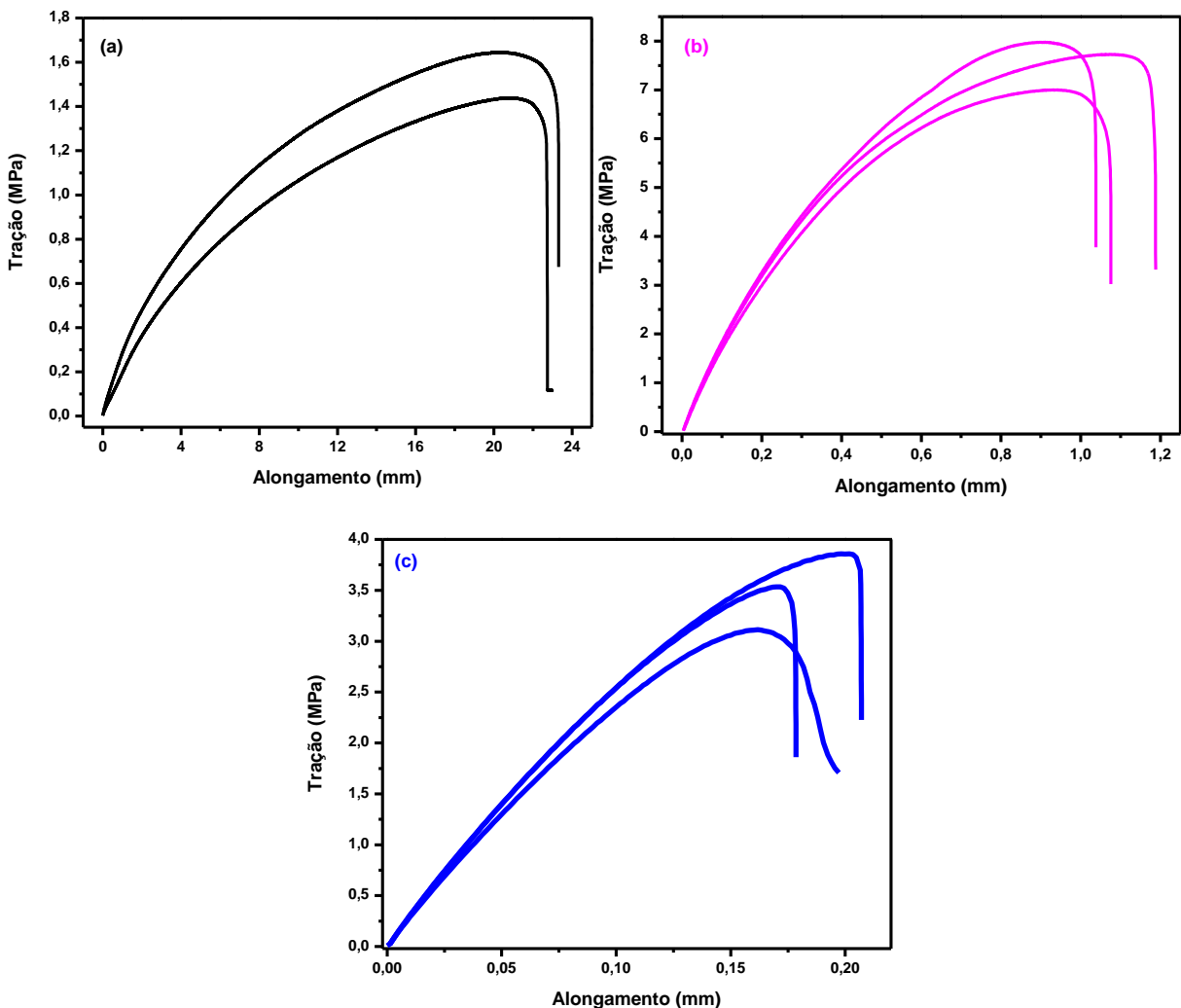


FIGURA 23 – ENSAIO DE TRAÇÃO PARA (a) MATRIZ AMIDO/GLICEROL PA; (b) COMPÓSITO $A_{40}G_{30}B_{30}$; (c) COMPÓSITO $A_{35}R_{30}B_{35}$

O comportamento da matriz amido/glicerol PA mostrado na Figura 23a é típico de termoplásticos. Inicialmente tem-se uma dependência linear entre a tração e o alongamento, caracterizada pela região elástica. Nesta região a matriz amido/glicerol PA exibe elasticidade perfeita, representando o desnovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Em seguida tem-se a região plástica, que é caracterizada por menor taxa de variação da tração em relação ao alongamento, onde ocorre o deslizamento das macromoléculas. Finalmente inicia-se o decréscimo no valor da tração seguida da fratura do material.

De modo geral os compósitos preparados com glicerina exibem uma região plástica menor do que quando preparados com glicerol PA, provavelmente devido ao intercruzamento das cadeias carbônicas.

A Tabela 6 contém os valores das propriedades mecânicas para os compósitos preparados com fibra de bananeira.

TABELA 6 – VALORES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA COMPÓSITOS DE MATRIZ AMIDO/GLICEROL E FIBRA DE BANANEIRA

Composição (%)	Módulo Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
A ₇₀ G ₃₀	8,2 ± 2,87	1,54 ± 0,42	1,35 ± 0,07	70,14
A ₄₅ G ₃₀ B ₂₅	372,5 ± 27,2	2,21 ± 0,58	1,91 ± 0,17	1,85
A ₄₀ G ₃₀ B ₃₀	407,9 ± 10,5	3,75 ± 1,10	3,34 ± 0,02	2,27
A ₄₅ R ₃₀ B ₂₅	958,5 ± 34,8	3,5 ± 1,03	3,33 ± 0,31	0,71
A ₄₀ R ₃₀ B ₃₀	905,60 ± 26,74	1,22 ± 0,35	1,09 ± 0,50	0,20
A ₃₅ R ₃₀ B ₃₅	865,12 ± 53,67	0,95 ± 0,29	0,82 ± 0,07	0,90

Onde **A** = amido (amidex-3001 Corn Products), **G** = glicerol PA (Synth), **R** = glicerina (processo de transesterificação), **B** = fibra de bananeira sem tratamento. Os números significam as percentagens em massa de cada componente utilizadas no compósito.

A matriz de amido/glicerol PA apresenta valor baixo de módulo de Young e conseqüentemente valor elevado de alongamento. As propriedades mecânicas são sensíveis ao tipo de amido e à metodologia empregada na preparação. No trabalho de Carvalho *et al.* (CARVALHO; CURVELO; AGNELLI, 2001) foi utilizado amido de milho contendo 28 % de amilose além de um pré-tratamento do compósito em 170°C antes da etapa de prensagem. Estes autores conseguiram preparar uma matriz de amido/glicerol com módulo de Young de 125 MPa, tensão máxima na ruptura de 5,0 MPa e alongamento de 31 %. Os valores diferentes obtidos neste trabalho podem ser atribuídos a fatores como tipo do amido, adição de carga e condições de processamento.

Os valores do módulo de Young foram maiores para os compósitos preparados com fibra de bananeira em relação à matriz amido/glicerol e com o aumento da proporção de fibras a variação entre os compósitos ficou em torno de 10 %. Estes resultados podem ser explicados levando-se em conta dois fatores: o primeiro relativo ao diâmetro das fibras de bananeira que permite maior dispersão das fibras na matriz, e, o segundo, às interações dos grupos hidroxila e silanos, provavelmente presentes na superfície das fibras com menores quantidades de ceras e parênquima.

Para os compósitos preparados com glicerina os valores de Módulo de Young diminuem com o aumento da quantidade de fibra de bananeira. Estes valores são maiores do que para os compósitos preparados com matriz de glicerol PA. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da glicerina possuir maior interação com as fibras e menor capacidade plastificante.

Por outro lado, os valores de tensão máxima e de ruptura aumentam com o aumento da quantidade de fibra para os compósitos preparados com glicerol PA, apresentando comportamento contrário para os compósitos com glicerina.

Os valores de alongamento são menores para todos os compósitos quando comparados com a matriz. Entre os compósitos os maiores valores são obtidos com a matriz de amido/glicerol PA. Este fato pode estar associado ao entrecruzamento do amido com o plastificante que confere maior plasticidade a estas matrizes.

A Figura 24 apresenta as curvas de tração em função do alongamento para compósitos de fibra de cana-de-açúcar com a matriz amido/glicerol PA (Figura 24a - $A_{45}G_{30}C_{25}$) e para compósitos de fibra de cana-de-açúcar com a matriz amido/glicerina (Figura 24b - $A_{35}R_{30}C_{35}$).

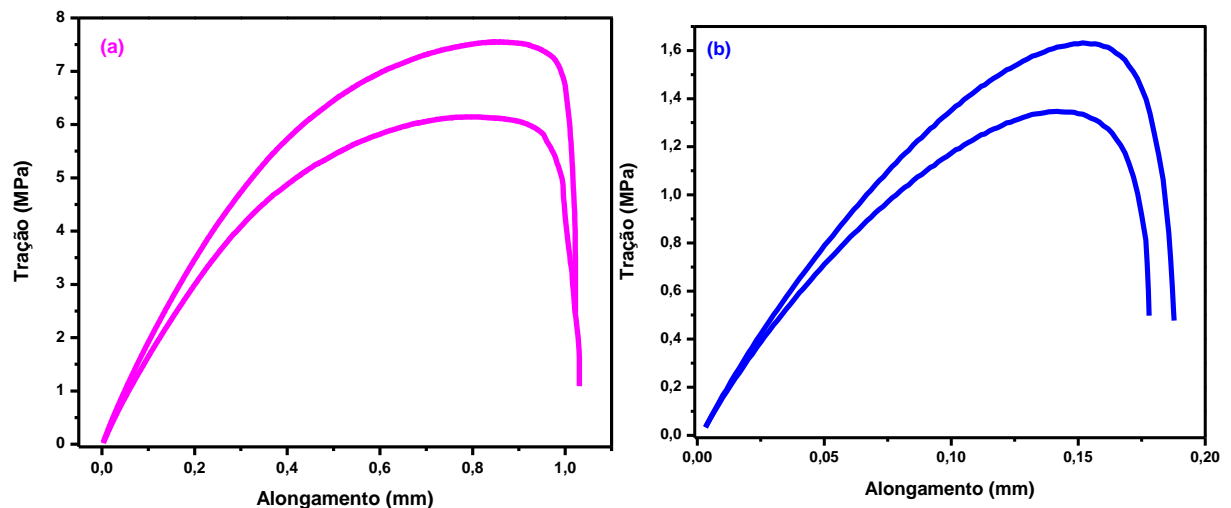


FIGURA 24 – ENSAIO DE TRAÇÃO PARA (a) COMPÓSITO $A_{45}G_{30}C_{25}$; (b) COMPÓSITO $A_{35}R_{30}C_{35}$

A Tabela 7 contém os valores médios do módulo de Young, da tensão máxima na ruptura, da tensão máxima e do alongamento para uma série de compósitos preparados com fibra de cana-de-açúcar. Estes valores representam as médias de pelo menos seis amostras ensaiadas.

TABELA 7 – VALORES DE PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA COMPÓSITOS DE MATRIZ AMIDO/GLICEROL E FIBRA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Composição* (%)	Módulo Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
A ₇₀ G ₃₀	8,2 ± 2,87	1,54 ± 0,42	1,35 ± 0,07	70,14
A ₄₅ G ₃₀ C ₂₅	608,4 ± 42,5	6,84 ± 1,91	6,03 ± 0,76	3,11
A ₄₀ G ₃₀ C ₃₀	603,0 ± 67,5	7,00 ± 2,57	5,91 ± 0,22	5,96
A ₃₅ G ₃₀ C ₃₅	379,2 ± 64,7	3,35 ± 0,98	2,71 ± 0,16	5,30
A ₄₅ R ₃₀ C ₂₅	642,1 ± 21,9	1,11 ± 0,31	0,88 ± 0,18	0,51
A ₄₀ R ₃₀ C ₃₀	577,6 ± 17,2	1,49 ± 0,42	1,30 ± 0,13	0,53
A ₃₅ R ₃₀ C ₃₅	397,0 ± 20,4	0,62 ± 0,17	0,50 ± 0,19	1,35

Onde A = amido (amidex-3001 Corn Products), **G** = glicerol PA (Synth), **R** = glicerina (processo de transesterificação), **C** = fibra de cana-de-açúcar sem tratamento,. Os números significam as percentagens em massa de cada componente utilizadas no compósito.

Os valores do módulo de Young aumentam em cerca de setenta vezes para os compósitos com fibra de cana-de-açúcar quando se utiliza no máximo 30 % de fibra, enquanto que para os compósitos com 35 % de fibra este acréscimo é da ordem de 50 vezes em relação a matriz. Os valores de módulo de Young obtidos para estes compósitos são superiores aos reportados na literatura. Este comportamento é observado para os compósitos preparados tanto com glicerol PA quanto glicerina. Esta propriedade indica que os compósitos apresentam rigidez grande e são mais quebradiços do que a matriz polimérica de amido/glicerol. Condições de processamento relacionadas principalmente à temperatura podem ocasionar grandes diferenças nas propriedades mecânicas. Estudos de propriedades mecânicas realizados para diferentes tipos de fibras (CARVALHO; CURVELO; AGNELLI, 2001) mostraram que a fibra de Curauá apresenta valores de módulo de Young semelhantes ao observados para os compósitos de cana-de-açúcar preparados nesta tese.

Os valores de tensão na ruptura e de tensão máxima são semelhantes para os compósitos preparados com 25 e 30 % de fibra e glicerol PA, sendo superiores aos valores da matriz em cerca de 450 vezes. Isto é indicativo de que a interação fibra-matriz aumenta e que existe um limite percentual de fibra de cana-de-açúcar a ser utilizado para conseguir maior interação entre os componentes do compósito. Para percentuais acima de 35 % de fibra de cana-de-açúcar a tensão máxima de ruptura e tensão de ruptura diminui. Os compósitos preparados com glicerina e conteúdo de fibra de até 30 % apresentam valores semelhantes aos valores obtidos para a matriz amido/glicerol PA. Isto é um indicativo da diminuição da interação da matriz amido/glicerina com esta.

Os valores de alongamento são significativamente menores para todos os compósitos (entre 0,5 a 6,0 %) quando comparados com a capacidade de alongamento da matriz polimérica (70 %).

Os resultados para a Tensão Máxima ou Tensão de Ruptura (Tabelas 6 e 7) indicam que os compósitos preparados com a matriz amido/glicerol interagem melhor com a fibra de cana-de-açúcar enquanto que as fibras de bananeira com a matriz amido/glicerina.

O fato da glicerina ter em sua composição resíduos de polióis de tamanhos variados e apresentar-se levemente alcalina, melhora o recobrimento das fibras quando comparada ao glicerol PA, provavelmente pelas interações intermoleculares. A presença destes compostos contribui para que este tipo de glicerol apresente propriedade plastificante menor. Observa-se na Tabela 6 valores de alongamento cerca de cinco a dez vezes menores para os compósitos preparados com a glicerina quando comparados com os compósitos preparados com glicerol PA. Também, estes compósitos são mais rígidos e frágeis do que os preparados com o glicerol PA.

De modo geral, comparando-se as propriedades mecânicas dos compósitos de fibra de cana-de-açúcar e de fibra de bananeira pode-se dizer que a fibra de cana-de-açúcar produz compósitos mais rígidos do que os com fibra de bananeira, para matriz amido/glicerol PA. Comportamento inverso é observado para a matriz amido/glicerina. Pode-se propor algumas explicações para este fato: **i)** a fibra de bananeira possui maior umidade do que a fibra de cana-de-açúcar, conforme observado pela análise química e pelos ensaios de termogravimetria (seções 5.1.1 e 5.1.2); **ii)** a glicerina possui em sua composição substâncias mais polares tais como água, álcool e ácidos residuais conforme mostrado pelos espectros na região do infravermelho (seção 5.1.3).

A escolha do tipo de fibra depende da aplicação que se deseja. Três fatores mostram-se interessantes do ponto de vista econômico-ambiental: **i)** a eliminação dos custos na purificação da glicerina obtida da produção de biodiesel; **ii)** a diminuição do passivo da indústria do biodiesel com geração de renda para trabalhadores das regiões produtoras de culturas como banana e cana-de-açúcar, e **iii)** regulação dos preços do glicerol no mercado internacional.

5.5.2 Compósitos da matriz de torta de mamona/glicerina com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar

A ideia de se preparar esses biocompósitos iniciou-se com o intuito de dar destino mais nobre ao máximo dos resíduos da indústria agrícola brasileira para obter um produto com maior valor agregado. Para isto, os mesmos foram

preparados a partir dos resíduos de torta de mamona moídos mecanicamente. Fibras vegetais passaram somente por desfibrilação mecânica em moinho de facas. Ambos os processos sem a utilização de solventes químicos.

Na Figura 25, apresentamos os gráficos dos ensaios de tração para a matriz mamona/glicerina e dois compósitos, sendo um com fibra de bananeira e outro com fibra de cana-de-açúcar. As curvas apresentadas nestas figuras são representativas de um número total de seis amostras.

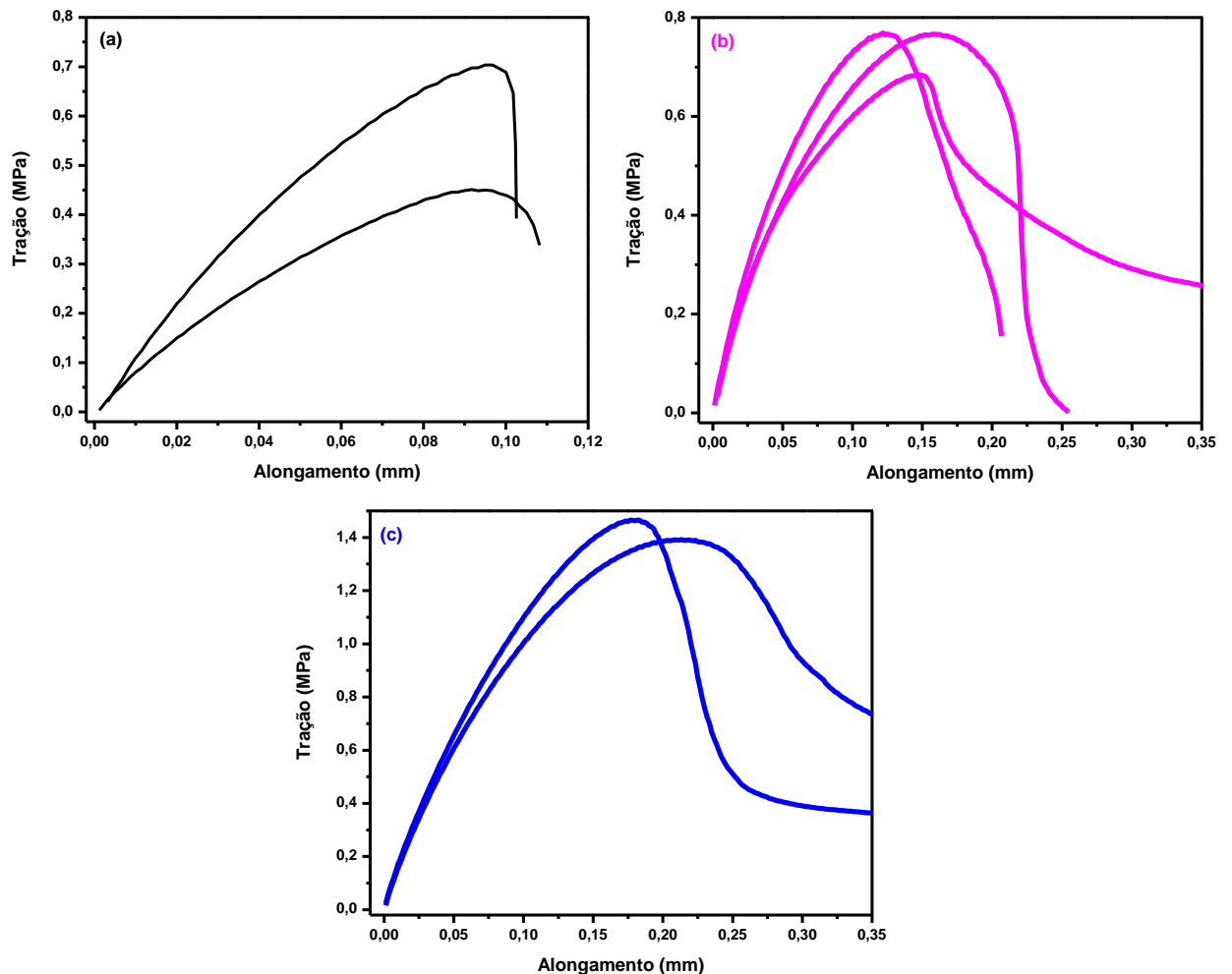


FIGURA 25 – ENSAIO DE TRAÇÃO PARA (a) MATRIZ TORTA DE MAMONA/GLICERINA; (b) COMPÓSITO M₄₅R₃₀B₂₅; (c) COMPÓSITO M₃₅R₃₀C₃₅

A matriz torta de mamona/glicerina apresentou comportamento plástico e elástico (Figura 25a). Por outro lado a região plástica para os compósitos de fibra de bananeira e cana-de-açúcar são menores. Na região de decréscimo dos valores de tração observou-se dois comportamentos: **i)** os valores de tração decrescem continuamente até o rompimento do compósito, ou, **ii)** os valores de tração decrescem e tendem a valor constante (patamar) até o rompimento. Uma explicação para o último comportamento é que ocorre o deslizamento da matriz sobre as fibras, e algumas destas permanecem resistindo ao rompimento.

A Tabela 8 apresenta os valores das propriedades mecânicas para a matriz torta de mamona/glicerina e para os compósitos desta matriz com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar.

Após a sistematização para o procedimento experimental na preparação das placas de compósitos, a matriz de torta de mamona apresentou valor de módulo de Young maior (389 MPa) que os resultados nas fases iniciais do trabalho, que ficaram em torno de 80 MPa.

Comparando-se as duas matrizes observa-se que o valor do Módulo de Young é cerca de 47 vezes maior para a matriz de torta de mamona/glicerina, indicando maior rigidez para esta matriz. Os valores de Tensão Máxima, Tensão de Ruptura e Alongamento são menores para a matriz da torta de mamona indicando que esta matriz apresenta boa aderência com o material fibroso presente na mesma, que segundo Assmann (2009) foi de aproximadamente 13 %. Esta aderência provavelmente está relacionada com interações mais efetivas devido a ligações de hidrogênio e de grupamentos derivados de silicatos. Esta matriz é bastante rígida e frágil.

TABELA 8 – PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA COMPÓSITOS DE MATRIZ TORTA DE MAMONA/GLICERINA E FIBRAS DE BANANEIRA E DE CANA-DE-AÇÚCAR

Composição (%)	Módulo Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Alongamento (%)
A ₇₀ G ₃₀	8,2 ± 2,87	1,54 ± 0,42	1,35 ± 0,07	70,14
M ₇₀ R ₃₀	389,2 ± 31,6	0,58 ± 0,17	0,51 ± 0,13	0,32
M ₄₅ R ₃₀ B ₂₅	417,9 ± 27,75	0,74 ± 0,2	0,65 ± 0,02	1,51
M ₄₀ R ₃₀ B ₃₀	485,3 ± 10,35	1,2 ± 0,4	1,11 ± 0,16	1,47
M ₃₅ R ₃₀ B ₃₅	595,8 ± 50,4	1,47 ± 0,43	1,36 ± 0,37	1,78
M ₄₅ R ₃₀ C ₂₅	462,7 ± 12,4	1,43 ± 0,36	1,32 ± 0,03	1,57
M ₄₀ R ₃₀ C ₃₀	408,3 ± 53,4	0,94 ± 0,29	0,85 ± 0,22	1,43
M ₃₅ R ₃₀ C ₃₅	303,1 ± 27,6	1,3 ± 0,33	1,08 ± 0,30	1,59

Onde A = amido (amidex-3001 Corn Products), **M** = torta de mamona, **G** = glicerol PA (Synth), **R** = glicerina (processo de transesterificação), **B** = fibra de bananeira sem tratamento, **C** = fibra de cana-de-açúcar sem tratamento. Os números significam as percentagens em massa de cada componente utilizadas no compósito.

Para os compósitos com fibra de cana-de-açúcar, o valor do módulo de Young diminui com o aumento da quantidade de fibra. Comportamento oposto é observado para os compósitos com fibra de bananeira. De um modo geral, pode-se observar que independente do tipo de fibra os valores de tensão na ruptura, tensão máxima e alongamento são semelhantes, indicando que a interação da matriz com as fibras são similares.

Os resultados de umidade determinados por análise química e por análise termogravimétrica (seções 5.1.1 e 5.1.2) indicam que as fibras de bananeira são mais hidrofílicas e, portanto podem interagir melhor com a matriz, refletindo num valor maior do módulo de Young com o aumento da proporção de fibra no compósito.

Outro fator que pode interferir no valor do módulo de Young é a presença de fibras de mamona na matriz de torta de mamona, oriundas do processo de esmagamento e separação do óleo de mamona. A Figura 26 confirma a presença

destas fibras na matriz torta de mamona/glicerina. A presença destas fibras na matriz eleva a relação percentual em torno de 13 % para os compósitos. Tanto para os compósitos com fibra de cana-de-açúcar quanto com fibra de bananeira os valores do módulo de Young são inferiores aos observados para os compósitos preparados com a outra matriz (amido/glicerol PA).

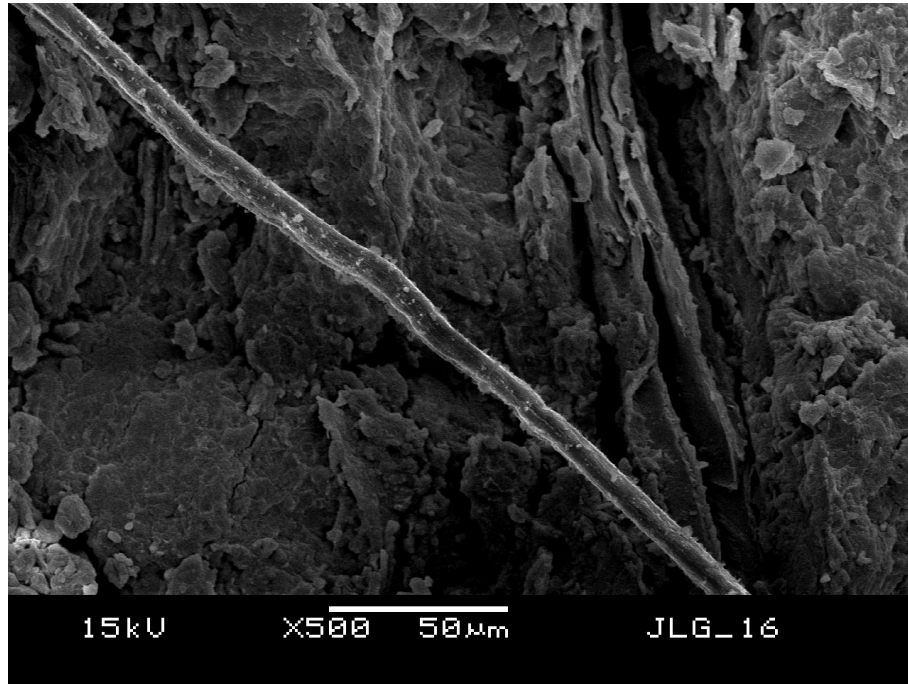


FIGURA 26 – SEÇÃO TRANSVERSAL DA MATRIZ TORTA DE MAMONA/GLICERINA (M₇₀R₃₀) APÓS ENSAIO DE TRAÇÃO

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.6.1 Microscopia das matrizes de amido e de torta de mamona

A Figura 27 contém as micrografias das matrizes de amido/glicerol PA e torta de mamona/glicerina preparadas com controle automático de temperatura.

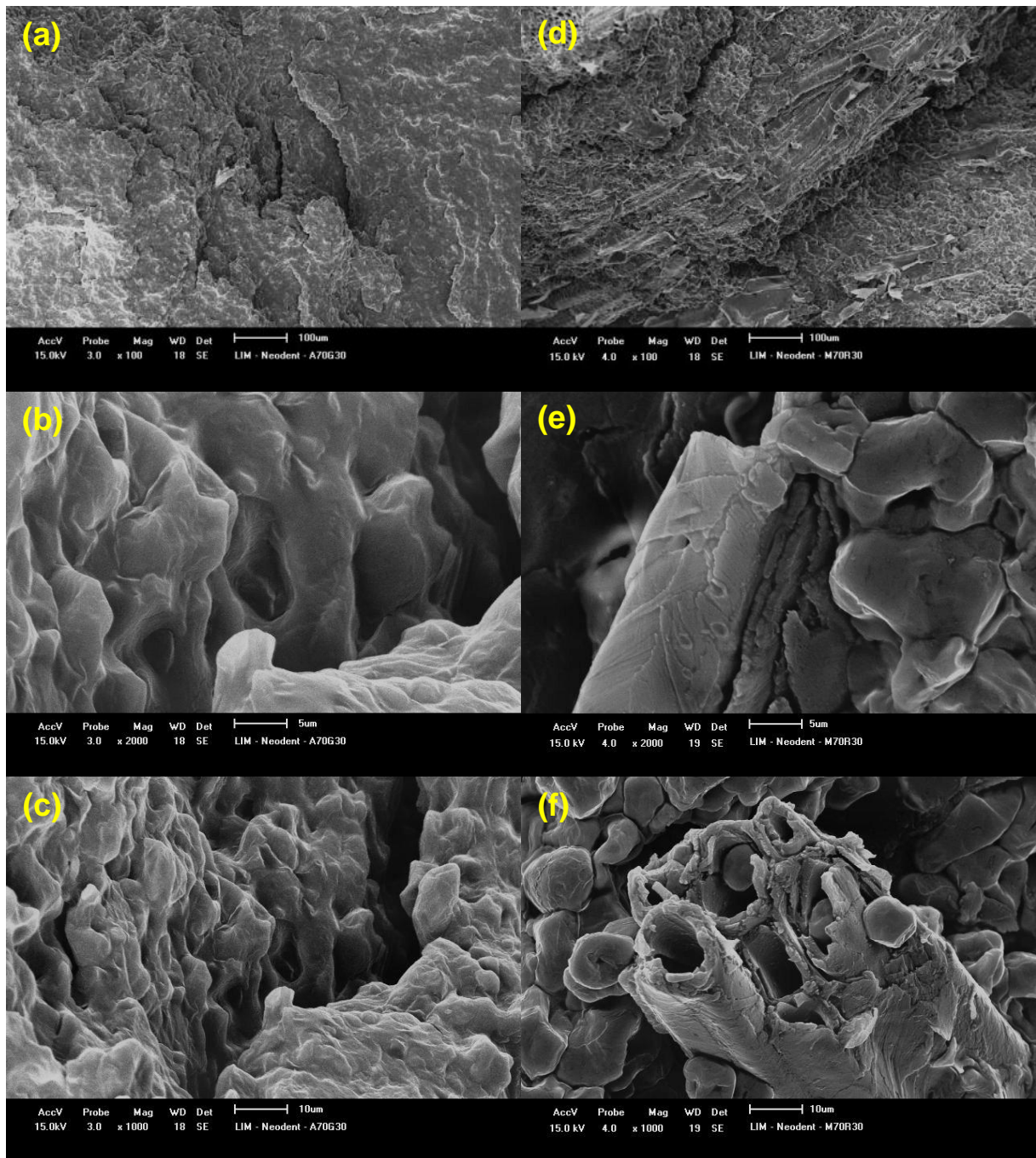


FIGURA 27 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DA MATRIZ DE AMIDO/GLICEROL PA (a-c) E DA MATRIZ TORTA DE MAMONA/GLICERINA (d-f) COM AUMENTOS DE 100X, 500x e 1000x

Para a matriz amido/glicerol PA (Figuras 27a-c) observou-se boa homogeneidade. A ausência de grânulos de amido não reagidos na estrutura interna

e a presença de trincas estreitas são características deste tipo de matriz. De acordo com Huang *et al.*, 2005 (HUANG; YU; MA, 2005) o glicerol penetra no grânulos de amido e pela ação da temperatura forma ligações de hidrogênio e plastifica o amido.

Na matriz de torta de mamona/glicerina (Figuras 27d-f) pode-se observar fibras oriundas das sementes do fruto da mamoneira e amido plastificado que recobre estas fibras. Portanto, fica evidente que a glicerina reage com o amido presente na torta de mamona (segundo Assman, 2009 em torno de 25 %). Comparando-se as Figuras 27a e 27d observa-se que a superfície da fratura da matriz de torta de mamona/glicerina é levemente mais irregular quando comparada com a matriz de amido/glicerol PA. A boa interação entre matriz de torta de mamona e as fibras contidas neste resíduo pode ser atribuída a presença de grupamentos derivados de silício existentes na superfície das fibras, como silanos.

5.6.2 Microscopia dos compósitos de amido com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar

A Figura 28 apresenta a micrografia do compósito de amido/glicerol PA com fibra de bananeira ($A_{40}G_{30}B_{30}$) e a Figura 29 a do compósito amido/glicerol PA com fibra de cana-de-açúcar ($A_{40}G_{30}C_{30}$).

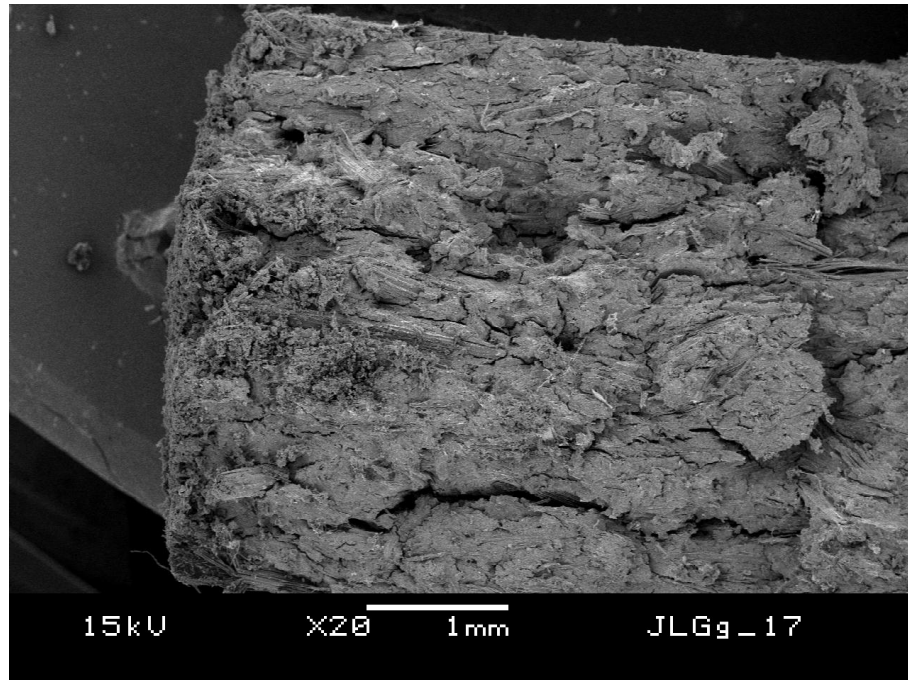


FIGURA 28 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO COMPÓSITO A₄₀G₃₀B₃₀

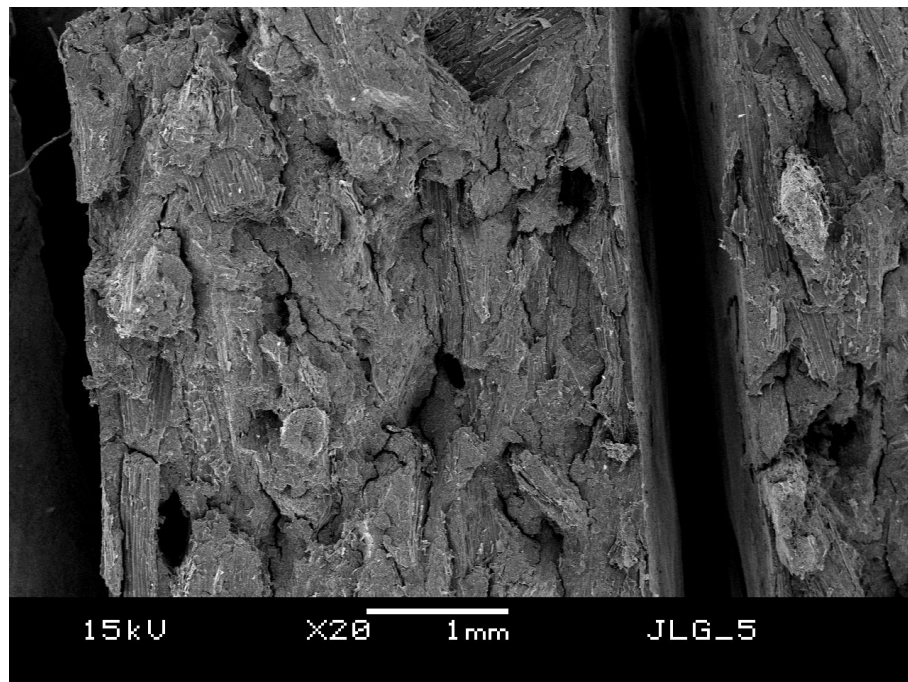


FIGURA 29 – MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO COMPÓSITO A₄₀G₃₀C₃₀

O compósito com 30 % de fibras de bananeira (Figura 28) apresenta melhor homogeneidade que os compósitos de fibras de cana-de-açúcar (Figura 29). Isto pode estar associado ao fato da fibra de cana-de-açúcar apresentar maior volume, presença de lúmen e canais maiores (seção 5.1.4). O compósito com fibra de cana-de-açúcar apresenta maior número de buracos devido ao arrancamento das fibras (“pull out”) tornando a superfície da fratura mais irregular. Este fato refletiu negativamente nas propriedades mecânicas, como discutido na seção 5.5.1, onde observou-se valores menores de tensão máxima e de alongamento quando comparado com o compósito de bananeira.

O efeito do tipo de plastificante usado na preparação dos compósitos de fibra de cana-de-açúcar com as matrizes de amido/glicerol PA e amido/glicerina ($A_{45}G_{30}C_{25}$, $A_{45}R_{30}C_{25}$) pode ser observado nas micrografias da Figura 30.

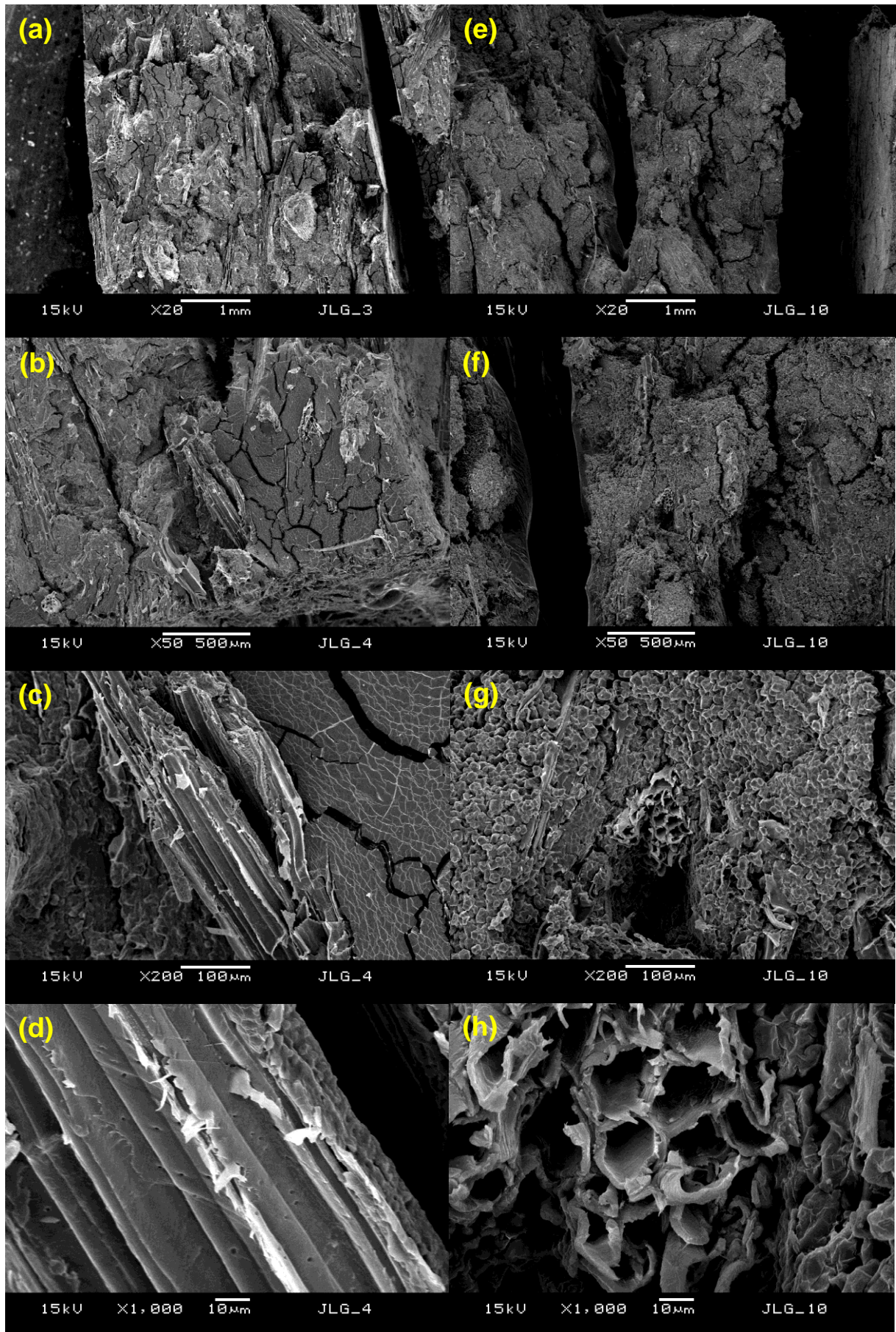


FIGURA 30 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPOSITOS A₄₅G₃₀C₂₅ (a-d) E A₄₅R₃₀C₂₅ (e-h), COM AMPLIFICAÇÕES DE 20x, 50x, 200x e 1000x

Os dois compósitos apresentam superfícies de fratura homogêneas com as fibras bem distribuídas na matriz e a presença de trincas. Nas Figuras 30d e 30h as fibras estão inclinadas em relação ao plano de fratura para a matriz amido/glicerol PA, enquanto que para a matriz amido/glicerina as fibras estão orientadas perpendicular ao plano da fratura. Este fato pode estar relacionado à capacidade de alongamento destes compósitos. Os valores de percentagem de alongamento para estes compósitos (Tabela 7) são respectivamente iguais a 3,11 % e 0,51 %, indicando melhor plasticidade para o compósito preparado com a matriz amido/glicerol PA, pois no momento de fratura a matriz desliza sobre as fibras, resistem ao rompimento e se inclinam. Para as outras composições comportamento semelhante foi observado.

Comparando-se as Figuras 30b e 30c com 30f e 30g observa-se que o compósito da matriz amido/glicerol PA é mais liso e apresenta um maior número de trincas. As trincas estão presentes tanto na matriz como nas interfaces fibra/matriz para composição amido/glicerol PA (Figuras 30a e 30b), enquanto que para a matriz amido/glicerina são menos intensas e melhores distribuídas.

Para os compósitos da matriz amido/glicerol PA a quantidade de buracos formados pelo arrancamento das fibras (“pull out”) observados na fratura é menor do que para a outra matriz (Figuras 30a e 30e). Isto pode ser indicativo de que a matriz amido/glicerol PA é mais plástica e a aderência da fibra na matriz parece ser menor como revelado nos resultados obtidos no ensaio de tração (valores de Tensão Máxima menor para os compósitos com a matriz amido/glicerol PA, Tabela 7).

O efeito do tipo de glicerol usado na preparação dos compósitos de fibra de bananeira nas matrizes de amido/glicerol PA e amido/glicerina ($A_{40}G_{30}B_{30}$, $A_{40}R_{30}B_{30}$) podem ser observados nas micrografias da Figura 31.

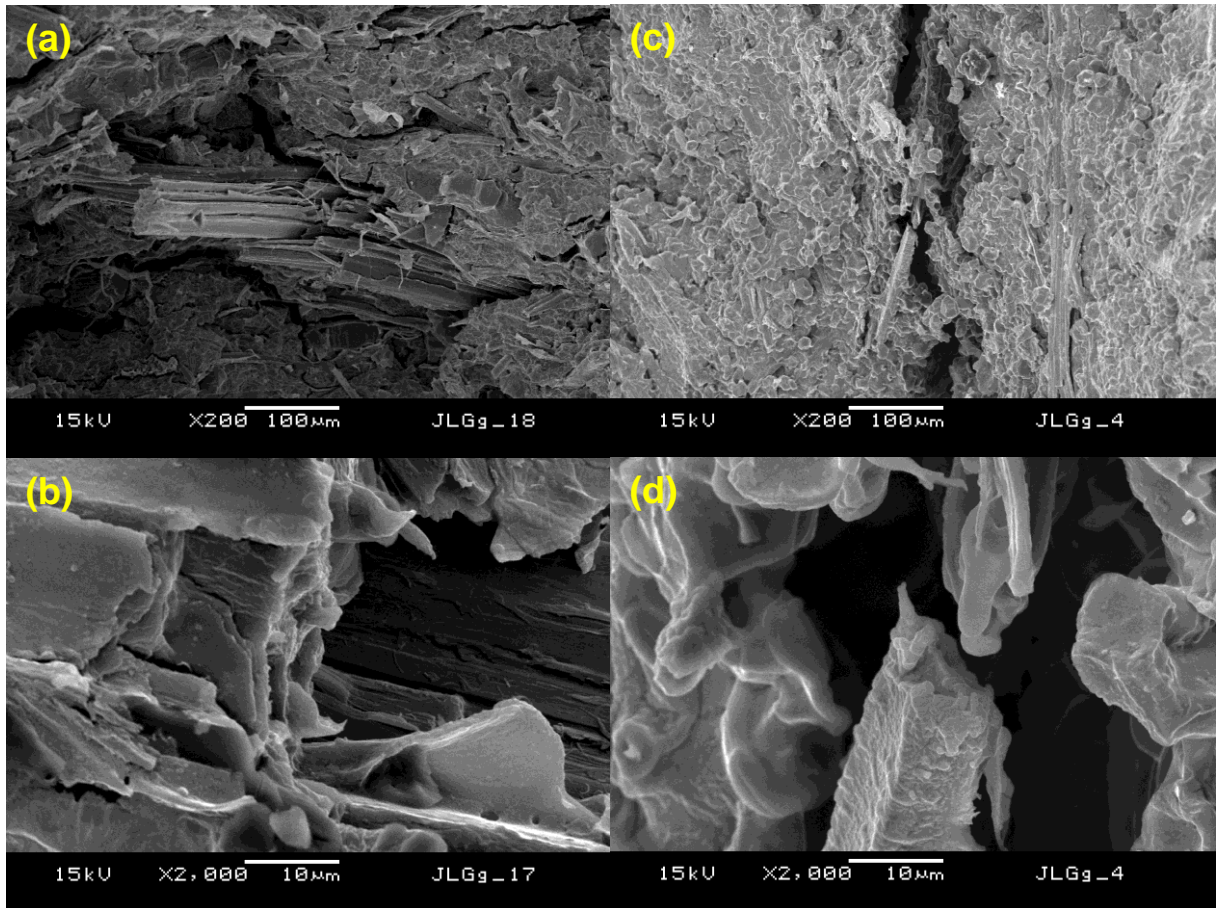


FIGURA 31 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS $A_{40}G_{30}B_{30}$ (a-b) E $A_{40}R_{30}B_{30}$, (c-d) COM AMPLIFICAÇÕES DE 200x e 2000x

Estes compósitos são homogêneos (Figuras 31a e 31c) e observa-se a formação de trincas. Na parte central da Figura 31a pode-se observar fibras que se romperam enquanto que na Figura 31b observa-se o buraco deixado neste processo de rompimento. Além disso, as fibras estão obliquas em relação ao plano da fratura (Figura 31a). Para a matriz amido/glicerina as fibras estão orientadas paralelamente ao plano da fratura, podendo-se também observar que as fibras estão recobertas com a matriz (Figura 31d). Este fato pode estar relacionado aos valores de

alongamento apresentados na Tabela 6, que mostram melhor plasticidade para a matriz amido/glicerol PA (2,27 %) quando comparada com a matriz amido/glicerina (0,20 %), ocorrendo um deslizamento da matriz na superfície da fibra. Para as outras composições o mesmo comportamento foi observado.

5.6.3 Microscopia dos compósitos da torta de mamona com fibras de bananeira e de cana-de-açúcar

A Figura 32a-c apresenta a micrografia do compósito de torta de mamona/glicerina com fibra de bananeira ($M_{40}R_{30}B_{30}$) e a Figura 32d-f a do compósito de torta de mamona/glicerina com fibra de cana-de-açúcar ($M_{40}R_{30}C_{30}$).

De modo geral, a superfície das duas fraturas para os compósitos revela boa aderência matriz-fibra evidenciado pela presença de pedaços de fibras quebradas perpendiculares a superfície (*pull out*), observado nas Figuras 32a e 32d. No entanto, quando essa aderência é mais forte as fibras quebram paralelamente à superfície da fratura (LUO, 1999), (TSERKI; MATZINOS, 2006). Também resíduos de fibra na superfície são indicativos de aderência frágil na interface fibra/matriz (TSERKI; MATZINOS, 2006), (MISRA; MOHANTY, 2002). Resíduos de fibras não são observados para estes compósitos (Figura 32). Desta forma, podemos concluir que a matriz torta de mamona apresenta boa aderência com os dois tipos de fibras e pode ser utilizada em substituição à matriz de amido/glicerol PA.

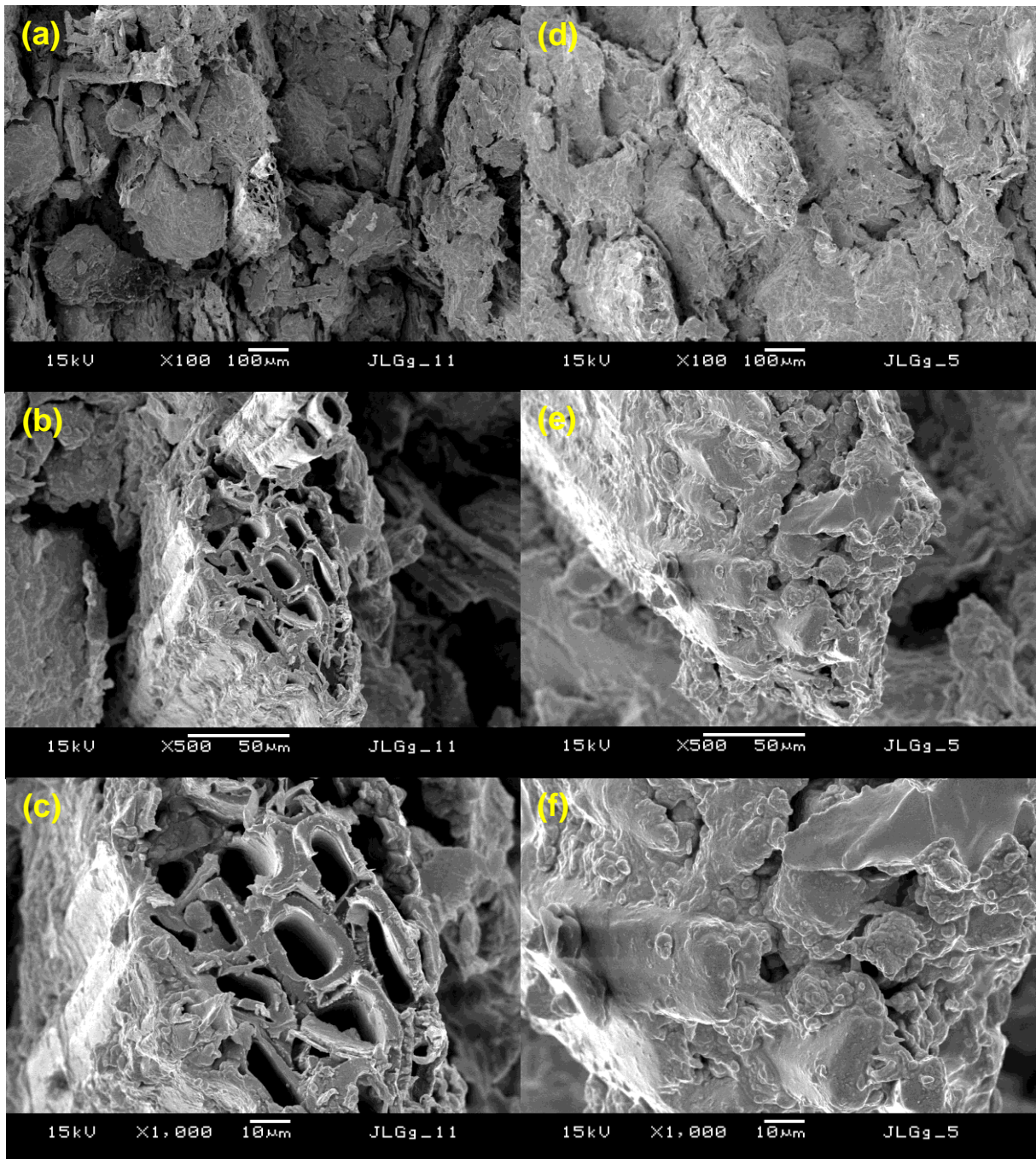


FIGURA 32 – MICROGRAFIAS ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS $M_{40}R_{30}B_{30}$ (a-c) E $M_{40}R_{30}C_{30}$ (d-f), COM AMPLIFICAÇÕES DE 100x, 500x e 1000x

Para o compósito de torta de mamona/glicerina e fibra de cana-de-açúcar foi observado um tipo de fratura diferente, sendo esta mais rugosa que a do compósito preparado com fibra de bananeira, provavelmente devido às dimensões da fibra de cana-de-açúcar em relação à de bananeira. Também foi observada uma distribuição

e orientação (transversais) mais uniformes quando comparadas às fibras de bananeira. Segundo Sousa *et al.*, 2004 (SOUSA; MONTEIRO, 2004), estas orientações são comuns em processos de fabricação com pressões acima de 6 MPa. O topo das fibras de cana-de-açúcar foi recoberto pela matriz (Figura 32e e 32f), num processo contrário observado quando utilizado para as matrizes amido/glicerol PA e amido/glicerina.

A superfície da matriz fraturada dos compósitos com a torta de mamona/glicerina mostraram colorações marrom escura tendendo a preta, provavelmente pelo tipo de amido presente na torta de mamona (tom de cinza pela secagem, amadurecimento e extração) e pelo tipo da glicerina (líquido de amarelo escuro intenso devido ao processo de obtenção do éster – “biodiesel”) em concordância com o descrito em Choi, *et al.*, 2004 (CHOI; LIM; CHOI; MOHANTY; MISRA, 2004).

Uma das preocupações nas preparações iniciais dos corpos de provas para os ensaios de tração foi em relação aos corpos de prova para os ensaios de tração onde utilizou-se várias ferramentas de cortes (lâminas afiadas, serras) mas que provocaram leves arrancamentos das fibras nas bordas, além de grandes perdas desses corpos de prova na retirada dos mesmos da ferramenta. Após utilizar-se várias metodologias a alternativa encontrada foi o corte por “laser” de CO₂, que padronizou o processo, com possível diminuição nos valores de propriedades mecânicas. A Figura 33a mostra por microscopia detalhes da ação do ‘laser’ na borda e dá idéia da profundidade carbonizada (algo em torno de 5 µm).

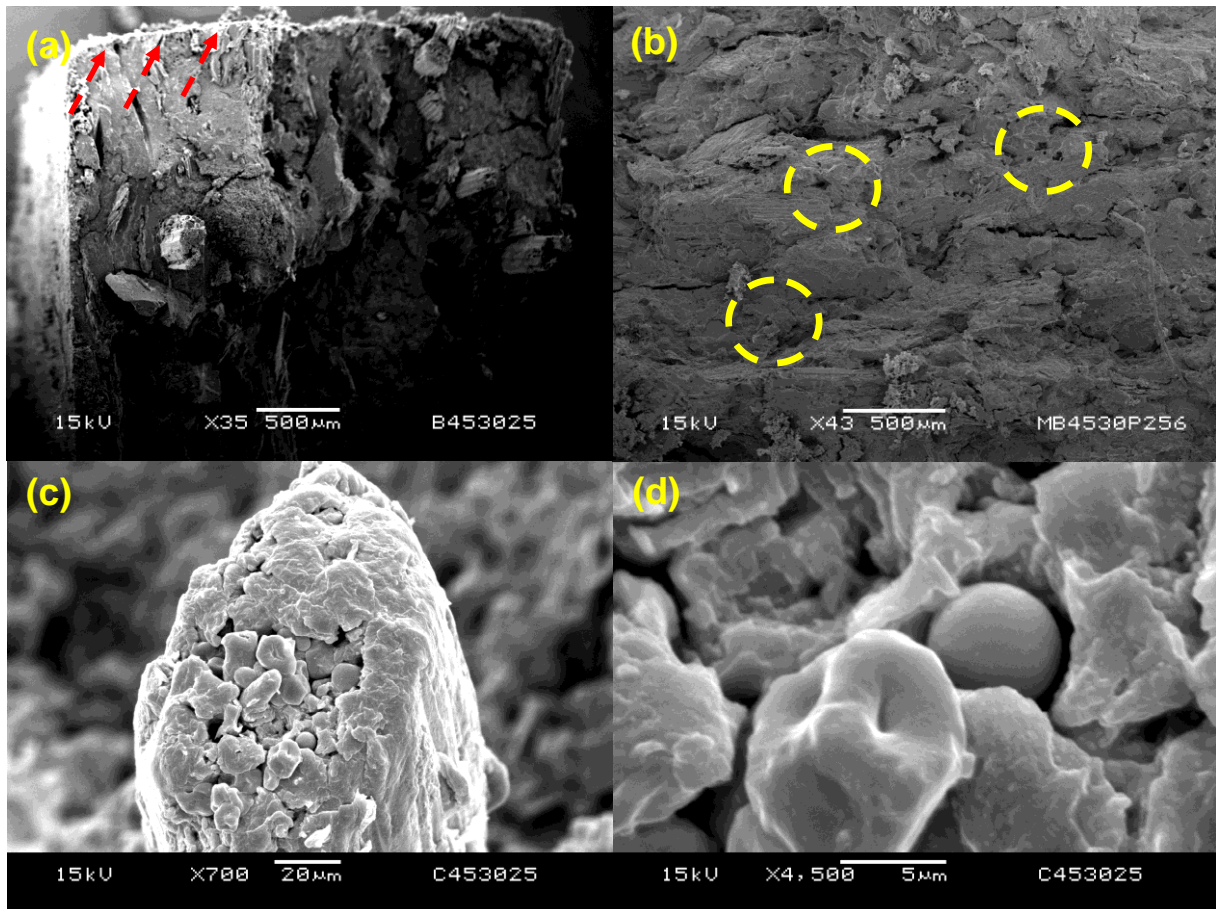


FIGURA 33 – MICROGRAFIAS DOS COMPÓSITOS: (a) $A_{45}G_{30}B_{25}$, BORDA CARBONIZADA, (b) $M_{45}G_{30}B_{25}$, POROS PROVOCADA POR VAPORES, (c) $A_{45}G_{30}C_{25}$, ACÚMULO DE MATRIZ NO TOPO DAS FIBRAS, E (d) $A_{45}G_{30}C_{25}$, GRÃO DE AMIDO NÃO REAGIDO

Também nas preparações iniciais a falta de controle de temperatura e tempo evidenciou variações no processamento dos compósitos. O efeito no controle da temperatura na preparação desses compósitos foi fator muito importante. A eliminação de água de absorção lenta impede a saída turbulenta dos vapores internos evitando assim buracos na matriz e torna a matriz mais homogênea. No entanto a falta total de água no processamento pode ocasionar ineficiência no processo de plastificação observado pela presença de glóbulos de amido não reagidos (Figuras 33c e 33d) durante o aquecimento. Compósitos preparados com torta de mamona em temperaturas inadequadas também produziram vapores indesejáveis responsáveis pelo aparecimento de buracos na superfície da fratura

(Figura 33b), trincas em maiores quantidades e mais largas daquelas observadas na Figura 32d.

6 CONCLUSÕES

Os estudos de difração de raios-X revelaram que a amostra de amido escolhido para este estudo foi do tipo A, típica de estrutura cristalina para cereais. Os estudos da análise térmica para o amido mostraram boa estabilidade térmica, decompondo-se acima de 315°C. As análises de espectrometria na região do infravermelho revelaram a presença de grupamentos característicos de amilopectina e amilose presente em amidos. As análises de termogravimetria mostraram que este amido tem baixo teor de umidade que viabilizam sua processabilidade, não promovendo grandes quantidades de vapores durante o aquecimento.

As micrografias da matriz amido/glicerol PA, mostraram boa homogeneidade. Esta matriz apresentou melhor plasticidade (maior Tensão Máxima e Tensão de Ruptura) nos ensaios de tração quando comparada à matriz amido/glicerina. Esta última mostrou-se frágil, impossibilitando a realização dos ensaios de tração.

Os estudos de difração de raios-X para a Torta de mamona aparentemente mostraram baixa cristalinidade, e, não existem relatos na literatura do tipo de amido presente nesta torta. Este material apresentou boa estabilidade térmica até 304°C para a amostra não tratada e até 275°C após a extração do óleo residual. As micrografias da matriz torta de mamona/glicerina, apresentaram excelente homogeneidade e ausência de grânulos de amido não reagidos, provavelmente pelo

menor teor de amido nesta matriz (em torno de 25 % de amido). No entanto, fibras residuais da planta foram observadas.

A análise química das fibras de bananeira e de cana-de-açúcar foi similar as da literatura. Pequenas diferenças foram atribuídas às condições de cultivo devido ao tipo de solo. Os resultados das análises de termogravimetria indicaram que a umidade da fibra de bananeira é ligeiramente superior ao da fibra de cana-de-açúcar e que também apresenta maior estabilidade térmica. O índice de cristalinidade da fibra de bananeira foi determinado pela primeira vez durante a execução deste trabalho sendo igual a 39 %. Para a fibra de cana-de-açúcar o índice de cristalinidade foi de 48 %. As paredes das fibras de bananeira são mais espessas que as da cana-de-açúcar, e os valores médios dos diâmetros das fibras dependem do tamanho das mesmas. Os valores médios dos diâmetros das fibras utilizadas na preparação dos compósitos foram de 0,31 e 0,27 mm para as fibras de cana-de-açúcar e de bananeira, respectivamente.

A análise de glicerina mostrou a presença de contaminantes como polióis de cadeias carbônicas de tamanhos variados.

Compósitos de matrizes com fibra de cana-de-açúcar e com fibra de bananeira podem ser preparados por moldagem por compressão usando os dois tipos de gliceróis: o PA e a glicerina como plastificantes, utilizando uma quantidade máxima de fibra em torno de 35 % para a de bananeira e de 30 % para a de cana-de-açúcar. A glicerina mostrou bons resultados nos valores de Resistência à Tração, indicando que este plastificante pode substituir o glicerol PA. Por outro lado, valores menores de alongamento foram observados para os compósitos de glicerina. A escolha do tipo de glicerol a ser usado na preparação destes compósitos dependerá da aplicação que se deseja.

Os valores do Módulo de Young para a matriz mamona/glicerina é cerca de 16 % maior em relação ao valor obtido com 25 % de fibra de cana-de-açúcar e 35 % maior em relação ao valor do compósito com 25 % de fibra de bananeira. Existe a tendência de diminuição dos valores do Módulo de Young para os dois tipos de fibras, justificado pelo aumento percentual de fibras pré existentes na Torta de mamona. No entanto o comparativo entre as matrizes (mamona/glicerina e amido/glicerina) mostrou que o valor de 389 MPa é 47 vezes superior ao do amido. Os valores de Módulo se contrastam e o valor de 13 % de fibras presente na torta de mamona pareceu estar próximo da condição ideal nos percentuais de fibras.

Os valores de alongamento sofrem pequena variação quando existe a adição de fibras e tornam-se relativamente constantes. Isto pode ser entendido como adesão e deslizamento com a presença de fibras.

As propriedades mecânicas dependem da homogeneização da mistura reacional e do controle do processo de prensagem, sendo menos influenciadas pelo tipo de glicerol (PA ou glicerina do processo de transesterificação) usado.

As micrografias dos compósitos preparados com matriz de glicerol e fibras de bananeira apresentaram um número maior de ocorrências de arrancamento de fibras na fratura estando estas alinhadas paralelamente ao plano da fratura. Para os compósitos preparados com fibra de cana-de-açúcar com matriz amido/glicerol PA as fibras se rompem mais inclinada ao plano da fratura. Este fato pode explicar as propriedades mecânicas de tração pouco superiores aos compósitos produzidos com a fibra de bananeira para esta matriz. As micrografias eletrônicas de varredura também revelaram um bom recobrimento das fibras de cana-de-açúcar e de bananeira pelas matrizes amido/glicerol PA e amido/glicerina.

As micrografias dos compósitos da matriz torta de mamona/glicerina revelou que estes são homogêneos e o somatório de fibras oriundas da torta (cerca de 13 %) foram insuficientes para alterar esta homogeneidade. O menor valor no Módulo de Young para estes compósitos em relação aos preparados com a matriz de amido/glicerol PA pode ser atribuído ao maior valor percentual de fibras devido a presença pré existente de fibras na própria torta de mamona.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho ora desenvolvido permite nova frente de estudos: o emprego de outras fibras vegetais, bem como a introdução de novas formas de tratamento superficiais das fibras e outras matrizes amiláceas, recobrimento do compósito e no aprimoramento das técnicas de processamento.

No campo de meio ambiente: o estudo da degradação biológica dos compósitos, bem como testes de toxidez dos compósitos de amido de mamona que passaram pelo tratamento químico de extração de ricina e ricinina, como também taninos seriam relevantes e de interesse ambiental.

No campo social o trabalho desenvolvido poderá gerar emprego e renda para comunidades de baixo índice de desenvolvimento humano (IDH), que sobrevivam do cultivo que geram como resíduos sólidos as fibras vegetais. As técnicas empregadas poderão em um curto espaço de tempo ser disponibilizadas em cursos de pequenos módulos e com cargas horárias exeqüíveis, para produzir compósitos de embalagens em substituição ao poliestireno (isopor).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2010. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 7/2010.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, p. 1-63, 2000.

ALMEIDA, J. M.; BOYNARD, C. A.; MONTEIRO, S. N. Effect of chemical treatments on the surface morphology of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) fibers. In: MATTOSO, L. H. **Embrapa Agricultural Instrumentation**, 27-31, 2000.

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

ARRUDA, P. V., RODRIGUES, R. C. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, p. 56-62, 2007.

ASSMANN, V. **Obtenção de compósitos termomoldados a partir da torta de mamona plastificada com glicerol, derivado do processo de transesterificação de óleos e gorduras**. Dissertação (Mestrado) – UFPR, Curitiba, Paraná, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE AMIDO DE MANDIOCA, 2010. Disponível em: <<http://www.abam.com.br/revista/revista9>>. Acesso em: 6/2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA. 2010. Disponível em: <<http://www.abre.org.br>>. Acesso em: 5/2010.

AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M. Review-Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. **Journal Mater. Science**, v. 3, n. 35, p. 523-545, 2000.

AVEROUS, L. F. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. **Polymer**, n. 42, p. 6565-6572, 2001.

BELDZKI, A. A. Composites reinforced with cellulose based fibres - Review Article. **Prog. Polym. Sci.**, p. 221-274, 1999.

BILBA, K.; ARSENA, M. A.; OUENSANGA, A. Study of banana and coconut fibers botanical composition, thermal degradation and textural observations. **Bioresource Technol**, v. 1, n. 98, p. 58-68, 2007.

BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermaldegradation of sugarcane bagasse. **Journal Anal. Applied Pyrolysis**, n. 38, p. 61-73, 1996.

BOURBAN, C. K. Processing and characterization of a new biodegradable composite made of a PHB/V matrix and regenerated cellulosic fibers. **Journal Environ. Polym. Degrad.**, p. 159-166, 1997.

BURGUEÑO, R. Q. Load-bearing natural fiber composite cellular beams and panels. **Composites: Part A**, v. 35, n. 6, p. 645-656, 2004.

CALLISTER, J. W. **Materials Science and Engineering – an Introduction**. Wiley, 2003.

CARVALHO, A.; CURVELO, A.; AGNELLI, J. A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. **Carbohydrate Polymers**, n. 45, p. 189-195, 2001.

CAVANI, C. S. **Compósito Poliéster Insaturado-Bagaço de Cana-de-açúcar: Melhoria da Adesão matriz/Fibra e Envelhecimento Acelerado**. In: IX ENCONTRO DE INCICIAÇÃO CIENTÍFICA E II MOSTRA DE TCC, Campinas, São Paulo, Brazil, 20 a 22 de Setembro de 2004.

CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composites**. 2nd Edition. Birmingham: KAP, 2003.

CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 2nd Edition. New York: Springer-Verlag, 1998.

CHEETHAM, N.; TAO, L. Variation in Crystalline type with amylose content in maize starch granules: a X-ray power diffraction study. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, p. 277-284, 1998.

CHOI, J.; LIM, S.; CHOI, H.; MOHANTY, A.; DRZAL, I.; MISRA, M. A. Preparation and characterization of plasticized cellulose acetate biocomposite with natural fiber. **Journal of Materials Science**, n. 39, p. 6631-6633, 2004.

CIACCO, C.; TEIXEIRA, M.; TAVARES, D. Ocorrência e caracterização do amido resistente em amidos de milho e banana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 2, p. 246-253, 1998.

CLYNE, T. A. **An Introduction to Metal Matrix Composites**. Cambridge, 1993.

CORRADINI, E. L. Estudos comparativos de Amidos Termoplásticos derivados do Milho com diferentes Teores de Amilose. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 268-273, out./nov. 2005.

CURVELO, A.; CARVALHO, A.; AGNELLI, J. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate Polymers**, n. 45, p. 183-188, 2001.

FARRO, F. M. Development of Biodegradable films based on blends of glycerol and real variety Quinoa flour. In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DOS ALIMENTOS, 7., Campinas, São Paulo, Brasil, 2007.

FILHO, P. A.; BADR, O. Biomass Resources for Energy in North Eastern Brazil. **Applied Energy**, v. 1, n. 77, p. 51-67, 2004.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.O.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 63, 1375-1380, 1986.

GODBOLE, S.; GOTE, S.; LATAKAR, M.; CHAKRABARTI, T. Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate-starch blend films. **Bioresource Technology**, n. 86, p. 33-37, 2003.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, n. 30, p. 407-415, 2009.

GUIMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. **Thermally molded direct-rolled plastic composites is based on starch with glycerol hydrate reinforced with fibers of vegetable or mineral and use of degradable polymer materials.** Patente, BR200602428-A, Brasil, 2006.

GUIMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P.; CURSINO, A. C. T. **Method for Thermal molding for deriving and extracting vegetable oil from castor bean cake for using these materials in packaging industry, involves using plastic with glycerol derivative.** Patente, BR200605742-A, Brasil, 2006.

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

HOREAU, W.; TRINDADE, W. G.; SIEGMAUND, B.; CASTELAN, A.; FROLLINI, E.; Sugarcane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. **Polym. Degrad. and Stability**, n. 86, p. 567-576, 2004.

<http://miracatuando.blogspot.com/2009/12/artesanato-miracatuense.html>, 2009

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

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. 2005. Disponível em: <<http://www.ibge.com.br>>.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção Agrícola Municipal, Rio de Janeiro, v. 35, p. 1-193, 2008.

KANDACHAR, P. V. "An overview and advances on Science, Technology and Application of Composite Materials based on Natural Resources". In: INTERNATIONAL WORKSHOP ON 'MATERIALS DESIGN AND PRODUCTION PROCESSES FOR LOW-COST HOUSING', organized by UNIDO, ICS, IC. Bangalore, India: UNIDO, ICS, ICAMT and BMTPC, 25-29 de November 2002.

KELLER, A.; BRUGGMANN, D.; NEFF, A.; MULLER, B.; WINTERMANTEL, E. Degradation kinetics of biodegradable fiber composites. **J. Polym. and The Environ.**, v. 2, n. 8, p. 91-96, 2000.

KHOT, S.; LASCALA, J.; CAN, E.; MORYE, S.; WILLIAMS, G.; PALMESE, G.; *et al.* Development and application of triglyceride-based polymers and composites. **J. Appl. Polym. Science**, v. 3, n. 82, p. 703-723, 2001.

KIKUCHI, A. C. Improved processing of new and recycled material blends through vibration-assisted injection molding. **Journal of Materials Processing & Manufacturing Science**, n. 8, p. 273-289, 2000.

KRIEGER, N. **Amido de Milho Pré-Gelatinizado por Extrusão. Estudo das Variáveis de Processo e do Efeito da Adição de Emulsificantes**. Dissertação (Mestrado) – UFPR, Curitiba, Paraná, Brasil, 1988.

LAI, M. L. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite. **Polymer International**, v. 53, p. 1479-1484, 2004.

LEÃO, A. L.; ROWELL, R.; TAVARES, N. Applications of Natural Fibers in Automotive Industry in Brazil - Thermoforming Process. In: PRASAD, P.; MARK, J.; KANDIL, S.; KAFIFI, Z. **Science and Technology of Polymers and Advanced Materilas** - Emerging Technologies Business Opportunities. New York: Springer, 1988. p. 755-761.

LIM, S.; CHANG, E.; CHUNG, H. Thermal transition characteristics of heat–moisture treated corn and potato starches. **Carbohydrate Polymer**, p. 107-115, 2001.

LUO, S. Interfacial and mechanical properties of environmental- friendly “green” composites made from pineapple fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin. **Journal of Materials Science**, n. 34, p. 3709-3719, 1999.

MARSH, G. Next step for Automotive Materials. **Materials Today**, p. 36-43, 2003.

MATHEW, A. O. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 2014-2025, 2005.

MATTOSO, L.; LEÃO, A. A. International Symposium on Natural Polymers and Composites. In: PROC. 5TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES (ISNaPol 2004). São Pedro, São Paulo, Brasil, 12-15 de September de 2004.

MISRA, S.; TRIPATHY, S., MISRA, M.; Mohanty, A. A. Novel eco-friendly biocomposites-Fabrication and processing evaluation. **Journal of Reinforced Plastics & Composites**, n. 21, p. 55-70, 2002.

MOHANTY, A.; KHAN, M.; SAHOO, S.; HINRICHSEN, G. Effect of chemical modification on the performance of biodegradable jute yarn-Biopol(R) composites. **J. Mater. Sci.**, p. 2589-2595, 2000.

MOHANTY, A.; MISRA, M.; DRZAL, L. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview. **Comp. Interfaces**, p. 313-343, 2001.

MOHANTY, A.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromol. Mater. and Engg.**, v. 276, n. 3-4, p. 1-24, 2000.

MORAIS, S.; NASCIMENTO, E.; MELO, D. Análise da madeira de *pinus oocarpa* parte I - estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 3, n. 29, p. 461-470, maio/jun. 2005.

NETRAVALI, A.; CHABBA, S. Composites get Greener. **Materials Today**, n. 57, p. 22-29, 2003.

NOLASCO, A. M.; SOFFNER, M. L.; NOLASCO, A. C. Physical-mechanical characterization of banana fiber, *Musa cavendish-nanicão* variety. In: 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, ISNaPol, 1988.

OLIVEIRA, F. A. **Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas da sorção de óleos diesel e biodiesel**. Tese de Doutorado. Unesp, Botucatu, São Paulo, 2010.

PAES, M. 2008. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2008_4/milho/index.htm>. Acesso em: 7/10/2010.

POLA, N. P., Synthesis of Modified Phenolic Resins using Renewable Materials for Advanced Composites in Civil Engineering Structures. Dissertação de Mestrado. University of Southern Queensland. Australia. 2010.

POTHAN, L.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, n. 63, p. 283-293, 2003.

PRADO, A. Química Verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 31 mar. 2003.

PUGLIA, D. T. Processing, properties and stability of biodegradable composites based on mater-bi-(r) and cellulose fibres, Polymers for advanced technologies. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 14, p. 749-756, 2003.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. Avaliação da Biodegradação de Poli-b-(hidroxibutirato), Poli-b-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-e-(caprolacctona) em Solo Compostado. **Polímeros**, p. 311-317, Oct-Dec 2002.

ROWELL, R. M.; HAN, J. S.; ROWELLI, J. S. Characterization and factors affecting fiberproperties. In: **Natural Polymers and Agrofibers Composites**. USP/UNESP and Embrapa, p. 115-134, 2000.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; VELOSO, D. P. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, p. 917-928, 2001.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G.; Wypych, F. “Ecofriendly Composites - A New Vista for Textile Engineers”. 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON TEXTILE ENGINEERING, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil, 7-11 de September de 2004. CD ROOM.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part I- Production, processing, structure and properties of Brazilian fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 7, n. 38, p. 1694-1709, 2007.

SATYANARAYANA, K. G.; PAVITHRAN, C. PROC. FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TEXTILE ENGINEERING (SIENTEX 2000), Natal, Rio Grande do Norte, Brazil, 5-8 de April de 2000. CD ROOM.

SATYANARAYANA, K. G.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Development of New Materials Based on Agro And Industrial Wastes Towards Ecofriendly Society. **Applied Publishers**, p. 566-606, 2004.

SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P.; AMICO, S.; SYDENSTRICKER, T. Perspectives For Plant Fibers And Natural Polymers of Brazil Through Composite Technology. In: 5TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, São Pedro, SP, Brasil: (ISNaPol 2004) Eds.L.H.C. Mottoso, A. Leão and E. Frollini, 12-15 de September de 2004.

SATYANARYANA, K. G.; SUKUMARAN, K.; PILLAI, S. G.; ROHATGI, P. Fabrication and properties of natural fibre polymer composites. **Composite (UK)**, v. 4, n. 17, p. 329-333, 1986.

SAVY FILHO, A. **MAMONA - Tecnologia Agricola**. Campinas: EMOPI, 2005. 105p.

SCOTT, G. Green polymers. **Polym. Degrad. and Stability**, n. 68, p. 1-7, 2000.

SHIBATA, S. C. Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: effects of fiber volume and length on flexural properties. **Polymer Testing**, v. 24, p. 1005-1011, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.;BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979.

SINHA, P. In: WORKSHOP CUM SHORT TERM COURSE ON COMPOSITE MATERIALS AND STRUCTURES, Kharagpur, India: Institution of Engineering and Department of Aerospace Engineering, 19-23 de February de 1996.

SOUSA, M.; MONTEIRO, S. Evaluation of pre-treatment, size and molding pressure on flexural mechanical behavior of chopped bagasse-polyester composites. **Polymer Testing**, n. 23, p. 253-258, 2004.

TAKAGI, H. I. Effect of fiber length on mechanical properties of "green" composites using a starch-based resin and short bamboo fibers. **JSME international journal series a-solid mechanics and material engineering**, v. 47, p. 551-555, 2004.

TANOBE, V. O.; MUNARO, M.; SYDENSTRICKER, T. H.; AMICO, S. C. A comprehensive chemically treated Brazilian sponge gourds (*luffa cylindrica*). **Polym. Testing**, v. 24, p. 474-482, 2005.

TRINDADE, W. G.; HOREAU, W.; RUGGIERO, I. A.; FROLLINI, E.; CASTEOLAN, A. Phenolic thermoset matrix reinforced with sugarcane bagasse fibers: attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinones followed by reaction with furfuryl alcohol. **Macromol. Mater. Eng.**, n. 289, p. 728-736, 2004.

Tronco da bananeira é matéria-prima para artesãs que transformam a palha em geração de renda. Disponível em: <<http://www.rgt.matrix.com.br/jornaljr/agricola/agricola33.html>>.

TSERKI, V.; MATZINOS, P. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler Part II: Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, n. 37, p. 1231-1238, 2006.

UDDIN, M.; KHAN, M.; ALI, K. Degradable jute plastic composites. **Polym. Degrad. and Stability.**, p. 1-7, 1997.

UNICA 2003. Disponível em: <http://www.unica.com.br/pages/cana_origem.asp>. Acesso em: 4/2010.

VAN der VELDE, K.; KIEKENS, P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. **Polym. Testing**, n. 21, p. 433-442, 2002.

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.

WILLIAMS, G. W. Composites from natural fibers and soy oil resins. **Appl. Comp. Mater.**, p. 421-432, 2000.

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

WOOL, R.; KHOT, S.; LaSCALA, J.; BUNKER, S.; LU, J.; THIELEMANS, W. *et al.* Affordable composites and plastics from renewable resources: Part II: Manufacture of composites. **Advancing Sustainability Through Green chemistry and Engineering, ACS Symposium Series**, n. 823, p. 205-224, 2002.

ZAGONEL, G.; COSTA NETO, P.; RAMOS, L. P. Obtenção de biodiesel a partir da reação de esterificação de óleo de soja usado em frituras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA SOJA, Londrina, Paraná, Brasil. **Anais Congresso Brasileiro da Soja**, 1999.

ZOBEL, B.J. & VAN BUIJTENEN, J.P. – **Wood variation**: its causes and control. Berlin, Springer-Verlag, 1989. 418p.

<<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br> >. (2007). Acesso em: 5/2011.

<<http://www.biodieselbr.com>>. (2010). Acesso em: 5/2010.

<www.poematec.com.br>. (2005). Acesso em: 3/2010.

<www.rgt.matrix.com.br>. (2003). Acesso em: 2/2004.

<www.worldbank.org/data/countrydata/aag/bra_aag.pdf>. Acesso em: 1/2005.

ANEXOS

Publicações realizadas durante a execução deste trabalho

Patentes

GUMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. **Thermally molded direct-rolled plastic composites is based on starch with glycerol hydrate reinforced with fibers of vegetable or mineral and use of degradable polymer materials.** International patent, BR200602428-A, 2006.

GUIMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P.; CURSINO, A. C. T. **Method for Thermal molding for deriving and extracting vegetable oil from castor bean cake for using these materials in packaging industry, involves using plastic with glycerol derivative.** International patent, BR200605742-A, 2006.

Em Revistas Científicas

SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; GUIMARÃES, J. L.; AMICO, S. C.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; RAMOS, L. P. Studies on Natural Fibers of Brazil and Green Composites. **Metals Materials and Processes**, Mumbai, India, v. 17, n. 3-4, p. 183-194, 2005.

SATYANARAYANA, K. G.; GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. **Composites: Part A**, 38, p. 1694-1709, 2007.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C. G. da; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, 30, p. 407-415, 2009.

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

Em Conferências e Congressos

GUIMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Availability, Production, Marketing and Potential Applications of Natural Fibers of Brazil. In: **FAO/SCORENA International Conference**, 2005. 23-27 October. South Africa.

GUIMARÃES, J. L.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Preparo de Compósitos Biodegradáveis a Partir de Fibras de Bananeira Plastificadas com Amido e Glicerina Bruta Derivada da Alcoólise de Óleos Vegetais. In: **Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia**. 2006, v. 2, p. 28-33. Brasília, DF.

GUIMARÃES, J. L.; CURSINO, A. C. T.; SATYANARAYANA, K. G.; RAMOS, L. P.; SIERAKOWSKI, M. R.; WYPYCH, F. Compósitos Termomoldados Derivados de Amidos Plastificado com Resíduos do Processo de Transesterificação de Óleos e Gorduras, Reforçados com Fibras Vegetais. In: **Anais do II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia para a Produção e Uso do Biodiesel**. 2007, v. 1, p. 1-6. Brasília, DF.

GUIMARÃES, J. L.; CURSINO, A. C. T.; SATYANARAYANA, K. G.; RAMOS, L. P.; SIERAKOWSKI, M. R.; WYPYCH, F. Compósitos derivados de amidos modificados/torta de mamona, plastificados com glicerina bruta, co-produto da produção do biodiesel. In: **XV Congresso de Química da Região Sul**. 2007, v. 1, p. 1-3. Ponta Grossa, PR, 15-17 de Novembro.

Method for thermal molding for deriving and extracting vegetable oil from castor bean cake for using these materials in packaging industry, involves using plastic with glycerol derivative

Patent Number(s): BR200605742-A

Inventor(s): GUIMARAES J L, SATYANARAYANA K G, WYPYCH F, PEREIRA RAMOS L, TRINDADE CURSINO A C

Patent Assignee(s) and Codes(s):UNIV FEDERAL DO PARANA (UYPA-Non-standard)

Derwent Primary Accession Number: 2008-M64801 [75]

Abstract: NOVELTY - The method involves obtaining plastic with glycerol derivative from a process of transesterification of vegetable oils and enhanced with plant fibers or minerals. The mass polymer is processed and waste materials from other industrial processes is reused, and strengthening of the agent with the polymer matrix, through an interface chemistry, which acts as glue and firmly attached to polymer matrix for the optimization of the resulting chemical and physical properties.

USE - Method for the thermal molding for deriving and extracting vegetable oil from castor bean cake for use these materials in the packaging industry, manufacturing of decorative and ornamental objects, handicrafts and moldings for various uses.

[Show Documentation Abstract](#)

International Patent Classification: B27K-009/00

Derwent Class Code(s): A97 ; P63

Derwent Manual Code(s): A03-C; A10-E07; A11-B04B

Patent Details:

Patent Number	Publ. Date	Main IPC	Week	Page Count	Language
BR200605742-A	29 Jul 2008	B27K-009/00	200875	Page: 1	

Application Details:

BR200605742-A	BR005742	13 Dec 2006
---------------	----------	-------------

Priority Application Information and Date:

BR005742	13 Dec 2006
----------	-------------

Thermally molded direct-rolled plastic composites is based on starch with glycerol hydrate reinforced with fibers of vegetable or mineral and use of degradable polymer materials

Patent Number(s): BR200602428-A

Inventor(s): [GUIMARAES J L](#), [SATYANARAYANA K G](#), [WYPYCH F](#), [PEREIRA RAMOS L](#)

Patent Assignee(s) and Codes(s): UNIV FEDERAL DO PARANA (UYPA-Non-standard)

Derwent Primary Accession Number: 2008-L86634 [70]

Abstract: NOVELTY - The thermally molded direct-rolled plastic composites is based on starch with glycerol hydrate reinforced with fibers of vegetable or mineral and use of degradable polymer materials. The mass polymer is processed and strengthening of the agent with the polymer matrix through an interface chemistry, which acts as glue and maintains the agent dispersed and firmly attached to polymer matrix.

USE - Thermally molded direct-rolled plastic composites.

ADVANTAGE - The mass polymer is processed and involves strengthening of the agent with the polymer matrix through an interface chemistry, which acts as glue and maintains the agent dispersed and firmly attached to polymer matrix, and hence ensures an ideal condition for the optimization of the resulting chemical and physical properties, and ensures low cost to the industry.

[Show Documentation Abstract](#)

International Patent Classification: B27N-003/08

Derwent Class Code(s): A93 ; P63

Derwent Manual Code(s): A08-R01; A10-E01

Patent Details:

Patent Number	Publ. Date	Main IPC	Week	Page Count	Language
BR200602428-A	27 Nov 2007	B27N-003/08	200870	Page: 1	

Application Details:

BR200602428-A	BR002428	28 Mar 2006
---------------	----------	-------------

Priority Application Information and Date:

BR002428	28 Mar 2006
----------	-------------

STUDIES ON NATURAL FIBERS OF BRAZIL AND GREEN COMPOSITES

K. G. Satyanarayana ^{*1}, F. Wypych ¹, J. L. Guimarães ¹, S. C. Amico ²,
T. H. D. Sydenstricker ² and L. Pereira Ramos ¹

¹ *CEPESQ Centro de Pesquisa em Química Aplicada, Universidade Federal do Paraná,
Departamento de Química, CP 19081, 81531-990, Curitiba - PR - Brazil*

² *Departamento de Engenharia Mecânica, CP 19011, 81531-990, Curitiba - PR- Brazil*

(Received May 2005)

Abstract: Natural resource of any country is one of the contributors for its GDP (gross domestic product). Brazil has a number of such resources, which are abundantly available and being not used to its full potential. Plant fibers belong to this category. This paper presents the data on the availability of some of the resources of such fibers, their production, structure and properties along with their present uses. It also briefly gives perspectives being used for their better utilization while giving a brief overview of the R&D carried out in the country in general and UFPR in particular in the synthesis of composites, to meet the ecological aspects and their increased use.

Key-words: Composite, Brazil, natural resource, fiber.

1. INTRODUCTION

Brazil has an area of 8,514,876.599 km² (nearly 50% of the South American Continent), population of 169,872,856 ¹ and GDP of 2.8 ². It occupies fifth position in the world in terms of area, the arable area [used for agriculture] is of 5-6%, and permanent pastures of 22% and forests and woodland of 58%. Besides, it has extremely favourable climatic conditions to the agriculture, fertile soil and is endowed with abundantly available agro-based renewable resources. It may be said that the country has taken necessary steps through funding research projects to find means and ways of utilizing these resources to the maximum through value addition to these resources for both conventional and unconventional applications. One such resource is agro products including plant fibers. They include curauá fibers, banana, sisal, pineapple, coconut fiber and different types of starches and derivatives from sugarcane, rubber and cashew nut shell liquid. The plant fibers are found in many countries, although some of them are mainly abundant in the tropics. Their biodegradability can contribute to a healthy ecosystem. Their low cost and reasonable performance in composites may fulfill economic interest of various industries. Characterization of these fibers is important for two reasons. It would not only help in supplying such data for different segments of the industrial sector, which already use or may use in the future these, but also in finding new uses for these abundantly available resource. New uses could include the development of new materials, which are the main provider of opportunities to improve the standard of living of the people.

In fact, in Europe, the plant fiber incorporated composites [PFIC] have already established their use in automotive applications ³⁻⁸. Presently a lot of PFIC products are being exported to USA and other countries with expected lead of 8 years over others, their Union has a directive for the 'end of life' of vehicles requiring that, by 2015, all new vehicles should use 95% recyclable materials ⁹. This underlines the promise of "green" composites will hold for the future. It is believed that time is not far off for the use of PFIC as structural components of automotives, which are presently used only for the interior

* Corresponding author ; E-mail: kgssatya@quimica.ufpr.br, kgs_satya@yahoo.co.in

parts of cars⁴. Thus, while natural fibers are fully biodegradable, their polymeric matrices are not and hence this comes as a limitation for their extensive use. Hence attempts are being made particularly in Europe and USA for the development of natural “green products”- completely biodegradable composites based on natural sources for both matrix (biodegradable polymers such as starches) and the reinforcements (natural fibers such as flax), which should be commercially viable for their industrial applications^{3,4,10}. Whilst these fully green composites may find applications in mass-produced consumer products for short time uses, they may be useful in long-term indoor applications.

Generally the main research objectives regarding the use of renewable materials have focused on the preparation and evaluation of mechanical properties of biodegradable composites, encompassing: (i) Chemical modifications of fibers to increase compatibility with the matrix; (ii) Manufacturing of plant fiber (cellulose)-natural polymer composites with different fiber content, and (iii) Characterization of these green composites in terms of their microstructure, physical and mechanical properties to arrive at a series of bio-degradable composites for their possible use in different applications. While doing so, it should be borne in mind that the fibers should be made available in required form [short fibers/mats/fabric] for their use in composite preparation. The long-term objective, on the other hand, may be the proposal of alternatives for the composites based on synthetic polymeric materials.

Brazil, which is a developing country, has been in the forefront of the development of such new materials. There are about 235 Materials and Metallurgical Engineering groups working in Brazil of which at least 28 work in the area of plant fibers, natural polymers and composites based on these natural resources, from which the Southeast and Northeast of the country is responsible to about 90% of this⁸. It is interesting to note that in recent times Brazil is probably the only country to hold five successive International Conferences since 1996-97 on Natural polymers/fibers and their composites¹¹⁻¹⁵.

Taking cognizance of these, this paper presents the availability of raw materials, status of R&D including processing of composites for better utilization of plant fibers in Brazil and highlighting some of the results obtained in UFPR. It is hoped follow up of these initiatives will open up new avenues of research and potential markets leading to a whole spectrum of opportunities and challenges for Brazil in particular and the world in general.

2. AVAILABILITY, EXTRACTION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION

Sisal is an important leaf fiber of Brazil with about 50% of the world market. The annual production is still increasing, representing 171,266 ton in 2002¹ and 178,611 ton in 2003 (<http://www.pt.org.br/assessor/cartlula.htm>), from the Northeast of the country. Production data for other fibers in Brazil may be seen in Table I⁸. Availability of fibers such as *Luffa Cylindrica*, straws of wheat and rice, sugarcane bagasse and husks of rice and coffee though reported, are not quantified. The cost of all the plant fibers in Brazil is almost the same, which is about US\$ 0.6/kg¹⁶.

It is also reported that Brazil is the third world supplier of Ramie fibers, while about 938,000 tons of cotton fibers, 50 tons of pineapple fibers and 12,000 tons of wool are produced here. Similarly, natural polymeric materials such as cassava starch (428,000 tones in 2003 - <http://www.abam.com.br/>), natural rubber (4,081 tons in 2002)¹ and cashew nut shell liquid are available in sufficient quantities.

Luffa is the generic name of a group of species known as ‘sponges vegetation’. These plants (**Fig. 1a**) are annual and perennial, trailing herbs. Of the eight species of these



Fig.1: (a) Plant of *Luffa Cylindrica*; (b) Fruit showing the entangled fibers with multi directional arrangement



Fig. 2. Curauá Plants

herbal plants, *Luffa Cylindrica* M. Graw is quite exploited as vegetable sponge. Brazil is a large producer of *Luffa*, which is used in *wide climbs* as scouring pads for bath, inner soles for shoes and other objects. The fruit of the *Luffa Cylindrica* has a nucleus with structure similar to beehive surrounded by an entangled fibers arranged multi directionally^{12,17,18} (Fig. 1b). Nevertheless, not much of information is available in the literature regarding this fiber.

Another interesting plant fiber of Brazil is curauá extracted from the plant - *Ananas erectifolius*, [Fig. 2] belonging to pineapple family and a hydrophilous species from Amazon region^{19,20}. It is grown with about 10,000 plants per hectare and the plants requiring about 200 mm or more annual precipitation. The plant prefers Sillil-humos soils, while it may grow in clay-silic soils. There are two species-one purple red leaf and the other green leaf also called “white curauá”. Each plant yields 50-60 leaves per annum with each leaf being about 1-1.5m long, 5-4 cm wide and about 5 mm thick. Each leaf yields about 5-8% fibers [dry wt. basis]. The fibers are extracted by a primitive process using the same machine [Fig. 3(a)] used in the extraction of sisal fibers called “periquita”, followed by washing and then beating the leaves using a rod, kept in water for about 36 hours for ‘mercerizing’ before they are again washed and dried^{16,21}. Figure 3(b) shows the extracted curauá fibers. These fibers rank third in the economical analysis, fourth in stiffness and are thus more competitive among the traditional fibers in the country^{16,21,22}.

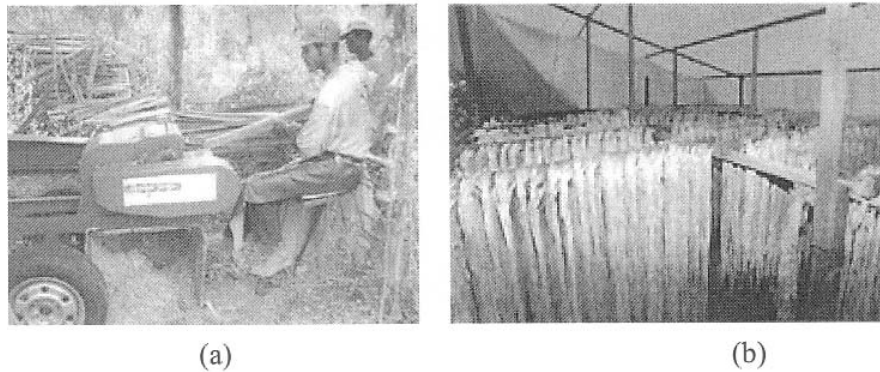


Fig. 3. (a)Fiber Extractor and (b)Extracted Curauá Fibers

Fibre	Annual Production (2002)	Region
Sisal	171,266	Northeast only
Piacaba	94,705	Northeast mainly
Malva	8,608	North mainly
Ramie	1,378	South only
Jute	1,459	North only
Curaua	Not available	North only
Coconut fibre	1,000,000	Northeast mainly

The chemical analyses of some of these fibers of Brazil determined^{16,17,23} as per TAPPI T19M, TAPPI T13m-54 or TAPPI T222 om-88, ABCPM11/77 or TAPPI T211-om-93, ABTCP M3/69, TAPPI T207-om-93 and TAPPI 212 om-98 is shown in **Table II**.

The apparent density (kgm^{-3}) determined as per standard NBR 11936 and moisture content of these fibers (%) determined by thermogravimetry as per ASTM D2654 are 820, 1260 and 492 respectively for Luffa-cylindrica, sisal and bagasse and 8.0, 11.7 and 7.92 respectively for Luffa-cylindrica, sisal and

Fiber	Holocellulose (%) (α -cellulose + hemicelluloses)	Lignin (%)	Ash (%)	Extracts (%)
Luffa-cylindrica	82 (62 + 20)	11.2	0.40	3.1
Sisal	84 (74 + 10)	7.6	3.00	6.0
Curauá	91.8	11.1	1.79	2.5 - 2.8#
Bagasse (sugar cane)	84.0	24.4	-	-

from unpublished work

curauá fibers. The crystallinity indices of sisal and Luffa fibers were calculated using the equation⁷: $I_{Cr} = \text{Crystalline Area/Total Area}$, while standard Buschele-Diller and Zeronian method was used for curauá fibers¹³. The values are found to be 59.1, 72.2 and 75.6 respectively. This parameter did not change with different surface treatments for Luffa-cylindrica and sisal fibers¹⁷. Thermal behaviours of these fibers have been determined using TG and DSC techniques with heating at $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ between 293-873K

Fiber	Youngs Modulus [GPa]	Ultimate strength [MPa]	Elongation [%]
Sisal	-	324 - 329	2 - 2.5
Curauá (wet)	10.5	439 (MOR)*	4.5
Curauá (dry)	27.1	117 (MOR)*	3.2

* MOR : Modulus of rupture

and 223 to 693K respectively. Tensile properties of the fibers have been evaluated following suitable ASTM standards. **Table III** lists some of these properties.

Most of these polymers and fibers are used presently for conventional uses including automotive and textile industries with a prediction for higher demand of some of these [E.g. About 15,000 tons/year for curauá fibers]. For example, conventionally curauá fibers are used for hammocks and fishing lines by the indigenous population called "Indians", also as ropes, as nets for sleeping, etc.³ Sisal fiber is used mainly in making ropes and for producing fancy articles by artisans²⁴. Blankets/mats of sisal fabric are produced by compression using a gluing agent. Similarly, blankets of *Luffa Cylindrica* have been successfully tried with advantages in the preparation of molded composites by compression or resin transfer (RTM); sisal blankets also facilitate the preparation of such materials, wherein one can evaluate interference in the fiber/matrix adhesion.

2. STUDIES ON POLYMER COMPOSITES

Matrices used include polypropylene (PP)/polyester/epoxy/phenolics and natural polymers such as starch, PHB [poly(3-hydroxybutyrate)], rubber and cashew nut shell liquid (CNSL). Fibers used include curauá, coconut, sisal, pineapple, ramie, jute, bagasse and wood flour. Studies have revealed^{11-15,25-34} that most of the R&D carried out in Brazil focused on the use of most conventional manufacturing methods used elsewhere and evaluation of various properties of the synthetic polymeric materials reinforced with raw or modified natural fibers, whilst only a few groups are devoted to the studies of natural polymers reinforced with natural fibers and recycling of plastics. However, research related to natural rubber plasticized starch and PHB, including their blend is extensively carried out in the country.

It is found¹⁶ that the maximum fiber content [curauá, coir, sisal, ramie and jute] in the PP composites made by the hot pressing was about 60% irrespective the surface treatments given to the fibers. All the composites showed mostly increasing tensile and flexural properties with decreasing fiber content values as revealed by the following:

Tensile strength (MPa) for Curauá-PP composite decreased from 50.75 for 60% fiber content to 19.98 for 80% fiber content, Young's modulus (GPa) from 3.34 to 1.56, Flexural Strength (MPa) from 24.97 to 14.67 and Flexural modulus (GPa) from 2.53 to 1.44. For sisal-PP composite these values were: 23.25 to 11.12, 1.97 to 1.25, 32.3 to 16.36 and 2.78 to 1.36 respectively for the said fiber contents. On the other hand, at 50% fiber content the above properties except for flexural modulus for the curauá-PP composites were found to be higher [between 9-76%] than those of sisal-PP, jute-PP and ramie-PP composites. Even at 80% fiber content, tensile properties and flexural modulus of curauá-PP composites were higher between 5-43% for sisal and 19.8-71% than those of

coir-PP composites. These results appear to indicate the superiority of curauá fibers amongst the plant fibers of Brazil and hinted their composites for possible acoustic and structural applications.

Impact strength of phenolic composites incorporated with sugarcane, bagasse, sisal and curauá fibers individually showed ¹³ marginal improvement in bagasse containing composite [3.9% and 57.8% with lignin addition] compared to that of sisal composites [2403% and 3070% with lignin addition] and 10% NaOH treated curauá composite [about 41.%]. Coming to the application of plant fiber based composites, cotton phenolics /Jute-polypropylene/Sisal-PF foam are being used as interior trim parts (Roof lining, rear wall lining etc.) in cars produced by Mercedes ^{8,11-15} coconut fibers for roofing, domestic water reservoirs and other products ^{29,30}, while there are mainly suggestions for the uses of these composites in other sectors.

4. STUDIES AT UFPR

4.1. Characterization of raw materials

Starting from the creation of the “Polymer Group” in the Mechanical Engineering Department of the University in 2000, work in the area of natural fibers and its composites has progressed in a systematic manner. Initially, studies on characterization of sisal and *Luffa Cylindrica* sponge-gourds, their composites with unsaturated polyester were carried out ^{17,31-34}. Tables II and III show some of the characterization of fibers of Brazil carried out at UFPR. Various physical and chemical surface treatments have been attempted with a view to improve the composite properties. While a series of chemical agents [NaOH,

Treatment	Tensile strength (MPa)
Nil	324 - 329
NaOH - 0.25%	321 - 350
NaOH - 2.0%	304 - 372
NaOH - 10.0%	242 - 296
2-methyl-propil-acrilamide- 1.0%	334
2.0%	407
3.0%	414
N-isopropyl acrylamide 1.0%	331
2.0%	347
3.0%	256

N-isopropyl acrylamide and methacrylamide] in aqueous solutions have been used as modifiers [Table IV], their effect on the fibers was found to depend on the chemical agent, its concentration and/or treatment time.

Another interesting and innovative study being attempted in UFPR is the use of natural materials including fibers and residues as absorbents for oil spills in waters ³⁵, which are a major global concern. These act as low cost alternate sorbents for the recovery of crude oil from spills during its exploration, refining and transportation process. Such spills not only represent a great loss of oil but also have a major negative effect on the environment. The water pollution by oils affect aeration and illumination of the water flow due to the formation of an insoluble oil film on its surface, leading to negative effects on natural fauna and

flora, in addition to rendering enormous amounts of still water useless. Natural materials used include *cloresea speciosa st. Hill* known as paina, *Luffa cylindrica*, sawdust, sisal and coconut fibers as well as mixed vegetable residues.

For this purpose, the vegetable fibers were first milled and classified in different granulometric sizes^{33,35}. The sorption tests were carried out for each fiber in water medium, at a temperature and pH previously adjusted [20°C, pH 7] in static or agitated system for up to 24 hours. The paina showed an excellent sorbent capacity, reaching 87.11 g /g of sorbent. Sisal, sawdust fibers and coconut fibers presented similar and intermediate results (6.57, 6.52 and 5.76 g /g of sorbent, respectively) whilst luffa fibers and the mixed vegetable residues showed the lowest sorbent capacities (5.07 and 2.95 g and g/g of sorbent, respectively). These preliminary studies have concluded that amongst the various materials tested, paina is found to be an excellent sorbent of petroleum and even better compared to the efficiency of synthetic materials. Besides, with the exception of sisal, all materials presented good buoyancy in water. Compared to peat moss, a commercial vegetable sorbent that presents a sorbent capacity of 10 g/g sorbent, silk floss fibers are more efficient and economical.

4.2. Studies on Composites

Synthesis and characterization of polymer based composites using some of the Brazilian plant fibers have also been carried out³¹⁻³⁴. Processing has been done mostly by compression moulding. **Table V** shows some of the properties evaluated for both Polyester-Luffa and Polyester- Sisal composites. These results demonstrated that while sisal-polyester composites showed improved strength with surface treatments, Luffa-polyester composites did not with any of the treatments.

Studies on injection molding processing and mechanical properties of polypropylene-wood-fiber have also been carried out first compatibilizing the polar fibers to the apolar

Chemical treatment for 1 hr		Tensile strength (MPa)		Impact strength (J/m ²)	
		Luffa - cylindrica	Sisal	Luffa - cylindrica	Sisal
Non - treated		17.0	24.7	3.5	21.3
NaOH	0.25% w/w	-	28.0	-	24.1
	2.0% w/w	18.2	35.9	3.1	22.8
	10.0% w/w	-	20.0	-	17.0
2-methyl-propyl acrylamide	1.0% w/w	17.5	20.0	2.8	14.4
	2.0% w/w	16.7	20.9	3.1	13.5
	3.0% w/w	16.2	21.8	3.3	12.1

matrix by reactive extrusion of PP in the presence of maleic anhydride, dibenzoyl peroxide and wood residues. The effect of compatibilizing agent content and wood flour granulometry on composites mechanical properties has been studied. The results are shown in Table VI.

4.3. Ongoing Studies

With the expertise available in UFPR in the areas of lignin chemistry, steam explosion, polymers and nanocomposites, etc. a multidisciplinary approach has been initiated by the authors to develop composites including "Green variety" using sisal and curauá fibers as well as bagasse with natural polymers and recycled plastics. Preliminary results of these are summarized below:

Granulometry	Wood fiber (%)	Maleic anhydride (%)	Tensile strength (MPa)	Impact strength (J/m ²)	Elongation (%)	Modulus (MPa)
Powder 3% mesh size 20, 18% 100 and 84% mesh size bigger than 100	10	0	25.00	31	6.7	2515
		1	27.51	34	7.5	2054
		2	27.53	33	7.2	2114
		3	27.76	34	7.6	2065
Saw dust 3% mesh size 20, 18% 40, 30% 60, 22% 100 and 27% bigger than mesh size 100	30	0	21.28	13	3.8	2843
		1	23.14	10	4.3	3540
		2	25.35	14	3.7	4848
		3	24.21	13	3.1	4019
100% PP	0	0	26.44	32	6.9	2381
		1	26.93	27	6.1	2539
		2	28.00	32	6.4	2455
		3	28.22	31	6.1	3636
100% PP	0	0	23.90	13	3.2	3960
		1	25.00	20	3.4	5426
		2	26.85	15	2.9	4424
		3	27.12	17	2.8	4676
100% PP	0	-	26.21	-	10.9	1591

4.3.1. Starch and Bagasse characterization : Three starch samples- Regular corn starch, Waxy and Amilogino supplied by Corn Products, Brasil were characterized using X-ray diffraction technique [Shimadzu XDR-6000 diffractometer with Cu_K radiation (=1.5418 Å), at 40 kV and 30 mA] and by FTIR spectroscopy [Bio-Rad spectrometer, model FTS 3500GX] using pellets prepared with KBr. The results obtained are shown in below [Fig. 4(a) & (b)].

Main diffractions peaks centred at 15.2, 17.2, 18, 23.3 and 26.5 (in 2) are characteristic of a A-type starch crystalline structure typical of cereals³⁶. The FTIR spectra are also characteristic³⁷. Samples for evaluating physical and mechanical properties are being prepared using 30% glycerol. Preliminary results indicate the experimental conditions to get good samples are promising. Further studies are in progress to prepare the composites with banana fiber, sisal fiber/mat and bagasse with and without any surface treatments. Similarly, sugar cane bagasse was characterized for its chemical assay in the as-received condition, and after subjected to steam explosion (SE) and then to SE +alkali treatment and the results are shown in Table VII.

XRD studies carried out on these samples in three conditions: as-received (dry), steam explosion [SE] treated and that with SE and further treatment in alkaline solution using similar conditions as those for starch. Figure 5 shows typical X-ray diffraction patterns of the untreated (a), steam explosion treated (c) and SE + alkaline treatment (c) sugar cane bagasse where peaks attributed to 101 and 002 reflections are observed at 15° and 22° (in 2θ), respectively³⁸. The peak related to the 002 reflection is slightly displaced from the original position (22.1° - d= 4.02Å) to 22,7° - d= 3.92Å), maintaining the other reflection at

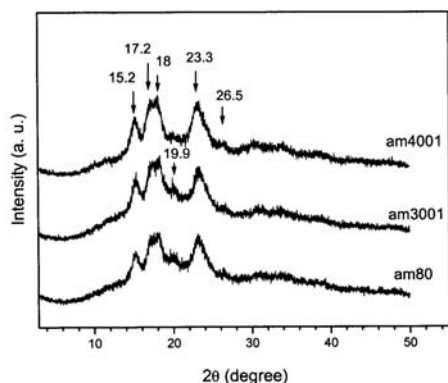


Fig. 4a. XRD patterns of three starch samples

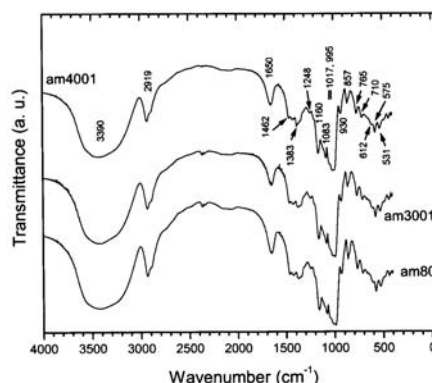


Fig. 4b. FTIR spectra of three starches

Sample	Cellulose (%)	Hemi-Xylose (%)	Cellulose Arabinose (%)	Acetyl (%)	Soluble Lignin (%)	Insoluble Lignin (%)	Ash (%)
As-received	38.8	19.3	3.4	4.9	1.0	23.1	3.8
Steam Explosion	54.7	1.8	0.9	0.8	0.5	28.8	4.1
Steam Explosion + Alkali	85.9	-	-	0.6	1.2	9.9	4.0

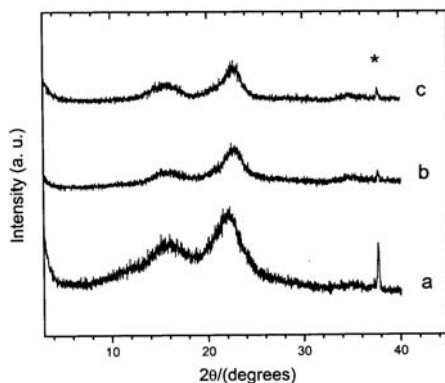


Fig. 5. XRD patterns of (a) untreated sugar cane bagasse (b) steam explosion treated and (c) SE + alkaline treatment (* = Aluminium sampler reflections)

the same position. This behaviour can be interpreted as the lowering of the spacing along the 00l direction after the steam explosion and alkaline treatment. The shrinking of the cell parameter along the 00l direction is also possible when the sample is submitted to different drying procedures. It may also be seen that the peaks related to 002 are becoming sharper with treatments. This could be due to (a) gradual removal of amorphous phases [hemicellulose and lignin] and (b) increasing crystallinity due to reorientation of cellulose molecules primarily at the surface of the crystallites. However, the first effect is expected to be

greater because of strong conditions would have been required to cause the effect on crystallinity. These are only preliminary results, which are being verified with more number of tests.

4.3.2. Composites : Composite laminates [size: 25x25cm²] of polyester with the above mentioned three types of bagasse [10wt% of fiber] were prepared by hot pressing with pressure of 6 tons and at temperature of 423K. Five samples from each type laminate were prepared for tensile testing. Tensile testing was carried out using DMA [Universal Testing Machine -Emic DL 10.000]. The results of tensile test are shown in **Table VIII**.

Sample	Tensile strength (MPa)	Strain at Rupture (%)
Polyester + Bagasse (AR)	10.809	0.614
Polyester + Bagasse (SE)	15.448	0.882
Polyester + Bagasse (SE + A)	12.101	0.742

It can be seen that the SE treatment improves the tensile properties of the composite by about 43% over that with untreated fiber, while it is about 12% for the alkali treated fiber containing composite. Similarly, the strain at maximum load is 11.95% and 20.84% for these composites respectively over the untreated fiber composite [1.68%]. The increase in tensile strength of the composite due to the surface treatments given to the fiber is understandable though it could have been better if the length of the treated fibers were not very short and / or the fiber content is not critical enough. On the other hand, untreated fiber composite is almost 60% lower than that of the matrix [25.74MPa] due to lack of good bonding between the fiber and the matrix as well as probably due to shorter length of the fiber. Further studies are planned to optimize the fiber content to improve the properties suitable for different applications.

5. PERSPECTIVES AND CONCLUSIONS

Brazil has abundantly available natural resources such as plant fibers and natural polymers. Structure properties of these materials are still not comprehensively available. There have been some attempts to find alternate uses for these materials such as green composites through composite technology, but this also needs serious, coordinated and concentrated efforts to make them economically and technologically feasible. The following are some of the steps that need attention for the better utilization of these abundantly available natural resources:

(i) Extending the industrial production to all the plant fibers and their availability, which have potential for use in development of composites for various applications. This would bring the farmers a new source of income in future; (ii) Creation of data bank on structure and technical properties including weathering aspects of all the available plant fibers through basic research; (iii) Development of chemical strategies enabling optimization of their suitable dispersion and compatibility with the polymeric/ ceramic matrices; (iii) Possibility of converting these lignocellulosic materials into carbon, which may then be used to develop interesting building and other useful materials; (iv) Development strategies to produce micro and nano particles of the natural materials to optimize the mechanical properties of the composites through the exciting/emerging nanotechnology; (v) Coordinated research of all the researchers in the area of natural fibers/polymers and their composites by a Federal agency like CNPq for strengthening the activity with focus on development of environmentally sound products and to avoid unnecessary duplication; and (vi) Setting up of specific research institutes working on the processing and utilization of plant based fibers and natural polymers as they exist internationally and a forum under the State or Federal Government to look into various aspects mentioned above on the lines of the European Commission. It is hoped that with the above perspectives and suggested lines for future action, both exciting and promising future lies ahead for the utilization of natural resources of Brazil such as plant fibers and polymers along with the ecology and energy management. This compliments the philosophy of developed

countries which have accepted and followed the concept of no waste, to develop new materials for various applications.

REFERENCES

1. <http://www.ibge.gov.br>
2. http://www.worldbank.org/data/countrydata/aag/bra_aag.pdf
3. Kandachar, P.V. in Proc. Materials Design and Production Processes for Low cost Housing, 25-29 Nov.2002, Bangalore(India) organized by UNIDO, ICS (Italy),ICAMT and BMTPC (India).
4. Netravali, A.N. and Chabba, S. Materials Today, 2003, **6(4)**, 22.
5. Nickel, J. and Riedel,U., Materials Today, 2003, **6(4)**, 44.
6. Marsh,G., Materials Today, 2003, **6(4)** 36.
7. Satyanarayana, K.G., Gregorio,A.C. and Fernando Wypych, in 2nd International Conference on Textile Engineering (SINTEX-2004), [Eds: R.L.Sivam et al], Sept.7-11,2004, Natal, in **CD-ROM**.
8. Satyanarayana,K.G., Wypych, F. Ramos,L.P. Amicos.P. and Thais, H. D. S. in Proc.5th International Symposium on Natural Polymers and Composites (ISNaPol 2004), Sept 12-15, 2004, (Eds.L.H.C. Mottoso, A.Leao and E.Frollini), Sao Pedro, SP, Brasil, Paper No.90, in CD ROM
9. Peijis,T., Materials Today, 2003, **6(4)**, 30.
10. Satyanarayana, Wypych F.and Ramos,L.P., in: "Biotechnology and Energy Management", Eds., Ghosh et al., Vol.2, 2004, ISBN: 81-7648-807-0, Allied Publishers, pp. 566-606.
11. Proc. First Int. Conf. on Natural Polymers and Composites (ISNaPol-1996-97), (Eds., L. H. C. Mottoso, A. Leao and E. Frollini), SP, Brasil.
12. Proc. 2nd International Symposium on Natural Polymers and Composites (ISNaPol 1998), May 10-13, 1998, (Eds. L.H.C. Mattoso, A. Leao and E. Frollini), Atibaia, SP, Brasil.
13. Proc. 3rd Int. Symp.on Natural Polymers and Composites (ISNaPol 2000), May 14-17, 2000, (Eds., L. H. C. Mottoso, A. Leao and E. Frollini), Sao Pedro, SP, Brasil.
14. Proc. 4th Int. Symp. on Natural Polymers and Composites (ISNaPol 2002), 1- 4 September, 2002, São Pedro-SP, Brasil.
15. Proc. 5th Int. Symp. on Natural Polymers and Composites (ISNaPol 2004), 12 - 15 September, 2004, (Eds., L. H. C. Mottoso, A. Leao and E. Frollini), Sao Pedro, SP, Brasil.
16. Leao, A. L. Rowell, R and Tavares, N, in: Science and Technology of Polymer and Advanced Materials, Eds., N.Prasad et al., Plenum Press, New York, (1998), pp. 755.
17. Tanobe, V., Mochnacz, S., Mazzaro, I., Sydenstricker, T. H.D., Amico, S. C., Proc. 58^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, Rio de Janeiro - RJ 2003. (*in Portuguese*)

18. Boynard, C. A. and dAlmedia, J. R. M., Polym. Plast. Technol. & Engg., 2000, **39**, 489; J. Mater. Sci. Lett., 1999, **18**, 1549.
19. <http://www.revistaagroamazonia.com.br/curaua.htm>
20. <http://www.biodiversidadedaamazonia.com.br/curaua.htm>.
21. Caraschi, J. C. and Leao, A. L., Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 2000, **353**, 449; in: Proc. Wood fiber-Plastic Composites, 1996, Madison, WI, 251; Leao, A. L., Tan, I. H. and Caraschi, J. C., Proc. Int. Conf. on Advanced Composites, (ICAC), Eds., Yasser Gowayed & Faissal Abdel-Haydy, Hurghada, Egypt, 15-18 December 1998, 557.
22. Toro Ind. E Com. Ltd., Natural Fibers, International Publication, 1994.
23. Filho, P. A. and Bahr, O., Appl. Energy, 2004, **77**(1), 51.
24. Li, Y., Mai, Y. W. and Ye, L., Comp. Sci. Technol., 1999, **60**, 2037.
25. Curvelo, A. A. S., de Carvalho, A. J. F. and Agnelli, J. A. M., Carbohydrate Polym., 2001, **45**, 183.
26. de Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S. and Agnelli, J. A. M., *ibid*, 2001, **45**, 189.
27. Avérous, L., Fringant, C. and Moro, L., Polymer, 2001, **42**, 6565.
28. Caraschi, J. C. and Leao, A. L., Mol. Cryst. and Liq. Cryst., 2000, **353**, 149.
29. Paiva, J. M. F. Trindade, W. G. and Frollini, E., Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1999, **9**(4), 170.
30. <http://www.poematec.com.br>.
31. Sydenstricker, T. H. D., Mochnacz, S., Amico, S. C., Polymer Testing, 2003, **22**(4), 375.
32. Amico, S. C., Mochnacz, S., Sydenstricker, T. H. D., Plástico Industrial, 2004, **67** - Março, 72. (*in Portuguese*)
33. F. M. Yamaji, A. Bonduelle, T. H. D. Sydenstricker, H. S. Koehler and A. F. Reinert. A influência de compatibilizantes e da granulometria nas propriedades mecânicas de compósitos plástico-madeira. Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul, SULMAT 2004, Joinville/SC. (*in Portuguese*).
34. V. Tanobe, T. Sydenstricker, S. Amico, G. Souza. Fabricação e Caracterização de Compósitos Poliméricos Reforçados por Fibras de Luffa Cylindrica. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química/COBEQ, Curitiba - PR, 2004. (*in Portuguese*)
35. Wiggers, D., Annunciado, T. R., Amico, S. C., and Sydenstricker T. H. D., Proc. IV Encontro dos Programas de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural do Paraná - IVRAA, Curitiba - PR 2004. (*in Portuguese*).
36. Zobel, H. F., Starch, 1988, **40**, 1.
37. Cremer, D. R. and Kaletunç. G., Carb. Polym., 2003, **52**, 53.
38. Cao, Y. and Tan, H., Enzyme and Microbial Technology, 2005, **36**, 314.

Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications

K.G. Satyanarayana^{a,*}, J.L. Guimarães^{b,1}, F. Wypych^a

^a CEPESQ – Department of Chemistry, Federal University of Paraná (UFPR), P.B. 19081, Centro Politécnico, Jardim das Américas, 81531-990, Curitiba, PR, Brazil

^b Laboratório de Tribologia, Federal University of Paraná (UFPR), P.B. 19011, Centro Politécnico, Jardim das Américas, 81531-990, Curitiba, PR, Brazil

Received 1 June 2006; received in revised form 26 January 2007; accepted 13 February 2007

Abstract

Among the main contributors to the gross domestic product of all countries are their natural resources, whose improper utilization adds problems to the lack of proper data on their availability and structure/property correlations. If these data were made available, they would help in achieving objectives of value addition and employment generation. This paper describes the availability of some of the Brazilian lignocellulosic fibers, their market, extraction methods, reported morphology, properties and their present applications. Some perspectives for these fibers are also presented, considering their growing importance and their whole spectrum of promising opportunities and challenges for Brazil and other developing countries.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: A. Renewable resources; A. Plant fibers; B. Morphology; C. Properties

1. Introduction

Natural resources play a dominant role in the economic activities of any country and hence contribute substantially to the gross domestic product (GDP). In the case of developing and underdeveloped countries, this also helps social along with economic development. Hence, it is not surprising to observe an increasing world trend towards the maximum utilization of such resources through new processes and products. These, in turn, not only help in preventing environmental pollution, which would be caused by throwing these materials in the environment without proper use, but also in generating employment, particularly in the countryside, and contributing to the improvement of people's living standards.

Among such resources are the lignocellulosic materials, of which about 2.5 billion tons are available and which

have been used since 6000BC [1]. Fibers are available from many of these materials, and they are also called 'plant' fibers, 'natural' fibers or 'vegetable' fibers. Brazil, which produces many of them, is in a unique position amongst South American countries, having an area of approximately 8.5 million km² of which about 5–6% are arable lands, 22% permanent pastures and 58% forest and woodland [2]. The country is also privileged geographically in possessing exceptional climate conditions and fertile soil for the cultivation of a variety of plant species. Additionally, its population is now around 170 million people [3] and its GDP around 2.8 [4].

As alternatives to the high cost of exploring nonrenewable energy reserves and also of developing new technologies for the substitution of wood, the country has great possibilities of commercial exploitation of its natural resources in the world scenario. This needs to be done in line with the current thinking on the sustainable production of these resources. Also, it should employ technologies that lead to high employment rates and to the development of the national economy.

* Corresponding author. Tel.: +55 41 3361 3470; fax: +55 41 3361 3186.
E-mail address: kgs_satya@yahoo.co.in (K.G. Satyanarayana).

¹ Tel.: +55 41 3361 3678.

Far away from lagging behind other countries, Brazil is in the forefront of the utilization of its resources, as research projects in this area have received persistent funding from various organizations such as Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), etc., to the study and exploitation of its rich renewable natural materials, including fibers such as coir, sisal, banana, curauá, pineapple, etc. These fibers present vast diversity of applications because of their unique properties and of the possibility of mass production at affordable cost, while contributing to the biodegradation and renewal of the ecological cycle. Accordingly, five international conferences on natural resources dealing with lignocellulosic fibers and their composites have been organized [5–9] in the country, probably the only country which has done so till now [2].

International trends in the study of lignocellulosic fibers reveal that:

- (i) these fibers have potential use in automotive applications [10–15];
- (ii) they can be ideal competitors for the non-renewable, expensive petroleum-based synthetic fibers in composite materials, particularly in the automotive industry [16–19] and including building sectors [20,21];
- (iii) many countries are becoming aware of ecological concerns and particularly European countries are passing laws which will require, by 2015, the use of up to 95% recyclable materials in vehicles [22];
- (iv) it is fast approaching the time for the use of composites based on these fibers as structural members in automobiles [11], and finally,
- (v) it is possible to produce quality fibers, suitable for different applications, through better cultivation, including genetic engineering and treatment methods to get uniform properties [23].

These trends point to the fact that the utilization of these fibers have both short term [synthesis and characterization of composites based on the fibers] and long term [alternatives for synthetic fibers and possible substitutes for wood] objectives [2]. Taking note of all above, Brazilian composite researchers, who constitute about 12% of the 235 Materials and Metallurgical Engineering Research Groups in the country, work on different aspects of lignocellulosic fibers. About 90% of these researchers work in the Southeast or in the Northeast of the country [15]. Considering the importance of these fibers for Brazil and the scattered data on their availability and properties, an attempt is made here to bring out consolidated data on the sources and availability of all the useful Brazilian lignocellulosic fibers, organizing the available information on morphology, properties and current uses. Remarks are also made on the perspectives for the use of the fibers along with suggestions for better utilization, which may help in the evaluation of their so far unknown properties. This may also open up new avenues of research in the country, leading to greater opportunities and challenges not only in Brazil, but also in other countries where similar scenarios exist.

2. Source, extraction, production of fibers in Brazil

2.1. Land availability and production

Successive governments in Brazil have given special attention to agricultural policies, although the expectations of small farmers may have yet to be met. These policies include the increase in the cultivable land area for fiber-yielding crops over the years, the development of new techniques and the improvement of the existing ways of cultivation, with the participation of the Brazilian Institute of Agricultural Research, EMBRAPA. The increase in the production of the fiber called curauá, native of north of Brazil, is a successful example of the improvements already

Table 1
Plantation area in Brazil [3,24]

Product		Cultivated area (hectares)				
		Period				
		2000	2001	2002	2003	2004
Cotton	P	13,678	9270	7796	5692	7105
	T	862,976	893,150	763,992	719,074	115,968
Coconut (fruits)	P	266,577	275,551	280,835	281,630	288,142
Banana	P	533,593	516,678	514,563	514,549	495,385
Sisal (fiber)	P	204,514	218,771	215,215	225,918	239,124
Jute (fiber)	T	1355	1204	1094	1094	1513
Malva (fiber)	T	4901	5395	5994	6556	7174
Pineapple (fruits)	T	62,976	63,282	62,862	58,155	59,353
Ramie (fiber)	T	465	399	480	539	539
Rice (fiber)	T	3,704,863	3,171,300	3,171,955	3,193,936	3,774,215
Sugarcane	T	4,879,841	5,022,490	5,206,656	5,377,216	5,633,700
Curauá		NA	NA	NA	100*	400*

*: estimated; P: permanent; T: temporary; NA: not available.

achieved. The significant changes in the cultivated land area for fiber-yielding plantations are shown in Table 1 [24].

Some of the plants are grown on permanent (P) or on temporary (T) basis depending on their economic contribution to the country. The slight decrease in cultivated area for banana and coconut is probably due to diseased plants being disposed of in the south-southeast coast (banana) and in the north-northeast of the country (coconut) to prevent contamination of other plants. One interesting feature in the country is the farmers' own initiative, through agricultural cooperatives and with the help of EMBRAPA, which leads to higher productivities in some of the cultures. Another feature is the increased mechanization, which has led to higher availability of the fibers in the market, despite the decrease in the total amount of fiber processed in relation to the total quantity of sources available. This can be seen in Table 2a, which presents the agricultural production of various fiber-yielding crops during the last five years, and Table 2b, which shows the productivity of various fiber sources during the last five years. The negative

Table 2a
Statistical data for the agricultural production [3,24]

Product (×1000 tons)	Period	Period				
		2000	2001	2002	2003	2004
Cotton	P	2885	2762	4105	2424	2902
	T	2007	2644	2166	2199	3798
Coconut (fruits)	P	1301	1421	1928	1986	1962
	P	5777	6177	6423	6801	6607
Sisal (fiber)	P	194	181	171	187	199
Jute (fiber)	T	1	1	1	1	2
Malva (fiber)	T	6	6	9	9	10
Pineapple (fruits)	T	1336	1430	1433	1440	1436
	T	1	1	1	1	1
Rice (fiber)	T	11,135	10,184	10,457	10,335	13,277
Sugarcane	T	3,26,121	3,44,293	3,64,391	3,96,012	4,15,216
Curuá	T	NA	NA	NA	NA	15

P: permanent; T: temporary.

Table 2b
Productivity of some plantations in Brazil [3,24]

Product	Period	Productivity (kg/hectare)				
		Period				
		2000	2001	2002	2003	2004
Cotton	P	579	321	530	459	411
	T	2504	3021	2848	3086	3303
Coconut (fruits/ha)	P	4924	5197	6971	7082	7159
	P	11,008	12,105	12,769	13,346	13,477
Sisal (fiber)	P	1000	889	844	844	854
Jute (fiber)	T	1197	1371	1478	1418	1537
Malva (fiber)	T	1582	1220	1473	1398	1455
Pineapple (fruits/ha)	T	22,114	22,845	23,447	24,834	26,268
	T	2163	2248	2871	NA	NA
Rice (fiber)	T	3038	3240	3324	3249	3556
Sugarcane	T	67,878	69,443	71,442	72,580	73,880

P: permanent; T: temporary.

Table 2c
Botanical names of the lignocellulosic fibers mentioned in this paper

Fiber	Botanical name
Banana	<i>Musa sapientum</i>
Coir	<i>Cocos nucifera</i>
Cotton	<i>Gossypium M.</i>
Curauá	<i>Ananas erectifolius</i>
Flax	<i>Linum usitatissimum</i>
Hemp	<i>Cannabis sativa</i>
Jute	<i>Corchorus capsularis</i>
Kenaf	<i>Hibiscus cannabinus</i>
Mesta (Rosella)	<i>Hibiscus sibdoriff</i>
Paina	<i>Chorisia speciosa</i>
Piaçava	<i>Attalea funifera</i>
Pineapple	<i>Ananas comosus</i>
Ramie	<i>Boehmeria nivea</i>
Sisal	<i>Agave sisalana</i>
Sponge-gourd	<i>Luffa cylindrica</i>
Sun Hemp	<i>Crotalaria juncea</i>

variation in pineapple production during 2003 and 2004 is related to the decrease in the land available for cultivation and also to the two types of pineapple cultivation practices employed in the country [25]. Table 2c shows botanical names of all these fibers.

2.2. Source and extraction of fibers

Conventional fiber resources in Brazil include banana, coconut, cotton, jute, pineapple, ramie and sisal. Of these, cotton is grown in permanent land and also on temporary lands, while coconut, banana and sisal are grown on permanent lands and the rest only on temporary lands.

2.2.1. Banana fibers

After India and Ecuador, Brazil is the third largest producer of banana [26]. The country has studied this fiber extensively from various standpoints. The most cultivated species in Brazil is *Musa cavendishi*, "nanição" variety [27]. In Brazil, the banana plant has a 3–9 m long stem with a diameter between 200 and 370 mm. This stem (Fig. 1a) consists of different layers containing longitudinal fibers (of about 24% pseudo stem).

Fig. 1b shows the leaf sheaths, taken out of these layers, from which the fibers are extracted. The pseudo stem is thrown after harvest and is used for solid mulching. This has long sheaths in three different colors, with the layers having different widths. Accordingly, fibers from these exhibit different properties. About 2% of ca. 6.6 million tons of biomass produced annually by these plantations is used by artisans, particularly by the coastal population in the southern states of São Paulo and Paraná. This contrasts with the higher utilization of about 10% in countries such as India, where it finds use not only by the artisans but also as energy source and other industrial uses. Hence, there is a great opportunity for extending the use of this large source in the country [25,26]. Ninety-five thousand (9.5×10^4) tons of fiber per annum are produced by the

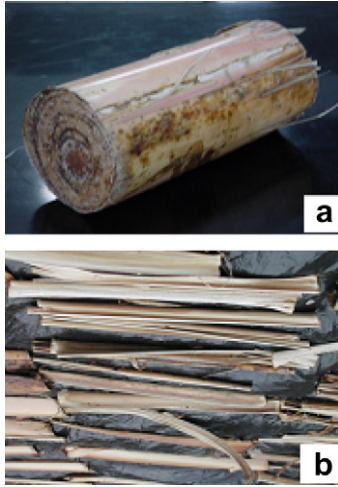


Fig. 1. Macrophotographs of (a) Banana pseudostem showing different layers and (b) leafsheaths of these layers used for extracting fibers.

state of São Paulo, the main producer in Brazil, compared to an yield of about 3×10^5 tons of fiber in 1.5 million acres of land in India [28,29]. During the last five years or so, the banana culture has disseminated to other parts of the country. This is attributed to the effort of researchers in the Northeast and Southeast towards the development of new technologies based on renewable resources in the automotive sector.

Banana fibers are extracted manually from the pseudostems using a low cost fiber extraction process; the average fiber yield is 1–2% only on dry basis. In recent times, a mechanical decorticator has been developed for the extraction of fibers such as curauá. By this method, the fiber yield reported [27] is about 1.75 kg on dry weight basis per man-hour, which would put cost of the fiber at US\$ 0.89 per kg.

2.2.2. Coir fibers

Coconut is a typical species of the North part of Brazil. During the last 5–6 years, it has been subjected to genetic modifications to enable its cultivation in the cooler areas of the South and Southeast states of the country [25]. About 1.5 billion coconuts are produced annually in Brazil with major contributions coming from the North, where the yield is about 140 fruits per tree [25] compared to the world yield, particularly from Asia and Africa, of 120 nuts per tree, according to the Institut de Recherches pour les Huiles et Oleagineux (IRHO).

Attempts are being made by different organizations in Brazil to increase the production of this fiber, mostly using mechanical means. As an example, the program of Poverty and Environment in the Amazon (POEMA) has revised the objective of its project to include the production of components and products derived from the coconut fiber for the automotive industry. One of their industries, POEMATEC, is using German technology for the improvement of the fiber. It counts on investments of US\$ 3 million made by Daimler-Chrysler, by the Constitutional Fund

of North of Brazil (FNO) and by the Fund for the Development of the State (FDE) for the acquisition of equipments and development of technology [25]. This industry would be able to process 75 tons of coir fiber per month to produce various automotive and domestic products [25]. Similarly, the demand for coir fiber will be of about 60% from Mercedes Benz Company in the country. By these, the use of coconut husk gives an alternative income for about 700 families of 23 municipal districts of the state of Pará.

It is also reported [25] that POEMATEC would use the German technology to produce 25,000 tons of automotive products, generating about 50 jobs with a profit of US\$ 300,000 per annum, while the goal is to reach three fold in the near future. Towards this, the small producers would be supplying the dry coconut husk to small factories, which will use about 1.2 million nuts/month to produce about 8 tons of fiber. These will go directly to the machines of POEMATEC, which is then expected to have the capacity to produce 100,000 parts per month.

Coir fiber is extracted from the mesocarp, which constitutes about 25% of the nut [30]. In Brazil, mostly green coconuts (mostly immature, plucked after 6–8 months) are used for the extraction of fibers. Green husks are collected from the beaches where the nuts are used for drinking its tender water. In fact, there is a social project supported by EMBRAPA [31] in Fortaleza (capital of the state of Ceará) in the Northeast of Brazil, which supports collection of coconut husks from the beaches where the coconut water is sold. These husks are sent as municipal waste for extracting its fiber, which is immature. The objective of the project is to use the husks from all over Brazil for energy and in handicrafts, while selling the extracted fibers to the industries. While EMBRAPA normally extracts the fibers within 3 days of the collection of husks, another method is to carry out the extraction by “retting”, wherein the green nuts are kept under water for 2–4 months and then fibers are extracted as in India [Private communication with EMBRAPA]. These may exhibit different properties compared to those from elsewhere, since in the latter case mostly matured coconuts (coconuts plucked after about 12 months and used for cooking and preparing coconut milk) are used for the extraction of fibers.

2.2.3. Cotton fibers

Cotton, which forms 46% of the world production of natural and chemical fibers, contributes to 57% of the total Brazilian production of fibers and 93% of the national production of natural fibers including wool, ramie, silk and jute [32]. With about 123,073 hectares of land for cultivation, Brazil produced in 2004 about 520,000 tons of cotton fiber on permanent crop basis and about 356,900 tons on temporary crop basis compared to 38,000 tons in 1990 [24]. The overall increase in the production of cotton in the country during 2003/2004 was 46.5% over the previous years. The main producing states are Mato Grosso, with

99,100 hectares, and Goiás, which increased its farming to 36,300 hectares [32]. According to the National Association of Cotton Exporters (ANEA), in 2005 the cotton fiber production was expected to be about 64.7% higher than that of 2003.

The country consumes about 60% of cotton produced and imports about 24% in terms of all textile products [32]. At present about 80% of the cotton fibers are used in the spinning and 65% in the weavings. The country was self-sufficient in this fiber up to 1991. Even in the mid 1980s, Brazil was one of the most important cotton exporters. The country, through its Ministry of the Agriculture, has recently set a pattern for the commercial classification of cotton, following established norms through Laws and special Ordinances. This has improved not only the classification and commercialization of the product, but also the establishment of minimum prices as well as the control of foreign exchange.

2.2.4. Jute fibers

This was introduced in Brazil between 1950 and 1980, in the states of Amazonas, Pará and São Paulo, these being the major cultivators of the plant [33]. Though cultivation has been discontinued for some time [33], the fibers were produced in adequate quantities in the early 1990s. The production has decreased to about 1/4th there after and it has risen to 1/2 of its value in 1990 [24].

2.2.5. Pineapple fibers

After Thailand and Philippines, Brazil is the third largest producer, contributing to about 7% of the total world fiber production [26,34,35], Northeast being the major contributor. There are two types of pineapple farming in the country. In the first, the plants are cut after the first crop leaving the stems for the next one, while having fresh crop by the side. This brings down the investment cost with lower fiber yield. In the second method, only fresh plantations are grown. The fiber is mostly extracted using machine-decorticators and some developments in this have been reported recently [36]. According to a 2004 report, the annual production of this fiber in the country is about 1.4 million tons, while it exports only 1% of this total. A rough estimate done for the year 2002 [26,34], based on 40 leaves per plant with each leaf weighing about 0.065 kg and 2% fiber per leaf, the production would be about 74,528.16 tons with 1.22 ton/hectare and a value of US\$ 434 per hectare. This works out the price of one kg fiber to be US\$ 0.36.

2.2.6. Ramie fibers

Brazil was again the third world producer of Ramie fiber with about 10,000 tons per annum in 1990, but it has decreased considerably over the years to about 1/10th and no production data is available as on date [24].

2.2.7. Sisal fibers

This fiber, of which the *Agave sisilana* variety is grown in Brazil, is very important and accounts for about 50% of

world market in recent times. About 1 million people in the Northeastern region of the country are depending on this crop [37]. Each leaf contains 700–1400 technical fibers of length 50–100 cm, which show horse shoe cross section [38,39]. The fibers are extracted using a primitive machine popularly known as “periquita” [25]. With increasing annual production, Brazil showed a ca. 5.2% increase during 2003–2004, when the world production showed a growth of about 1.8% [247,000–251,600 tons]. This can be attributed to Brazil’s increased growth [40]. The reported world production for the year 2004–05 was below 250,000 tons due to the drought in some of the African countries such as Kenya and Tanzania, which are the second and third world sisal producers respectively [25].

In addition, the country has some special fiber sources, namely Curauá (*Ananas erectifolius*), Sponge gourd (*Luffa cylindrica*), Piaçava [*Attalea funifera*] and Malva [*Urena Lobata* L.]. These are shown in Fig. 2a–f.

2.2.8. Curauá fibers

As can be seen from Fig. 2a, this plant belongs to the pineapple family. It is a hygrophilous species from the Amazon region [41]. Each hectare will have about 10,000 plants and each plant yields about 50–60 leaves per annum. Each leaf is about 1–1.5 m long and 4–5 cm wide with about 5 mm thickness, yielding ca. 8% fiber on dry weight basis. This ranks third in the economical analysis in the country, fourth in stiffness, being thus competitive among the traditional Brazilian fibers. Also, its tensile strength is 5–9 times higher than that of sisal and jute [42–50]. Based on this, the increasing demand (about 150 tons) in recent times is not surprising, while the production is only 8 tons per annum [25]. Another demand for about 300 tons per annum at a cost of US\$ 0.44 per kg comes from Mercedes Benz Company [51]. Appropriate steps were taken in 2001 to enlarge the area of cultivation of these plants to about 100 hectares in the municipal district of Santarém, in the north part of the country. Presently, the lake of Curuaí, located in the above-mentioned district, is the only place to market these fibers, with a plantation area for this crop of about 350 hectares. Once these demands reach 300 tons per month, commercialization is expected to grow [25].

The fibers were extracted in the past using the “forca (hanger)”, but presently this is carried out with the “periquita”, a machine similar to the one used for sisal and shown in Fig. 3a. The leaves are first washed and then beaten using a rod, followed by storage in water for about 36 h for ‘mercerizing’, before they are again washed and dried [52]. Fig. 3b shows the fibers.

2.2.9. Malva fibers

Fig. 2b shows the source of this fiber [53]. In view of their need for fertile lands, the plants are cultivated in the meadows of rivers [54], where they grow to about three meters in 8 month time. The Amazon region is the largest producer, and the fiber is one of the economic bases of the

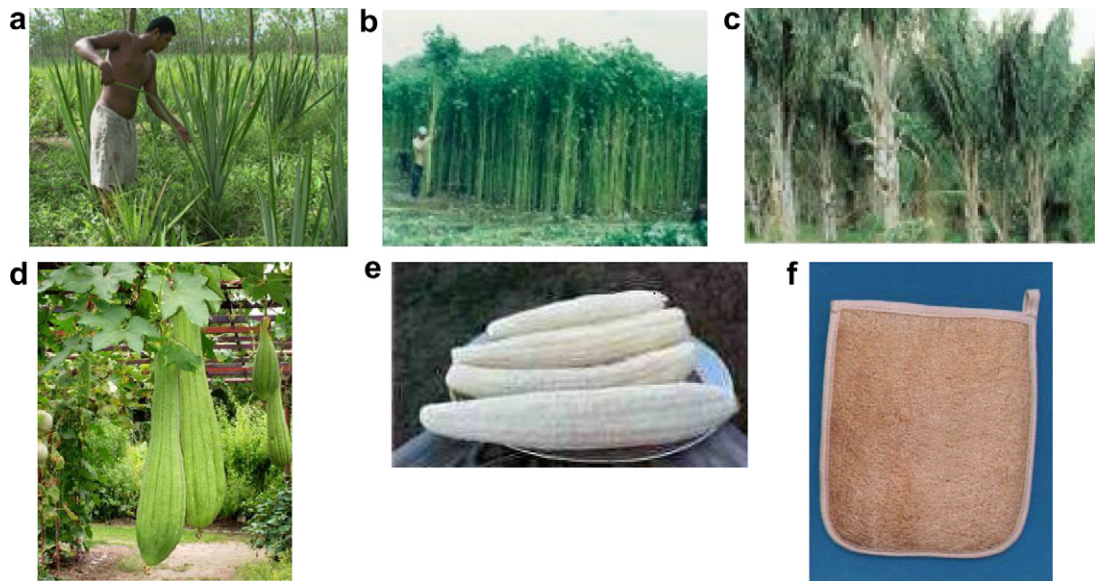


Fig. 2. Photograph of sources of various lignocellulosic fibers of Brazil: (a) Curauá; (b) Malva; (c) Piaçava; (d) *Luffa cylindrica* plant; (e) *Luffa cylindrica* fruit and (f) *Luffa cylindrica* fibrous mat.



Fig. 3. Photographs of the extraction processes of some lignocellulosic fibers of Brazil and of the fibers (a and b) Curauá; (c and d) Malva; (e and f) Piaçava.

municipal district of Manacapuru, distant about 84 km from Manaus [54].

Extraction is similar to that of jute, where the stems of the plants are cut and tied into bunches. These are then softened by being kept inside the water for about 7–8 days [54]. The outer cover is then pulled to separate the fibers, a procedure which is followed by sun drying. This is shown in Fig. 3c. The 2005 production was expected to be about 40% lower than that (9000 tons) of the previous year, because the ebb of tides during 2004 hindered the planting. Nowadays, the producer receives about US\$ 0.45 per kg of the fiber, with a subsidy of US\$ 0.08 by the federal govern-

ment through the National Supplies Company (Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB). This is below the demanded price of US\$ 0.62 per kg of the fiber. In July 2004, the price was US\$ 0.33–0.37 per kg in the north of Brazil compared to the international price of US\$ 0.31 per kg [53].

2.2.10. Piaçava fibers

Fig. 2c [55] shows the source – the palm trees, which are grown in the Atlantic rain forest. Their natural incidence is close to the coastal range, with a concentration in the latitude of 13–17°S [56–58]. Bahia, in the northeast, is the state

which produces about 90% of the total fiber in the country. When the trees are planted in a discerning and rational way, they can produce up to seven years. On an average, 300 trees are grown per hectare in natural fields, while this number can reach 1000 trees per hectare in non-populated areas [55]. Since the trees need very low financial resources for planting, maintenance and exploration, they become an attractive agricultural option with reduced risks and high incomes to the investor, while it is also profitable to all others involved in the fiber activity. For example, a hectare with rational planting would cost about US\$ 61, producing 3 tons on an average and corresponding to an income of US\$ 1122. Thus, in the south of Bahia, this plantation gives an income better than that obtained from perennial cultures such as rubber, cocoa and coconut [55].

These fibers are also known as Piaçaba or piassava. They are extracted manually from leaf stalks, similarly to the palmyrah or talipot in India [59]. The stalks are picked (Fig. 3e) once a year, preferably between March and September, with a view to get longer and more flexible fibers of better commercial value and to preserve the longevity of the plants [55]. Otherwise, fibers of inferior quality would result. Then, using long knives, the stalks are pierced to get the fibers, which are then cleaned, brushed, sorted out on the basis of length and tied into bales (Fig. 3f) with variable weights. It is reported [55] that one plant yields about 8–10 kg of fiber per year, being productive for about 20 years. The fibers, which are stiff and waterproof, are normally 4 m long and 1.1 mm width. The longer ones are exported to various countries such as the USA and Europe and even to some South American countries, while the shorter fibers (called “stubs”) are used in the country as industrial brooms.

2.2.11. Sponge-gourd fibers

Fig. 2d [60] shows the source of these fibers. This plant, *Luffa*, belongs to a generic group of eight species known as “vegetable sponges”, which are perennial and trailing herbs [54,60–63]. Apart from Africa, Brazil is the largest producer and also an exploiter of these sponges. The fibers are multi-directionally arranged and entangled around the beehive-like structure of the *Luffa* fruit nucleus [54,60–67] (Fig. 2e). Fruits are 15–25 cm long, oblong-cylindrical, green smooth, with numerous black, gray or medium brown spots on their skin; they contain seeds. Efforts have been made in the country to increase the plantation and hence the production of the fibers, but a scientific method to improve on the current manual extraction procedure is yet to be developed. The fibers are also exported to the USA and to Europe, mainly as hygienic scouring pads. There is a lucrative market in the USA, with a selling cost of US\$ 0.60 per kg of fiber [54]. Except for scanty data on availability, morphology, properties and some applications, not much detail on this fiber is available to date. However, its practical advantages include no need for the reinforcement preparation when incorporated into polymers during the preparation of composites, since it is

available in the form of mat and its composites change in failure mode from abrupt to controlled type [67].

2.2.12. Other lignocellulosic materials

In addition to the fibers already mentioned, many other lignocellulosic materials are available in Brazil, which may be used in various general applications, but particularly in the development of composites. Amongst many of such materials, the major ones are sugar cane bagasse, bamboo, rice and wheat straw. Since not much scientific data is available on all these, they will only be mentioned briefly here.

Bagasse is the byproduct of the sugar industry and one of the renewable resources with the largest potential for the short and medium terms of power generation in Brazil. This is because of coming from a tropical plantation here [50], the second largest world producer of sugarcane [68]. From about 340 MT of sugarcane available in Brazil as part of the total biomass, about 101 MT of sugar cane bagasse is produced [69]. The total production of sugarcane during 2000 was 58.68 million tones in the Northeast of Brazil [70], the main contributor. The plant is also cultivated on cooperative farming in São Paulo state and in Reunion of Island Region of France [48,50]. In 2000, this produced about 17 million tones of bagasse, considering the weight of bagasse at 50% moisture content to be about 30% [68]. The cost of one kg of bagasse thus produced is about US\$ 0.77 [US\$ 767 per tonne]. In fact, this fiber has high potential due to its good physical and mechanical properties [69].

Brazil grows more than about 80 varieties of bamboo, which are mostly grown in subtropical and temperate zones with the largest commercial cultivator being João Santos Industrial group (108 km²) in the Northeast of the country [68]. Productivity data on rice shows increasing trend over the years (see Table 2a and b), while no such data is available for wheat. Normally, the rice husk is about 25% of the total rice production [71] and the straw may account for a good percentage of the total wheat production. They may both be useful in the development of composites and other products such as active carbon, in cement, etc. [72].

Considering the availability of various lignocellulosic fibers in Brazil, only a few can be used in the present time, based on the appropriate dimensions and quantity. These include banana, sugarcane bagasse, coir, sisal, pineapple and piaçava. In the case of *Luffa cylindrica*, an added advantage is the availability in mat form in appropriate quantity; this makes it more attractive for use in composites. Additionally, considering the planned increase in the production of curauá fibers and their high strength properties, they also have high potential for composite production, as evident from the demand by the automotive industries. On the other hand, very limited work on malva fiber-based composites is done in the country, while there is no report of such work on bamboo fibers, straws of wheat and rice. Similarly, though both jute and ramie are also good candidates, their cultivation has almost stopped and

hence they have not been available. In the case of cotton, most of it is used for textile purpose and, if required, only small amounts may be available for preparing hybrid composites, whose viability is established in the country.

From the point of view of their availability (abundant) and price (the cost of all Brazilian fibers is either low or comparable with international prices), all these lignocellulosic materials have a good future in the composite technology. It is therefore suffice to say that many of Brazilian lignocellulosic fibers would meet the socio-economic parameters of the country, if proper attention was paid to utilize them to their potential.

3. Structure and properties of fibers

Various properties of some of the fibers, such as chemical and physical nature and mechanical strength, have been evaluated in the country [73–98] as a part of composite materials development. However, these studies have not been carried out in any systematic manner such as those on location, size (diameter or length), environmental exposure or textile and other useful properties. An exception is the current work on Brazilian fibers going on under the supervision of one of authors [73,74] and some earlier work on coir [91] and piaçava [92]. The available properties of some of these fibers reported so far are given below and can be understood in terms of their observed structure as explained earlier [99].

Table 3 presents average values of chemical constituents of some of the Brazilian fibers.

These are determined as per ASTM or TAPPI or other standards, as explained in the references. For comparison,

values reported in literature from elsewhere [100–103] are also included in the table. Many of these are comparable, except for *Luffa cylindrica*, which shows larger variations probably due to factors such as type of species, soil and climatic conditions. Bamboo also shows variation in its moisture and ash contents, which change with varieties between 8.79 to 35% and 0.11 to 0.87% respectively for two year-old plants [68]. Further, FTIR spectra obtained for some of these fibers (Fig. 4a) reveal characteristic axial vibrations from hydroxyl groups of cellulose and hemicellulose [56,87].

Fig. 4b shows FT-Raman spectra which reveal similar profiles for all the fibers with a very weak and broad band at $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ suggesting stretching of O–H and a strong band at 2950 cm^{-1} of C–H stretching [88]. Even typical bands of cellulose structural units can be seen in the range of $1800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Vibrations of C=C structures of aromatics and aliphatics are evident at 1600 cm^{-1} .

Table 4 lists physical properties such as dimensions, density, crystallinity index and calculated microfibrillar angle of Brazilian fibers along with others from elsewhere [100–103]. It may be seen that many of these are comparable to the values reported in literature.

Thermal behaviors determined by differential thermal analysis or thermogravimetric analysis (DTA/TG or DTG) and differential scanning calorimetry (DSC) by Brazilian researchers are shown in Fig. 5a–d [43,89,90].

Thermal effects indicate [61] that the degradation temperature [in K] of various lignocellulosic materials is as follows: Cellulose: 595, Lignin: 486, Sisal: 655, *Luffa cylindrica*: 523, Piaçava: 498 and wheat straw: 556. Detailed analysis and discussions of some of these results can be found in relevant Refs. [5–9,34,43,66,73,80,81].

Table 3
Chemical composition of lignocellulosic fibers of Brazil and other countries

Fiber		α -Cellulose (%)	Hemi cellulose (%)	Lignin (%)	Ash (%)	Extracts (%)	Ref.
<i>Bark/stem fibers</i>							
Bagasse (sugarcane)	B	54.3–55.2	16.8–29.7	25.3–24.3	1.1	0.7–3.5 [@]	[1,68]
	O	32–44	27–32	19–24	4.26		
Bamboo	O	33–45	30 ^{&}	20–25			[1]
Banana	O	60–65	6–8	5–10	1.2		
Jute	B	60	22.1	15.9	1.0		[76,101]
	O	59–71	12–13	11.8–12.9	0.7	0.5–2	
Ramie	O	80–85	3–4	0.5		6.4	[99–101]
Piaçava	B	31.6		48.4			[92]
Rice straw	O	51–70		12–16	15–20	9–14 [*]	[99–101]
<i>Leaf fibers</i>							
Curauá	B	70.7–73.6	21.1	7.5–11.1	0.79–0.9	2.5–2.8 [#]	[43,46]
Pineapple	B	83		12			
	O	80		12	0.1–1	4	[34,35,101]
Sisal	B	74–75.2	10–13.9	7.6–7.98			
	O	60–67	10–15	8–12	0.14–0.87	1.7–6.0	[80,82,101]
<i>Fruit/seed fibers</i>							
Coir [@]	B	43.4–53	14.7	38.3–40.77		3.5	[76,78,101]
	O	43.77	<1	45		4.5	
Cotton Lint	O	90	6			0.4	[99,100]
<i>Luffa cylindrica</i>	B	62	20	11.2	0.40	3.1	[64–67]

O – others, B – Brazilian; # – from unpublished work; * – silica; & – pentosans; @ – water-free sample.

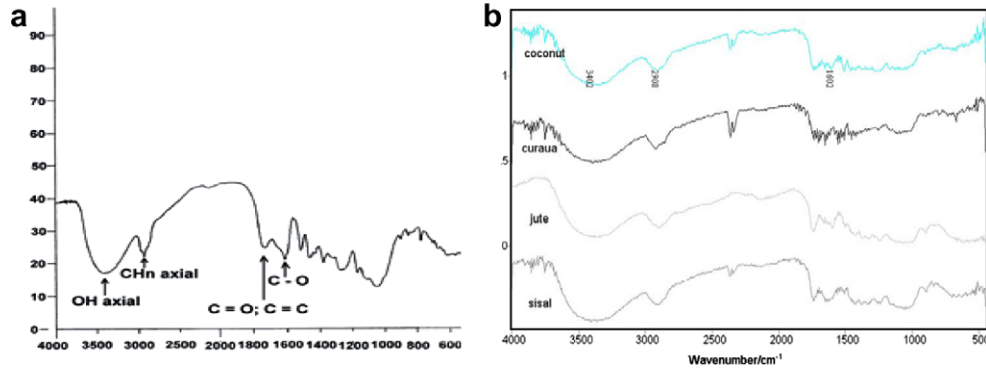


Fig. 4. (a) FTIR spectrum of Piaçava [87]; (b) FT-Raman spectra of some lignocellulosic fibers of Brazil [88] (Reproduced with permission).

Table 4
Some physical properties of lignocellulosic fibers of Brazil and other countries

Fiber	Density (kg m^{-3})	Technical length (mm)	Diameter (μm)	Cell length (mm)	Diameter (μm)	Crystallinity (%)	Micro-fibrillar angle (θ)	Ref.
<i>Bark/stem fibers</i>								
Bagasse (sugarcane)	450–492			0.8–2.8	–	47		[68]
Banana	B 1500 O 1350	60	150					[27,102]
Jute	1450	10–300 60	50–250 18–20/ 20–30	3.4 2.3	12–30 25–30		10–12 7–9, 17.1*	[1,76,102]
Ramie	1500	120	40–50	154		–	7.5–1 2	[99,100,102]
<i>Leaf fibers</i>								
Pineapple	1440	20–80	1.56/4.5	10			8–15	[34,35]
Sisal	B 1260–1330 O 920	3	18/100–300	1–8/2.2	8–41/50 15–30	72.2	20	[82,83,102]
Curauá	920		97		7–10	75.6	18.8*	[46,47,46]
<i>Fruit/seed fiber</i>								
Coir	B 1390–1520 O 1250–1500	10–150 20–150	40–400 100–450	0.75	12–14	43–44	51 30–45	[73,78,91,102]
Cotton	1510	35	19		10–45 &		33–34	[99,100,104]
<i>Luffa cylindrica</i>	B 820				25–60	59.1		[46,66,67]

B: Brazilian; O: others; *: calculated.

It has been shown (all data referring to fibers) that cell length and diameter for sisal are 3 mm and 10–30 μm respectively [38,39], and that the calculated spiral angle of curauá and sisal are similar [92]. Also, heat capacity values of coir annealed at 150 °C for 20 min and at 160 °C for 6 h are reported [91] to be 1.34 and 1.63 J/g/°C respectively, the former being similar to those reported for natural fibers elsewhere [104].

Not much data is available for the Brazilian fibers on the dynamic mechanical thermal analysis (DMA), which gives information on the mechanical and structural changes taking place under tensile, bend or shear stress conditions during heating. Static tensile properties of various fibers of Brazil have been evaluated using suitable ASTM standards by many researchers here. Stress-strain curves as a function of fiber diameter are determined [73,74,91], while the same for other fibers at a given diameter are also available. One of the interesting features of such curves is that the Brazilian coir fibers are not as ductile compared to those from

elsewhere [73]. This is attributed to different sources and ages, and thus consequent structural parameters. From the curves, initial modulus, ultimate tensile strength and % elongation have been calculated. These are shown in Table 5. For comparison, properties of fibers from elsewhere [105] are also listed.

It can be seen that % elongation of curauá is similar to that of sisal, even though curauá has low cellulose content (48%) and high crystallinity index (67%). Also, tensile strength and % elongation of sugar cane bagasse are in the range of 222 MPa and 1.1 respectively [49]. Mats of curauá fibers showed linear decrease in strength (101–70%) and strain (8.5 to 5.5%) with different operations to produce the mat, such as chopping, defiberization, cording, etc. [67]. Further, the strength values of Brazilian lignocellulosic fibers are in the range reported for various natural fibers elsewhere, with exceptions as for coir, which are explained mainly by the nature of the fiber used in the measurement [73]. Hence, it can be said that, with their abun-

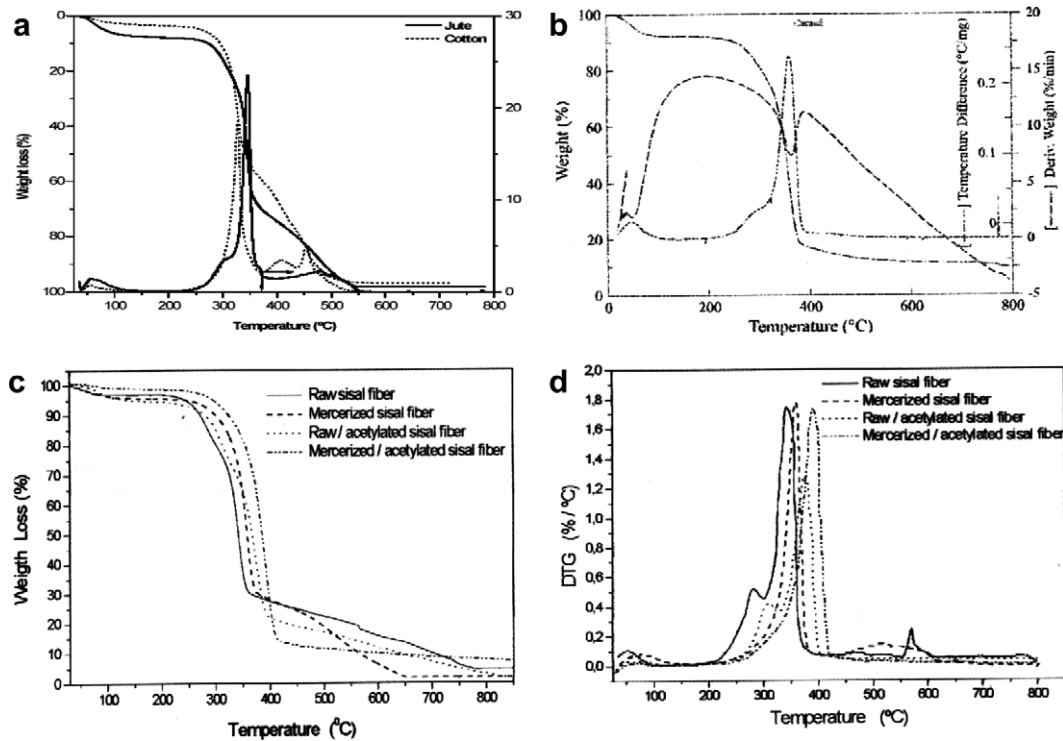


Fig. 5. Thermal analysis curves of some lignocellulosic fibers of Brazil. (a) Jute and cotton [90]; (b) Curauá [89]; (c) TG and (d) DTA of raw and treated Sisal fibers [37] (Reproduced with permission).

Table 5
Mechanical properties of some lignocellulosic fibers of Brazil and other countries

Fiber		Young's modulus (GPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Flexural modulus (MPa)	Ref.
<i>Bark/stem fibers</i>						
Bagasse (sugarcane)		27.1	222	1.1		[68,104]
Banana	B		700–800		2–5	[27,104]
	O	27–32	711–789	2.5–3.7		
Jute	B		465	0.7	0.3–0.5	[76,104]
	O	10–30	400–800	1.5–1.8		
Ramie	O	44	500–870	1.2	–	[104]
Piassava	B	1.07–4.59	134.58–142.9/108.5–147.3	6.4–21.9		[100]
<i>Leaf fiber</i>						
Curauá	B	30–80 [@]	1250–3000 [@]	4.5–6 [@]		[46,74,76,93]
Wet		10.5	439–495(MOR)	1.3		
Dry		27.1	117 (MOR)/495	1.3–3.2		
Pineapple	B	82	180	3.2		[34,35,104]
	O	25–36	362–748	2–2.8	0.2–0.4	
Sisal	B	19.00	324–329/577	2–2.5		
	O	17–22	530–630	3.64–5.12	12.5–17.5	[82,94,104]
<i>Fruit/seed fiber</i>						
Coir	B	2.5–4.5	95–174	13.7–41		[73,76–78,91,104,122]
	O	6	220	23.9–51.4	15–20	
Cotton	O	12	400		0.03–0.10	[104]

B: Brazilian; O: Others; * MOR: modulus of rupture; [@] diameter: 30–60 μm , test length –20 mm and strain rate – 5 mm min⁻¹.

dant availability and lower costs, but specific strength properties comparable with those of glass fibers, Brazilian lignocellulosic fibers are ideally suited for composite material development and thus for expanding their utilization in

the country. This has been done, as shown by many references given in this paper.

Weibull analysis of sisal fibers has also been reported [94–96]. This is useful in a variety of applications,

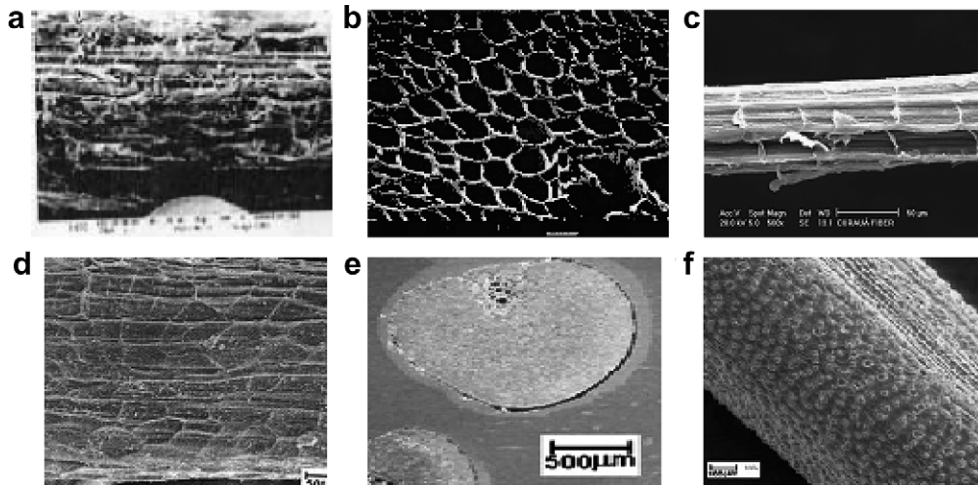


Fig. 6. Morphology of some lignocellulosic fibers of Brazil. Bagasse (a) longitudinal [48]; (b) cross section [105]; (c) Curauá – longitudinal [76]; (d) *Luffa cylindrica* – longitudinal [67]; Piaçava (e) cross section and (f) longitudinal (100 \times) [56] (reproduced with permission).

particularly as a model for product life and as a source of information on defect levels. It is applied to the distribution of strength of certain materials such as synthetic fibers.

The observed mechanical properties of fibers can be understood on the basis of their structural parameters and fractographs. Fig. 6a–f shows the longitudinal and cross-sections of some fibers, while Fig. 7a–e reveals their fractographs [106]. One of the interesting observations from these microstructures is the evidence for the existence of defects, which may be either inherent or formed during the extraction process. *Luffa* gourd fiber surface shows the outer surface to be a lignin-rich layer with a cell-like structure joining the inner fibers [67]. On the other hand, the photomicrograph of sugarcane bagasse fiber shows the defibrillation after extraction with organic solvents and water [49]. Further details on these structures may be obtained from the references cited above.

The fractographs also indicate the type of fracture [intercellular or intracellular] occurring in the fibers as explained elsewhere [103]. In addition to the above studies, effects of modification of Brazilian fibers through oxidation and other surface treatments have also been made, which have particularly helped their use in the development of ‘green’ composites and hybrids. Details on these can be seen in Refs. [2,5–9,15,75,98,107].

In summary, systematic studies of all lignocellulosic fibers of Brazil in respect to properties and internal structure as functions of dimensions and test conditions, both

in the as-received condition and after exposure to the environment, are essential to arrive at the selection criteria for composites. A comparative study of the properties of various fibers is already available in many publications [1,10,16–19,45]. Based on this and also on the available properties mentioned above, it may be said that most of these can certainly be used in composites of both polymer and cement matrices. This has been done as explained in the next section.

4. Applications of natural fibers in Brazil

Normally, all countries which produce lignocellulosic fibers would use them in the conventional way: as brooms in both domestic and industrial sectors, in the making of fancy articles such as lady’s bags, purses, table mats, etc and carpets. Sometimes, they are also employed in composite materials when combined with clay in the building industry.

Brazil has also followed this trend with its natural fibers. Cotton fibers are mostly used for textile purposes and only some attempts have been made for the synthesis of hybrid composites with other natural fibers [32,107]. The country has wide use of *Luffa cylindrica* as scouring pads during bathing, for the manufacture of palm sole, inner soles for shoes, bolters, leather straps, filters for automobiles and other engines, foot rugs, hats, etc in the industrial sector [46]. Piaçava [56] has been used for stuffing car seats, as

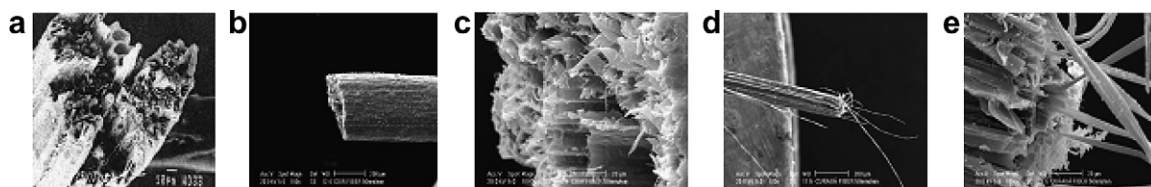


Fig. 7. Fractographs of some lignocellulosic fibers of Brazil. (a) Sisal fracture surface; coir, (b) longitudinal section, (c) fracture surface; Curauá, (d) longitudinal section, (e) fracture surface (from Refs. [97,73,74]) (Coir and Curauá tested at 50 mm min⁻¹) (reproduced with permission).

ropes and for thermal insulation. Russia, USA and several other countries import these fibers for using them in equipments for sweeping the snow [56,83].

Coir is used in the domestic sector for making a wide variety of floor-furnishing materials, for mattress/sofa bed and in gardening, while in the automotive sector it is used as a support for seats and seat covers [78,108], roofing, domestic water reservoirs and other products [109,110]. It is also used as an alternative source of energy in industrial ovens, and as buttons, cigar pipes, cane fists, and various decorative articles including imitations for pearl and ivory [108,109,111]. However, since these uses can utilize only small quantity of the available fibers without much value addition, there are many research and development efforts to find new uses [111,112] such as in composites.

Pineapple leaf fibers and sisal fibers are generally used to make fancy articles as mentioned above. Blankets/mats of sisal fabric are produced by compression using a gluing agent [5–9] for use in composites. Curauá fibers are used in the domestic sector for hammocks and fishing lines [by the indigenous population], also as ropes, as nets for sleeping, etc. [5,88]. Sugarcane bagasse is one of the biomass largely used for the electricity production, particularly in the Northeastern part of the country, with estimated total energy potential of 140 PJ per annum [68]. Among about 40 different applications for sugar cane bagasse are its uses as raw material for paper manufacturing and cellulose, board materials, composites, fertilizers, and as raw material for the production of synthetic plastics not derived from petroleum [68,113–119].

Bamboo is mostly used in the paper industry for pulp, while its waste accounts for 2.39 PJ per annum in the Northeast region alone, with its potential estimated to be 377 TJ per annum [68].

Most of the Brazilian lignocellulosic fibers are presently used in automotive and textile industries along with composite technology, with a prediction for a higher demand as mentioned earlier. For example, blankets of *Luffa cylindrica* have been successfully tried with advantages in the preparation of molded composites by compression or resin transfer (RTM); sisal blankets also facilitate the preparation of such materials, wherein one can evaluate interferences in the fiber/matrix adhesion [5–9,25]. Attempts

already made in Research and Development work for the use of lignocellulosic fibers in Brazil in the area of composites are available in many publications such as book chapters, conference proceedings and both national and international journals. To mention a few, the reader is suggested to see Refs. [2,5–9,14,15,40,75,98,107]. Fig. 8a–d shows some of the products prepared using the fibers of Brazil.

A large number of studies have been carried out with curauá, sisal, jute and *Luffa cylindrica* on synthesis, structure and properties [40,106], while for other fibers there are only a few works on the development of both mono and hybrid composites with different polymer matrices. Besides, limited studies on ‘green’ [2,14,15,40] and cement-based composites are also available [120–124]. Fiber contents as high as 60 wt% are used. Cotton-phenolics, jute-polypropylene and sisal-PF foam have been tried as interior trim parts of Mercedes cars, while coir-polymers have been tried as chair, life assessment of an automotive part, roofing, water reservoirs and other domestic parts in the country. There is also a helmet made of curauá/polyurethane obtained from castor oil, and many other suggestions have been made for the use of these composites in other sectors.

5. Concluding remarks

Lignocellulosic materials such as plant fibers are not only eco-friendly throughout their life cycle, but also have unique characteristics such as low production energy input [4 GJ/tonne compared to 25–130 GJ/tonne for synthetic fibers], low cost [US\$ 0.6–1.5 per kg compared to US\$ 1.30–2 per kg of glass fibers], comparable specific strength properties with glass fibers, good thermal, electric and acoustic insulation, less abrasion to machines and tools, and less health risks during processing and utilization [2].

Despite these merits, some limitations exist, such as small areas for cultivation, varying properties with location and samples, time consuming processing, necessity of pressure application while preparing composites, need for surface modification to get good compatibility with matrix materials, absorption of higher amount of polymers and moisture, need for fire retardants and, last but not the least, very moderate composite properties. However, it may be said that both merits and limitations can be taken advantage of for increasing their utilization, in view of large areas of acceptance criteria compared to synthetic fiber composites [125]. Also, very strong environmental safety considerations taken by European and Asian countries have led to regulations for “the end of life” of automobiles to be implemented during 2006 [126]. Further, the determinations on reuse or recycling of automotive materials in Europe (85%) and in Japan (95%) by 2015 have led to an increased evaluation of the environmental impact of raw materials, manufacturing and disposal of these goods. Therefore, developing countries such as Brazil could become part of the global composite industry, particularly

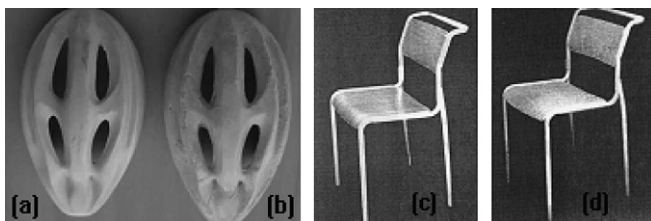


Fig. 8. Some applications based on lignocellulosic fibers of Brazil. Helmets for cyclists (a) PU matrix, (b) PU/20% Curauá composite; (c and d) chair made of coir/polymer (from Refs. [89,78]) (reproduced with permission).

of the automotive sector, as both developer and manufacturer, with low fuel consumption for transport and potential for local development of the entire plant fiber production chain starting from growth to marketing of products [68,75].

Taking cognizance of both the merits and limitations mentioned above, along with the increasing awareness of laws being passed by many countries on the use of eco-friendly materials, particularly in the automotive sector, attention on R&D of lignocellulosic fibers has been on the increase throughout the world. Brazil, possessing a wealth of these renewable resources together with a large workforce, has already taken suitable steps for their enlarged utilization by increasing R&D funding and supporting agricultural activities, all these probably leading to socio-economic development.

Hence, the following are some of the further steps to be taken in order to increase and speed the efforts, which may be applicable to other developing countries having similar fiber resources: (i) Agribusiness should be strengthened with the best knowledge on markets, the collection and the democratization of statistical data and the strategic alliance with external capitals in the raw material improvement; (ii) as large number of jobs can be created and maintained in all the fiber-producing areas assuring the sustenance of a lot of families both in rural and urban areas [68,75], more investments should be made into Science and Technology without any priority deviation from the agricultural productive sector, particularly for the development of the main producing areas of natural fibers such as the North and Northeast of Brazil. Such areas, in almost all the countries, depend on the creation of new opportunities for businesses and technological options; (iii) as large quantities of these fibers are made available, they require systematic characterization of all types of properties [chemical, physical, mechanical, textile, etc.] using the latest instruments, which at this juncture is very sparse in many countries in general and in Brazil in particular. This exercise would then lead to the use of the fibers in both textile and non-textile sectors. Aggressive marketing is then necessary to gain the attention of concerned authorities including international standards and entrepreneurs, which make these fibers as the best options for the agriculture-economical diversification in developing countries; (iv) other important aspects to be looked into are the development of the necessary infrastructure for the transportation of the fibers and their products and the involvement of appropriate non-government organizations (NGO), who can guide the small producers and the small agribusinesses, discover markets, offer new technological options and value the dimension of natural products with sufficient funds. For example, it is reported [25] that despite the substantial resources made available by the Fund for Constitutional Financing of North [Fundo Constitucional de Financiamento do Norte – FNO] in Brazil, they are not matched with the effective implantation of agricultural/industrial units, due to the lack of larger

technological support in appropriate scale, leading to risks for the entrepreneurs. If these problems are properly addressed, lignocellulosic materials may bring out dramatic changes in the socio-economic development of the countries which possess them in general and Brazil in particular.

Acknowledgments

Authors thank the authors, editors and publishers [Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KG (Germany), Elsevier, Polímeros-Ciência e Tecnologia (Brazil) and ISNaPol Conferences] of the papers from which the figures have been reproduced, for their kind permission. They profusely acknowledge and express their gratitude to Professor Jaisa F. Soares of the Department of Chemistry for reading of the paper and her painstaking editorial efforts including the English Language in it. Professors K.G.S. and F.W. also acknowledge funding by CNPq and FINEP.

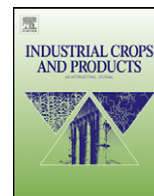
References

- [1] Kozłowski R, Rawluk M, Barriga J. State of the art-production, processing and applications of fibrous plants. In: Sivam RL, Araújo RC, editors. 2nd international conference on textile engineering (SINTEX-2004) Proceedings, September 7–11; 2004, Natal, in CD-ROM, Paper No.TIP-1-007.
- [2] Satyanarayana KG, Wypych F, Guimarães JL, Amico CS, Sydenstricker THD, Ramos LP. Studies on natural fibers of Brazil and green composites. *Met Mater Proc* 2005;17(3–4):183–94.
- [3] <http://www.ibge.gov.br> (accessed 20 March 2007).
- [4] http://www.worldbank.org/data/countrydata/aag/bra_aag.pdf (accessed February 2005).
- [5] First international conference on natural polymers and composites (ISNaPol-1996) lignocellulosics-plastics & composites, Eds. Leão A, Carvalho F. X. and Frollini E, DOP Publishers, Sao Paulo, Brasil, March 13–16; 1996 [Published in 1997].
- [6] Mattoso LHC, Leão A, Frollini E, editors. Second international symposium on natural polymers and composites (ISNaPol 1998), Atibaia, Brasil, May 10–13; 1998.
- [7] Mattoso LHC, Leão A, Frollini E, editors. Third international symposium on natural polymers and composites (ISNaPol 2000), Atibaia, Brasil, May 14–17; 2000.
- [8] Mattoso LHC, Leão A, Frollini E, editors. Fourth international symposium on “natural polymers and composites (ISNaPol 2002), São Pedro, Brasil, September 1–4; 2002.
- [9] Mei LHI, Mattoso LHC, Curvelo AAS, editors. Fifth international symposium on natural polymers and composites (ISNaPol 2004), São Pedro, Brasil, September 12–15; 2004.
- [10] Kandachar PV. Overview and advances on science, technology and application of composite materials based on natural resources. In: Materials design and production processes for low cost housing conference, 25–29 November, Bangalore (India), organized by UNIDO, ICS (Italy), ICAMT and BMTPC (India); 2002 [without page number].
- [11] Netravali AN, Chabba S. Composites get greener. *Mater Today* 2003;6(4):22–9.
- [12] Nickel J, Riedel U. Activities in biocomposites. *Mater Today* 2003;6(4):44–8.
- [13] Marsh G. Next step for automotive materials. *Mater Today* 2003;6(4):36–43.
- [14] Satyanarayana KG, Arizaga GGC, Wypych F. Ecofriendly composites – a new vista for textile engineers. In: International conference SINTEX-2004, in CD-ROM, Paper No.TIC-E-001.pdf.

- [15] Satyanarayana KG, Wypych F, Ramos LP, Amico CS, Sydenstricker THD. Perspectives for plant fibers and natural polymers of Brazil through composite technology. In: International conference ISNaPol 2004, September 12–15, Sao Pedro, SP, Brasil; 2004 [Paper No.90].
- [16] Bledzki AK, Reihmane S, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Prog Polym Sci* 1999;24:221–74.
- [17] Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibers: can they replace glass in fiber-reinforced plastics? *Compos Sci Technol* 2003; 63:1259–64.
- [18] Joshi SV, Drzal LT, Mohanty AK, Arora S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites A* 2004;35(3):371–6.
- [19] Suddell BC, Evans WJ, Isaac DH, Crosky A. A survey into the application of natural fiber composites in the automotive industry. In: Conference (ISNaPol 2002). p. 455–60.
- [20] Kedari J, Charoenvai S, Hirunlabh J. New insulating particle boards from durial peel and coconut coir. *Build Environ* 2003;38:435–41.
- [21] Demir H, Atikler U, Blakose D, Tihminlioglu F. Effect of surface treatments on the tensile and water sorption properties of polypropylene-*Luff cylindrica* composites. *Composites A* 2006;37:447–56.
- [22] Peijis T. Composites for recyclability. *Mater Today* 2003;6(4):30–5.
- [23] Rajesh A, Kozlowski R, editors. Proceedings of international conference on textiles for sustainable developments. FAO/ESCORENA, Port Elizabeth, South Africa, 23–27 October; 2005. p. 1–632 [in CD].
- [24] IGBE – Produção agrícola municipal e levantamento sistemático da produção agrícola (accessed 20 March 2007).
- [25] Homma, AKO. O Desenvolvimento da agroindústria no estado do Pará, http://www.captu.embrapa.br/pup_outros/rev20011213_08.pdf (accessed February 2005).
- [26] <http://www.cpatu.embrapa.br/online/Circ.tec.27.pdf> (accessed February 2005).
- [27] Nolasco AM, Soffner MLAP, Nolasco AC. Physical-mechanical characterization of banana fiber, *Musa cavendish* – *nanição* variety. In: 2nd International symposium on natural polymers and composites in international conference ISNaPol; 1998. p. 191–93.
- [28] Satyanarayana KG, Kulkarni AG, Rohatgi PK. Potential of natural fibres as a resource for industrial material in Kerala. *J Sci Ind Res* 1981;40(4):222–37.
- [29] Kulkarni AG, Satyanarayana KG, Rohatgi PK, Vijayan K. Mechanical properties of banana fibers. *J Mater Sci* 1983;18:2290–6.
- [30] Ferreira LC, Trindade WG, Frollini E, Kawano Y. Raman and infrared spectra of natural fibers. In: Mattoso LHC, Leão A, Frollini E, editors. Conference ISNaPol 2004, São Pedro, Brasil, 12–15 September; 2004. p. 269–71.
- [31] Rosa MF. Sustainable development by recycling coconut husks. In: Development marketplace 2003, Washington. Summary of Finalist Proposals; 2003. p. 23.
- [32] Filho NOL, Ladchumananandasivam R, Veríssimo SA, Medeiros JI. The importance of cotton fibre in the Brazilian market and its perspectives. In: Conference SINTEX II, September 2004-Paper No.TTN-A-015.pdf.
- [33] Homma AKO, A civilização da junta na Amazônia: expansão e declínio. Amazônia: meio ambiente e desenvolvimento agrícola. Brasília: EMBRAPA/SPI; 1998. p. 13–67.
- [34] Alexandre MEO, Ladchumananandasivam R, Veríssimo SA, Menezes PL, Batista JH, Araújo RC. Pine apple leaf fiber (PALF) as an economic resource for the state of Rio Grande do Norte and to Brazil. In: International conference SINTEX-2004 proceedings – in CD-ROM, Paper No.TTN-H-001.pdf.
- [35] Alexandre MEO, Ladchumananandasivam R, Veríssimo SA, Menezes PL, Batista JH, Araújo RC. Thermal analysis of the pineapple leaf fiber. In: International conference SINTEX-2004 proceedings – in CD-ROM, Paper Nos.TTN-A-008.pdf.
- [36] Ladchumananandasivam R, Alexandre MEO, Carvalho LH, Cavalcanti WS, Tavares MM. Tensile properties of composites made of pineapple leaf fibre (Palf) and polyester. In: SriBandopdhay, Zeng Q, Berndt CC, Rizkalla S, Gowripalan N, Matisons J, editors. International conference on developments in composites: advanced, infrastructural, natural and nano-composites (ACUN-5), 10–14 July, UNSW, Sydney, Australia. p. 494–500.
- [37] Martins MA, Joeques I, Ferreira FC, Job AE, Mattoso LHC. Thermal behaviour of raw and chemically treated sisal fibers. In: International conference ISNaPol; 2004. p. 13–15.
- [38] Mattoso LHC, Ferreira CF, Curvelo AAS. Sisal fiber: Morphology and applications in polymer composite. In: International conference ISNaPol; 1996. p. 241–66.
- [39] Oksman K, Wallstrom L, Berglund L, Filho RDT. Mechanical properties and morphology of sisal fiber-epoxy composites. In: International conference ISNaPol; 2000. p. 355–61.
- [40] Satyanarayana KG. Agrobased fibers of Brazil and their composites – An overview. In: International conference on textiles for sustainable developments. FAO/ ESCORENA, Port Elizabeth, South Africa, 23–27 October; 2005. p. 312–24 [in CD].
- [41] <http://www.revistaagroamazonia.com.br/13-fibras.htm> (accessed February 2005).
- [42] Toro Ind. e Com. Ltd., Natural fibers, Internal Publication, 1994.
- [43] Caraschi JC, Leão AL, Characterization of curauá fiber. *Mol Cryst & Liq Cryst*: 2000;353:149–152; Mechanical properties of curauá fibers. In: Conference ISNaPol; 2000. p. 450–53.
- [44] Leão AL, Rowell RM, Tavares N. Applications of natural fibers in the Brazilian Automotive industry – Thermoforming and injection moulding processes. In: 4th international conference on wood fiber-plastic composites conference proceeding; 1997. Forest Product Society, Madison (WI). p. 20.
- [45] Leão AL, Tan IH, Caraschi JC. Curauá fiber – A tropical natural fiber from Amazons-potentials and applications in composites. In: Yasser Gowayed, Faissal Abdel, editors. Haydy international conference on advanced composites (ICAC98) proceedings, Hurghada, Egypt, 15–18 December; 1998. p. 557–64; Frollini E, Leão AL, Mattoso LHC, editors. Natural polymers and agro fibers based composites, São Carlos; 2000. p. 257–71.
- [46] Leão AL, Rowell R, Tavares N. Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil. In: Prasad PN, Mark JE, Kandil SH, Kaifi ZH, editors. Science and technology of polymer and advanced materials. Newyork: Plenum Press; 1998. p. 755–61.
- [47] Giacomini NP, Leão AL, Neis AM. Unsaturated polyester based composites reinforced with curauá fibers-preliminary studies. In: Conference ISNaPol; 2000. p. 386–92.
- [48] Trindade WG, Hoareau W, Razera IAT, Ruggeiro R, Frollini E, Castelan A. Phenolic thermoset matrix reinforced with sugar cane bagasse fibers: attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinines followed by reaction with furfuryl alcohol. *Macromolec Mater Eng* 2004;289:728–36.
- [49] Trindade WG, Hoareau W, Razera IAT, Ruggeiro R, Frollini E, Castelan A. Chemically modified sugarcane bagasse and curauá fibers as reinforcement of phenolic matrices. In: ISNaPol; 2004. p. 249–52.
- [50] Horeau W, Trindade WG, Siegmund B, Castelan A, Frollini E. Sugarcane bagasse and curauá lignins oxidised and reacted with furfuryl alcohol: Characterization and stability. *Polym Degrad Stability* 2004;86:567–76.
- [51] Passos C. Comércio do curauá isento do ICMS. *Gazeta Mercantil Pará*, Belém, 25 July 2000a. p. 1 [in Portuguese].
- [52] <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/sisal/colheita.html> (accessed February 2005).
- [53] <http://www.conab.gov.br/download/cas/semanais/Semana07a11022005/Juta%20-2007a11-02-05.pdf> (accessed February 2005).
- [54] http://globoportalv.globo.com/cgi-in/globoportal/montar_texto.pl?controle=9042 (accessed February 2005).
- [55] <http://www.ceplac.gov.br/radar/piacava.htm> (accessed February 2005).
- [56] Aquino RCMP, Monteiro SN, Almeida JRM. Tensile mechanical properties and morphological aspects of piassava (*Attalea funifera*)

- fibers. In: International conference ISNaPol; 2004. p. 144–147 and 272–74.
- [57] Aquino RCMP, Monteiro SN, Almeida JRM. Flexural mechanical properties of piassava fibers (*Attalea funifera*) – resin matrix composites. *J Mater Sci Lett* 2001;20:1017–9.
- [58] Aquino RCMP, Monteiro SN, Almeida JRM. Evaluation of the critical fiber length of piassava fibers (*Attalea funifera*). *J Mater Sci* 2003;21:1495–7.
- [59] Satyanarayana KG, Ravikumar KK, Sukumaran K, Mukherjee PS, Pillai SGK, Kulkarni AG. Structure and properties of some vegetable fibers – Part3: Talipot and plamyrah fibers. *J Mater Sci* 1986;21(1):57–63.
- [60] <http://personales.ciudad.com.ar/ecoespon/portugues/principal.html> (accessed February 2005).
- [61] Boynard CA, Almedia JRM. Morphological characterization and mechanical behaviour of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) – polyester composite materials. *Polym Plast Technol Eng* 2000;39(3):489–99.
- [62] Boynard CA, Almedia JRM. Aspects of alkali treatment of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) – polyester matrix composite. *J Appl Polym Sci* 2003;87(12):1927–32.
- [63] Boynard CA, Almedia JRM. Water absorption by sponge gourd (*Luffa cylindrica*) – polyester composite materials. *J Mater Sci Lett* 1999;18:1789–91.
- [64] Tanobe VOA, Mochnacz S, Mazzaro I, Sydenstricker THD, Amico SC. Characterization of biocomposites of polyester reinforced with *Luffa cylindrica* or sisal. In: 58th Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais – ABM, Rio de Janeiro – RJ; 2003. p. 1670–680 [in Portuguese].
- [65] Tanobe VOA, Sydenstricker THD, Amico SC, Souza GP. Fabrication and characterization of *Luffa cylindrica* fiber reinforced polymer composites. In: XV Brazilian chemical engineers congress (COBEQ), Curitiba-PR; 2004. p. 1–8 [in Portuguese].
- [66] Tanobe VOA, Sydenstricker THD, Munaro M, Amico SC. A comprehensive chemically treated Brazilian sponge gourds (*Luffa cylindrica*). *Polym Testing* 2005;24:474–82.
- [67] Almeida JMR, Boynard CA, Monteiro SN. Effect of chemical treatments on the surface morphology of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) fibers. In: Conference ISNaPol; 2000. p. 27–31.
- [68] Filho PA, Bahr O. Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil. *Appl Energy* 2004;77(1):51–67.
- [69] Sartori MMP, Florentino HO, Basta C, Leão AL. Determination of optimum quantity of crop residues for energy in sugarcane crop using linear programming in variety selection and planning strategy. *Energy* 2001;26:1031–40.
- [70] Brazilian Institute of Geography and Statistics. Index of pub/Produção_Agrícola/Fascículo_indicadores_IBGE.www2.ibge.gov.br/pub/Produção_Agrícola/Fascículo_indicadores_IBGE/File:01_2001.zip;2002 [in Portuguese] [Accessed 7 April 2005].
- [71] Costa HM, Visconte LY, Nunes RR, Furtado CR. Rice husk ash – a new resource of silica for natural rubber compounds. In: International symposium ISNaPol; 2000. p. 37–42.
- [72] Satyanarayana KG, Ramos LP, Wypych F. Development of new materials based on agro and industrial wastes towards ecofriendly society. In: Ghosh TK, Chakrabarti T, Tripathi G, editors. *Biotechnology in energy management*, vol. II. New Delhi: APH Publishing Corporation; 2004. p. 583–624.
- [73] Tomczak F, Satyanarayana KG, Sydenstricker THD. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil – part II: morphology and properties of coconut fibers. *Compos Sci Technol* [in press].
- [74] Tomczak F, Satyanarayana KG, Sydenstricker THD. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil – part iii: morphology and properties of curauá fibers. *Compos Sci Technol* [submitted].
- [75] Guimarães JL, Satyanarayana KG, Wypych F. Availability, production, marketing and potential applications of natural fibers of Brazil. In: International conference FAO/SCORENA; 2005. p. 503–16 [in CD].
- [76] Razera IAT, Trindade WG, Leão AL, Frollini E. Jute and curauá fibers as reinforcements in phenolic and lignophenolic matrix composites. In: International Conference ISNaPol; 2002. p. 507–14.
- [77] Razera IAT, Frollini, E. Use of coir fiber as reinforcing material for phenolic and lignophenolic matrix composites. In: International Conference ISNaPol; 2004. p. 253–56.
- [78] Weldman GA, Costa CZ, Nahuz MA. Coir based fiberboard for moulded components. In: International conference ISNaPol; 2000. p. 488–92.
- [79] Carvalho LH, Ladchumananandasivam R, Alexandre MEO, Cavalcanti WS. Mechanical properties of pineapple leaf fiber reinforced unsaturated polyester composites. In: International conference ISNaPol; 2004. p. 176–78.
- [80] Amico SC, Costa THS, Carrera LC, Santana W, Galvão D. Characterization of sisal fibers of north east region of Brazil. In: 16th Brazilian mechanical engineering congress (cobem), Uberlândia, vol. 2, 2001. p. 33–41 [in Portuguese].
- [81] Amico SC, Monchnacz S, Sydenstricker THD. Improved properties of treated sisal fibers for use in composites, plastic industrial; 2004. p. 72–81 [in Portuguese].
- [82] Sydenstricker THD, Monchnacz S, Amico SC. Pull-out and other evaluations in sisal reinforced polyester composites. *Polym Testing* 2003;22:375–80.
- [83] Sydenstricker THD, Monchnacz S, Tanobe VOA, Amico SC. Characterization of polyester/luffa cilíndrica and sisal biocomposites. In: 58th annual congress of association of metallurgy and materials of Brasil (ABM), Rio de Janeiro; 2003. p. 1671–679 [in Portuguese].
- [84] Ghavami K, Toledo RDF, Barbosa RD. Behaviour of composite soil reinforced with natural fibers. *Cement & Concrete Compos* 1999;21:39–48.
- [85] Toledo RDF, Scrivener K, England GL, Ghavami K. Durability of alkali sensitive sisal and coconut fibers in cement based composites. *Cement & Concrete Compos* 2000;6(22):127–43.
- [86] Toledo RDF, Ghavami K, England GL, Scrivener K. Development of vegetable fiber–mortar composites of improved durability. *Cement & Concrete Compos* 2003;25:1.
- [87] Almeida ALFS, Barreto DW, Calado V, Almeida JRM. Chemical surface modification on piassava fibers (*Attalea funifera*). In: Conference ISNaPol; 2004. p. 22–24.
- [88] Ferreira LC, Trindade WG, Frollini E, Kawano Y. Raman and infrared spectra of natural fibers. In: International Conference ISNaPol; 2004. p. 269–71.
- [89] Mothé CG, Araújo CR. Thermal and mechanical characterization of polyurethane composites with curauá fibers. *Polímeros – Ciência e Tecnologia* 2004;14:274–8.
- [90] Medeiros ES, Agnelli JAM, Joseph K, Carvalho LH, Mattoso LHC. Mechanical properties of phenolic composites reinforced with hybrid fabrics. In: International conference ISNaPol; 2002. p. 515–22.
- [91] Silva GG, Souza DA, Machado JC, Hourston DJ. Mechanical and thermal characterization of native Brazilian coir fiber. *J Appl Polym Sci* 2000;76:1197–206.
- [92] Almedia JRM, Aquino RCMP, Monteiro SN. Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea funifera*) fibers. *Composites A* 2006;37:1473–9.
- [93] Wallenberger FT, Weston N, editors. *Natural fibers, plastics and composites*. New York: Kluwer Academic Publishers; 2004.
- [94] Amico SC, Sydenstricker THD, Silva PS. Evaluation of the influence of chemical treatment on the tensile strength of sisal fibres by a Weibull distribution analysis. *Met Mater Proc* 2005;17(3–4): 233–42.
- [95] Amico SC, Costa THS, Silva PS. Tensile strength of sisal fibers I: the Weibull distribution. In: 11th international molecular colloquium and 6th Brazil polymers congress, Gramado; 2001. p. 1537–40.
- [96] Amico SC, Costa THS, Monchnacz S. Tensile strength of sisal fibers II: influence of chemical treatment from the point of view of a Weibull distribution. In: 11th international molecular colloquium and 6th Brazil polymers congress, Gramado; 2001. p. 1541–44.

- [97] Martins MA, Joenkes I. A preliminary study on the use of sisal fibers as reinforcement for tire rubber. In: International conference ISNaPol; 2000. p. 437–40.
- [98] Frollini E, Leão A, Mattoso LHC. Natural polymers and agrofibers composites. USP/UNESP and Embrapa, São Carlos, Brasil; 2000.
- [99] Satyanarayana KG, Mukherjee PS, Sukumaran K, Pillai SGK. Material science of lignocellulosic fibres. *Metallography* 1986;19:389–400.
- [100] Hon DNS. Chemical modification of lignocellulosic materials: old chemistry, new approaches. *Polym News* 1992;17(4):102; Hon DNS. Cellulose: a wonder material with promising future. *Polym News* 1988;13(1):34–140.
- [101] Rowell RM, Han JS, Rowell JS. Characterization and factors affecting fiber properties. In: Frollini E, Leão A, Mattoso LHC, editors. Natural polymers and agrofibers composites. USP/UNESP and Embrapa, Sao Carlos, Brasil; 2000. p. 115–34.
- [102] Sukumaran K, Satyanarayana KG, Pillai SGK, Ravikumar KK. Structure, physical and mechanical properties of plant fibers of Kerala. *Met Mater Proc* 2001;13(2–4):21–136.
- [103] Mukherjee PS, Satyanarayana KG. An empirical evaluation of structure and properties relationships in natural fibers and their fracture behavior. *J Mater Sci* 1986;21:4162–8.
- [104] Hatakeyama T, Nakamura K, Hatakeyama H. Studies on heat capacity of cellulose and lignin by differential scanning calorimetry. *Polymer* 1982;23(12):1801–4.
- [105] Satyanarayana KG, Wypych F. Characterization of natural fibers. In: Fakirov S, Bhattacharya D, editors. Engineering biopolymers: homopolymers, blends and composites. India: Hanser Publishers; 2007.
- [106] Cao Y, Shibata S, Fukumoto I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fiber before and after alkali treatments. *Composites A* 2006;37:423–9.
- [107] Satyanarayana KG, Tomczak F, Sydenstricker THD. Natural fiber based hybrid composites – an overview. In: SriBandopdhyay, Zeng Q, Berndt CC, Rizkalla S, Gowripalan N, Matisons J, editors. International conference ACUN-5, 10–14 July, UNSW, Sydney, Australia; 2006. p. 438–451.
- [108] http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/tabela1pam_2001.shtm.
- [109] <http://www.poematec.com.br>.
- [110] Salzar VLP, Leão AL. Life cycle assessment of automobile seats based on coconut and latex. In: Conference ISNaPol; 2000. p. 484–7.
- [111] Annunciado TR. Studies on *Chorisia speciosa* and other vegetable fibers as absorbents for petroleum sector. M.S. Thesis. Federal University of Paraná, Curitiba (Brasil); 2004.
- [112] Wiggers D, Annunciado TR, Amico SC, Sydenstricker THD. Vegetable fibers used as sorbent materials in the petroleum sector. In: IV Encontro dos Programas de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural do Paraná – IVRAA, Curitiba – PR. 29 September 2004 [in Portuguese].
- [113] Paiva JMF, Trindade WG, Frollini E. Thermophenolic matrix reinforced with vegetable fiber composites. *Polímeros: Ciência e tecnologia* 1999;9(4):170–6.
- [114] Paiva JMF, Frollini E. Thermoset matrix-sugarcane bagasse reinforced composite. *Polímeros – Ciência e tecnologia* 1992;2(4):78–87.
- [115] Frollini E, Paiva JMF, Trindade WG, Razera IAT, Titã SP. Lignophenolic and phenolic resins as matrix in vegetal fibers reinforced composites. In: Wallenberger FT, Weston N, editors. Natural fibers, plastics and composites. New York: Kluwer Academic Publishers; 2004. p. 193–219.
- [116] Paiva JMF, Frollini E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. *J Appl Polym Sci* 2002;83:880–8.
- [117] Monteiro SN, Rodriguez RJS, Souza MV, Almeida JRM. Sugar cane bagasse waste as reinforcement in low cost composites. *Adv Perform Mater* 1998;5:183–91.
- [118] Steal GC, Tavares MIB, Almeida JRM. Impact behavior of sugar cane bagasse waste – EVA composites. *Polym Testing* 2001;20: 869–72.
- [119] Zarate CN, Aranguren MI, Roboredo MM. Resol vegetable fibers composites. *J Appl Polym Sci* 2000;7:1832–40.
- [120] Savastano Jr. H, Joacquin AP, Warden PG, Coutts RSP. Sisal waste chemi-thermomechanical pulping for use in fiber-cement composites. In: International conference ISNaPol; 2004. p. 208–10.
- [121] Duntas RR, Carvalho LH, Nascimento JWB. Effect of aging in cement on the tensile and impact properties of polyester-jute composites. In: International conference ISNaPol; 2004. p. 173–5.
- [122] Toledo RDF, Ghavami K. Behaviour under indirect tension of vegetable fiber reinforced mortar composites. In: International conference ISNaPol; 2000. p. 399–407.
- [123] Toledo RDF, Ghavami K, Lima PRL. Flexural toughness of sisal and coconut fiber reinforced cement mortar composites. In: International Conference ISNaPol 2002. p. 465–72.
- [124] Silva FA, Ghavami K, Almeida JRM. Strain rate behaviour of fiber reinforced cement composite materials. In: International Conference ISNaPol 2004. p. 205–07.
- [125] Satyanarayana KG, Pai BC, Sukumaran K, Pillai SGK. In: Cheremisinoff NP, editor. Hand book of ceramic and composite. Structure and properties, vol. I. New York: Marcel Dekker Inc.; 1990. p. 339–86.
- [126] Holberg J, Houston D. Natural fiber reinforced polymer composites in automotive applications. *JOM* 2006;58(11):80–6.



Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil

J.L. Guimarães^a, E. Frollini^b, C.G. da Silva^b, F. Wypych^c, K.G. Satyanarayana^{c,*}

^a Department of Mechanical Engineering, UFPR, Curitiba, Brazil

^b São Carlos Institute of Chemistry (IQSC), University of São Paulo, São Carlos, SP, Brazil

^c Department of Chemistry, UFPR, Centro Politécnico, PO Box 19081, Jardim das Américas, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 May 2009

Received in revised form 18 July 2009

Accepted 24 July 2009

Keywords:

Lignocellulosic fibers

Chemical composition

Thermal behavior

Crystallinity

Morphology

ABSTRACT

In recent times, increasing attention has been paid to the use of renewable resources particularly of plant origin keeping in view the ecological concerns, renewability and many governments passing laws for the use of such materials. On the other hand, despite abundant availability of lignocellulosic materials in Brazil, very few attempts have been made about their utilization, probably due to lack of sufficient structure/property data. Systematic studies to know their properties and morphology may bridge this gap while leading to value addition to these natural materials. Chemical composition, X-ray powder diffraction, and morphological studies and thermal behavior aspects in respect of banana, sugarcane bagasse sponge gourd fibers of Brazilian origin are presented. Chemical compositions of the three fibers are found to be different than those reported earlier. X-ray diffraction patterns of these three fibers exhibit mainly cellulose type I structure with the crystallinity indices of 39%, 48% and 50% respectively for these fibers. Morphological studies of the fibers revealed different sizes and arrangement of cells. Thermal stability of all the fibers is found to be around 200 °C. Decomposition of both cellulose and hemicelluloses in the fibers takes place at 300 °C and above, while the degradation of fibers takes place above 400 °C. These data may help finding new uses for these fibers.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is well known that plant fibers also known as lignocellulosic fibers (LC) have been one of the attractive fillers for different types of polymers including rubbers as well as for ceramic matrices due to some of their unique characteristics unparalleled with any other reinforcing/filler materials. They include biodegradability contributing to a healthy ecosystem, low cost and higher stiffness to those of glass fibers, which would be attractive for the applications requiring stiffness dominant ones such as the automotive applications (Rijswijk and Brouwer, 2002). Additional motivation for their use in composites to receive greater attention in recent times is the increasing ecological considerations with many governments such as European Union passing laws for the use of about 95% recyclable materials with about 85% renewable materials in them in all new automobiles to achieve the “end of life” required by 2015 (Netravali and Chabba, 2003; Peijs, 2003). In addition, use of their composites have established comparable performance with those of glass fiber composites with possibility for their use as structural components as well (Bledzki and Gassan, 1999; Burgueno et al., 2004; Corbiere-Nicollier et al., 2001; Dweib et al., 2004; Holbery and Houston,

2006; Joshi et al., 2004; Marsh, 2003; Mehta et al., 2005; Mohanty et al., 2002; Netravali and Chabba, 2003; Peijs, 2003; Rijswijk and Brouwer, 2002; Schloesser, 2004; Schuh and Gayer, 2000; Suddell et al., 2002; Wambua et al., 2003). When such materials are used in composites, developing countries, which produce these, become part of global composite industry as developer and manufacturer leading to increased revenues and creation of jobs (Rijswijk and Brouwer, 2002).

In view of the above, many attempts have been made to characterize the lignocellulosic fibers either individually (Chand et al., 1984; Kulkarni et al., 1981; Mukherjee and Satyanarayana, 1984; Satyanarayana et al., 1986), or as part of their composites research (Jacob et al., 2004). Many of these can be found in various periodic reviews published (Bledzki and Gassan, 1999; Eichhorn et al., 2001; Jacob et al., 2004; John and Thomas, 2008; Satyanarayana et al., 2007) or as chapters in some books (Rowell et al., 2000; Satyanarayana, 2007; Satyanarayana and Wypych, 2007; Satyanarayana et al., 2009). While a large amount of data on their structure and properties is available on a variety of lignocellulosic fibers including various Brazilian fibers, comparative studies of Brazilian fibers and their polymeric composites have been reported only recently (Satyanarayana, 2007; Satyanarayana et al., 2007, 2009). But, the search is on for finding new resources of such fibers (Beakou et al., 2008; D’Almeida et al., 2006; Elenga et al., 2009; Ghali et al., 2006).

* Corresponding author. Tel.: +55 41 3361 3470; fax: +55 41 3361 3186.

E-mail address: kgs.satya@yahoo.co.in (K.G. Satyanarayana).

Table 1a
Reported chemical composition of banana, bagasse and sponge gourd fibers of Brazil.

Constituent (%)	Moisture	Ash	Holocellulose	Cellulose	Hemi-celluloses	Klasson lignin	References
Banana	10–12	1.2	66–73	60–65	6–8	5–10	Nolasco et al. (1998)
Sugarcane bagasse	–	1–4	50–84	32–55	27–32	19–25	Almeida et al. (2000), Anselmo and Badr (2004), Hoareau et al. (2004)
Sponge gourd	--	0.4–3	82	62	20	11.2	Almeida et al. (2000), Tanobe et al. (2005)

Table 1b
Reported tensile properties of banana, bagasse and sponge gourd fibers of Brazil.

Property/reinforcement	Young's Modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Crystallinity (%)	Reference
Banana	27–32	700–800, 711–789	2.5–3.7	–	Nolasco et al. (1998), Satyanarayana and Wypych (2007)
Sugarcane bagasse	27.1	222	1.1	47	Anselmo and Badr (2004), Satyanarayana and Wypych (2007)
Sponge gourd ^a	–	–	–	59.1	Tanobe et al. (2005)

^a Since this material is available in the mat form, no tensile property data of fiber is available.

In the case of three fibers chosen in this study, there were only a couple of papers till recently reporting on the properties and utilization of Brazilian banana fiber (Nolasco et al., 1998; Savastano et al., 2000). On the other hand, though a number of papers have been published on sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil origin, most of the publications have reported their characterization as part of composite development (Almeida et al., 2000; Anselmo and Badr, 2004; Boynard and Almeida, 1999, 2000; Boynard et al., 2003; Hoareau et al.,

2004; Satyanarayana, 2007; Satyanarayana et al., 2007, 2009; Tanobe et al., 2003, 2004, 2005; Trindade et al., 2004) and thus not exclusively as part of any systematic studies on Brazilian fibers. Reported chemical composition and strength properties on banana and sugarcane bagasse fibers of Brazil are listed in Tables 1a and 1b.

Taking the above into account, the authors have taken up systematic studies on various lignocellulosic fibers of Brazil including development of composites using these fibers (Guimarães et al.,



Fig. 1. Photographs of sources of (a) banana, (b) sugarcane bagasse and (c) sponge gourd fibers.

2006a,b; Pinto, 2007; Satyanarayana et al., 2007, 2009; Tomczak et al., 2007a,b).

This paper presents chemical composition, X-ray diffraction, morphological and thermal behavior aspects in respect of three different types of lignocellulosic fibers of Brazil namely, fiber from pseudostem or bark (banana), fruit fiber (sponge gourd) and fiber from grass/agro waste (sugarcane bagasse). It is hoped that such attempts would lead to the better utilization of these LC fibers through composite technology leading to a whole spectrum of opportunities and challenges for many of the developing countries such as Brazil in particular and the world in general keeping in view one of the long-term objectives of such attempts being to fulfil the socio-economic responsibilities of the State.

2. Experimental aspects

2.1. Materials

Three types of fibers, namely banana fibers (*Musa sapientum*) obtained from the pseudostem of the plant, sugarcane (*Saccharum officinarum*) bagasse fibers obtained from a near by alcohol plant production in the city of Curitiba, capital of Paraná (Brazil) and Brazil sponge gourd (*Luffa cylindrica*) fibers obtained from the local market were used in this study. Banana fibers were extracted from the pseudostem (average diameter of 150 mm) of the banana plant. The leaf sheaths from the pseudostem were cut in parts of about 300 mm length using long knife and then dried outdoors exposing the fibers to the sun for about a week. They were then dried in a hot air oven at 65 °C until constant mass was observed. They were then further cut in a knife mill (Marconi – MA280) to get fibers of 3–5 mm length. The banana sheaths used to produce fibers used in this investigation are shown in Fig. 1(a). The banana fibers were cleaned with 5% sodium hypochlorite before they were maintained at 100 °C for 1 h in an autoclave followed by drying at 65 °C for 72 h to maintain constant moisture content.

Fig. 1(b) shows the source of sugarcane bagasse fiber (here after called as bagasse) used in the present study. No fiber preparation was required in this case since the bagasse fiber received was in the fiber form (not extracted from the stem/stalk as described for banana fiber), except cutting them to random size using a suitable cutter and conditioning them by keeping the fibers for 12 h at 65 °C to maintain constant moisture content.

Fig. 1(c) shows the source of sponge gourd (*L. cylindrica*) fibers, here after referred in the paper as “sponge gourd”. Details of obtaining these fibers from the fruit were described elsewhere (Tanobe et al., 2005) and hence not described here since the fibers were obtained from the market. These fibers are multi-directionally arranged and entangled around the beehive-like structure of the sponge gourd fruit (15–25 cm long) nucleus. These fibers were cleaned with 5% sodium hypochlorite before they were maintained at 65 °C for 72 h to maintain constant moisture content. The chemical treatments followed by thermal treatments and drying of both banana and sponge gourd fibers was necessitated for their use in the preparation of their composites in subsequent studies since such treatments made the surface of the fibers brighter in addition to making them more amenable for adhesion with the polymer matrix.

2.2. Methods

Detailed chemical composition of all the fibers was determined as explained below using oven dried fibers: Moisture content of all the three fibers was determined according to ABNT NBR 9656 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, the Brazilian association for technical standards), which consists of determining the percentage difference between the initial weight of the sample (1.0 g) and after 4 h drying at 105 °C. Ash content was measured by considering the percent difference between the initial weight of dried fiber of the sample and that after calcination for 4 h at 800 °C. Klason lignin content was evaluated following the TAPPI T13M-54 method, which is based on isolation of lignin after polysaccharide hydrolysis by concentrated sulfuric acid (72%). The samples (1.0 g, previously dried) were macerated using 72% H₂SO₄ (15 mL) at room temperature and kept under these conditions for 24 h. After that, the material impregnated with sulfuric acid was transferred to an appropriate vessel, and 560 mL of distilled water was added. The system was then kept under reflux for 4 h. The remaining solid (insoluble lignin and ash) was filtered (sintered glass funnel, number 4, previously weighed), dried (105 °C, 24 h), and then weighed. The acid-insoluble lignin content was calculated by considering the weight difference between the initial sample (fibers) and that of the filtered solid and subtracting the ash content from the weight of this last sample. The Klason soluble lignin was determined following the same method described above. Absorbance values were measured at 280 (A₂₈₀) and 215 (A₂₁₅) nm. The concentration [C (g/L)] of Klason soluble lignin was determined using Eq (1), based on Lambert Beer law (Kerr and Goring, 1975):

$$C(\text{g/L}) = \frac{4.53 \times A_{215} - A_{280}}{300} \quad (1)$$

Table 2

Chemical composition of banana, bagasse and sponge gourd fibers.

Component (%)	Banana	Bagasse	Sponge gourd
Moisture	8.57 ± 0.19	9.21 ± 0.01	4.79 ± 0.02
Ash	4.14 ± 0.92	2.75 ± 0.19	0.66 ± 0.03
Holocellulose	50.92 ± 0.34	71.39 ± 0.60	84.03 ± 0.03
Cellulose	50.15 ± 1.09	54.87 ± 0.53	66.59 ± 0.61
Hemicelluloses	0.77 ± 0.58	16.52 ± 0.56	17.44 ± 0.21
Klason lignin	17.44 ± 0.19	23.33 ± 0.02	15.46 ± 0.02
Crystallinity (%)	39	48	50

The holocellulose content was determined according to TAPPI T19m-54, which consists of a selective degradation of the lignin polymer. Sodium hypochlorite (2.5 g) and glacial acetic acid (1 mL) were added to an aqueous suspension (120 mL put in an Erlenmeyer flask) of previously dried and milled LC fibers (3 g). The mixture was covered with an inverted Erlenmeyer flask and kept at 70 °C, under magnetic stirring for 1 h. This sequence was repeated twice. Then, after 3 h (3 × 1 h), the system was cooled to nearly 5 °C, and the holocellulose was filtered and washed exhaustively with water and methanol and then dried at 40 °C, in a vacuum oven, until constant weight was observed. For the determination of α-cellulose content, sodium hydroxide solution (10 mL, 17.5%) was added to cellulose (1.0 g) at room temperature. Then, the mixture was grounded for 8 min, and sodium hydroxide (10 mL, 17.5%) was added to the mixture, which was kept at rest for 20 min. If the alkaline solution is kept at room temperature longer than 20 min, as usually described for wood, cellulose can also degrade, leading to erroneous results for hemicellulose content. Then, water (40 mL) was added, and the solid residue was filtered and washed exhaustively with aqueous acetic acid and water. This remaining solid, considered α-cellulose, was dried at 40 °C, in a vacuum oven, until constant weight was obtained. An average of three repetitions was taken for all mentioned analyses. The hemicellulose content was obtained by subtracting the α-cellulose part from the holocellulose content.

Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) studies on banana, bagasse and sponge gourd fibers were carried out dispersing the powdered samples of the fibers on KBr pellets and using an Excalibur Bio-Rad spectrophotometer, Model FTS 3500 GX with a resolution of 2 cm⁻¹ and accumulation of 32 scans.

The crystallinity index, *I_{cr}*, was determined by X-ray powder diffraction (XRPD) using a URD-6, VEB CARL ZEISS-JENA diffractometer operating at 40 kV, 20 mA and CuK_α radiation (λ = 1.5406 Å). The crystallinity index was calculated using the Buschle-Diller and Zeronian equation (Buschle-Diller and Zeronian, 1992) (Eq. (2)):

$$I_{cr} = 1 - \frac{I_{min}}{I_{max}} \quad (2)$$

where *I_{min}* is the intensity at the minimum of the crystalline peak (18° < 2θ < 19°) and *I_{max}* is the intensity at its maximum (22° < 2θ < 23°).

Morphology of all the fibers was examined using an optical and a scanning electron microscope. For optical microscopic study, the specimens were prepared using a mixture of polyester resin with 2% catalyst and 2% initiator poured into a mold. A bunch of fibers was kept vertically in the resin and allowed the resin to set. After curing, the samples were ground successively using silicon carbide papers of grit size ranging from 220 to 600 meshes. Then the specimens were polished on a silvylt cloth mounted on disc polisher using diamond paste (6, 3 and 0.25 μm size). Then, the polished specimens were observed in reflected light using a LEICA DMRX optical microscope.

For scanning electron microscopic study, the fiber samples were mounted on brass studs and after giving gold coating, they were observed under a JEOL scanning electron microscope model JSM 6360 LV at 15 keV and current of 0.65 A.

Thermogravimetric (TGA) studies of all the three fibers were carried out using a Shimadzu model TGA-50TA. Samples of approximately 8 mg were placed in appropriate pans and heated from 25 to 800 °C at 10 °C min⁻¹, under dynamic flow of air (20 mL min⁻¹). Also, differential scanning calorimetric (DSC) analyses of the fibers were carried out using a Shimadzu DSC model 50. Samples of approximately 6.0 mg were placed in appropriate sealed pans and heated from 25 to 500 °C, at 10 °C min⁻¹, under dynamic flow of air (20 mL min⁻¹).

3. Results and discussions

3.1. Chemical composition of fibers

Table 2 lists the chemical composition of Brazilian fibers used in this study. It can be seen that all the values of present study are different from those reported earlier (Table 1a). An analysis of the data reveals that in the case of banana fibers, moisture content is lower in the present case, while ash content and Klason lignin content are higher than the reported values. Lower moisture content may be due to the test procedure used in the present study as explained

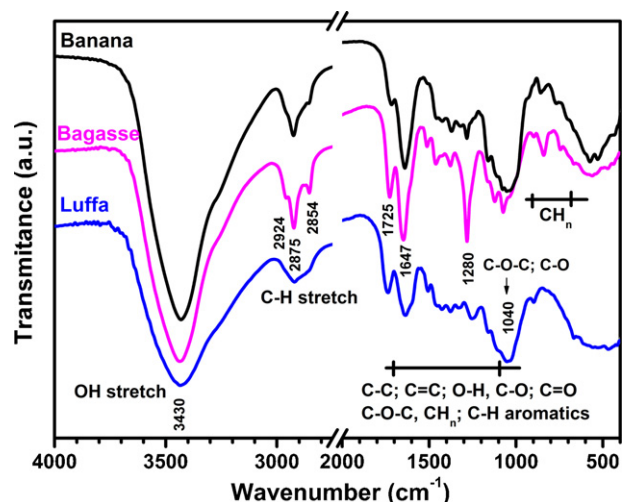


Fig. 2. FTIR spectra of banana, bagasse and sponge gourd fibers.

above (Section 2.2) and the ambient temperature of testing. On the other hand, values of holocellulose, cellulose and hemicellulose are lower than the reported values elsewhere.

In the case of bagasse fibers, it may be noted that the sum of the errors is about ± 2.0 and while the ash content is low, other constituents are within the range of reported values by others.

In the case of sponge gourd fibers, it can be seen that except for hemicellulose content, all other values are slightly higher than those reported for this fiber by others although the sum of errors being within ± 1.0 . Also, the cellulose content is similar to that reported for sisal, jute, hemp and abaca (Manila) while the ash content is similar to that reported for agave, bagasse and abaca (Nolasco et al., 1998).

The above observations and the discrepancies between the earlier reported values and the present study is understood as due to the fact that the chemical composition of lignocellulosic fibers depends on various factors such as species, variety, type of soil used, weather conditions, part from which the fibers are extracted, age of the plant, etc. (Rowell et al., 2000; Satyanarayana and Wypych, 2007). Also, it may be noted that the chemical composition of lignocellulosic fibers reported include cellulose, lignin, hemicellulose and ash content, which are normally do not add up to 100% since most of these values are not normalized with respect to all the constituents. Accordingly, total percentage of constituents given for banana fiber in the present study adds up to 80% only, similar to

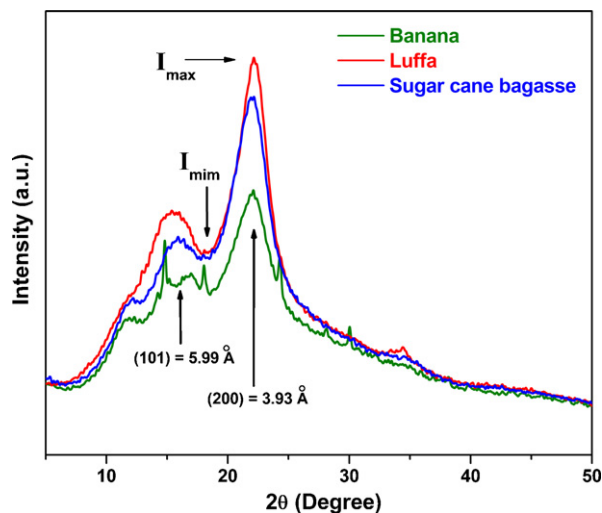


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of fibers of banana, bagasse and sponge gourd.

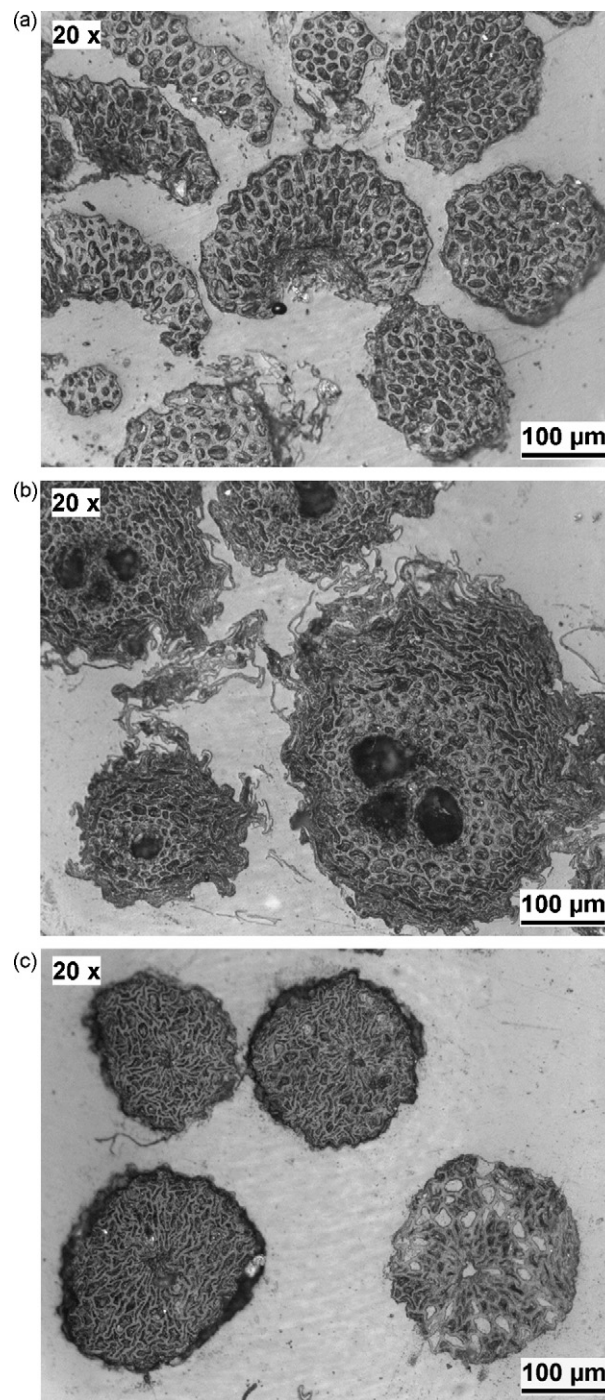


Fig. 4. Optical micrographs of cross-sections of fibers: (a) banana, (b) bagasse and (c) sponge gourd (All figures are 20 \times , while magnification bars with scale in μm are given on the photographs).

80–90% reported (Table 1a) for other fibers by various researchers (Rowell et al., 2000; Satyanarayana and Wypych, 2007; Tanobe et al., 2005). This may be due to the experimental conditions including the methodology used in the present study. It is also relevant here to point out (Browning, 1967) that in practice, the sum of all the chemical constituents of lignocellulosic materials adding “exactly to 100% is considered as fortuitous” while such totals reported “in the range of 95–102% is not uncommon”. When the total does not conform to 100%, it could be due to one of the following reasons (Browning, 1967): (i) some loss of protein or polysaccharides during the isolation of cellulose and/or loss of sugars resulted by the

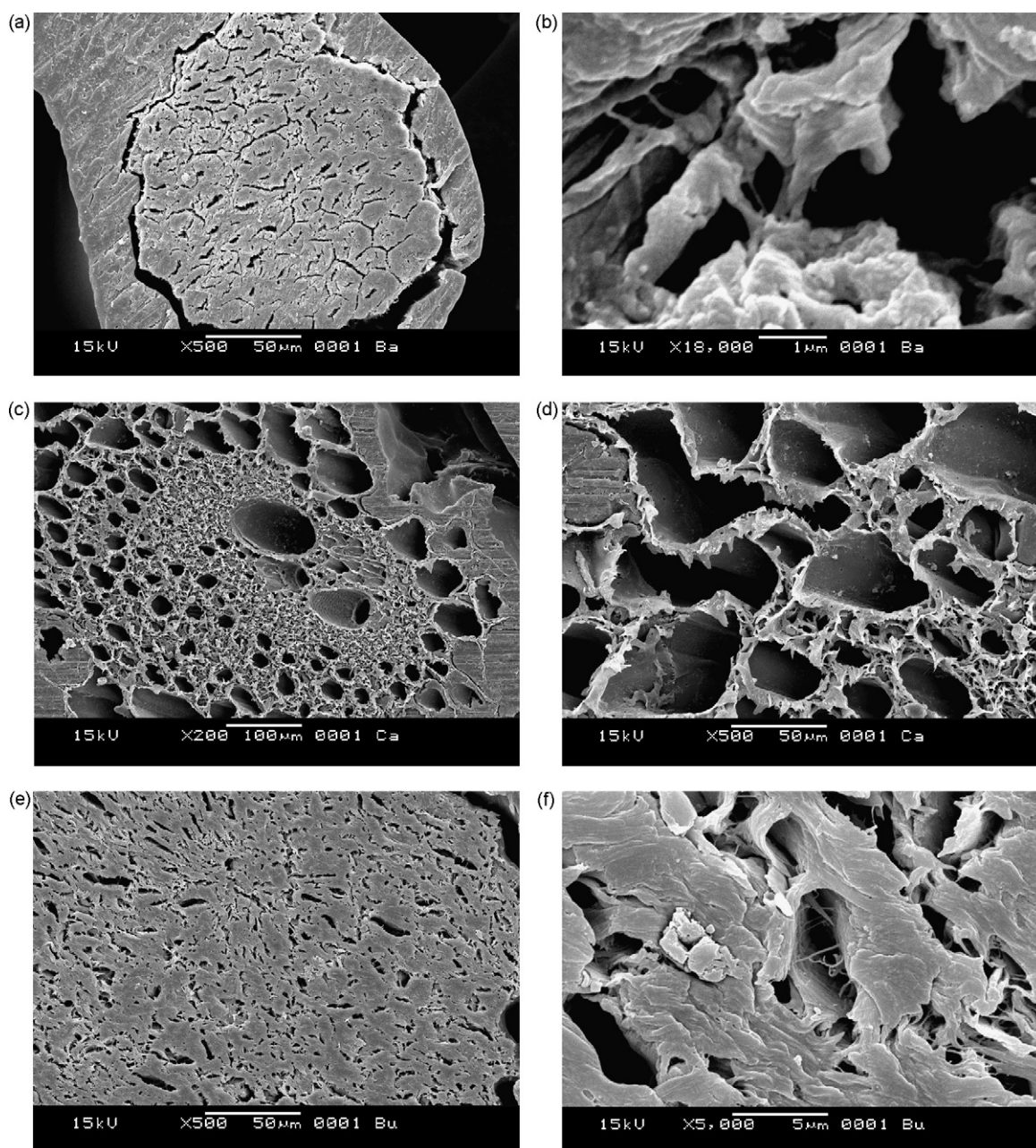


Fig. 5. Scanning electron micrographs of cross-sections of fibers (a and b) banana [a: 500 \times ; b: 18,000 \times]; (c and d) bagasse [c: 200 \times ; d: 500 \times]; and (e and f) sponge gourd [e: 500 \times ; b: 5000 \times] (magnification bars with scale in μm are given on the photographs).

reverse reaction during hydrolysis; (ii) overlapping of some of the constituents such as residuals of lignin in celluloses or ash; (iii) nitrogenous or other materials in the extracts; (iv) presence of some impurities in protein or degradation products of polysaccharide in lignin; and (v) the presence of not quantified waxes/oils and other chemical components.

In the case of banana fiber, as the fibers were extracted in the laboratory itself, mass loss was also determined after drying it in the sun as well as drying in an oven at constant temperature of 85 °C. It was found that after 220 min of drying of this fiber, there was a 3% loss in water content.

3.2. Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopic studies

Fig. 2 shows the FTIR spectra of all the three fibers. As the main components of the fibers are cellulose based materials

(Tables 1a and 2), the observed FTIR spectra can be attributed mainly to these components. Identification of these spectral lines reveals lines representing the hydrogen bonded stretching bands of OH groups in the region of 3400 cm^{-1} and in the region of 1030–1150 cm^{-1} , the absorptions can be attributed mainly to the carbohydrates (cellulose and lignin), including C–O–C and C–O stretch (primary and secondary hydroxide groups) and bonds belonging to the glucoside linkage and possibly to lignin since lignin has hydroxyphenyl, guaiacyl and syringyl groups, which are aromatic compounds. The bands in the region of 1725 cm^{-1} can be attributed to unconjugated C=O stretching (vibration of aliphatic carboxylic acids and ketones, mainly due to hemicellulose groups), and that near 1650 cm^{-1} can be assigned to conjugated carbonyl present in typical lignin groups, although this can also be assigned to proteins, the amount of protein is negligible and normally, they produce a

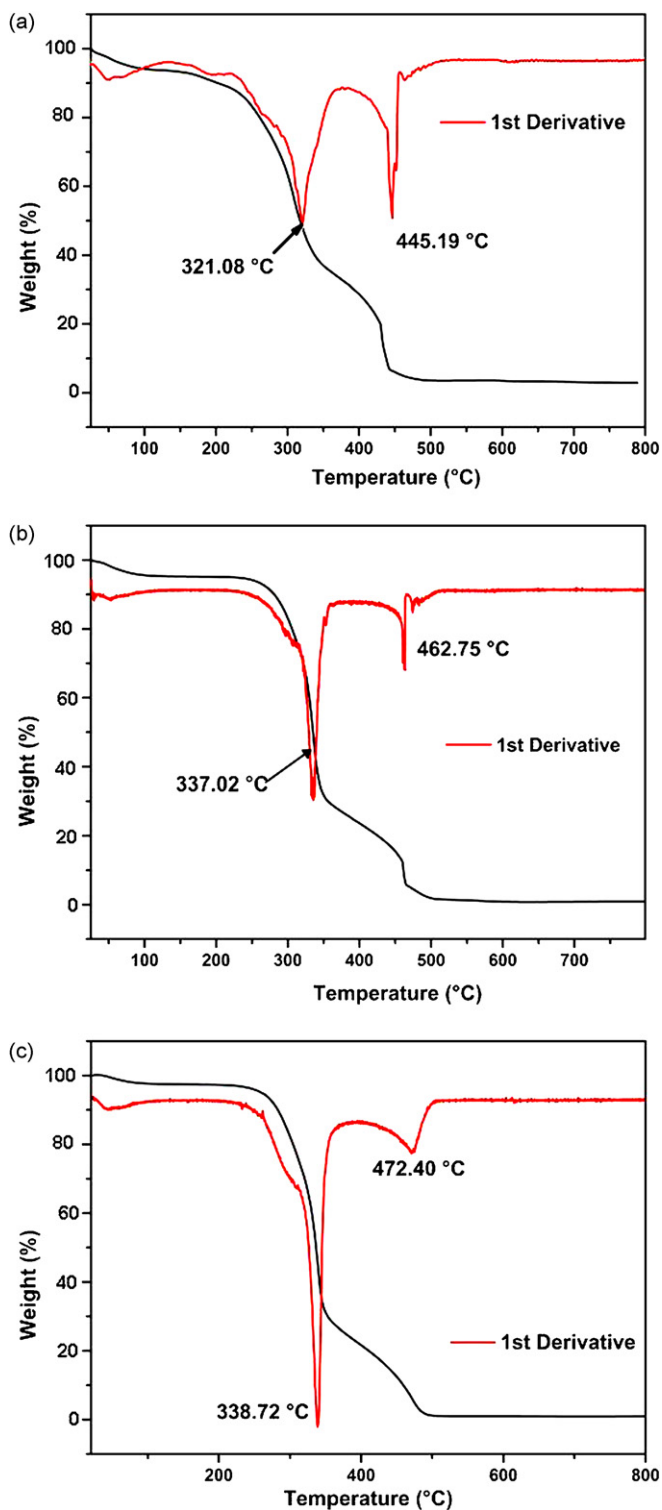


Fig. 6. TGA/DTG curves: (a) banana fiber, (b) bagasse fiber and (c) sponge gourd fiber. Dynamic flow of air, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 20 mL min^{-1} .

broad band if there is no presence of water due to amino groups.

In addition, the presence of moisture may be contributing to the deformation of water molecules near 1650 cm^{-1} and also the contribution for the intensity of the broad band in the region of 3400 cm^{-1} . C=C of aromatic skeletal vibrations in lignin appears in the region of $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ and C-H symmetric and asymmetric stretching bands in the region of 2900 cm^{-1} . The spectrum

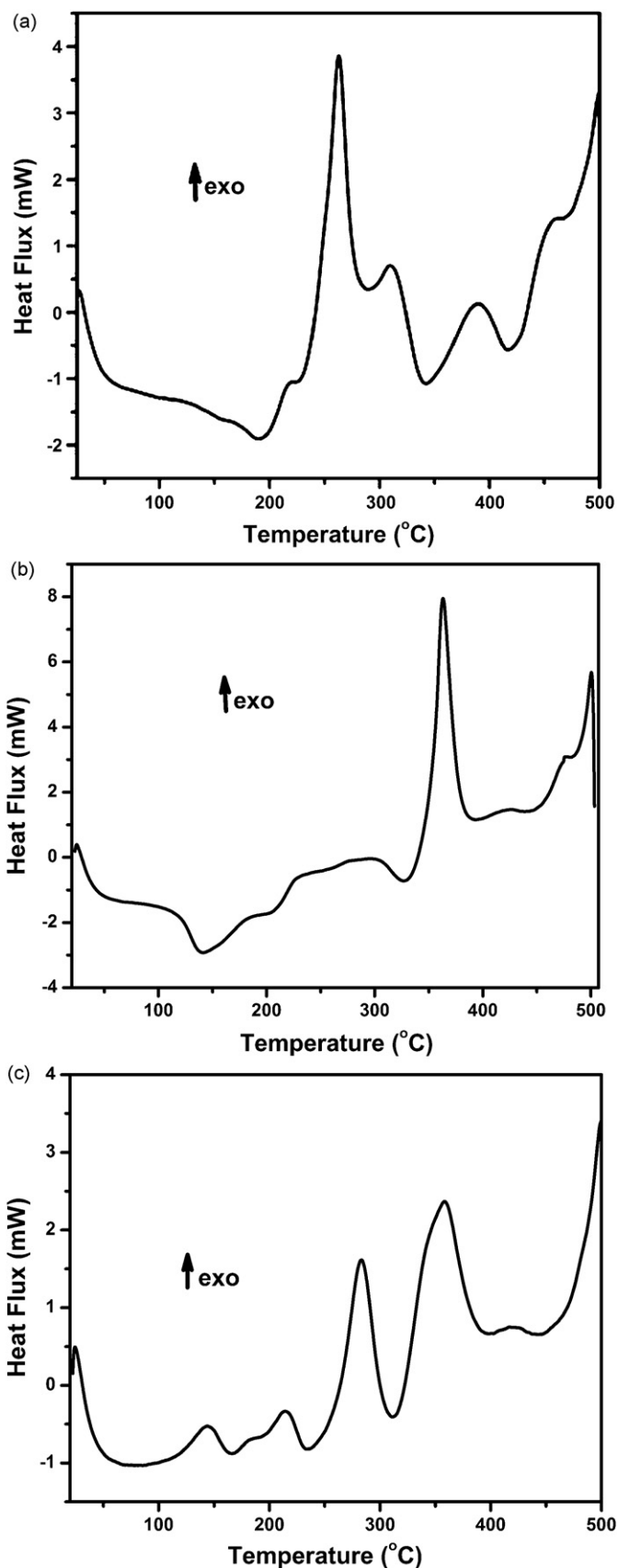


Fig. 7. DSC curves: (a) banana fiber, (b) bagasse fibers and (c) sponge gourd fibers. Dynamic flow of air, $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, 20 mL min^{-1} .

for banana fiber compares well with the earlier reported values for fibers from elsewhere (Bilba and Ouensanga, 1996; Bilba et al., 2007). This also applies to the spectrum of sponge gourd fibers (Tanobe et al., 2005).

3.3. X-ray powder diffraction (XRPD) studies

Fig. 3 shows the X-ray powder diffraction patterns of the three fibers studied in this work. They are similar to those reported for other lignocellulosic fibers exhibiting mainly the Cellulose I structure, common structure observed in plants, showing X-ray diffraction indexed peaks at $d = 5.99, 5.33$ and 3.93 \AA . Banana fibers have also shown narrow diffractions peaks, attributed to an unknown contamination, probably from an inorganic substance. Also, the values of crystallinity calculated using these curves are found to be 39%, 48% and 50% for banana, bagasse and sponge gourd fibers respectively. It can be seen from Table 1 that crystallinity of banana fiber is reported for the first time. Also, the crystallinity value for bagasse is almost identical to that reported elsewhere (Hoareau et al., 2004; Trindade et al., 2004), while that for sponge gourd is slightly lower than reported earlier (Tanobe et al., 2005). This small difference could be due to the methodology used in these studies including the measurement of area in the X-ray diffraction patterns.

3.4. Morphology studies of fibers

The dimensions (diameter only since length is not much of consequence for the characterization of this study) of these fibers used in the present study are $320 \mu\text{m}$ for banana fiber, about $66.9\text{--}312 \mu\text{m}$ for bagasse and about $233 \mu\text{m}$ for sponge gourd fiber. These mean values are arrived based on 100 fiber observations on each fiber taking into account variation in fiber sizes ($<1.5 \text{ mm}$ to $>3.00 \text{ mm}$) and the fraction of each (up to 1.5 mm –57% for banana, 7% for sugarcane bagasse and 24% for sponge gourd fibers, and $>1.5\text{--}3 \text{ mm}$ at 37%, 84% and 67% respectively for these fibers and $>3 \text{ mm}$ at 6%, 9% and 9% respectively).

Very few studies report on the morphology for the fibers under study (Tanobe et al., 2005; Satyanarayana et al., 2007, 2009; Satyanarayana and Wypych, 2007). Figs. 4(a)–(c) and 5(a)–(f) show the cross-section of all the three fibers studied by optical microscope and scanning electron microscope respectively.

It can be seen that, as in the case of other natural fibers (Satyanarayana and Wypych, 2007), the three fibers studied here show variations in their structure, namely, different sizes, shape and arrangement of their cells as well as nature of lumen.

Cells are non-spherical rather irregular in shape and cell walls are thick in banana and sponge gourd fibers, while they are almost spherical, compactly arranged and thin walled in the case of bagasse fiber. In fact, this is reported to be the reason for providing more compression during the bagasse fiber composite preparation by compression molding, resulting in less interference of the fibers within the matrix unlike kenaf fibers (Shibata et al., 2005). The central lumen is elliptical (or nearly spherical) and of higher diameter in the case of bagasse fiber compared to other two fibers, which show very narrow and elongated lumen. At higher magnifications, all the fibers show helical winding of microfibrils attach to each other by a binding material (lignin). The interior of these microfibrils shows longitudinal array in some cases. Thickness of this is highest in sponge gourd fiber followed by that in banana fiber. Also, the lacuna is present in bagasse fibers while it seems to be absent in other two fibers.

3.5. Thermal behavior studies of fibers

Fig. 6(a)–(c) shows the TGA and DTG (1st derivative) curves, while Fig. 7(a)–(c) the DSC curves of the three fibers respectively. It can be seen that the curves in Fig. 6(a)–(c) show similar behavior with three main mass loss steps.

The first one up to 100°C representing the mass loss in all the fibers could be related to water loss associated with moisture present in the fibers. Although the fibers were dried before the analysis, total elimination of water was difficult due to the hydrophilic nature of the fibers, which is present even as structurally bound water molecules. Then, between 100 and 200°C , the fibers present thermal stability (see TGA and DTG curves, Fig. 6). One may consider 200°C for banana (250°C for bagasse and sponge gourd) as the maximum temperature up to which these fibers can be used since above this temperature, mass loss is high. From 300°C and above, all the samples show considerable mass loss due to the decomposition of both cellulose and hemicellulose in the fibers. Further, above 400°C , degradation of fibers can be seen as a result of the break of bonds of the *protolignin* (lignin present in the fibers) (Paiva et al., 2004; Rohella et al., 1996). In both steps the mass loss is attributed to the oxidation (burning) of the fragments in the presence of air, as confirmed by the DSC curves (Fig. 7). After 500°C only the ashes can be seen, which are 4.14%, 2.75% and 0.66% for banana, bagasse and sponge gourd fibers respectively.

The DTG results (1st derivative, Fig. 6) seem to confirm that banana fibers have a lower ratio of holocellulose/lignin when compared to the other fibers, which is also in agreement with the results of fiber composition (see Table 1). The ratio between the intensity of the peaks related to the decomposition of cellulose–hemicellulose (holocellulose)/lignin is lower for banana fibers compared to those of bagasse and sponge gourd fibers.

From DSC studies of the fibers (Fig. 7), it can be seen that the peak of all the three fiber samples around 300°C can be related to the decomposition of cellulose, which is in agreement with the mass loss observed in this range in the thermogravimetric analyses of all samples. During the thermal degradation of cellulose, depolymerization occurs and formation of 1.6 anhydro-glucose takes place whose decomposition involves the formation of volatiles, as indicated by the endothermic peaks. The peak between 400 and 500°C is related mainly to the breaking of the chemical bonds of the *protolignin* present in the fiber. Within this temperature interval, a mass loss is also observed in the TGA curves of the fibers (Paiva and Frollini, 2006). Considering the DSC and TGA (mainly the 1st derivative) curves, it can be observed that banana fibers present a slight decrease in temperature related to the beginning of the thermal degradation (corresponding to the degradation of cellulose and hemicelluloses) compared to those of sugarcane and sponge gourd fibers. The banana fibers show lower degree of crystallinity than the other fibers in agreement with X-ray diffraction results presented above. The higher proportion of chains with weaker intermolecular interactions (non-crystalline region) of banana fibers can lead to a downshift in the degradation temperatures.

4. Conclusions

Chemical compositions of three Brazilian fibers (banana, sugarcane bagasse and sponge gourd) studied present study are different from those reported elsewhere due to dependence of chemical composition of lignocellulosic fibers on locality and species.

Banana fibers showed lower moisture content, holocellulose, cellulose and hemicellulose contents, but higher ash and Klason lignin contents than the reported values elsewhere. Bagasse fibers showed lower ash content with all other contents mentioned are

within the range reported values by others. In the case of sponge gourd fibers, except for hemicellulose content, all other values were found to be slightly higher than those reported for this fiber by others.

X-ray diffraction patterns of these three fibers are similar to those reported for other lignocellulosic fibers exhibiting mainly the Cellulose I structure with the crystallinity values of 39%, 48% and 50% for banana, bagasse and sponge gourd fibers respectively.

Morphological studies of the fibers revealed different sizes and arrangement of cells, with cells being non-spherical and thick cell walls in both the fibers of banana and in sponge gourd, while they are almost spherical, compactly arranged and thin walled in the case of bagasse fiber. Also, the central lumen is almost spherical and bigger in the case of bagasse fiber compared to other two fibers.

Thermal stability of all the fibers is found to be around 200 °C. Decomposition of both cellulose and hemicellulose in the fibers takes place at 300 °C and above, while the degradation of fibers takes place above 400 °C, as a result of the break of bonds of the *protolignin*.

Acknowledgements

The authors thank Prof. Cyro Ketzner Saul of Department of Physics, UFPR, for the scanning electron microscopy, Dr. Gregorio G.C. Arizaga of Department of Chemistry, UFPR for the FTIR spectra and Mr. S.G.K. Pillai, Technical Officer and The National Institute for Interdisciplinary Science & Technology [CSIR], Thiruvananthapuram (Kerala–India) for the Optical Microscopy carried out on the fibers. They also sincerely express their gratitude to National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), Funding Agencies–Coordination of Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and Funding for Studies and Projects (FINEP) for the financial support during this work. Prof. Elisabete Frollini gratefully acknowledges FAPESP (the State of São Paulo Research Foundation, Brazil) for the financial support and CNPq for research productivity fellowship, and for the doctoral fellowship to Cristina G. da Silva.

References

- Almeida, J.M.R., Boynard, C.A., Monteiro, S.N., 2000. Effect of chemical treatments on the surface morphology of sponge gourd (*Luffa cylindrica*) fibers. In: Mattoso, L.H.C., Leão, A.L., Frollini, E. (Eds.), *Natural Polymers and Composites* (3rd International Symposium - ISNaPol 2000). Publishers: Embrapa Agricultural Instrumentation, São Paulo University (USP), São Paulo State University (UNESP), São Carlos, SP, Brasil, ISBN 85-86463-07-8, pp. 27.
- Anselmo, P., Badr, O., 2004. Biomass resources for energy in North-eastern Brazil. *Appl. Energy* 77 (1), 51–67.
- Beakou, A., Ntenga, R., Lepetit, J., Ateba, J.A., Ayina, L.O., 2008. Physico-chemical and microstructural characterization of "*Rhectophyllum camerunense*" plant fiber. *Composite: Part A* 39, 67–74.
- Bilba, K., Ouensanga, A., 1996. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugarcane bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 38, 61–73.
- Bilba, K., Arsene, M.A., Ouensanga, A., 2007. Study of banana and coconut fibers botanical composition, thermal degradation and textural observations. *Bioreour. Technol.* 98 (1), 58–68.
- Bledzki, A.K., Gassan, J., 1999. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Prog. Polym. Sci.* 24 (2), 221–274.
- Boynard, C.A., Almeida, J.R.M., 1999. Water absorption by sponge gourd (*Luffa cylindrica*)—polyester composite materials. *J. Mater. Sci. Lett.* 18, 1789–1791.
- Boynard, C.A., Almeida, J.R.M., 2000. Morphological characterization and mechanical behaviour of sponge gourd (*Luffa cylindrica*)—polyester composite materials. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 39 (3), 489–499.
- Boynard, C.A., Monteiro, S.N., Almeida, J.R.M., 2003. Aspects of alkali treatment of sponge gourd (*Luffa cylindrica*)—polyester matrix composite. *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (12), 1927–1932.
- Browning, B.L., 1967. *Methods of Wood Chemistry*, vol. 1. Interscience Publishers, New York.
- Burgueno, R., Quagliata, M.J., Mohanty, A.K., Mehta, G., Drzal, L.T., Misra, M., 2004. Load-bearing natural fiber composite cellular beams and panels. *Composite: Part A* 35 (6), 645–656.
- Buschlediger, G., Zeronian, S.H., 1992. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* 45 (6), 967–979.
- Chand, N., Sood, S., Rohatgi, P.K., Satyanarayana, K.G., 1984. Resources, structure, properties and uses of natural fibres of Madhya-Pradesh. *J. Sci. Ind. Res.* 43 (9), 489–499.
- Corbiere-Nicollier, T., Gfeller-Laban, B., Lundquist, L., Leterrier, Y., Manson, J.A.E., Jolliet, O., 2001. Life cycle assessment of biofibers replacing glass fibers as reinforcement in plastics. *Res. Conserv. Recyc.* 33 (4), 267–287.
- D'Almeida, A.L.F.S., Carvalho, L.H., Almeida, J.R.M., 2006. *World Polymer Congress and 41st International Symposium on Macromolecules MACRO-2006*, Rio de Janeiro, Brasil, 16–21 July (CD-ROM, Paper No. 0286).
- Dweib, M.A., Hu, B., O'Donnell, A., Shenton, H.W., Wool, R.P., 2004. All natural composite sandwich beams for structural applications. *Composite Struct.* 63 (2), 147–157.
- Eichhorn, S.J., Baillie, C.A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L.Y., Ansell, M.P., Dufresne, A., Entwistle, K.M., Herrera-Franco, P.J., Escamilla, G.C., Groom, L., Hughes, M., Hill, C., Rials, T.G., Wild, P.M., 2001. Review—Current international research into cellulosic fibres and composites. *J. Mater. Sci.* 36 (9), 2107–2131.
- Elena, R.G., Dirras, G.F., Maniougui, J.G., Djemia, P., Biget, M.P., 2009. On the microstructure and physical properties of untreated raffia *textilis* fiber. *Composite: Part A* 40 (4), 418–422.
- Ghali, L., Zidi, M., Roudesli, S., 2006. Physical and mechanical characterization of technical Esparto (Alfa) fibers. *J. Appl. Sci.* 6 (11), 2450–2455.
- Guimarães, J.L., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., Ramos, L.P., 2006a. Brazilian Patent Provisional No. P10602428-9 dated 28/03/2006 (in Portuguese).
- Guimarães, J.L., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., Ramos, L.P., Cursino, A.C.T., 2006b. Brazilian Patent Provisional No. P1060542-0 dated 13/12/06 (in Portuguese).
- Hoareau, W., Trindade, W.G., Siegmund, B., Castellan, A., Frollini, E., 2004. Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. *Polym. Degrad. Stability* 86 (3), 567–576.
- Holbery, J., Houston, D., 2006. Natural-fiber-reinforced polymer composites applications in automotive applications. *JOM* 58 (11), 80–86.
- Jacob, M., Thomas, S., Varughese, K.T., 2004. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. *Composite Sci. Technol.* 64 (7–8), 955–965.
- John, M.J., Thomas, S., 2008. Biofibers and biocomposites. *Carbohydr. Polym.* 71 (3), 343–364.
- Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S., 2004. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composite: Part A* 35 (3), 371–376.
- Kerr, S.V., Goring, D.A.L., 1975. Role of hemicellulose in the delignification of wood. *Can. J. Chem.* 53 (6), 952–959.
- Kulkarni, A.G., Satyanarayana, K.G., Sukumaran, K., Rohatgi, P.K., 1981. Mechanical behavior of coir fibers under tensile load. *J. Mater. Sci.* 16 (4), 905–914.
- Marsh, G., 2003. Next step for automotive materials. *Mater. Today* 6 (4), 36–43.
- Mehta, G., Mohanty, A.K., Thayer, K., Misra, M., Drzal, L.T., 2005. Novel biocomposites sheet molding compounds for low cost housing panel applications. *J. Polym. Environ.* 13 (2), 169–175.
- Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L.T., 2002. Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *J. Polym. Environ.* 10 (1–2), 19–26.
- Mukherjee, P.S., Satyanarayana, K.G., 1984. Structure and properties of some vegetable fibres -1: Sisal fiber. *J. Mater. Sci.* 19 (12), 3925–3934.
- Netravali, A.N., Chabba, S., 2003. Composites get greener. *Mater. Today* 6 (4), 22–29.
- Nolasco, A.M., Soffner, M.L.A.P., Nolasco, A.C., 1998. Physical–mechanical characterization of banana fiber, *musa Cavendish-nanicão* variety. In: Mattoso, L.H.C., Leão, A.L., Frollini, E. (Eds.), *2nd International Symposium on Natural Polymers and Composites*. Publishers: Embrapa Agricultural Instrumentation, São Paulo University (USP), São Paulo State University (UNESP), Sao Carlos, SP, Brasil, pp. 191–193. ISBNaPol-1998, ISBN: 85.86463-04-3.
- Paiva, J.M.F., Trindade, W.G., Frollini, E., Pardini, L.C., 2004. Carbon fiber reinforced carbon composites from renewable sources. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 43 (4), 1187–1211.
- Paiva, J.M.F., Frollini, E., 2006. Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites. *Macromol. Mater. Eng.* 291 (4), 405–417.
- Peijs, T., 2003. Composites for recyclability. *Mater. Today* 6 (4), 30–35.
- Pinto, C.E.S., 2007. Estudos do efeito da pressão e incorporação de fibra de cana de açúcar nas propriedades do PHB (studies on the effect of pressure and incorporation of sugarcane bagasse fibers on the structure and properties of Poly(hydroxy butyrate)). Master's Thesis, Federal University of Paraná (UFPR), Curitiba (PR), Brazil.
- Rijswijk, I.V., Brouwer, W.D., 2002. Benefits of composites made of locally grown natural fibers. In: Mattoso, L.H.C., Leão, A.L., Frollini, E. (Eds.), *Proceedings of the from Fourth International Symposium on Natural Polymers and Composites*. Publishers: Embrapa Agricultural Instrumentation, São Paulo University (USP), São Paulo State University (UNESP), São Carlos, SP, Brasil, pp. 422–428. ISBNaPol-2002, ISBN: 85-86463-10-8.
- Rohella, R.S., Sahoo, N., Paul, S.C., Choudhury, S., Chakravorty, V., 1996. Thermal studies on isolated and purified lignin. *Thermochim. Acta* 287 (1), 131–138.
- Rowell, R.M., Han, J.S., Rowell, J.S., 2000. Characterization and factors affecting fiber properties. In: Frollini, E., Leão, A.L., Mattoso, L.H.C. (Eds.), *Natural Polymers and Agrofibers Composites*. USP/UNESP and Embrapa, Sao Carlos, Brasil, ISBN 85-86463-06-X, pp. 115–134.
- Satyanarayana, K.G., 2007. Agrobased fibers of Brazil and their composites—an overview. In: Rajesh Anandjiwala, Hunter, L. (Eds.), *Textiles for Sustainable Development*. Ryszard Kozłowski and Gennady Zaikov, Nova Publishers, USA, pp. 247–261 (Chapter 1) v.1, ISBN: 1-60021-559-9.

- Satyanarayana, K.G., Guimaraes, J.L., Wypych, F., 2007. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I. Source, production, morphology, properties and applications. *Composite: Part A* 38 (7), 1694–1709.
- Satyanarayana, K.G., Ramos, L.P., Wypych, F., 2009. Comparative study of Brazilian natural fibers and their composites with others. In: Tomas, S., Pothan, L.A. (Eds.), *Natural Fiber Reinforced Polymer Composites*. Old City Publishing Co, Philadelphia, pp. 473–522 (Chapter 18), v.1, ISBN: 978-1-933153-09-4.
- Satyanarayana, K.G., Ravikumar, K.K., Sukumaran, K., Mukherjee, P.S., Pillai, S.G.K., Kulkarni, A.G., 1986. Structure and properties of some vegetable fibers. Part 3. Talipot and palmyrah fibers. *J. Mater. Sci.* 21 (1), 57–63.
- Satyanarayana, K.G., Wypych, F., 2007. Characterization of natural fibers. In: Fakirov, S., Bhattacharya, D. (Eds.), *Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends and Composites*. Hanser Publishers, Munich, ISBN 978-1-56990-405-3, pp. 3–48.
- Savastano, H., Warden, P.G., Coutts, R.S.P., 2000. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. *Cement Concrete Composite* 22 (5), 379–384.
- Schloesser, T.P., 2004. Natural fiber reinforced automotive parts. In: Wallenberger, F.T., Weston, N. (Eds.), *Natural Fibers Plastics and Composites*. Kluwer Academic Publishers, New York, pp. 275–286.
- Schuh, T., Gayer, U., 2000. Automotive applications of natural fiber composites. In: Mattoso, L.H.C., Leão, A.L., Frollini, E. (Eds.), *Natural Polymers and Composites (3rd International Symposium—ISNaPol 2000)*. Publishers: Embrapa Agricultural Instrumentation, São Paulo University (USP), São Paulo State University (UNESP), São Carlos, SP, Brasil, ISBN 85-86463-07-8, pp. 181–196.
- Shibata, S., Cao, Y., Fukumoto, I., 2005. Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: effects of fiber volume and length on flexural properties. *Polym Testing* 24 (8), 1005–1011.
- Suddell, B.C., Evans, W.J., Isaac, D.H., Crosky, A., 2002. A survey into the application of natural fiber composites in the automotive industry. In: Mattoso, L.H.C., Leão, A.L., Frollini, E. (Eds.), *Proceedings of the from Fourth International Symposium on Natural Polymers and Composites*. Publishers: Embrapa Agricultural Instrumentation, São Paulo University (USP), São Paulo State University (UNESP), São Carlos, SP, Brasil, pp. 455–460 (ISNaPol–2002), ISBN: 85-86463-10-8.
- Tanobe, V.O.A., Mochnac, S., Mazzaro, I., Sydenstricker, T.H.D., Amico, S.C., 2003. Characterization of biocomposites of polyester reinforced with *Luffa cylindrica* or sisal. In: 58th Annual Congress of Brazilian Association of Metallurgy and Materials [58° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais—ABM, Rio de Janeiro—RJ], pp. 1670–1680 (in Portuguese).
- Tanobe, V.O.A., Sydenstricker, T.H.D., Amico, S.C., Souza, G.P., 2004. Fabrication and characterization of *Luffa cylindrica* fiber reinforced polymer composites. In: XV Brazilian Chemical Engineers Congress (COBEQ), Curitiba, PR, pp. 1–8 (available in CD-ROM (abstract in English)).
- Tanobe, V.O.A., Sydenstricker, T.H.D., Munaro, M., Amico, S.C., 2005. A comprehensive characterization of chemically treated Brazilian sponge-gourds (*Luffa cylindrica*). *Polym. Testing* 24 (4), 474–482.
- Tomczak, F., Sydenstricker, T.H.D., Satyanarayana, K.G., 2007a. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II. Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. *Compos: Part A* 38 (7), 1710–1721.
- Tomczak, F., Satyanarayana, K.G., Sydenstricker, T.H.D., 2007b. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part III. Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Composite: Part A* 38 (10), 2227–2236.
- Trindade, W.G., Hoareau, W., Razera, I.A.T., Ruggiero, R., Frollini, E., Castellan, A., 2004. Phenolic thermoset matrix reinforced with sugarcane bagasse fibers: attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinones followed by reaction with furfuryl alcohol. *Macromol. Mater. Eng.* 289 (8), 728–736.
- Wambua, P., Ivens, J., Verpoest, I., 2003. Natural fibers: can they replace glass in fiber reinforced plastics. *Comp. Sci. Technol.* 3 (9), 1259–1264.



Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol

Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil

J.L. Guimarães^a, F. Wypych^b, C.K. Saul^c, L.P. Ramos^b, K.G. Satyanarayana^{b,*}

^a Department of Mechanical Engineering, UFPR, Centro Politécnico, PB. No. 19081, Jardim das Américas, CEP: 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

^b Research Center of Applied Chemistry, Department of Chemistry, UFPR, Centro Politécnico, PB. No. 19081, Jardim das Américas, CEP: 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

^c Department of Physics, UFPR, Centro Politécnico, PB. No. 19081, Jardim das Américas, CEP: 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 June 2009

Received in revised form 21 September 2009

Accepted 2 November 2009

Available online 10 November 2009

Keywords:

Thermoplastic corn starch

Glycerol

Lignocellulosic fibers

Compression molding

Morphology

Strength properties

ABSTRACT

This paper presents results on the characterization of corn starch by X-ray powder diffraction and thermal analysis, as well as processing and characterization of starch–banana/sugarcane bagasse fiber composites. X-ray diffraction studies revealed that the starch sample belongs to the A-type, common in cereals. Thermal analysis showed good thermal stability for making composites, while fractographic studies of 70 wt.% starch and 30% glycerol matrix revealed cracks between smooth and rough surface and dimples in rough regions, suggesting the sample was ductile. The composites of this matrix with banana and bagasse fibers prepared by compression molding showed more homogeneous composites with crude glycerin and structural changes in both the fiber composites, while their morphology was dictated by the properties of the fibers rather than by those of the matrix. Improvements in tensile properties were observed in these composites over those of the matrix, which are explained based on fractographic observations.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

It is well known that starch is present in all seeds (wheat, corn, etc.), tubers (potatoes), roots (cassava), and to a lesser proportion in plant leaves. Starch is a mixture of polysaccharides (amylose and amylopectin in different proportions) that are easily assimilated, making it of great importance in the food industry. However, other attractive characteristics of this material, such as natural availability, biodegradability, low cost, and ease of subjecting it to chemical changes, has led to various other applications. According to the Institute for Scientific Information (ISI – Web of Knowledge) database, in a search by the authors in September 2009 with the keyword combination “starch and plasticizer” and searching in “topic”, about 337 papers had been published, while “starch and thermoplastic” returned about 502 papers.

One of the areas investigated in the papers found is the development of biodegradable composites. Several studies reported on the development of such composites, including blends of starch with polyethylene of low and high density (LDPE, HDPE), starch and poly(vinyl alcohol) (PVA), and poly(3-hydroxybutyrate co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) with lignocellulosic fibers such as pineapple leaf, sisal, jute and ramie fibers, in all of which the fiber content can reach 70 wt.% (Avella, Martuscelli, & Raimo, 2000; Averous

& Boquillon, 2004; Cao, Shibata, & Fukumoto, 2006; Carvalho, Curvelo, & Agnelli, 2001; Chen et al., 2006; Choi et al., 2004; Cunha, Liu, Feng, Yi, & Bernardo, 2001; Curvelo, Carvalho, & Agnelli, 2001; Dufresne & Vignon, 1998; Fang & Fowler, 2003; Godbole, Gote, Latkar, & Chakrabarti, 2003; Huang, Kuo, & Yang, 2006; Leão, Rowell, & Tavares, 1998; Lim, Chang, & Chung, 2001; Luo and Netravali, 1999; Mattoso, Leão, & Frollini, 2002, 2004; Misra, Tripathy, Misra, Mohanty, & Nayak, 2002; Mohanty, Misra, & Hinrichsen, 2000; Müller, Laurindo, & Yamashita, 2009; Nishino, Matsuda, & Hirao, 2004; Ochi, 2006; Rodriguez-Gonzalez, Ramsay, & Favis, 2003; Satyanarayana, Wypych, Ramos, Amico, & Sydenstricker, 2005; Shama, Bianco-Peled, & Shimoni, 2003; Shogren, 1998, chap. 2; Stepto, 2006; Teixeira, 2007; Torres, Arroyo, & Gomez, 2007; Tserki, Matzinos, & Panayiotou, 2006; Wool et al., 2002; Zobel, 1988). These publications also reported that the properties of some of these composites are comparable and competitive even to E-glass–epoxy composites and hence appropriate for various structural applications. However, one of the major problems to be solved in using starches is their high solubility in water (Carvalho et al., 2001; Curvelo et al., 2001), consequently their composites will be highly hydrophilic. Also, when plasticized using known plasticizers such as glycerol, very high % elongation at break (30–100%) has been observed, with low tensile strength (Averous & Boquillon, 2004; Müller et al., 2009; Woehl, 2009) at 40–75% relative humidity (RH). Another equally important factor to consider is the effect of humidity on its properties, particularly

* Corresponding author. Tel.: +55 41 3361 3470; fax: +55 41 3361 3186.
E-mail address: kgs_satya@yahoo.co.in (K.G. Satyanarayana).

strength. An initial linear behavior was observed (Müller et al., 2009) in the stress–strain curves of composites of cassava starch plasticized with 30% of glycerol containing different amounts of cellulose fibers for 58% and 75% RH, with % elongation at break values for the matrix (starch + 30% plasticizer) as high as 83 ± 17 and 101 ± 15 at these two RH levels, respectively. These values decreased drastically with the introduction of short wood fibers.

Brazil produces large amounts of corn starch, whose use could be expanded to other non-food applications. However, in order to use these brittle starches in composites, they have to be made flexible by using a suitable plasticizer. Glycerol and other polyols are some of the used chemical. Glycerol can be obtained through chemical and fermentation methods in pure form, but can also be obtained as a co-product in the production of biodiesel, when transesterification reactions of vegetable oils and animal fats are used. In many cases this glycerin needs to be purified (hence called “crude glycerin”). Refining this crude glycerin is rather costly and limited by the installed refining capacity in countries like Brazil. This is aggravated by the steep rise in demand for biodiesel. According to National agency of Petroleum, Natural gas and Biofuels (ANP) of Brazil, the production of biodiesel jumped from about 402 million liters in 2007 to 1.16 billion liters in 2008 and till July 2009, it is about 654 million liters. (<http://www.anp.gov.br/>), while in European countries it doubled between 2002 and 2004 (Frondele & Peters, 2007). So, there is a growing need to develop alternative applications for crude glycerin so as to avoid its going to waste. One of these alternatives is the use of crude glycerin as a starch plasticizer, since glycerol provides stability and compatibility with hydrophilic packaging chains in starches (Cervera et al., 2004).

Because of the availability of starch, as mentioned above, along with the ample output of crude glycerin and abundant availability of lignocellulosic fibers in Brazil (Satyanarayana, Guimarães, & Wypych, 2007), our research team has begun systematic studies on their utilization for composite making (Guimarães, Satyanarayana, Wypych, & Ramos, 2006a; Guimarães, Satyanarayana, Wypych, Ramos, & Cursino, 2006b; Guimarães et al., submitted for publication; Mali, Karam, Ramos, & Grossmann, 2004; Pinto, Arizaga, Wypych, Ramos, & Satyanarayana, 2009; Wilhelm, Sierakowski, Souza, & Wypych, 2003a, 2003b).

In light of the global concern for recycling of wastes such as crude glycerin and proper use of natural resources such as corn starch and lignocellulosic fibers that is driving the search for alternative processes and development of novel materials, this paper presents preliminary results of the preparation and characterization of starch composites containing both commercial and crude glycerin as plasticizer and banana and sugarcane bagasse fibers as reinforcements.

2. Experimental

2.1. Materials

2.1.1. Fibers

Two types of fibers were used, namely banana fibers, obtained from the banana pseudo stem and sugarcane bagasse fibers, obtained from a nearby mill (Jussara, PR, Brazil). Extraction of the banana fibers and preparation of both banana and bagasse fibers were carried out as explained elsewhere (Guimarães, Frollini, Silva, Wypych, & Satyanarayana, 2009a). In short, the banana fibers were extracted from the pseudo stem, shredded and air-dried for about a week, followed by oven drying at 65 °C until constant mass. The dried fibers were milled for 1–3 h in a vibratory ball mill to get fibers of 3–5 mm in length. No such preparation was required for the sugarcane bagasse, since the fibers only have to be cut randomly to improve their homogeneity, using a suitable cutter. Both fibers

were maintained in a hot air oven before the composite preparation was started.

2.1.2. Matrix materials

The starch used, designated Amidex-3001 (with about 28% amylose), was supplied by Corn Products Brazil (Balsa Nova, PR, Brazil). It contained about 11% moisture. As this starch sample was not thermoplastic, glycerin was used as a plasticizer to maintain the integrity of the composites and avoid the formation of pores and cracks (Dufresne & Vignon, 1998; Shogren, 1998; Curvelo et al., 2001). Glycerol was also used to improve the processability and mechanical properties of the composites, in addition to reducing their glass transition temperature (Fang & Fowler, 2003; Rodriguez-Gonzalez et al., 2003; Chen et al., 2006; Huang et al., 2006; Stepto, 2006; Tserki et al., 2006). Two types of glycerin were used. The first was commercial “Synth PA”, which is henceforth referred to as “glycerol”, and the second was glycerin derived from ethanolsolysis of soybean oil using sodium hydroxide as the reaction catalyst precursor (Domingos, Wilhelm, & Ramos, 2008; Kuchek, Wilhelm, Domingos, & Ramos, 2007), from here on called “crude glycerin” or simply “glycerin”. This crude glycerin consisted of a mixture of glycerol (81.7%), water (4.4%), traces of methanol and ethanol (0.01% and 0.03%, respectively), soaps and the alkaline catalyst (Assmann, 2009). The purpose of using the glycerin was to find possibility of substitution of commercial glycerol.

2.2. Fabrication of composites

First, laminates of the matrix were prepared at different starch–glycerol ratios using two types of mixers, a ball mill and a mechanical mixer with a steel vat and blades. After mixing, the blend was subjected to thermal molding with load from 3 to 7 ton in steel molds of size 120 × 120 × 25 mm and temperatures between 110 and 170 °C to obtain laminates. These composites were processed by the method (patented) described previously (Guimarães et al., 2006b). In short, both fibers prepared as explained above were mixed homogeneously with the starch in a Fritzsch ball mill. Later, a vibratory mill was used with mixing time of 1–3 h before the mixture was subjected to pressure and thermal treatment. Hydraulic press (LABSOL), one with manual control and the other with automatic control (hereafter also called ‘controlled condition’ or ‘controlled method’) for both temperature and pressure, and the steel molds mentioned above were used to prepare composite plates. Two thermocouples, one in each plate of the mold, were used to measure the temperature, which was maintained within ± 3 °C of the specified molding temperature.

To understand the effect of the types of glycerol, processing methods (manual/automatic controls), types of fibers and the fiber content on the tensile property and morphology of their composites, the following laminates/composites were prepared using the above molds, with loads between 4–9 ton and temperature range of 150–190 °C: (i) starch and glycerol (B-0); (ii) composites with different amounts (20, 25 and 35 wt.%) of banana fiber with starch + glycerol (B-4, B-3 and B-1, respectively); (iii) composites with 25 and 30 wt.% banana fiber with glycerin (BN1 and B-6); and (iv) 25 wt.% of bagasse with two types of glycerol (B11, CN2 and CN22). Composites prepared by automatic control are designated as BN1, CN2 and CN22. Compositions of all the laminates processed are listed in Table 1.

Two composites, one with lower fiber content (10 wt.%) based on a fiber:glycerol:starch ratio of 10:30:60, hereafter called “A”, and another with higher fiber content (60 wt.%) based on a 60:30:10 ratio, called “B”, were also prepared to shed preliminary light on the effect of incorporating lower and higher fiber contents on the composites’ properties.

Table 1
Details of composite constituents.

Samples	Starch Amidex-3001 (%)	Plasticizer (%)	Type of reinforcing fiber (%)
B-0	70	30 Glycerol	Nil
B-4	50	30 Glycerol	20 Banana
B-3	45	30 Glycerol	25 Banana
B-1	35	30 Glycerol	35 Banana
CN2	45	30 Glycerol	25 Bagasse
BN1	45	30 Glycerin	25 Banana
B-6	40	30 Glycerin	30 Banana
CN22	45	30 Glycerin	25 Bagasse
B-11	45	30 Glycerin	25 Bagasse

2.3. Characterization of raw materials and composites

A Shimadzu model XRD 7000 X-ray diffractometer, adjusted to a scanning speed of $1^\circ/\text{min}$ with copper radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) at 40 kV and 30 \AA , was used to determine the crystallinity of starch and its composites with banana fibers. X-ray powder diffraction studies of composites “A” and “B” were also carried out under the same conditions. Thermal analysis (TGA/DTA) was performed on the starch samples using a Metler-Toledo TGA/DTA – 851E. Mass losses in the starch samples were determined by heating them to 1000°C under oxygen atmosphere with a flow rate of 15 mL/min, according to the ASTM E1131 method.

To understand the tensile behavior of starch based composites with both the fibers, two types of glycerol (pure and crude glycerin) as well as of processing methods, a tensile test trial was performed using an Instron testing machine (Model Emic DL2000) using an extensometer with 5 kN load cell. From the obtained stress–strain curves, we evaluated Young’s modulus (YM), ultimate tensile strength (UTS), yield stress (YS) and % elongation for both the matrix and its composites.

After preparation, all the samples (matrix laminates and the composites) were equilibrated by keeping them in desiccators (RH \sim 40–50%) before subjecting them to any testing.

3. Results

3.1. X-ray diffraction studies

Fig. 1a shows the X-ray powder diffraction pattern of the starch sample Amidex-3001. The main diffractions peaks, centered at

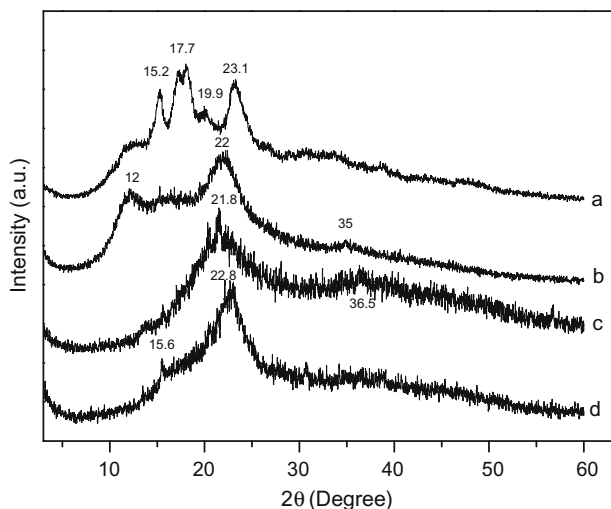


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) starch 3001, (b) banana fiber and their composites (c) A and (d) B.

$15.2, 17.2, 19.9, 23.3$ and 26.5° of 2θ (interplanar distances “d” of 5.82, 5.15, 4.46, 3.82 and 3.36 \AA , respectively), are characteristic of an A-type starch, and the crystalline structure is typical of cereals (Shamai et al., 2003; Zobel, 1988). Starches have two main components, namely amylose and amylopectin. Their ratio dictates the pattern of crystallization during composite making. Hence, the two peaks mentioned at 19.9° and at 23.3° of 2θ ($d = 4.46$ and 3.82 \AA) may have been related to the occurrence of these starch components (Shamai et al., 2003), which in the case of Amidex-3001 corresponds to about 70% amylose and 30% amylopectin, according to the information from the starch manufacturer.

Fig. 1(b–d) shows the X-ray diffraction patterns of banana fibers and their composite with 10 and 60 wt.% fiber content. Banana fibers are partially crystalline, as seen by the three diffraction peaks at 10, 25 and 35° in 2θ ($d = 8.84, 3.56$ and 2.56 \AA), corresponding to the cellulose I structure. On the other hand, the composites show much lower crystallinity (20–21%) compared to that of banana fibers (39%), as expected with the plastification of starch. The composite with 10% fiber content shows a diffraction peak at $2\theta = 22^\circ$, which evidently comes from the crystalline region of the banana fiber. This diffraction peak has a wide shoulder from 15° to 22° , values which incidentally are in the same region of the starch diffraction peak. In contrast, in the composite with 60% fiber, the diffraction peak at $2\theta = 22^\circ$ belongs to the fiber, with no contribution coming from the starch.

In the case of composite “A” (Fig. 1c), the diffraction peak disappears between 2θ values of 5° and 20° , which can be associated with the condensation of starch, its cross linking with glycerol and the consequent destruction of the starch’s crystalline region. The third diffraction peak, located between 20° and 30° of 2θ , can be attributed to the contribution of the native structure of cellulose (cellulose I) (Nishino et al., 2004). On the other hand, in the case of composite “B” (Fig. 1d), a narrower diffraction peak centered at 22.85° of 2θ and a shoulder (small peak) at 35° of 2θ were observed, indicating the presence of loose fiber. However, the peak at 12.5° of 2θ was missing, suggesting that changes had occurred in the fiber structure of both composites. Furthermore, there was not much variation between the crystallinity indices (20–21%) of both composites.

3.2. Moisture content

While preparing the laminates of both the starch matrix and their composites, some bubbles were observed in the central region of the plates, probably due to the evaporation of the water present in the middle. Hence, moisture content in all the raw materials was determined following standard methods. These values (%) were 10.8, 4.4, 5 and 7 for starch, crude glycerin, banana fiber and sugarcane bagasse fibers, respectively. The moisture content of the commercial glycerol was almost zero. The value observed for starch is in agreement with that reported earlier (Curvelo et al., 2001).

3.3. Thermal characterization

Fig. 2 shows the TGA/DTA curves obtained for Amidex-3001, showing a mass loss of 10.8% up to 200°C due to the presence of hydrated/adsorbed water, which is associated with a broad endothermic peak centered at 140°C . The mass loss of 86.1% between 315 and 495°C due to the burning of organic matter is also associated with two endothermic peaks at 339 and 487°C . The remaining 3.1% is due to the presence of inorganic material in the starch, probably silicates.

TGA/DTA studies of both types of fibers used here have been carried out and reported elsewhere (Guimarães et al., 2009a)

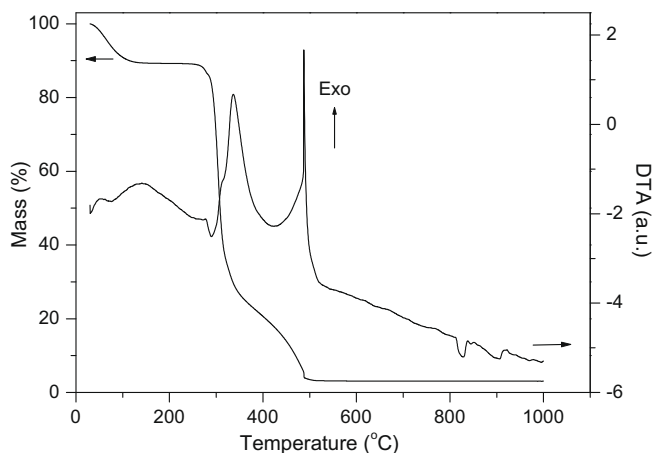


Fig. 2. Thermal analysis (TGA/DTA) curves obtained for starch (Amidex-3001).

3.4. Mechanical Properties

Table 2 shows values of tensile properties of the following (i) starch with commercial glycerol as well the composites of starch plasticized with commercial glycerol with different amounts of banana fibers; (ii) starch plasticized with crude glycerin and 30 wt.% banana fibers as well as 25% of bagasse fibers, all processed by manual method; (iii) starch + crude glycerin with 25% banana fibers and (iv) starch plasticized with both commercial glycerol and crude glycerin with 25% bagasse fibers, both of these (iii and iv) processed under controlled conditions. An analysis of these reveals the following:

Plasticized starch shows low tensile strength, but high % elongation at break in agreement with some of the earlier reported values (Averous & Boquillon, 2004; Müller et al., 2009; Woehl, 2009). Even though the boiling point of glycerol is 209 °C, according to Torres et al. (2007) starch-glycerol matrices exhibit higher strength properties when glycerol is completely decomposed compared to what happens when it acts exclusively as a plasticizer. Hence, tensile strength of such matrices may not be very high (~3.5 MPa), as observed in the present study, where the value was comparable with those reported earlier (Ochi, 2006). The fractographic studies suggested possible high elongation value. Fig. 3(a and b) shows the fractographs of 70 wt.% starch 3001-A with 30% glycerol. The surface shows a continuous phase, as earlier observed with pea starch (Ma, Chang, Yang, & Yu, 2009) and cassava starch (Müller et al., 2009; Woehl, 2009).

The matrix fracture surface (Fig. 3a) was nonporous, transparent, rather smooth above the cracked region, but slowly becoming rough beyond the cracks (crack shown by straight arrow and rough region by dotted arrow). Higher magnifications (Fig. 3b) also reveal

dimples (broken arrow) at the crack in addition to the enhancement of the cracked region, suggesting that the starch/glycerol sample is ductile and not properly homogenized. A similar structure was observed earlier with cassava starch (Teixeira, 2007). These large starch granules are unstructured, probably due to the presence of glycerol in higher amounts than necessary concentrations, whose plasticizing effect reduces the viscosity of the mixture. Also, the probable breaking of starch granules by water and glycerol as the temperature rises leads to the disruption of both inter- and intra-molecular hydrogen bonds, which also increases plasticity in the starch (Ma et al., 2009). This explains the observed high percentage of elongation for the starch-glycerol matrix.

Incorporation of lignocellulosic fibers into the plasticized starch improved the Young's modulus and yield strength, but without changing the tensile strength and decreasing the percentage of elongation at break over that of the matrix (starch + glycerol). This is in agreement with earlier reports on starch-glycerol composites containing different reinforcements including lignocellulosic fibers (Averous & Boquillon, 2004; Carvalho et al., 2001; Curvelo et al., 2001; Gáspár, Benkó, Dogossy, Réczey, & Czigány, 2005; Ma, Yu, & Kennedy, 2005; Müller et al., 2009; Woehl, 2009). This is attributed by these researchers to the compatibility (both chemical and structural) between the reinforcements (cellulose chains) and the starch-glycerol matrix. Improvement in Young's modulus in such systems is also attributed (Kunanopparat, Menut, Morel, & Guilbert, 2008) to deplastification of starch caused by the partition of glycerol between the constituents of the composites (matrix and fibers).

3.4.1. Effect of the amount of fiber incorporated in the starch-glycerol composites

The Young's modulus increased by 186%, 294% and 201% over the matrix for banana fiber contents of 20%, 25% and 35%, respectively, in the starch + glycerol matrix, while the ultimate tensile strength (UTS) remained relatively constant. The yield strength (YS) increased by about 129%, 141% and 133% for 20, 25 and 35 wt.% fiber contents, while the % elongation decreased about five-fold for 20 wt.%, sixfold for 25 wt.% and sevenfold for 35 wt.% fiber content. The increase of YS with increasing fiber content is understandable from the rule of mixtures. In view of this, a decrease in percentage of elongation with increasing fiber content is also expected, as reported for other composite systems, as mentioned above. Variation of YM with increasing fiber content indicates that 25 wt.% may be the maximum amount of fibers to give stiffness to the matrix, so that higher fiber content does not improve it any further. This was found to be true in the case of both types of glycerol for this fiber. However, the constancy of UTS with increasing fiber content, similar to that observed with corn starch-chitin composite (Andrade, Souza, Barbosa, & Silva, 2000), is not understood so far, although a decrease in UTS could be due to poor interfacial

Table 2

Tensile properties of starch-glycerol and their composites with banana and bagasse fibers.

Sample	Sample composition	Tensile properties			
		YM (MPa)	UTS (MPa)	YS (MPa)	Elongation (%)
B-0	70 S: 30 G	24.68 ± 4.16	4.00 ± 0.38	1.06 ± 0.05	75.57 ± 2.12
B-4	50 S: 30 G: 20 BAF	70.81 ± 9.03	4.07 ± 0.19	2.43 ± 0.11	14.96 ± 0.80
B-3	45 S: 30 G: 25 BAF	97.12 ± 8.93	4.05 ± 0.18	2.56 ± 0.19	12.23 ± 0.17
B-1	35 S: 30 G: 35 BAF	74.35 ± 3.08	3.56 ± 1.34	2.48 ± 0.77	10.63 ± 0.86
CN2	45 S: 30 G: 25 BGF	162.50 ± 19.12	4.15 ± 0.20	-	10.30 ± 1.31
BN1	45 S: 30 G: 25 BAF	484.04 ± 150.86	4.34 ± 2.30	-	1.20 ± 0.22
B-6	40 S: 30 CG: 30 BAF	80.88 ± 8.81	1.73 ± 0.16	0.97 ± 0.01	4.50 ± 0.25
B-11	45 S: 30 CG: 25 BGF	199.48 ± 18.68	2.92 ± 0.21	2.90 ± 0.21	5.09 ± 0.15
CN22	45 S: 30 CG: 25 BGF	468.28 ± 59.23	3.85 ± 0.35	-	2.75 ± 0.46

S, starch; G, glycerol; CG, crude glycerin; BAF, banana fiber; BGF, bagasse fiber.

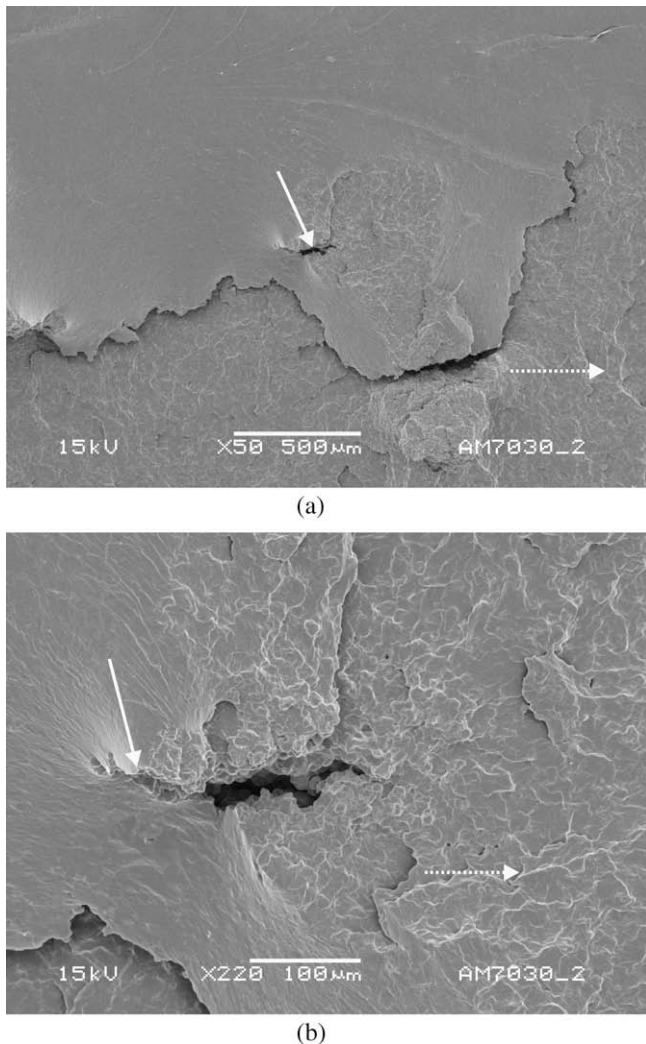


Fig. 3. SEM images of 70% starch sample (Amidex-3001)–30% glycerol after tensile test: (a) crack surface with a remarkable smoothness and increasing roughness near voids; (b) higher magnification of the cracked region marked in “a”; (c and d) enhanced details of “b” [For details see the text].

bonding, as reported for polypropylene composites containing steam-exploded wood fibers (Mat Taib, Mohd Ishak, Rozman, & Glasser, 2007, chap. 20). On the other hand, the YM should have increased with increased fiber content, but the lower stiffness of banana fibers may have compromised the YM enhancement beyond fiber incorporation levels of 25 wt.%. Nevertheless, the % elongation decreases with fiber addition, because in addition to the reasons mentioned earlier, the matrix is more ductile than the fibers themselves.

The above results are similar to those reported for plasticized corn starch–chitin systems (Andrade et al., 2000) and wheat starch with leaf wood cellulose fibers (Averous & Boquillon, 2004; Le Digabel, Boquillon, Dole, Monties, & Averous, 2004). The former, prepared by extrusion, exhibited increased YS and 36–55% elongation with increasing chitin content (0.1–1%), without any significant increase in tensile strength. However, in the latter case, both the strength properties and the water content of the composite decreased in relation to that of the starch matrix, which was much better than the composite of the same fibers with a poly (ethylene) matrix. On the other hand, UTS remained virtually constant between B-0 and B-3, while YS was higher for B-3 than for B-0. However, all the above observations suggest comparatively good

compatibility between the fibers and the matrix, indicating the reinforcing effect of these fibers.

3.4.2. Effect of processing conditions and type of glycerol with the same fibers

To analyze the possible replacement of commercial glycerol with crude glycerin, we studied the tensile properties of starch plasticized with crude glycerin and reinforced individually with 25 and 30 wt.% banana and 25 wt.% bagasse fibers to determine whether these properties are dictated by the type of reinforcing fiber used for composite making. In the case of banana fiber composites, with slightly different amounts of fiber in the starch–glycerol (25 wt.%) and starch–crude glycerin (30 wt.%) matrices, the YM value was higher and % elongation was lower for the two composites (B-4 and B-6 respectively) compared to those of the pure matrix (B-0). YM and UTS values for 25 wt.% banana fiber composite with crude glycerin (BN1) were higher compared to those with all composites with commercial glycerol indicating the effect processing method. However, with controlled conditions, even 25% banana fiber composite with crude glycerin (BN1) showed higher values of YM and UTS over both the 25% fiber with commercial glycerol (B-3) and 30% fiber with crude glycerin (B-6). Similarly, with controlled conditions, for the same amount of bagasse fiber content (25%) starch + glycerol composites (CN22) showed about 188% increase in YM over the starch + glycerol composite (CN2), while strain at break showed reverse trend with about 274% higher for starch + glycerol. UTS value almost remained constant in these cases.

Further, under the same conditions of automatic processing, composites with the same amount of fiber content (25%), YM and UTS values for both types of fiber composites of starch + crude glycerin (BN1 and CN22) did not show much difference, while the values of percentage of strain at break were higher for bagasse composite (CN22) over that of banana fiber composite (BN1). Higher value of standard deviation with banana fiber composite may be due to behavior of banana fiber compared to compact nature of bagasse fiber leading to non-homogeneous distribution of fibers. On the other hand, YM and UTS values for these composites (BN1 and CN22) with equal amount of fiber content (25%) were higher than those of similar composite of bagasse processed with manual control (B-11), which in turn was higher than those of composites containing even higher amount of banana fiber (B-6) under the same processing method (manual). Another interesting observation was that values of UTS and YS were almost similar for all the composites processed under controlled method.

All the above results indicate that (i) comparatively good adhesion between the fibers and the matrix is provided by both types of glycerol whereby the fibers reinforce the matrix, enhancing its strength properties; (ii) crude glycerin gives better adhesion between the fibers and the starch and (iii) controlled processing conditions improve the adhesion irrespective of the type of glycerol used thus increasing the tensile properties suggesting the positive effect of controlled processing conditions on the tensile properties of corn starch composites.

Further analysis of Table 2 shows that under manual processing method, the starch–bagasse composite (B-11) exhibits higher tensile properties than those of starch–banana composites (B-6), even when the former have lower fiber content (25 wt.%) than the latter (30 wt.%). The improvements of YM, UTS, YS and % elongation values in starch–crude glycerin–25% bagasse fiber composites were about 59%, 41% 67% and 11%, respectively. Even when compared with the same amount of banana fiber (25 wt.%) but with the same amount of glycerol (30 wt.%), the YM and YS values were higher for bagasse fiber composite with crude glycerin.

The improvements observed in YM and YS for both banana and bagasse fiber composites may be due to the formation of large fiber

clumps and voids in the test specimens, which lowered the tensile strength, as reported elsewhere (Torres et al., 2007). These improvements could also be partly due to the quality of adhesion between the fibers and the matrix and to the greater compactness of the bagasse fiber composite while compressing (Cao et al., 2006). This can be understood with the help of fractographic studies carried out on these composites. For comparison, fractographic studies of composites containing equal amounts of these fibers were carried out to understand the quality of adhesion of these fibers with the same matrix.

Tensile fractographs of starch–banana and starch–bagasse fiber composites are shown in Figs. 4(a–e) and 5(a–e), respectively. Both composites contained crude glycerin as plasticizer.

Fig. 4a shows rough fracture surface with a large amount of cracks and fibers lying parallel to the fracture surface (straight arrows); Fig. 4b is the same as Fig. 4a, showing a pulled out fiber

(dotted arrow) and fiber fracture, pull-outs and some voids. Fig. 4c shows clean fibers (without coating of matrix - straight arrow) that are lying parallel to the fracture surface, some pull-outs (dotted arrows), voids (dash and dot arrow) and ruptured fibers perpendicular to the crack (dashed arrow), while at higher magnification there is a ruptured fiber lying perpendicular to the fracture surface (Fig. 4d). Also, fiber rupture occurred probably before the matrix failure was completed, as indicated at different magnifications in Fig. 4c and d. Fig. 4e shows more fibers lying parallel to the fracture surface (straight arrows), residues of a split parallel fiber (dotted arrow) and pull-out fiber/fiber breakage (dash and dot arrow). All these impair the strengthening effect in the composite.

Generally, fibers would break at the fracture surface itself without any broken fibers protruding from that surface or any resin sticking to the fibers, when good bonding existed between the fiber and the matrix. On the other hand, weaker bonding is exemplified

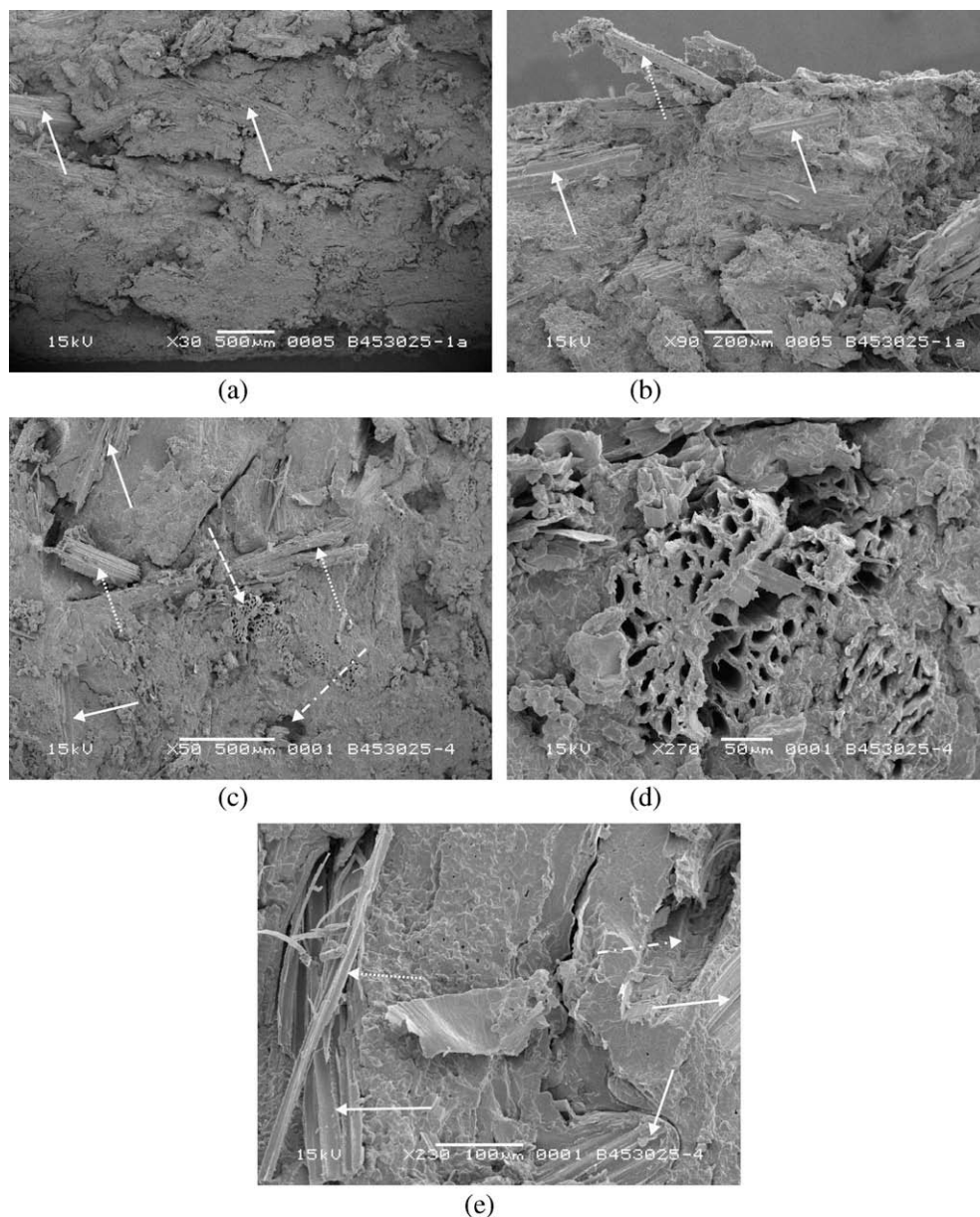


Fig. 4. SEM tensile fractographs of fractographs of 45% Starch (Amidex-3001)–30% crude glycerin–25% banana fiber composite. (a) rough fracture surface with lot of cracks and fibers lying parallel to the crack surface; (b) same a, pulled out fiber and fiber fracture, pull-outs and some voids; (c) fibers lying parallel to the crack surface, some pull-outs, ruptured fibers perpendicular to the crack and clean fiber surface without coating by the matrix; (d) ruptured perpendicular fiber at higher magnification; (e) more fibers lying parallel to the crack region, residues of a split parallel fiber and pull-out fiber/fiber breakage. [For details see the text].

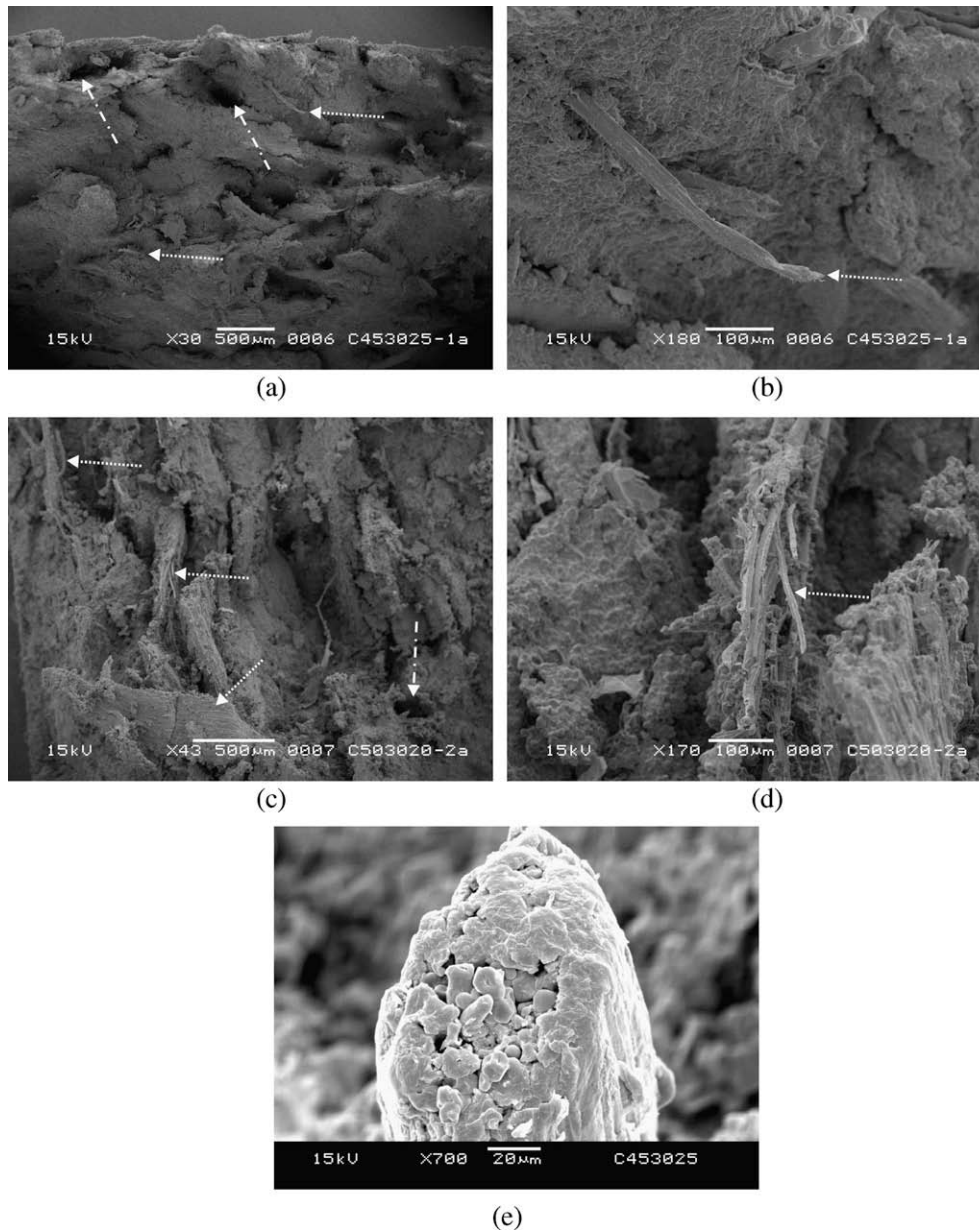


Fig. 5. SEM tensile fractographs of 45%Starch (Amidex-3001)–30% crude glycerin–25% bagasse fiber Composite. (a) highly rough fracture surface with lot of small size fibers pull-outs and micro cavities; (b) Same as a, pulled out fibers and fiber fracture; (c) many fiber residues some pull-outs; (d) splitting of fiber and small globular clusters attached to the fiber surface; (e) coating of matrix on the bagasse fiber surface in the composite. [For details see the text].

by the longer pull-out fibers, as in Fig. 4c (Luo & Netravali, 1999; Tserki et al., 2006), with concomitant sliding of the fiber into the matrix and friction between them.

Fig. 5a shows higher rough fracture surface with a lot of small fiber pull-outs (dotted arrows) and pull-out holes appearing as cavities (dash and dot arrows), while Fig. 5b is the same as Fig. 5a, showing pulled out fiber with the fiber fracture. Many fiber residues (dotted arrows) and some pull-out holes (dash and dot arrows) can be seen in Fig. 5c, while Fig. 5d shows a split fiber (dotted arrow) and small globular clusters attached to the fiber surface. Fig. 5e shows good coating of the matrix on the bagasse fiber surface in the composite, contrary to a free fiber surface observed in banana fiber composites (Fig. 4e).

As reported elsewhere (Choi et al., 2004), the addition of fiber changed the surface character, with the bagasse fiber composite showing a rougher surface (Fig. 5a) than that of the banana fiber composites (Fig. 4a). Furthermore, the roughness of its surface

was higher than that of the matrix, as seen in Fig. 4a. The presence of voids in the composites prepared with glycerol can be attributed to the formation of gas bubbles during evaporation of water (Torres et al., 2007).

Also, the bagasse fiber composite displayed a larger number of fibers and their pull-outs (Fig. 5b and c) compared to the banana fiber composite (Fig. 4b, 4c). On the other hand, more fibers seemed to be lying parallel to the surface in the latter (Fig. 4c) compared to the perpendicular alignment of the fibers in the former (Fig. 5c and d). It is known that lignocellulosic fibers break not only in the transverse direction to their axis, similar to synthetic fibers, but also by axial splitting of microfibrils (elementary fibers), and hence the fiber fractures observed in the present study agree with earlier reports for other natural fibers with starch matrices (Alvarez, Bernal, & Vazquez, 2005; Bernal & Lauke, 2007, chap. 11; Rohmany, Karger-Kocsis, & Czigány, 2003). This may be the reason for the observed tendency of increased tensile properties (YM, YS and

UTS) in the bagasse fiber composite. Also, pull-out fibers sticking to the matrix in different directions was evident as observed earlier with starch–sisal fibers (Misra et al., 2002).

Furthermore, the bagasse fibers were split and fractured (Fig. 5b, d), which is common in composites fabricated at molding pressures of 6 MPa (Sousa, Monteiro, & d'Almeida, 2004). They were well coated by the starch (Fig. 5e), as observed earlier in the case of starch–cellulose acetate and wood flour composites, indicating good bonding between the fiber and the matrix (Torres et al., 2007). In such cases, the lower strength properties (lower UTS compared to matrix with commercial glycerol) are attributable to the shorter fiber aspect ratio. It is important to comment here that only after establishing effective strong bonding between the reinforcement and the matrix can the effect of reinforcement really be maximized (Wypych & Satyanarayana, 2005).

Besides this, the YM and YS values of starch–crude glycerin–25 wt.% bagasse composite were higher than those of the starch–glycerol matrix, except for the elongation.

The above discussions suggest the possibility of substituting commercial glycerol with crude glycerin by taking some appropriate steps, as given below:

(i) The moisture content must be controlled in the composites before testing; (ii) air bubbles must be reduced in the composite laminates by selecting appropriate processing conditions; (iii) proper mixing of the components must ensure that glycerol is in contact with all of the plasticizable component and that fibers are really well dispersed; (iv) and all the starch granules must be disrupted by heating the sample at the right temperature and proper heating time. Use of crude glycerin (recovered glycerol) indicated some early success, with the resulting dark brown composite laminates showing good homogeneity and good processability at higher fiber contents with the absence of either bubbles or small fissures in the test specimens.

4. Concluding remarks

X-ray diffraction (XRD) studies revealed that the starch sample (Amidex-3001) chosen for this study was of the A-type, typical of crystalline structure cereals. Thermal analysis studies of Amidex-3001 showed good thermal stability for composite making, while fractographic studies of starch composites containing 70 wt.% Amidex-3001 and 30% commercial glycerol revealed matrix cracks between smooth and rough surfaces and dimples in rough regions, suggesting that the composite sample was ductile and not properly homogenized.

Starch/banana and starch/bagasse fiber composites can be prepared by compression molding in two different processing methods using both commercial glycerol and crude glycerin as plasticizers. XRD studies revealed structural changes in both fiber composites, but without much variation in their crystallinity index (20–21%).

The morphology of these composites was dictated by the properties of the fibers rather than by the properties of the matrix. Compared to banana fiber composites, fractographs of bagasse fiber composites showed a large number of fiber pull-outs and fibers lying perpendicular to the fracture surface, and these seemed to explain the tendencies observed in their tensile properties. Good bonding between the bagasse fibers and the matrix was shown by the starch coating on these fibers, compared with the free surface of banana fibers.

Tensile testing of these composites indicated marginal improvements in strength properties over those of the matrix. In the case of composites, tensile properties showed dependence on the processing methods with automatic control of temperature and applied pressure improving the properties for the same amount of fiber

content irrespective of type of glycerol used. Crude glycerin produced more homogeneous composites, which may lead to better properties than those produced with commercial glycerol. Thus, a direct destination is offered to the main co-product of the biodiesel industry, without any requirement for its chemical treatment and upgrading.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of CNPq, FINEP and Araucária Foundation of Paraná. They sincerely thank CME/UFPR (Centro de Microscopia Eletrônica) for the scanning electronic microscopic studies, José E.F.C. Gardolinski of Laboratory of Minerals and Rocks Analysis of the Department of Geology of UFPR (LAMIR-UFPR) for the TGA/DTA measurements, Physics Department of UFPR for the X-ray diffraction measurements and Corn Products of Brazil for supplying the starch samples. Authors sincerely thank Mr. Leonardo Biancollini of Electrolux and Mr. Fabio Tomczak, for their help in the tensile testing and analyzing the data, respectively.

References

- Alvarez, V., Bernal, C., & Vazquez, A. (2005). Fracture characterization of sisal-reinforced starch based composites. *Polymer Composites*, 26, 316–323.
- Andrade, C. T., Souza, R. C. R., Barbosa, L. C., & Silva, K. M. P. (2000). Use of chitin as reinforcing materials in biodegradable thermoplastic starch. In L. H. C. Mattoso, A. Leão, & E. Frollini (Eds.), *Proceedings of 3rd international symposium – ISNaPol 2000* (pp. 218–221). São Carlos, Brasil: Embrapa Agricultural Instrumentation.
- Assmann, V. (2009). Masters thesis. Obtenção de compostos termomoldados a partir da torta de mamona plastificada com glicerol, derivado do processo de transesterificação de óleos e gorduras (in Portuguese). Federal University of Paraná, Curitiba, Brazil.
- Avella, M., Martuscelli, E., & Raimo, M. (2000). Review – Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers. *Journal of Materials Science*, 35, 523–545.
- Averous, L., & Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviors. *Carbohydrate Polymer*, 56, 111–122.
- Bernal, C., & Lauke, B. (2007). Fracture and failure of jute reinforced composites. In S. Fakirov & D. Bhattacharyya (Eds.), *Handbook of engineering biopolymers* (pp. 311–331). Munich: Hanser Publishers.
- Cao, Y., Shibata, S., & Fukumoto, I. (2006). Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fiber before and after alkali treatments. *Composites Part A, Applied Science and Manufacturing*, 37, 423–427.
- Carvalho, A. J. F., Curvelo, A. A. S., & Agnelli, J. A. M. (2001). A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*, 45, 189–195.
- Cervera, M. F., Karjalainen, M., Airaksinen, S., Rantanen, J., Krogars, K., Heinämäki, J., et al. (2004). Physical stability and moisture sorption of aqueous chitosan-amylose starch films plasticized with polyols. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 58, 69–76.
- Chen, L., Qiu, X. Y., Xi, Z. G., Hong, Z. K., Sun, J. R., Chen, X. S., et al. (2006). Poly (l-lactide)/starch blends compatibilized with poly(l-lactide)-g-starch copolymer. *Carbohydrate Polymers*, 65, 75–80.
- Choi, J. S., Lim, S. T., Choi, H. J., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Misra, M., et al. (2004). Preparation and characterization of plasticized cellulose acetate biocomposite with natural fiber. *Journal of Materials Science*, 39, 6631–6633.
- Cunha, A. M., Liu, Z. Q., Feng, Y., Yi, X.-S., & Bernardo, C. A. (2001). Preparation, processing and characterization of biodegradable wood flour/starch–cellulose acetate compounds. *Journal of Materials Science*, 36, 4903–4909.
- Curvelo, A. A. S., Carvalho, A. J. F., & Agnelli, J. A. M. (2001). Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, 45, 183–188.
- Domingos, A. K., Wilhelm, H. M., & Ramos, L. P. (2008). Optimization studies on the ethanolysis of Raphanus sativus oil. *Bioresource Technology*, 99, 1837–1845.
- Dufresne, A., & Vignon, M. R. (1998). Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, 31, 2693–2696.
- Fang, J., & Fowler, P. (2003). The use of starch and its derivatives as biopolymer sources of packaging materials. *Food, Agriculture & Environment*, 1, 82–84.
- Frondel, M., & Peters, J. (2007). Biodiesel: A new Oildorado? *Energy Policy*, 35, 1675–1684.
- Gáspar, M., Benkó, Z., Dogossy, G., Réczey, K., & Czirány, T. (2005). Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 563–569.
- Godbole, S., Gote, S., Latkar, M., & Chakrabarti, T. (2003). Preparation and characterization of biodegradable poly-3-hydroxybutyrate–starch blend films. *Bioresources Technology*, 86, 33–37.

- Guimarães, J.L., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., & Ramos, L.P. (2006a). Termomoldagem direta de laminados compósitos baseados em amido plastificado com glicerol hidratado recuperado, reforçados com fibras de origem vegetal e/ou mineral (bananeira, cana de açúcar, luffa cilíndrica e de fibras de amianto crisotila). Brazil Provisional Patent No. PI0602428-9.
- Guimarães, J.L., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., Ramos, L.P., & Cursino, A.C.T. (2006b). Termomoldagem direta de laminados compósitos baseados em torta de Ricinus Communis (mamona) plastificado com glicerol bruto recuperado do processo de transesterificação de óleos vegetais, reforçados com fibras de origem natural. Brazil Provisional Patent No. PI060542-0.
- Guimarães, J.L., Cursino, A.C.T., Satyanarayana, K.G., Wypych, F., Saul, C.K., & Ramos, L.P. (submitted for publication). Preliminary studies on castor bean cake (mamona) and its biodegradable composites.
- Guimarães, J. L., Frollini, E., Silva, C. G., Wypych, F., & Satyanarayana, K. G. (2009a). Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Industrial Crops and Products*, 30, 407–415.
- Huang, C.Y., Kuo, J.C., & Yang, S.Y. (2006). Effect of Plasticizer on the properties of biodegradable PVA/starch blends. In: World polymer congress and 41st international symposium on macromolecules, MACRO-2006 (CD-ROM, paper No.0707). Brasil: Rio de Janeiro.
- Kuchek, K. T., Wilhelm, H. M., Domingos, A. K., & Ramos, L. P. (2007). Ethanolysis of refined soybean oil under alkaline conditions. *Journal of the American Oil Chemistry Society*, 84, 385–392.
- Kunanopparat, T., Menut, P., Morel, M. H., & Guilbert, S. (2008). Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: From mechanical improvement to deplasticizing effect. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 777–785.
- Le Digabel, F., Boquillon, N., Dole, P., Monties, B., & Averous, L. (2004). Properties of thermoplastic composites based on wheat straw lignocellulosic fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 428–436.
- Leão, A. L., Rowell, R., & Tavares, N. (1998). Applications of natural fibers in automotive industry in Brazil – Thermoforming process. In P. N. Prasad, J. E. Mark, S. H. Kandil, & Z. H. Kaifi (Eds.), *Science and technology of polymer and advanced materials* (pp. 755–761). New York, USA: Plenum Press.
- Lim, S. T., Chang, E. H., & Chung, H. J. (2001). Thermal transition characteristics of heat-moisture treated corn and potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 46, 107–115.
- Luo, S., & Netravali, A. N. (1999). Interfacial and mechanical properties of environmental-friendly “green” composites made from pineapple fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin. *Journal of Materials Science*, 34, 3709–3719.
- Ma, X., Chang, P. R., Yang, J., & Yu, J. (2009). Preparation and properties of glycerol plasticized-pea starch/zinc oxide–starch bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 75, 472–478.
- Ma, X., Yu, J., & Kennedy, J. F. (2005). Studies on the properties of natural fibers reinforced thermoplastics starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 62, 19–24.
- Mali, S., Karam, L. B., Ramos, L. P., & Grossmann, M. V. E. (2004). Relationships among the composition and physicochemical properties of starches with the characteristics of their films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7720–7725.
- Mat Taib, R., Mohd Ishak, Z. A., Rozman, H. D., & Glasser, W. G. (2007). Steam-exploded wood fibers as reinforcement of polymer composites. In S. Fakirov & D. Bhattacharyya (Eds.), *Handbook of engineering biopolymers* (pp. 611–653). Munich: Hanser Publishers.
- Mattoso, L.H.C., Leão, A.L., & Frollini, E. (2002). Natural Polymers and Composites. In Proceedings of 3rd international symposium on natural polymers and composites – ISNaPol 2002. São Carlos, Brasil: Embrapa Agricultural Instrumentation.
- Mattoso, L.H.C., Leão, A.L., & Frollini, E. (Eds.). (2004). Natural polymers and composites. In Proceedings of 5th international symposium on natural polymers and composites – ISNaPol 2004 (paper No.90). São Pedro, Brasil: Embrapa Agricultural Instrumentation.
- Misra, S., Tripathy, S. S., Misra, M., Mohanty, A. K., & Nayak, S. K. (2002). Novel eco-friendly biocomposites-Fabrication and processing evaluation. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, 21, 55–70.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecule Materials and Engineering*, 276, 1–24.
- Müller, C. M. O., Laurindo, J. B., & Yamashita, F. (2009). Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. *Carbohydrate Polymers*, 77, 293–299.
- Nishino, T., Matsuda, I., & Hirao, K. (2004). All-cellulose Composite. *Macromolecules*, 37, 7683–7687.
- Ochi, S. (2006). Development of high strength biodegradable composites using Manila hemp fiber and starch-based biodegradable resin. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1879–1883.
- Pinto, C. E. S., Arizaga, G. G. C., Wypych, F., Ramos, L. P., & Satyanarayana, K. G. (2009). Studies of the effect of molding pressure and incorporation of sugarcane bagasse fibers on the structure and properties of poly (hydroxy butyrate). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40, 573–582.
- Rodríguez-González, F. J., Ramsay, B. A., & Favis, B. D. (2003). High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternate to pure polyethylene. *Polymer*, 44, 1517–1526.
- Rohmany, G., Karger-Kocsis, J., & Czigiány, T. (2003). Tensile fracture and failure behavior of thermoplastic starch with unidirectional and cross ply flax fiber reinforcements. *Macromolecule Materials Engineering*, 288, 699–707.
- Satyanarayana, K. G., Guimarães, J. L., & Wypych, F. (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part I – Production, processing, structure and properties of Brazilian fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 1694–1709.
- Satyanarayana, K. G., Wypych, F., Ramos, L. P., Amico, S. C., & Sydenstricker, T. H. D. (2005). Perspectives for plant fibers and natural polymers of Brazil through composite technology. *Metals, Materials & Processes*, 17, 183–194.
- Shamai, K., Bianco-Peled, H., & Shimon, E. (2003). Polymorphism of resistant starch type III. *Carbohydrate Polymers*, 54, 363–369.
- Shogren, R. L. (1998). Starch: Properties and materials applications. In D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from renewable resources* (pp. 30–46). Berlin: Springer Verlag.
- Sousa, M. V., Monteiro, S. V., & d’Almeida, J. R. M. (2004). Evaluation of pre-treatment, size and molding pressure on flexural mechanical behavior of chopped bagasse-polyester composites. *Polymer Testing*, 23, 253–258.
- Stepto, R.F.T., (2006). Understanding the processing of thermoplastic starch. In: World polymer congress and 41st international symposium on macromolecules, MACRO-2006 (CD-ROM, paper No.1862). Brasil: Rio de Janeiro.
- Teixeira, E.M. (2007). Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos (Use of cassava starch for the preparation of new thermoplastic materials), Doctoral thesis in Portuguese, University of São Paulo, São Carlos, Brazil.
- Torres, F. G., Arroyo, O. H., & Gomez, C. (2007). Processing and mechanical properties of natural fiber reinforced thermoplastic starch biocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 20, 207–223.
- Tserki, V., Matzinos, P., & Panayiotou, C. (2006). Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler Part II: Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1231–1238.
- Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., & Wypych, F. (2003a). Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, 52, 101–110.
- Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., & Wypych, F. (2003b). The influence of layered compounds on the properties of starch/layered compounds composites. *Polymer International*, 56(6), 1035–1044.
- Woehl, M.A. (2009). Masters thesis. Bionanocompósitos de amido plastificado com glicerol reforçados com nanofibras de celulose bacteriana, (in Portuguese), Federal University of Parana, Curitiba, Brazil.
- Wool, R. P., Khot, S. N., LaScala, J. J., Bunker, S. P., Lu, J., Thielemans, W., et al. (2002). Affordable composites and plastics from renewable resources: Part II: Manufacture of composites. Advancing sustainability through green chemistry and engineering. *ACS Symposium Series*, 823, 205–224.
- Wypych, F., & Satyanarayana, K. G. (2005). Functionalization of single layers and fibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 532–543.
- Zobel, H. F. (1988). Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch-Stärke*, 40, 1–7.

AVAILABILITY, PRODUCTION, MARKETING AND POTENTIAL APPLICATIONS OF NATURAL FIBERS OF BRAZIL

J.L. Guimarães¹, K.G. Satyanarayana^{2*} and F. Wypych²

¹ Usina Piloto de Tecnologia Química Universidade Federal do Paraná.

² CEPESQ – Centro de Pesquisa em Química Aplicada, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, CP 19081, 81531-990, Curitiba – PR – Brazil.

¹ jlguimaraes@ufpr.br; ^{2*} kgssatya@quimica.ufpr.br; ² wypych@quimica.ufpr.br

Abstract

Brazil occupying fifth position in the world in terms of area, is endowed with abundantly available renewable resources, such as natural plant and different types of starches. Despite the fact that most of these natural fibers are being used in conventional, automotive and textile industries, many are still underutilized. This paper discusses the availability of some of these fibers, their extraction methods, their characteristics, present applications and markets. Natural fibers have been gaining importance because of their unique properties, such as low density, biodegradability and low production costs for the diversified applications. Perspectives for the better utilization of these resources are also presented, which may lead to a whole spectrum of exciting and promising opportunities and challenges for their utilization.

Keywords: Renewable resources, plant fibers, polymers, production, marketing, societal applications.

INTRODUCTION

It is well known that natural resources play an important role, not only in the growth of the Gross Domestic Product (GDP) of any country, but also in the social and economic development of developing third world countries. There is a worldwide trend to use such resources to the maximum extent through new technologies and new products. This in turn creates new jobs, generating more income and thus improving the standard of living of the people in these countries. Brazil is no exception to this. With an area of approximately 520 thousand km² of arable land and occupying approximately 50% of the South American Continent, a population of 169,872,856 and GDP of 2.8 [36], Brazil is privileged also geographically to possess exceptional and favorable climatic conditions for the cultivation of a rich diversity of plants. This includes renewable resources for fibres and natural polymers, such as sisal, jute, coconut, banana, curauá, and different types of starches as well as derivatives from sugarcane, rubber and cashew nut shell liquid.

Table 1 shows the agricultural production of various natural fibers in Brazil for 2003 and 2004 while Fig. 1 shows some of the sources of natural fibers. The reason for the decrease in banana production is explained in the next section. With the high cost of exploration of reserves of non-renewable sources of materials and energy and the development of new technologies for the substitution of wood. Brazil has great possibilities for the commercial exploitation of these resources. The current thinking is to stimulate growth in these resources and technologies that lead to development and to a growth in employment and the

national economy. Brazil has therefore been supporting R&D related to these resources through various agencies, such as Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Instituto agrônômico (IAC), Conselho Nacional de desenvolvimento científico e tecnológico (CNPq), etc.

TABLE 1. Statistical data for Agricultural Production (Tons) in Brazil [16]

Product (Tons)	Period		Variation (%)
	2003	2004	
Pineapple (thousand fruits)	14,06,128	14,33,710	+1.96
Rice	1,03,19,925	1,32,62,373	+28.51
Banana	67,74,985	65,00,554	-4.05
Sugar cane	38,98,49,400	40,96,36,390	+5.08
Coconut (thousand fruits)	19,00,571	19,54,369	+2.83
Jute	1485	2170	+46.13
Casava	2,21,46,801	2,40,20,449	+8.46
Sisal or agave	1,84,503	1,88,380	+2.10

Cultivated Area

In Brazil, agricultural policies have been receiving the government's special attention, though it has yet to meet the expectations of small farmers. Also, there are some cultures of plantations of high productivity developed in the country probably due to farmers' own initiatives through agricultural cooperatives. The Brazilian company of Farming Research (EMBRAPA) has been contributing to the development of some of these new techniques and the improvement of different varieties of cultivation. One example is the increase in curauá (native of the north of Brazil) production. Besides, an increase in mechanization has contributed to the increase of the availability of fibers in the market although the percentage of fibers produced is low in relation to the total mass of the plants available. These natural fibers present a vast diversity of applications in view of their low production cost, attractive properties, such as low density, sound absorption and strength. In most cases they contribute to the biodegradation and renewal of the ecological cycle. There has been a significant increase in the land cultivated for fiber yielding production, plantations in the country as presented in Table 2. This is despite a lack of funds, which is noteworthy. The slight decrease in cultivated area for banana can be linked to the disease developed in the plants in the south-southeast coast, causing the producers to cut off the plants to avoid the progress of the disease, while a similar argument may apply in the case of coconut.

Productivity

Table 3 presents the production of various plantation products in Brazil during 2003 and 2004. It can be seen that only pineapple production shows a negative variation. This can be related to the decrease in the area available for its cultivation and also due to the two types of pineapple cultivation practiced in the country. This is discussed in the next section.

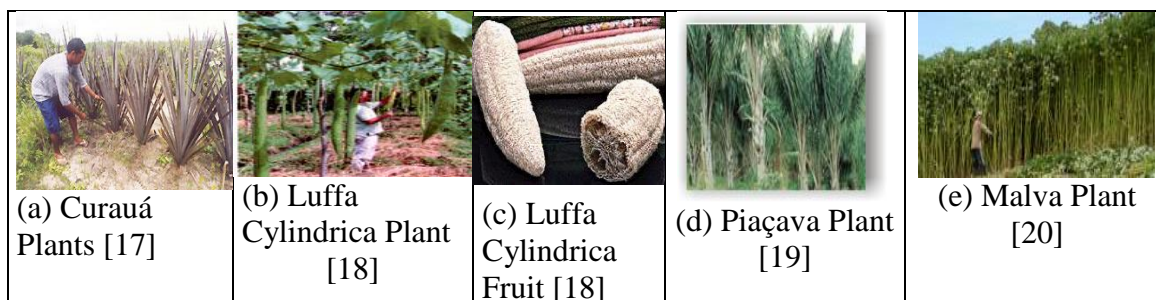


Fig. 1. Photograph of Various Sources of Natural Fibers.

TABLE 2. Plantation Area (ha) in Brazil [16]

Product	Period		Variation (%)
	2003	2004	
Pineapple	53,508	54,589	+2.02
Rice	31,86,822	37,31,854	+17.10
Banana	5,12,826	4,83,814	-5.66
Sugar cane	53,36,985	55,55,938	+4.10
Coconut	2,90,653	2,73,810	-5.7
Jute	1047	1406	+34.29
Sisal	2,18,015	2,22,662	+2.13
Curauá*	100	400	+400

* Estimated production

TABLE 3. Production (kg/ha) of Some Plantations in Brazil [16]

Product	Period		Variation (%)
	2003	2004	
Pineapple (fruits/hectare)	26,279	26,264	-0.06
Rice	3238	3554	+9.76
Banana	13,211	13,436	+1.70
Sugar cane	73.047	73.729	+0.93
Coconut (Fruits/hectare)	6539	7138	+9.16
Jute	1418	1543	+8.82
Sisal or Agave	846	846	Nil

Extraction and Availability of Fibers.

Mostly mechanical methods are used for the extraction of these fibers. Some typical fibers unique to Brazil are Curauá, Luffa cylindrica and piaçava. Therefore, more details on their availability and extraction are given below.

The first typical source of natural fiber is the curauá plant - *Ananas erectifolius*, (Fig. 1a), which belongs to the pineapple family and a hydrophilous species from the Amazon region [17]. About 10,000 plants per hectare are grown. Each plant yields 50-60 leaves per annum. Each leaf of about 1-1.5m long, 5-4 cm wide and about 5 mm thick, yields about 5-8% of fibers on a dry weight basis. Curauá fibers are extracted using a machine called “periquita” (Fig. 2a) which is used for sisal fibers, followed by washing and then beating the leaves using a rod, after this they are kept in water for about 36 hours for “mercerizing” before

they are again washed and dried [31,29]. These three fibers are shown in Fig. 2d-f. Curauá fibers rank third in an economical analysis and fourth in stiffness and are thus more competitive among the traditional fibers in the country [31,29,30]. There is a demand of 150 tons of curauá fiber while the production is only 8 tons [32]. Accordingly, steps were taken to enlarge the plantation area to more than 100 hectares in the municipal district of Santarém in the north of Brazil, by the end of 2001, with the support of BASA (Banco da Amazonia S/A) and of the Bank of Brazil. At present, the Curuai lake, located in the municipal district of Santarém, is the only place to market the curauá fiber. This place with a population of about 150 families, has a plantation area of 50 hectares for cultivating this plant. Mercedes Benz, in partnership with the POEMA (Program of Poverty and Environment in the Amazon), has a great interest in this fiber with a potential demand of about 300 tons/year at a cost of US\$ 0.35/kg [15]. The commercialization of this fiber tends to grow, once the demand for the curauá fiber reaches around 300 tons/month [10].



(a) Curauá [21]



(b) Malva [22]



(c) Piaçava [19]



(d) Curauá fibers [21]



(e) Malva fibers [22]



(f) Piaçava fibers [19]

Fig. 2. Photographs of Some Natural Fibers of Brazil and the processes of extraction.

On the other hand, Luffa is the generic name of a group of species known as “vegetable sponges”, which are perennial and trailing herbs. Luffa Cylindrica, the largest produced in Brazil, is the most exploited as vegetable sponge of the eight species of these herbal plants. The fruit of the cylindrical luffa has a nucleus with structure similar to beehive surrounded by entangled fibers arranged multi directionally [2,31,38,39] (Fig. 1b). Luffa is an oblong-cylindrical, green, smooth fruit 15-25 cm long, with numerous black, grey or medium brown-clear and rough seeds. Despite an increasing production of these fibers, there is no scientific method of extraction, which is done manually. A small company in São Paulo exports this fiber to the USA and Europe mainly as hygienic scouring pads. The business is lucrative for the entrepreneurs who sell the fibers in the American market for US\$0.60 per kg. Nevertheless, not much information is available in the literature regarding this fiber. Piaçava (*Attalea Funifera*) fibers, also known as piaçaba/piassava, are extracted from the palm tree (Fig. 1c). This tree is grown in the Atlantic rain forests of Brazil (such as in Bahia, which accounts for about 90% of the national production of the fiber) and its natural occurrence is close to the coastal range, being concentrated in the latitude range of 13-17°S [3]. When correctly planted, it begins to yield economically from the seventh year. In a

natural field, they grow an average 300 plants per hectare, while in non-populated areas, a density of 1000 plants/ha can be encountered [19]. It needs low financial resources for planting, maintenance and exploration. Thus, it turns out to be an attractive agricultural option, with reduced risks and high income to the investor. For example, these fibers are extracted manually from the stalks which are picked using long knives as is done in the case of other palm fibers in India. The stalks are picked once a year, preferably between March and September, with a view to get longer and more flexible fibers of better commercial value and for greater longevity of the plant. Otherwise, fibers of inferior quality would result. Then the fibers are cleaned, brushed and sorted on the basis of length and tied into bales with variable weights. These fibers are 4 m long, of average width of 1.1 mm, stiff and waterproof. The bales continuous long fibers are marketed to countries, such as USA, UK, Portugal, Belgium, Holland, Germany and Argentina, while those containing shorter fibers, termed “stubs”, are used in industrial brooms in the country. One piaçava plant yields between 8 to 10 kg of fiber/annum and its useful life can be up to 20 years, the medium productivity being 3 kg/plant/annum [19]. In the producing areas, the price received by the producer is about US\$ 0.52/kg. This fiber industry is very profitable for all involved. A hectare of piaçava plantation costs about US\$ 61.00, producing 3 tons on average, corresponding to an income of US\$ 1122. It is observed that the income obtained by this plantation in the south of Bahia is better than that obtained with perennial cultures, such as rubber, cocoa, coconut, etc. The production of piaçava fibers has been increasing over the years, the present production being about 100,000 metric tons [3].

Another interesting fiber is derived from the malva plant (Fig. 1e), the Amazon region being the largest producer in the country. The production of this fiber is one of the economic bases of municipal districts, such as Manacapuru, about 84 km from Manaus [22]. The malva plant is planted in the meadows of rivers as it needs fertile land. In about eight months, it would reach a height of three meters. Extraction of the fibers from this plant is similar to that of jute, in that stems of the plants would be cut and tied into bunches. They are put inside the water for about 7-8 days to soften. Afterwards, the outer cover is pulled to separate the fibers, followed by drying in the sun (Fig. 2e). Expected production for this year is about eight thousand tons, which would be about 40% less than that of last year, due to the ebb tides of last year hindering the planting of the fiber. The producer receives US\$ 0.45 per kg of fiber, with a subsidy of US\$ 0.08 by the federal government through Companhia Nacional de abastecimento (CONAB), which is below the demand price of US\$ 0.62. (July/2004 - price for 1 kg in the north of Brazil ranging from US\$ 0.33 to 0.37 while the international cost is 0.31) [23].

Turning to the other conventional fibers produced in Brazil, sisal is an important leaf fiber of Brazil, accounting for about 50% of the world market in recent times and about a million people depend on this crop in the Northeast region of the country [30]. The annual production is still increasing, with 171,266 tons in 2002, 178,611 ton in 2003 [16] and 188,380 tons in 2004 [24], mainly from the Northeast of the country. It has an excellent commercialization opportunity. According to the FAO (Food and Agricultural Organization), the world production of sisal increased from 247,000 tons in 2003 to 251,600 tons in 2004, showing an increase of 1.8%. A part of this increase may be attributed to the action taken by Brazil, where a 5.2% growth occurred in the production of sisal during this period. Estimates of the production of sisal during 2004-2005 indicated that it would be below 250,000 tons due to drought in countries, such as Kenya and Tanzania, which are the second and third largest producers of sisal, respectively.

The banana plant is another source of biomass and fiber that has been the subject of various studies in Brazil since it is the third largest producer of banana, after India and Ecuador [25]. Banana plant has a tree-like appearance, with its trunk/stem having a length from 3 to 9 m and diameter ranging from 200 to 370 mm. The stem contains long multi-cell fibers (of about 24% pseudo-stem) extending length-wise. Fiber is extracted manually from the stem by a simple low-cost fiber extraction process. A mechanical method was developed, using a decorticator which is similar to the one used for curauá fiber. It is reported to yield about 1.75 kg of fiber on dry weight basis/man hour, giving the cost of the fiber as US\$0.89/kg [31]. Of the 6.6 million tons of biomass produced annually from banana plants, only 2% is used by artisans, particularly by coastal populations in the states of São Paulo and Paraná, while in countries such as India its use exceeds about 10%, in view of its use not only by artisans, but as a energy saver and for other industrial uses. The São Paulo state is the main producer of this fiber with about 95,000 tons per annum compared to a yield of about 3×10^5 tons of fiber on 1.5 million acres in India. However, in the last 5 years, the banana culture is decreasing in the country, with increasing volumes of other renewable resources, the development of new technologies applicable to the automotive industry being the main objective of research in the northeast and southeast of the country [15,25].

Coir fibers have varied applications and the typical species of North of Brazilian were subjected to genetic modifications in order to be cultivated in the cooler areas, south and southeast of Brazil [15]. The Brazilian production of coconut is of the order of 1.5 billion fruits a year, with the northern part being the biggest contributor. For instance, the farm of Socôco, in Moju-Pará, broke the productivity record in the harvest of 1999-2000 with 140 fruits/tree of coconut plant [15], while the world record monitored by the Institut de Recherches pour les Huiles et Oleagineux (IRHO), is only 120 fruits/tree/annum in several countries of Asia and of Africa. The Program of Poverty and Environment in the Amazon (POEMA) enlarged its project for the use of coconut fiber, mainly in the production of accessories for the automobile industry. POEMATEC, a natural fiber industry in Brazil, has been using the German technology since its inception for the improvement of this fiber [15]. This industry has received investments of about US\$ 3 million, in the form of equipment and technology development, half from Daimler-Chrysler, the Constitutional Fund for the financing of North of Brazil (FNO) and the Fund of Development of the State (FDE). This industry will have a capacity to process 75 tons of coconut fiber/month, and it will produce various products for the automotive and domestic sectors. It is reported that the demand for this fiber by Mercedes Benz will be about 60% of the capacity of the factory [15]. The use of the coconut husk represents an alternative of income for 700 families in 23 municipal districts of the State of Pará. It is reported that POEMATEC will produce 25 thousand tons of automobile parts, generating 50 jobs and profits of US\$ 300,000 a year, while the goal is to reach 80,000 tons of fiber and the generation of 150 jobs [15]. The small producers will be supplying the husk of the dry coconuts to the small factories. Together they will be using about 1.2 million fruits/month, producing 8 tons of fiber that will go directly for the machines of POEMATEC. This industry will have a capacity to produce 100 thousand parts per month.

Pineapple is another source of fibers produced in Brazil, being the third largest producer of this fiber after Thailand and Philippines [1,31] accounting for about 7% of the fibers [1]. Nevertheless, it exports only 1% of the annual production of 1.4 million tons. Taking about 40 leaves per plant and each leaf weighing 0.065kg [2% fiber per leaf], the total quantity of

fibers produced in 2002 was given as 74,528.16 tons, which amount to about 1.2 kg/ha with a total value of US\$ 162 per hectare [1]. Thus the price of this fiber will be about US\$ 0.31/kg. Two types of pineapple farming exist in Brazil. In the first, after the first crop, the plants are cut, leaving some stems for the next crop along with the fresh plantations in the remaining space. Although this brings down the investment, the yield is reduced. In the second method, only fresh plantations are cultivated. The cost of pineapple production in the Forest of Araguaia is US\$ 0.02-0.04 per fruit, which represents 50% of the automated farming cost [15].

Among all the cultures that produce biomass and vegetable fibers, sugar cane is the one that has been receiving the greatest attention and incentives from the Brazilian government, Brazil being the second largest producer in the world [12]. This may be due to fact that in addition to the production of sugar and ethanol, it generates a host of residues, which can have several end uses instead of being discarded as waste. One of these residues is bagasse, which is composed of broken fibers resulting from the extraction of the sugarcane juice. This cane pulp has great potential which is discussed in Section 3. With the current production of sugarcane in Brazil, the country could almost produce the same amount of power (12 Mw) as that produced by the hydroelectric power station at Itaipu [world's second largest producer of hydroelectric power located at the border between Paraguay/Argentina and Brazil]. It is also reported [36] that Brazil is the third largest supplier of Ramie fibers, also producing about 938,000 tons of cotton fibers and 12,000 tons of wool. Availability of fibres such as *Luffa Cylindrica*, straws of wheat and rice, sugarcane bagasse and husks of rice and coffee though reported, are not quantified. The cost of all the plant fibres in Brazil is almost the same, which is about US\$ 0.6/kg [29].

STRUCTURE AND PROPERTIES of NATURAL FIBERS OF BRAZIL

The physical, chemical and mechanical properties of most of the natural fibers have been evaluated by different groups working in the area of natural fiber composites, although the data is not available in a comprehensive/consolidated manner [See References 27,30,32,34-36 in 35,41]. Most of them have followed the same standard test methods [ASTM/Brazilian/German, etc] followed by others. For example, the chemical analyses of some of these fibers [4,6,7,37,38,40] have been according to TAPPI T19M, TAPPI T13m-54 or TAPPI T222 om-88, ABCPM11/77 or TAPPI T211-om-93, ABTCP M3/69, TAPPI T207-om-93 and TAPPI 212 om-98. (see Table 4). However, *Luffa Cylindrica* fiber showed great variations in composition, as it depends on various factors, such as type of species and soil as well as climatic conditions. The values given represent the averages and are within the ranges reported for other natural fibers.

Various physical properties of these fibers have been determined [3,8,29,32,38-40,43]. Thus, the length (in mm) of microfibrils of sisal, sugar cane bagasse and pineapple are found to be 1-8, 0.8-2.8 and 1.56, respectively, with the diameter or width (in μm) 8-41, 7-10, 25-60 for sisal, curauá and *Luffa Cylindrica*, respectively.

The apparent density of the fibers was determined as per standard NBR 11936 or other test method and moisture content by thermogravimetry as per ASTM D2654 or other standards. These values (in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) for sisal, curauá, sugar cane bagasse and *Luffa Cylindrica* are 1.26, 0.92, 0.45 and 0.82, respectively. Similarly, the crystallinity indices of these fibers were calculated using the equation [37,38]: $I_{\text{Cr}} = \text{Crystalline Area}/\text{Total Area}$. In the case of sisal and *Luffa* fibers the standard Buschele-Diller and Zeronian methods were used as in

the case of curauá fibers (in %). The values for sisal, sugar cane bagasse and Luffa Cylindrica being 72.2, 47 and 59.1% respectively.

TABLE 4. Chemical Composition of Plant fibers of Brazil

Fiber	α -cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	Ash (%)	Extracts (%)	Ref.
Luffa-cylíndrica	62	20	11.2	0.40	3.1	38,39
Sisal	74-75.2	10-13.9	7.6-7.98	0.87-3.00	6.0	4,37
Curauá	70.7	21.1	11.1	0.79	2.5-2.8 [#]	29
Bagasse (sugar cane)	55.2	16.8	25.3	1.1	0.7-3.5*	14,40
Coir [@]	53	-	40.77	-		43
Pineapple	83	-	12	1	4	1
Rice straw	51-70 (28-48)		12-16	15-20	9-14*	Ref .27 in 33

From Unpublished work; *- Silica.

The thermal behavior of the fibers has been determined using DTA/TG and DSC techniques, with appropriate heating cycles (for example, in the case of sisal and Luffa Cylindrica fibers at 10°C/min between 293-873K and 223 to 693K respectively) [38]. Figures 3a-c show some of these, indicating the degradation of some of the fiber components (cellulose, lignin, etc.). Endothermic peaks indicate loss of mass due to oxidative degradation of the cellulose and ashes. The higher the cellulose content the higher will be the degradation temperature. FTIR spectra of the fibers show characteristic axial vibrations from hydroxyl groups of cellulose (3430 cm⁻¹, signals from regions of C-H axial vibrations at 2990-2950 cm⁻¹ and signals from hemicellulose at 1730cm⁻¹ and of C-O at 1440cm⁻¹ for piaçava) [3]. DSC curves show regions corresponding to cellulose (210-360°C in the case of sugar cane bagasse) and some lignin fragments for high temperature change and also thermal response due to chemical modification of the fibers. Even Raman spectroscopy is used for some of these fibers [11]. Figure 3d shows this, with almost similar profiles for all the fibers with a very weak and broadband at ~3300 cm⁻¹, indicating stretching of the O-H bond and a strong peak at 2950 cm⁻¹ for the C-H stretching. Several peaks of typical cellulose structural unit are shown, with other bands at 1800-400 cm⁻¹, while the peak at 1600 cm⁻¹ is attributed to vibrations of structures C=C of aromatics and aliphatics.

On the other hand, the tensile properties of the fibers have been evaluated following appropriate ASTM standards with the appropriate number of fibers tested, gauge length, load for testing, etc. Thus, the ultimate tensile strength (in MPa) and elongation (in %) values reported [3,8,29,32,37-40,43] for sisal, curauá, sugar cane bagasse, Piaçava, coir and pineapple fibers are 324-329 and 2-2.5, 439-495 (modulus of rupture) and 1.3-4.5, 222 and 1.1, 108.5-147.3 and 6.4-21.9 (for GL between 15-150mm.), 95-118, 23.9-51.4 and 180 and 3.2 respectively, while the Young's Modulus (in GPa) for these fibers (except sisal) are 10.5, 27.1, 1.07-4.59, 2.8 and 82, respectively. In the case of curauá fibers subjected to

textile processing (carding, mat making), a linear decrease in strength was observed due to mechanical damages caused during such processes [15].

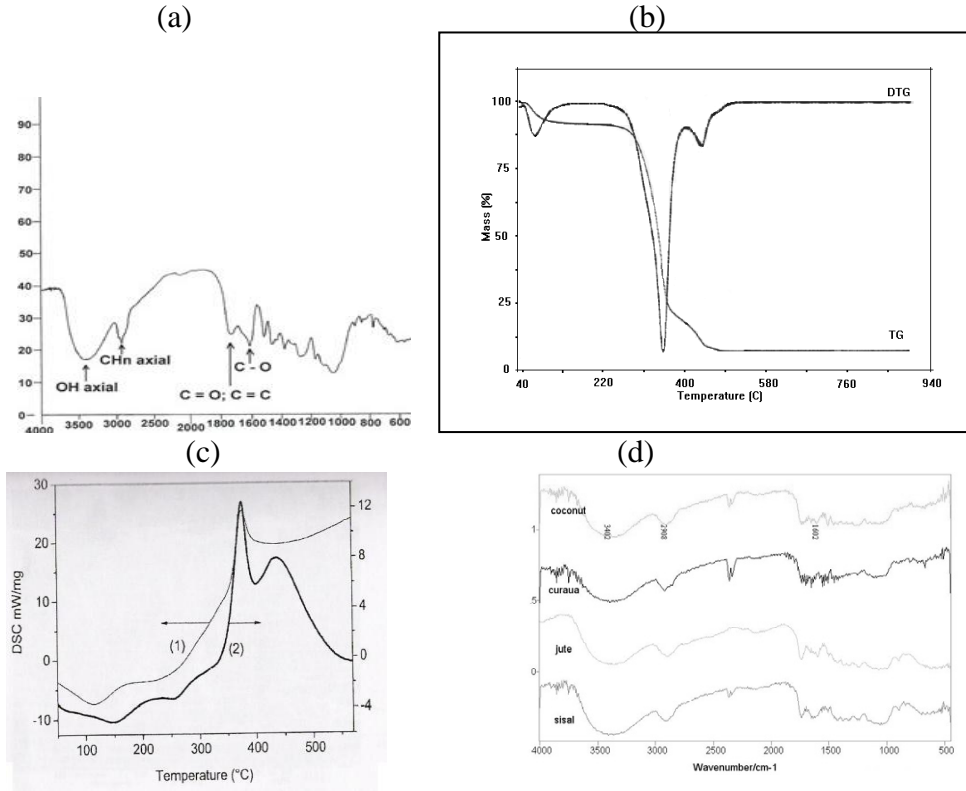


Fig. 3. (a) FTIR Spectrum of Piaçava [2]; (b) TG/DTG of pineapple [1] (c) DSC of Sugarcane Bagasse [40] and (d) FT-Raman spectra of Natural Fibers of Brazil [11]

Similarly, structural evaluation of these fibers has been made using optical, scanning and transmission electron microscopy. Figure 4a-d shows some of these results, revealing cell like outer lignin rich layer around cellulosic inner fibrils. The effects of modifications of these fibers through oxidation and other treatments have also been studied.

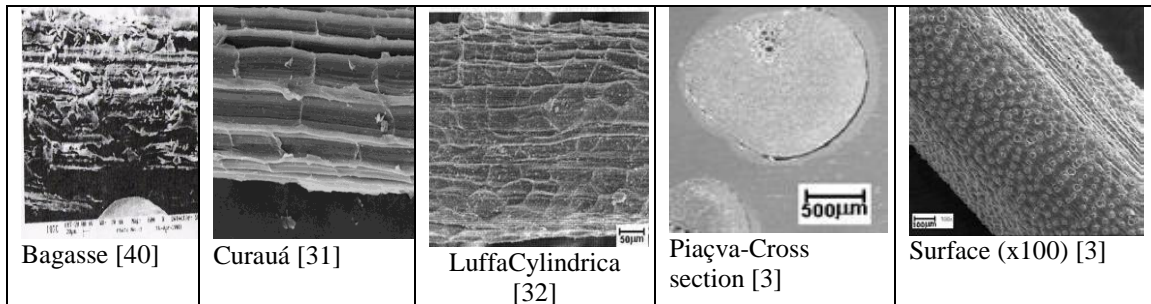


Fig. 4. Morphology of Some Natural Fibers of Brazil.

APPLICATIONS OF NATURAL FIBERS IN BRAZIL

All the natural fibers produced in the country have been used in conventional ways, such as domestic and industrial brooms, brushes, ropes, baskets, and to make fancy articles and carpets. Special uses of some of the fibers include: wide use of *Luffa cylindrica* as scouring pads during bathing, in the industry for the manufacture of palm sole, inner soles for shoes, bolters, leather straps, filters for automobiles and other engines, bath gloves, foot rugs, hats, etc. [5]; Piaçava fibers [3], for stuffing in car seats, as ropes and for thermal insulation. It is also imported by Russia, USA and several other countries for use it in equipment for sweeping the snow [3,19]. Coir is used for making a wide variety of floor furnishing materials, as support for seats and seat covers in automobiles, and also in domestic use in mattresses/sofa beds and in gardening, etc [15]. Research and development efforts have been underway to find new applications for coir in view of the small percentage of this fiber being used in the applications mentioned above. It is also used as an alternative source of energy in industrial ovens, as buttons, cigar pipes, cane fists, and various decorative articles, including imitations for pearl and ivory. Similarly, research has been carried out to use them as oil absorbers [44], for stuffing in car seats, ropes and for thermal insulation.

Uses of sugar cane bagasse include raw material for paper manufacturing and cellulose, fertilizer for plantations, fuel for thermo electrical plants, raw material for the production of synthetic plastics not derived from petroleum [9,26]. Curauá fibers are used for hammocks and fishing lines by the indigenous population called “Indians”, also as ropes, as nets for sleeping, etc [12]; Blankets/mats of sisal fabric are produced by compression, using an adhesive [31,36].

Currently, most of these fibers are used for automotive, textile industries along with composite technology with a higher demand being predicted for some of these (e.g. about 15,000 tons/year for curauá fibers) [36]. For example, blankets of *Luffa*-cylindrical have been successfully tried with advantages in the preparation of molded composites by compression or resin transfer (RTM); sisal blankets also facilitate the preparation of such materials, wherein one can evaluate interference in the fiber/matrix adhesion [33].

PERSPECTIVES:

Some of the advantages of natural fibers in composite technology are [15,28,34,35]: environment friendly materials in all stages of production, processing and waste, renewability, lower energy inputs in production [4 GJ/tonne compared to 25-130 GJ/tonne for synthetic fibers], use of commonly known processing procedures, promotes employment generation during production and utilization, comparable technical properties in relation to glass fiber reinforced composites, acoustic insulation and absorption of vibration (good damping), natural polymers producing biodegradable composites while with synthetic polymers, on burning produce less CO₂, CO and other toxic gases, less abrasion to machines/tools and poses fewer health risks when inhaled during the processing of fibers and their composites. Some of the limitations of natural fibers include the large areas required for cultivation to produce the large amount of fibers, location based and sample based non-homogeneous properties, time consuming processing, necessity of pressure application while preparing composites, need for surface modification to get good compatibility with matrix materials, absorption of higher amounts of polymers and

moisture, fire prone without the use of fire retardant and, last but not least, very moderate properties of the composites. However, it may be said that both of the above can be taken advantage of for increasing their utilization in view of the large areas of position criteria compared to synthetic fiber composites. In addition, developing countries, such as Brazil, would become part of the global composite industry, as both developer and manufacturer, low fuel consumption for transport and the potential for local development of the entire production chain, starting from growth to marketing of products [42]. On the social front, a large number of jobs can be created and maintained in all the fiber producing areas, assuring the sustenance of a large number of families both in rural and urban areas [27,28]. On the utilization front, these fibers can be used in both textile and non-textile applications, with most of these fibers being adapted to modern processing techniques to develop new items, for apparel, home furnishing, biodegradable non-wovens and geotextiles [28]. They require aggressive marketing of their socio-economic, health and ecological benefits to gain the attention of governments, local authorities, entrepreneurs and even authorities of international standards. It can be concluded that the cultivation and utilization of these fibers are a hidden treasure [28] and are the best options for the agriculture-economical diversification in Brazil in particular and in third world countries in general. To attain this, there is an urgent need for the systematic characterization of all these fibers for their structure and all types of properties, particularly for the fibers of Brazil, which at this juncture is very sparse.

CONCLUDING REMARKS

Brazil possesses a large wealth of renewable resources, particularly of the plantation type, with large amount of unemployment. Some of the plantations are cultivated in a systematic manner, R&D for their growth and utilization are well supported by the government through many of its agencies leading to socio-economic development of the country. Forward looking, but limited, R&D is going on at various research and academic institutions in the country. However, further steps which need to be taken include the following:

- 1 Strengthening of the agribusiness, utilising the best knowledge on markets, the collection and democratization of statistical data and strategic alliances with external capitals in the raw material improvement.
- 2 Need for more investment in Science and Technology without any priority deviation from the agricultural productive sector, particularly for the development of the North and Northeast areas. These are the main producing areas of natural fibers, such as jute, coconut, sisal, curauá and pineapple, and depend on the creation of new opportunities for businesses and technological options.
- 3 While the positive aspects of several NGOs stand out to guide the small producers and the small agribusinesses, discovering markets, offering new technological options and valuing the dimension of natural products, there is lack of appropriate funds. The existence of substantial resources of FNO, for instance, has not matched the effective implantation of agriculture-industrial units, due to the lack of larger technological support on an appropriate scale, leading to risks for the entrepreneurs [15]. Other factors, such as the lack of regional infrastructure (electric power and well paved highways, low quality labor and technical support), lack of appropriate ports, agricultural inputs, airplanes, cargo ships, units of inspection, among others, pose great

limitations for the implementation of plans, and increase the costs and risks in the various stages of the production chain.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Authors, Editors and Publishers [Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KG, Germany] for their kind permission to use figures, tables and data from their papers. Funding by CNPq to Profs. KGS and FW are also acknowledged.

REFERENCES

1. Alexandre, M.E.O., Ladchumananandasivam, R., Veríssimo, S.A., Menezes, P.L., Batista, J.H. and Araújo, R.C. in Proc. in *2nd International Conference on Textile Engineering (SINTEX-2004)*, Eds: R.L. Sivam et al, Natal, in CD-ROM, Paper TTN-H-001, Paper TTN-H-004.
2. Almeida, A.L.F.S., Barreto, D.W., Calado, V. and Almeida, J.R.M., In Proc. 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites - ISNaPol 2004, pp 22-24.
3. Aquino, R.C.M.P., Monteiro, S.N. and Almeida, J.R.M., in Proc. ISNaPol 2004, pp 144-147 & 272-274, Sao Pedro, SP, Brasil; *J.Mater.Sci.Letters*, 20, 1017 (2001) & 21, 1495 (2003).
4. Amico, S.C., Mochnacz, S., Sydenstricker, T.H.D., *Plastico Industrial*, 2004, 67 - Março, 72. (in Portuguese), in Proc. ISNaPol 2004, pp 253-256.
5. Annunciado, T.R., Masters Degree Dissertation, Federal University of Paraná, Curitiba, 2005.
6. Boynard, C.A. and d'Almedia, J.R.M., *Polym.Plast.Technol. & Engg*, 39, 489 (2000); *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 1927 (2003); *J.Mater.Sci. Lett.*, 18, 1549 (1999).
7. Caraschi, J.C. and Leao, A.L, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 353, 449 (2000); in Proc. Wood fibre-Plastic Composites, 1996, Madison, WI, 251; Leao, A.L Tan, I.H. and Caraschi, J.C, Proc. International Conference on Advanced Composites (ICAC), Hurghada, Egypt, 15-18 December 1998, 557.
8. Carvalho, L.H., Ladschmananandanansivam, R., Alexandre, M.E.D. and Cavalcanti, W.S., In Proc. ISNaPol 2004, 176-178.
9. Cavani, C.S., Sanchez, E.M.S., Compósito Poliéster Insaturado-Bagaço de Cana-de-açúcar: Melhoria da Adesão matriz/fibra e Envelhecimento Acelerado, IX Encontro de Iniciação Científica e II Mostra de TCC, 2004, Campinas, SP, Brasil.
10. Fabiana, G.B.; <http://www.biodiversidadedaamazonia.com.br/curaua.htm>.
11. Ferreira, L.C., Trindade, W.G., Frollini, E and Y.Kawano, ISNaPol 2004, pp 269-271.
12. Filho, P.A. and Bahr, O., *Appl.Energy*, 77, 51 (2004)
13. Giacomini, N.P., Leao, A.L and Neis, A.M., ISNaPol 2000, pp. 386-392.
14. Hoareau, W., Trindade, W.G., Siegmund, B., Castelan, A.R, Frollini, E., *Polym. Degrad. & Stabil.*, 86, 728 (2004).
15. Homma, A. K. O., http://www.captu.ebmrpa.br/pup_outros/rev.20011213_08pdf.
16. http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/pam/tabela1pam_2001.shtm
17. <http://www.revistaagroamazonia.com.br/13-fibras.htm>
18. <http://personales.ciudad.com.ar/ecoespon/portugues/principal.html>
19. <http://www.ceplac.gov.br/radar/piacava.htm>

20. <http://www.conab.gov.br/download/cas/semanais/Semana07a11022005/Juta%20-%2007a11-02-05.pdf>
21. <http://www.cnpa.embrapa.br/sisal/sisalcolheita.html>
22. http://globoruraltv.globo.com/cgi-bin/globorural/montar_texto.pl? controle =9042
23. <http://www.conab.gov.br/download/cas/semanais/Semana-23072004/Cjtjuta-23-Julho04.pdf>
24. <http://www.pt.org.br/assessor/cartlula.htm>
25. <http://www.cpatu.embrapa.br/online/Circ.tec.27.pdf>
26. http://www.unica.com.br/pages/cana_origem.asp, Cana de açúcar, produtos e subprodutos, União da Agroindústria Canavieira de São Paulo.
27. <http://www.rgt.matrix.com.br/jornaljr/agricola/agricola33.html>, *Tronco da bananeira é matéria-prima para artesãs que transformam a palha em geração de renda*, Regional Agrícola on Line, Edição nº 22, Abril, 2003.
28. Kozłowski, R. Rawluk, M and Barriga, J., In Proc. SINTEX 2004 (see Ref.1 above for details).
29. Leao, A.L. Rowell, R and Tavares, N, in ‘Science and Technology of Polymer and Advanced Materials’, [Eds.N.Prasad et al], Plenum Press, New York, 755-761, (1998).
30. Martins, M.A., Joekes, I., Ferreira, F.C., Job, A.E. and Mattoso, L.H.C., In Proc. ISNaPol 2004, pp 13-15.
31. Proc. 2nd International Symposium on Natural Polymers and Composites – In Proc. ISNaPol 1998, Atibaia, SP, Brasil.
32. Razera, I.A.T., Trindade, W.G., Leao, A.L. and Frollini, E., In proc. ISNaPol 2002, pp 507-514.
33. Satyanarayana, K.G., “Agrobased Fibres Of Brazil And Their Composites - An Overview”, proceedings FAO/SCOREA, 312-324 (2005).
34. Satyanarayana, K.G., Wypych F. and Ramos, L.P., in “Biotechnology and Energy Management” (Eds. Ghosh et al), Vol.2, 2004, Allied Publishers, pp 566-606.
35. Satyanarayana, K.G., Wypych, F., Ramos, L.P., Amico, S.C. and Sydenstricker, T. H.D., In Proc. ISNaPol 2004, Sao Pedro, SP, Brasil, Paper N^o.90.
36. Satyanaryana, K.G., Wypych, F., Guimarães, J. L., Amico, S.C., Sydenstricker, T.H.D., and Ramos, L.P., *Metals, Materials & Processes*, 17 (3-4), 183-194, 2005.
37. Sydenstricker, T.H.D., Mochnacz, S., Amico, S.C., *Polymer Testing*, **22**, 375 (2003).
38. Tanobe, V., Amico, S.C., Mazzaro, I., Sydenstricker, T.H.D., In Proc. 58^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, Rio de Janeiro - RJ 2003. (*in Portuguese*).
39. Tanobe, V., Sydenstricker, T.H.D., Amico, S.C., Gabriel, S., In Proc. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química/COBEQ, Curitiba - PR, 2004. (*in Portuguese*).
40. Trindade, W.G., Hoareau, W., Razera, I.A.T., Ruggeiro, R, Frollini, E and Castelan, A., *Macromol. Mater. & Engg.*, **289**, 728 (2004); In Proc. ISNaPol 2004, pp 249-252.
41. Toro Ind. e Com. Ltd., *Natural Fibres*, International Publication, 1994.
42. Wambua, P. Ivens, J. And Verpoest, I., *Compos. Sci. & Techn.*, **63**, 1259 (2003).
43. Wieldman, G.A., Costa, C.Z. and Nahuz, M.A., In Proc. ISNaPol 2000, pp. 488; In Proc. ISNaPol 2002, pp 488-492.
44. Wiggers, D., Annunciado, T.R., Amico, S.C., and Sydenstricker T.H.D., In Proc. IV Encontro dos Programas de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural do Paraná - IVRAA, Curitiba - PR 2004 (*in Portuguese*).

Preparo de Compósitos Biodegradáveis a Partir de Fibras de Bananeira Plastificadas com Amido e Glicerina Bruta Derivada da Alcoólise de Óleos Vegetais

Guimarães, José Luis (PG); Satyanarayana, Kestur G. (PQ); Wypych, Fernando (PQ);

Ramos, Luiz P. (PQ)*

Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR – C.P. 19081, Curitiba, PR, 81531-990, kgssatya@quimica.ufpr.br

INTRODUÇÃO

Apesar dos polímeros e seus derivados terem historicamente contribuído imensamente para o desenvolvimento tecnológico mundial, aumentando a qualidade de vida do homem moderno, o uso continuado destes materiais tem trazido preocupações para a sociedade. Isto porque, em sua grande maioria, apresentam baixa reciclabilidade e grande poder cumulativo na biosfera, particularmente devido a sua baixa biodegradabilidade e origem não renovável (petróleo). Felizmente, esforços vêm sendo concentrados no desenvolvimento de materiais biodegradáveis a partir de polímeros de ocorrência natural, como o amido e o poli(hidroxi)butirato, cujo emprego poderá diminuir nossa atual dependência dos derivados do petróleo e, ao mesmo tempo, minimizar o impacto ambiental decorrente de seu uso. Uma das alternativas mais viáveis para o uso de polímeros naturais consiste no desenvolvimento de compósitos, ou seja, materiais em que uma ou mais fases distintas (reforços) são incorporadas em uma matriz homogênea para conferir ao produto melhores propriedades físicas e mecânicas. Fibras naturais de juta, sisal, coco e curauá já foram empregadas com sucesso para este fim, com aplicações interessantes em tecnologia aeroespacial, construção civil, artefatos de características artesanais e moldes para a indústria automotiva. Sem dúvida, desenvolvimentos como estes são de grande importância ambiental, pois atuam como verdadeiros seqüestradores de carbono, e têm encontrado boa receptividade no mercado, apesar dos polímeros naturais serem mais caros que muitos de origem sintética.

A preparação de compósitos biodegradáveis pode ser feita utilizando-se basicamente três matérias-primas principais: o biopolímero (amido, PHB, PLA, etc.), o plastificante (glicerol, polióis, etanolamina, etc.) e as fibras vegetais (bananeira, bambú, cana de açúcar, celulose microcristalina, sisal, curauá, etc.) (Alvarez, 2004; Guimarães, 2005; Lai, 2004; Mathew, 2005; Puglia, 2003; Shibata, 2005; Takagi, 2004).

Dos polímeros naturais disponíveis para estas aplicações, o amido se destaca pela sua disponibilidade, biodegradabilidade, baixo custo e excelente desempenho. No entanto, o amido geralmente produz compósitos quebradiços porque não é um material verdadeiramente termoplástico; além disso, compósitos à base de amido apresentam hidrofiliabilidade excessiva devido a sua solubilidade parcial em água. Portanto, faz-se necessário plastificar o amido com substâncias de propriedades adequadas, dentre as quais

se destaca o glicerol (99,5% puro em 10 a 50% em relação à massa do compósito). Este procedimento reduz a fragmentação dos grânulos de amido, resultando em compósitos mais maleáveis e de boas propriedades mecânicas.

O glicerol é uma substância química que apresenta uma infinidade de aplicações, sendo utilizado na indústria cosmética, farmacêutica, alimentícia e química. Os processos de fabricação de glicerol são de baixa complexidade tecnológica, o que facilita seu uso, embora o seu custo ainda seja proibitivo para várias aplicações. As principais aplicações do glicerol se encontram na: (i) na indústria química, como, por exemplo, insumo para a síntese de resinas, ésteres e plásticos, responsáveis pelo consumo de 18% do glicerol disponível; (ii) na indústria farmacêutica, como componente de cápsulas, medicamentos, cremes e pomadas, onde seu consumo é de aproximadamente 7% do total; (iii) em cosméticos, onde, por ser atóxico, não-irritante, insípido e inodoro, tem sido amplamente utilizado como emoliente e umectante em cremes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens em geral, em aplicações que respondem por 40% de seu consumo; (iv) na indústria alimentícia, onde cerca de 24% do glicerol é utilizado na composição de umectantes e para conservar bebidas e alimentos tais como refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne e ração animal seca; e (v) em outros usos (cerca de 11%), como no processamento de tabaco, a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar o resecamento das folhas, na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas. Na indústria têxtil, também é utilizado para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras. (<http://www.biodieselbr.com.br>, 2006).

O crescente aumento na produção mundial de biodiesel (ésteres alquílicos derivados de matérias graxas de ocorrência natural, como óleos vegetais e gordura animal) gera, concomitantemente, um aumento considerável na disponibilidade do glicerol (cerca de 10 a 12% em relação à massa processada de óleos vegetais, por exemplo), podendo este ser purificado e utilizado pelos diferentes segmentos da indústria. A Europa e os Estados Unidos são, atualmente, os principais centros produtores de glicerol proveniente do biodiesel. Em 2000, a produção mundial de glicerol foi de 800.000 t e, no mesmo ano, a produção advinda do biodiesel (Europa e EUA) foi de 80.000 t/ano, sendo que, em 2002, essa produção atingiu cerca de 200.000 t/ano. Naturalmente, a forte expansão que hoje se verifica na indústria de biodiesel causará uma eventual redução no valor comercial da glicerina que, mais barata, poderá ser absorvida pelo mercado como insumo para uma variedade de aplicações até hoje não exploradas por razões fundamentalmente econômicas.

É importante ressaltar que a solução do problema da glicerina, à medida que aumenta a produção de biodiesel no Brasil, passa por uma limitação importante que é a capacidade de refino instalada no país. São apenas quatro unidades de refino que, *a priori*, não poderão absorver o volume gerado de glicerina bruta. Portanto, alternativas de uso direto deste insumo são essenciais para conferir viabilidade ao processo, particularmente se

considerarmos a sua produção tipicamente descentralizada. Neste trabalho, a glicerina bruta, advinda diretamente do processo de fabricação de biodiesel, foi utilizada no preparo de compósitos de amido de milho e fibras de bananeira. Testes preliminares realizados em nossos laboratórios demonstraram que a glicerina bruta, devido a sua alcalinidade residual, produz compósitos ainda mais homogêneos e de melhores propriedades que aqueles produzidos com glicerol comercial. Assim, o principal co-produto da indústria do biodiesel poderá ser empregado, sem qualquer tratamento, para a produção de bens de consumo de alta demanda social através de uma tecnologia simples que poderá ser facilmente transferida para o setor produtivo, incluindo o pequeno produtor.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de amido de milho (Amidex-3001) foram fornecidas pela empresa Corn Products Brasil (Balsa Nova, PR). A glicerina bruta foi obtida pelo processo de etanólise alcalina de óleos vegetais como os óleos de soja, nabo forrageiro, milho, girassol e óleos de fritura (Zagonel, 2000; Cordeiro, 2003; Kucek, 2004; Saad, 2005; Domingos, 2005;). As fibras de bananeira, utilizadas como modelo para este estudo, foram obtidas do pátio central do Departamento de Química da UFPR (Figura 1a). O pseudocaule de um espécime (Figura 1b) foi cortado em partes de aproximadamente 30 cm de comprimento. Os tarugos foram seccionados no sentido longitudinal em 4 partes iguais, separados e secos ao ar livre por exposição ao sol por aproximadamente uma semana (Figura 1c). Este material foi então moído e mantido em estufa até secagem completa (Figura 1d).



Figura 1. Pseudocaule de uma bananeira (1a), com diâmetro médio de 15 x 30 cm (1b), secos ao sol por aproximadamente uma semana (1c) e moído em moinho de facas (1d).

Os compósitos laminados de amido plastificado, contendo fibras de bananeira, foram preparados misturando-se diferentes proporções de amido/glicerol/fibra (10:30:60; 50:30:20; 40:30:30; 35:35:30 e 60:30:10) em um misturador mecânico. Posteriormente, a mistura foi submetida a um processo de termo-moldagem com pressão entre 8 a 15 kgf/cm² e temperaturas entre 110 a 170°C.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro XRD 6000 da Shimadzu, com radiação CuK α e velocidade de 1^o/min. Os ensaios de tração foram

conduzidos em um equipamento Instron Testing Machine modelo 4467, onde as amostras, após cortadas em dimensões adequadas, foram analisadas à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta uma placa de compósito, onde se observa uma distribuição homogênea das fibras na matriz do biopolímero.

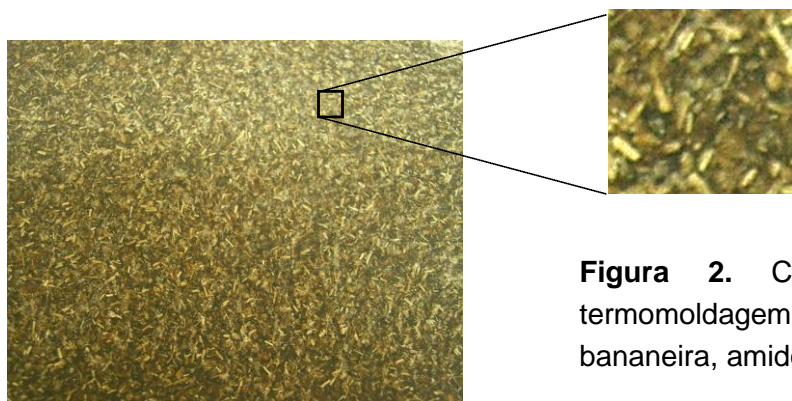


Figura 2. Compósito preparado por termomoldagem utilizando fibras de bananeira, amido de milho e glicerina bruta

A Figura 3 mostra os padrões de difração de raios-X do pó do amido puro, da fibra de bananeira e do compósito obtido por termomoldagem, para dois compósitos em que proporções de 10:30:60 e 30:10:60 (amido:glicerol:fibra) foram empregadas. As reflexões observadas pelo amido mostram que se trata de um amido do tipo III (Shamaia, 2003). Para o compósito 10:30:60, o desaparecimento das reflexões em 2θ entre 5 e 20° está associado à condensação e reações cruzadas do amido com o glicerol e, conseqüente, à destruição da porção cristalina do amido. A terceira reflexão, em $2\theta = 20$ e 30° , que permaneceu em evidência no compósito, pode ser atribuída à contribuição da celulose de estrutura do tipo I, típica da estrutura supramolecular da celulose nativa em plantas superiores (Nishino 2004). Para o compósito 30:10:60, observou-se uma reflexão mais estreita e centrada em $2\theta = 22,85^\circ$, além de um ombro em $2\theta = 35^\circ$ que, em conjunto, indicam a presença de fibra livre, embora a banda em $2\theta = 12,5^\circ$ tenha desaparecido. Esta última observação sugere que a estrutura da fibra tenha sido alterada em ambos os compósitos.

Os ensaios de tração foram realizados em duas amostras de compósitos nas composições 10:30:60 e 60:30:10. Infelizmente, estes ensaios ainda não podem ser considerados conclusivos devido a dificuldades experimentais na reprodutibilidade da temperatura que foi empregada nos experimentos de preparação. Pode-se, entretanto, observar que as propriedades mecânicas dependem do teor de água nos corpos de prova, os quais podem ser controlados no processo de preparação e acondicionamento das amostras em ambiente com umidade relativa controlados. Atualmente, com a aquisição de uma nova prensa, os experimentos estão sendo repetidos e resultados preliminares têm demonstrado o ganho de resistência mecânica, o que habilita a aplicação destes compósitos em vários setores industriais e de bens de serviço.

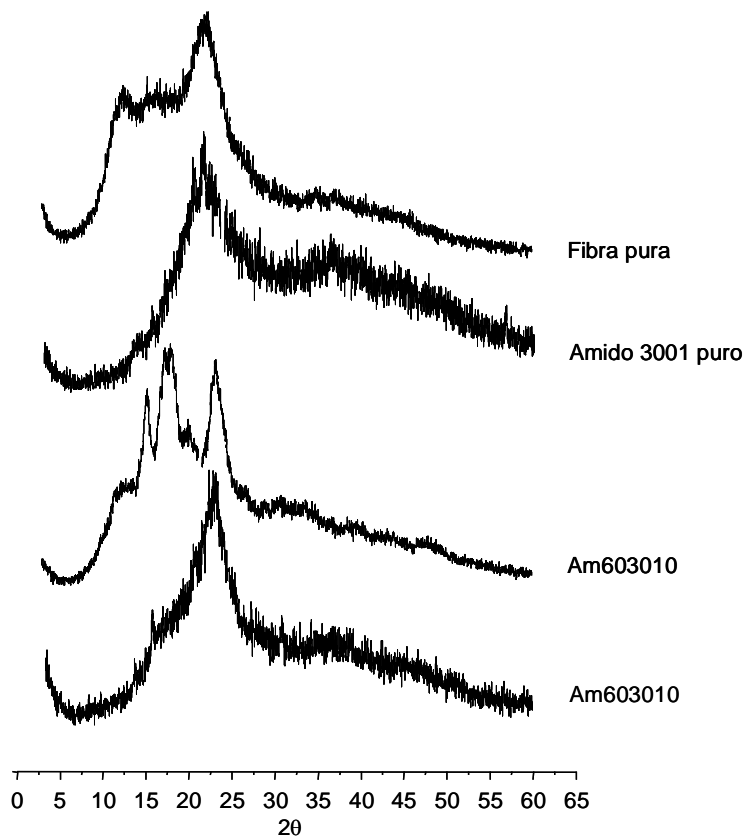


Figura 3. Difratoformas de raios-X das matérias-primas e de dois compósitos.

CONCLUSÕES

Os compósitos de amido/glicerol/fibra de bananeira se apresentaram bastante homogêneos, com fibras distribuídas por todo o compósito. Os difratogramas de raios-X demonstraram claramente a reação de plastificação do amido, que teve o seu caráter amorfo aumentado, facilitando a interação com as fibras vegetais. Ensaio de adsorção de água e utilização de outras composições entre os componentes ensaiados estão atualmente em curso, de forma a otimizar o processo de preparação e melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos. O glicerol proveniente do processo de fabricação do biodiesel mostrou-se adequado para preparar os compósitos, o que abre uma nova frente para o uso desse material e uma nova fonte de renda para o produtor de biodiesel. Também é preciso considerar que o compósito resultante é biodegradável, de forma que, após sua utilização, poderá ser descartado na natureza, sendo degradado por microorganismos em tempos infinitamente menores do que os polímeros convencionais.

O presente projeto se enquadra no conceito da Química Verde, cujos benefícios sócio-ambientais têm motivado o desenvolvimento sustentável em todo o mundo e, de modo particular, em economias emergentes ou “em desenvolvimento”, onde apresentam os seus melhores resultados. A ênfase em empregar recursos renováveis, amplamente disponíveis localmente, consolida um projeto de grande sinergismo sócio-econômico, pois incentiva toda a cadeia produtiva dos insumos, beneficiando fortemente o produtor rural. A demanda por produtos desta natureza (compósitos biodegradáveis de baixa complexidade tecnológica) é

inexorável e sua concepção se insere perfeitamente nos anseios do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, já que privilegia a agricultura familiar com insumos de aplicação direta em comunidades isoladas e de aceitação facilitada no mercado como produto de selo verde. Considerando a incorporação de 30 a 50% de glicerina bruta nos compósitos produzidos, esta proposta poderá resolver grande parte do volume de glicerina gerada pela produção de biodiesel, atuando como regulador de mercado e valorizando recursos locais dantes considerados passivos ambientais de impacto bastante considerável.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarez, V. A., Terenzi, A., Kenny, J.M., et al. Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. *Polymer Engineering and Science*, v.44, n.10, p.1907-1914, 2004
- Cordeiro, C. S., Síntese e Caracterização de Biodiesel Etílico para Utilização em Motores do Ciclo-Diesel. Curitiba, 2003. 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.
- Domingos, A.K. Otimização da Etanolise do Óleo de *Raphanus sativus* L. e Avaliação de sua Estabilidade à Oxidação. Curitiba, 2005. 110p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
- Guimarães, J. L., Satyanarayana, K. G., Wypych, F., Ramos, L. P. Patente requerida, 2005. <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm> (acesso em 15 de junho de 2005)
- Kucek, K.T. Otimização da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja em Meio Alcalino. Curitiba, 2004. 102p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
- Lai, M.D., Li, J., Yang, J., et al. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite. *Polymer International*, v.53, n.10, p.1479-1484, 2004
- Mathew, A.P., Oksman, K., Sain, M., Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, v.97, n.5, p.2014-2025, 2005
- Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K. All-cellulose Composite, *Macromolecules*, v.37, p.7683-7687, 2004.
- Puglia, D., Tomassucci, A., Kenny, J.M. Processing, properties and stability of biodegradable composites based on Mater-Bi-(R) and cellulose fibres. *Polymers for Advanced Technologies*, v.14, n.11-12, p.749-756, 2003
- Saad, E.B. Etanolise de Óleo de Milho Empregando Catálise Alcalina e Enzimática. Curitiba, 2005. 97p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
- Shamaia, K., Bianco-Peledb, H., Shimonic, E. Polymorphism of resistant starch type III, *Carbohydrate Polymers*, v.54, p.363–369, 2003
- Shibata, S., Cao, Y., Fukumoto, I. Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: Effects of fiber volume and length on flexural properties. *Polymer Testing*, v.24, n.8, p.1005-1011, 2005
- Takagi, H., Ichihara, Y. Effect of fiber length on mechanical properties of "green" composites using a starch-based resin and short bamboo fibers. *JSME International Journal Series A-Solid Mechanics and Material Engineering*, v.47, n.4, p.551-555, 2004
- Zagonel, G.F. Obtenção e Caracterização de Biocombustíveis a partir da Transesterificação Etílica de Óleo de Soja. Curitiba, 2000. 95p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná.

Compósitos Termomoldados Derivados de Amido Plastificado com Resíduos do Processo de Trans-esterificação de Óleos e Gorduras e Reforçados com Fibras Vegetais

Guimarães, José Luis; Cursino, Ana Cristina Trindade; Satyanarayana, Kestur Gundappa; Ramos, Luiz Pereira; Sierakowski, Maria Rita e Wypych, Fernando
Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, C.P. 19081, 81531-990, Curitiba, PR, Brasil.

Resumo – Devido a crescente produção de biodiesel para atender o mercado, esforços têm sido concentrados na valorização dos seus co-produtos (glicerina e tortas), sendo que uma especial atenção tem sido à torta de mamona. O presente trabalho demonstra resultados preliminares do comportamento mecânico de compósitos preparados a partir do amido plastificado com resíduos brutos do processo de trans-esterificação de óleos e gorduras, com adições de diferentes percentagens de fibras vegetais, inclusive de torta de mamona. Os compósitos foram termomoldados em prensa hidráulica, dotada de aquecimento e refrigeração, e posteriormente caracterizadas por diferentes técnicas analíticas e comportamento mecânico. Resultados preliminares demonstraram que os compósitos termomoldados, os quais foram preparados a partir dos resíduos brutos, apresentam boas propriedades mecânicas e pode representar uma boa alternativa para a agregação de valor a estes co-produtos.

Palavras-Chave: compósitos biodegradáveis, biodiesel, termomoldagem

1. Introdução

Compósitos são definidos como materiais que apresentam duas ou mais fases distintas e são classificados em naturais e artificiais. A preparação de compósitos biodegradáveis pode ser feita utilizando-se basicamente três matérias primas principais: um biopolímero (amido, PHB, PLA, etc.), um plastificante (glicerol, polióis, etanolamina, etc.) e fibras vegetais (bananeira, bambú, cana de açúcar, celulose microcristalina, sisal, curauá, etc.) (Alvarez, 2004; Lai, 2004; Mathew, 2005; Puglia, 2003; Shibata, 2005; Takagi, 2004). Os compósitos têm uma grande vantagem sobre outros materiais estruturais, pois são moldados com formas complexas e facilmente adaptáveis aos processos atualmente utilizados. Compósitos derivados do amido plastificado possuem características atraentes, tais como: disponibilidade natural, biodegradabilidade, baixo custo e diferentes propósitos.

A necessidade crescente na produção do biodiesel no Brasil gera como co-produto principal a glicerina (cerca de 12% em massa em relação ao óleo ou gordura), podendo esta ser purificada e utilizada por diferentes segmentos da indústria. No entanto, a utilização deste co-produto na forma bruta é considerada altamente desejável. No Brasil, a região Nordeste utiliza o óleo de mamona na produção do biodiesel que, além do glicerol, gera resíduos sólidos que também podem ser utilizados na produção de compósitos. Para dar destino à glicerina bruta e ao resíduo sólido, advindo do processo de fabricação de biodiesel, o presente trabalho descreve a preparação e caracterização de compósitos baseados em amido/torta de mamona, plastificados com glicerina bruta e reforçados com fibras vegetais.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação das amostras

O amido utilizado foi doado pela empresa Corn Products Brasil, denominado Amidex-3001. Foram utilizados dois diferentes tipos de plastificantes, um glicerol de grau analítico (P.A.) da marca Synth e glicerina bruta advinda do processo de trans-esterificação de óleo e gorduras. Os agentes de reforço foram as fibras vegetais do caule da bananeira, do bagaço de cana-de-açúcar e da torta de mamona. A torta de mamona, devido ao seu alto teor de proteínas e matéria orgânica, foi avaliada como substituinte parcial ou total do amido, passando a sofrer um processo de plastificação direta com a glicerina bruta. Detalhes do processamento e as proporções utilizadas na produção não foram divulgados em função da tecnologia estar em processo de patenteamento (Guimarães, Cursino, Satyanarayana, Ramos e Wypych, 2007). Genericamente, as fibras vegetais foram moídas em moinho de facas, adicionadas aos demais reagentes e homogeneizadas em um misturador mecânico de haletas.

O processo de tratamento das fibras utilizadas em alguns experimentos consistiu da remoção de ceras através de um refluxo em n-hexano, filtragem e secagem da fibra a 60°C por 24 horas. Uma prensa hidráulica SOLAB, dotada de aquecimento e acoplada a um banho termostaticado, foi utilizada para a prensagem dos compósitos.

As placas (120 x 120 mm) foram prensadas em molde de aço inox sob pressão constante entre 3 a 7 ton e temperaturas entre 150-170°C, por tempos variáveis. A Tabela 1 mostra as composições percentuais dos compósitos estudados.

Tabela 1 - Composição Percentual dos Compósitos

Compósitos *	Amido	Glicerol	Fibra
	Porcentagem / tipo	Porcentagem / tipo	Porcentagem / tipo
1- B-3	45%A-3001	30%/ Pa Synth	25% banana sem tratamento
2- B-6	40% A-3001	30% glicerina bruta	30% banana sem tratamento
3- B-8	45% A-3001	30% glicerina bruta	25% banana sem tratamento
4- B-11	45% A-3001	30% glicerina bruta	25% cana sem tratamento
5- B-13	45% torta de mamona	30% glicerina bruta	25% cana com tratamento
6- B-14	45% torta de mamona	30% glicerina bruta	25% banana com tratamento
7- B-21	45% torta de mamona	30% glicerina bruta	25% cana sem tratamento
8- B-22	50% torta de mamona	30% glicerina bruta	20% cana com tratamento

A-3001 = amido Amidex; * as numerações são as mesmas adotadas na tese de doutorado de J.L. Guimarães.

2.2. Caracterizações

Um analisador termogravimétrico de marca Netzsch modelo TGA 209 foi utilizado para medir a perda de massa de água nos amidos em função da temperatura. As amostras foram aquecidas até 800°C, com velocidade de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar (20 mL/min). Para a análise das fibras, utilizou-se um analisador Shimadzu model TGA-50TA. Foram analisadas amostras de aproximadamente 8 mg, aquecidas de 25 a 800°C, com velocidade de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de ar (20 mL/min). Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Tração modelo DL-2000, marca EMIC, utilizando-se uma célula de carga de 500 g e velocidade de 1 mm/min.

3. Resultados e Discussão

Como o teor de umidade influencia negativamente na propriedade mecânica dos compósitos, esses valores foram determinados para o amido (10,8%), torta de mamona (6,5%), glicerol (0%), glicerina bruta (8%), fibra de bananeira (5%) e fibra de bagaço de cana-de-açúcar (7%). Antes da confecção dos compósitos, as fibras foram secas em estufa a 60°C por 24 horas. Por outro lado, a glicerina bruta empregada nos ensaios consistiu de uma mistura de glicerol (cerca de 85%), água, resíduos de óleo/gordura, sub-produtos da reação de trans-esterificação e catalisador alcalino.

A análise térmica forneceu pistas importantes a respeito do teor de umidade e temperaturas máximas de processamento destas matrizes. Na Figura 1, observa-se que o amido, a torta de mamona e as fibras vegetais (banana e cana) apresentaram dois processos de decomposição exotérmicos, sendo que, a partir de 500°C, somente resíduos minerais foram observados. Os resíduos minerais encontrados para o amido e torta de mamona sem tratamento foram de 3% e, para a fibra de banana e a fibra de bagaço de cana, de 2,9 e 0,8%, respectivamente (Guimarães, 2007).

A avaliação mecânica realizada foi baseada na tensão máxima de ruptura para os compósitos processados com diferentes proporções (Tabela 1 e Figura 2), sendo que os resultados representam médias de pelo menos três ensaios. Para avaliar o desempenho da substituição do glicerol PA pela glicerina bruta, os experimentos B-3 e B-11 foram realizados, onde semelhantes tensões máximas de rupturas foram observadas. Comparando-se o efeito da fibra bruta de bananeira (B-8) e da fibra bruta de bagaço de cana (B-11), observa-se que as fibras do bagaço apresentam um melhor desempenho. Ao utilizar-se a torta de mamona como substituinte do amido (B-13) e comparando-a com a mesma composição utilizando o amido comercial (B-11), evidencia-se a vantagem de utilizar torta de mamona, onde um aumento de desempenho de 48,8% foi observado. Na utilização de fibras tratadas (B-13) e não tratadas (B-21) de bagaço de cana com glicerina bruta e torta de mamona, observa-se

que o tratamento não é necessário. Mesmo na composição 50% de torta de mamona, 30% de glicerina bruta e 20% de fibras de cana (B-22), o desempenho foi superior ao apresentado pelas amostras obtidas com amido comercial (B-3, B-6, B-8 e B-11).

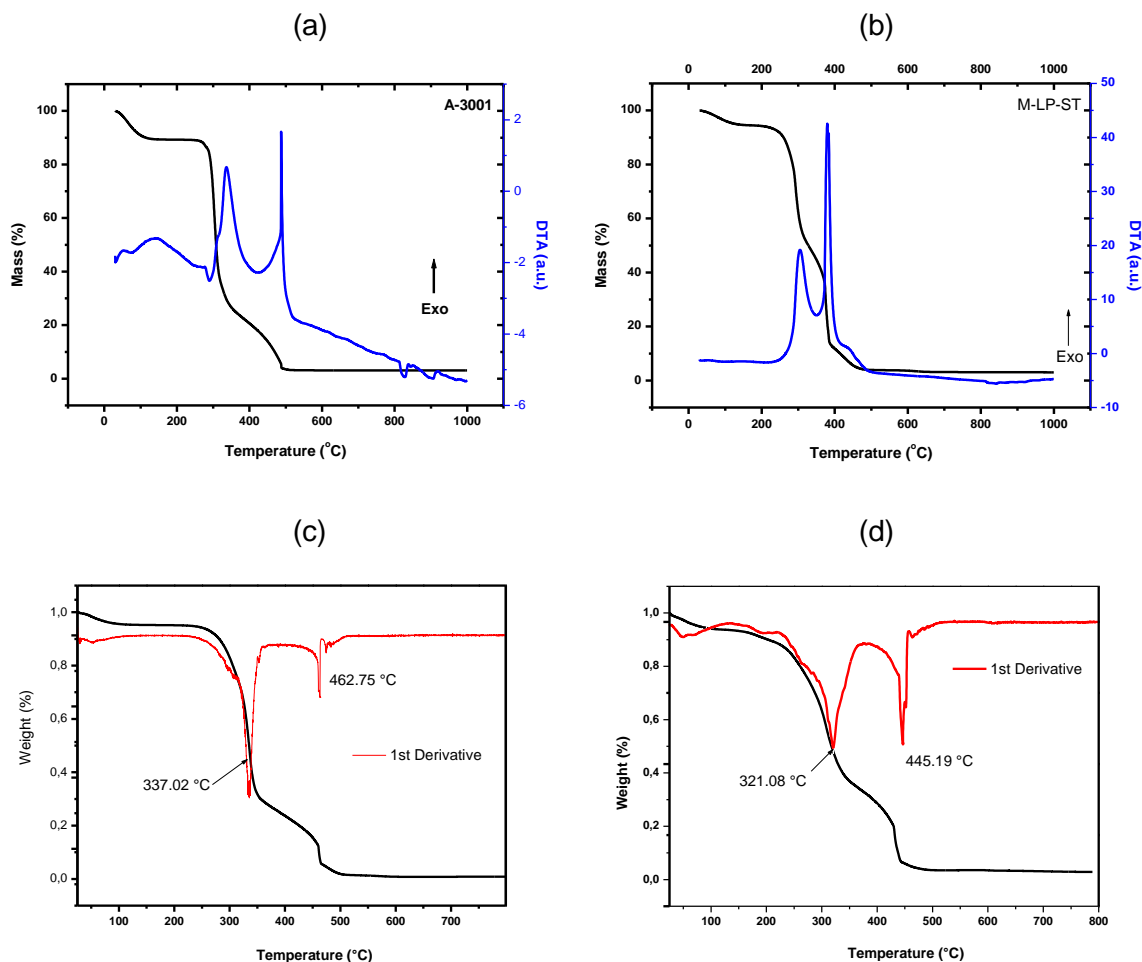


Figura 1: Curvas de análise térmica do (a) amido Amidex 3001 (TG/DTA); (b) torta de mamona (TG/DTA); (c) fibra de cana de açúcar (TG/DTG) e (d) fibra de banana (TG/DTG)

A caracterização por FTIR das fibras de banana e de cana (Figura 2a) mostra as principais regiões de absorção que podem ser interpretadas como: na região de 3700-3300 cm^{-1} observamos estiramento devido a presença de celulose e a sobreposição de uma deformação axial da presença de OH intermolecular e intramolecular. Na região de 2875 cm^{-1} observamos as deformações axiais simétricas e assimétricas de C-H de cadeia alifática. A banda de absorção de C=O de ésteres alifáticos saturados ocorre na região de 1735 cm^{-1} .

Em 1645 cm^{-1} observamos uma deformação As vibrações de deformação axial de C-O dos ésteres são na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas: C-

C(=O)–O e O–C–C, sendo que a primeira é a mais importante. Estas bandas ocorrem na região de 1300-1000 cm^{-1} .

A caracterização por FTIR do glicerol pa e da mistura de polióis (Figura 2b) mostra as principais regiões de absorção que podem ser interpretadas como: Na região de 3700-3000 cm^{-1} observamos uma banda larga devido a sobreposição de uma deformação axial da presença de OH intermolecular e intramolecular não participante da ligação hidrogênio. Na região de 3000-2800 cm^{-1} observamos as deformações axiais de C–H; uma outra deformação axial de OH ligado pode ser observada na região de 2320-2360 cm^{-1} sobreposta ao CO_2 do ar. A banda de absorção de C=O de ésteres alifáticos saturados ocorre na região de 1750-1735 cm^{-1} . As vibrações de deformação axial de C–O dos ésteres são na verdade, duas vibrações assimétricas acopladas: C–C(=O)–O e O–C–C, sendo que a primeira é a mais importante. Estas bandas ocorrem na região de 1300-1000 cm^{-1} .

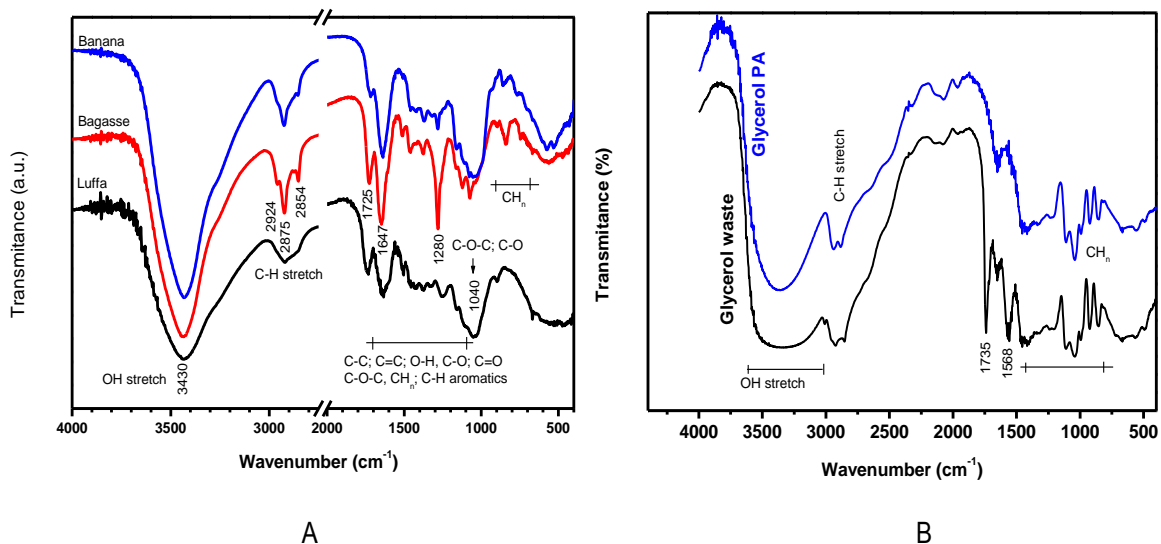


Figura 2: Espectrometria no Infra-vermelho das fibras de banana e de bagaço de cana (A) e de glicerol pa e mistura de polióis do processo de transesterificação (B).

4. Conclusão

A glicerina bruta e a torta de mamona oriundos do processo de transesterificação de óleos e gorduras mostraram-se adequados para o preparo de biocompósitos, sem a adição de aditivos que encarecem o produto final. Um dos objetivos principais foi encontrar um destino para este resíduo de glicerol que gira em torno de 12% no processo de álcoolise. Isto abre uma nova frente para o uso desse material e uma nova fonte de renda para os pequenos produtores de biodiesel, além de resultar em um compósito biodegradável que,

após sua utilização, poderá ser descartado na natureza. A avaliação das propriedades mecânicas dos materiais compósitos preparados em várias condições de temperatura, pressão e com diferentes teores de torta e plastificante está em andamento. Neste sentido, é importante ressaltar que algumas propriedades destes compósitos poderão ser ajustadas em função da escolha das variáveis corretas, ampliando as possibilidades de aplicação prática destes materiais.

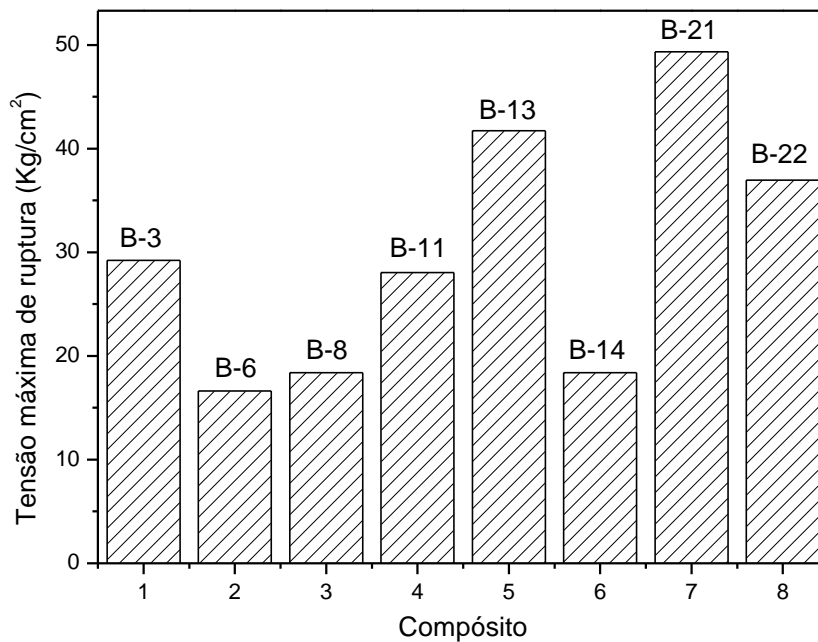


Figura 2: Dados de tensão máxima de ruptura para os diferentes compósitos (vide Tabela 1)

O compósito se enquadra no conceito da Química Verde, cujos benefícios sócio-ambientais têm motivado o desenvolvimento sustentável em todo o mundo e, de modo particular, em economias emergentes, onde apresentam os seus melhores resultados (KANDACHAR, 2002, NETRAVALI, 2003). A demanda por produtos desta natureza (compósitos biodegradáveis de baixa complexidade tecnológica) é inexorável e sua concepção se insere perfeitamente nos anseios do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, já que privilegia a agricultura familiar com insumos de aplicação direta em comunidades isoladas e de aceitação facilitada no mercado como produto de selo verde. Considerando a incorporação de 30 a 50% de torta de mamona, 30% de glicerina bruta oriunda da reação de transesterificação nos compósitos produzidos, esta proposta poderá resolver grande parte do volume gerado pela produção de biodiesel, atuando como regulador de mercado e valorizando recursos locais dantes considerados passivos ambientais de impacto bastante considerável.

Estudos estão sendo realizados no sentido de avaliar a toxicidade dos compósitos obtidos e de otimizar os teores dos compostos e suas condições de preparo, através de

planejamentos fatoriais. Além disto, testes de biodegradabilidade estão sendo conduzidos com os compósitos termomoldados.

5. Agradecimentos

Ao Sr. Leonardo Biancolini, da empresa Electrolux, pelos ensaios de tração, à Profa. Dra. Elisabete Frollini (Depto. de Química – USP – São Carlos), pelos ensaios de análise térmica e composição química, à Corn Products Brasil, pela doação do amido, e ao órgãos de fomento CNPq, Finep e Capes, pelo apoio financeiro.

6. Referências

- ALVAREZ, V.A.; TERENCE, A.; KENNY, J.M.; et al. Melt rheological behavior of starch-based matrix composites reinforced with short sisal fibers. *Polymer engineering and science*. v. 44, p. 1907-1914, 2004.
- GUIMARÃES, J.L; FROLLINI, E.; DA SILVA, C.G., WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Studies on Lignocellulosic Fibers of Brazil Part V: Chemical, structural characterization and thermal behavior of banana, sugarcane bagasse and *Luffa cylindrica* fibers, em redação.
- KANDACHAR, P.V. in *Proc. Materials Design and Production Processes for Low cost Housing*, p. 25-29, 2002, Bangalore(India) organized by UNIDO, ICS (Italy), ICAMT and BMTPC (India).
- LAI, M.D.; LI, J.; YANG, J, et al. The morphology and thermal properties of multi-walled carbon nanotube and poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) composite. *Polymer international*, v. 53, p. 1479-1484, 2004.
- MATHEW, A.P.; OKSMAN, K.; SAIN, M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC), *Journal of applied polymer science*, v. 97, p. 2014-2025, 2005.
- NETRAVALI, A.N.; CHABBA, S. Composites get Greener, *Materials Today*, v. 57, p. 22-29, 2003.
- PUGLIA, D.; TOMASSUCCI, A.; KENNY, J.M. Processing, properties and stability of biodegradable composites based on mater-bi-(r) and cellulose fibres, *Polymers for advanced technologies*, v. 14, p. 749-756, 2003.
- SHIBATA, S.; CAO, Y.; FUKUMOTO, I. Press forming of short natural fiber-reinforced biodegradable resin: effects of fiber volume and length on flexural properties, *Polymer testing*, v. 24, p. 1005-1011, 2005

TAKAGI, H.; ICHIHARA, Y. Effect of fiber length on mechanical properties of "green" composites using a starch-based resin and short bamboo fibers, *JSME international journal series a-solid mechanics and material engineering*, v. 47, p. 551-555, 2004.

Compósitos derivados de amidos modificados e torta de mamona, plastificados com polióis da produção do biodiesel.

José L. Guimarães (PG)¹, Ana Cristina T. Cursino (IC)², Kestur Gundappa Satyanarayana (PQ)², Luiz Pereira Ramos (PQ)², Maria Rita Sierakowski (PQ)² e Fernando Wypych (PQ)^{2*}.

¹Laboratório de Tribologia e Revestimentos, ²Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR – C.P. 19081, 81531-990 - Curitiba, PR.

Palavras Chave: compósito, torta de mamona, biodiesel.

Introdução

Compósitos são materiais que apresentam duas ou mais fases distintas e são classificados em naturais e artificiais. Têm grande vantagem sobre outros materiais estruturais, pois são moldados com formas complexas e facilmente adaptáveis aos processos atualmente utilizados. Os compósitos se enquadram no conceito da Química Verde, pois apresentam ótimas propriedades e podem ser degradados por microorganismos em tempos menores do que os polímeros convencionais.

A crescente na produção do biodiesel no Brasil gera como co-produto a glicerol (cerca de 12% m/m em relação ao óleo ou gordura), podendo este ser purificado e utilizado pelos diferentes segmentos da indústria. No Brasil a região Nordeste utiliza o óleo de mamona para a produção do biodiesel que, além do glicerol, gera resíduos sólidos que podem ser utilizados na produção de compósitos. Para dar destino ao glicerol e ao resíduo sólido, advindo deste processo, o presente trabalho descreve a preparação e caracterização de compósitos baseados em amido/torta de mamona, plastificados com glicerol bruto e reforçados com fibras vegetais.

Resultados e Discussão

Como o teor de umidade influencia negativamente na propriedade mecânica dos compósitos, esses valores foram determinados para: os amidos modificados 2(9,3%), 3(12,5%), 5(12%) e 8(12,2%), a torta de mamona (6,5%), glicerol bruto (8%) e fibra de banana (5%) e fibra de *Luffa cylindrica* (3%). Antes da confecção dos compósitos, as fibras foram secas em estufa a 65°C por 24 horas. O glicerol bruto consiste de uma mistura de glicerol, água, resíduos de óleo/gordura, sub-produtos da reação de transesterificação.

Na Figura 1, observa-se que os amidos modificados, a torta de mamona e as fibras vegetais (banana e *Luffa*) apresentam dois processos de decomposição exotérmicos, sendo que, a partir de 500°C, somente resíduos minerais são observados. Os resíduos minerais encontrados para os amidos modificados, torta de mamona sem tratamento não excederam 3% e para as fibras de banana e *Luffa*

foram em torno de 2,9 e 0,8%, respectivamente (Guimarães, 2007).

A avaliação mecânica realizada foi baseada na tensão máxima de ruptura para os compósitos processados com diferentes proporções (tabela 1 e figura 2), sendo que os resultados são médias de pelo menos três ensaios

Tabela 1 - Composição Percentual dos Compósitos

Compósitos	Amido/Torta	Glicerol Bruto	Fibra
B-2	20%-AM-2/20-MST	30%	30% banana
B-3	20%-AM-3/20-MST	30%	30% banana
B-5	20%-AM-5/20-MST	30%	30% banana
B-8	20%-AM-8/20-MST	30%	30% banana
L-2	20%-AM-2/20-MST	30%	30% Luffa
L-3	20%-AM-3/20-MST	30%	30% Luffa
L-5	20%-AM-5/20-MST	30%	30% Luffa
L-8	20%-AM-8/20-MST	30%	30% Luffa

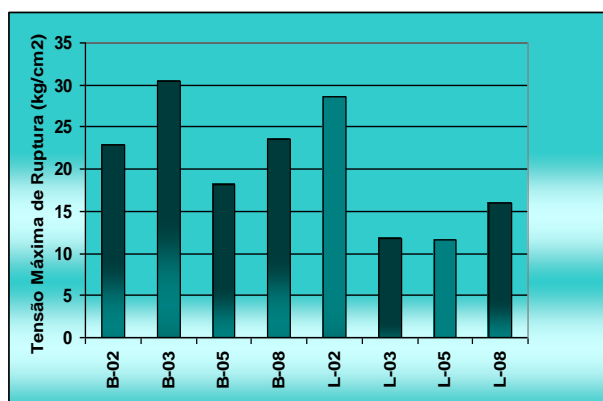


Figura 2: Dados de tensão máxima de ruptura para os diferentes compósitos (vide Tabela 1)

Comparando-se o efeito da fibra de banana bruta (B-2, 3, 5 e 8) e a fibra de *Luffa*, observou-se que com exceção das composições B-02/L-02 o compósito com a fibra de banana apresentou melhores desempenhos, visto que a matriz foi mantida. Evidencia-se a vantagem de utilizar a torta de mamona com fibras de banana, onde foi observado

XV Encontro de Química da Região Sul (XV SBQ Sul)
 aumento de desempenho de 18% para B-03 em relação ao L-03, de 6,5% do B-05 em relação ao L-05 e de 12,5% do B-08 em relação ao L-08.

Conclusões

O glicerol bruto e a torta de mamona oriundos do processo de fabricação do biodiesel e da transesterificação de óleos e gorduras mostraram-se adequados para preparar biocompósitos, sem a adição de aditivos que encarecem o produto final.

Os compósitos se enquadram no conceito da Química Verde, cujos benefícios sócio-ambientais têm motivado o desenvolvimento sustentável em todo o mundo e, de modo particular, em economias emergentes, onde apresentam os seus melhores resultados (KANDACHAR, 2002, NETRAVALI, 2003).

Os compósitos de amidos modificados/glicerol bruto/fibra de bananeira e *Luffa* são homogêneos, apresentaram-se como uma ótima alternativa para a matriz dos compósitos melhorando, em muitos casos, suas propriedades e dependendo da necessidade de aplicação, podem ser reestruturados além disso, são biodegradáveis.

Considerando a incorporação de 20% de torta de mamona, 30% de glicerol bruto oriundo da reação de trans-esterificação, nos compósitos produzidos, esta proposta poderá resolver grande parte do volume gerado pela produção de biodiesel, atuando como regulador de mercado e valorizando recursos locais considerados passivos ambientais de impacto bastante considerável.

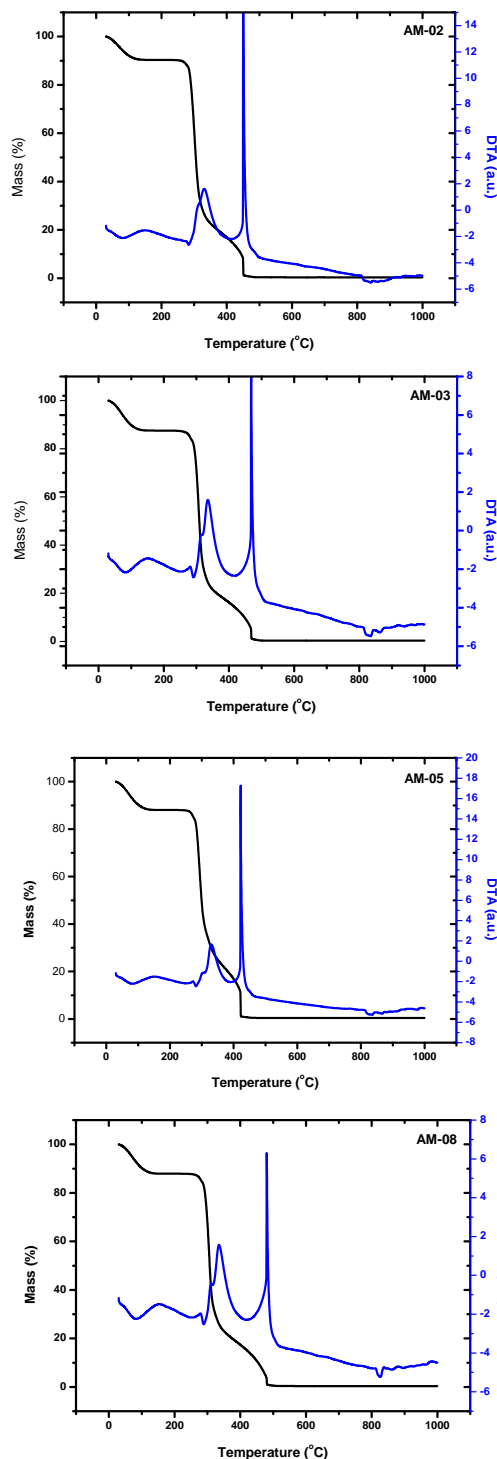
Agradecimentos

Os autores agradecem ao Sr. Leonardo Biancolini da empresa Electrolux pelos ensaios de tração e aos órgãos financiadores CNPq, CAPES e a UFPR.

¹ Satyanarayana, K.G., Sukumaran, K., Pillai, S.G.K., Rohatgi, P.K., *Fabrication and properties of natural fibre polymer composites*, *Composite*, 1986, 17(4), 329-333..

² Curvelo, A.A.S., de Carvalho, A.J.F., Agnelli, J.A.M., *Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results*, *Carbohydrate Polymers*, 2001, 45, 183-188.

³ Guimarães, J.L.; Satyanarayana, K.G.; Wypych, F.; Ramos, L.P.: Cursino, A.C.T. patente submetida, 2006.



Compósitos derivados de amidos modificados e torta de mamona, plastificados com glicerol recuperado da produção do biodiesel.

NÃO PREENCHER

Ana Cristina T. Cursino (IC), José L. Guimarães (PG), Kestur Gundappa Satyanarayana (PQ), Luiz Pereira Ramos (PQ), Maria Rita Sierakowski (PQ) e Fernando Wypych (PQ)*.

Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR – C.P. 19081, 81531-990 - Curitiba, PR.

Palavras Chave: compósito, torta de mamona, biodiesel.

Resumo: Compósitos são materiais que apresentam duas ou mais fases distintas e são classificados em naturais e artificiais. Têm grande vantagem sobre outros materiais estruturais, pois são moldados com formas complexas e facilmente adaptáveis aos processos atualmente utilizados. Neste trabalho é investigado o uso da torta de mamona, com ou sem tratamento, como agente de reforço adicionado ao amido modificado, os quais foram plastificados com glicerol recuperado da produção de biodiesel.