

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARINA MIEKO NISHIDATE KUMODE

**POTENCIAL DO USO DA TORTA DE MAMONA (*Ricinus communis* L.) COMO  
MATRIZ PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Florestal, Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Graciela I. Muniz Bolzon  
Co-orientadores: Dr. Washington L. E. Magalhães  
Dr. Kestur G. Satyanarayana

CURITIBA  
2013

Ficha catalográfica elaborada por Denis Uezu – CRB 1720/PR

Kumode, Marina Mieko Nishidate

Potencial do uso da torta de mamona (*Ricinus communis L.*) como matriz para produção de compósitos e nanocompósitos / Marina Mieko Nishidate Kumode. – 2013

95 f. : il.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Graciela I. Muniz Bolzon

Coorientadores: Dr. Washington L. E. Magalhães

Dr. Kestur G. Satyanarayana

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 12/08/2013.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Mamona. 2. Materiais compostos. 3. Resíduos vegetais. 4. Torta oleaginosa. 5. Teses. I. Bolzon, Graciela I. Muniz. II. Magalhães, Washington Luiz Esteves. III. Satyanarayana, Kestur Gundappa. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

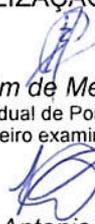
CDD – 634.9

CDU – 634.0.89

**PARECER**

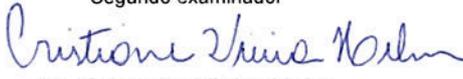
Defesa nº. 981

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Marina Mieko Nishidate Kumode* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**POTENCIAL DO USO DA TORTA DE MAMONA (*Ricinus communis* L.) COMO MATRIZ PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS E NANOCOMPÓSITOS**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.



*Dr. Benjamim de Melo Carvalho*  
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG  
Primeiro examinador

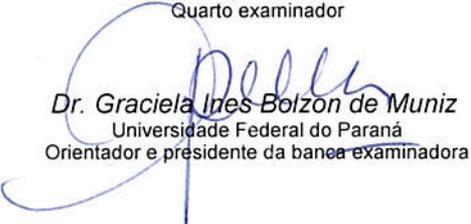
*Dr. Luís Antonio Pinheiro*  
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)  
Segundo examinador



*Dr. Cristiane Vieira Helm*  
EMBRAPA Florestas  
Terceiro examinador



*Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães*  
Embrapa/Florestas  
Quarto examinador



*Dr. Graciela Ines Bolzon de Muniz*  
Universidade Federal do Paraná  
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 12 de agosto de 2013.



Antonio Carlos Batista  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal  
Carlos Roberto Sanquetta  
Vice-coordenador do curso

Aos meus pais, pelo amor incondicional;  
Aos meus irmãos, pelo incentivo e apoio;  
Aos meus filhos, Fernando e Priscilla,  
que dão sentido a minha vida.

DEDICO.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Paraná pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal pela possibilidade de ampliar meus estudos e conhecimentos.

Expresso meus agradecimentos à minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Graciela I. Bolzon de Muñiz, Coordenadora de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação e do Laboratório de Qualidade da Madeira e SINANO, que não só me aceitou como sua orientada, mas também me guiou neste trabalho com todo o profissionalismo, respeito, compreensão, amizade e carinho.

Meus agradecimentos também são direcionados ao Dr. Washington L. E. de Magalhães, um dos meus co orientadores e Chefe de Pesquisa e Desenvolvimento da EMBRAPA Florestas, o qual disponibilizou as instalações experimentais da Embrapa e me ajudou de forma contínua no desenvolvimento desta tese. Obrigada pela confiança e amizade demonstrada através de sua co orientação.

Tenho a sorte de ter um grande pesquisador Dr. Kestur Gundappa Satyanarayana como outro co orientador por sua sabedoria, excelente orientação e capacidade na elaboração de métodos científicos de pesquisa. Na verdade, o trabalho do curso ministrado por ele em “Materiais Compósitos” na UFPR foi o ponto de partida para este trabalho de tese. Agradeço a este grande professor pela sua compreensão, apoio e estímulo, bem como ajuda irrestrita que tem prestado em todo o meu trabalho.

Reconheço a ajuda e expresso meus agradecimentos ao Dr. Edilson Batista de Oliveira, pesquisador da EMBRAPA Florestas e à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosilani Trianoski do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da Universidade Federal do Paraná e Vice-Coordenadora do Laboratório de Painéis de Madeira – UFPR, pelo processamento e interpretação da análise estatística. Agradeço a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Rosilani Trianoski também pelo ajuda e incentivo diário para o término deste trabalho.

Ao coordenador do curso de Engenharia Florestal da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Prof. Dr. Márcio Coraiola, por compreender minhas ausências.

Agradeço a Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Silvana Nisgoski, por sua amizade e pelo apoio constante no decorrer desse trabalho.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná e da Universidade Estadual de Ponta Grossa pelo grande auxílio na obtenção de imagens necessárias ao estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes/REUNI pelo suporte financeiro concedido

À empresa Óleos Azevedo Indústria e Comércio pelo fornecimento da torta de mamona utilizado na pesquisa e ao Prof. Umberto Klock pelo fornecimento da madeira de balsa e disponibilização do Laboratório de Química da Madeira.

À Msc. Elaine Lengowski, Eng<sup>o</sup>. Ramiro e o acadêmico Adriano Fiorese pelo auxílio nos ensaios realizados.

Também gostaria de deixar registrado o meu agradecimento a Tielidy Angelina Lima de Moraes, Dr<sup>a</sup>. Patrícia Raquel Silva, Isabel Santos, Dayanne Regina Mendes, do Laboratório de Tecnologia da Madeira e do Laboratório Tecnologia de Produtos não Madeiráveis da EMBRAPA Florestas, Colombo, pela ajuda e apoio sempre que necessário durante a execução do meu trabalho.

Agradeço a todos que ajudaram e me incentivaram, direta ou indiretamente durante este trabalho de tese.

Por último, mas não menos importante, agradeço ao Todo Poderoso, DEUS, que tem sido gentil e deu toda a força para trilhar o meu caminho guiando os meus passos para alcançar o meu objetivo.

Marina Mieko Nishidate Kumode

## BIOGRAFIA

Tecnóloga em Construção Civil - Modalidade Edificações pela Faculdade de Tecnologia de São Paulo- FATEC (1978-1982). Especialista em Economia Empresarial pela Faculdade São Judas Tadeu, São Paulo, SP. Engenheira Industrial Madeireira pela Universidade Federal do Paraná (2001-2005). Em março de 2006 ingressou no Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná, onde desenvolveu projeto de pesquisa na área de Biodegradação de Madeiras, sob o título “Análise dos Postes de Madeira Tratada na Ilha do Mel”. Em 2008 defendeu a dissertação e ingressou para o doutorado em março de 2009. Nesta data iniciou o doutorado com o projeto “Potencial do uso da Torta de Mamona (*Ricinus communis* L.) como Matriz para Compósito Plasticizada com Glicerol e Nanocompósitos Reforçados com Nanofibrilas de Celulose”. Atualmente integra o quadro de docentes do curso de Engenharia Florestal na área de Tecnologia Florestal da Pontifícia Universidade Católica do Paraná.

KUMODE, MARINA MIEKO NISHIDATE. **POTENCIAL DO USO DA TORTA DE MAMONA (*Ricinus communis* L.) COMO MATRIZ PARA PRODUÇÃO DE COMPÓSITO E NANOCOMPÓSITOS.** Tese de doutorado. Pós-Graduação em Engenharia Florestal – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

## RESUMO

Durante as últimas décadas, tem aumentado os problemas ambientais causados pelo grande consumo de petróleo, um produto não-renovável, base de materiais plásticos e isso têm despertado interesse na comunidade científica na busca de novos materiais. Esses materiais devem ter as características de renovabilidade, fácil biodegradabilidade, com propriedades específicas comparáveis e, claro, de baixo custo e que causem menor impacto ambiental. O desenvolvimento destes novos materiais é possível com o uso dos recursos naturais oriundos de fontes renováveis, incluindo subprodutos da agroindústria, a fim de mitigar os problemas ambientais do mundo de hoje. Entre muitos desses subprodutos renováveis da agroindústria, a torta de mamona têm recebido atenção especial devido ao aumento da utilização de óleo de rícino, principalmente para a produção do biodiesel. No Brasil, devido ao incentivo para utilização do biodiesel, produz grandes quantidades de resíduos durante a extração de óleo, este resíduo denominado de torta de mamona. O presente estudo teve por finalidade encontrar o potencial uso da torta de mamona (*Ricinus communis* L.), para desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos. Em ambos os casos, o glicerol foi utilizado como agente plastificante. Os compósitos foram preparados com duas granulometrias de torta de mamona variando as quantidades entre (75-85%), e diferentes quantidades de glicerol entre (15-25%), por termomoldagem, aplicando cargas e temperaturas constantes para tempos de prensagens diferentes. Para esta finalidade a torta de mamona foi caracterizada físico e quimicamente. Para o glicerol foi utilizada caracterização do fabricante. Em seguida, os compósitos obtidos foram caracterizados pelas propriedades mecânicas e físicas. Para compreender as propriedades mecânicas observadas, estudos fractográficos dos compósitos foram realizados utilizando microscópio eletrônico de varredura. Na segunda fase, as nanofibrilas de celulose obtidas a partir da madeira de balsa (*Ochroma pyramidale* (Cav.)) foram preparadas por métodos químicos e mecânicos e caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão. Os nanocompósitos foram preparados utilizando torta de mamona plasticizada com uma quantidade fixa de glicerol e diferentes proporções de nanofibrilas (2%,5% e 10% em massa) por termomoldagem e caracterizado por propriedades mecânicas, físicas e pela morfologia da superfície da região de fratura. Os resultados mostraram que o aumento da adição de nanofibrila resultou em aumento do módulo de flexão, a absorção de água e inchamento em espessura dos nanocompósito sobre a matriz. Os estudos acima mostraram claramente que o objetivo do presente estudo foi alcançado, portanto a torta de mamona pode ser utilizada para o desenvolvimento de compósitos e nanocompósitos.

**Palavras-chave:** Torta de mamona. Glicerol. Nanofibrilas. Termomoldagem. Compósitos e Nanocompósito. Propriedades mecânicas. Propriedades físicas.

## ABSTRACT

During the last decade or so increasing environmental problems caused by the huge consumption of non-renewable and high cost petroleum based plastic materials have been forcing the scientific community with enhanced interest in the search of new materials. Such materials should have the characteristics of renewability, ease of biodegradability, with comparable specific properties and of course of low cost and cause very low environmental impact. This type of development of new materials has been possible with the use of the natural resources originating from of renewable sources including agro-industrial by-products in order to mitigate the environmental issues of today's world. Amongst many such renewable agro-industrial by-products, cake of castor bean needs some attention due to increasing use of castor oil particularly its use in the production of biodiesel in Brazil, which produces the large amount of residues in the form of cake produced during the extraction of this oil. With the above background, the present studies focuses on finding the potential of the cake obtained from the castor bean (*Ricinus comunis L.*), a residue of the castor oil production, in the development of both micro and nano composites. In both the cases glycerin has been used as plasticizer. In the first place, micro composites have been prepared with two sizes of the bean cake varying the amounts between 75-85% with different amounts of glycerin (15-25% as plasticizer) by thermo- molding by applying different loads for different times. For this purpose both the castor bean cake and glycerin were characterized for different properties. To understand the observed mechanical properties, fractographic studies of composites have been carried out using scanning electron microscope. Both water absorption and thickness of composites increased with time of applied pressure in the case of composites containing all the three % glycerin content and castor bean cake particles of 60 mesh sizes, while these properties of composite with 80 mesh size particles for both 15 and 20% glycerol contents increased with time. These properties showed opposite trends with time of applied pressure for composites containing 25% glycerin. With these it has been possible to optimize the processing conditions to obtain micro composites with optimal properties. In the second phase, nano cellulose of raft wood [*Ochroma pyramidale (Cav.)*] was prepared by chemical and mechanical methods and characterized for different properties of the obtained nano fibers. Then nano composites were prepared using these in different amounts (2,5 and 10 wt. %)with plasticized castor bean cake with fixed amount of glycerin by thermo-molding and characterized for flexural properties and water absorption. It was observed that with increasing amount of nano fiber addition resulted in enhancement of flexural modulus, water absorption and thickness of nano-composites over the matrix. The above studies have clearly met the objective of the present study, viz., the potential of castor bean cake in the development of both micro and nano composites.

**Keywords:** Castor bean cake, Glycerin, Nano Cellulose, Thermo-molding, Composites and Nano Composites, Mechanical Properties, Physic Properties.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	MAMONA E SEMENTE.....	19
FIGURA 2	MEV DA SUPERFÍCIE (A) DO AMIDO GRANULAR E (B) DO AMIDO TPS COM GRÃOS DESESTRUTURADOS.....	23
FIGURA 3	FONTES E MOLÉCULAS DE CELULOSE. DETALHES DA ESTRUTURA DE FIBRA CELULÓSICA COM ÊNFASE SOBRE AS MICROFIBRILAS DE CELULOSE.....	28
FIGURA 4	MORFOLOGIA DA FOLHA DE CONÍFERAS BRANQUEADAS DE POLPA KRAFT, REFINADA OITO VEZES E CELULOSE MICRO FIBRILADA (MFC).....	29
FIGURA 5	FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICO DA TORTA DE MAMONA.....	33
FIGURA 6	CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DA TORTA DE MAMONA.....	34
FIGURA 7	MOLDES METÁLICOS E PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS. ....	41
FIGURA 8	CLIMATIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	42
FIGURA 9	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES DE SUPERFÍCIE (MEV) NA REGIÃO DE FRATURA.....	43
FIGURA 10	RENDIMENTO DA TORTA DE MAMONA.....	45
FIGURA 11	MEV DA TORTA DE MAMONA EM DISTINTAS MAGNIFICAÇÕES.....	49
FIGURA 12	MEV DOS GRÃOS DE AMIDO DE (a) MANDIOCA e (b) MILHO.....	50
FIGURA 13	PERFIL DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA TORTA DE MAMONA E A DERIVADA DA MASSA RESIDUAL.....	51
FIGURA 14	MEV DA REGIÃO DE FRATURA DE COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	53
FIGURA 15	ESPECTRO DE DISPERSÃO DE ELÉTRONS DA REGIÃO DE FRATURA DE COMPÓSITO DE TORTA DE MAMONA	

	GLICEROL MOSTRADO NA FIGURA 13 F.....	54
FIGURA 16	ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPONENTES DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL.....	59
FIGURA 17	INCHAMENTO EM ESPESSURA DOS COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E GLICERIL.....	60
FIGURA 18	VALORES MÉDIOS DE TENSÃO À FLEXÃO.....	65
FIGURA 19	VALORES MÉDIOS DO MÓDULO DE FLEXÃO.....	65
FIGURA 20	RESULTADOS MÉDIOS DE TENSÃO MÁXIMA.....	70
FIGURA 21	RESULTADOS MÉDIOS DO MÓDULO DE ELASTICIDADE À TRAÇÃO.....	70
FIGURA 22	ETAPAS ENVOLVIDAS NA PREPARAÇÃO DE NANONOFIBRILAS DE CELULOSE A PARTIR DA MADEIRA DE Balsa.....	73
FIGURA 23	MET DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE.....	78
FIGURA 24	MEV DA REGIÃO DE FRATURA DO COMPÓSITO E NANOCOMPÓSITOS.....	83

..

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA GLICERINA.....	38
TABELA 2	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DOS COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL .....	39
TABELA 3	RESULTADOS MÉDIOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA TORTA DE MAMONA.....	46
TABELA 4	COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS INORGÂNICOS PRESENTES NO COMPÓSITO.....	55
TABELA 5	VALORES DA PROBABILIDADE DA ANOVA ( $p$ ) EM ARRANJO FATORIAL PARA ABSORÇÃO DE ÁGUA E INCHAMENTO EM ESPESSURA.....	56
TABELA 6	RESULTADOS MÉDIOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS PARA AS PROPRIEDADES ABSORÇÃO DE ÁGUA E INCHAMENTO EM ESPESSURA.....	57
TABELA 7	RESULTADOS MÉDIOS DAS INTERAÇÕES ENTRE GRANULOMETRIA, TEMPO DE PRÉNSAGEM E PERCENTUAL DE GLICEROL PARA AS PROPRIEDADES ABSORÇÃO DE ÁGUA E INCHAMENTO EM ESPESSURA.....	58
TABELA 8	VALORES DA PROBABILIDADE DA ANOVA ( $p$ ) EM ARRANJO FATORIAL PARA FLEXÃO ESTÁTICA.....	61
TABELA 9	RESULTADOS MÉDIOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS PARA AS PROPRIEDADES TENSÃO DE FLEXÃO E MÓDULO DE FLEXÃO.....	62
TABELA 10	RESULTADOS MÉDIOS DAS INTERAÇÕES PARA AS PROPRIEDADES DE TENSÃO DE FLEXÃO E MÓDULO DE FLEXÃO.....	64
TABELA 11	RESULTADOS MÉDIOS DE COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E PERCENTUAL DE GLICEROL DE 10% E 5%	66
TABELA 12	VALORES DA PROBABILIDADE DA ANOVA ( $p$ ) EM ARRANJO FATORIAL PARA TRAÇÃO.....	67

TABELA 13	VALORES MÉDIOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS PARA AS PROPRIEDADES DE TRAÇÃO.....	68
TABELA 14	VALORES MÉDIOS DAS INTERAÇÕES ENTRE AS VARIÁVEIS GRANULOMETRIA, % GLICEROL E TEMPO DE Prensagem PARA AS PROPRIEDADES DE TRAÇÃO.....	69
TABELA 15	PARÂMETROS ADOTADOS PARA OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE.....	73
TABELA 16	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	74
TABELA 17	RESULTADOS MÉDIOS DAS INTERAÇÕES ENTRE PERCENTAGENS VARIADAS DE NANOFIBRILAS PARA AS PROPRIEDADES DE MASSA ESPECÍFICA, ABSORÇÃO DE ÁGUA E INCHAMENTO EM ESPESURA.	80
TABELA 18	RESULTADOS MÉDIOS DAS INTERAÇÕES ENTRE PERCENTAGENS DE NANOFIBRILAS PARA AS PROPRIEDADES DE TENSÃO E MÓDULO DE FLEXÃO....	81

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ASTM	<i>American Society For Testing And Materials</i>
DRTG	Termogravimetria derivada
EN	Normas Europeias
FAO	<i>Food And Agriculture Organization On The United Nations</i>
Hg	Mercúrio
IUPAC	International Union For Pure And Applied Chemistry
ME	Massa específica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MOE	Módulo De Elasticidade
MPa	Mega Pascal
NCC	Nano Cristais De Celulose
NFC	Nanofibrila de celulose
nm	Nanômetro
TG	Análise termogravimétrica
TPS	Amido Termoplástico
UR	Umidade relativa
µm	Micrometro

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 ESTRUTURA DA TESE.....	17
 <b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	 <b>18</b>
2.1 MAMONA - <i>Ricinus communis</i> L.....	18
2.2 TORTA DE MAMONA.....	20
2.3. AMIDOS NATURAIS.....	21
2.4 AMIDOS PLASTICIZADO.....	23
2.5 PLASTIFICANTES.....	24
2.6 COMPÓSITOS.....	26
2.7 NANOCOMPÓSITOS.....	27
 <b>CAPÍTULO 3 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL.....</b>	 <b>32</b>
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1.1 Caracterização físico química da torta de mamona.....	32
3.1.2 Análise da morfologia da superfície da torta de mamona por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
3.1.3 Análise termogravimétrica (tg) / drtg.....	38
3.1.4 Caracterização do glicerol (glicerina) .....	38
3.1.5 Processo de produção dos compósitos.....	39
3.1.6 Caracterização dos compósitos.....	42
3.1.6.1 Análise da morfologia da superfície dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
3.1.6.2 Propriedades físicas.....	43
3.1.6.3 Propriedades mecânicas.....	44
3.1.7 Análise estatística.....	44
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
3.2.1 Caracterização físico- química da torta de mamona.....	45
3.2.2 Análises da morfologia da superfície da torta de mamona por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	48

3.2.3	Caracterização térmica da torta de mamona.....	50
3.2.4	Caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos.....	51
3.2.4.1	Caracterização das propriedades físicas dos compósitos.....	55
3.2.4.2	Caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos.....	60
<b>CAPÍTULO 4 - PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS REFORÇADOS COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE.....</b>		<b>72</b>
4.1	Materiais.....	72
4.2	Métodos.....	72
4.2.1	Preparação da nanofibrilas de celulose.....	72
4.2.2	Caracterização das nanofibrilas.....	74
4.2.3	Processo de produção dos nanocompósitos.....	74
4.2.4	Caracterização dos nanocompósitos.....	75
4.2.5	Análise estatística.....	77
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
4.3.1	Caracterizações da suspensão obtida (nanofibrilas).....	78
4.3.2	Propriedades físicas dos compósitos.....	79
4.3.3	Propriedades mecânicas.....	80
4.3.4	Microscopia da região de fratura dos nanocompósitos.....	82
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES GERAIS.....</b>		<b>85</b>
5.1	CONCLUSÕES GERAIS.....	85
5.2	SUGESTÕES GERAIS.....	87
<b>CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS.....</b>		<b>88</b>

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os crescentes problemas ambientais ocasionados pelo grande consumo de materiais plásticos têm despertado o interesse da comunidade científica na busca de novos materiais de fácil biodegradabilidade e que causem menor impacto ambiental.

O desenvolvimento de novos materiais com essas características foi possível com o uso de recursos naturais provenientes de fontes renováveis incluindo subprodutos da indústria, a fim de diminuir os problemas ambientais.

O uso de tais materiais não só atende a manutenção da sustentabilidade como encontra novas aplicabilidades com maior valor agregado, além de abordar o problema de segurança ambiental e geração de empregos, particularmente em países em desenvolvimento como o Brasil, que ocupa o quinto lugar no mundo em termos de área total e agraciado com abundância de recursos renováveis, particularmente da variedade de biomassa (SATYANARAYANA *et al.*, 2005).

Além disso, devido a várias indústrias, utilizar esses recursos em suas linhas de produção geram grande quantidade de subprodutos, e muitas vezes, são considerados resíduos. Muitos pesquisadores têm focado seus estudos para encontrar maneiras de encontrar novos destinos para esses resíduos.

No Brasil existem muitas fontes desses sub produtos renováveis oriundas da agroindústria, sendo alguns refinados e purificados (milho, mandioca, batata,) e outros não purificados, por ser considerados tóxicos para alimentação de animais. A torta de mamona é um exemplo, que tem recebido atenção devido ao aumento da utilização de óleo de rícino e também devido à sua utilização como material alternativo para a produção de bio-combustível. Com o aumento do cultivo da mamona nas áreas semi-áridas e, conseqüentemente, o volume de resíduos gerados, aumenta-se os problemas ambientais .

Para esses resíduos provenientes da indústria de extração de óleo de mamona há necessidade de encontrar uma maneira de utilizar a grande quantidade de torta obtida.

Assim, esta pesquisa tem como intuito encontrar novos usos para a torta de mamona por meio de tecnologia proposta ou misturar com plasticizante para obter compósitos à base de termoplásticos utilizando as micro fibras da torta como reforços, ou ainda, utilizar o amido como matriz termoplástica após convertê-la com um plasticizante, tanto para compósitos como para nanocompósitos. Espera-se que a metodologia possa contribuir para a redução de resíduos da agro indústria utilizada para a fabricação de produtos de maior valor agregado.

Um material compósito, que permeia quase todos os campos de aplicação requeridas pela sociedade é definida como um material composto por duas ou mais, fisicamente e / ou quimicamente, fases distintas adequadamente dispostos. Assim, pode ser dizer que um material compósito é uma mistura homogênea de dois ou mais materiais tecnicamente preparados. No compósito, a fase contínua é chamado de "matriz", enquanto que o outro denominado de reforço ou material de enchimento.

A propriedade de compósito é a soma das propriedades de ambos, matriz e reforço. Compósitos assim preparados apresentam propriedades únicas, principalmente as propriedades mecânicas que são dependentes da quantidade e da maneira em que seus componentes são distribuídos. Satyanrayana *et al.* (2011), relataram que os materiais compósitos passaram por pelo menos " cinco fases". Estas incluem: (I) compósitos sintéticos que consistem em materiais sintéticos para ambos matriz ( polímeros) e reforços (fibras de carbono, ou outros materiais não renováveis, tais como a sílica (fibra de vidro); (II) compósitos híbridos que compreendem uma combinação de dois ou mais polímeros ou uma série de reforços, para atender as demandas de combinação de propriedades em muitas aplicações; (III) de fibra de outros recursos naturais renováveis incorporados aos compósitos para substituir os reforços com base em produtos petrolíferos não renováveis e superar as limitações de desempenho e propriedades de materiais convencionais. No entanto, devido as limitações de biopolímeros, como amidos, mais atenção tem sido dada para torná-los termoplásticos, chegando assim a um material bioplástico renovável em vista da sua abundância e baixo custo, e, portanto, considerado o mais promissor plástico biodegradável (MA *et al.*, 2004). Com os atributos mencionados novas tecnologias

como os nanocompósitos também estão sendo estudados e aplicados em diversas áreas (CHOA *et al.*, 2003; SATYANRAYANA *et al.*, 2011).

Relata-se também que as fibras lignocelulósicas de tamanhos nano podem proporcionar propriedades de barreira ao gás (PETERSSON; OKSMAN, 2006); pode-se dizer que os nano compósitos são classe emergente de materiais extremamente versáteis, que podem ser preparados por uma combinação de uma variedade de recursos renováveis largamente disponíveis.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial da torta de mamona como matriz em compósitos plasticizados com glicerol e com reforço de nanofibrilas de celulose de madeira de balsa *Ochroma pyramidale* (Cav.).

Para atender o objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a torta de mamona sob os aspectos químicos, físicos, estrutura morfológica e térmica.
- Avaliar a influência da incorporação de glicerol nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos.
- Avaliar a influência da incorporação de nanofibrilas de celulose nas propriedades mecânicas e físicas dos nanocompósitos.

## 1.1 ESTRUTURA DA TESE

O presente trabalho de tese foi estruturado em 6 capítulos, conforme descrito abaixo:

Capítulo 1: Introdução da referida tese e seus objetivos.

Capítulo 2: Revisão de literatura de todo o trabalho.

Capítulo 3: Produção e caracterização de compósitos de torta de mamona e glicerol.

Capítulo 4: Produção e caracterização de nanocompósitos reforçados com nanofibrilas de celulose.

Capítulo 5: Conclusões e Sugestões.

Capítulo 6: Referências

## CAPÍTULO 2

### 2 - REVISÃO DE LITERATURA

#### 2.1 MAMONA – *Ricinus communis* L.

A mamoneira, conhecida pelos antigos egípcios há mais de 4000 anos, é denominada cientificamente como *Ricinus communis* L., família Euphorbiaceae (SCHULTZ, 1963; VIDAL; VIDAL, 1980; POPOVA ; MOSHKIN, 1986).

O Brasil de acordo com a “*Food and Agriculture Organization of the United Nations*” - FAO (2012) é o terceiro maior produtor mundial de mamona, perdendo apenas para a Índia e China.

Pode ser encontrada do Rio Grande do Sul a Amazônia sendo preponderante na região Nordeste. O Estado da Bahia é o maior produtor. (NETO, 2008; MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2012).

No Brasil existem vários cultivares ou variedades como: IAC 80, IAC 38, BRS Nordestina; BRS Paraguaçu, Guarani, Azeitona, Sangue de boi; Canela de Juriti entre outras, sendo conhecida por diversas designações como rícino, carrapateira, palma Christi, mamoneira, enxerida, em inglês por “*castor bean*” e *castor seed*, (FORNAZIERI JR, 1986; RITTNER, 1996; AZEVEDO; BELTRÃO 2007; NETO, 2008).

De acordo com Azevedo e Beltrão (2007), a variabilidade dos frutos manifesta-se na cor, na cerosidade, na forma, no tamanho, na presença ou não de papilas (acúleos) vulgarmente conhecidos como espinhos (Figura 1).

As sementes são denominadas de amiláceas devido à quantidade de substância de reserva (amido) e também apresentam proteínas (HEMERLY, 1981; FORNAZIERI, 1986). Segundo Rittner (1996), a semente é constituída por 25% de casca e 75% de polpa. Em média há entre 35 a 55% de teor de óleo presentes nas sementes.

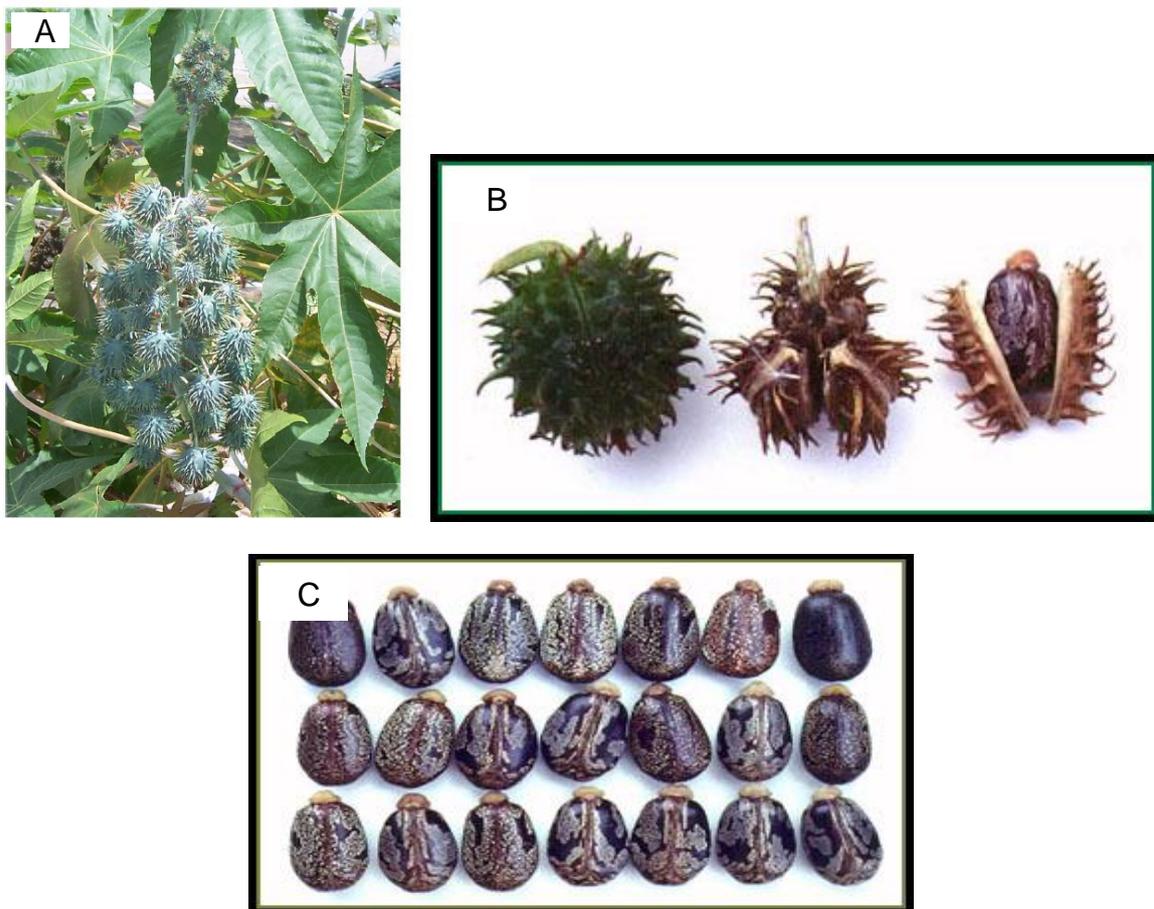


FIGURA - 1 – MAMONA E SEMENTE

Fonte(A)

[http://www.diaconia.org.br/arquivo/cultivo\\_de\\_mamona\\_agroecologica.pdf](http://www.diaconia.org.br/arquivo/cultivo_de_mamona_agroecologica.pdf)

Fonte (B) e (C) <http://azolla.fc.ul.pt/aulas/documents/Ricinuscom.pdf>

Os tecidos de reserva da semente de mamona encontram-se predominantemente no endosperma, tecido característico das Angiospermas. No endosperma, o material mais comumente armazenado são amidos, óleos e proteínas. O amido aparece em forma de grânulos de tamanhos variados, as hemiceluloses e os carboidratos encontram-se nas membranas espessadas. As proteínas estão presentes como grãos e nas células da camada de aleurona periférica ao endosperma (CARVALHO; NAKAGAWA, 1988).

A celulose é o principal constituinte das paredes celulares das sementes e forma o conjunto que se denomina fibra bruta, encontrada no tegumento e em menor quantidade no embrião e no endosperma (CARVALHO; NAKAGAWA, 1988).

O óleo se encontra na forma de glóbulos e está presente nas células das sementes oleaginosas, e para obtê-lo é necessário romper essa membrana das células (MAFRA *et al.*, 2009).

Para Hemerly (1981); Fornazieri (1986) o processamento industrial das bagas de mamona produz aproximadamente 1,28 toneladas de torta para cada tonelada de óleo extraído, que corresponde a 55% da massa das sementes. Esse valor pode variar de acordo com o teor de óleo das sementes e do processo industrial de extração do óleo.

## 2.2 TORTA DE MAMONA

A torta de mamona é definida como sólido residual resultante do processo de extração de óleo da baba, que geralmente é por prensagem direta mais reprensagem e extração por solvente. Com essas variações de processos de extração se obtêm tortas com características diferentes, especialmente no que diz respeito ao teor residual de óleo e à qualidade dos materiais proteicos presentes (RITTNER, 1996; CHIERICE; CLARO NETO, 2007).

Uma torta de boa qualidade é aquela obtida das sementes por duplo processo, primeiramente na prensa e, posteriormente, a extração por solvente (FORNAZIERI, 1986).

A torta de mamona tem sido utilizada em todo o mundo, principalmente na agricultura como adubo, uma vez que ela libera o nitrogênio lentamente e outros nutrientes para a planta, como o fósforo, potássio e cálcio (HEMERLY, 1981; FORNAZIERI, 1986; SEVERINO, 2005).

Devido ao seu alto teor de proteínas pode ser utilizado como ração animal, no entanto, até o momento seu uso é restrito devido à presença de compostos tóxicos e alergênicos em sua composição (RITTNER, 1996). A toxidez da torta de mamona se deve a três fontes: uma proteína extremamente tóxica, denominada ricina, um alergênico CB-1A (*Castor Bean Allergen*), e um alcalóide de baixa toxidez, denominado ricinina.

A ricina é uma proteína, encontrada exclusivamente no endosperma das sementes, de toxidez elevada que causa a aglutinação das células vermelhas do sangue e, tem uma atividade proteolítica que a torna letal para animais não

ruminantes, (RITTNER, 1996). Segundo Moshkin (1986), essa proteína é a de maior toxicidade conhecida pelo homem e, estão presente na quantidade de 6% a 9% da baga.

O segundo fator adverso da torta de mamona é a presença das proteínas alergênicas CB-1A, composto proteico sacarídico não tóxico, porém com alta ação alergênica. A alergia é causada principalmente pela inalação da poeira da torta (FREIRE; SEVERINO; MACHADO, 2007).

A terceira substância presente é a ricinina, alcaloide de defesa da planta, de baixa atividade tóxica e encontra-se nas bagas em quantidade aproximada de 0,3% (FREIRE, SEVERINO; MACHADO, 2007). De acordo com Moshkin (1986), o teor de ricinina varia muito entre as diferentes partes da planta, na semente apresenta 0,03% no endosperma e 0,15% na casca.

Além do uso como adubo e alimento animal, a torta de mamona pode ser usada como matéria-prima para a produção de aminoácidos, plásticos em especial biodegradáveis, colas, inseticidas e outros produtos (MACHADO *et al.*, 1954).

Na torta de mamona CV BRS Nordestina, estudadas por Freire, Severino e Machado (2007) foram determinados os seguintes teores da composição química: teor de proteína bruta de 28,74%, teor de óleo 13,10%, teor de cinzas de 12,11% e 8,6% de outros nutrientes. Assmann (2009) obteve os seguintes resultados: teor de cinzas 13,7%, teor de proteínas 15,1%, teor de umidade 6,5%, teor de amido de 23,5%, lignina total de 20,2% e teor de óleo 6,2%, destacando-se pelo seu alto teor de amido e proteínas, os quais podem ser plasticizados na forma de uma matriz polimérica e as fibras, que podem atuar como reforço estrutural

### 2.3 AMIDOS NATURAIS

O amido é constituído juntamente com a celulose uma das mais abundantes fontes de carboidratos. (VALDEJÃO; JANSON, 1996; TESTER *et al.*, 2004; LE CORRE *et al.*, 2010). É também a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana, representando 80 a 90% de todos os polissacarídeos da nossa dieta, além da possibilidade de sofrerem modificações químicas, o que

permite diferentes aplicações tais como matrizes para produção de compósitos (GUIMARÃES, 2010).

Os grânulos de amido são compostos principalmente por duas macromoléculas, a amilose e amilopectina que representam de 98 a 99% (base seca). Apresenta regiões amorfas e cristalinas (TESTER *et al.*, 2004; TEIXEIRA, 2007).

A amilose é um hidrato de carbono linear ou pouco ramificado constituído de unidades de glicose ligados por ligações do tipo (1-4) D- glicopirranose, com massa molar  $10^5$  e  $10^6$  g/mol (AVÉROUS, 2004). A maioria dos amidos nativos, tais como o milho, o trigo e a batata, contém aproximadamente de 20-30% de amilose (CORRADINI *et al.*, 2007).

A amilopectina é uma molécula maior que a amilose, composta por ligações do tipo  $\alpha$  (1-4) nas porções lineares, mas que apresentam em sua estrutura ramificações através de ligações  $\alpha$  (1-6), com massa molar na ordem de  $10^6$  a  $10^9$  g/mol (TESTER *et al.*, 2004; CORRADINI *et al.*, 2007). Esse polissacarídeo é estrutural e funcionalmente, o mais importante, das duas frações devido à sua capacidade de formar grânulos (AVÉROUS, 2004). A amilopectina constitui aproximadamente 80 % dos polissacarídeos existentes no amido (GUIMARÃES, 2010).

A região cristalina do grânulo de amido se deve basicamente à molécula de amilopectina, e a região amorfa é formada pela amilose e as regiões ramificadas de amilopectina (BLANSHARD, 1987 *apud* CORRADINI *et al.*, 2007; AVÉROUS, 2004).

Diversos pesquisadores estudaram e elucidaram sobre as propriedades físicas, químicas e suas características como degradação, gelatinização, fusão, cristalização e comportamento do amido natural (VALDEJÃO; JANSON, 1996; SINGH *et al.*, 2003; TESTER *et al.*, 2004; DA ROZ *et al.*, 2006; TEIXEIRA, 2007; CORRADINI *et al.*, 2008; LE CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Dufresne e Mathew (2002), ressaltam que o amido é um polímero muito hidrofílico e essa característica influencia negativamente no desempenho mecânico do material. A presença de grupos hidroxilas na estrutura constituinte do amido confere uma alta capacidade hidrofílica, apesar disso a sua solubilidade

em água fria é baixa, devido às fortes ligações de hidrogênio que mantém as cadeias unidas.

## 2.4 AMIDOS PLASTICIZADOS

O amido termoplástico é um polissacarídeo, biodegradável, natural, renovável, econômico e tem sido largamente investigado como substituto de plásticos derivados do petróleo (MA; YU; FENG, 2004; DUFRESNE, MATHEW, 2002).

O amido granular não possui características termoplásticas como a maioria dos polímeros sintéticos, mas com um plastificante como água e/ ou glicerol (mais comumente usados), pode ser desestruturado com pressão e temperaturas na faixa de 90 a 180 graus (AVÉROUS, 2004; CORRADINI *et al.*, 2007). Os amidos termoplásticos ou amidos desestruturados - TPS (*Thermoplastic Starch*) são os grânulos de amido fragmentados (LAI ; KOKINI, 1990; DUFRESNE; MATHEW 2002; ASSMAN, 2009). Os plastificantes aumentam o volume livre ou mobilidade molecular dos polímeros, reduzindo a ligação de hidrogênio entre as cadeias poliméricas (DUFRESNE; MATHEW, 2002).

Para obtenção do amido termoplástico podem ser utilizadas várias técnicas tais como extrusão, injeção, moldagem e por homogeneização (LE CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010).

A Figura 2 ilustra a transição do amido granular para o amido termoplástico.

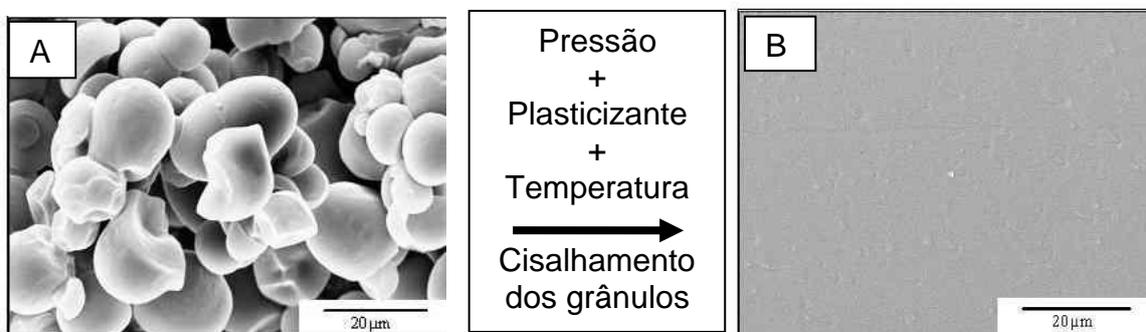


FIGURA 2 - MEV da superfície (A) do amido granular e (B) do amido TPS com grãos desestruturado

FONTE:Corradini *et al* 2007 (adaptado)

Muller; Yamashita e Laurindo (2008) estudaram o efeito do glicerol e sorbitol em filmes produzidos a partir do amido plasticizado de mandioca sobre a propriedade de densidade. Os estudos mostraram que com o aumento da concentração do plastificante aumentou a densidade dos filmes, porém o tipo de plastificante não teve influência na propriedade. Concluíram também, que para todas as concentrações, os filmes com glicerol apresentaram maior higroscopicidade do que películas preparadas com sorbitol.

Teixeira (2007) avaliou os valores de absorção de água nas amostras de amido termoplástico - TPS, produzidos com amido de mandioca industrial, raízes e resíduos plasticizado com diferentes teores de glicerol (15%, 20% e 30%) e conclui que o aumento do conteúdo do plasticizante acarretou em um aumento da absorção de água, tornando os materiais mais hidrofílicos e uma diminuição no módulo elástico de todos os TPS, exceto o TPS da raiz. De acordo com a pesquisadora isso ocorre porque o plasticizante enfraquece as ligações intermoleculares presentes no TPS tornando os materiais com menor resistência quando solicitado a um esforço mecânico.

## 2.5 PLASTIFICANTES

Os plastificantes (plasticizantes, plastificadores, ou emolientes) são aditivos comumente empregados em alguns tipos de materiais poliméricos com o objetivo de melhorar a processabilidade e aumentar a flexibilidade.

Os plasticizantes são basicamente, solventes não voláteis que interagem com as moléculas do polímero da mesma forma que os solventes orgânicos convencionais, conferindo-lhes maior mobilidade uma vez que minimizam as ligações secundárias (MILES; BRISTON, 1975; SATYANARAYANA, ARIZAGA e WYPYCH, 2009). Desta forma, de acordo com os mesmos autores, o material resultante apresenta uma temperatura de transição vítrea menor e maior volume livre do que o polímero sem plasticizante.

A temperatura de fusão também é reduzida e, as propriedades mecânicas e físicas do material são alteradas, entretanto a natureza química das macromoléculas não sofre nenhum tipo de modificação. Em termos práticos, a plasticização de um polímero consiste em adicionar um emoliente para alterar a

viscosidade do sistema, aumentando a mobilidade das macromoléculas (DOOLITTLE, 1954).

Segundo Miles e Briston (1975), uma forma de atuação dos plastificantes em polímeros envolve a redução das forças intermoleculares das cadeias poliméricas pelas moléculas do plastificante, pois estas atuam como um agente de lubrificação, permitindo que as macromoléculas deslizem umas sobre as outras mais livremente.

A plasticização altera substancialmente todas as propriedades mecânicas dos polímeros. Em geral, verifica-se um aumento na elongação, diminuição da tensão de ruptura e módulo de elasticidade. Quando se requer do material rigidez e resistência, é conveniente manter o teor de plastificante o mais baixo possível, isto é, adicionar só o necessário para promover a flexibilidade e a processabilidade desejada (WAN, GALEMBECK e GALEMBECK, 2001).

Plotegher (2010) afirma que a resistência e a flexibilidade estão diretamente ligadas a adição do plasticizante não aquosos no processamento do material. Os plasticizantes mais utilizados são os polióis (glicerol e derivados, sorbitol). O glicerol possui propriedades apreciáveis que a tornam uma forte candidata a plasticizante em polímeros naturais (QUIJADA-GARRIDO *et al.*, 2006)

No entanto, a opção do glicerol como plastificante ao polímero de amido se deve a sua compatibilidade (BASTIOLI, 1995; GUILBERT e BIQUET, 1995).

O glicerol é reconhecido como substância atóxica e um líquido oleoso, incolor, viscoso e de sabor doce. As características moleculares da glicerina não apenas a torna solúvel em água e álcool, como fazem dela uma substância extremamente higroscópica e pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e insolúvel em hidrocarbonetos e uma substância com grande variedade de aplicações (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

De acordo com Knothe *et al.* (2006) o termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, enquanto o termo glicerina aplica-se a compostos comerciais, diferindo sua composição de acordo com o percentual de glicerol e impurezas.

Glicerina e glicerol são verbetes que designam o 1,2,3-propanotriol, conforme a nomenclatura IUPAC (*International Union for Pure and Applied Chemistry*).

## 2.6 COMPÓSITOS

Materiais compósitos são resultantes da combinação de dois ou mais materiais distintos, de modo a formar um novo produto com características particulares dos seus constituintes originais. Estes materiais são produzidos através do processamento de uma fase dispersa que pode ser na forma de partículas, fibras ou mantas em uma fase contínua, denominada de matriz (SHELDON, 1982; BODIG; JAYNE, 1993; HULL, 1981).

O parâmetro mais importante em materiais compósitos é a interface entre o reforço e a matriz. Essa a região onde ocorre o contato entre os componentes do compósito, sendo a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada na interface poderá provocar o início da falha, comprometendo o desempenho do compósito (CALLISTER, 2008).

Guimarães (2010) desenvolveu metodologias visando a preparação de compósitos biodegradáveis a partir de amido de milho e torta de mamona, plastificados com glicerol PA e glicerina (resíduo do processo de transesterificação de óleos vegetais), ambos reforçados com fibras vegetais de bananeira e / ou de bagaço de cana de açúcar. Os resultados em relação aos valores do Módulo de Young para a matriz mamona/glicerina (389 MPa) foram cerca de 16% maior em relação ao valor obtido com 25% de fibra de cana-de-açúcar (463 MPa) e 35% maior em relação ao valor do compósito com 25% de fibra de bananeira. O comparativo entre as matrizes (mamona/glicerina e amido/glicerina) mostrou que o módulo de elasticidade da matriz mamona/glicerina é 47 vezes superior ao do amido / glicerina.

Assmann (2009), investigou a possibilidade de se plastificar a torta de mamona e averiguar a resistência e flexibilidade dos compósitos termoldados por meio das propriedades mecânicas, conclui que a formulação de 55% de torta de mamona com 30% de glicerol e 15% de fibras de cana açúcar apresentou maior propriedade mecânica, resultando em módulo elástico de 64,26 MPa e resistência a tração de 0,8 MPa, com aplicação de carga de 4 ton. e temperatura de 130 °C..

## 2.7 NANOCOMPÓSITOS

Segundo Assis *et al.* (2012), o prefixo “nano” está relacionado a uma escala de medida em que um nanômetro representa um milionésimo do milímetro. Os nanocompósitos são materiais nos quais pelo menos um de seus componentes tem dimensões nanométricas. A principal razão para as diferenças no comportamento entre materiais compósitos e nanocompósitos está relacionada com a elevada área superficial destes últimos, resultando em uma intensa interação entre a matriz na qual estão inseridas as nanopartículas. De acordo com Iwamoto *et al.* (2007); Santos (2010); Leão *et al.* (2012); a celulose é um material muito interessante para ser utilizada como reforço em escala nanométrica, visto que é obtida a partir de uma fonte renovável, com alta disponibilidade de matéria prima, baixa abrasividade, biodegradável e, ser facilmente modificável por tratamentos químicos.

A fibrila elementar é composta por aproximadamente 36 moléculas de celulose com diâmetro aproximado de 5 nm. O conjunto de fibrilas elementares (entre 10 a 20 unidades) forma as microfibrilas e têm alguns micrometros de comprimento. Cada microfibrila pode ser considerada como um fio de cabelo flexível, com cristais de celulose ligados ao longo do eixo das microfibrilas por domínios amorfos desordenados Azizi Samir *et al.*, 2005 apud Lavoine *et al.*, 2012) e regiões ordenadas de celulose estabilizados por uma rede forte e complexa de ligações de hidrogênio (HABIBI *et al.*, 2010) e que se assemelha a hastes nanocristalino (Figura 3).

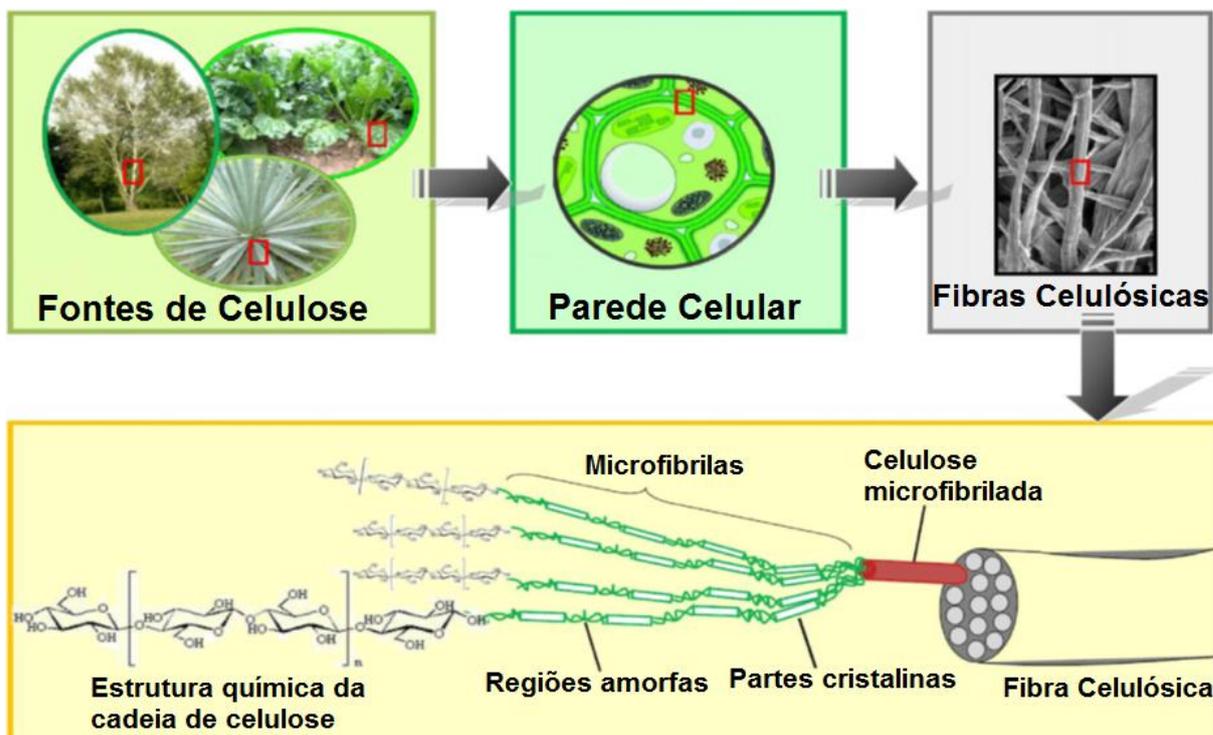


FIGURA 3 - FONTES E MOLÉCULAS DE CELULOSE. E DETALHES DA ESTRUTURA DE FIBRA CELULÓSICA COM ÊNFASE SOBRE AS MICROFIBRILAS DE CELULOSE.

FONTE – Lavoine *et al.*, 2012( adaptada)

Dependendo do modo de obtenção, as nanoceluloses podem ser denominadas de nanocristais, *nanowhiskers*, nanofibrilas, celulose microfibrilada (NYSTRON *et. al.*, 2010). Segundo Spence (2011), cada um desses modos de obtenção têm suas peculiaridades.

Na literatura encontram-se três tipos principais de nanocelulose, com denominações variadas de acordo com o pesquisador e metodologias, são eles: 1) nanocristais de celulose, 2) microfibrilas de celulose e 3) celulose bacteriana.

O modo mais claro para distinguir essas nanocelulose é considerar a metodologia utilizada para obtenção.

Muitos termos são utilizados para se referir a nanocristais de celulose, tais como partículas de bastonete coloidal, celulose nanocristalina, bigodes, microcristalitos de celulose, *whiskers*, microcristais, microfibrilas etc.

Na recente revisão elaborada por Habibi *et al.* (2010) o termo utilizado foi "nanocristais de celulose"(NCC) e o principal processo para a preparação de NCC foi baseada em hidrólise ácida sob-rigoroso controle de temperatura, agitação e tempo. As regiões amorfas consideradas como sendo defeitos estruturais são

atacadas sob-hidrólise ácida, deixando as regiões cristalinas intactas e os nanocristais mais resistentes (LAVOINE *et al.*,2012).

Já a celulose microfibrilada (CMF), também chamada de microfibrilas de celulose, celulose microfibrilar, ou, mais atualmente, celulose nanofibrilada (NFC), é definida como um material celulósico, de alto volume, moderadamente degradada, com a superfície expandida com diâmetro variando de 20 a 60 nm e comprimento de alguns micrômetros. Ao contrário das NCC, CMF exhibe áreas tanto amorfas como cristalinas e com capacidade para formar uma rede rígida.

O princípio consiste em desagregação da estrutura da parede celular, devido ao cisalhamento gerado pelas forças dos discos de moagem. A polpa é passada entre o disco de moagem estática e um disco móvel (NAKAGAITO; YANO, 2004) Para obter as CMF o processo de moagem pode degradar as fibras de celulose e diminuir o seu comprimento, o que pode afetar o reforço e as propriedades físicas de CMF (IWAMOTO *et al.*, 2007).

Nakagaito e Yano (2004, 2005b) produziram celulose microfibrilada (CMF), que consiste em polpa fibrilada mecanicamente formada com microfibrilas e nanofibrilas formando uma ampla rede de ligações (Figura 4), mostrando o potencial de uso como reforço de materiais compósitos. A celulose tem uma superfície lisa, com 30-50  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e após o tratamento mecânico as nanofibrilas apresentam diâmetro menor de 100 nm.

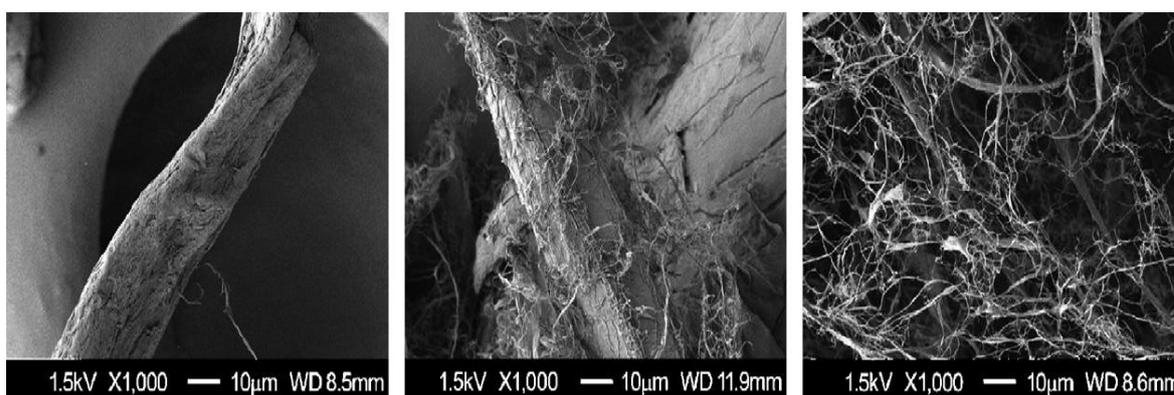


FIGURA 4. MORFOLOGIA DAS ACÍCULAS - POLPA PROCESSO KRAFT BRANQUEADA REFINADA OITO VEZES E CELULOSE MICRO FIBRILADA (MFC)

FONTE: IWATAKE *et al.*,2008

De acordo com Le Corre *et al.* (2010), nanocompósitos são materiais constituídos por dois tipos de componentes: a matriz cujo papel é apoiar e proteger os materiais de reforço, e estes com dimensões nanométricas.

A primeira tentativa de explorar nanofibrilas de celulose em compósitos, provavelmente, foi realizada por Boldizar *et al.* (1987). Os autores estudaram o comportamento de fibras submetidas a tratamentos mecânicos utilizando homogeneizador de alta pressão para extração das nanofibrilas e posteriormente misturado com um polímero termoplástico moldado por injeção. Embora o módulo de elasticidade dos compósitos tenha aumentado significativamente em relação à matriz, houve diminuição da resistência à ruptura, devido provavelmente às aglomerações das nanofibrilas de celulose hidrofílicas, as quais são extremamente difíceis de dispersar durante o polímero fundido hidrofóbico (NAKAGAITO *et al.*, 2011). Anos mais tarde, em 1995 na França, por hidrólise ácida foram extraídas, a partir de fontes naturais, as “*whiskers* de celulose” e utilizadas como mecanismo de reforço (FAVIER *et al.*, 1995).

A dispersão adequada de nanofibrilas é um dos pontos críticos para obter reforços em nanocompósitos de celulose como demonstrado por Takagi e Asano (2008). Os autores prepararam compósitos, denominados verdes, a partir de resina biodegradável a base amido e nanofibrilas de celulose em suspensão por diferentes métodos de agitação. O primeiro método testado foi utilizando um misturador interno, por um curto período de tempo, e o outro com baixa velocidade de agitação, durante um longo período de tempo. Ambos os compósitos obtidos por esses métodos foram submetidos aos ensaios de tração e na agitação lenta apresentaram maior módulo, resistência e densidade, porque as nanofibrilas se dispersaram melhor. As condições de processamento desempenham um papel importante na dispersão de nanofibrilas, mesmo quando realizada no meio aquoso afirmam ainda que o mais difícil é conseguir dispersão de nanofibrilas de celulose hidrofílicas em polímero hidrofóbico.

Iwamoto *et al.* (2007) investigou o efeito da fibrilação, onde as fibras de celulose foram submetidas a várias passagens através de um moinho e as nanofibrilas resultantes foram utilizadas para desenvolvimento de nanocompósitos. A estrutura em multi camadas da parede celular foi rompida pelas forças de cisalhamento geradas pelos atritos entre os discos do moinho, e as nanofibrilas

individualizadas. As fibras desfibradas com maior número de passagem através do moinho degradaram e os autores explicaram que essa degradação pode ser verificada pela diminuição do grau de cristalinidade e do grau de polimerização da celulose, conseqüentemente afetando as propriedades físicas do compósito.

O estudo mostrou que acima de 5 passagens, as estruturas das fibras de celulose fibriladas não sofreram alterações significativas, porém o ensaio de tração e a dilatação térmica indicaram um decréscimo, observaram também que as nanofibrilas obtidas a partir de 15 passagens apresentaram o diâmetro de 20 a 50 nm e 1  $\mu$ m de comprimento (IWAMOTO; NAGAITO; YANO, 2007).

Neste trabalho foram realizados estudos preliminares para verificar o potencial da torta de mamona como matriz para a produção de nanocompósitos plasticizada com glicerol e reforçados com nanofibrilas de celulose.

De acordo com pesquisas efetuadas na literatura, provavelmente, a torta de mamona está sendo testada pela primeira vez em nanocompósitos.

## CAPÍTULO 3

### PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL

#### 3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas: torta de mamona (fonte de amido e fibra) e glicerol.

A torta de mamona (*Ricinus comunis* L.) foi fornecida pela empresa AZEVEDO Indústria e Comércio de Óleos Ltda, sediada em Itupeva-SP e sem tratamento prévio. O glicerol foi adquirido no mercado de reagentes químicos de Curitiba.

##### 3.1.1 Caracterização físico-química da torta de mamona

Para melhor visualizar a metodologia para caracterização físico – químico da torta de mamona pode se observar a Figura 5.

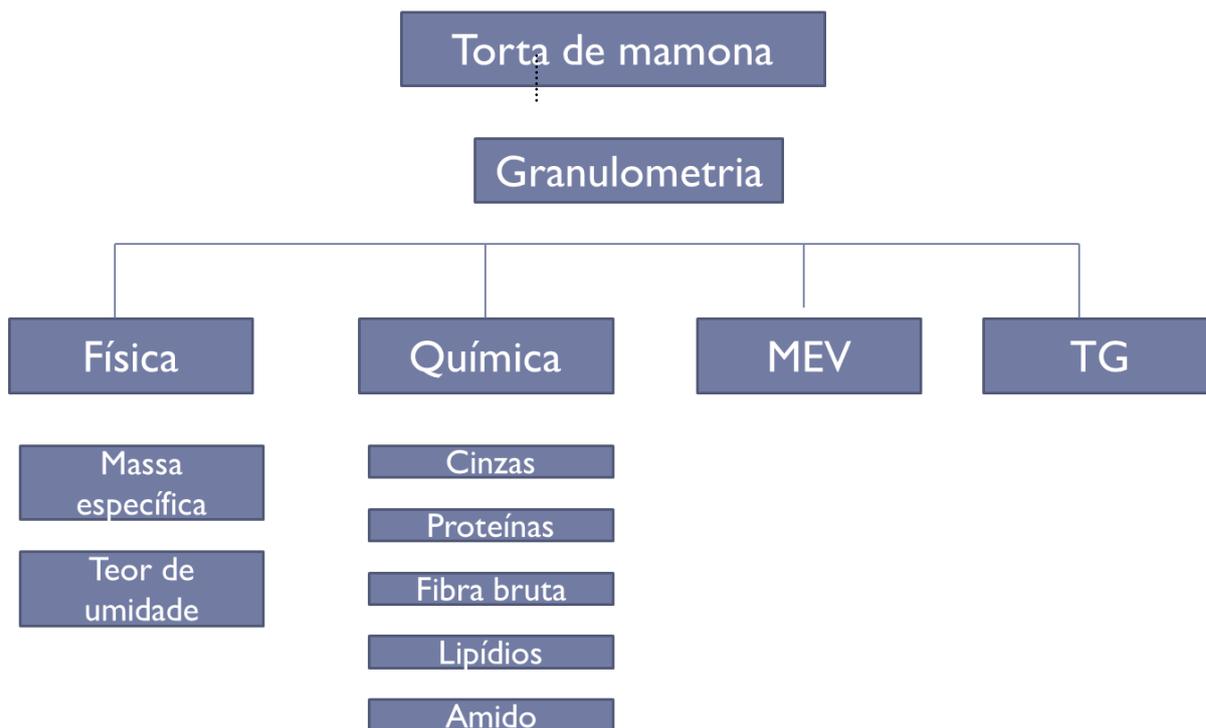


FIGURA 5 – FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICO DA TORTA DE MAMONA.

#### Granulometria

A torta de mamona foi classificada granulometricamente pelo processo de peneiramento durante 20 min, utilizando-se cinco peneiras, com malhas de 20 *mesh*, 42 *mesh*, 60 *mesh*, 80 *mesh*, e fundo.

Após a classificação, a fração retida em cada malha foi pesada, obtendo-se o rendimento percentual em base úmida, conforme pode ser observado na Figura 6.



FIGURA 6 - CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA DA TORTA DE MAMONA  
FONTE: O autor (2012)

Para a determinação das propriedades físicas e químicas da torta de mamona foram utilizadas as partículas que passaram na peneira de 42 *mesh* e ficaram retidas na peneira de 60 *mesh*.

Para a caracterização dos teores de umidade, cinzas, proteínas, fibra bruta e lipídios foram utilizados a Metodologia Oficial do Instituto Adolfo Lutz, 2005. Todas as análises foram efetuadas em triplicata.

#### Determinação da massa específica

A massa específica básica da torta de mamona foi determinada conforme procedimentos descritos por FOEKEL *et al.*, (1972) e BRASIL (1976), a partir do uso de um picnômetro e uma balança analítica da marca Sartorius.

#### Determinação do teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada pelo método gravimétrico, com ação de calor. As amostras foram pesadas em cápsulas de porcelana devidamente identificadas e taradas, sendo posteriormente conduzidas à estufa de secagem a  $102^{\circ}\text{C} \pm 3$ , até a estabilização da massa.

O teor de umidade foi calculado a partir da seguinte relação:

$$\text{Umidade (\%)} = (N / P) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

N = perda de massa em gramas (massa úmida-massa seca);

P = massa da amostra em gramas (massa úmida).

#### Determinação do teor de resíduo por incineração – Cinzas

O teor de cinzas ou resíduo por incineração foi obtido pela diferença de massa entre o cadinho com cinzas e o cadinho vazio, o qual foi expresso em relação à quantidade de amostra inicial. Os cadinhos foram colocados na mufla, com temperatura entre 550 -570 °C por período de 3 horas. Após este período, foram retirados e resfriados em um dessecador, sendo efetuadas as pesagens.

$$\text{Cinzas (\%)} = (100 \times N) / P \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

N = massa de cinzas da amostra em gramas;

P = massa da amostra em gramas.

#### Determinação do teor de proteínas

O teor de proteínas totais foi determinado multiplicando-se o nitrogênio total pelo fator de conversão 6,25. O nitrogênio total foi determinado pelo método micro KJELDAHL, como descrito a seguir.

1 - Digestão da matéria orgânica: o nitrogênio foi transformado em sal amoniacal através da digestão da matéria orgânica com ácido sulfúrico e catalisador. Na amostra de 0,5 g foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico e 0,2 g de catalisador. Por meio de uma digestão ácida a 350°C, o N da amostra foi transformado em amônio (NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>.

2 - Destilação: a amônia foi liberada do sal amoniacal por reação com hidróxido de sódio 50%, separada por destilação, e recolhida em uma solução de ácido bórico a 4%.

3 - Titulação: determinou-se a quantidade de N presente na amostra por titulação com HCl 0,1N.

O teor de nitrogênio total foi calculado pela equação 3:

$$\text{Nitrogênio total (\% em m/m)} = (V \times 0,14 \times f) / P \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

V = Volume de ácido clorídrico 0,1N gasto na titulação;

P = massa da amostra em gramas.

A proteína total foi, então, determinada como segue:

$$\text{Proteína total (\% em m/m)} = N_T \times f \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

$N_T$  = Nitrogênio Total;

f = fator de conversão = 6,25.

Determinação do teor de fibra bruta

Em um erlenmeyer de 250 mL, um grama de amostra foi pesado e posteriormente adicionado 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PA) 1,25%. O erlenmeyer foi mantido sob aquecimento a 100°C por 30 minutos. A solução foi filtrada em papel filtro e lavada com água destilada quente. O material foi transferido para outro frasco erlenmeyer com 100 mL de NaOH 1,25% e mantido sob fervura por mais 30 minutos. Novamente a solução foi filtrada e o material foi lavado com água destilada quente. Adicionou-se então, 20 mL de álcool etílico PA e 10 mL de éter etílico. O papel filtro contendo a fração das fibras foi conduzido à estufa a 105° C.

Após 2 horas a amostra foi retirada da estufa, resfriada em um dessecador, e pesada. O teor de fibra bruta foi calculado utilizando-se a Equação 5.

$$\text{Fibra bruta} = M1 - M2 \times 100 / M3 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

M1= massa do papel filtro + fibras em gramas

M2 = Massa do papel filtro

M3 = massa da amostra.

#### Determinação do teor de lipídios

A metodologia para determinar lipídios se baseia em uma extração, em que se transfere quantitativamente o resíduo seco da torta de mamona para o cartucho de papel e colocados no tubo extrator. Pesou-se o balão previamente seco em estufa a 105°C. Montou-se o sistema de Soxhlet e colocou-se uma quantidade de solvente éter etílico anidro igual a 2 vezes o volume do tubo de extração. Por fim, procedeu-se a extração contínua por aproximadamente 6 h com manta aquecedora. O extrato obtido foi pesado e o teor da fração lipídica determinada através da Equação 6:

$$\text{Lipídios ou extrato etéreo (\% em m/m)} = ( 100 \times N ) / P \quad (\text{Equação 6})$$

#### Determinação do amido

O amido foi determinado pela diferença da somatória dos teores de umidade, cinzas, proteína, fibra bruta e lipídios presentes na torta de mamona.

### 3.1.2 Análise da morfologia da superfície da torta de mamona por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para avaliar a morfologia da superfície da torta de mamona por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizou-se amostra em forma de pó, que foi metalizada com uma fina camada de ouro em uma câmara de vácuo antes da observação. As micrografias eletrônicas foram obtidas em um equipamento da marca Philips XL-30 Séries com feixes de 10 e 20 KV.

### 3.1.3 Análise termogravimétrica (TG / DTG)

A temperatura de decomposição térmica da torta de mamona foi avaliada através da técnica de termogravimetria sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com taxa de 10°C/minuto e intervalo de temperatura 20°C a 600°C, em porta amostra de alumínio. Tais análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu mod. DTG -60H – Simultaneos DTA - TG Apparatus. A análise térmica forneceu dados importantes a respeito de temperatura máxima de processamento destas matrizes.

### 3.1.4 Caracterização do glicerol (glicerina)

As especificações técnicas do glicerol utilizado no presente trabalho, apresentados na Tabela 1, obtidas a partir de Castelló (2009) e do fabricante.

TABELA 1 – ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DA GLICERINA

<b>.Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Ponto de ebulição sob 760 mm Hg	290 °C
Temperatura crítica	492,2 °C
Pressão de vapor a 20 °C	< 1mm Hg
Massa específica a 25°C	1,261 g/cm <sup>3</sup>
Ponto de flash (sistema fechado)	160°C
(sistema aberto)	193°C
Densidade *	1,260 g/mL
Massa molecular*	92,10

FONTE= CASTELLÓ (2009);\* F MAIA INDÚSTRIA E COMERCIO LTDA.

### 3.1.5 Processo de produção dos compósitos

O delineamento experimental desenvolvido está apresentado na Tabela 2. Todos os tratamentos foram produzidos com 5 repetições. As variáveis operacionais, previamente estabelecidas com base nas informações coletadas no estudo preliminar, foram: granulometria, tempo de prensagem e proporção de glicerol.

TABELA 2 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL DOS COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL.

Tratamento	Granulometria	Tempo de prensagem min	Proporção glicerol %
	Mesh		
T1	42-60	15	15
T2	42-60	15	20
T3	42-60	15	25
T4	42-60	20	15
T5	42-60	20	20
T6	42-60	20	25
T7	60-80	15	15
T8	60-80	15	20
T9	60-80	15	25
T10	60-80	20	15
T11	60-80	20	20
T12	60-80	20	25
			Total 72

Temperatura de 150 °C - Carga de 8 ton.

#### Compósitos de torta de mamona e glicerol

Para a produção dos compósitos, utilizou-se a torta de mamona segregada nas faixas granulométricas de 60 e 80 *mesh* e glicerol (PA).

As composições percentuais foram determinadas em função da massa total necessária para preencher os moldes. Assim sendo, as composições variaram entre 75% a 85% em relação à massa total para a torta de mamona e, entre 15% a 25% para glicerol.

A dispersão da torta de mamona com o plastificante (glicerol) foi realizada por processo manual em almofariz cerâmico, em seguida a mistura foi passada várias vezes em peneiras para complementar a homogeneização.

Após a homogeneização da torta de mamona e do glicerol nas diferentes proporções (Tabela 2), a mistura foi transferida para um molde metálico observando a uniformidade na espessura. O molde metálico de aço inox permite a confecção dos corpos de prova nas dimensões das normas ASTM para flexão estática (ASTM D 790-10) e para tração (ASTM D 638-10).

A prensagem foi efetuada em uma prensa hidráulica marca (MARCONI modelo MA 098/A) com sistema de aquecimento controlado. Para a formação do compósito foram mantidos fixos os parâmetros de valor da carga de prensagem em 8 toneladas e temperatura do prato em 150 °C, que foram definidos a partir de testes preliminares. A desmoldagem ocorreu após resfriamento à temperatura de 50 °C sob compressão.

A Figura 7 ilustra as características dos moldes utilizados no presente trabalho, bem como o processo de produção do compósito.



**FIGURA 7 – MOLDES METÁLICOS E PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS.**

A) Molde de aço inox para ensaio à flexão e tração; B) Homogeneização do glicerol com a torta de mamona ; C) Molde em preenchimento; D) Prensa hidráulica; E) Corpos de prova para ensaio de flexão; F) Corpos de prova para ensaio de tração.

Após o resfriamento final e a desmoldagem, os corpos de prova foram conduzidos à câmara climática com condições ambientais controladas de  $20^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e  $65\% \pm 5\%$  de umidade relativa, para obtenção de umidade de equilíbrio próxima a 12%, sendo posteriormente efetuadas as determinações das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos (Figura 8).

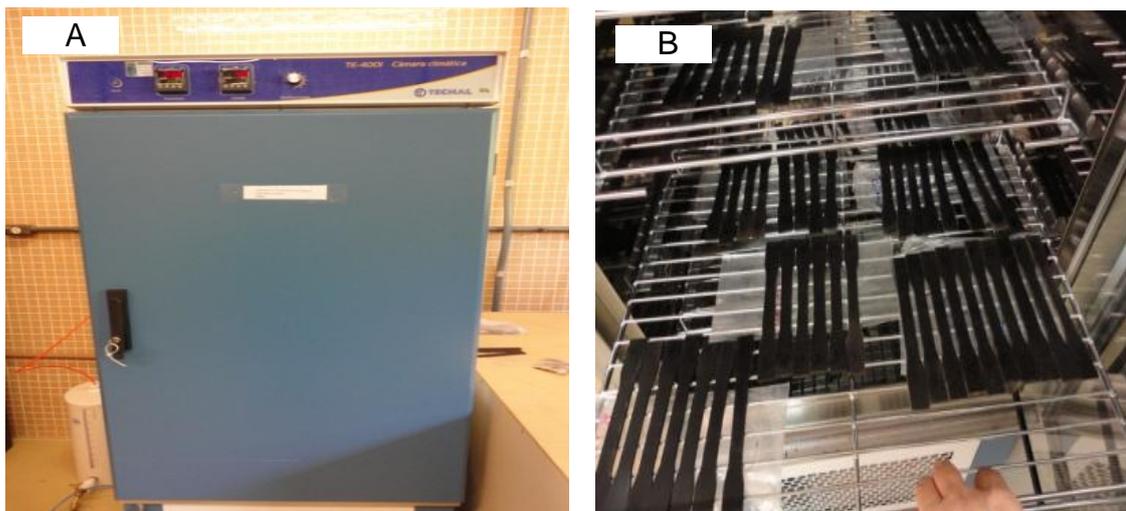


FIGURA 8 – CLIMATIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA  
A) Câmara climática; B) Corpos de prova em climatização.

### 3.1.6 Caracterização dos compósitos

#### 3.1.6.1 Análise da morfologia da superfície dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A visualização da superfície dos compósitos foi efetuada no equipamento marca JEOL modelo JSM-6360 LV. As amostras foram recobertas por ouro, conforme Figura 9.



FIGURA 9- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES DE SUPERFÍCIE (MEV) NA REGIÃO DE FRATURA

### 3.1.6.2 Propriedades físicas

#### Massa específica aparente dos compósitos

A massa específica aparente dos compósitos foi determinada pelo método estequiométrico, com amostras em triplicatas, conforme a norma ASTM-D 792-91.

#### Absorção de água e inchamento em espessura

Para avaliar a capacidade de absorção de água e o inchamento em espessura das amostras dos compósitos foi utilizada a norma EN 317.

As análises foram realizadas em triplicatas para cada tratamento e calculadas conforme a Equação 8:

$$\% \text{ Água absorvida} = (M_f - M_i) / (M_i) \cdot 100\% \quad (\text{Equação 8})$$

onde :

$M_f$  = massa final do corpo de prova (g)

$M_i$  = massa inicial do corpo de prova (g), antes do ensaio.

Para determinar o inchamento em espessura aplicou-se a seguinte Equação 9.

$$\% \text{ Inchamento em espessura} = ((E_1 - E_0) / E_0) \times 100 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

$E_1$ = espessura do corpo de prova em mm (espessura do material final)

$E_0$ = espessura do corpo de prova em mm (espessura do material inicial)

### 3.1.6.3 Propriedades mecânicas

#### Resistência à tração

A determinação da resistência à tração dos compósitos foi realizada segundo a norma ASTM D 638 -10, em máquina universal de ensaios marca EMIC modelo DL 20.000, e célula de carga de 200 Kgf. A partir dos valores obtidos foram calculadas as médias e seus respectivos desvios.

#### Resistência à flexão

A resistência à flexão estática dos compósitos foi determinada pela norma ASTM D 790-10, em máquina universal de ensaio EMIC, modelo DL 2000, e célula de carga de 200 Kgf.

### 3.1.7 Análise estatística

O delineamento proposto consistiu em um delineamento inteiramente casualizado em arranjo fatorial (2x2x3), considerando as variáveis granulometria, tempo de prensagem e percentual de glicerol, as quais resultaram em 12 tratamentos.

Desta forma aplicou-se o teste de Grubb's para avaliar a ocorrência de *outliers*; o teste de Shapiro Wilk's para avaliara a normalidade de dados; o teste de Bartlet para verificar a homogeneidade de variância e, análise de variância ANOVA. Para comparar as médias aplicou-se o teste de Tukey no nível de significância ( $\alpha$ ) a 5%. O programa utilizado foi "Programa Statgraphics Centurion XV"

## 3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.2.1 Caracterização físico- química da torta de mamona

#### Composição Física – Granulometria

Os resultados do rendimento da torta de mamona em cada faixa granulométrica estão apresentados na Figura 10.

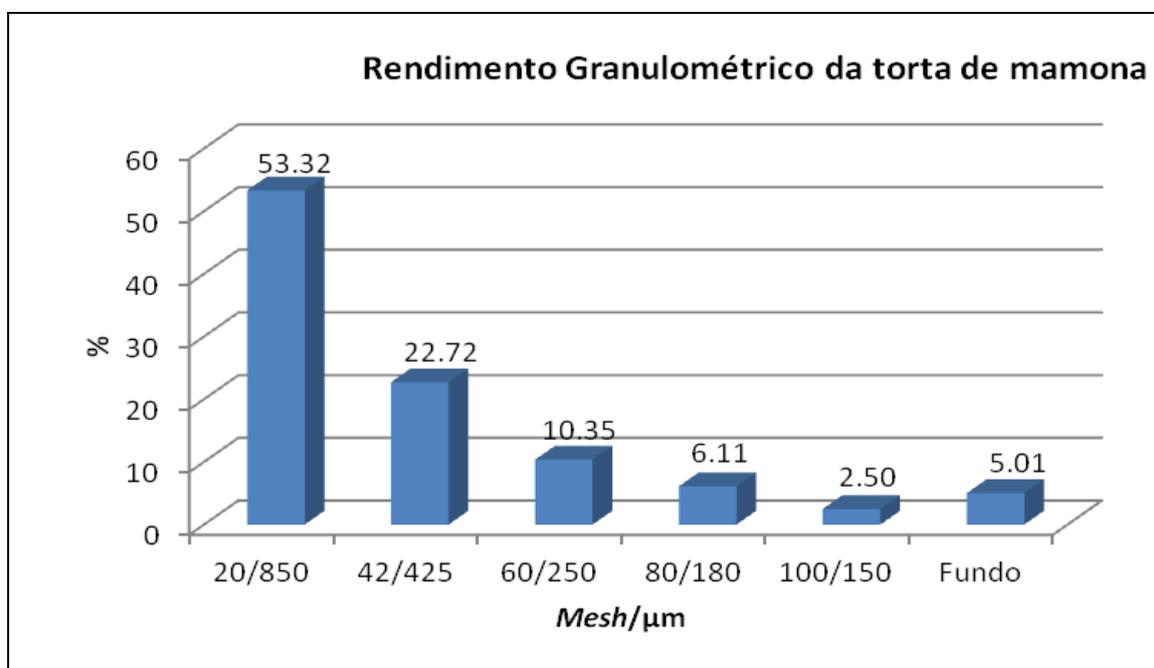


FIGURA 10 – RENDIMENTO DA TORTA DE MAMONA

Observa-se na Figura 10 que a fração de 20 *mesh* apresentou o maior percentual médio (53,32%), no entanto, esta granulometria não é a mais adequada para a produção de compósitos por apresentar partículas de grandes dimensões, as quais interferem na consolidação do compósito, e possivelmente nas propriedades físicas e mecânicas.

As granulometrias utilizadas neste experimento foram as que passaram na peneira de 42 *mesh* e ficaram retidas em peneiras de 60 e 80 *mesh*, que

apresentaram rendimento médio de 10,45% e 6,15%, respectivamente. Essas granulometrias foram definidas em função de vários testes preliminares e que apresentaram melhor plasticização. Assmann (2009) utilizou amostras retidas entre as peneiras de granulometria 60 - 80 *mesh* para produção de compósitos termo moldados, Guimarães (2010), usou a granulometria de 42 *mesh*, e, Santos (2010) a granulometria de 60 *mesh* de torta de mamona com polipropileno por meio de extrusora e injetora.

### Massa específica

O valor médio da massa específica real da parede celular da torta de mamona foi de 1,47 g/cm<sup>3</sup>.

### Composição química e teor de umidade da torta de mamona

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios da composição química, umidade da torta de mamona e de outros trabalhos referenciados na literatura.

TABELA 3 – RESULTADOS MÉDIOS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA TORTA DE MAMONA

Composição	Kumode	Assmann	Macedo <i>et al</i>	Chierice e Claro Neto	Costa <i>et al</i>	Assis <i>et al</i>
	2013	2009	2009	2007	2004 b	1962
Teor de umidade	9,7	6,5				
Cinzas	4,4	13,7	8,0	5,7	12,1	7,7
Proteínas	30,6	15,5	43,0	45,3	28,7	41,2
Fibra bruta	31,9	35,0	35,0	17,0	-	-
Lipídios	6,2	5,5	2,0	0,87	13,1	2,6
Amido	17,3	23,5	-	-	-	-

<sup>1</sup> Composição centesimal da mamona de sementes de cultivares cv BRS Nordestina.

De acordo com a Tabela 3, o teor de cinzas médio da torta de mamona foi de 4,4%. O teor baixo de cinzas favorece a produção do compósito, facilita o corte e diminui o desgaste das ferramentas de corte caso sejam produzidos painéis de grandes dimensões.

Comparando com os resultados apresentados na literatura, verifica-se que o valor médio é bastante inferior ao encontrado por Assman (2009), Macedo *et al.* (2009), Chierice e Claro Neto (2007) ; Assis *et al.* (1962).

Alguns lotes de torta de mamona apresentam elevado valor para o teor de cinzas em virtude da adição de 5 a 10% de carbonato de cálcio. Esta adição é feita para que o resíduo possa ser usado na adubação de solos.

Em razão deste fato, foi solicitada para a indústria a torta de mamona sem a mistura do carbonato de cálcio, a qual resultou em um teor de cinzas médio de 4,4%. Além do fator acima mencionado, vale destacar os relatos de Freire *et al.* (2007) e Assmann (2009), afirmam que a composição química da torta de mamona pode variar numa mesma espécie devido a diferenças nas técnicas de cultivo (diferentes substratos, espaço de semeadura, colheita), idade, condições climáticas, grau de maturação na colheita e método de análise.

O processo para obtenção do óleo utilizado na indústria fornecedora da torta ocorre em duas etapas. Primeiramente por prensagem a quente e em seguida por extração com solvente hexano. O valor médio de lipídios de 6,2% é inferior apenas ao determinado por Costa *et al.* (2004 b), que afirmam que o alto teor (13,10%) pode ser explicado em função de falhas no processo industrial utilizado. Observam também que o alto teor de óleo é sinal de desperdício do principal produto da mamona. De acordo com Assmann (2009) baixos teores de óleo facilitam a processabilidade dos compósitos.

Para a variável proteína o valor médio foi de 30,6%, sendo superior ao reportado por Assmann (2009) e Costa *et al.* (2004a), que obtiveram 15,5% e 28,74%, respectivamente. Por outro lado, são inferiores aos mencionados por Macedo *et al.* (2009); Chiere e Claro Neto (2007) e Assis *et al.* (1962) que obtiveram valores na faixa de 41-45%.

Em relação à fibra bruta, nota-se que o valor médio foi de 31,9%, que pode ser considerado bom, visto que as fibras contidas nas tortas de mamona atuam como reforço estrutural dos compósitos. Segundo Bobbio e Bobbio (1985) a concentração desse constituinte varia de acordo com a espécie, com a maturidade do vegetal e com as condições de armazenamento. A fibra concentra-se mais no tegumento e essa variação ocorre em sementes de cultivares

diferente. Em referência aos resultados encontrados por outros pesquisadores, verifica-se que Chiere e Claro Neto (2007) obtiveram teor de fibra bruta de 17,03% e Macedo *et al.* (2009), de 35,0%. O valor foi inferior, o que possivelmente se deva ao uso de diferentes metodologias para determinação e por procedências de diferentes cultivares produzidos no Brasil.

Para o componente amido, verifica-se que o valor médio determinado foi de 17,3%. Essa análise foi muito importante, pois detectou que a torta de mamona além de apresentar proteínas e fibras mostrou quantidades expressivas de amido para o processo de plasticização direta com o glicerol. Segundo Guimarães *et al.* (2009), um elevado teor de amido é desejável para a produção e preparação de biocompósitos por promover interações moleculares e o intercruzamento das cadeias.

Em relação aos experimentos conduzidos por outros pesquisadores, verifica-se que Melo e colaboradores (2008) trabalhando com uma variedade de mamona utilizada na indústria de biodiesel, quantificaram o percentual de 48%, sendo este valor superior ao deste trabalho. O significativo percentual de amido existente nesta biomassa foi aproveitado para a produção de bioetanol. Já o valor apresentado por Assmann (2009), foi de 23,5%, sendo o valor, mais compatível ao do presente estudo.

Esta discrepância está provavelmente relacionada com diferentes metodologias, variabilidade na cultura, fatores climáticos e/ou de cultivo do material (ASSMANN, 2009; FREIRE *et al.*, 2007; GUIMARÃES *et al.*, 2009).

As análises dos teores de proteínas, fibra bruta e amidos foram fundamentais para estabelecer todas as correlações mássicas e determinação do teor de glicerol a ser utilizados para a produção dos compósitos.

### 3.2.2 Análise da morfologia da superfície da torta de mamona por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 11 mostra as micrografias eletrônicas de varredura de partículas de torta de mamona com 0,25 mm em diferentes ampliações. Pode ser observado na figura, que o pó da torta de mamona tem partículas de formas irregulares de

tamanhos diferentes com superfície rugosa. A maior ampliação destas (Figura 10 C e D) mostram que os grânulos têm a estrutura característica semelhante ao observado por outros autores no caso de outros amidos. E que variam com a fonte botânica, genótipo e o seu processo de produção além da bioquímica do cloroplasto e fisiologia do planta (CANTE *et al*, 2003; RAMÍREZ 2011).

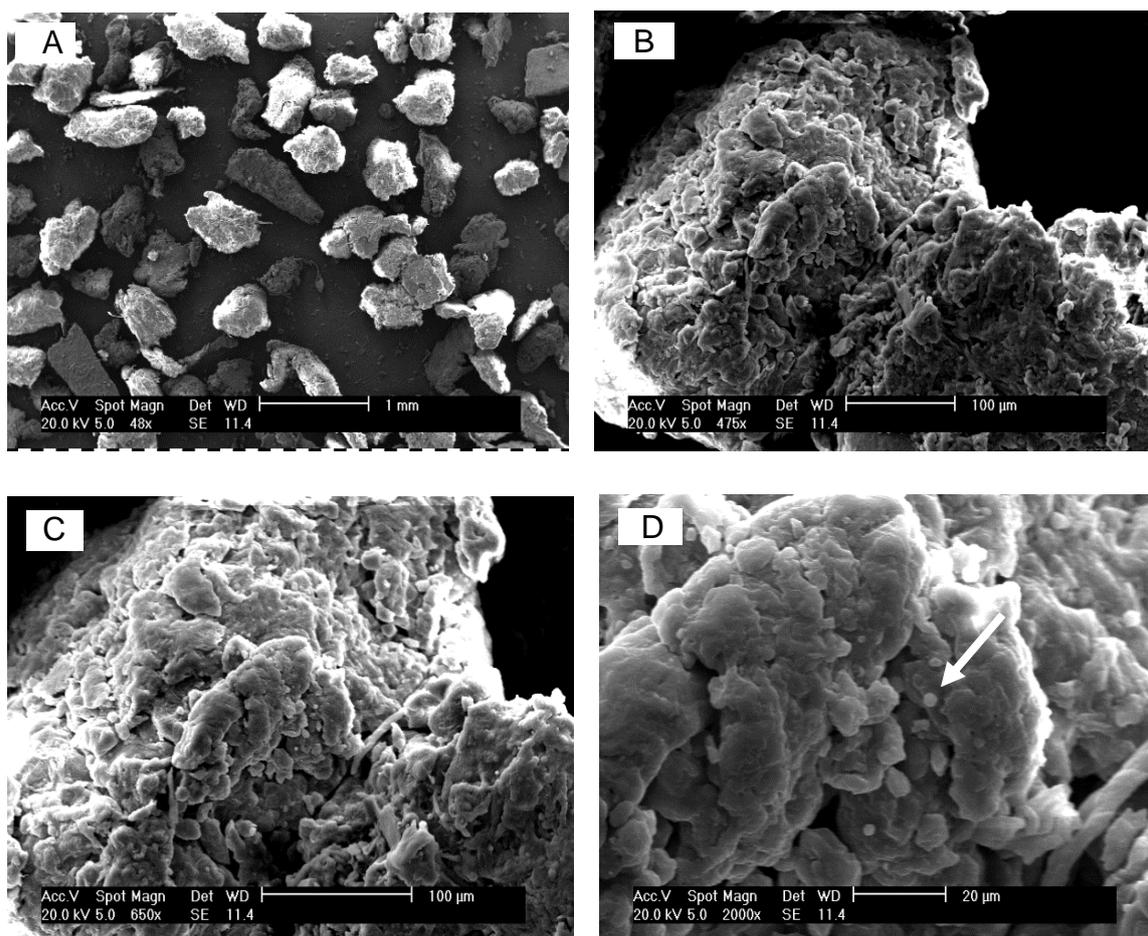


FIGURA 11 - MEV DA TORTA DE MAMONA EM DISTINTAS MAGNIFICAÇÕES: (A) 48X E (B) 475X.(C) 650X E (D) 2000

Na Figura 11 (D), observa-se a presença de grânulos de amido na torta de mamona. Uma maior concentração de amido poderia favorecer a formação de compósitos com maior resistência mecânica.

Conforme já esperado pela análise química, a quantidade é bem escassa se comparada com micrografia de amido de mandioca e de milho (Figura 12).

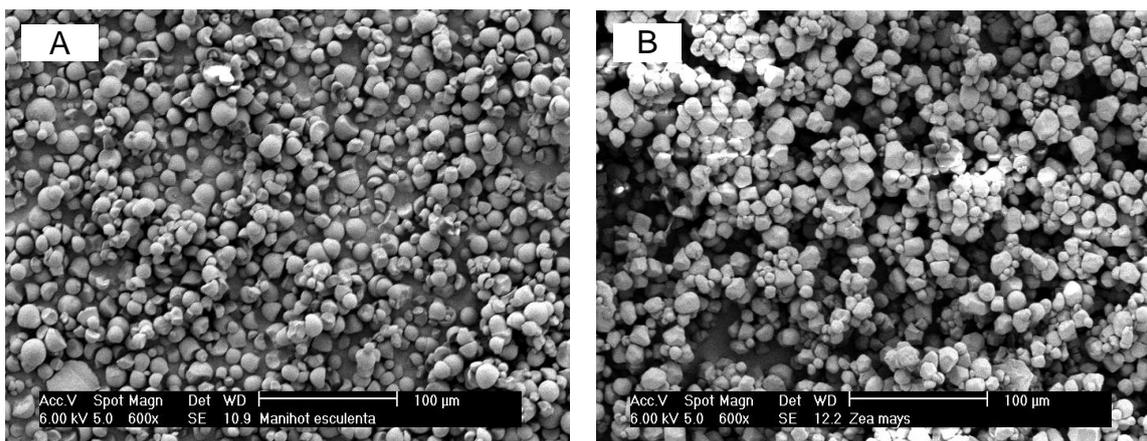


FIGURA 12– MEV DOS GRÃOS DE AMIDO DE (A) MANDIOCA e (B) MILHO  
 FONTE: RAMÍREZ (2011)

### 3.2.3 Caracterização térmica da torta de mamona

#### Análise termogravimétrica (TG) - torta de mamona

A Figura 13 representa o perfil da degradação térmica da torta de mamona e sua derivada da massa residual.

As maiores taxas de perda de massa ocorreram em torno de 63, 181, 322 e 494 °C. Na região entre a temperatura ambiente e 130 °C ocorrem a evaporação de umidade absorvida no material lignocelulósico e no amido presente com diminuição de cerca de 10% na massa. Entre 130 e 220 °C parte de moléculas de baixo peso molecular evaporam, com uma diminuição de quase 20% em massa. Na região entre 220 e 400 °C ocorreu a degradação pirolítica de material lignocelulósico e do amido com perda de cerca de 30% de massa. A degradação térmica prosseguiu após 400 °C com formação de carvão e óxidos inorgânicos restando cerca de 10% de resíduos após perda de cerca de outros 30% em massa (CYRAS *et al*, 2008; SING e SHADANGRI,2011).

A partir da análise térmica se sugere temperatura de prensagem entre 100 e 175 °C para que possa ocorrer a plasticização do amido

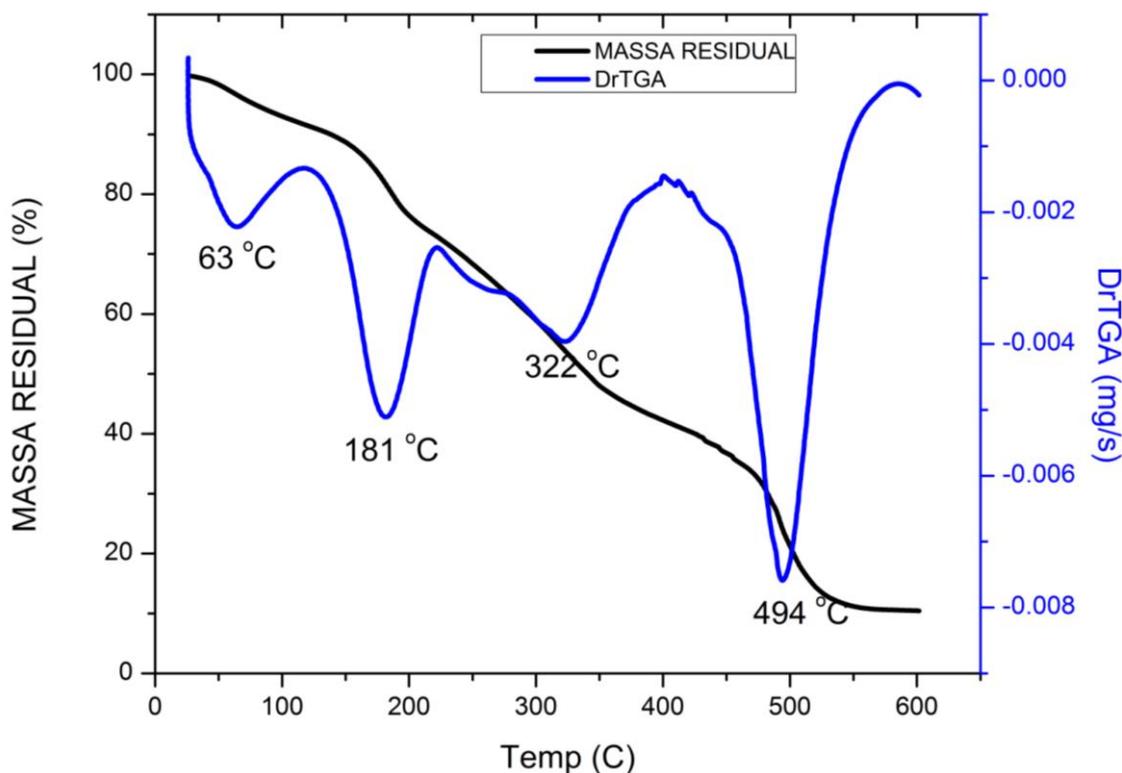


FIGURA 13- PERFIL DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DA TORTA DE MAMONA E A DERIVADA DA MASSA RESIDUAL

### 3.2.4 Caracterização dos compósitos

#### **Análise da morfologia dos compósitos por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A Figura 14 apresenta as imagens da região de fratura dos corpos de prova dos compósitos do tratamento 4 (60 *mesh*, 20min., 20% glicerol na Tabela 2) após ensaios de tração.

A Figura 14 (A e D) mostram as fotografias em diferentes ampliações, enquanto a Figura. 14 (E) mostra os vazios em algumas áreas. Pode ser visto a partir da Figura. 14 (A e D) que, apesar da classificação das partículas da torta de mamona durante a preparação dos compósitos a distribuição do tamanho das partículas não foi homogênea. A heterogeneidade observada da superfície do compósito pode ser entendida a partir da textura rugosa e da forma irregular dos grânulos.

A presença de falhas, também é evidente (mostrado pelas setas na Figura 13 A), que podem aumentar durante o ensaio de tração que conduz a uma fissura

(CALLISTER, 2008). Além disso, também podem ser visualizadas que as partículas grandes são mais facilmente removidas e o espaço vazio deixado por elas são muito maiores do que as partículas menores, uma vez que estas partículas estão melhor aderidas à matriz. Relata-se que as partículas menores e altamente dispersas são mais eficientes na transferência de carga do que as partículas maiores e, conseqüentemente, o fluxo do material é evitado (PIGATTO 2009). Kazayawoko *et al.*, (1997) e Ichazo *et al.*(2001), explicam que para evitar a formação de vazios nos compósitos deve-se impedir a saída brusca dos vapores internos e conseqüentemente tornar o material mais homogêneo. Isso esclarece a necessidade de trabalhar com teores de umidade mais baixos.

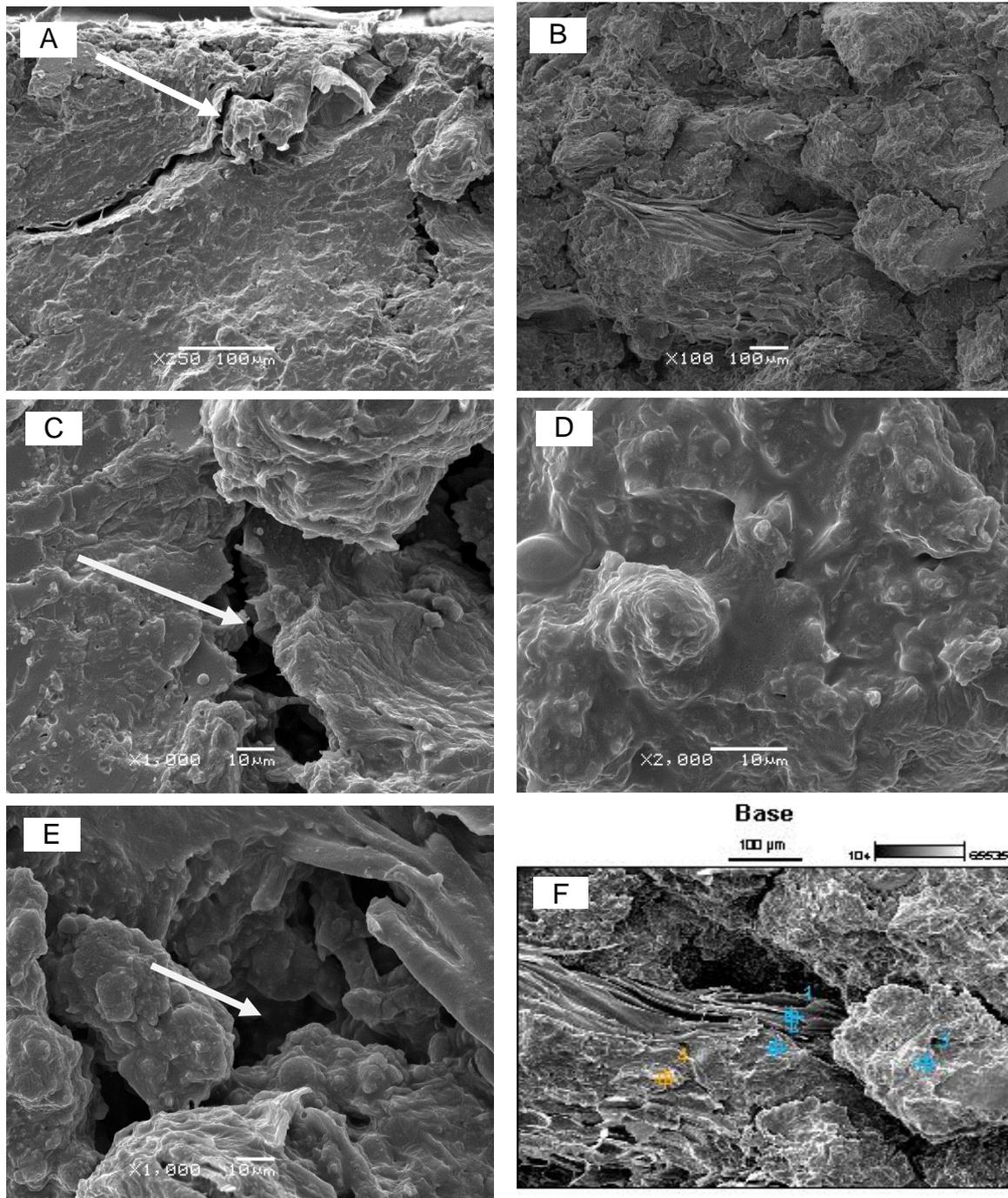


FIGURA 14 - MEV DA REGIÃO DE FRATURA DE COMPOSTOS DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL NOS ENSAIOS DE TRAÇÃO (A) 50 X, (B) 100 X, (C) 1000X, (D) 2000 X, (E) mostra vazios e (F) superfície do composto com marcações de zonas onde a análise foi feita por EDS.

Outro fator importante que está envolvido em compostos é a quantidade de espaços vazios que se formam durante o processamento destes materiais, que são mostrados na Figura 14 (E). Isto pode ser explicado em razão de que, os

plastificantes como o glicerol penetram nos grânulos de amido que se rompem em razão das forças de cisalhamento ou pela ação da temperatura, formando ligações de hidrogênio com as moléculas e produzindo o amido plastificado (HUANG, YU and MA, 2005; ASSMANN, 2009). No entanto, a molhabilidade incompleta da torta de mamona pelo glicerol pode resultar em falta de homogeneidade, e, conseqüentemente, conduz a espaços vazios.

A fim de conhecer os elementos presentes na superfície do compósito foram realizadas análises em microscopia eletrônica da superfície e espectroscopia de elétrons dispersivos. A Figura 14 (F) mostra micrografia de MEV da região de fratura do compósito com marcação de algumas áreas em que tenham sido obtido o espectro de dispersão de elétrons (EDS), mostrado na Figura 15. Uma análise deste espectro apresenta os elementos presentes na região de inspeção da superfície do compósito. Estes estão listados na Tabela 4. Pode ser visto a partir da tabela, que os principais materiais inorgânicos que se encontram presentes na torta de mamona são Ca e K, confirmando a observação anterior na composição química (presença de resíduos resultantes em cinzas) e na análise de TGA.

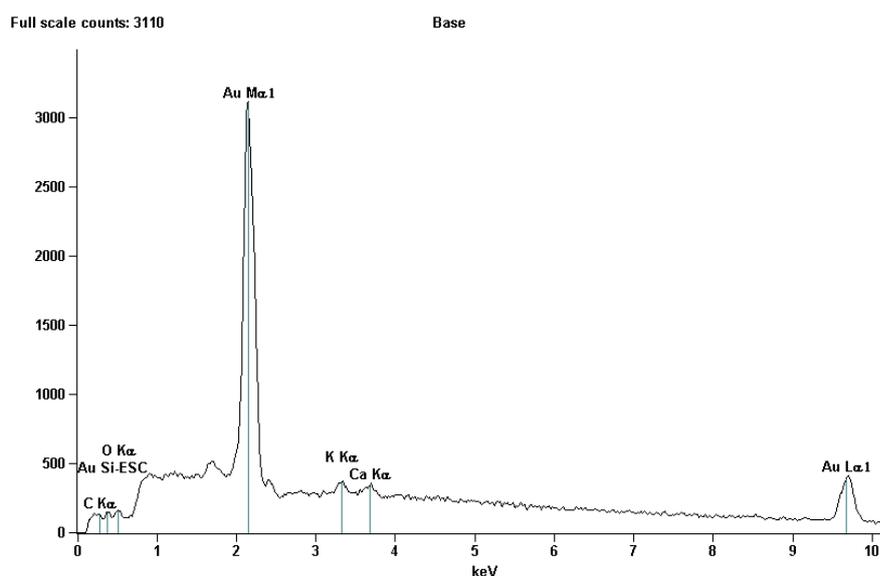


FIGURA 15 - ESPECTRO DE DISPERSÃO DE ELÉTRONS DA REGIÃO DE FRATURA DE COMPÓSITO DE TORTA DE MAMONA GLICEROL MOSTRADA NA FIGURA 14 F.

TABELA 4 COMPOSIÇÃO DE MATERIAIS INORGÂNICOS PRESENTES NO COMPÓSITO.

<b>Elemento</b>	<b>Contagens</b>	<b>Peso</b>	<b>Peso</b>	<b>Átomo</b>	<b>Átomo</b>
<b>Linha</b>	<b>Reais</b>	<b>%</b>	<b>% Erro</b>	<b>%</b>	<b>% Erro</b>
C-K	519	2.8	+/- 0.40	28.86	+/- 4.12
O-K	555	1.1	+/- 0.11	8.49	+/- 0.87
K-K	1196	0.49	+/- 0.05	1.55	+/- 0.15
Ca-K	939	0.41	+/- 0.05	1.25	+/- 0.16
Au-L	9069	95.21	+/- 2.79	59.85	+/- 1.76
Total		100		100	

### 3.2.4.1 Caracterização das propriedades físicas dos compósitos

#### **Absorção de água e Inchamento em espessura**

A sensibilidade do amido e de seus compósitos à umidade ou à água, é um critério importante para muitas aplicações destes materiais, pois estas propriedades determinam a sua integridade e desempenho (KUCIEL e LIBER-KNEC, 2011; MATHEW e DUFRESNE, 2002). Por conseguinte, com vista a compreender o comportamento dos compósitos preparados sob condições de umidade, a absorção de água e características de inchamento de todos os compostos foram listados na Tabela 2.

Na Tabela 5 podem ser visualizados os valores de  $p$  em arranjo fatorial para o delineamento experimental dos compósitos de torta de mamona e glicerol.

TABELA 5 – VALORES DA PROBABILIDADE DA ANOVA ( $p$ ) EM ARRANJO FATORIAL PARA ABSORÇÃO DE ÁGUA E INCHAMENTO EM ESPESSURA.

<b>Váriaveis</b>	<b>Absorção de água</b>	<b>Inchamento em Espessura</b>
<b>Efeito principal</b>		
Granulometria	0,0007*	0,0111*
Tempo	0,0039*	0,0924 <sup>ns</sup>
Glicerol	0,0115*	0,5216 <sup>ns</sup>
<b>Interação</b>		
Granulometria x Tempo x Glicerol	0,0937 <sup>ns</sup>	0,5128 <sup>ns</sup>

\* Significativo a 95%; <sup>ns</sup>: não significativo.

Verifica-se que a análise de variância apresentou diferença estatística significativa, na maioria dos casos, quando foram avaliados os efeitos isoladamente. Já as interações entre as três variáveis analisadas mostrou não influenciar nas propriedades dos compósitos.

É possível que a ausência de diferenças significativas entre as interações possa ser justificada pela falta de homogeneização, e principalmente pela grande variabilidade das propriedades entre tratamentos.

#### Efeitos principais

Na Tabela 6 podem ser visualizados os valores médios da absorção de água e inchamento em espessura a partir dos efeitos principais granulometria das partículas, tempo de prensagem e percentual de glicerol.

TABELA 6 – RESULTADOS MÉDIOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS PARA AS PROPRIEDADES ABSORÇÃO DE ÁGUA E INCHAMENTO EM ESPESSURA.

Variáveis	Absorção de água (%)	Inchamento em espessura (%)
<b>Efeito principal</b>		
<b>Granulometria</b>		
60 <i>mesh</i>	14,46 b	10,32 b
80 <i>mesh</i>	17,71 a	16,92 a
<b>Tempo</b>		
15 min.	14,74 b	11,52 a
20 min.	17,43 a	15,72 a
<b>Glicerol</b>		
15% glicerol	17,59 a	14,22 a
20% glicerol	16,41 ab	14,94 a
25% glicerol	14,25 b	11,71 a

Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Ao nível de significância de 5%, os fatores granulometria, tempo e porcentagem (%) de glicerol se mostraram significativos com relação à absorção de água.

Em relação à variável granulometria verifica-se que os compósitos produzidos com partículas retidas na peneira de 80 *mesh* tenderam a absorver mais água que os compósitos produzidos com partículas de 60 *mesh*. Quanto ao efeito da variável tempo, nota-se que o maior tempo influenciou significativamente, aumentando o nível de absorção. Já o aumento do teor dos percentuais de glicerol mostrou diferenças estatísticas entre a proporção de 25 e 15% de glicerol para esta propriedade.

Para a propriedade de inchamento verificou-se que apenas a variável granulometria exerceu influência significativa, em que quanto menor o tamanho da partícula, maior é o valor da propriedade.

## Interações

### Efeitos principais

Os valores médios das interações entre as variáveis granulometria das partículas, tempo de prensagem e percentual de glicerol podem ser visualizadas na Tabela 7.

TABELA 7 – RESULTADOS MÉDIOS DAS INTERAÇÕES ENTRE GRANULOMETRIA, TEMPO DE PRENSAGEM E PERCENTUAL DE GLICEROL PARA AS PROPRIEDADES ABSORÇÃO DE ÁGUA E INCHAMENTO EM ESPESSURA

Interação	Absorção de água	Inchamento em espessura
	(%)	(%)
60 <i>mesh</i> – 15 min. – 15% glicerol	13,10	12,86
60 <i>mesh</i> – 15 min. – 20% glicerol	13,18	7,90
60 <i>mesh</i> – 15 min. – 25% glicerol	11,38	7,25
60 <i>mesh</i> – 20 min. – 15% glicerol	19,44	13,18
60 <i>mesh</i> – 20 min. – 20% glicerol	16,09	12,65
60 <i>mesh</i> – 20 min. – 25% glicerol	13,56	8,11
80 <i>mesh</i> – 15 min. – 15% glicerol	19,52	15,59
80 <i>mesh</i> – 15 min. – 20% glicerol	16,03	16,38
80 <i>mesh</i> – 15 min. – 25% glicerol	15,23	9,16
80 <i>mesh</i> – 20 min. – 15% glicerol	18,30	15,28
80 <i>mesh</i> – 20 min. – 20% glicerol	20,33	22,83
80 <i>mesh</i> – 20 min. – 25% glicerol	16,84	22,30

Conforme análise estatística verifica-se que não foi evidenciada diferença estatística significativa a partir das interações entre granulometria, tempo de prensagem e percentual de glicerol. Nota-se ainda, em termos de valores absolutos que os tratamentos com maior percentual de glicerol em sua composição, tenderam na maioria dos casos, a reduzir as propriedades de absorção e inchamento, proporcionando maior estabilidade dimensional.

Por outro lado, embora se busque estabilidade dimensional em materiais, o aspecto positivo da elevada absorção de água traz consigo, muito possivelmente a facilidade de decomposição do mesmo após a seu descarte. Resultando desta forma, na redução de um passivo ambiental. O teor de vazios também pode ter influência no processo de absorção, uma vez que se pode acumular mais água nestes vazios e eles servem como um caminho para a entrada de água no material.

Os resultados para os tratamentos podem ser mais bem visualizados a partir das FIGURAS 16 e 17, juntamente com as respectivas variações dentro dos tratamentos.

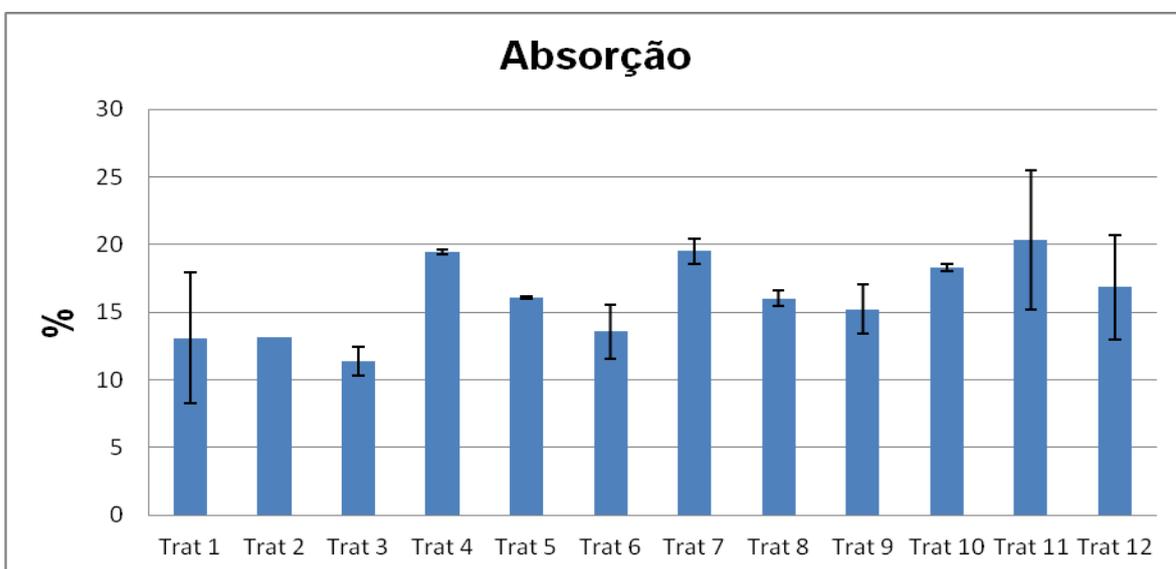


FIGURA 16 – ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL

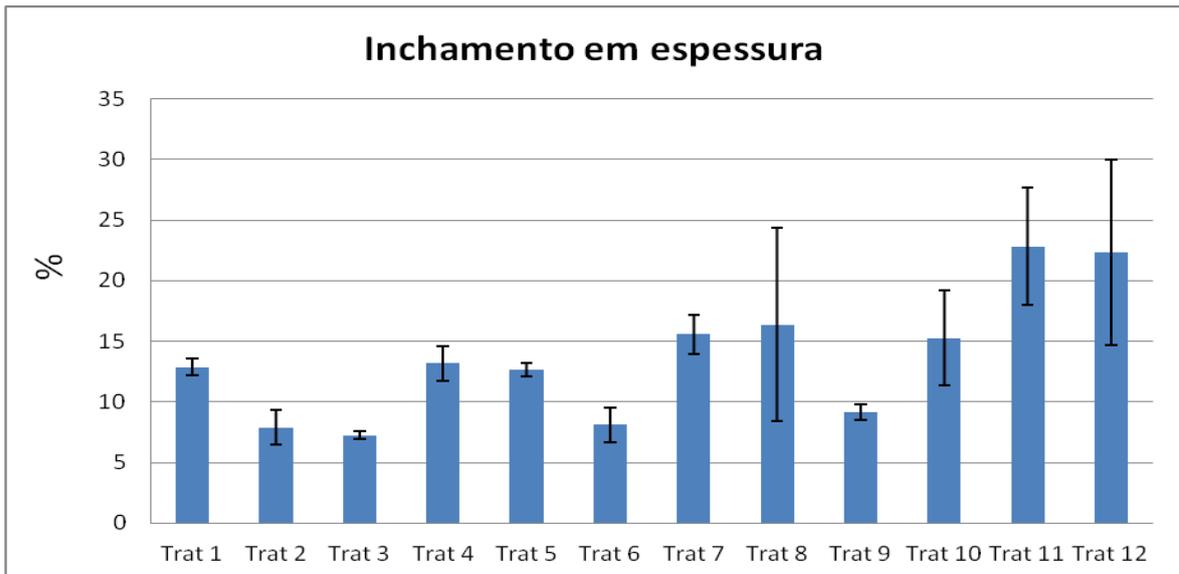


FIGURA 17 – INCHAMENTO EM ESPESSURA DOS COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL

Verifica-se a partir das figuras apresentados que houve grande variação entre as amostras ensaiadas, e provavelmente isso ocorreu devido deficiência da homogeneização.

#### 3.2.4.2 Caracterização das propriedades mecânicas dos compósitos

##### Flexão estática

Na Tabela 8 podem ser visualizados os valores de  $p$  em arranjo fatorial para as propriedades de flexão estática dos compósitos de torta de mamona e glicerol.

TABELA 8 – VALORES DA PROBABILIDADE DA ANOVA ( $p$ ) EM ARRANJO FATORIAL PARA FLEXÃO ESTÁTICA.

Variáveis	Tensão de Flexão	Módulo de Flexão
	(MPa)	(MPa)
<b>Efeito principal</b>		
Granulometria	0,0036*	0,0007*
Tempo	0,0749 <sup>ns</sup>	0,7441 <sup>ns</sup>
Glicerol	0,0000*	0,0000*
<b>Interação</b>		
Granulometria x Tempo x Glicerol	0,3882 <sup>ns</sup>	0,0041*

\* Significativo a 95%; ns: não significativo.

### Efeitos principais

Os valores médios obtidos a partir dos efeitos principais granulometria das partículas, tempo de prensagem e percentual de glicerol sobre a tensão e o módulo de flexão estão apresentados na Tabela 9.

TABELA 9 – RESULTADOS MÉDIOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS PARA AS PROPRIEDADES TENSÃO DE FLEXÃO E MÓDULO DE FLEXÃO.

Variáveis	Tensão de Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)
<b>Efeito principal</b>		
<b>Granulometria</b>		
60 mesh	8,92 b	735,98 a
80 mesh	9,81 a	671,97 b
<b>Tempo</b>		
15 min.	9,63 a	706,67 a
20 min.	9,10 a	700,87 a
<b>Glicerol</b>		
15% glicerol	12,26 a	1.148,30 a
20% glicerol	9,10 b	562,45 b
25% glicerol	6,75 c	400,55 c

Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade.

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 8 e 9, verificou-se que os efeitos principais granulometria e percentual de glicerol afetaram os resultados de tensão de flexão e o módulo de flexão, sendo constatada diferença estatística significativa.

A respeito da variável granulometria, observa-se que compósitos produzidos com as partículas de maior tamanho tenderam à menor tensão de flexão, sendo o resultado oposto para o módulo de flexão.

Em relação ao efeito da variável percentual de glicerol, observa-se que tanto a tensão de flexão quanto o módulo de flexão foram influenciados significativamente. Nota-se ainda, que o aumento do percentual do glicerol acarretou em uma redução dessas propriedades mecânicas.

Este resultado pode ser justificado segundo os relatos de Mathew e Dufresne (2002) e Avérous (2004), em que o desempenho do amido termoplástico é limitado principalmente pela sua alta higroscopicidade e pela seu baixo desempenho mecânica, enfraquecendo as ligações intermoleculares formadas

entre este e os demais componentes que constituem os compósitos. A alta higroscopicidade dos compósitos é uma característica física muito importante, pois influencia negativamente as propriedades mecânicas dos compósitos (ASSMANN, 2009). Guimarães (2010) corrobora a influência negativa de teores de umidade superior a 9%, que podem prejudicar o processamento, devido à produção de vapor e conseqüentemente a formação de bolhas nos compósitos, tornando as placas mais quebradiças.

Por outro lado, observando o tempo de prensagem, verifica-se que esta variável não afetou significativamente a tensão e o módulo de flexão. Este resultado torna-se bastante positivo pelo fato de que menor será o consumo de energia para a consolidação do compósito. Percebe-se ainda, em termos de valores médios, que o menor tempo de prensagem proporcionou compósitos com propriedades de flexão ligeiramente superiores aos compósitos prensados com tempo de 20 minutos. Esta ligeira diferença, pode estar associada à degradação do glicerol e/ou torta de mamona, que ocorre em função do maior tempo de permanência na prensa.

### Interações

Os valores médios obtidos a partir dos efeitos principais granulometria das partículas, tempo de prensagem e percentual de glicerol sobre a tensão e o módulo de flexão são apresentados na Tabela 10.

TABELA 10 – RESULTADOS MÉDIOS DAS INTERAÇÕES PARA AS PROPRIEDADES DE TENSÃO DE FLEXÃO MÁXIMA E MÓDULO DE FLEXÃO

Interação	Tensão de Flexão Máxima	Módulo de Flexão
	(MPa)	(MPa)
60 <i>mesh</i> – 15 min. – 15% glicerol	11,25	1.149,20 a
60 <i>mesh</i> – 15 min. – 20% glicerol	8,70	578,40 bc
60 <i>mesh</i> – 15 min. – 25% glicerol	6,45	364,00 de
60 <i>mesh</i> – 20 min. – 15% glicerol	12,28	1,199,00 a
60 <i>mesh</i> – 20 min. – 20% glicerol	8,09	613,00 b
60 <i>mesh</i> – 20 min. – 25% glicerol	6,78	512,20 bcd
80 <i>mesh</i> – 15 min. – 15% glicerol	13,18	1.178,20 a
80 <i>mesh</i> – 15 min. – 20% glicerol	10,33	520,60 bc
80 <i>mesh</i> – 15 min. – 25% glicerol	7,82	449,60 cd
80 <i>mesh</i> – 20 min. – 15% glicerol	12,32	1.066,80 a
80 <i>mesh</i> – 20 min. – 20% glicerol	9,27	537,80 bc
80 <i>mesh</i> – 20 min. – 25% glicerol	5,90	276,40 e

Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Os resultados médios das interações para as propriedades de tensão de flexão a partir do ensaio de flexão estática não apresentaram diferenças estatísticas significativas. Verifica-se, de maneira geral, a partir dos valores médios absolutos, que os tratamentos produzidos com o menor percentual de glicerol geraram compósitos com maior tensão de flexão máxima.

Já para o módulo de flexão, nota-se que a análise de variância em arranjo fatorial constatou diferença estatística significativa entre os tratamentos propostos. Verifica-se que os tratamentos produzidos com 15% de glicerol apresentaram módulo de flexão estatisticamente igual entre si e superiores a todos os demais tratamentos. Em contrapartida, os tratamentos que continham 25% de glicerol na sua composição, apresentaram os menores valores para esta propriedade.

Nas Figuras 18 e 19 podem ser mais bem visualizados os valores de tensão de flexão máxima e módulo de flexão com suas respectivas variações.

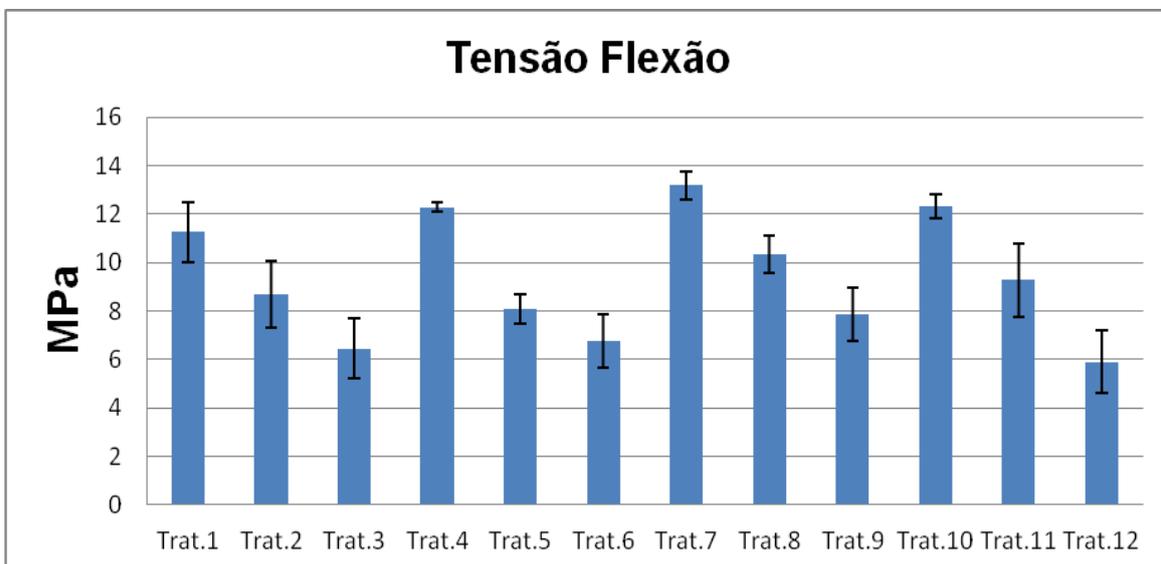


FIGURA 18 – VALORES MÉDIOS DE TENSÃO À FLEXÃO

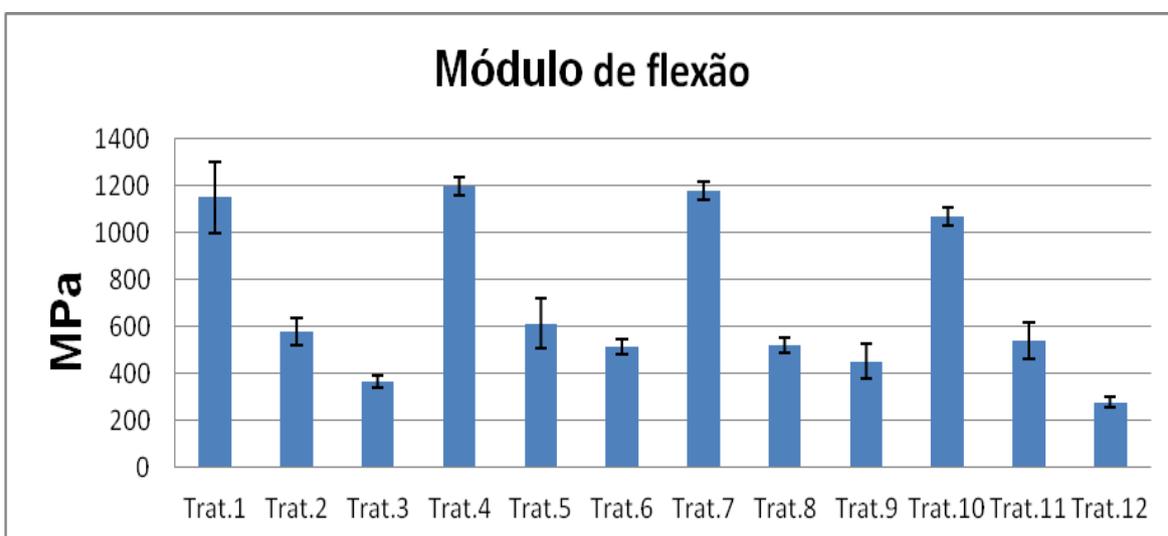


FIGURA 19 – VALORES MÉDIOS DO MÓDULO DE FLEXÃO

Considerando os resultados obtidos para a tensão e o módulo de flexão, verificou-se que quanto menor as proporções do glicerol nos compósitos, maiores foram as propriedades de flexão. Desta forma, um novo experimento foi proposto, estudando as propriedades de compósitos produzidos com percentuais de 10% e 5% e baseados na granulometria de 60 *mesh* e tempo de 20 minutos.

A definição dos dois últimos parâmetros mencionados foi estabelecida em função do resultado encontrado a partir do tratamento 4.

Os resultados encontrados a partir deste delineamento são apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 - VALORES MÉDIOS DE COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E PERCENTUAL DE GLICEROL DE 10% E 5%

<b>Tratamento</b>	<b>Tensão Flexão (MPa)</b>	<b>Módulo de flexão (MPa)</b>
15%	12,30	1199,00
10%	12,27	1254,00
5%	0	0

De acordo com a Tabela 11, verificou-se que o percentual de 5% de glicerol não possibilitou a produção dos compósitos. Esse fato, provavelmente, ocorreu em razão de que essa proporção de glicerol é insuficiente para plasticizar o amido contido na torta de mamona.

Já os percentuais de 10% e 15% possibilitaram a moldagem dos compósitos, e pode-se verificar que o menor percentual de glicerol proporcionou um aumento no módulo de flexão de 5,4%. Já a tensão de flexão permaneceu constante com a variação deste componente.

Em função destes resultados, pode-se afirmar que o percentual de glicerol de 10% é a melhor quantidade a ser utilizada na produção de compósitos de torta de mamona.

### **Tração**

Na Tabela 12 podem ser visualizados os valores de  $p$  em arranjo fatorial das propriedades de tração.

TABELA 12 – VALORES DA PROBABILIDADE DA ANOVA ( $p$ ) EM ARRANJO FATORIAL PARA TRAÇÃO.

<b>Variáveis</b>	<b>Tensão Máxima (MPa)</b>	<b>MOE MPa</b>
<b>Efeito principal</b>		
Granulometria	0,5361 <sup>ns</sup>	0,2025 <sup>ns</sup>
Tempo	0,1181 <sup>ns</sup>	0,4368 <sup>ns</sup>
Glicerol	0,0000*	0,0000*
<b>Interação</b>		
Granulometria x Tempo x Glicerol	0,0000*	0,0000*

MOE: Módulo de Elasticidade; \* Significativo a 95%; ns: não significativo.

### Efeitos principais

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 12 e 13, verifica-se que para os efeitos principais granulometria e tempo de prensagem não exerceram influência estatística significativa para as propriedades de tensão máxima e módulo de elasticidade. Por outro lado, a proporção de glicerol demonstrou afetar as propriedades de tração, sendo constatada diferença estatística significativa nas duas propriedades avaliadas.

TABELA 13 – VALORES MÉDIOS DOS EFEITOS PRINCIPAIS PARA AS PROPRIEDADES TRAÇÃO.

Variáveis	Tensão máxima (MPa)	MOE (MPa)
<b>Efeito principal</b>		
60 mesh	4,37	177,70
80 mesh	4,47	188,30
15 min.	4,29	179,09
20 min.	4,55	186,91
15% glicerol	5,50 a	214,78 a
20% glicerol	4,62 b	192,27 a
25% glicerol	3,15 c	141,95 b

MOE: Módulo de Elasticidade; Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Observa-se a partir da variável percentual de glicerol, que uma menor quantidade proporciona compósitos com propriedade de tração superior.

Na propriedade de tensão máxima verifica-se a ocorrência de diferença estatística em cada percentual utilizado. Já para o módulo de elasticidade, os percentuais de 15% e 20% são estatisticamente iguais entre si. Conforme observado no ensaio de flexão estática, os menores percentuais geram propriedades superiores e são indicados para a geração deste produto.

### Interações

No Tabela 14 podem ser visualizados os valores médios das interações entre as variáveis granulometria das partículas, tempo de prensagem e percentual de glicerol para as propriedades de tração.

TABELA 14 – VALORES MÉDIOS DAS INTERAÇÕES ENTRE AS VARIÁVEIS GRANULOMETRIA, % DE GLICEROLE TEMPO DE Prensagem PARA AS PROPRIEDADES DE TRAÇÃO. (MPa)

<b>Interação</b>	<b>Tensão máxima (MPa)</b>	<b>MOE (MPa)</b>
60 <i>mesh</i> – 15 min. – 15% glicerol	5,54 ab	194,29 abc
60 <i>mesh</i> – 15 min. – 20% glicerol	4,33 bcd	157,71 bc
60 <i>mesh</i> – 15 min. – 25% glicerol	3,08 de	127,89 c
60 <i>mesh</i> – 20 min. – 15% glicerol	5,53 ab	243,49 a
60 <i>mesh</i> – 20 min. – 20% glicerol	4,50 abc	195,60 abc
60 <i>mesh</i> – 20 min. – 25% glicerol	3,23 cde	147,23 c
80 <i>mesh</i> – 15 min. – 15% glicerol	5,77 a	232,98 ab
80 <i>mesh</i> – 15 min. – 20% glicerol	4,43 abcd	210,80 abc
80 <i>mesh</i> – 15 min. – 25% glicerol	2,60 e	150,91 bc
80 <i>mesh</i> – 20 min. – 15% glicerol	5,15 ab	188,37 abc
80 <i>mesh</i> – 20 min. – 20% glicerol	5,20 ab	204,99 abc
80 <i>mesh</i> – 20 min. – 25% glicerol	3,67 cde	141,72 c

MOE: Módulo de Elasticidade; Médias seguidas de letras diferentes em uma mesma coluna diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade.

Os resultados médios das interações mostraram que os tratamentos compostos com os menores percentuais de glicerol apresentaram as maiores propriedades de tração. Verificam-se a partir das duas propriedades avaliadas, que os tratamentos confeccionados com os percentuais de 15% e 20% apresentaram-se estatisticamente iguais entre si e diferentes aos tratamentos plastiscizados com 25%, corroborando com os demais resultados obtidos neste trabalho.

As Figuras 20 e 21 apresentam os resultados obtidos no ensaio de tração, com os respectivos desvios de cada tratamento.

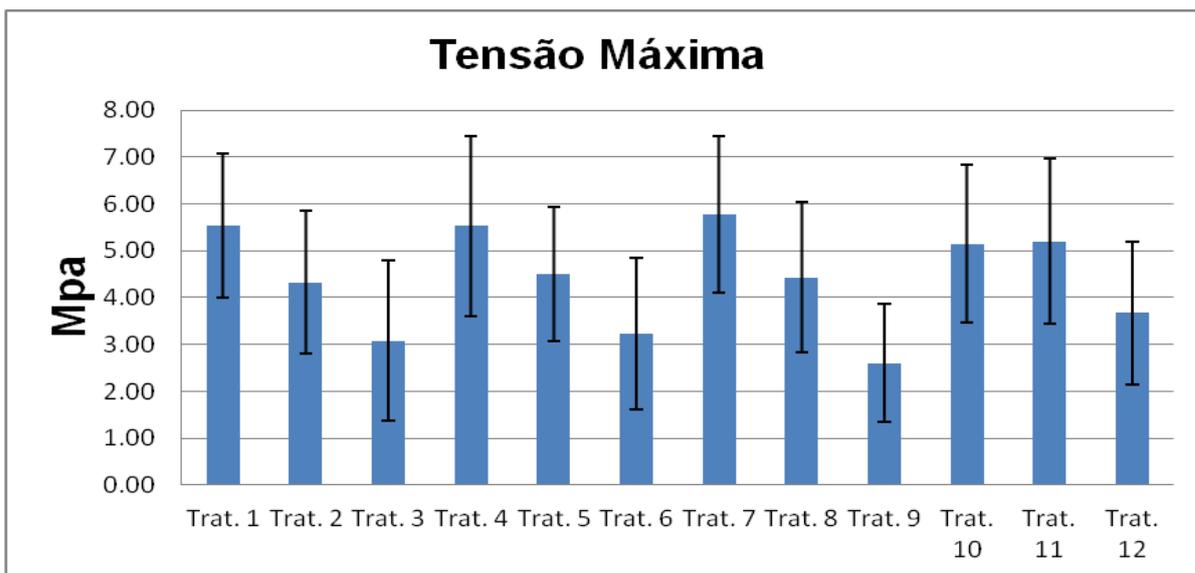


FIGURA 20 – RESULTADOS MÉDIOS DE TENSÃO MÁXIMA

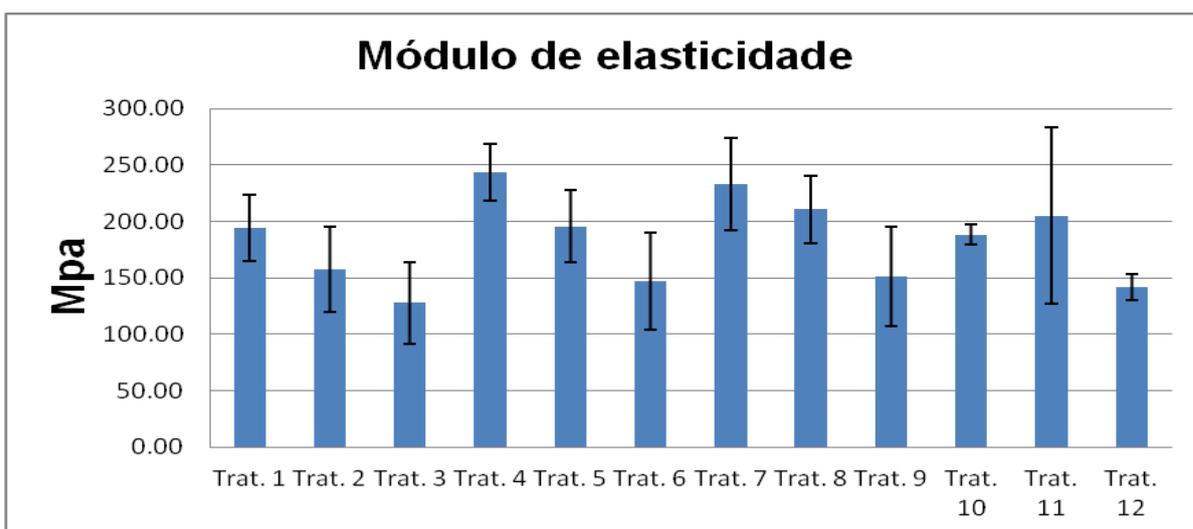


FIGURA 21– RESULTADOS MÉDIOS DO MÓDULO DE ELASTICIDADE À TRAÇÃO

Em relação aos resultados apresentados na literatura por pesquisas realizadas com torta de mamona, nota-se que Assmann (2009), produzindo compósitos de torta de mamona (55%) reforçados com fibras de bagaço de cana (15%) e plasticizados com glicerol (30%), obteve resistência de tensão máxima de 0,80 MPa e módulo de elasticidade de 64,26 MPa. Guimarães (2010) utilizando glicerina do processo de transesterificação (30%) e torta de mamona (70%) obteve compósitos com resistência a tensão máxima de 0,58 MPa, e módulo de elasticidade de 389,2 MPa. Em comparação com os resultados apresentados por

estes pesquisadores, verifica-se que os compósitos produzidos nesta pesquisa apresentaram valores superiores ao de Assmann (2009), mesmo sem a utilização de reforço de fibras. Este fato pode ser explicado pelo menor percentual de glicerol utilizado conforme observado ao longo dos resultados.

Já em relação aos resultados descritos por Guimarães (2010), verifica-se que os valores de tensão foram superiores ao deste autor, no entanto o módulo de elasticidade foi inferior. Essas diferenças podem ser atribuídas à metodologia de desenvolvimento do compósito (temperatura da prensa, tempo de prensagem), características do plasticizante, bem como, à fonte de origem da torta de mamona.

## CAPITULO 4

### PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS REFORÇADOS COM NANOFIBRILAS DE CELULOSE

#### 4.1. MATERIAIS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados a torta de mamona (fonte de amido e fibra), glicerol e madeira de *Ochroma pyramidale*. A torta de mamona foi obtida junto a empresa AZEVEDO Indústria e Comércio de Óleos Ltda, sediada em Itupeva-SP e utilizada sem nenhum tratamento prévio. O glicerol (F Maia) foi obtido junto ao mercado de reagentes químicos de Curitiba. As toras de balsa *Ochroma pyramidale* (Cav.) foram provenientes do Estado de Rondônia.

#### 4.2. MÉTODOS

##### 4.2.1 Preparação da nanofibrilas de celulose

As nanofibrilas de celulose foram produzidas a partir de madeira de balsa (*Ochroma pyramidale* Cav), por meio do método químico e mecânico. Para isso, primeiramente as toras de madeira de balsa foram traçadas, descascadas, e suas dimensões foram reduzidas por meio de uma serra circular, picador e na sequência por um moinho de facas. As partículas foram classificadas (42 mesh) e submetidas ao processo de branqueamento.

O branqueamento foi realizado por meio da imersão das partículas em solução do clorito de sódio, ácido acético e água destilada na temperatura de 70 °C por 1 hora. Esta etapa foi repetida 3 vezes para o total branqueamento. Em seguida foi lavada várias vezes com água, até total remoção dos produtos químicos.

Após essa etapa as partículas foram submetidas ao microfibrilamento em um Microprocessador Super Masscolloider Masuko Sangyo. Os parâmetros adotados no estudo para obtenção das nanofibrilas estão apresentados na Tabela 15.

TABELA 15 - PARÂMETROS ADOTADOS PARA OBTENÇÃO DE NANOFIBRILAS

PARÂMETRO	CONDIÇÃO
Consistência (%)	3,00
Rotação (rpm)	1400 A 1600
Nº de passes	30
Distância entre discos (mm)	0,1 -0,15

A seguir estão sumarizadas as etapas para a produção das nanofibrilas de celulose.

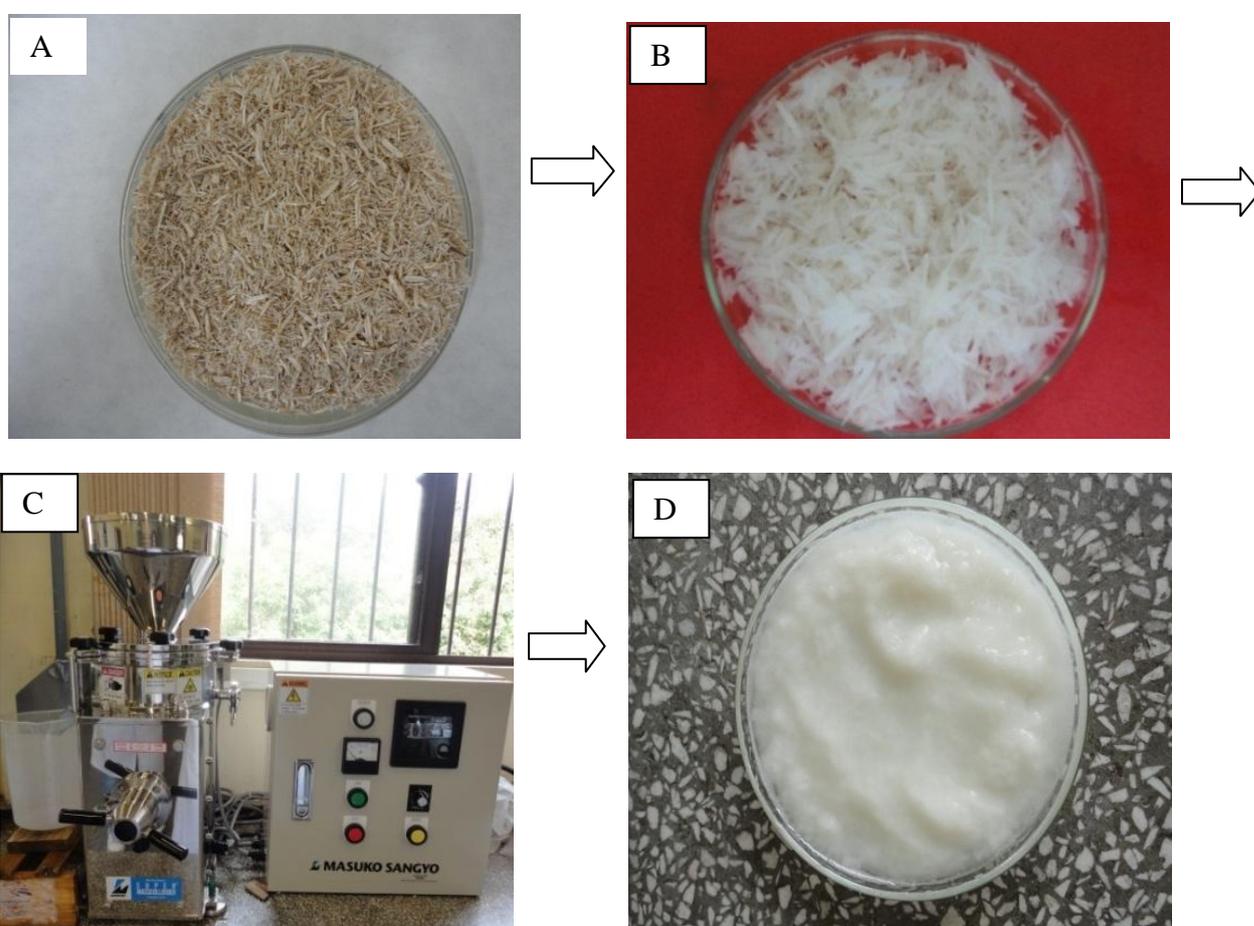


FIGURA 22- ETAPAS ENVOLVIDAS NA PREPARAÇÃO DE NANOFIBRILAS A PARTIR DA MADEIRA DE BALSA. A) Amostra de partículas de balsa inicial, B) Amostra de partículas de balsa branqueada, C) Microprocessador utilizado, D) suspensão de nanofibrilas de celulose.

#### 4.2.2 .Caracterização das nanofibrilas

##### Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A suspensão aquosa de nanofibrilas de celulose sofreu substituição de solvente para diminuir a força de atração entre as fibrilas por ligação de hidrogênio. A troca de solvente foi feita por três centrifugações sucessivas, o novo solvente empregado foi o álcool terc-butílico. Uma gota da nova suspensão foi depositada em tela metálica e esperou-se o solvente evaporar. As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico de transmissão (JEOL – JEM 1200EXII).

É de fundamental importância evitar as ligações de hidrogênio entre as nanofibrilas. Caso contrário, após a evaporação do solvente as fibrilas aglomeram-se formando um filme que impossibilita a visualização das nanofibrilas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

#### 4.2.3. Processo de produção dos nanocompósitos

Para a produção dos nanocompósitos foram utilizadas partículas de torta de mamona que passaram na peneira de 42 *mesh* e ficaram retidas nas peneiras de 60 *mesh*, glicerol e nanofibrilas celulose, conforme delineamento experimental apresentado na Tabela 16.

TABELA 16 – DELINEAMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Tratamento	Torta de mamona (%)	Glicerol (%)	Nanofibrilas de celulose (%)
1	90	10	0
2	88	10	2
3	85	10	5
4	80	10	10

Para cada tratamento foi misturado o glicerol e a torta de mamona em um almofariz cerâmico e em seguida adicionada as nanofibrilas de celulose, e continuando o processo foram passadas várias vezes em peneiras para homogeneização da mistura.

Antes da homogeneização a água contida na suspensão de nanofibrilas de celulose foi substituída por acetona, em três etapas por centrifugação.

Após este procedimento as nanofibrilas de celulose foram misturadas na torta de mamona já adicionada com o glicerol.

Os corpos de prova foram obtidos por meio de termo moldagem e a consolidação dos corpos de prova foi efetuada utilizando uma prensa hidráulica marca MARCONI, Modelo: MA 098/A com sistema de aquecimento e pressão. Os parâmetros de prensagem foram: temperatura de 150 °C, pressão de 8 ton. e tempo de 20 minutos. Após este intervalo de tempo, a prensa foi resfriada até a temperatura de 50 °C, para posterior desmoldagem dos corpos de prova.

Após a desmoldagem os corpos de prova foram conduzidos à câmara climática com condições ambientais controladas de 20° ± 2°C e 65% ± 5% de UR, sendo posteriormente efetuadas as determinações das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.

#### 4.2.4 Caracterização dos nanocompósitos.

##### **Propriedades físicas - Massa específica**

A massa específica aparente dos compósitos foi medida após estabilização em câmara climatizada com controle de umidade relativa do ar de 65% e temperatura de 25°C seguindo a metodologia da norma EN 323:2002.

##### **Propriedades físicas - Absorção de água e Inchamento em espessura.**

Para avaliar a capacidade de absorção de água e o inchamento em espessura dos nanocompósitos, os testes foram realizados de acordo com a norma EN 317:2003.

## Absorção de água

As análises foram realizadas em triplicatas para cada tratamento e calculadas conforme a equação 10:

$$\% \text{ água absorvida} = (M_f - M_i) / (M_i) \cdot 100\% \quad (\text{Equação 10})$$

onde :

M<sub>f</sub> = massa final do corpo de prova (g)

M<sub>i</sub> = massa inicial do corpo de prova (g)

## Inchamento em espessura

Para determinar o inchamento em espessura aplicou-se a seguinte fórmula.

$$\% \text{ Inchamento em espessura} = ((E_1 - E_0) / E_0) \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

E<sub>1</sub>: espessura final do corpo de prova (mm)

E<sub>0</sub>: espessura inicial do corpo de prova. (mm)

## Propriedades mecânicas - Resistência à flexão

Para resistência à flexão estática dos compósitos foi determinada a tensão de flexão máxima e o módulo de flexão, de acordo com a norma ASTM D 790-10, em máquina universal de ensaio EMIC, modelo DL 2000, e célula de carga de 200 Kgf

## Morfologia da fratura dos nanocompósitos por MEV

As amostras dos nanocompósitos foram submetidas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o objetivo de avaliar a morfologia na região de fratura deste material. Para a análise, a amostra foi metalizada com uma fina camada de ouro em uma câmara de vácuo antes da observação. As micrografias eletrônicas foram obtidas por um equipamento Shimadzu SSX-550

Superscan - Scanning Eletron Microscope do Centro de Microscopia da Universidade Estadual de Ponta Grossa

#### 4.2.5 Análise estatística

Os resultados obtidos a partir das análises propostas para a propriedade de flexão foram submetidos à análise estatística em que foram efetuados os seguintes testes: Teste de Grubb's para avaliar a ocorrência de *outliers*, Teste de Shapiro Wilk's para avaliar a normalidade de dados, Teste de Bartlett para verificar a homogeneidade de variância e Análise de variância. Quando rejeitada a hipótese de igualdade, foi efetuado o Teste de comparação de médias de Tukey. Todos os testes foram efetuados no Programa Statgraphics Centurion XV, a 95% de probabilidade.

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.3.1 Caracterização da suspensão obtida (nanofibrilas)

As imagens obtidas por MET estão apresentadas na Figura 23 em diferentes ampliações.

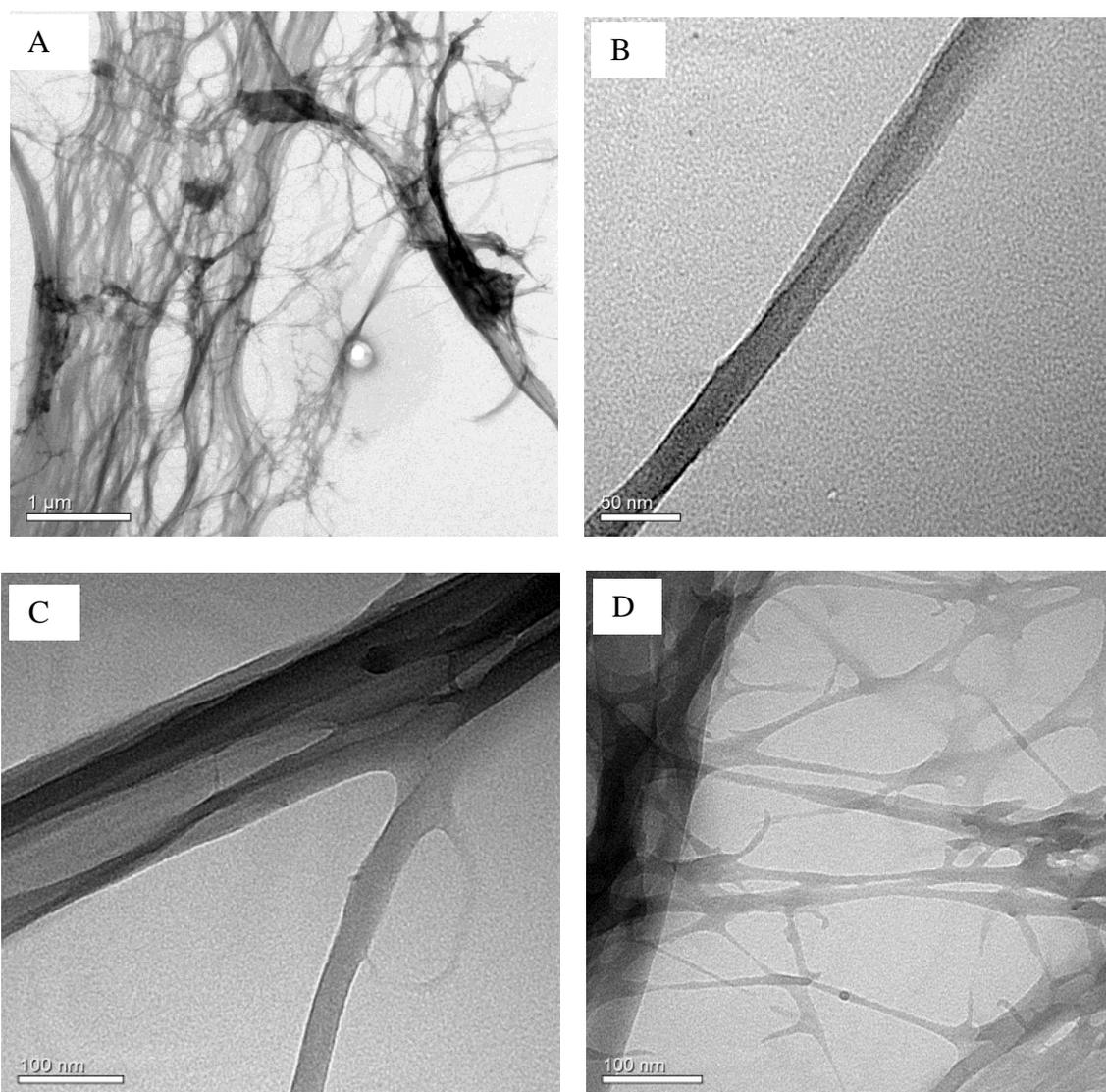


FIGURA 23 - MET DAS NANOFIBRILAS DE CELULOSE

As nanofibrilas de celulose foram completamente removidas da parede celular da madeira e apresentaram uma agregação entre si formando filmes de espessura

nanométrica (Figura 23). Ainda assim, foi possível observar muitas fibrilas individualizadas com uma dispersão de diâmetros que variam de 1 a 100nm.

Apesar de estas fibrilas serem formadas com os alomorfos de celulose do tipo I ou amorfas, as micrografias são muito semelhantes às micrografias de celulose do tipo II ou amorfas obtidas por eletrofiação relatadas por MAGALHÃES *et al.*, 2009.

#### 4.3.2 Propriedades físicas dos nanocompósitos

##### Massa específica aparente

De acordo com a Tabela 17 verificou-se que os valores medidos para a massa específica aparente foram estatisticamente iguais para todos os tratamentos. Este resultado indicou que houve um controle adequado da confecção dos corpos de prova e justifica a comparação entre as demais propriedades caracterizadas.

##### Absorção de água e inchamento em espessura

Os resultados de absorção de água e inchamento em espessura são apresentados na Tabela 17.

TABELA 17 - RESULTADOS MÉDIOS DAS INTERAÇÕES ENTRE PERCENTAGENS VARIADAS DE NANOFIBRILAS PARA AS PROPRIEDADES DE MASSA ESPECÍFICA, ABSORÇÃO DE ÁGUA E INCHAMENTO EM ESPESSURA.

<b>Tratamento</b>	<b>ME aparente (12%) (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Absorção de água (%)</b>	<b>Inchamento em espessura (%)</b>
10% glicerol	1,26 a (0,022)	22,75 c (1,69)	16,35 b (0,80)
10% glic. + 2%	1,29 a (0,021)	28,05 b (1,91)	21,39 ab (1,45)
10% glic. + 5%	1,24 a (0,004)	32,87 a (1,18)	23,94 a (1,52)
10% glic. + 10%	1,21 a (0,048)	32,49 ab (1,92)	25,26 a (4,80)
F	2,45	21,52	6,63
P	0,1382 <sup>ns</sup>	0,0003*	0,0146*

Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade; *p*: probabilidade; <sup>ns</sup>: não significativo; \*significativo a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão.

Para absorção de água houve diferenças estatísticas entre os tratamentos compostos com 2% e 5% de nanofibrilas celulose, no entanto nota-se que os mesmos não diferem estatisticamente para o tratamento com 10%. Verifica-se, também, que todos os tratamentos diferem estatisticamente da testemunha.

O acréscimo de nanofibrilas nas proporções entre 2 e 10% não interferem na propriedade de inchamento em espessura. Por outro lado, os tratamentos com 5% e 10% de nanofibrilas diferem estatisticamente da testemunha.

#### 4.3.3 Propriedades mecânicas

##### Flexão estática

Na Tabela 18 podem ser visualizados os valores de  $p$  em arranjo fatorial para as propriedades de flexão estática dos nanocompósitos de torta de mamona e glicerol, reforçados com nanofibrilas de celulose.

TABELA 18 - RESULTADOS MÉDIOS DAS INTERAÇÕES ENTRE PERCENTAGENS VARIADAS DE NANOFIBRILAS PARA AS PROPRIEDADES DE TENSÃO E MÓDULO DE FLEXÃO

<b>Tratamento</b>	<b>Tensão de Flexão (MPa)</b>	<b>Módulo de Flexão (MPa)</b>
10% glicerol	12,27 a (0,81)	1253,60 ab (87,26)
10% glic. + 2%	9,80 a (1,67)	1045,00 b (115,98)
10% glic. + 5%	10,21 a (4,24)	1305,00 ab (375,00)
10% glic. + 10%	13,11 a (3,9)	1633,80 a (157,53)
F	1,39	6,37
$p$	0,2824 <sup>ns</sup>	0,0048*

Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna são estatisticamente iguais pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade.  $p$ : probabilidade; <sup>ns</sup>: não significativo; \*significativo a 95% de probabilidade. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão.

Na Tabela 18 verifica-se que a propriedade tensão de flexão estática não foi alterada com a adição das nanofibrilas de celulose.

Para o módulo de flexão estática verifica-se a diferença estatística significativa entre os tratamentos com 2 e 10% de nanofibrilas.

As propriedades mecânicas apresentaram uma dispersão elevada de valores com desvio padrão de até 29%. O que revela uma provável má distribuição das nanofibrilas durante o processo de homogeneização dos componentes do compósito. Takagi e Asano (2008) afirmam que os pontos críticos para obter reforço em nanocompósitos com celulose são a dispersão e as condições de processamento.

A polpa branqueada passou mais do que 30 vezes pelo moinho, o que pode ter diminuído a resistência mecânica das fibras. Segundo Iwamoto et al (2007), acima de 5 passes ocorre diminuição dos graus de cristalinidade e de polimerização.

#### 4.3.4 Microscopia da região de fratura dos nanocompósitos.

A Figura 24 mostra as micrografias de região de fratura de compósitos de torta de mamona com e sem reforço de nanofibrilas de celulose.

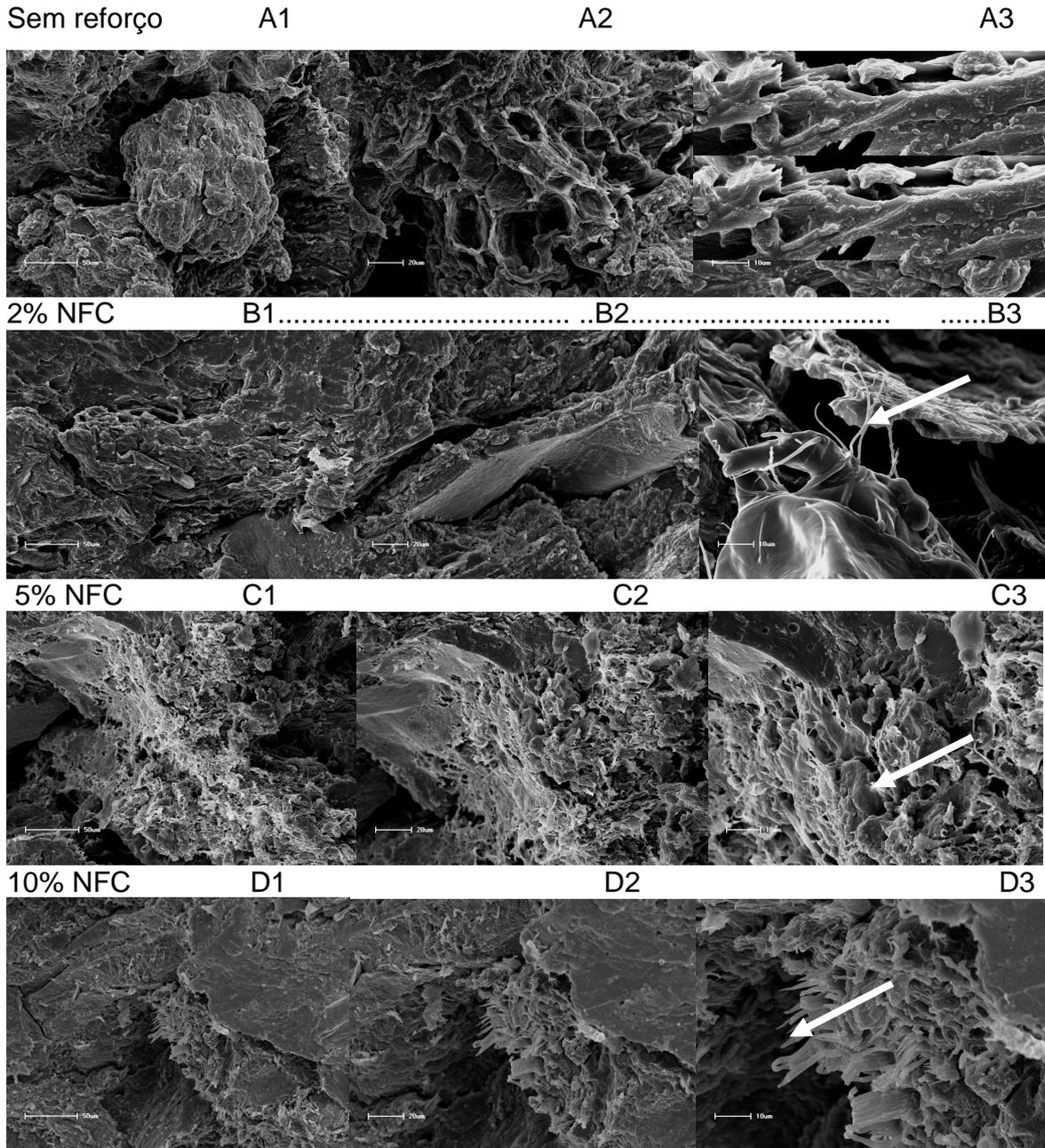


FIGURA 24 –MEV DA REGIÃO DE FRATURA DE COMPÓSITOS DE TORTA DE MAMONA E GLICEROL . A) sem reforço; B) com reforço de 2% de nanofibrilas; C) com reforço com 5% de nanofibrilas; e D) com reforço de 10% de nanofibrilas.

Os compósitos reforçados com maiores volumes de nanofibrilas apresentam uma distribuição mais visível pelo compósito. Na amostra com apenas 2% de reforço é muito mais difícil de encontrar as estruturas celulósicas adicionadas. Todavia, é possível encontrar algumas fibras aglomeradas com diâmetros próximos a 1  $\mu\text{m}$  (Figura 24 B3).

Nas amostras com reforço de 5 e 10% com NFC são facilmente encontradas estruturas fibrosas de celulose aglomerada nos contornos dos grãos da torta de mamona.

Fica evidente a falta de homogeneidade das nanoestruturas de celulose no interior dos compósitos. Esta não homogeneidade implica na aglomeração das nanofibrilas. O que pode explicar que a resistência mecânica de flexão estática ter sido no máximo 20 % superior à testemunha sem reforço de fibras. Esta análise corrobora com aquelas apresentadas anteriormente com relação à grande dispersão de valores para as propriedades de absorção e inchamento com água e também para as propriedades mecânicas.

Sugere-se modificar o processo de incorporação da suspensão de nanofibrilas de celulose à torta de mamona. A homogeneização de fibrilas de celulose poderá causar aumento das propriedades de resistência mecânica.

## CAPITULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES GERAIS

#### 5.1 CONCLUSÕES GERAIS

O estudo para avaliar a viabilidade de obtenção de compósitos de torta de mamona plasticizados com glicerol mostrou a possibilidade de obtenção deste tipo de material a partir de um resíduo da agro indústria.

Foi possível preparar materiais compósitos utilizando diferentes condições de processamento, tais como partículas retidas nas peneiras de granulometria de 60 e 80 mesh, teor de 15, 20 e 25% de glicerol, tempo de prensagem de 15 e 20 minutos, pressão de 8 toneladas e temperatura de 150° C.

A torta de mamona contém uma quantidade suficiente de amido (~ 17%) e fibras brutas (~ 31%), o que possibilita a produção de compósitos biodegradáveis plasticizado com glicerol.

O Módulo de elasticidade foi afetado pelo tamanho das partículas, teor de glicerol e tempo de pressão, onde o valor máximo (243,50 MPa) foi observado nos compósitos produzidos com granulometria de 60 *mesh*, 15% de glicerol e tempo de prensagem de 20 min. Verificou-se a redução da propriedade com o aumento do tamanho da partícula e do teor de glicerol, bem como um menor tempo de prensagem.

Para resistência à tração de compósitos não houve mudança significativa (5,15 - 5,77 MPa) para ambos os tamanhos de partículas e tempos de pressão aplicada com 15% de glicerol. No entanto, com o aumento do teor de glicerol, este diminuiu em todos os casos (2,60 – 3,67 MPa).

O maior módulo de flexão (1.066,0 -1.199,0 MPa) foi observado nos compósitos com 15% de glicerol independente da granulometria de partículas (60 - 80 *mesh*). Observou-se também que esta propriedade diminuiu com o aumento do teor de glicerol (20% e 25%).

As propriedades mecânicas dos compósitos são extremamente sensíveis à deficiência na homogeneização.

Os tratamentos com maior percentual de glicerol em sua composição tenderam na maioria dos casos, a reduzir as propriedades de absorção e inchamento do compósito.

A pesquisa revelou à possibilidade de plasticizar a torta de mamona com até 10% de teor de glicerol em massa e obter propriedades mecânicas semelhantes com as produzidas com 15% de glicerol.

Foi possível com a metodologia utilizada obter as nanofibrilas de celulose a partir da madeira de balsa.

Os estudos mostraram a possibilidade de utilizar as nanofibrilas de celulose para produção de nanocompósitos.

Para os nanocompósitos os estudos preliminares mostraram que propriedades destes materiais revelam o aumento do módulo de flexão, a absorção de água e inchamento em espessura, com o aumento da quantidade de adição de nanofibrilas de celulose.

É necessária uma perfeita distribuição das nanofibrilas de celulose para resultar em um material com propriedades mecânicas superiores e homogêneas.

## 5.2 – SUGESTÕES GERAIS

Utilizar o reômetro de torque para homogeneizar os materiais para produção dos compósitos e nanocompósitos.

Realizar ensaios de degradação natural dos compósitos para estabelecer o tempo de degradabilidade dos materiais desenvolvidos.

Possibilidade do uso dos compósitos para produção de tubetes biodegradáveis, em substituição a tubetes de polipropileno.

Produzir nanofibrilas com menor número de passagens.

Verificar a influência desses números de passagens nas propriedades avaliadas.

Avaliar o efeito de nanofibrilas sobre as propriedades de tração.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS

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

ASSIS, L.M.; ZAVAREZE, E. R; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; SOARES, L.A.S. Characteristics of nanoparticles and their potential applications in foods. **Brazilian Journal of food Technology**. V.15, p. 99 -109, 2012.

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. Programa de Pós Graduação em Química – UFPR, Curitiba, 2009.

ASTM D638 - The American Society for Testing and Materials **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. USA. 2010.

ASTM D790 - The American Society for Testing and Materials **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials** USA. 2010.

ASTM D792 - The American Society for Testing and Materials. **Standard Test methods for Density and Specific Gravity of Plastics by Displacement**. USA. 1991.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. L. B.; FELIPE, M. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, Lorena, n. 26, p. 56-62, 2007.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. **Journal of Macromolecular Science**, V. C44, n<sup>o</sup> 3, p. 231-274. 2004.

AZEVEDO, D.M.P.; BELTRÃO, N.E.M. O Agronegócio da Mamona no Brasil. **Embrapa Informação Tecnológica**. 2<sup>o</sup> ed. Brasília, 2007.

AZIZI SAMIR, M. A. S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. **Review** of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2), p 612–626.2005.

BASTIOLI, C. Starch- polymer composites. **Degradable Polymers**. Edited by Gerald Scoth and Don Gileard. ISBN- 042 59010-7. London.1995.

BIBLIOTECA NACIONAL DE AGRICULTURA. Central de Relacionamento – MAPA . OS - 208063, registrada 10/1/2012.

BLANSHARD, J. M. V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: GALLIARD, T. **Starch: Properties and Potentials**. Chichester: John Wiley, p. 16- 54, 1987.

BOBBIO; F.O.; BOBBIO, P.A. **Introdução a Química dos Alimentos** 2 ed. Ed. Varela. São Paulo. 223p. 1995.

BODIG, J.; JAYNE, B.A. **Mechanics of Wood and Wood Composites**. Krieger Publ. Comp. Malabar, 1993.

BRASIL, M.A.M. **Densidade básica e características das fibras da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill e Maiden aos 3 anos de idade**. Tese, Universidade Estadual de São Paulo. Piracicaba, 1976.

CALLISTER JR. W.D. Ciência e Engenharia de Materiais – **Uma Introdução Tradução de Material** science and engineering: na intoduction, Seventh Edition. 2008.

CANTE, C.J.; CALLUZZO V J.; HULDAH, A. R. “Strategic Alliances In The Food And Beverage Industry.” **J. Business And Economic Research**, 1, (5):p. 47-57, 2003.

CARVALHO, N.M.; NAKAGAWA, J. **Sementes: Ciência, Tecnologia e Produção**. Fundação Cargil. 3 ed. Campinas, São Paulo. 424 p. 1988.

CASTELLÓ; M.L. **Estudo Da Glicerina Por Análises Térmicas** Dissertação. Pós-Graduação em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro. 2009.

CHIERICE, G.O.; CLARO NETO.S In: AZEVEDO, D.M.P. BELTRÃO, N.E.M. **O Agronegócio da Mamona no Brasil**. Campina Grande, PB: Embrapa Algodão. Brasília, DF. 2007.

CHOA, Y.H; YANG, J.K;KIM, B.H.; JEONG, Y.K; LEE, J.S.;NAKAYAMA ,T.; SEKINO, T; NIIHARA, K. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Vol. 266, p. 12, 2003.

CORRADINI, E.; AGNELLI, J.A.M; MORAES, L.C. de; MATOSO, L.H.C. Estudo das Propriedades de Compósitos Biodegradáveis de Amido/Glúten de Milho/Glicerol Reforçados com Fibras de Sisal. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 4, p. 353-358, 2008.

CORRADINI,E; TEIXEIRA, E.M.; AGNELLI, J.A.M.; MATTOSO, L.H.C. **Documento 30 – Amido Termoplástico**. Embrapa Instrumentação Agropecuária. São Carlos, SP. 2007.

COSTA, F.X.; SEVERINO, L.S.; BELTRAO, N.E DE M.; FRIERE, R.M.M.; DE LUCENA, A.M.A.; GUIMARAES, M.M.B.; Avaliação de teores químicos na torta de mamona. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, 4(2), 2004 a.

COSTA, F.X.; SEVERINO, L.S.; BELTRAO, N.E DE M.; FRIERE, R.M.M.; DE LUCENA, A.M.A.; GUIMARAES, M.M.B.; Composição Química da Torta de Mamona. I Congresso Brasileiro de Mamona – **Energia e Sustentabilidade**. Campina Grande. Paraíba. 2004 b.

CYRAS, V.P.; MANFREDI, L.B.; TON-THAT; M.T.; VAZQUEZ, A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch /montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, V. 73 , p. 55 – 63, 2008.

DA ROZ, A. L.; CARVALHO, A. J. F.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melts processing. **Carbohydrate Polymers**, V. 63 , p. 417 – 424, 2006.

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

DUFRESNE, A; MATHEW, A.P.; **Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties** Biomacromolecules France. 2002.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Norma **EN 317**. Determination of swelling in thickness after immersion in water. Bruxelas. 2003.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Norma **EN 323**. Determination of board density. Bruxelas. 2003.

FAO - *Food and Agriculture Organization of the United Nations*  
<http://www.fao.org/statistics/en/> acessado em setembro de 2012.

FAVIER, V., CANOVA, G. R., CAVAILLE, J. Y., CHANZY, H., DUFRESNE, A. GAUTHIER, C.(a). “**Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers** **Polymers for Advanced Technologies**. Vol. 6, p. 351 – 355, 1995.

FOEKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.; BARRICHELO, L.E.G. Método psr Determinação da Densidade Básica de Cavacos para Coníferas e Folhosas. **O Papel**. V.32, n 8, p.57-61. 1972.

FORNAZIERI JR. A.; **Mamona uma rica fonte de óleo e de divisas**. Ícone Ed. Ltda. São Paulo. 1986.

FREIRE, R. M.M.; SEVERINO, L.S.; MACHADO, O.L.T. Ricinoquímica e Co-Produtos. In: AZEVEDO, D.M.P. BELTRÃO, N.E.M. **O Agronegócio da Mamona no Brasil**. Campina Grande, PB: Embrapa Algodão. Brasília, DF. 2007.

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

GUIMARÃES, J. L. **Preparação e caracterização de compósitos de amido plastificado com glicerol e reforçados com fibras naturais vegetais.** Tese de Doutorado Engenharia e Ciência de Materiais. UFPR, 190 p. Curitiba, 2010.

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

HABIBI, Y., LUCIAN, L. A., & Rojas, O. J. **Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications.** *Chemical Reviews*, vol.110, n° 6 p.3479–3500, 2010.

HERMERLY, F.X. **Mamona: Comportamento e Tendências no Brasil.** Embrapa-Documento 2, 69 p. Brasília. 1981.

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

HULL, D. **An Introduction to Composites Materials.** Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, 1 st ed. 1981.

ICHAZO, M.N.; ALBANO, C.V.; GONZÁLEZ, J.; PERERA, R.; CANDAL, M.V.; Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties. **Composite Structures** V. 54, p. 207-214, 2001.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ- **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz** 3 ed. Vol.1 São Paulo.

IWAMOTO, S. NAGAITO, A.N.; YANO, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. **Applied Physics A**, 89. P. 461-466. 2007.

IWATAKE, A.; NOGI, M.; YANO, H. Cellulose Nanofiber – Reinforced Polylactic Acid. *Compos. Sci. Technol.* V. 68 (9), p. 2103 – 2106, 2008.

KAZAYAWOKO M.; BALATINECZ J.J. & WOODHAMS R.T. Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectra of wood fibers treated with maleated polypropylenes. **Journal of Applied Polymer Science**, vol.66, No.6, pp. 1163–1173, 1997.

KNOTHE, G; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **Manual de Biodiesel.** Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KUCIEL, S; LIBER-KNEC, A. Biocomposites based on PHB filled with wood or kenaf fibers **Polimery**, 56. nr. 3, p. 218-223, 2011.

LAI. L.S.; KOKINI. J.L The effect of extrusion operating conditions on the on-line apparent viscosity of 98% Amylopectin (Amioca) and 70% Amylose (Hylon 7) corn starches during extrusion. **Journal of Rheology** – vol. 34, 1990.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review **Carbohydrate Polymers** v. 90 p. 735– 764. 2012.

LE CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Starch Nanoparticles: A Review** *Biomacromolecules*, v.11, p.1139 – 1153. France.2010.

LEÃO, A.L.; SOUZA, S.F.; CALDEIRA, M.S.; TOLEDO, M.A.S. **Nanocelulose provenientes de fibras de folha de abacaxi para aplicações biomédicas**. II Simpósio Paulista de Nanotecnologia . Bauru, 2012.

MA, X.F.; YU, J.G.; FENG, J.; **A Mixed Plasticizer for the Preparation of Thermoplastic Starch**. *Chinese Chemical Letters* Vol. 15, No. 6, pp 741-744, Tianjin. 2004.

MACHADO, A.A.S.; MIRANDA Jr, G.X.; TRANCOSO, A. **Em torno das possibilidades de aproveitamento da torta de mamona**. *Inst. Química. Agrícola*. V.35, p. 7-17, 1954.

MAFRA, P.S.; MARTINS, K.C.R.; MARTINS, L.S.P.; COSTA, D.I.G.; SILVA, L.E.. **Estudo da Extração de óleo Vegetal da Semente de Mamona**. IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Belém, Pará. 2009.

MAGALHÃES, W. L.E.; CAO, X.; LUCIA, L.A. Cellulose Nanocrystals/Cellulose Core-in-Shell Nanocomposite Assemblies. **Languimuir**, 25 (22), p. 13250–13257. 2009.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 609-617, 2002.

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

MILES, D.C.; BRISTON, J.H. **Tecnologia dos polímeros**. Trad. Belliboni, C. Editora da Universidade de São Paulo, pag. 448. São Paulo, 1975.

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

MULLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J.B.. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers** v. 72. p. 82–87, 2008.

NAKAGAITO, A.N.; TAKAGI,H.; PANDEY, J.K. The Processing and Mechanical Performance of Cellulose Nanofiber-based Composites. **International Journal of Ocean System Engineering** 1(4) p. 180-184. 2011.

NAKAGAITO.A.N.; YANO,H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A –Materials Science & Processing**. A 80, p.155-159 2005b.

NAKAGAITO.A.N.; YANO,H.\_The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillatecellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based Composites. **Applied Physics A –Materials Science and Processing**. A 78, 547–552, 2004.

NETO, A.V. **Produtor de Mamona**, Edições Demócrito Rocha. Fortaleza, Ceará. 2008.

NYSTROM,G.;MIHRANYAN,A.;RAZAQ,A.;LINDSTROM,T.;NYHOLM,L.;STROME,M. - **A Nanocellulose Polypyrrole Composite Based on Microfibrillated Cellulose from Wood**. J. Phys. Chem. B, 114, p. 4178–4182 .Sweden. 2010.

PETERSSON, L.; OKSMAN, K. - **American Chemical Society Symposium Series**, Vol. 938, p. 132, 2006.

PIGATTO, C. **Polipropileno e Blendas PP/EPDM Reforçadas com Fibras Curtas de Sisal.**, Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais - PPGEM da UFRGS.99 p. , 2009.

PLOTEGHER,F.; **Desenvolvimento de compósito polimérico baseado em matriz biodegradável e nanozeolitas**. Dissertação. UFSCAR. São Carlos, SP. 2010.

POPOVA, G.M.; MOSHKIN, V.A. In: MOSKIN, V.A. **Castor**. New Delhi: Amerind,. p. 11-64. 1986

QUIJADA-GARRIDO I, IGLESIAS-GONZALEZ V, MAZON-ARECHEDERRA J M, BARRALES-RIENDA J M. The role played by the interactions of small molecules with chitosan and their transition temperatures. Glass-forming liquids: 1,2,3-Propanetriol (glycerol). **Carbohydrate Polymers**, v. 68, no.1, p. 173-86. 2006.

RAMÍREZ, M.G.L.; **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. Tese. Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal. UFPR. Curitiba. 2011.

RITTNER, H. **Óleo de Mamona e Derivados**. 1ºed. 1996. São Paulo.

SANTOS, R.A. **Caracterização e avaliação do farelo da mamona (*Ricinus communis*) para aplicação em compósitos de matriz polimérica**. Dissertação. Salvador. BA. 2010.

SATYANARAYANA K. G.; WYPYCH, F. ; GUIMARÃES, J. L.; AMICO, S.C.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; RAMOS, P.L. **Studies on Natural Fibers of Brazil and Green Composites**. Met. Mater. Proc. 17(3-4), 183 - 194. 2005

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

SATYANRAYANA K.G., WYPYCH, F. WOEHL,M.A. RAMOS, L.P.; MARANGONI,R. 'Nanocomposites based on Starch and Fibers of Natural Origin' in: **Handbook of Bioplastics and Biocomposites: Engineering Applications Series**, Chapter 17. p. 469-507- 2011.

SCHULTZ, A.R. **Botânica sistemática**. Rio de Janeiro: Globo. Vol.2. 1963.

SEVERINO, L.S. **O Que Sabemos sobre a Torta de Mamona**. Documentos -134. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Campina Grande, PB. 2005.

SHELDON, R.P.; **Composite Polymeric Materials**. 1st Edition, Applied Sci. Pub., England, 1982.

SINGH,N.; SINGH, J.; KAUR,L.; SODHI,N.S.; GILL,B.S. **Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources**. Food Chemistry 81 , p.219 – 231, 2003.

SINGH, R.K.; SHADANGRI, K.P. Liquid fuel from castor seeds by pyrolysis. **Fuel**, v. 90, p. 2538-2544, 2011.

SPENCE, K.L. **Processing and Properties of Microfibrillated Cellulose**. Dissertação (PhD Forest Biomaterials) – North Carolina State University. 269p, 2011.

STATGRAPHICS. Centurion XVI **User Manual**. by StatPoint Technologies, Inc. 2009.

TAKAGI, H.; ASANO, A. Effects of Processing Conditions on Flexural Properties of Cellulose Nanofiber Reinforced "Green" Composites, Composites Part A: **Applied Science and Manufacturing** 39, p. 685-689, 2008.

TEIXEIRA, E.M. **.Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. Tese. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 210p. 2007.

TESTER. R.F; KARLALAS,J.; QI, X. **Starch—composition, fine structure and architecture**. Journal of Cereal Science v.39, p.151–165. Elsevier Ltd. 2004.

VALDEJÃO, R.G.; JANSON,J.A; Propriedade dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papeleira. **O Papel**. Agosto, p. 50-61, 1996.r

VIDAL,W.N.; VIDAL,M.R.R.; **Fitossistemática**: Família da angiospermas. Viçosa. Universidade Federal de Viçosa. 59p. 1980.

WAN, E.; GALEMBECK, E.GALEMBECK, F., **Polímeros sintéticos**, 2001. Disponível em: <<http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST114/polimeros.pdf>> acessado em 12 de setembro de 2012.

ZENEBON,O.; PASCUET,N.S. **Métodos Analíticos para Análise de Alimentos**. Edição IV Instituto Adolfo Lutz. Brasília, 2005.