



Susana Marlene Barbosa de Jesus

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química na especialidade de Biosistemas, orientado pelo Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Susana Marlene Barbosa de Jesus

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química na especialidade de Biosistemas, orientado pelo Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“Para ser grande, sê inteiro (...)
Sê todo em cada coisa.
Põe quanto és
No mínimo que fazes.”

Fernando Pessoa *in Poesias Heterónimos*

Aos meus pais, em especial ao meu pai Domingos,
à minha irmã, ao meu afilhado,
ao meu sobrinho e ao José.

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho foram recebidos vários apoios, sem os quais a elaboração desta dissertação não teria sido possível e a quem deixo de seguida, o meu sincero agradecimento.

Em primeiro lugar, um especial agradecimento à minha orientadora, a Professora Doutora Helena Gil, pelo carinho e simpatia com que sempre me brindou, pelo conhecimento que me transmitiu e por estar sempre preocupada com o meu trabalho. Agradeço também pela confiança depositada no meu trabalho, por nunca me ter “cortado as asas” e mesmo acompanhada, me deixar caminhar livremente.

Quero deixar também um agradecimento especial, ao meu orientador, o Professor Doutor António Portugal, pelo seu incentivo e simpatia, por estar sempre disponível para me receber e fazer questões que me ajudavam a compreender ou tentar perceber o porquê daquele caminho e se era o mais correcto.

À Doutora Patrícia Coimbra, que durante o meu percurso no laboratório B09 nunca me recusou ajuda, me explicou o funcionamento de equipamentos como o FTIR e os ângulos de contacto, me explicava as coisas até que eu entendesse, sem a sua ajuda o trabalho no laboratório teria sido bem mais penoso.

À Mestre Anabela Carvalho, agradeço por me ter recebido no CENTI com carinho e simpatia e ter disponibilizado o seu tempo para realizar os testes de caracterização de exposição ao UV, microscopia óptica, TGA e DSC. Agradeço também por estar sempre preocupada com as minhas dúvidas e disponível para as esclarecer.

Ao RAIZ, por me ter disponibilizado as fibras de celulose utilizadas neste trabalho.

Ao Mestre Miguel Lamas, por me ter ajudado na realização dos ensaios de tracção, por estar sempre disponível para repetir os ensaios que não davam certo, por me ter fornecido o Excel para eu compreender como havia de tratar os dados e por se preocupar se eu tinha dúvidas.

À bolsista de Investigação Ana Paula Vieira, pela sua disponibilidade e preocupação em me ajudar, por estar sempre atenta se nós estávamos a fazer as coisas de modo correcto no laboratório e pela sua amizade.

À Doutora Patrícia Alves, por me ter ensinado a calcular as energias de superfície e à Doutora Paula Ferreira por me ter auxiliado na fase inicial no laboratório.

À Doutora Ana Clotilde por me ter realizado os ensaios DMTA.

À Investigadora Mónica, por me ter ajudado ou pelo menos procurar ajudar-me sempre que eu precisava, pelas conversas e desabafos e laboratório.

Aos alunos dos laboratórios B08 e B07, principalmente ao aluno de Doutoramento João Varela que me ajudou com a estufa a vácuo e quando precisava de material e ao aluno de Mestrado José Sequeira pela sua ajuda com a estufa do B07 e na preparação do biodiesel.

À aluna de Mestrado Helga, por me ter esclarecido dúvidas, sempre que a questionava.

Agradeço ao departamento de Engenharia Química e a todos os professores e funcionários que directa ou indirectamente contribuíram para a realização desta tese.

Resumo

Hoje em dia, com a consciencialização ambiental e as leis ambientais cada vez mais restritivas a nível Europeu, os cientistas estão preocupados com o desenvolvimento de materiais de cariz verde, os chamados “green materials”. Esses materiais podem ser, polímeros biodegradáveis ou materiais de origem renovável, tendo origem vegetal, animal ou até serem quimicamente sintetizados por bactérias.

As fibras de celulose são um material renovável e biodegradável que pode substituir as fibras sintéticas como material de reforço em compósitos, devido às suas propriedades únicas. No entanto, a dispersão de fibras de celulose, de cariz hidrófilico, no seio de uma matriz mais hidrofóbica, pode levar à aglomeração destas e quanto maiores as dimensões das fibras, mais difícil a sua dispersão. Por outro lado, as fibras absorvem muita humidade o que resulta em inchaço. Tendo em conta o referido anteriormente, as fibras são muitas vezes modificadas para se obter uma boa interacção na interface matriz-celulose e outras propriedades como a hidrofobicidade.

Deste modo, o principal objectivo desta tese passa por preparar filmes de base polimérica reforçados com fibras celulósicas para aplicação na indústria alimentar.

Com vista a atingir este objectivo, usaram-se as matrizes de acetato butirato de celulose (CAB) de cariz biodegradável, e poli(vinil butiral) (PVB) no seio das quais se introduziram fibras de celulose com diferentes dimensões. As fibras de celulose de maior tamanho foram esterificadas com óleo de linho com vista a obter uma boa dispersão destas no seio da matriz de PVB. A sua alteração foi confirmada através do teste de molhabilidade, onde as fibras com e sem modificação foram inseridas num sistema diclorometano-água e as fibras modificadas migraram para o diclorometano, que é o solvente mais apolar.

Como aditivos usaram-se os plastificantes citrato de trietilo (TEC) e o éster de óleo de linho (EOL) ou biodiesel, que foi obtido através de uma transesterificação do óleo de linho. O uso do éster de óleo de linho como plastificante trata-se apenas de um estudo de carácter exploratório. O seu interesse reside no facto de ser uma fonte renovável e biodegradável que possa vir a substituir o óleo mineral.

A dispersão das fibras na matriz polimérica foi observada primeiro a “olho nu”, para verificar a uniformidade da distribuição das fibras e depois pela análise ao

microscópio óptico, onde as fibras de menores dimensões se mostraram bem dispersas no seio do CAB, enquanto as fibras de maior dimensão se mostraram bem distribuídas por toda a matriz mas menos dispersas.

Caracterizou-se o comportamento dos materiais depois de expostos a UV e temperatura elevada, sendo que o CAB não sofreu qualquer alteração visível, enquanto o PVB ficou quebradiço e no caso em que o EOL estava presente ficou também amarelo.

O teste do conteúdo ganho em humidade demonstrou para o caso do CAB, a quantidade de humidade absorvida é inferior com 10% de fibras de celulose. A presença de ambos os plastificantes fez também diminuir a absorção de humidade.

No caso do PVB a presença de fibras aumenta a absorção de humidade nas amostras sem plastificante. Na presença do plastificante TEC, o conteúdo em humidade é ainda maior, embora diminua com a adição de fibras. O plastificante, EOL fez diminuir a absorção de humidade e esta desceu ainda mais na presença de fibras.

Do ensaio dos ângulos de contacto e cálculo das energias de superfície concluiu-se que, para o CAB a presença de plastificantes faz aumentar o carácter hidrofóbico. Em relação à adição de fibras, a hidrofobicidade é maior na quantidade de 10 % e na presença de plastificantes. Para o PVB a hidrofobicidade é maior no caso das amostras contendo o plastificante EOL e esta aumenta com o aumento do conteúdo em fibras.

Para caracterizar o reforço, realizou-se o teste DMTA, visto não ser possível obter resultados com o ensaio de tracção, às amostras de CAB e verificou-se um reforço numa percentagem de 5% de fibras, para as amostras que continham apenas fibras ou com o TEC. No caso do plastificante, EOL, o reforço verificou-se com 10% de fibras.

O reforço do PVB testou-se através do ensaio de tracção, tendo-se verificado um aumento do reforço na presença de TEC e EOL com 2% de fibras.

A estabilidade térmica foi analisada pelo ensaio de TGA, tendo-se verificado um aumento ligeiro, da estabilidade para as amostras contendo CAB, TEC e 5% de fibras e PVB com 5% de fibras.

Finalmente fez-se o ensaio DSC para avaliar a temperatura de transição vítrea, não se tendo verificado grandes alterações para o CAB, com ou sem plastificante e fibras. No caso do PVB, a presença do plastificante EOL fez diminuir significativamente a temperatura de transição vítrea.

PALAVRAS-CHAVE: fibras de celulose, acetato butirato de celulose, poli(vinil butiral), reforço, indústria alimentar.

Abstract

Nowadays due to increased environmental awareness and the restrictive European environmental regulations, the scientists are concerned with development of green materials. These materials can be biodegradable, renewable materials with vegetal or animal origin or chemical synthesized by bacteria.

Cellulose fibers are a renewable and biodegradable material that can replace synthetic fibers as reinforcing material due to their unique properties. However, cellulose fibers dispersion, with a hydrophilic nature in a hydrophobic matrix, may result in agglomeration and the phenomenon is most evident in large celluloses. On the other hand, cellulose fibers absorb much humidity what result in swelling. Thus, cellulose fibers are modified to get a good interfacial interaction, cellulose-matrix, and other properties as hydrophobicity.

Thus, the main purpose this thesis is to prepare polymeric films reinforced with cellulose fibers for application in food industry.

In order to achieve this purpose, we used the polymers cellulose acetate butyrate, CAB as biodegradable material and polyvinyl butyral, PVB. Cellulose fibers with different dimensions were introduced.

The large cellulose fibers were esterified using linseed oil. The purpose was to get a good dispersion in polyvinyl butyral matrix. Cellulose fibers modification was confirmed through wettability test, introducing the cellulose fibers modified or non-modified in a water-dichloromethane system. Cellulose fibers modified migrate to dichloromethane, what is the nonpolar solvent.

The additives used were the plasticizers: triethyl citrate, TEC and linseed oil ester/biodiesel, EOL, which was prepared by transesterification of linseed oil. The use of linseed oil ester as plasticizer it is just an exploratory study that isn't completely developed but it is a renewable and biodegradable material that can replace mineral oil. The dispersion of cellulose fibers were observed first through naked eye, to observe the uniformity distribution of cellulose fibers, then by optical microscopy. The small cellulose fibers were well dispersed in CAB, while the large cellulose was well distributed in the matrix but less disperse.

The behavior of materials under UV exposition and higher temperature was analyzed, and we concluded that CAB did not display any visible alterations, while PVB was crumbly and in the case that EOL was present it was yellow.

The experimental test of humidity content demonstrated that in the case of CAB, the humidity content is less with 10% of cellulose fibers. Plasticizers also decreased humidity content.

In the case of PVB in materials without plasticizers, the cellulose fibers increased humidity content. In the case of TEC the cellulose fibers decreased humidity content. The plasticizer, EOL decreased the humidity content as well as the cellulose fibers.

The experimental test of contact angles and calculated superficial energies demonstrated that the plasticizers increase the hydrophobicity of materials. The hydrophobicity is higher for a 10% concentration of cellulose fibers with plasticizers. In the case of PVB the hydrophobicity is higher in materials containing the plasticizer EOL and the cellulose fibers increases even more hydrophobicity.

The reinforcement characterization was made by DMTA test to CAB materials and we found reinforcement at concentration of 5% cellulose fibers, for both materials with just cellulose fibers and with TEC. In the case of EOL, the reinforcement occurred at a concentration of 10% cellulose fibers.

The reinforcement of PVB was tested by tensile test; the reinforcement was for a concentration of 2% of cellulose fibers.

The thermal stability was analyzed by TGA test; it has been found a small increase in thermal stability in material with CAB, TEC and 5% cellulose fibers and in the case of material with PVB with 5% cellulose fibers.

Finally we evaluated the glass transition temperature by DSC. No changes were detected in CAB system but in PVB the EOL decreased, significantly, glass transition temperature.

KEY WORDS: cellulose fibers, cellulose acetate butyrate, polyvinyl butiral, reinforcement, food industry.

Índice

Resumo	i
Abstract.....	iv
Índice	vi
Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Lista de Símbolos e Abreviaturas	xii
Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objectivos	2
1.3. Estrutura da tese	3
Capítulo 2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Embalagens alimentares	5
2.1.1. A utilização de plásticos nas embalagens e os tipos mais comuns	6
2.1.2. Inovação nas embalagens alimentares.....	9
2.2. Fibras de celulose.....	10
2.2.1. Tipos de fibras de celulose	11
2.2.2. Aplicações das fibras de celulose	12
2.2.3. Benefícios e limitações da utilização de fibras celulósicas em detrimento das fibras sintéticas.....	12
2.2.4. Problemas associados ao uso de fibras celulósicas em matrizes poliméricas	13
2.2.5. Modificações químicas da celulose.....	14
2.3. Matrizes	17
2.3.1. Acetato butirato de celulose:	17
2.3.2. Poli(vinil butiral)	18
2.3.3. Características de desempenho dos polímeros PVB e CAB comparando com os polímeros mais usados na indústria das embalagens	19
2.4. Aditivos poliméricos.....	21
2.4.1. Citrato de trietilo	21
2.4.2. Ésteres de ácidos gordos provenientes do óleo de linho	21
Capítulo 3. Materiais e Procedimento Experimental.....	23
3.1. Materiais	23
3.2. Procedimento Experimental.....	24
3.2.1. Modificação das fibras de celulose:	24

3.2.2. Transesterificação do óleo de linho para obtenção de um plastificante	24
3.2.3. Preparação de filmes compósitos de poli(vinil butiral) contendo fibras de celulose.....	26
3.2.4. Preparação dos filmes de acetato de butirato de celulose contendo fibras de celulose.....	27
3.3. Métodos de Caracterização	28
3.3.1. Teste molhabilidade das fibras modificadas	28
3.3.2. Avaliação da morfologia (Microscopia óptica).....	28
3.3.3. Avaliação da estabilidade dos filmes por exposição à radiação UV	28
3.3.4. Propriedades de barreira (Determinação da absorção de humidade (AH))... 29	
3.3.5. Propriedades de superfície (Ângulos de contacto e Energias de superfície) 29	
3.3.6. Análise térmica, mecânica e dinâmica (DMTA).....	31
3.3.7. Propriedades mecânicas (Ensaio de tracção)	33
Capítulo 4. Resultados e discussão.....	36
4.1. Introdução	36
4.2. Ensaio molhabilidade das fibras com e sem alteração da superfície	38
4.3. Avaliação do aspecto e transparência dos filmes.....	38
4.3.1. Avaliação do aspecto e transparência dos filmes de PVB	38
4.3.2. Avaliação do aspecto e transparência dos filmes de CAB	40
4.4. Avaliação da morfologia (Microscopia óptica)	41
4.4.1. Avaliação da morfologia dos filmes de CAB.....	42
4.4.2. Avaliação da morfologia dos filmes de PVB	43
4.5. Avaliação da alteração da estabilidade dos filmes por exposição à radiação UV 44	
4.5.1. Avaliação de alterações após exposição UV dos filmes de CAB	44
4.5.2. Avaliação de alterações após exposição UV dos filmes de PVB.....	45
4.6. Propriedades barreira (Determinação da absorção de humidade).....	46
4.6.1. Determinação da absorção de humidade dos filmes de CAB	46
4.6.2. Determinação da absorção de humidade dos filmes de PVB.....	47
4.7. Propriedades de superfície (Ângulos de contacto e Energias de superfície)	48
4.7.1. Propriedades de superfície para os filmes de CAB	48
4.7.2. Propriedades de superfície para os filmes de PVB	50
4.8. Análise térmica, mecânica e dinâmica (DMTA)	52
4.8.1. Efeito da frequência no módulo de armazenamento	55
4.9. Propriedades mecânicas (Ensaio de tracção)	56

4.10. Propriedades térmicas (TGA e DSC).....	58
4.10.1. TGA.....	58
4.10.2. DSC.....	63
Capítulo 5 – Principais Conclusões.....	65
5.1. Conclusão.....	65
5.2. Principais contribuições.....	67
5.3. Propostas de trabalho futuro.....	67
Bibliografia.....	69
Anexos.....	74
Anexo A –Trabalho experimental inicial.....	74
Anexo B – Gráficos dos ensaios de tracção.....	82
Anexo C – Gráficos dos ensaios de TGA.....	85
Anexo D – Gráficos dos ensaios de DSC.....	90

Índice de Figuras

Figura 1 - Principais funções das embalagens alimentares	6
Figura 2- Estrutura química da celulose	10
Figura 3 - Factores que afectam a dispersão das fibras celulósicas em matrizes dos compósito 14	
Figura 4- Tipos de modificações químicas da superfície da celulose	15
Figura 5- Transesterificação da celulose	16
Figura 6- Fórmula de estrutura do CAB, com R=(CH ₃ CO), (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH) ou OH	17
Figura 7 – Reacção de obtenção do poli(vinil butiral)	18
Figura 8- Estrutura química do TEC	21
Figura 9- Triglicérideo derivado do óleo de linho; a vermelho o ácido alfa-linolenico, a azul o ácido oleico e a verde o ácido linoleico	22
Figura 10 - (A) - Fibras micronizadas de maior granulometria. (B) - Fibras micronizadas. (C) - Fibras micronizadas de maior granulometria modificadas.....	23
Figura 11 – (a) Aspecto da reacção após mistura do metanol e catalisador com o óleo de linho (fase inicial). (b) Aspecto final após 3 horas de reacção. (c) Decantação biodiesel-glicerol. (d) Lavagem inicial após decantar o glicerol. (e) Aspecto após 6 lavagens	25
Figura 12 – Reacção de transesterificação do óleo de linho, com R ₁ =(CH ₂) ₇ (CH) ₂ CH ₂ (CH) ₂ CH ₂ (CH) ₂ CH ₂ CH ₃ ,	25
Figura 13 – Recipiente onde os filmes de PVB e CAB ganharam humidade	29
Figura 14- Esquematização da medição dos ângulos de contacto. ^[57]	30
Figura 15 – Ensaio de tracção.....	34
Figura 16 - (A) Celuloses micronizadas sem alteração da superfície. (B) Celuloses micronizadas após alteração da superfície. Ambas num sistema diclorometano-água. .	38
Figura 17- Aspecto dos filmes: (a) PVB. (b) PVB-CME2%. (c) PVB-CME5%. (d) PVB-TEC. (e) PVB-TEC-CME2%. (f) PVB-TEC-CME5%. (g) PVB-EOL. (h) PVB-EOL-CME2%. (i) PVB-EOL-CME5%	39
Figura 18- Aspecto dos filmes: (a) CAB. (b) CAB-CM5 %. (c) CAB-CM10%. (d) CAB-TEC. (e) CAB-TEC-CM5%. (f) CAB-TEC-CM10%. (g) CAB-EOL. (h) CAB-EOL-CM5%. (i) CAB-EOL-CM10%	40
Figura 19 - Imagens de microscopia optica de: (A) Filme de CAB. (B) Filme CAB com 5% fibras (CAB-CM5%). (C) Filme CAB-TEC. (D) Filme CAB com TEC e 5% de fibras (PVB-TEC-CM5%).....	42
Figura 20 -Imagens de microscopia óptica de: (A) Filme de PVB. (B) Filme PVB com 5% fibras (PVB-CME5%). (C) Filme PVB-EOL. (D) Filme PVB com EOL e 5% de fibras (PVB-EOL-CME5%).	43
Figura 21-Imagens dos filmes antes e após exposição UV : (A) Filme de CAB. (B) Filme CAB com 5% fibras (CAB-CM5%). (C) Filme CAB-TEC. (D) Filme CAB com TEC e 5% de fibras (PVB-TEC-CM5%).	44
Figura 22 - Imagens dos filmes antes e após exposição UV: (A) Filme de PVB. (B) Filme PVB com 5% fibras (PVB-CME5%). (C) Filme PVB-EOL. (D) Filme PVB com EOL e 5% de fibras (PVB-EOL-CME5%).....	45

Figura 23 - Medidas de absorção de humidade para os filmes CAB	46
Figura 24 - Conteúdo ganho em humidade para os filmes PVB	47
Figura 25 - (a) Módulo de armazenamento E' . (b) Tangente de perda, $\tan \delta$. (c) Módulo de perda E'' , em função da temperatura.....	53
Figura 26- Variação do módulo de armazenamento, E' , com a frequência para as amostras (a) CAB e (b) CAB-CM10%	56
Figura 27 -Termograma de perda de massa em função da temperatura (b) Derivada da perda de massa em função da temperatura	58
Figura 28 - a) Termograma de perda de massa em função da temperatura (b) Derivada da perda de massa em função da temperatura	61

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Tamanho médio das partículas de celulose micronizada de acordo com a categoria.....	11
Tabela 2 – Benefícios e limitações da utilização de fibras celulósicas em detrimento das fibras sintéticas. ^[7]	13
Tabela 3 – Comparação entre as características dos polímeros mais comumente usados nas embalagens, LDPE, HDPE, PP, PS, PVC e PET, com os usados nesta tese, CAB e PVB.	20
Tabela 4 - Quantidades usadas na preparação dos filmes compósitos de PVB.....	26
Tabela 5 - Quantidades usadas na preparação dos filmes compósitos de CAB	27
Tabela 6- Testes de caracterização para as amostras de CAB.....	37
Tabela 7 - Testes de caracterização para as amostras de PVB	37
Tabela 8 - Ângulos de contacto e energias de superfície dos filmes compósitos de CAB	49
Tabela 9 - Ângulos de contacto e energias de superfície dos filmes compósitos de PVB	51
Tabela 10 - Módulo de armazenamento E' às temperaturas de -40, 23 e 41°C e T _g	54
Tabela 11 - Dados obtidos pelo ensaio de tração	57
Tabela 12 - Propriedades extraídas dos termogramas das fig. 27 (a) e (b)	59
Tabela 13 - Propriedades extraídas dos termogramas das fig. 28 (a) e (b)	62
Tabela 14 - Temperaturas de transição vítrea resultantes da análise DSC para os filmes de CAB	63
Tabela 15 - Temperaturas de transição vítrea resultantes da análise DSC para os filmes de PVB.....	64

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Símbolo/abreviatura	Definição
T_D	Temperatura de degradação (°C)
T_g	Temperatura transição vítrea (°C)
γ_s	Energia de superfície dos compósitos (mN/m)
γ_s^D	Componente dispersiva da energia de superfície dos compósitos (mN/m)
γ_s^P	Componente polar da energia de superfície dos compósitos (mN/m)
AC	Ângulos de contacto
CAB	Acetato butirato de celulose
CENTI	Centro de nanotecnologia e materiais inteligentes
CH	Conteúdo em humidade
CM	Celulose micronizada
CME	Celulose micronizada esterificada
DMTA	Análise térmica, mecânica e dinâmica
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
EOL	Éster de óleo de linho
ES	Energia de superfície
ET	Ensaio de tracção
FDA	Administração de alimentos e medicamentos
M.O.	Microscopia óptica
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
PLA	Poli(ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVA	Poli(vinil acetato)
PVOH	Poli(álcool vinílico)
PVB	Poli(vinil butiral)
PVC	Policloreto de vinila
RAIZ	Instituto de Investigação da Floresta e Papel
TEC	Citrato de trietilo
TGA	Análise termogravimétrica
UFC	Celulose ultrafina

Capítulo 1. Introdução

1.1. Enquadramento

Nos dias de hoje, a consciencialização ambiental, a diminuição das fontes de petróleo e o surgimento de regulamentações ambientais tem conduzido à procura de alternativas sustentáveis, estimulando o crescimento dos chamados “*green materials*”.^[1] A pesquisa científica por estes novos materiais baseados na biomassa é sobretudo estimulada pelas rígidas regulamentações Europeias para manter o ambiente limpo e seguro.^[1]

Um dos materiais em crescimento são os polímeros naturais, ou biopolímeros, que provêm de fontes renováveis. Estes podem ser derivados de sistemas biológicos de base animal, como as proteínas, a quitina, o quitosano e as nanofibrilas, de base vegetal, como proteínas, óleos e hidratos de carbono (polissacarídeos como a celulose e o amido), ou até serem sintetizados quimicamente por organismos de onde provêm, por exemplo, os polímeros bacterianos, a celulose bacteriana e os polihidroxialcanoatos.^[2]

Dentro destes materiais de cariz “verde” estão as fibras de celulose devido às suas propriedades, nomeadamente: serem um bom material de reforço, baixo custo, baixa densidade, não serem tóxicas, serem biocompatíveis e biodegradáveis.^[3]

Assim, as fibras de celulose podem ser uma via ambientalmente sustentável, que substitua as fibras sintéticas, que reforçam os compósitos poliméricos.^[3]

Actualmente podem-se encontrar vários trabalhos científicos que abordam o uso de celulosas em compósitos, para se obterem melhores propriedades térmicas e mecânicas; abaixo seguem alguns exemplos.

Uma pesquisa de Ayuk *et al.*, (2009) revela que nanocelulosas, em percentagens de 5 e 10%, quando inseridas na matriz polimérica de CAB melhoraram as propriedades térmicas e mecânicas do polímero.^[4]

Por outro lado, o trabalho de Zimmermann *et al.* (2004) permitiu observar que nanocelulosas até 5% inseridas na matriz de poli(álcool vinílico), PVOH, não produziram efeitos nas propriedades mecânicas do polímero.^[5]

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Um estudo de Wu *et al.* (2007) refere que as dimensões das fibras têm efeito sobre a elongação do poliuretano, sendo que a adição de nanofibras melhora esta propriedade e a inserção de fibras de diâmetro na escala micrométrica reduziu a elongação. Este resultado pode estar associado à interação matriz-celulose.^[6]

Apesar das vantagens, existem limitações significativas que bloqueiam a generalização da utilização da celulose como material de reforço.

As principais limitações no uso de celulosas como material de reforço são a sua sensibilidade à água e à humidade e a sua difícil compatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas, o que pode conduzir à pobre dispersão destas no seio da matriz.^[7]

Assim, os principais estudos prendem-se não só com a dispersão da celulose nas matrizes poliméricas mas também com a modificação da celulose, para torná-la compatível com a matriz ou conferir-lhe propriedades específicas tais como uma maior hidrofobicidade ou hidrofilicidade consoante as características que se pretendem para a aplicação final.

As matrizes usadas neste trabalho são o CAB e o PVB onde se inseriram fibras com tamanhos diferentes. A aplicação em vista para os filmes preparados visa a sua utilização em embalagens alimentares, daí ser necessário compreender o que se espera no desenvolvimento futuro. Assim, as tendências futuras para as embalagens alimentares prendem-se com o desenvolvimento de revestimentos com elevada barreira aos gases e à humidade, que sejam leves e ao mesmo tempo utilizem menos matérias-primas. Por outro lado, optar-se-á por embalagens ambientalmente sustentáveis, que nas quais se usam materiais biodegradáveis ou filmes comestíveis. Os materiais biodegradáveis devem ter boas propriedades de barreira, térmicas e mecânicas, que devem ser melhoradas em alguns polímeros.^[8]

1.2. Objectivos

Como foi referido na secção anterior, este trabalho tem em vista a aplicação de fibras de celulose em matrizes poliméricas. Para se obter uma melhoria das propriedades térmicas e mecânicas da matriz, a celulose deve ser compatível com esta, sendo necessária uma boa dispersão e interação na interface matriz-celulose.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

As tendências futuras visam as embalagens alimentares produzidas a partir de materiais ambientalmente sustentáveis, leves, de cariz biodegradável e com boas propriedades de barreira.

Tendo em conta estas necessidades de investigação o trabalho terá como principal objectivo:

- Preparar filmes de base polimérica, reforçados com fibras celulósicas, para aplicações em embalagens alimentares.

A este objectivo estão associados outros mais específicos, tais como:

- ✓ Produzir materiais compósitos contendo fibras celulósicas a diferentes percentagens e onde esteja garantida a boa dispersão;
- ✓ Usar fibras de celulose com diferentes dimensões e estudar o efeito da dimensão nas propriedades da matriz;
- ✓ Preparar, pelo menos um filme que possua biodegradabilidade;
- ✓ Melhorar as propriedades barreira através do uso de aditivos como, por exemplo, compostos hidrofóbicos e que, ao mesmo tempo, estes possuam cariz renovável;

1.3. Estrutura da tese

A tese está dividida em 5 capítulos, entre os quais se engloba este capítulo, **1º capítulo**, que comporta a introdução, os objectivos e a estrutura da presente tese.

No **2º capítulo** é feita uma revisão bibliográfica sobre as embalagens alimentares, onde se referem as funções desempenhadas por estas, os polímeros mais usados no seu fabrico e tendências futuras. Contemplam-se também as fibras de celulose: aplicações, modificações na sua química e compósitos de celulose. Por fim, abordam-se as propriedades das matrizes PVB e CAB.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

No **3º capítulo** referem-se os materiais e métodos utilizados, bem como as condições dos ensaios de caracterização.

No **4º capítulo** são discutidos os resultados obtidos pela alteração da superfície das fibras (teste molhabilidade), avaliação de aspectos ópticos (transparência dos filmes), avaliação da estabilidade dos filmes por exposição à radiação UV, avaliado o conteúdo em humidade ganho, feita a caracterização morfológica e de superfície (microscopia óptica, ângulos de contacto e energias de superfície), a caracterização mecânica (ensaio de tracção) e caracterização térmica (DMTA, TGA e DSC).

No **5º capítulo** são apresentadas as principais conclusões do trabalho, bem como as principais contribuições e propostas para trabalho futuro.

Capítulo 2. Revisão bibliográfica

2.1. Embalagens alimentares

As principais actividades em Portugal, relacionadas com a indústria alimentar concentram-se nos sectores das bebidas, dos produtos cárneos e dos lacticínios, que ocupam uma fatia de 47% nesta indústria. A indústria alimentar ocupa cerca de 19% da indústria total e representa 8% do PIB.^[9]

As embalagens alimentares têm sobretudo um papel de protecção dos alimentos evitando a sua deterioração, e assim assegurar a segurança do consumidor.^[10]

Um dos factores com especial importância é o preço, que é visível pelo crescimento do consumo das denominadas marcas brancas.^[10]

Tal como o preço, a ideia de uma alimentação sustentável e ética é cada vez mais procurada pelos consumidores que valorizam empresas eticamente responsáveis.

A embalagem permite que o alimento seja apresentado de uma forma higiénica e a comunicação de propriedades importantes sobre este. Esta aumenta o tempo de vida do produto e permite a poupança de energia através de embalagens que permitem que os alimentos não necessitem de congelação, tanto durante a distribuição como no armazenamento.^[11]

Na figura 1 resumem-se as principais funções que uma embalagem alimentar deve proporcionar, e de seguida explica-se o que se pretende destas funções.^[11]

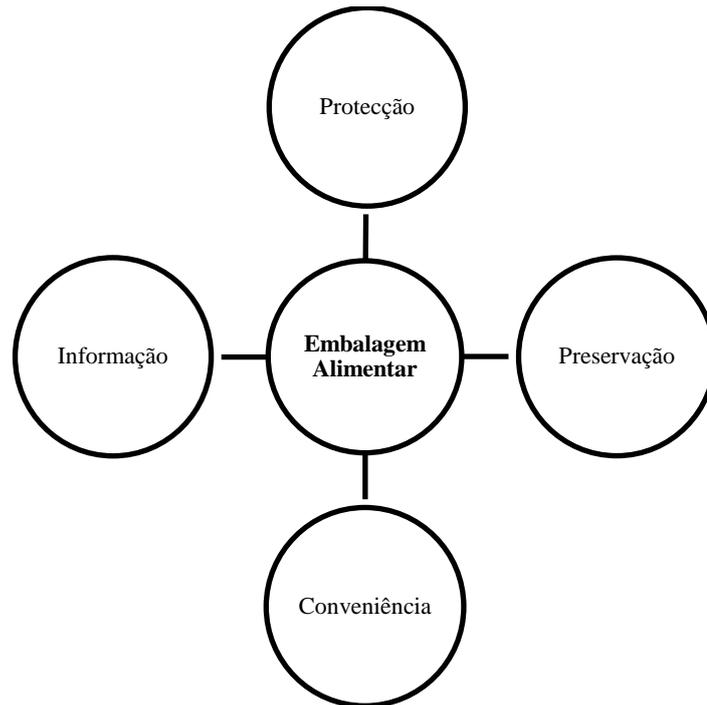


Figura 1 - Principais funções das embalagens alimentares

Como se ilustra na figura 1, a função das embalagens alimentares passa por **proteger** na medida em que previne danos mecânicos durante a distribuição; **preservar**, na medida em que previne e inibe alterações químicas, bioquímicas e deterioração microbiana, previne a perda de nutrientes, a perda de sabor, cor ou aroma e fundamentalmente serve como uma barreira à permeação de oxigénio e à humidade; **conveniência** no transporte dos alimentos e **informar** nomeadamente sobre requisitos legais e ingredientes. ^{[11], [12]}

2.1.1. A utilização de plásticos nas embalagens e os tipos mais comuns

A indústria de plásticos, a nível europeu, tem como principal aplicação as embalagens, representando 39,4% da procura total de plásticos. ^[13]

Os plásticos são amplamente usados nas embalagens alimentares devido às suas propriedades únicas, que passam por: serem moldáveis sobre certas condições; serem geralmente inertes quimicamente, embora possam ser permeáveis; terem baixo custo;

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

serem leves e terem propriedades ópticas como transparência ou cor e poderem ser resistentes e/ou uma barreira ao calor.^[11]

No entanto é necessário testar certas propriedades dos plásticos como a permeabilidade aos gases, tais como ao oxigénio e ao dióxido de carbono, bem como ao vapor de água e certos solventes orgânicos, que possam alterar as propriedades dos alimentos. A permeação vai depender do tipo de plástico, da espessura, do método de processamento e temperatura de armazenamento.^[11]

Os plásticos usados na indústria alimentar são variadíssimos, desde o polipropileno (PP), o polietileno (PE), os poliésteres (PET), o poli(cloreto de vinilo) (PVC), o poli(acetato de vinilo) (PVA), o poliestireno (PS), entre outros.

Os polietilenos (PE) são dos plásticos mais consumidos a nível Europeu no mercado de embalagens, cerca de 56% do mercado, seguidos por PP, PET, PS e PVC que ocupam a restante fatia.^[11]

Polietileno (PE) - O polietileno foi a primeira *commodity* usada nas embalagens alimentares, que atingiu o uso generalizado na década de 1950. Desde essa época é largamente usado em alimentos e bebidas, devido ao seu relativo baixo custo, às suas versáteis propriedades e a facilidade de fabrico. As duas formas principais de utilização do polietileno são em filme e garrafas.

Os polietilenos são classificados de acordo com a sua densidade em polietilenos de baixa densidade, LDPE e LLDPE, usados em filmes, e polietilenos de alta densidade, HDPE usados em recipientes.^[14]

Os PE apresentam boas propriedades para utilização em embalagens como serem uma boa barreira à humidade e vapor de água e estáveis ao calor. Estes polímeros não são uma barreira particular aos óleos, gorduras e gases como o oxigénio e dióxido de carbono, comparando com outros plásticos, embora as propriedades barreira possam ser melhoradas com o aumento da densidade. A resistência ao calor também é menor do que outros plásticos usados nas embalagens, tendo um ponto de fusão de cerca de 120 °C. São muito susceptíveis de gerar cargas estáticas e por isso precisam de um agente anti-estático.^[11]

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Polipropileno (PP) - O polipropileno é dos plásticos mais versáteis para aplicações em embalagens. É usado em embalagens de biscoitos, aperitivos e alimentos secos.^[15] Cerca de 90% das embalagens formadas por este são usadas em aplicações alimentares.^[13]

O PP é um polímero mais forte e denso do que o PE e mais transparente na sua forma natural. O PP em relação aos restantes polímeros, com exceção do PE tem das menores densidades, um elevado ponto de fusão e tem um custo relativamente baixo. O seu alto ponto de fusão faz com que seja adequado para aplicações como embalagens de microondas. Apresenta ainda outras propriedades adequadas, tais como ser uma barreira ao vapor de água e ser resistente aos óleos e gorduras. O PP tem uma baixa tensão de superfície e requer tratamento adicional, para ser adequado para impressão, revestimentos e laminação.^[11]

Poliéster (PET) - O PET tem elevada resistência ao calor e, quando orientado, tem uma resistência mecânica muito elevada. O seu ponto de fusão ocorre a elevada temperatura, 260°C, o que o torna ideal para aplicações a alta temperatura como esterilização com vapor, para cozinhar em microondas, etc.

Constitui uma barreira média ao oxigénio.^[11]

Poli(cloreto de Vinilo) (PVC) - O PVC na forma flexível é usado no embrulho de carnes e na forma rígida em recipientes. Sem plastificação o PVC é um material duro e quebradiço sendo necessário modificá-lo. O PVC tem excelente resistência a gorduras e óleos.^[16] A permeabilidade ao vapor de água e aos gases depende da quantidade de plastificante usado no fabrico.^[11]

Poliestireno (PS) - A expansão da utilização do poliestireno em embalagens alimentares começou quando este foi combinado com o reforço de borracha, permitindo obter um plástico baço e ser utilizado em embalagens de iogurtes e margarinas.^[16]

O PS tem elevada transparência e resistência. O filme é normalmente usado para etiquetas. Tem uma baixa barreira ao vapor de água e gases comuns, tornando-o adequado para o acondicionamento de produtos frescos, que precisam de respirar.^[11]

2.1.1.1. Métodos de Produção

Existem vários métodos de fabrico de plásticos como: por extrusão, em filme ou folha, por moldagem por sopro de estiramento, por moldagem por injeção, por termoformação, etc.

Nesta tese será apenas tratado o método que se aproxima daquele usado no trabalho experimental, o método de fabrico em filme por evaporação de solvente.

Na indústria, o processo de produção de filmes é um pouco diferente. No processo denominado filme fundido, o plástico é primeiro extrudido, a partir da matriz de extrusão, sendo depois rapidamente arrefecido em rolos de arrefecimento e solidificado, para produzir um filme que é bobinado e cortado. ^[11]

2.1.2. Inovação nas embalagens alimentares

Como referido no capítulo 1, os novos desenvolvimentos em termos de embalagens alimentares estão focados em novos materiais, que possam ter boas propriedades barreira, tanto em termos de permeabilidade aos gases comuns, como no que toca ao ganho de humidade. Adicionalmente, os materiais com boas propriedades barreira devem reduzir a quantidade de material necessária e serem leves e finos. ^[17]

Outra tendência será o desenvolvimento de embalagens ambientalmente sustentáveis, que envolva a substituição parcial ou completa das embalagens sintéticas, pelo uso de polímeros biodegradáveis ou dos chamados filmes comestíveis, com o consequente aumento da reciclabilidade e reutilização dos materiais. ^[18]

Os polímeros biodegradáveis devem ter um custo efectivo compatível com as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira e algumas dessas propriedades devem ser melhoradas. Assim a modificação dos polímeros biodegradáveis com novas tecnologias é um desafio para os cientistas. ^[19]

As fibras celulósicas, sobretudo as nanoceluloses têm sido objecto de estudo, para aplicação em embalagens, pelas razões descritas a seguir.

As nanoceluloses são um dos materiais mais atraentes para a formulação de nanocompósitos, devido ao facto de terem baixo custo, serem sustentáveis, biodegradáveis e renováveis e terem excelentes propriedades mecânicas. ^{[17],[18]}

Por outro lado, os polímeros derivados da celulose também se tornam uma alternativa viável para substituir os plásticos feitos a partir do petróleo. Os filmes derivados da celulose são biodegradáveis, transparentes e alguns rígidos. ^[19]

2.2. Fibras de celulose

A celulose, figura (2) é um polissacarídeo linear, constituída por dois anéis de anidroglicose ($C_6H_{10}O_5$)_n, com n=10000 a 15000, onde o n depende da fonte da celulose. ^[20]

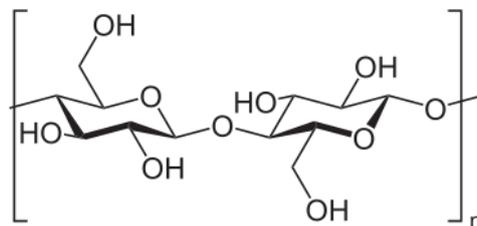


Figura 2- Estrutura química da celulose

É o composto orgânico mais abundante na Terra e o componente estrutural que está em maioria na parede celular das plantas, conferindo-lhes força e estabilidade. É o maior componente do algodão (95 %) e linho (80%). ^[21]

À escala industrial, a celulose é usada em duas formas: **celulose regenerada** utilizada em fibras e produção de filmes; **ésteres de celulose**, usados em revestimentos e aplicações biomédicas. ^[22]

A sua estrutura supramolecular torna-a insolúvel em água, bem como em líquidos orgânicos. A sua fraca solubilidade nos solventes comuns é uma das razões pela qual é necessária a sua conversão em ésteres de celulose. A outra razão é que esta não é processável por fusão, porque se decompõe antes de fundir. ^[21]

A celulose pode ser obtida também através de recursos não vegetais, como por bactérias obtendo-se a designada celulose bacteriana, com boas propriedades mecânicas e de cariz biodegradável. ^[21]

2.2.1. Tipos de fibras de celulose

Diferentes tipos de celulose podem ser usados em compósitos, desde a celulose vegetal, a nanocelulose, a celulose bacteriana, a celulose microcristalina e a celulose micronizada. Embora tenham semelhantes estruturas químicas e moleculares, têm diferentes dimensões. [23], [24], [25]

A nanocelulose não está disponível comercialmente e pode ser obtida da celulose microcristalina por hidrólise ácida. [23], [24], [25]

A celulose microcristalina consiste de microcristais juntos com regiões amorfas e está comercialmente disponível. Esta é produzida por hidrólise controlada, com soluções diluídas de ácidos minerais a partir da α -celulose, que é obtida como uma pasta das plantas fibrosas. Estes tratamentos são importantes pois podem promover a melhoria das propriedades térmicas e mecânicas sem alterar a transparência da matriz.

A celulose microbiana é uma celulose muito pura, sem lenhina, hemiceluloses e outros componentes, muito cristalina (60 a 90 %) e muito elástica e estável mecanicamente mas o seu processo de obtenção é complexo e caro. [23], [24], [25]

A celulose micronizada, ou celulose em pó, é obtida pela redução mecânica da α -celulose obtida como uma pasta das plantas fibrosas. Uma larga distribuição de tamanhos está disponível comercialmente, como se representa na tabela 1. [23], [24], [25]

A celulose UFC-100, usada nesta tese é um tipo de celulose ultrafina, micronizada, em forma de pó, sem qualquer modificação química, insolúvel em água mas com elevada capacidade de ligação a esta. [26] O outro tipo de celulose usado nesta dissertação é também micronizada mas de maior tamanho.

Tabela 1 – Tamanho médio das partículas de celulose micronizada de acordo com a categoria

Categoria	Tamanho médio de partícula (μm)
Arbocel M80	60
Arbocel A300	250
KC Flock W- 50	45
KC Flock W- 400 G	28
Solka Floc 900 NF	110

2.2.2. Aplicações das fibras de celulose

As fibras de celulose podem ser utilizadas como **agente de reforço**, devido à sua elevada resistência e baixa densidade. Em pequenas quantidades já foram incorporadas em matrizes de poli(álcool vinílico) (PVOH), poliácido láctico (PLA), poli(cloreto de vinilo) (PVC) e de poliuretanas (PU). A introdução nestas matrizes tem levado a melhorias, na resistência à tracção e na alongação. A sua baixa expansão térmica torna-a também adequada para aplicação em **substratos electrónicos** flexíveis.^[27]

Podem ser usadas em **embalagens**, principalmente no tamanho nanométrico, aumentando as suas propriedades barreira devido ao aumento da tortuosidade e, como referido acima devido à melhoria do reforço em compósitos.^[22]

Pode também ser usada como **agente reológico**, devido à sua capacidade de absorver grandes quantidades de água e formar géis estáveis a baixas concentrações, podendo ser usada em tintas, cosméticos, etc.^[27]

As fibras de celulose podem ser usadas como **filtros** devido à sua elevada razão superfície-volume combinada com a capacidade de se poder alterar a sua carga superficial^[27]

O seu uso em **aplicações médicas** é também uma possibilidade, devido à sua biocompatibilidade e capacidade de desempenhar a função requerida para o organismo sem efeitos adversos como inflamações.^[22]

2.2.3. Benefícios e limitações da utilização de fibras celulósicas em detrimento das fibras sintéticas

Recentemente tem-se verificado um rápido crescimento no uso de compósitos com fibras naturais de celulose, em detrimento das fibras sintéticas, como reforço dos plásticos.^[7] As principais razões do seu uso predem-se com o baixo impacto ambiental, o baixo custo e a variadíssima gama de aplicações.^[7]

Na tabela 2 sumarizam-se as principais vantagens e desvantagens da utilização de fibras de celulose, em detrimento das fibras sintéticas:

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Tabela 2 – Benefícios e limitações da utilização de fibras celulósicas em detrimento das fibras sintéticas. [7]

Vantagens	Desvantagens
✓ Baixa densidade e alta resistência mecânica e rigidez específica;	✓ Menos duráveis nos compósitos do que as fibras sintéticas, embora se possa melhorar com tratamento químico;
✓ Fonte renovável e biodegradável;	✓ Elevada absorção de humidade, o que resulta em inchaço;
✓ Podem ser produzidas a mais baixo custo do que as fibras sintéticas;	✓ Baixa resistência, particularmente sob impacto comparando com os compósitos de fibra sintética;
✓ Processos de fabrico menos perigosos;	✓ Temperaturas de processamento baixas, limitando a escolha da matriz.
✓ Baixa emissão de fumos tóxicos, quando sujeitas a aquecimento e durante a incineração no final do seu ciclo de vida;	
✓ Provocam menos abrasão nos equipamentos durante o seu processamento, comparando com as fibras sintéticas.	

2.2.4. Problemas associados ao uso de fibras celulósicas em matrizes poliméricas

As fibras de celulose, muitas vezes usadas como nanopartículas, são utilizadas como material de reforço em polímeros. Como a celulose é hidrofílica, quando se dispersa num filme polimérico hidrofóbico, é difícil obter uma boa dispersão. [28]

Na figura 3 representam-se os problemas associados à dispersão das celulosas na matriz polimérica e como estes podem ser minimizados ou resolvidos.

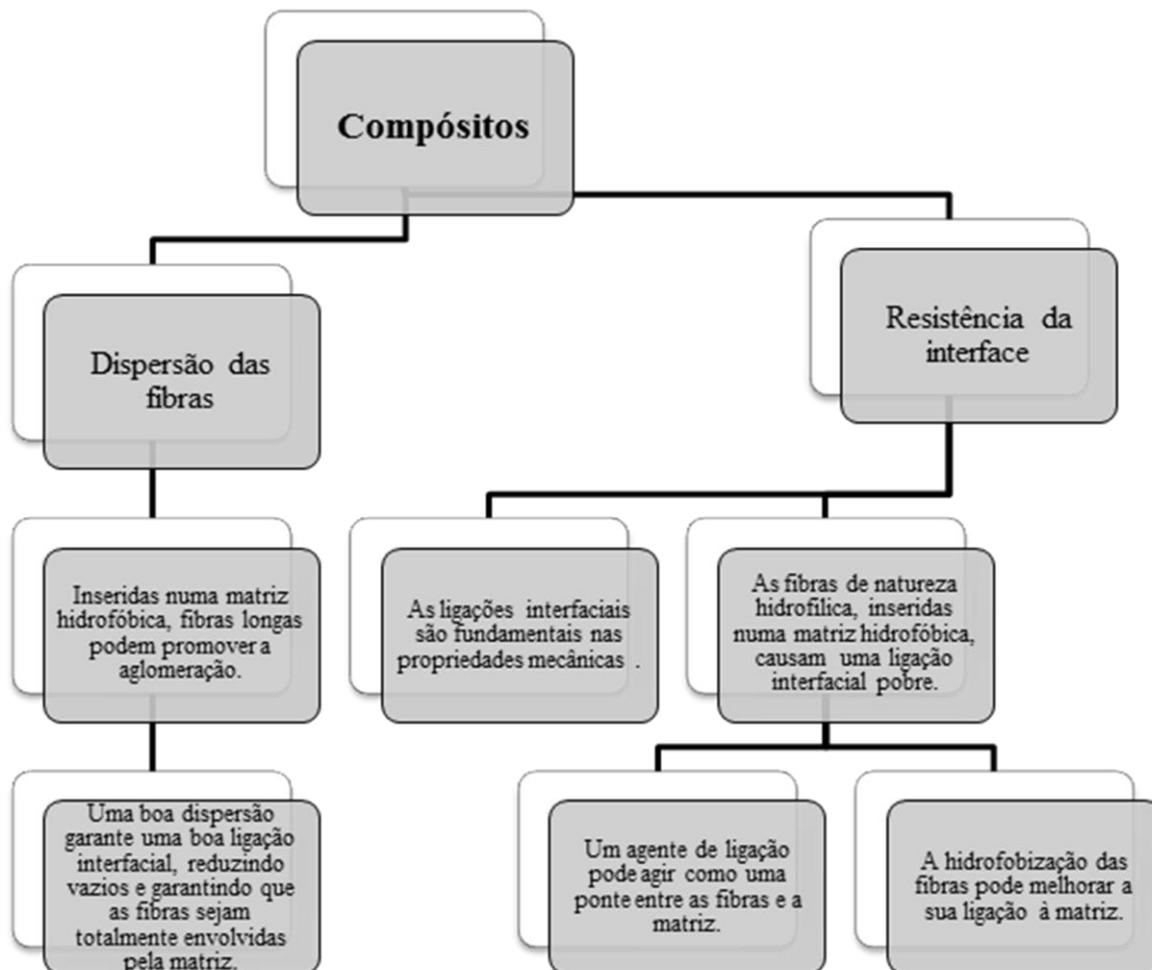


Figura 3 - Factores que afectam a dispersão das fibras celulósicas em matrizes dos compósitos ^[7]

2.2.5. Modificações químicas da celulose

Como referido na secção 2.2.4., a dispersão da celulose, com carácter hidrófilico nas matrizes poliméricas hidrofóbicas, pode ser difícil e a modificação da celulose pode melhorar a dispersão e reduzir a resistência na interface.

Na figura 4, representam-se algumas das principais modificações químicas que podem ser feitas na celulose.

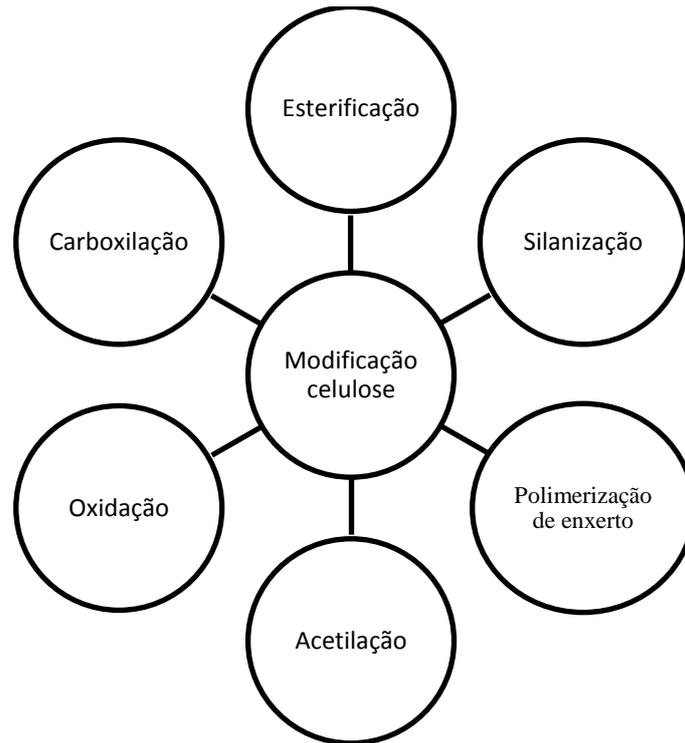


Figura 4- Tipos de modificações químicas da superfície da celulose

A **acetilação** ocorre pela reacção dos grupos acetilo ($\text{CH}_3\text{CO}-$) com os grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), resultando no aumento da hidrofobicidade.^[7]

A **silanização** envolve a hidrólise dos grupos alcóxido dos silanos com água para formar grupos silanol (Si-OH), que depois vão reagir com os grupos OH das fibras de celulose, aumentando a sua hidrofobicidade.^[7]

A **polimerização de enxerto** envolve o enxerto de polímeros na celulose, como por exemplo, o anidrido maleico (MA), posteriormente usado como agente de ligação entre as fibras e a matriz polimérica.^[7]

A **oxidação** pode ser feita com vista a alterar a carga total ou a carga de superfície da celulose, por exemplo as fibras podem ser oxidadas com periodato de potássio (VII) seguido pelo cloreto de sódio (III), a oxidação deste tipo introduz grupos carboxílicos.^[29]

O processo de **carboxilação** aumenta a capacidade de retenção de água das fibras de celulose. Uma das formas mais comuns de introduzir grupos carboxilato nas fibras é através da carboximetilação que envolve, por exemplo, a oxidação do periodato de clorito e 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil.^[30]

2.3. Matrizes

2.3.1. Acetato butirato de celulose:

2.3.1.1. Composição química e produção

O CAB foi desenvolvido pela primeira vez em 1930 pela *Hercules Powder Company* e *Eastman Chemical*. Foi obtido a partir da reacção da celulose com uma mistura de ácido acético e ácido sulfúrico. A reacção de esterificação é semelhante à de acetato de celulose excepto que se usa ácido butírico. O polímero resultante tem grupos acetil (CH_3CO) e grupos butilo ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$) na unidade de repetição da celulose. [32] Na figura 6 representa-se a fórmula estrutural do CAB. [33]

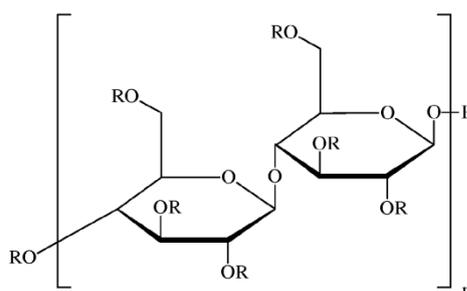


Figura 6- Fórmula de estrutura do CAB, com $\text{R}=(\text{CH}_3\text{CO})$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH})$ ou OH

2.3.1.2. Propriedades e aplicações

O CAB é dimensionalmente estável, mais flexível, mais resistente quimicamente e à humidade do que o acetato de celulose. Para além disso é mais miscível com resinas e plastificantes do que o acetato de celulose. As lacas podem ser feitas deste pois é resistente, flexível e resistente às condições atmosféricas externas. [34]

É aplicado na indústria de automóveis, em cabos de ferramentas, em volantes, em tubos, na pega das chaves de fendas e em lentes de contacto. [35] O polímero é também utilizado em revestimentos para plásticos devido à sua dureza, pouca cor, estabilidade da cor, resistência à abrasão e boas características de ligação. Outra importante

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

aplicação é na dispersão de corantes que são difíceis de dispersar, como óxidos de ferro, carbono negro e perileno vermelho. [36]

A adição de plastificantes permite alterar propriedades como a adesão, a flexibilidade, a resistência à humidade, a óleos e gorduras, influenciar a dureza, inflamabilidade e características eléctricas. Os plastificantes usados passam por ftalatos e triacetina. [35]

O CAB pode ser usado em embalagens alimentares, pois apresenta baixo risco se ingerido e o seu uso está aprovado pela FDA desde 1998, no embalamento e transporte de alimentos. [37]

2.3.2 Poli(vinil butiral)

2.3.2.1. Composição química e produção

O PVB resulta da reacção do poli(álcool vinílico) (PVOH) com o butiraldeído, figura 7 [38], [39], [40]. O PVB possui na sua composição um grupo químico hidrofóbico, cadeia de carbonos e outro hidrofílico, (OH). [41]

Aproximadamente 45 a 50 mil toneladas de PVB são produzidas anualmente, a maioria para usar entre vidros. [42] O custo do PVB em pó varia entre 3,07- 4,48 €/kg. [43]

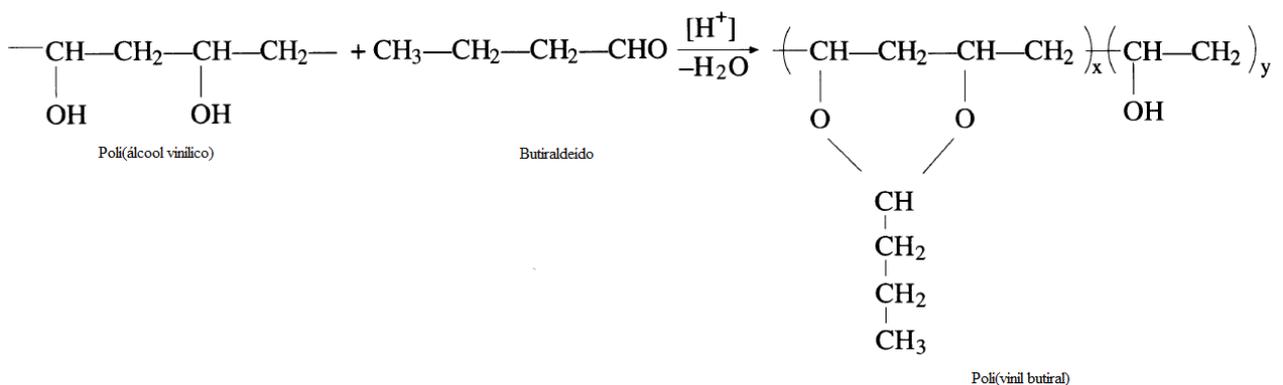


Figura 7 – Reacção de obtenção do poli(vinil butiral)

2.3.2.2. Propriedades e aplicações

O principal uso do PVB, de 90 % nos USA e 60 % na Europa, é em pára-brisas de carros, por questões de segurança, para manter o vidro do pára-brisas unido após impacto. ^[44]

Este é muito utilizado quando é necessária uma forte adesão química à superfície, elevada transparência, tenacidade e flexibilidade. Apresenta também propriedades como: baixa absorção de água (máximo 4%), baixa densidade (~1,07 g/cm³) e solubilidade em etanol. ^[41] Este tem adesão elevada à maioria das superfícies polares: madeira, vidro, metais, cerâmicos, pigmentos. ^[42]

É usado como matéria-prima no fabrico de tintas de impressão flexográfica e gravura, revestimentos para protecção contra a corrosão e ligante temporário na produção de cerâmicos. É também usado nas embalagens alimentares, devido à sua solubilidade em etanol, boas propriedades de fluxo e excelente humedecimento de pigmentos. ^[36]

A sua aplicação em têxteis, naturais ou sintéticos, melhora a resistência a nódoas e à água sem afectar o toque, a cor e a dobragem. Adicionalmente, os têxteis tratados com PVB melhoram a resistência ao fogo. ^[45]

O uso de plastificantes no PVB serve para suavizar os filmes preparados. ^[34] Os plastificantes usados vão desde os adipatos (adipato de dialquilo, adipato dioctil), o óleo de linho soprado, os citratos (citrato de trietilo e, citrato de tributilo), óleo de rícino bruto, etc. ^[46]

As resinas da Butvar são reguladas pela FDA como aditivos alimentares indirectos. O PVB pode ser aplicado em embalagens de comida gordurosa ou aquosa. ^[42]

2.3.3. Características de desempenho dos polímeros PVB e CAB comparando com os polímeros mais usados na indústria das embalagens

A tabela 3 ^{[16], [47-52]} estabelece a comparação entre as características dos polímeros mais comumente usados nas embalagens, LDPE, HDPE, PP, PS, PVC e PET, com os usados nesta tese, CAB e PVB. Sublinham-se a cinzento as boas características.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

As principais vantagens do uso do CAB em embalagens alimentares são o facto de ser um polímero biodegradável e de fonte renovável. Apresenta também boas propriedades térmicas, como resistência ao calor ou frio. Constituir uma boa barreira aos gases e gorduras. Tem excelente transparência e resistência ao impacto e rigidez moderada. As limitações mais relevantes são a sua baixa barreira à humidade e o seu elevado preço, comparando com os polímeros mais comuns.

Em relação ao PVB, este apresenta boas propriedades térmicas como resistência ao calor. Constitui uma excelente barreira aos gases e uma boa barreira às gorduras. Tem uma excelente transparência e resistência ao impacto. No entanto, apresenta limitações tais como: ser uma pobre barreira à humidade e o elevado custo.

Tabela 3 – Comparação entre as características dos polímeros mais comumente usados nas embalagens, LDPE, HDPE, PP, PS, PVC e PET, com os usados nesta tese, CAB e PVB.

Características	Polímeros							
	LDPE	HDPE	PP	PS	PVC	PET	CAB	PVB
Resistência ao calor	Razoável	Boa	Boa	Razoável	Boa	Razoável	Boa	Boa
Resistência ao frio	Excelente	Boa	Razoável	Pobre	Razoável	Boa	Boa	-
Barreira a humidade	Boa	Excelente	Excelente	Pobre	Razoável	Boa	Pobre	Pobre
Barreira aos gases	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Boa	Boa	Boa	Excelente
Barreira às gorduras	Pobre	Pobre	Boa	Pobre	Boa	Boa	Boa	Boa
Transparência	Nebuloso	Nebuloso	Nebuloso	Leitoso	Boa	Excelente	Excelente	Excelente
Rigidez	Baixa	Moderada	Alta	Moderada	Moderada	Alta	Moderada	Baixa
Resistência ao impacto	Excelente	Boa	Razoável	Pobre	Boa	Boa	Boa	Boa
Biodegradável	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Não
Renovável	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Não
Custo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Médio	Alto	Alto

2.4. Aditivos poliméricos

2.4.1. Citrato de trietilo

O TEC enquadra-se na categoria de plastificante ou solvente. É um líquido transparente, viscoso, sem cheiro e higroscópico. É obtido a partir da esterificação do ácido cítrico com etanol na presença de um catalisador. Na figura 8 está indicada a sua estrutura química. ^[25]

É usado na indústria farmacêutica como revestimento ou para mascarar o sabor, e na indústria alimentar, como um aditivo alimentar, como solvente e como um tensoactivo. ^[25] É um material que não é tóxico, nem irritante. No entanto, a sua ingestão em largas quantidades pode ser perigoso. ^[25]

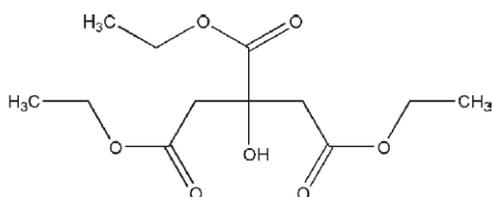


Figura 8-Estrutura química do TEC

2.4.2. Ésteres de ácidos gordos provenientes do óleo de linho

Os ésteres de ácidos gordos são obtidos por transesterificação, dando origem ao conhecido biodiesel, que tem sido popularizado como um substituto, ambientalmente sustentável para o combustível diesel. No entanto, esta matéria de origem vegetal pode ser eficientemente usada em indústrias como a do plástico como plastificante e lubrificante, devido à sua crescente disponibilidade e preço competitivo.

Hoje em dia é comum usar óleos de soja epoxidados como co-agentes plastificantes na indústria de revestimentos de PVC. ^{[53],[54]}

O óleo de linho transesterificado, cuja fórmula química dos principais constituintes se representa na figura 9, pode ser uma via para produzir plastificantes.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

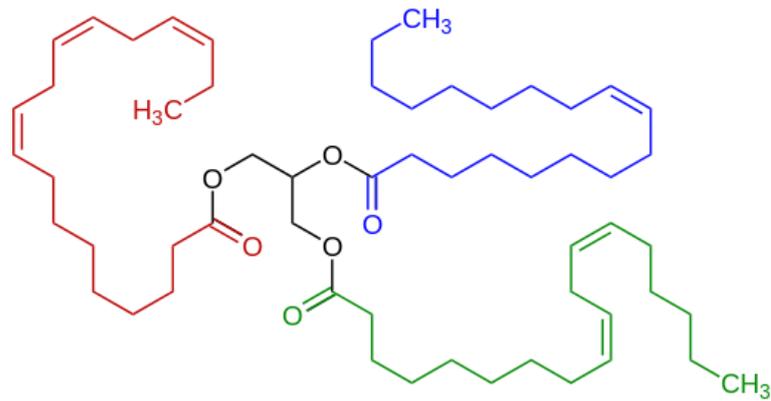


Figura 9- Triglicerídeo derivado do óleo de linhaço; a vermelho o ácido alfa-linolenico, a azul o ácido oleico e a verde o ácido linoleico

Capítulo 3. Materiais e Procedimento Experimental

3.1. Materiais

Uma das matrizes usada neste trabalho foi o CAB, contendo 35-39% de grupos butirilo, 12-15% de acetilo e 1,8% de hidroxilo com peso molecular Mn de 70000, adquirido à SIGMA ALDRICH. A outra matriz foi o PVB, com um conteúdo de 18,5-20,5% de grupos hidroxilo, de 1,8% em acetato e em 80% de butiral no máximo, com um peso molecular Mn entre 70000-100000, adquirido à BUTVAR. Ambos os polímeros foram usados sem qualquer tipo de modificação.

Como reforço foram usadas as fibras de celulose micronizadas com duas granulometrias, as quais foram gentilmente cedidas pelo RAIZ. As mais pequenas (UFC 100) foram usadas conforme disponibilizadas e as maiores (Palman) foram modificadas por esterificação com óleo de linho. Na figura 10 representa-se a imagem dos três tipos de fibras.



Figura 10 - (A) - Fibras micronizadas de maior granulometria. (B) - Fibras micronizadas. (C) - Fibras micronizadas de maior granulometria modificadas.

Como plastificante usou-se o TEC, um líquido transparente, com pureza de 99%, massa volúmica de 1,14 g/ml e com peso molecular de 276,3 g/mol.

O outro plastificante usado foi obtido através do óleo de linho adquirido ao Celeiro, de cor amarela, contendo principalmente o ácido alfa-linolénico, numa percentagem de 55%. Este sofreu uma transesterificação, obtendo-se o biodiesel ou éster de óleo de linho (EOL) usado como plastificante.

Os outros reagentes utilizados foram o metanol e hidróxido de sódio, NaOH; usados na transesterificação do óleo de linho. O etanol, a 99% e o óleo de linho foram usados na esterificação das fibras de celulose. Como solventes para os polímeros usaram-se o etanol e o acetato de etilo no PVB e CAB, respectivamente.

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Modificação das fibras de celulose:

O procedimento de modificação das fibras de celulose micronizadas de maior granulometria foi adaptado da literatura.^[55] O óleo de linho (1,9 g) foi misturado com 18,94 g de etanol. Seguidamente adicionaram-se 1,26 g de fibras de celulose micronizadas e agitou-se durante 1 hora. As fibras foram secas à temperatura ambiente durante 24 horas para evaporar o solvente. Depois da evaporação do solvente as fibras foram para uma estufa a 110 °C durante 2 horas para que ocorresse a reacção de esterificação, obtiveram-se fibras de celulose micronizadas esterificadas (CME).

A reacção de modificação das fibras de celulose está representada na secção 2.2.5.1, figura 5.

3.2.2. Transesterificação do óleo de linho para obtenção de um plastificante

O procedimento usado foi adaptado da literatura.^[56] O metanol e o óleo foram usados na proporção de 9:1, em termos molares. O catalisador NaOH foi usado na percentagem mássica de 0,5%.

Começa-se por dissolver o NaOH em metanol até se obter uma mistura homogénea. Adiciona-se a solução anterior ao óleo que foi pré-aquecido para remover a humidade existente. A reacção, figura 12, dá-se a 60°C e com agitação de 750 rpm por 3

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

horas. Por fim põe-se a mistura a decantar durante 24 horas para se obter a separação de fases: glicerol mais denso, na parte inferior e biodiesel, menos denso, na parte superior.

Ao fim de 24 horas o glicerol foi separado do biodiesel (produto pretendido) e descartado. Posteriormente, o biodiesel é sujeito a cerca de seis lavagens para retirar restos de catalisador e metanol não reagido, alternadas entre água, num volume de 15% em relação ao biodiesel obtido, e com uma solução ácida (HCl) a 5%, usada num volume de 5% em relação ao biodiesel obtido.

No final o biodiesel foi seco a 120°C para evaporar a água resultante das lavagens.

Na figura 11 representa-se a sequência seguida para obtenção do plastificante, EOL:

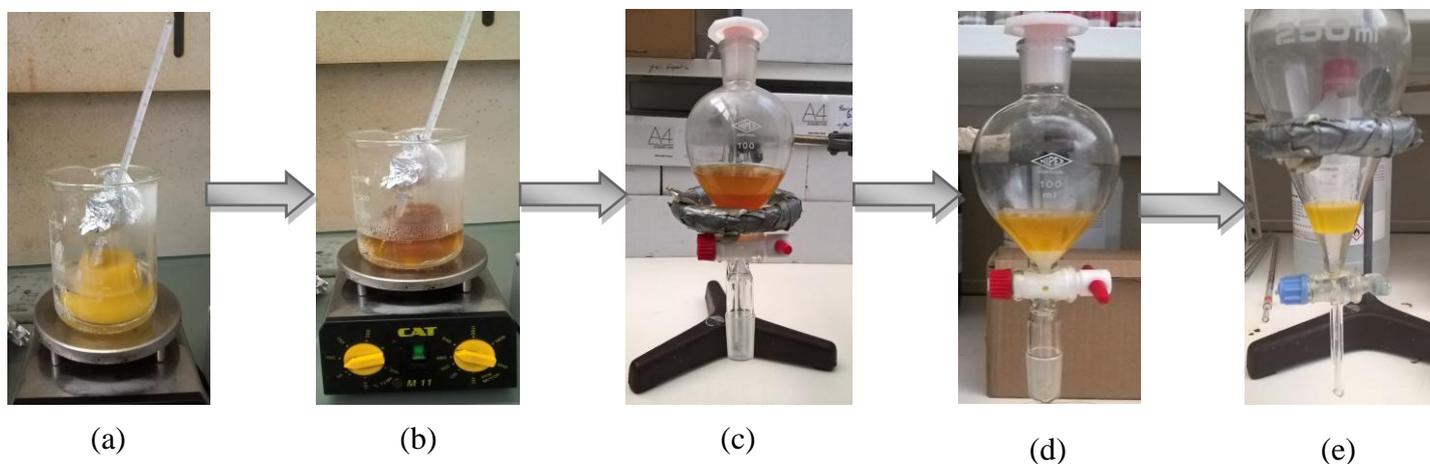


Figura 11 – (a) Aspecto da reacção após mistura do metanol e catalisador com o óleo de linho (fase inicial). (b) Aspecto final após 3 horas de reacção. (c) Decantação biodiesel- glicerol. (d) Lavagem inicial após decantar o glicerol. (e) Aspecto após 6 lavagens

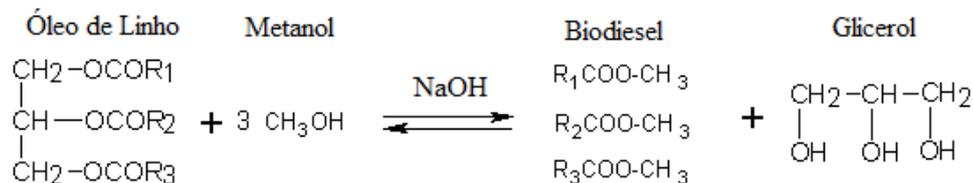


Figura 12 – Reacção de transesterificação do óleo de linho, com $\text{R}_1=(\text{CH}_2)_7(\text{CH})_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}_2=(\text{CH}_2)_7(\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ e $\text{R}_3=(\text{CH}_2)_7(\text{CH})_2\text{CH}_2(\text{CH})_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

3.2.3. Preparação de filmes compósitos de poli(vinil butiral) contendo fibras de celulose

Os filmes compósitos são preparados segundo o método de evaporação de solvente usando o polímero PVB como matriz e a celulose micronizada esterificada (CME) como material de reforço.

A CME é dispersa em álcool etílico usando o “*vortex*” durante alguns segundos. De seguida uma quantidade fixa de plastificante é adicionada e a suspensão permanece em agitação durante cerca de uma hora.

Finalmente adicionou-se o PVB e a suspensão ficou em agitação por toda a noite, cerca de 15-24 horas, para garantir a boa dispersão das fibras.

Posteriormente usam-se ultrassons, durante 40-60 minutos, para dispersar melhor ainda as fibras de celulose.

Por fim, as amostras foram colocadas em caixas de Petri e secas em estufa, usando temperaturas entre os 35°C e os 55°C, com aumento gradual de temperatura de 5 °C, por cada intervalo de 1 hora, por aproximadamente 4-5 horas.

Na tabela 4 representam-se as quantidades usadas na preparação dos compósitos.

Tabela 4 - Quantidades usadas na preparação dos filmes compósitos de PVB

Amostras	PVB (% w/v) ¹	Tipo Plastificante	Plastificante (% w/w) ²	Fibras micronizadas esterificadas (CME) (% w/w) ²
PVB	10	n.a.	n.a.	0
PVB-CME2%	10	n.a.	n.a.	2
PVB-CME5%	10	n.a.	n.a.	5
PVB-TEC	10	TEC	16	0
PVB-TEC-CME2%	10	TEC	16	2
PVB-TEC-CME5%	10	TEC	16	5
PVB-EOL	10	EOL	16	0
PVB-EOL-CME2%	10	EOL	16	2
PVB-EOL-CME5%	10	EOL	16	5

*1-Em relação ao volume de solvente 2- Em relação à massa de polímero

Durante o trabalho experimental usaram-se diferentes concentrações de PVB e verificou-se que, com o aumento da concentração do PVB, existia uma menor tendência para as fibras se aglomerarem, durante a evaporação do solvente.

A quantidade de plastificante usada, teve em conta a flexibilidade que se desejava e que o plastificante não migrasse para a superfície do filme polimérico. A percentagem

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

de fibras resultou da observação de uma boa dispersão destas na matriz polimérica, sem que houvesse aglomeração.

3.2.4. Preparação dos filmes de acetato de butirato de celulose contendo fibras de celulose

Os filmes compósitos são preparados segundo o método de evaporação de solvente, usando o polímero CAB como matriz e a celulose micronizada (CM) como material de reforço. A CM foi dispersa em acetato de etilo sob agitação. Adiciona-se o CAB e a solução fica em agitação por toda a noite, para garantir a boa dispersão das fibras.

No dia seguinte foram adicionados os plastificantes, ou TEC ou EOL. Dos ensaios realizados verificou-se que a adição dos plastificantes, depois da dissolução do polímero CAB, permite obter filmes de aspecto mais liso. As amostras foram colocadas em caixas de Petri e secas em estufa, usando temperaturas entre os 35°C e os 45°C, com aumento gradual de temperatura de 5 °C por cada intervalo de 1 hora, por aproximadamente 3 horas.

Na tabela 5 apresentam-se as quantidades usadas na preparação dos compósitos.

Tabela 5 - Quantidades usadas na preparação dos filmes compósitos de CAB

Amostras	CAB (% w/v) ¹	Tipo Plastificante	Plastificante (% w/w) ²	Celuloses micronizadas (CM) (% w/w) ²
CAB	10	-	-	0
CAB-CM5%	10	-	-	5
CAB-CM10%	10	-	-	10
CAB-TEC	10	TEC	39	0
CAB-TEC-CM5%	10	TEC	39	5
CAB-TEC-CM10%	10	TEC	39	10
CAB-EOL	10	EOL	39	0
CAB-EOL-CM5%	10	EOL	39	5
CAB-EOL- CM10%	10	EOL	39	10

*1-Em relação ao volume de solvente 2- Em relação a massa de polímero

3.3. Métodos de Caracterização

3.3.1. Teste de molhabilidade das fibras modificadas

O teste de molhabilidade foi usado para caracterizar o comportamento adquirido pelas fibras, após modificação. Uma quantidade fixa de celulose modificada foi colocada em dois líquidos imiscíveis, água e diclorometano, com diferentes polaridades e densidades, para testar a capacidade de humedecimento da amostra com estes solventes.

3.3.2. Avaliação da morfologia (Microscopia óptica)

A análise por microscopia óptica (M.O.) foi realizada no centro de nanotecnologia e materiais inteligentes (CENTI), situado em Famalicão, através do microscópio óptico “*Leica DM2500*”, com câmara digital “*Leica DFC 420*”. As imagens foram obtidas com ampliações de 50x e 100x, com luz transmitida e aplicando um filtro de polarização. Posteriormente foram processadas recorrendo ao software “*Leica Application Suite v. 3.1.0*”.

Os filmes escolhidos para análise foram para o polímero CAB o CAB, o CAB-CM5%, o CAB-TEC e o CAB-TEC-CM5% e para o polímero PVB: a referência PVB, PVB-CME5%, PVB-EOL e PVB-EOL-CME5%.

3.3.3. Avaliação da estabilidade dos filmes por exposição à radiação UV

A resistência à radiação UV foi avaliada, no CENTI, seguindo a norma ISO 11507. Neste ensaio os filmes foram expostos a radiação UV-A de uma lâmpada, numa estufa laboratorial não ventilada, a uma temperatura de 60 °C, com ciclos de radiação por 7 horas e 1 hora de escuro, durante 120 h.

Os filmes analisados foram o CAB, CAB-CM5%, CAB-TEC e CAB-TEC-CM5% e PVB, PVB-CME5%, PVB-EOL e PVB-EOL-CME5%.

A análise do comportamento dos filmes foi feita por avaliação visual do aspecto dos materiais no final da exposição.

3.3.4. Propriedades de barreira (Determinação da absorção de humidade (AH))

Amostras em triplicado, com cerca de 1×1 cm, foram secas a vácuo a 50 °C durante 48 h até peso constante. Depois de retiradas da estufa, foram transferidas para um exsiccador para evitar a absorção de humidade do ar e pesadas numa balança presente numa sala com temperatura controlada. Por fim, as amostras foram colocadas num recipiente fechado, contendo uma solução de sulfato de cobre saturada (humidade relativa 95 %), para absorção de humidade.

A percentagem de humidade absorvida foi calculada pela diferença entre o peso da amostra depois do seu condicionamento, peso final, M_f , e antes do seu condicionamento, peso inicial, M_i , dividida pelo peso inicial e multiplicado por 100 %:

$$\text{Absorção de Humidade} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 \% \quad (1)$$

Os resultados reportados referem-se à média das três medidas para cada amostra.

Na figura 13 apresenta-se o recipiente com sulfato de cobre, a azul, onde foram colocadas as amostras dos filmes compósitos de CAB e PVB, para ganhar humidade.



Figura 13 – Recipiente onde os filmes de PVB e CAB ganharam humidade

3.3.5. Propriedades de superfície (Ângulos de contacto e Energias de superfície)

A medição de ângulos de contacto (AC) é usada para efectuar estudos de molhabilidade quando um sólido e líquido interagem. Pequenos ângulos de contacto, <<

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

90 °, correspondem a alta molhabilidade e grandes ângulos de contacto, $\gg 90^\circ$, representam uma baixa molhabilidade.

O ângulo de contacto é definido como o ângulo formado pela interacção entre a interface sólida-líquida e a interface líquido-vapor, figura 14. ^[57]

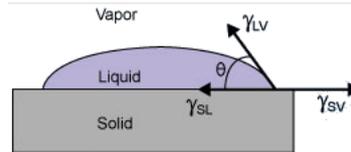


Figura 14-Esquemática da medição dos ângulos de contacto. ^[57]

A energia de superfície (ES) não pode ser medida directamente sendo calculada através de um conjunto de ângulos de contacto medidos com diferentes líquidos. A escolha dos líquidos envolve interacções de superfície específicas, reactividade da superfície e solubilidade da superfície. Para superfícies não polares tende-se a escolher líquidos não polares e teorias que não enfatizam interacções moleculares específicas. Para superfícies polares escolhem-se líquidos polares e teorias de energia de superfície que enfatizam interacções moleculares. ^[58]

A teoria de *Owens-Wendt*, utilizada neste trabalho, divide a energia de superfície do sólido em duas componentes: a dispersiva e a polar. A componente dispersiva relaciona-se com as interacções de van der Waals que a superfície tem com os líquidos. A componente polar tem em conta as interacções dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e ligações de hidrogénio que a superfície tem com os líquidos aplicados sobre esta. ^[58]

As energias de superfície das fases sólida e líquida podem ser relacionadas através da equação de *Young*. ^[59]

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

Onde γ_S é a energia de superfície sólida; γ_{SL} é a energia de superfície da interface sólido-líquido, γ_L é a energia livre de superfície do líquido, que é um parâmetro conhecido, e θ é o ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente da gota formada pelo líquido.

Para o cálculo das energias de superfície conjuga-se a equação (2) com a expressão de seguida apresentada para determinar o γ_{SL} : ^[59]

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{0,5} - 2(\gamma_S^P \gamma_L^P)^{0,5} \quad (3)$$

Pela substituição da expressão (3) em (2) e rearranjo da mesma, obtém-se:

$$(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{0,5} + (\gamma_S^P \gamma_L^P)^{0,5} = 0,5\gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (4)$$

Na expressão 4 conhecem-se todas as componentes referentes ao líquido usado e os ângulos de contacto podem ser medidos; as únicas incógnitas são γ_S^D e γ_S^P . Como se têm duas incógnitas recorre-se à resolução de um sistema de duas equações. Para isso usam-se pelo menos dois líquidos diferentes, com energias de superfície e componentes conhecidas e resolve-se o sistema abaixo, onde se rearranjaram-se e mudaram as variáveis da equação 4.

$$x + ay = b(1 + \cos \theta_1) \quad (5)$$

$$x + cy = d(1 + \cos \theta_2) \quad (6)$$

Onde $x = (\gamma_S^D)^{0,5}$, $y = (\gamma_S^P)^{0,5}$, θ_1 e θ_2 são os ângulos de contacto medidos com os líquidos 1 e 2, respectivamente.

Neste trabalho, a medição dos ângulos de contacto estáticos foi efectuada no equipamento *OCA 20, da Dataphysics*, onde se utilizaram os líquidos, água, formamida e diiodometano no caso do polímero CAB, e se substituiu o líquido diiodometano por propilenoglicol para medir os ângulos para o caso do polímero PVB. Foram efectuadas cerca de 8 medições de ângulo de contacto para cada líquido e escolhidas as 5 mais concordantes a partir das quais se calculou a média.

Através dos ângulos de contacto, calcularam-se as energias de superfície (γ) e as respectivas componentes polar (γ^P) e dispersiva (γ^D), utilizando o método de “*Owens-Wendt-Rabel e Kaelble*”.

3.3.6. Análise térmica, mecânica e dinâmica (DMTA)

O DMTA pode ser descrito como a aplicação de uma força oscilante a uma amostra e a análise da resposta do material àquela força. É uma técnica termoanalítica

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

que avalia as propriedades viscoelásticas dos materiais, avaliando a rigidez através do módulo de armazenamento em função da temperatura ou tempo.

Os materiais poliméricos exibem comportamento viscoso e elástico ao mesmo tempo e o balanço entre a recuperação elástica e o fluxo viscoso varia com o tempo e temperatura.^{[60],[61]}

Durante a análise, uma força sinusoidal (tensão – σ) é aplicada ao material em tracção, o que resulta numa deformação (ε) medida. A tensão e deformação são calculadas pelas seguintes expressões^[62]:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(tw + \delta) \quad (7)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(tw) \quad (8)$$

Onde:

σ_0 é a força máxima aplicada

w é a frequência de oscilação

ε_0 é a deformação na máxima tensão

t é o tempo

δ é o atraso de fase entre a tensão e a deformação

Os testes de DMTA fornecem o módulo de armazenamento, E' , o módulo de perda, E'' e a tangente de perda, $\tan \delta$ que são calculados pelas seguintes expressões^[61]:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (9)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (10)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (11)$$

Neste trabalho os ensaios DMTA foram realizados para o polímero CAB no equipamento *242E Paralab*. Os testes foram realizados a frequências de 1000, 5000 e 10000 Hz. A gama de temperaturas variou entre os -50 °C e os 200 °C, com uma taxa de

aquecimento de 2 °C/min. Os filmes analisados foram os compósitos de CAB, com larguras compreendidas entre 3-7 mm.

3.3.7. Propriedades mecânicas (Ensaio de tracção)

O ensaio de tracção (ET) é o teste mecânico mais comumente utilizado para avaliar propriedades mecânicas de um material plástico. Este teste fornece dados de resistência à tracção, alongação na ruptura e a rigidez do material dado pelo módulo de elasticidade.^[61]

Neste teste a amostra é submetida a uma tensão de carga externa e o material sofre deformação elástica e plástica. Durante a deformação elástica tem-se uma relação linear entre a tensão efectuada e a deformação verificada. A tensão e deformação a que o material é sujeito podem ser calculadas pelas seguintes expressões^[63]:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (12)$$

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100 \% = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \% \quad (13)$$

Onde:

σ é a tensão (Pa)

ε é a deformação (%)

F é a força de tensão externa (N)

A_0 é a área de secção recta inicial

L_0 é a altura inicial da amostra (m)

L_f é a altura final da amostra (m)

Durante a deformação elástica, a relação tensão-deformação segue a lei de Hooke e o declive da curva indica o módulo de Young (E):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (14)$$

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Neste trabalho as propriedades mecânicas dos filmes compósitos foram determinadas através do equipamento *Chatillon TCD 1000*, a uma velocidade de 10 mm min^{-1} e à temperatura ambiente. Os filmes tinham dimensões entre $(0,8-1) \text{ cm} \times (6,1-8,5) \text{ cm}$. A espessura média foi calculada usando um micrómetro através do qual se efectuaram três medidas aleatórias de espessura. Os filmes tinham espessuras entre $0,25-0,41 \text{ mm}$. Foram efetuados três ensaios de cada amostra.

Na figura 15 está representada a imagem demonstrativa do ensaio de tracção à amostra PVB-EOL-CME5%.



Figura 15 – Ensaio de tracção

3.3.8. Propriedades Térmicas (TGA e DSC)

3.3.8.1. TGA

A análise Termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica, que mede a perda de massa de um material em função da temperatura numa atmosfera controlada. A massa do material pode diminuir devido à volatilização ou degradação, ou aumentar devido a reacção química ou absorção/adsorção de gás. É uma técnica importante para fornecer informações sobre a estabilidade térmica dos materiais. ^[61]

Neste trabalho, as análises foram realizadas no equipamento *Thermogravimetric Analyser Pyris*, da *Perkin Elmer*, em atmosfera oxidante, a uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min , num intervalo de temperaturas entre a temperatura ambiente e 600 °C . A análise dos resultados obtidos foi realizada no próprio programa do equipamento segundo a norma ISO 11358:1997 - “*Plastics – Thermogravimetry (TG) of polymers – General principles*”. Para efectuar a análise dos resultados, identificam-se e quantificam-se as zonas de perda de massa, traçando rectas tangentes à curva resultante obtida entre os pontos de interesse, pontos de inflexão da curva. A intersecção destas rectas tangentes permite obter a percentagem, em massa, de amostra para uma dada temperatura.

3.3.8.2. DSC

Calorimetria diferencial de varrimento, DSC, é uma técnica termoanalítica em que se mede o fluxo de calor em função da temperatura e/ou tempo. As informações fornecidas podem ser quantitativas ou qualitativas sobre alterações físicas e químicas que podem ser devidas a processos exotérmicos ou endotérmicos. A DSC avalia a diferença de fluxo de calor entre uma amostra e uma referência quer o material seja aquecido ou arrefecido, avaliando as transições térmicas dentro do material que podem ser: cristalização, evaporação, reticulação, fusão e temperatura de transição vítrea.^[61]

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foram realizados no equipamento “*Diamond DSC da Perkin Elmer*”, e, posteriormente, adquiridos e processados no “*software Pyris 10.1.2.*” Os ensaios foram efetuados recorrendo a um método interno do CENTI, com base na norma ISO 11357-3-1997: “*Plastics Differential scanning calorimetry (DSC) – Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*”. O programa de temperaturas teve por base os pressupostos descritos na norma mencionada, procedendo-se, inicialmente, a um período de aquecimento das amostras para eliminação da história térmica do material, seguido de um arrefecimento e de um segundo aquecimento. Foi efetuada, entre estas três fases, uma isotérmica no intervalo de temperaturas estipulado para os ensaios, durante 1 minuto para assegurar a estabilização do equipamento. Os ensaios foram realizados num intervalo de temperaturas entre 0 °C e 140 °C, em atmosfera de azoto e a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min.

A sequência descrita acima segue os seguintes passos:

- 1) Manter por 1 min. a 0°C;
- 2) Aquecer de 0°C a 120°C a 40 °C/min;
- 3) Manter por 1 min a 120 °C;
- 4) Arrefecer de 120°C a 0°C a 20 °C/min;
- 5) Manter por 1 min a 0°C;
- 6) Aquecer de 0 °C a 140°C a 20°C/min.

Capítulo 4. Resultados e discussão

4.1. Introdução

Neste capítulo serão representados os principais resultados obtidos e feita a sua análise, tendo em vista a caracterização dos compósitos.

Começa-se por avaliar a molhabilidade das fibras de celulose micronizadas esterificadas (CME) na solução diclorometano-água, que tal como descrito no capítulo anterior foram sujeitas a uma modificação com óleo de linho.

De seguida avaliou-se o aspecto e transparência dos filmes de CAB, com 5 e 10% de celulose micronizada, CAB-CM5% e CAB-CM10%, respectivamente, os filmes de CAB com o plastificante TEC, amostra CAB-TEC, com 5 e 10% de celulose micronizada, amostras CAB-TEC-CM5% e CAB-TEC-CM10% e por fim as amostras contendo o plastificante EOL, amostra, CAB-EOL, com 5 e 10% de celulose micronizada, amostras CAB-EOL-CM5% e CAB-EOL-CM10%.

Também se efectuou a avaliação dos aspecto e transparência dos filmes de PVB, com 2 e 5% de celulose micronizada esterificada, CME, amostras PVB-CME2% e PVB-CME5%, dos filmes na presença do plastificante TEC, PVB-TEC, com 2 e 5% de fibras, PVB-TEC-CME2% e PVB-TEC-CME5% e por fim as amostras contendo o plastificante EOL, amostra, PVB-EOL, com 2 e 5% de fibras, amostras PVB-EOL-CME2% e PVB-EOL-CME5%.

Avaliou-se também a morfologia dos filmes compósitos através de microscopia óptica e a alteração na estabilidade dos filmes após exposição UV, para amostras seleccionadas: para o CAB escolheram-se as amostras contendo o plastificante TEC e para o PVB as amostras contendo o plastificante EOL, sem fibras e com 5% de fibras.

Determinou-se a absorção de humidade e ângulos de contacto e energias de superfície para todas as amostras, para analisar o comportamento hidrofílico/hidrofóbico conferido pelas fibras com ou sem plastificantes.

Realizou-se o teste DMTA para todos os filmes de CAB e o ensaio de tracção para as amostras de PVB, com o intuito de avaliar o reforço conferido pelas fibras.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Por fim analisou-se a estabilidade térmica pelo teste TGA e o DSC para avaliar as temperaturas de transição vítrea, para as mesmas amostras para as quais se efectuou a microscopia óptica e exposição UV.

No Anexo A podem ser visualizados alguns resultados obtidos inicialmente.

Nas tabelas 6 e 7 representa-se o plano de análises a que foram sujeitas as amostras.

Tabela 6- Testes de caracterização para as amostras de CAB

Amostras	Testes de caracterização							
	M.O.	UV	AH	AC	ES	DMTA	TGA	DSC
CAB	×	×	×	×	×	×	×	×
CAB-CM5%	×	×	×	×	×	×	×	×
CAB-CM10%			×	×	×	×		
CAB-TEC	×	×	×	×	×	×	×	×
CAB-TEC-CM5%	×	×	×	×	×	×	×	×
CAB-TEC-CM10%			×	×	×	×		
CAB-EOL			×	×	×	×		
CAB-EOL-CM5%			×	×	×	×		
CAB-EOL- CM10%			×	×	×	×		

Tabela 7 - Testes de caracterização para as amostras de PVB

Amostras	Testes de caracterização							
	M.O.	UV	AH	AC	ES	ET	TGA	DSC
PVB	×	×	×	×	×	×	×	×
PVB-CME2%			×	×	×	×		
PVB-CME5%	×	×	×	×	×	×	×	×
PVB-TEC			×	×	×	×		
PVB-TEC-CME2%			×	×	×	×		
PVB-TEC-CME5%			×	×	×	×		
PVB-EOL	×	×	×	×	×	×	×	×
PVB-EOL-CME2%			×	×	×	×		
PVB-EOL-CME5%	×	×	×	×	×	×	×	×

4.2. Ensaio molhabilidade das fibras com e sem alteração da superfície

Dos ensaios realizados verificou-se a necessidade de modificar as propriedades de superfície da celulose, de forma a promover a sua eficiente dispersão na matriz polimérica. A alteração da superfície foi realizada através de uma reacção de esterificação que foi descrita secção 2.2.5.1.

Na figura 16 apresentam-se dois frascos contendo um sistema água-diclorometano, com a celulose micronizada de maior tamanho sem e com alteração da superfície.

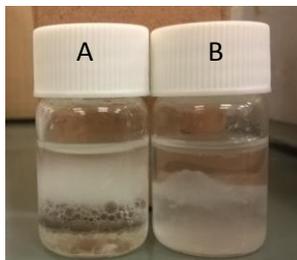


Figura 16 - (A) Celuloses micronizadas sem alteração da superfície. (B) Celuloses micronizadas após alteração da superfície. Ambas num sistema diclorometano-água.

Como se pode observar na figura 16 - (A), a celulose micronizada sem alteração da superfície não migrou para o diclorometano que é o líquido mais denso e de baixa polaridade, mesmo após agitação, enquanto a celulose micronizada com alteração da superfície, figura 16- (B) migrou para o diclorometano, mostrando que a alteração da superfície da celulose foi eficiente e esta se tornou mais hidrofóbica.

A celulose modificada foi dispersa em ambas as matrizes, PVB e CAB, mas apenas para o PVB se verificou uma eficiente dispersão e distribuição da celulose.

4.3. Avaliação do aspecto e transparência dos filmes

4.3.1. Avaliação do aspecto e transparência dos filmes de PVB

Na figura 17 pode ser observado o aspecto dos filmes obtidos para o polímero PVB com ou sem plastificante e fibras:

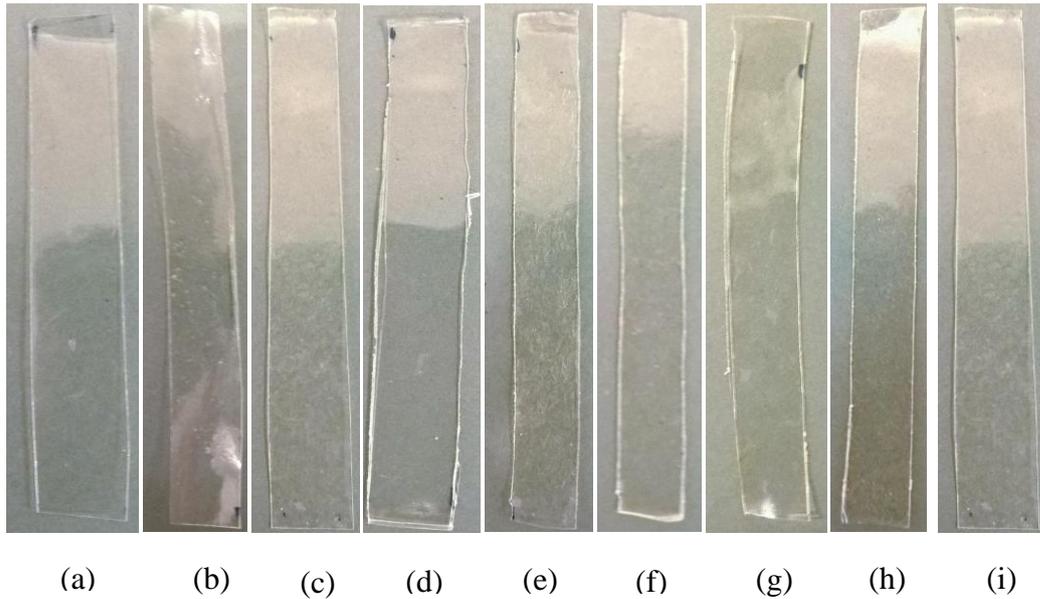


Figura 17-Aspecto dos filmes: (a) PVB. (b) PVB-CME2%. (c) PVB-CME5%. (d) PVB-TEC. (e) PVB-TEC-CME2%. (f) PVB-TEC-CME5%. (g) PVB-EOL. (h) PVB-EOL-CME2%. (i) PVB-EOL-CME5%

A observação da figura 17 permite verificar que existe uma boa dispersão das fibras micronizadas esterificadas (CME) na matriz polimérica de PVB, pois verifica-se a ausência de formação de aglomerados. Este aspecto é essencial, não só em termos de aparência mas também de outras propriedades, onde a falta de homogeneidade, pode comprometer, por exemplo, o reforço dado pelas fibras de celulose.

Por outro lado, estas fibras embora sejam bem visíveis no seio do polímero, não afectam muito a propriedade de transparência, que pode ser importante em alguns tipos de embalagens alimentares.

Os filmes (a), (b) e (c) são filmes rígidos, sem grande flexibilidade, mas de aspecto brilhante.

Os filmes (d), (e) e (f) têm o plastificante TEC, que foi usado não só para conferir ao polímero uma flexibilidade que não se verificava nos filmes apenas contendo o polímero PVB, mas também para ver se havia alguma alteração na dispersão das fibras, o que não se conseguiu observar a olho nu.

Por fim os filmes (g), (h) e (i) que contêm o plastificante EOL têm um aspecto mais amarelado conferido pela cor amarela deste plastificante, mas os filmes tornaram-se mais flexíveis e continua a existir uma boa dispersão das fibras.

4.3.2. Avaliação do aspecto e transparência dos filmes de CAB

Na figura 18 pode ser observado o aspecto dos filmes obtidos para o polímero CAB, com ou sem plastificante e fibras.

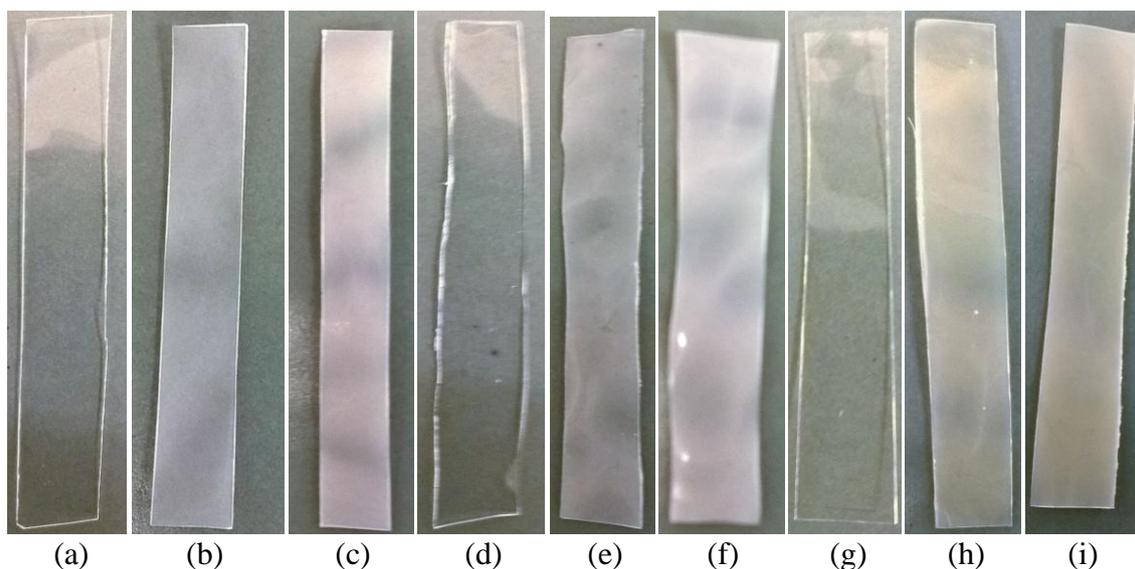


Figura 18- Aspecto dos filmes: (a) CAB. (b) CAB-CM5 %. (c) CAB-CM10%. (d) CAB-TEC. (e) CAB-TEC-CM5%. (f) CAB-TEC-CM10%. (g) CAB-EOL. (h) CAB-EOL-CM5%. (i) CAB-EOL-CM10%

A observação dos filmes da figura 18 permite verificar que a transparência é afectada pela presença de fibras. Quanto maior for a quantidade de fibras mais opaco se torna o filme. Na literatura, num estudo semelhante, mas que envolve nanoceluloses, demonstra-se que a transparência é afectada pelo uso de celuloses, e quanto maior for a concentração, mais a transparência é afectada. Nesse estudo a presença do plastificante TEC diminui menos a transparência comparando com os filmes não plastificados, o que demonstra a acção do plastificante como agente de dispersão uniforme das celuloses.^[64]

Avaliando os filmes (a), (b) e (c), verificou-se que são quebradiços, rasgam facilmente e não têm qualquer flexibilidade.

A presença do plastificante TEC, nas amostras (d), (e) e (f), permitiu obter filmes mais flexíveis, com boa dispersão de fibras e mais brilhantes.

O plastificante EOL, mesmo em igual concentração, não permitiu obter uma flexibilidade igual à concedida pelo TEC; os filmes continuaram frágeis e de aspecto amarelado embora mais macios.

Comparando estes filmes, com CAB, com os filmes de PVB, observa-se que estas fibras que são menores em termos granulométricos, alteram a cor do polímero, enquanto as usadas no PVB são maiores e embora sejam visíveis a “olho nu”, não alteram da mesma forma a transparência do polímero.

4.4. Avaliação da morfologia (Microscopia óptica)

A análise à escala microscópica dos filmes permitiu avaliar as características de morfologia das fibras inseridas nas matrizes, que não são visíveis macroscopicamente. A utilização de microscópio óptico, com filtro de polarização, permite tirar imagens claras das fibras de celulose. A avaliação das imagens permite avaliar o grau de dispersão e distribuição das fibras pela matriz polimérica.

4.4.1. Avaliação da morfologia dos filmes de CAB

Na figura 19 representam-se imagens obtidas por microscopia óptica com filtro de polarização dos filmes de CAB, CAB-CM5%, CAB-TEC, CAB-TEC-CM5%.

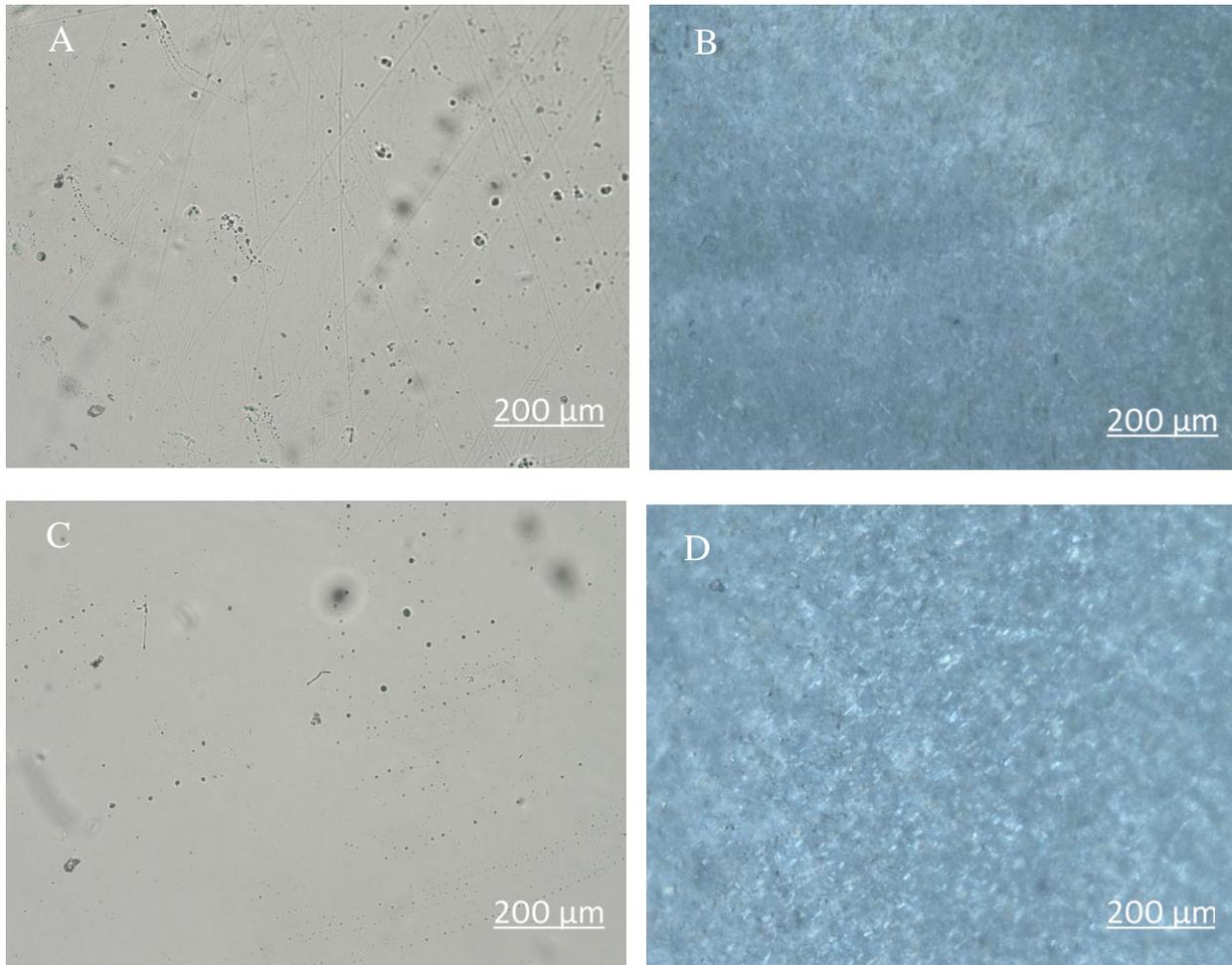


Figura 19 - Imagens de microscopia optica de: (A) Filme de CAB. (B) Filme CAB com 5% fibras (CAB-CM5%). (C) Filme CAB-TEC. (D) Filme CAB com TEC e 5% de fibras (PVB-TEC-CM5%).

Pela análise da figura 19 verifica-se que o filme de CAB, é transparente, enquanto no filme CAB-CM5% se observam as fibras micronizadas distribuídas de forma aleatória e homogénea na matriz polimérica.

O aspecto morfológico da amostra CAB-TEC é semelhante a amostra de CAB. Já a amostra CAB-TEC-CM5% tem um aspecto mais brilhante, onde a dispersão das fibras é bem visível e estas parecem organizarem-se melhor na matriz polimérica com uma distribuição uniforme.

4.4.2. Avaliação da morfologia dos filmes de PVB

Na figura 20 apresentam-se as imagens obtidas por microscopia óptica para os filmes de PVB.

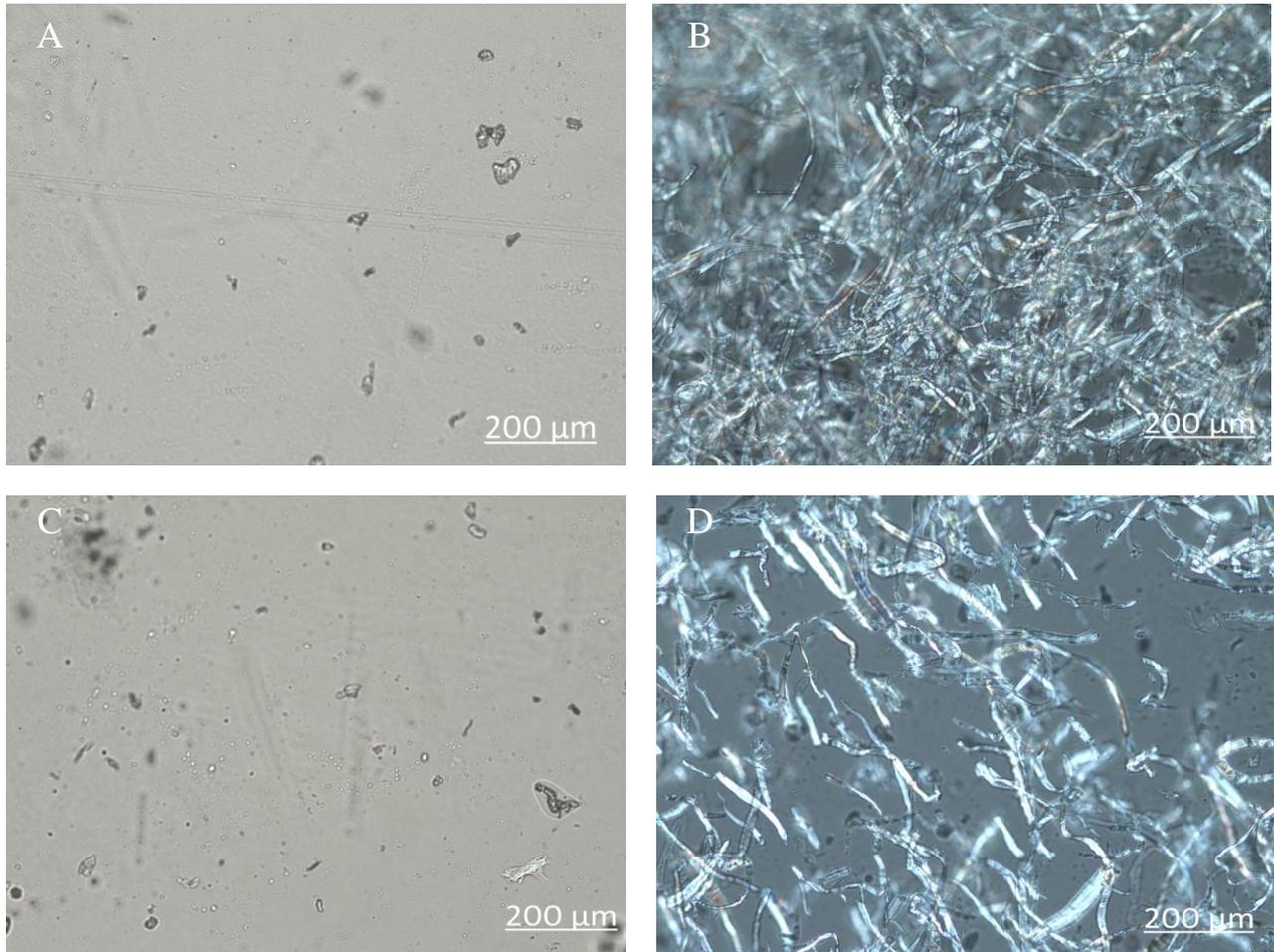


Figura 20 -Imagens de microscopia óptica de: (A) Filme de PVB. (B) Filme PVB com 5% fibras (PVB-CME5%). (C) Filme PVB-EOL. (D) Filme PVB com EOL e 5% de fibras (PVB-EOL-CME5%).

A observação das figuras 20- (A) e 20- (C) permite verificar que estas têm aspecto morfológico semelhante. Na figura 20 - (B), observa-se um emaranhado de fibras, que apesar do aspecto aglomerado se distribuem uniformemente por toda a matriz. Já no filme PVB-EOL-CME5% as fibras estão menos aglomeradas mas parecem menos bem distribuídas por toda a matriz do que na amostra PVB-CME5%

Comparando o tamanho destas fibras com as fibras presentes no filme CAB, observa-se que o tamanho das fibras no filme PVB é claramente muito superior.

4.5. Avaliação da alteração da estabilidade dos filmes por exposição à radiação UV

4.5.1. Avaliação de alterações após exposição UV dos filmes de CAB

O objectivo deste ensaio passa por estudar a fotodegradação dos filmes por exposição à radiação UV. Na figura 21 representam-se as imagens, dos filmes de CAB, antes e após exposição UV, numa estufa a 60 °C durante 120 h.

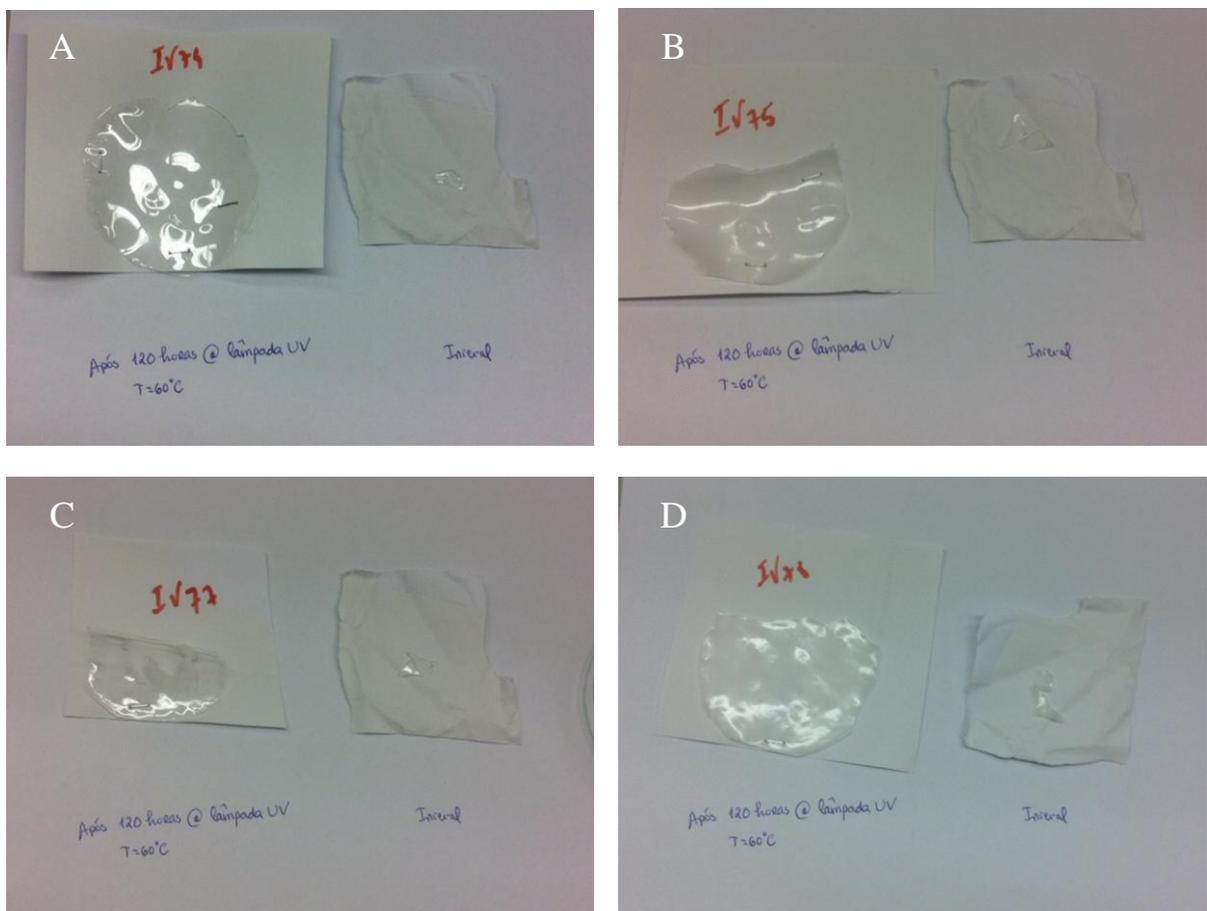


Figura 21-Imagens dos filmes antes e após exposição UV : (A) Filme de CAB. (B) Filme CAB com 5% fibras (CAB-CM5%). (C) Filme CAB-TEC. (D) Filme CAB com TEC e 5% de fibras (PVB-TEC-CM5%).

Nos filmes de CAB da figura 21 não foram verificadas alterações na cor ou comportamento do polímero, no entanto houve migração do plastificante para as folhas de papel sobre as quais os filmes estavam expostos na estufa, pois os filmes colaram-se ao papel.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

4.5.2 Avaliação de alterações após exposição UV dos filmes de PVB

Na figura 22 apresenta-se as imagens dos filmes PVB, PVB-CME5%, PVB-EOL e PVB-EOL CME5%, antes e após exposição a radiação UV, numa estufa a 60 °C durante 5 dias.

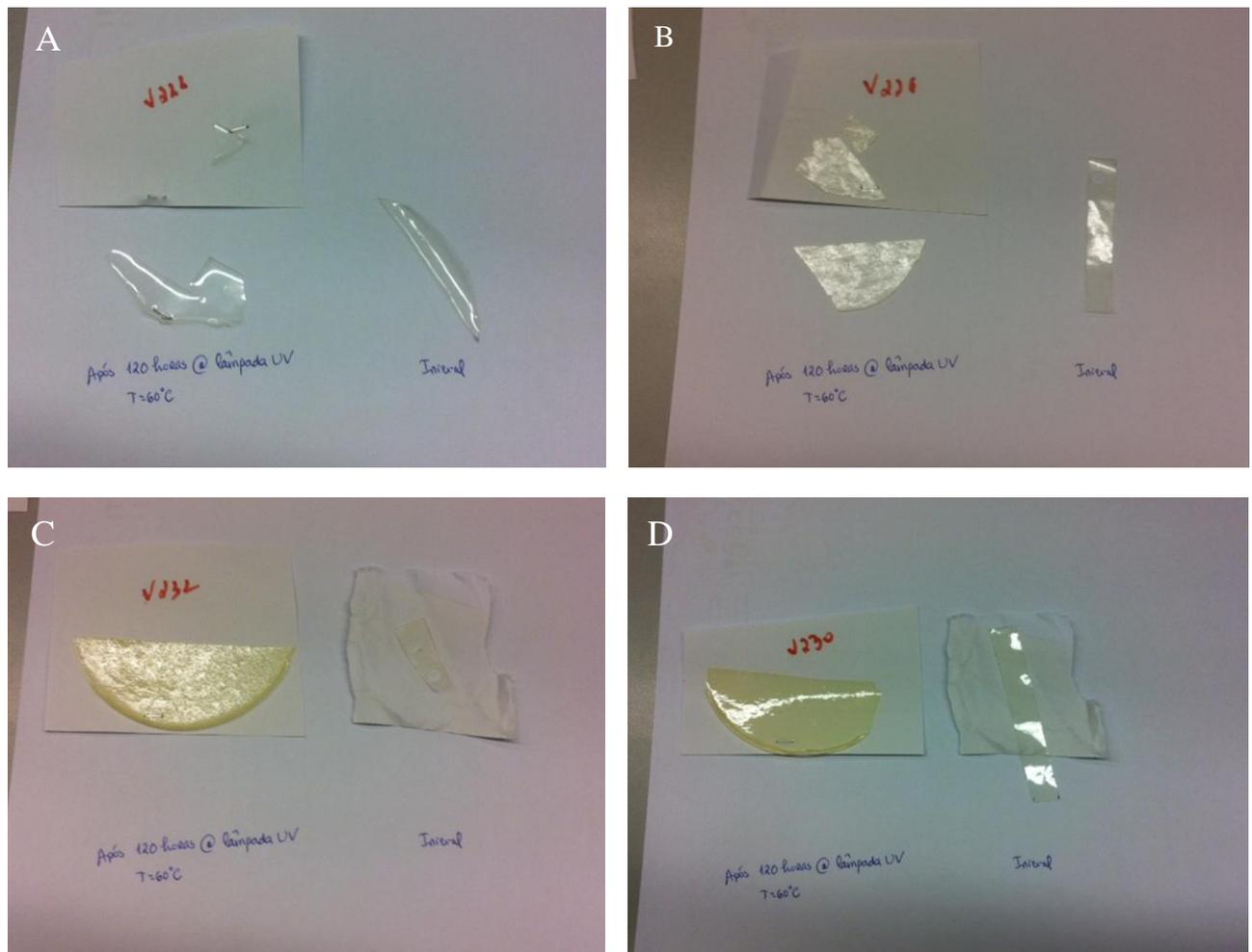


Figura 22 - Imagens dos filmes antes e após exposição UV: (A) Filme de PVB. (B) Filme PVB com 5% fibras (PVB-CME5%). (C) Filme PVB-EOL. (D) Filme PVB com EOL e 5% de fibras (PVB-EOL-CME5%).

A avaliação do aspecto dos filmes da figura 22 permite concluir que após exposição UV, o filme de PVB não sofreu nenhuma mudança em termos de cor, no entanto tornou-se quebradiço, não se conseguindo dobrá-lo sem que quebre. A amostra PVB-CME5% perdeu alguma transparência e parece ter adquirido um aspecto mais esbranquiçado, o que será devido ao tratamento dado às fibras com óleo de linho; estas contêm ainda restos de óleo não reagidos, que perante as condições a que foram sujeitos os filmes pode levar a alteração destes. Nas amostras PVB-EOL e PVB-EOL-CME5% a

mudança de cor é bem nítida; a transparência inicial deu lugar a uma cor amarelada e amarelada esbranquiçada, respectivamente, os filmes ficaram quebradiços, perdendo a plastificação e o plastificante migrou e colou-se na folha de papel sob a qual estavam os filmes. Este aspecto sugere que o plastificante EOL, perante as condições a que esteve sujeito de luz UV e temperatura elevada, talvez tenha começado a reagir.

4.6. Propriedades barreira (Determinação da absorção de humidade)

A avaliação do conteúdo ganho em humidade é um ensaio importante, uma vez que os compósitos desenvolvidos têm em vista a aplicação em embalagens alimentares. A presença de humidade pode levar a perda de textura dos alimentos e, por outro lado, a saída de água do produto através da embalagem pode causar a desidratação e alterações na textura. ^[11]

4.6.1. Determinação da absorção de humidade dos filmes de CAB

Como anteriormente referido, a embalagem alimentar deve ser uma barreira à humidade para que o alimento seja preservado, e é com vista a estudar este fenómeno que se efectuaram as medidas de absorção de humidade representadas na figura 23.

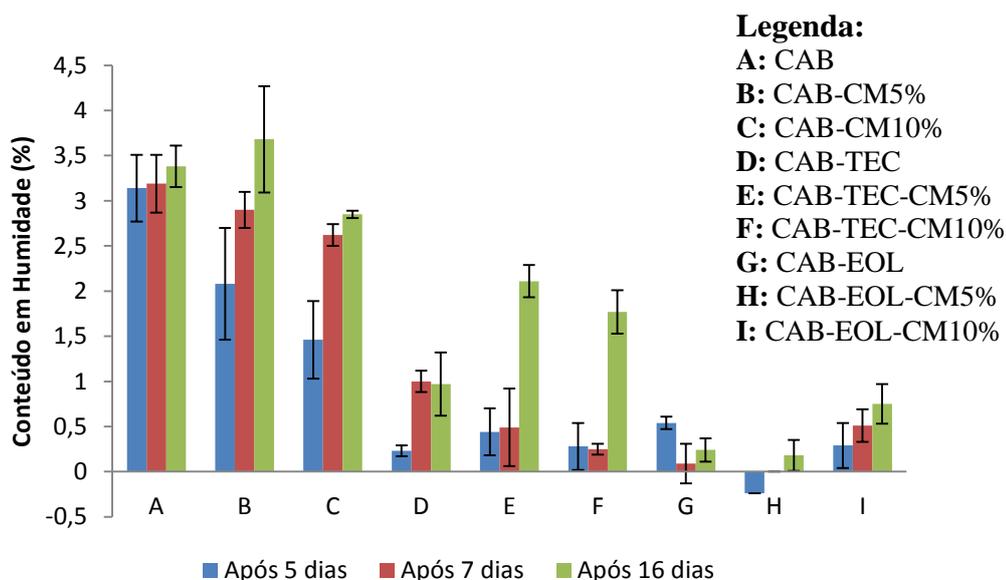


Figura 23 - Medidas de absorção de humidade para os filmes CAB

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

A avaliação deste ensaio permite concluir que, ao fim de 16 dias o conteúdo em humidade é menor na presença do plastificante TEC e principalmente para o caso do EOL. A presença de fibras num conteúdo de 10 %, amostra C, tem o menor conteúdo em humidade mesmo ao fim de 16 dias, comparando com as amostras A e B. No entanto, a mesma percentagem faz aumentar o conteúdo em humidade na presença dos plastificantes TEC e EOL, em relação aos brancos CAB-TEC e CAB-EOL, respectivamente. Embora nas amostras com o plastificante TEC, amostras D, E e F, a absorção de humidade seja mais significativa na presença de menor quantidade de fibras de celulose, amostra E.

Do referido no parágrafo anterior, pode-se concluir que apesar das fibras terem um carácter hidrófilico, a sua presença, em alguns casos aumenta a tortuosidade do caminho percorrido pelas moléculas de água na matriz e assim a absorção de humidade é menor. A adição de plastificantes suprime este efeito de diminuição da absorção de humidade com um maior conteúdo em fibras.

4.6.2. Determinação da absorção de humidade dos filmes de PVB

A figura 24 representa o conteúdo ganho em humidade para os filmes compósitos de PVB.

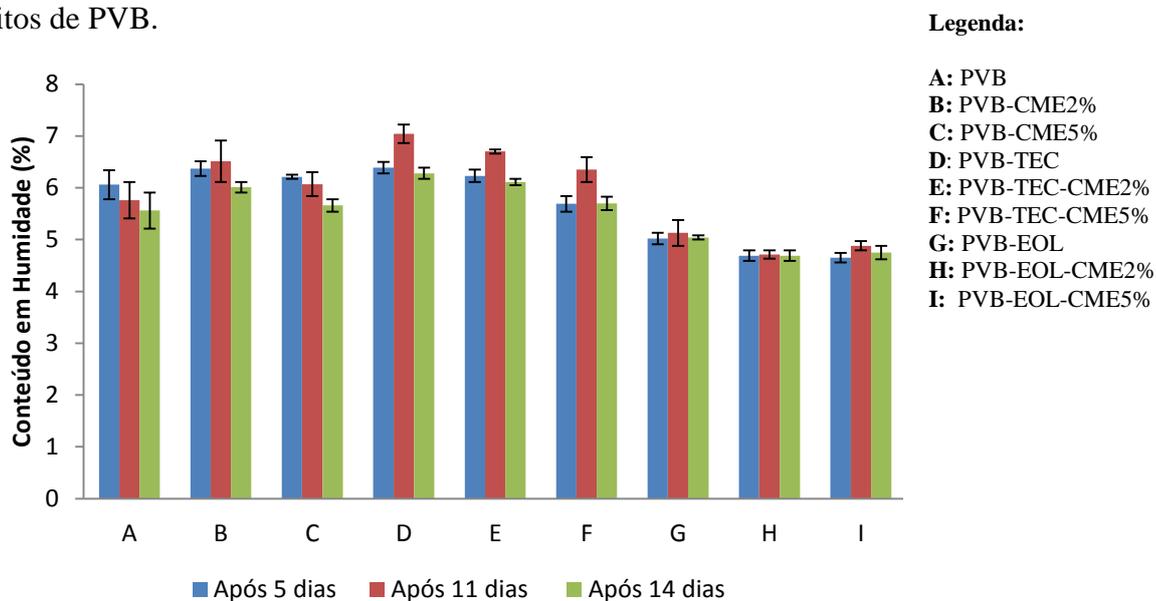


Figura 24 - Conteúdo ganho em humidade para os filmes PVB

Ao fim de 14 dias verificam-se comportamentos diferentes na presença ou ausência de fibras e plastificante. As fibras com uma percentagem de 2% e 5% fazem aumentar a absorção de humidade nas amostras B e C respectivamente, em relação à amostra A, embora a absorção seja maior na presença de menor quantidade de fibras.

Quando se coloca o plastificante TEC a absorção de humidade é maior, embora diminua com a adição de fibras de celulose, amostras, E e F, e quanto maior o conteúdo em fibras menor a absorção de humidade. Já nas amostras que contêm o plastificante EOL, as fibras fazem com que a absorção de humidade seja menor, embora esse comportamento seja mais evidente na amostra H, com 2% de fibras de celulose.

De uma forma geral o ideal para embalagens alimentares é que a absorção de humidade seja quase nula, isso não acontece, mas pode-se promover a diminuição da absorção de humidade do PVB usando um plastificante mais hidrofóbico e fibras numa percentagem adequada.

Neste trabalho a melhor amostra para usar em embalagens seria a PVB-EOL-CME2% que teve a menor absorção de humidade e um comportamento mais estável.

Comparando a absorção de humidade deste polímero com o CAB verifica-se que o conteúdo ganho em humidade pelo CAB é cerca de metade do PVB.

4.7. Propriedades de superfície (Ângulos de contacto e Energias de superfície)

4.7.1. Propriedades de superfície para os filmes de CAB

Na tabela 8 apresentam-se os valores dos ângulos de contacto medidos com os líquidos água, formamida e diiodometano, a energia de superfície e as respectivas contribuições, polar e dispersiva, do polímero CAB e seus compósitos. Os líquidos usados para medir os ângulos de contacto tiveram em conta os usados na literatura. ^[65]

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Tabela 8 - Ângulos de contacto e energias de superfície dos filmes compósitos de CAB

Amostras	Ângulos de Contacto (°)			γ_s (mN/m)	γ_s^D (mN/m)	γ_s^P (mN/m)
	Água	Diiodometano	Formamida			
CAB	76,8±1,7	42,4±0,9	52,3±1,5	39,82±0,91	32,22±0,61	7,61±0,67
CAB-CM5%	74,9±1,0	41,8±1,4	54,4±2,6	39,41±1,05	33,14±0,87	6,27±0,87
CAB-CM10%	74±0,6	47±1,6	52,3±3,7	37,66±1,14	29,86±1,01	7,81±0,52
CAB-TEC	76,8±0,8	46,4±1,9	61,1±1,4	36,97±1,3	30,90±1,18	6,08±0,55
CAB-TEC-CM5%	75,7±0,5	44,9±1,3	54,3±3,7	37,97±0,89	31,55±0,79	6,42±0,41
CAB-TEC-CM10%	78,1±0,8	40,4±2,3	66,5±2,0	38,77±1,44	34,53±1,36	4,24±0,48
CAB-EOL	78,6±0,6	42±1,6	61,5±0,8	38,64±1,01	34,14±0,95	4,49±0,36
CAB-EOL-CM5%	76,2±1,4	40,9±1,1	61,5±1,5	39,20±0,93	34,25±0,75	4,95±0,54
CAB-EOL-CM10%	74,8±0,6	29,2±2,5	63,5±1,4	43,32±1,22	39,15±1,16	4,17±0,38

No caso da amostra de CAB, os resultados obtidos são semelhantes aos da literatura ^[65] principalmente para o ângulo de contacto medido com água, que vai de encontro ao valor teórico da literatura, 77°. Os dados da literatura também demonstram que a componente dispersiva é bastante superior à componente polar.

Na análise dos ângulos de contacto medidos com água verifica-se que no caso das amostras CAB, CAB-CM5% e CAB-CM10%, o ângulo de contacto diminui com a adição de fibras à matriz, o que indica que as fibras dão um comportamento mais hidrofílico à matriz. Se comparamos este comportamento com a absorção de humidade na secção 4.6.1., reconhecemos um comportamento diferente, pois a absorção de humidade é maior na presença de 5% de fibras, seguido da referência CAB e por último o filme com 10 % de fibras. Embora a medição dos ângulos de contacto seja uma medição instantânea e da absorção de humidade implique mais tempo de contacto o que pode justificar as diferenças de alguns resultados. No caso das amostras contendo o plastificante TEC, há uma diminuição do ângulo de contacto para a amostra CAB-TEC-CM5%, mas um aumento para a amostra CAB-TEC-CM10%. Ao comparar este comportamento com a absorção de humidade ao fim de 16 dias, a amostra que absorve menos humidade é CAB-TEC, seguida da CAB-TEC-CM10% e por último a CAB-TEC-CM5%.

Por último temos as amostras CAB-EOL, CAB-EOL-CM5% e CAB-EOL-10%, cujo ângulo de contacto diminui com a adição de fibras, dando um carácter mais hidrofílico à matriz.

Passando agora a análise das energias de superfícies, verifica-se que a componente dispersiva, γ_s^D , é superior a componente polar, γ_s^P , numa razão de 4:1, o que indica que o polímero terá um comportamento mais hidrofóbico. Ao analisar as primeiras três amostras, CAB, CAB-CM5% e CAB-CM10% verifica-se que o rácio da componente polar, relativamente à componente dispersiva diminui no caso da inserção de 5% de fibras mas aumenta para 10 % de fibras, o que indicaria o carácter mais hidrofílico a 10 % de fibras, tal como verificado para o ângulo de contacto medido com água.

Ao analisar as amostras contendo plastificantes, verifica-se que a componente polar toma menores valores para o caso das amostras que contêm plastificantes, sobretudo no caso do plastificante EOL. Por outro lado, a presença de 10 % de fibras fez diminuir a componente polar e aumentar a componente dispersiva no caso das amostras CAB-TEC-CM10% e CAB-EOL-CM10%, indicando que a presença de fibras nesta quantidade confere um comportamento mais hidrofóbico ao polímero. Já com 5% de fibras e na presença dos dois plastificantes, TEC e EOL, nas amostras CAB-TEC-CM5% e CAB-EOL-CM5%, a quantidade de 5% de fibras aumenta o rácio da componente polar em relação a dispersiva.

Da medição dos ângulos de contacto e cálculo das energias de superfície conclui-se que a presença de plastificantes faz aumentar a hidrofobicidade do CAB, sobretudo no caso do plastificante EOL. A presença de fibras de celulose, no caso das amostras CAB-TEC-CM10% e CAB-EOL-CM10% também faz aumentar o carácter hidrofóbico dos filmes.

Como o objectivo deste trabalho é desenvolver filmes compósitos para aplicação em embalagens alimentares pretende-se um carácter hidrofóbico dos polímeros para manter a qualidade dos produtos, que pode ser afectada pela permeabilidade de vapor de água através da embalagem.

4.7.2. Propriedades de superfície para os filmes de PVB

Na tabela 9 representam-se os valores dos ângulos de contacto medidos com os líquidos água, formamida e propilenoglicol, a energia de superfície e as componentes polar e dispersiva, do polímero PVB e seus compósitos.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Tabela 9 - Ângulos de contacto e energias de superfície dos filmes compósitos de PVB

Amostras	Ângulos de Contacto (°)			γ_S (mN/m)	γ_S^D (mN/m)	γ_S^P (mN/m)
	Água	Formamida	Propilenoglicol			
PVB	71,6 ± 0,7	57,8 ± 1,8	54 ± 1,2	33,53 ± 1,61	6,08 ± 0,67	27,45 ± 1,47
PVB-CME2%	70,1 ± 0,8	59 ± 1,8	58,4 ± 0,7	36,64 ± 1,58	3,71 ± 0,42	32,93 ± 1,52
PVB-CME5%	69,1 ± 1	58,4 ± 1	53 ± 1,9	36,84 ± 2,28	5,89 ± 0,91	30,95 ± 2,08
PVB-TEC	78,7 ± 1	62,6 ± 0,6	53,6 ± 2	29,96 ± 2,18	11,03 ± 1,33	18,93 ± 1,73
PVB-TEC-CME2%	69,9 ± 1	74,2 ± 1,3	64,6 ± 0,6	35,67 ± 1,80	2,31 ± 0,35	33,36 ± 1,76
PVB-TEC-CME5%	71,5 ± 1,7	64,2 ± 2,7	60,9 ± 0,2	35,68 ± 2,73	3,24 ± 0,54	32,45 ± 2,68
PVB-EOL	71,9 ± 1,7	60 ± 1,9	52,3 ± 1,5	34,14 ± 2,79	6,30 ± 0,99	27,84 ± 2,60
PVB-EOL-CME2%	71,5 ± 0,6	64,4 ± 0,9	53,8 ± 0,9	32,78 ± 1,35	6,18 ± 0,57	26,60 ± 1,23
PVB-EOL-CME5%	73,2 ± 0,5	62,7 ± 0,9	52 ± 1,6	31,03 ± 1,57	8,52 ± 0,87	22,51 ± 1,31

Primeiramente começou-se por usar o diiodometano em vez do propilenoglicol, mas como não se obteve um bom resultado na regressão linear feita para análise das energias de superfície, optou-se por mudar o líquido para propilenoglicol. O diiodometano tem um carácter apolar e como este polímero é mais polar, talvez seja essa a razão de não se terem obtido bons resultados quando se usou este solvente.

Os ângulos de contacto medidos com água diminuem com o aumento da concentração de fibras, para as amostras PVB-CME2% e PVB-CME5%, ou seja, os filmes adquirem um comportamento mais hidrofílico com a adição de fibras.

Para o caso das amostras contendo o plastificante TEC, o ângulo de contacto da água diminui na presença de fibras, sendo que a diminuição é maior no caso do filme PVB-TEC-CME2%, que tem comportamento mais hidrofílico.

No caso dos filmes contendo o plastificante EOL, os ângulos de contacto medidos com água são semelhantes para a amostra PVB-EOL e PVB-EOL-CME5% mas menor na presença de 2% de fibras sendo a amostra PVB-EOL-CME2% mais hidrofílica.

A análise das energias de superfície permite verificar que a componente polar, γ_S^P , é superior à componente dispersiva, γ_S^D , numa razão de 4,5:1, o que indica que o polímero terá um comportamento hidrofílico.

Se analisarmos as componentes dispersiva e polar para as primeiras três amostras, verifica-se que nas amostras PVB e PVB-CME5%, as componentes dispersiva e polar

são semelhantes, porém para a amostra PVB-CME2% a contribuição dispersiva é menor e a amostra será mais hidrófila.

Ao analisar as amostras nas quais está presente o plastificante TEC, verifica-se que a componente polar é bastante menor do que para as amostras que contêm fibras, PVB-TEC-CME2% e PVB-TEC-CME5%, que são mais hidrófilas.

No caso das amostras que contêm o plastificante EOL, a última amostra PVB-EOL-CME5%, é a que tem maior componente dispersiva e menor polar, sendo mais hidrofóbica.

Por fim, analisando amostras com iguais percentagens de fibras, começando com a percentagem de 2%, verifica-se que a que tem menor componente polar é a amostra PVB-EOL-CME2% e, para a quantidade de 5%, a amostra PVB-EOL-CME5% também revela menor componente polar e maior dispersiva. As amostras mais indicadas para aplicação em embalagens alimentares segundo estes ensaios, seriam os filmes PVB-TEC e PVB-EOL-CME5%.

4.8. Análise térmica, mecânica e dinâmica (DMTA)

As figuras 25 (a), (b) e (c) mostram o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e a tangente de perda ($\tan \delta$), medidos em função da temperatura, para o filme puro de CAB e para os seus compósitos com ou sem plastificante. A temperatura de transição vítrea, tabela 6 foi determinada pelo pico máximo da curva $\tan \delta$ ou E'' :

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

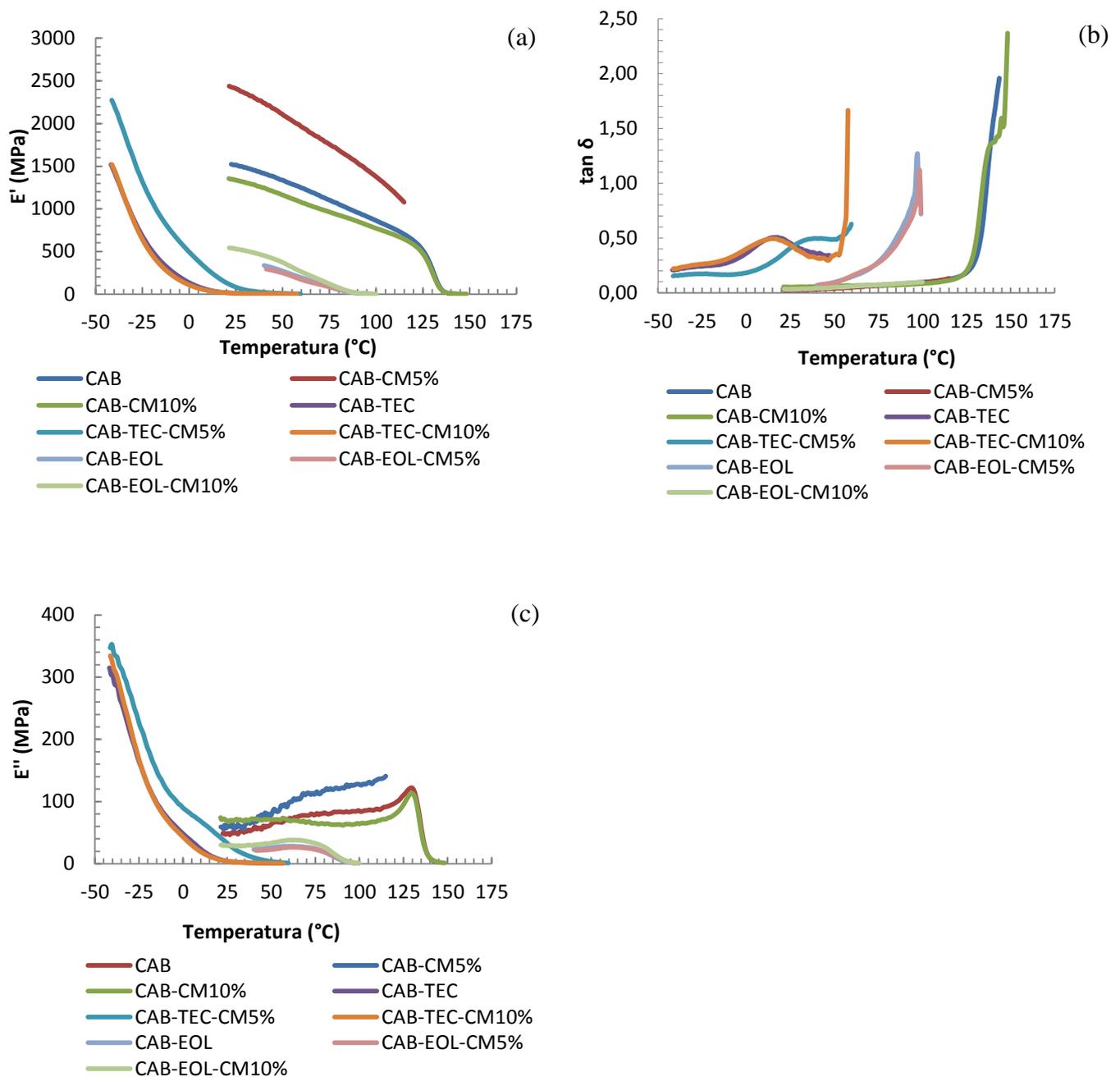


Figura 25 - (a) Módulo de armazenamento E' . (b) Tangente de perda, $\tan \delta$. (c) Módulo de perda E'' , em função da temperatura.

O valor de E' está relacionado com a capacidade do material suportar carga mecânica e recuperar da deformação a que foi sujeito. ^[66] Neste trabalho a melhoria de E' , verificada na figura 25 (a), acontece com a introdução de fibras de celulose num conteúdo de 5 %, na matriz polimérica CAB, para o caso da amostra CAB-CM5% , para

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

as temperaturas seleccionadas de 23 e 41 °C. No caso da amostra CAB-TEC-CM5% também se verificou uma melhoria de E' a -40°C, em relação à amostra CAB-TEC.

Na tabela 10 representam-se os valores de E' a diferentes temperaturas e T_g . A amostra de referência CAB tem um valor de E' de 1519,5 MPa, a 23°C, que no caso do compósito CAB-CM5% aumenta para um valor de 2424,7 MPa, cerca de 62 % maior. No caso dos filmes contendo o plastificante TEC verifica-se uma melhoria significativa, de 61%, de E' , a -40°C, para a amostra CAB-TEC-CM5% em relação a amostra CAB-TEC.

Tabela 10 - Módulo de armazenamento E' às temperaturas de -40, 23 e 41°C e T_g

Amostra	Fibras (%)	$E'_{-40^\circ\text{C}}$ (MPa)	$E'_{23^\circ\text{C}}$ (MPa)	$E'_{41^\circ\text{C}}$ (MPa)	T_g (°C)
CAB	0	-	1519,5	1407,3	129,5
CAB-CM5%	5	-	2424,7	2232,3	-
CAB-CM10%	10	-	1346,0	1235,0	129,7
CAB-TEC	0	1446,2	11,1	3,7	17,7
CAB-TEC-CM5%	5	2227,3	102,9	18,9	42,7
CAB-TEC-CM10%	10	1470,0	11,3	3,9	16,7
CAB-EOL	0	-	-	330,1	97,2
CAB-EOL-CM5%	5	-	-	293,0	98,4
CAB-EOL-CM10%	10	-	538,1	445,4	-

A justificação para esta melhoria de E' , na percentagem de 5 % de fibras micronizadas pode dever-se ao conteúdo em fibras ser suficiente para a formação de rígidas redes de celulose, onde a transferência de tensão é facilitada pelas ligações de hidrogénio entre celulosos. ^[66] Outra explicação é a interacção entre ligações de hidrogénio matriz polimérica-reforço e a adesão entre eles que pode levar à melhoria das propriedades mecânicas. ^[66] Com o aumento da concentração de celulose micronizada, 10%, não se verificou este efeito o que pode resultar de a altas concentrações haver agregação da celulose.

Já no caso do plastificante EOL, o módulo de armazenamento, E' , desce significativamente, embora dentro das três amostras que contêm EOL, o conteúdo de celulose de 10 % aumente o reforço do polímero.

Analisando a $\tan \delta$, figura 25 (b), o valor desta está relacionado com as propriedades de amortecimento do material. O amortecimento está associado com o equilíbrio de fase entre as fases elástica e viscosa no material. ^[66] O pico de

amortecimento ocorre na região de transição vítrea onde o material muda de um estado rígido para elástico o que está associado ao movimento de pequenos grupos e cadeias de moléculas., ou seja, onde ocorre a temperatura de transição vítrea.^[67]

A temperatura de transição vítrea de polímeros amorfos pode variar grandemente com a estrutura química da unidade de repetição do polímero, a flexibilidade da cadeia polimérica que é alterada, por exemplo, pelo uso de plastificantes e pela natureza e morfologia do enchimento.^[68]

Neste trabalho os picos das curvas $\tan \delta$ não são claros para quase todas as amostras, excepto as CAB-TEC, CAB-EOL e CAB-EOL-CM5%. Nas restantes amostras não se verifica a existência de um pico ou há um novo pico depois do primeiro. Pode-se também observar na figura representativa de $\tan \delta$ que há um deslocamento da temperatura de transição vítrea para menores valores na presença dos plastificantes EOL e TEC, sendo o efeito mais visível com TEC. Por outro lado, a T_g na amostra de CAB-TEC-CM5% é deslocada para um maior valor, 42,7 °C, em relação a amostra CAB-TEC, 17,7 °C, mostrando a efectividade da celulose enquanto agente de reforço. O deslocamento da T_g para temperaturas mais elevadas pode estar associado a diminuição da mobilidade das cadeias de polímero, pela adição das celulosas e pelo aumento do reforço interfacial enchimento-matriz. Os valores mais baixos do pico $\tan \delta$ indicam a redução do número de cadeias móveis na transição vítrea e uma melhoria no reforço interfacial.^[68] A observação da figura 25 (b) mostra que o pico na amostra CAB-CM10% aumentou, o que como referido anteriormente pode significar que a mobilidade das cadeias poliméricas aumentou, e não houve melhoria no reforço. Já no caso da amostra contendo o plastificante EOL houve um pequeno abaixamento da altura do pico no caso da amostra CAB-EOL-CM5% o que pode significar menos mobilidade das cadeias poliméricas. Por fim no caso do plastificante TEC não foram verificadas grandes alterações na altura do pico $\tan \delta$.

4.8.1 Efeito da frequência no módulo de armazenamento

Nas figuras 26 (a) e (b) representa-se o efeito que diferentes frequências têm no módulo de armazenamento para o polímero referência, CAB, e para o polímero com 10% de fibras, CAB-CM10%. O aumento da frequência faz aumentar o módulo de

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

armazenamento, a baixas temperaturas, no caso das duas amostras CAB e CAB-CM10%.

Concluimos que a frequência, tal como a temperatura afectam o módulo de armazenamento, E' .

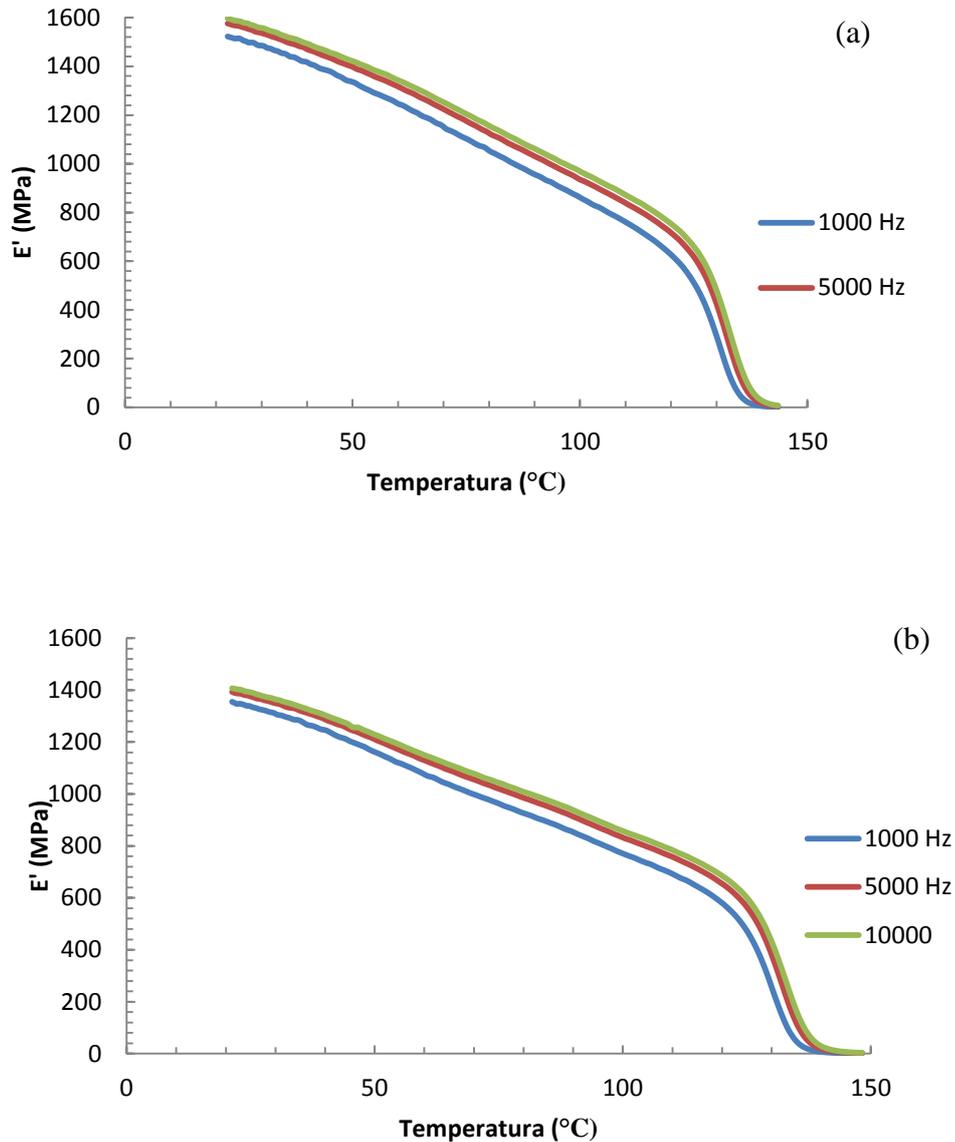


Figura 26- Variação do módulo de armazenamento, E' , com a frequência para as amostras (a) CAB e (b) CAB-CM10%

4.9. Propriedades mecânicas (Ensaio de tracção)

As amostras de PVB, PVB-CME2% e PVB-CME5% não estão representadas devido a problemas durante os ensaios de tracção em que as amostras escorregavam das garras e nunca chegaram a estirar. No entanto, na presença de plastificante, foi possível

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

obter os resultados representados na tabela 11, obtidos pela média de três ensaios efetuados excepto no caso das amostras PVB-TEC-CME2% e PVB-TEC-CME5% (a cinzento), em que apenas foi possível realizar dois ensaios devido às limitações técnicas associadas ao equipamento. Outros problemas com o equipamento ocorreram durante os ensaios, como a força cair para zero durante o ensaio, por isso os testes foram repetidos várias vezes até se obterem resultado.

No anexo B, estão representados os gráficos tensão-deformação.

Tabela 11 - Dados obtidos pelo ensaio de tração

Amostra	Módulo de Young (Mpa)	Tensão de ruptura (Mpa)	Elongação na ruptura (%)
PVB-TEC	0,59 ± 0,1	1,33 ± 0,3	222 ± 60
PVB-TEC-CME2%	1,06 ± 0,11	1,68 ± 0,06	256 ± 38
PVB-TEC-CME5%	0,63 ± 0,14	0,84 ± 0,15	223 ± 2,1
PVB-EOL	3,43 ± 0,75	5,30 ± 2,13	185 ± 36
PVB-EOL-CME2%	3,02 ± 0,53	5,66 ± 0,70	165 ± 55
PVB-EOL-CME5%	2,23 ± 0,91	3,74 ± 1,50	245 ± 95

Pela análise da tabela 11 verifica-se que na presença do plastificante TEC e de 2% de fibras, amostra PVB-TEC-CME2%, o módulo de Young aumenta cerca de 1,8 vezes, a resistência a tracção aumenta cerca de 1,26 vezes, o que significa que o polímero fica mais forte e a percentagem de alongação cerca de 1,15 vezes, ou seja, o compósito mais flexível, mais plastificado na presença de fibras, comparando com a amostra PVB-TEC que contem só o polímero com o plastificante,

Na presença de 5% de fibras, amostra PVB-TEC-CME5%, o módulo de Young e a percentagem de alongação aumentam apenas ligeiramente, mas a resistência à tracção diminui; este comportamento pode ser explicado pela aglomeração das fibras e consequentemente pobre dispersão na matriz polimérica a medida que se aumenta a percentagem de fibras.

No caso das amostras contendo EOL, a presença de fibras faz descer sucessivamente o módulo de Young, embora aumente a resistência à tracção da amostra PVB-EOL-CME2% e a percentagem de alongação para a amostra PVB-EOL-CME5% comparativamente a amostra PVB-EOL.

Analisando o comportamento dos materiais, na presença de cada um dos plastificantes verifica-se que o módulo de Young e a resistência a tracção são maiores

na presença de EOL comparativamente ao TEC, embora a percentagem de alongação diminua significativamente, com exceção da amostra PVB-EOL-CME5%.

4.10. Propriedades térmicas (TGA e DSC)

4.10.1. TGA

A) TGA para os filmes de CAB

Na figura 27 (a) representam-se os termogramas obtidos pela análise de TGA para os filmes CAB, CAB-CM5%, CAB-TEC, CAB-TEC-CM5% bem como da celulose micronizada introduzida nos filmes. Na figura 27 (b) representa-se a derivada da perda de massa.

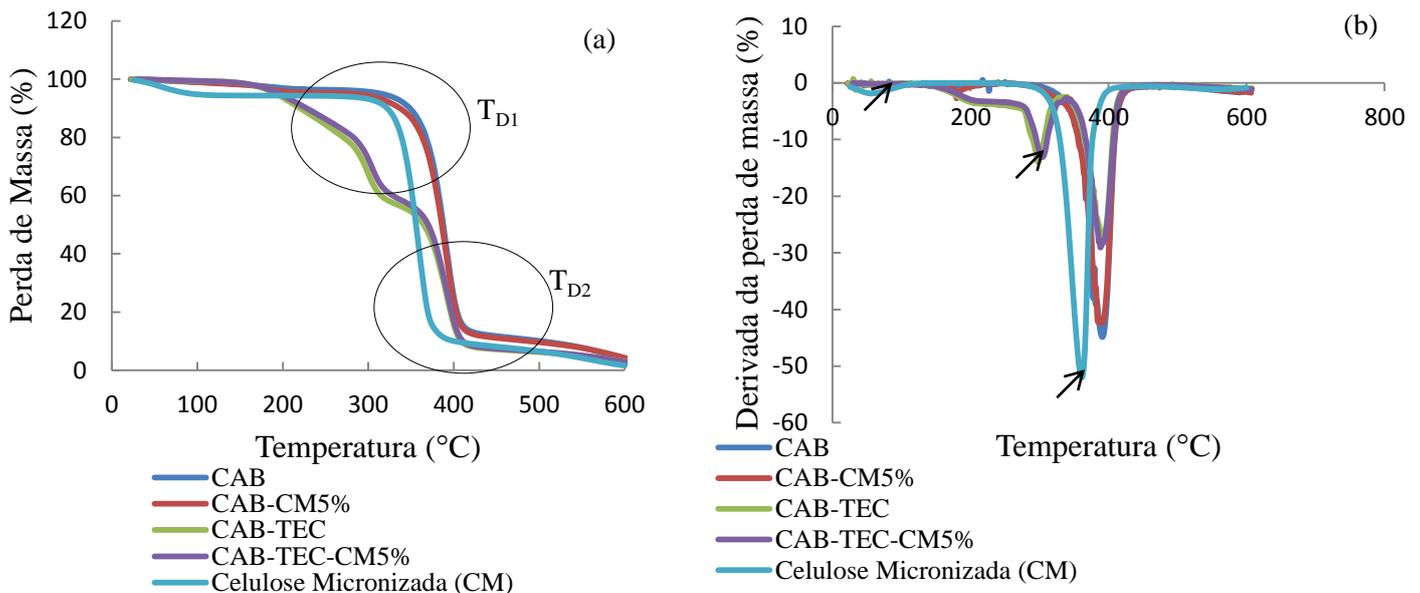


Figura 27 -Termograma de perda de massa em função da temperatura (b) Derivada da perda de massa em função da temperatura

Os picos da derivada da perda de massa permitem verificar quantas zonas de degradação existem para cada amostra. São observáveis 2 zonas principais para o caso das amostras sem plastificante e 3 zonas principais para o caso das amostras com plastificantes.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Fazendo uma análise geral ao comportamento das curvas de acordo com a variação da composição dos filmes fica claro que a presença de 5% de fibras, na amostra CAB-CM5%, não provoca grandes alterações na estabilidade térmica embora a curva da celulose micronizada (CM) mostre um atraso no começo da temperatura de degradação térmica em relação ao filme de referência CAB. Por outro lado, a presença do plastificante TEC, amostras CAB-TEC e CAB-TEC-CM5%, causa um início precoce na temperatura de degradação térmica, embora a adição de fibras, amostra CAB-TEC-CM5% , aumente a estabilidade térmica

No caso da amostra CAB-TEC-CM5%, o aumento da temperatura de degradação térmica é indicativo da influência da boa dispersão das fibras na matriz polimérica que protege o compósito da degradação. Resultados semelhantes foram reportados na literatura. ⁴ De uma forma geral, à exceção das amostras contendo TEC, todas as amostras apresentam estabilidade térmica acima dos 300 °C.

Depois de uma análise geral recorre-se agora a uma avaliação detalhada dos termogramas obtidos, representada na tabela 12 para duas zonas principais: quando começa a queda abrupta de massa, T_{D1} e no ponto de inflexão, T_{D2} , no final dessa curva, para além do resíduo a 600 °C.

Estas zonas são mais facilmente verificadas nas figuras C1 a C4, do ANEXO C, onde se representam os gráficos obtidos através do equipamento de TGA. Para além destas zonas existe uma zona no princípio da curva que resulta da perda de água. Para o plastificante TEC, a estabilidade térmica é menor na queda abrupta de massa, verificando-se outras perdas, que deverão resultar da degradação do TEC.

Tabela 12 - Propriedades extraídas dos termogramas das fig. 27 (a) e (b)

Amostras	T_{D1}^* (°C)	Massa perdida (%)	T_{D2}^* (°C)	Massa perdida (%)	Resíduo a 600 °C
CAB	367	4,2	405	86,6	4,3
CAB-CM5%	365	8,8	405	87,6	4,3
CAB-TEC	171	1,3	405	92,0	3
CAB-TEC-CM5%	173	1,4	406	91,7	2,8
CM	336	5,3	373	89,4	0,5

* T_{D1} e T_{D2} são as temperaturas de degradação na zona 1 e 2

Pela análise da tabela anterior verifica-se que a degradação térmica na primeira zona, tem apenas uma variação de + 2°C para o filme CAB em relação ao filme de CAB-CM5%.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

A presença do plastificante TEC promove o início da degradação térmica, para cerca de menos 196°C relativamente à amostra CAB, mas a presença de celulose, CAB-TEC-CM5%, faz aumentar cerca de 2°C a temperatura de degradação o que poderá demonstrar algum reforço dado pela celulose.

A temperatura de degradação da celulose micronizada (CM) é inferior à do CAB, logo faz baixar a temperatura de degradação quando esta é inserida nesta matriz. Por outro lado, a influência do TEC é sempre maior na matriz do que a influência das celuloses porque o TEC está presente em maior quantidade.

No caso de T_{D2} não se verificam grandes alterações excepto para o caso da celulose micronizada, CM.

Relativamente ao resíduo é curioso que a presença do plastificante TEC, amostra CAB-TEC, faça descer a quantidade de resíduo final e que a adição de fibras, CAB-TEC-CM5%, faça descer ainda mais essa quantidade. No entanto, um estudo mais aprofundado, com a realização de várias réplicas para cada amostra seria necessário de forma a perceber de maneira efectiva o comportamento das amostras preparadas.

B) TGA dos filmes de PVB

Na figura 28 (a) representam-se os resultados dos termogramas de TGA para os filmes PVB, PVB-CME5%, PVB-EOL, PVB-EOL-CME5% bem como da celulose micronizada introduzida nos filmes. Já na figura 28 (b) representa-se a derivada da perda de massa.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

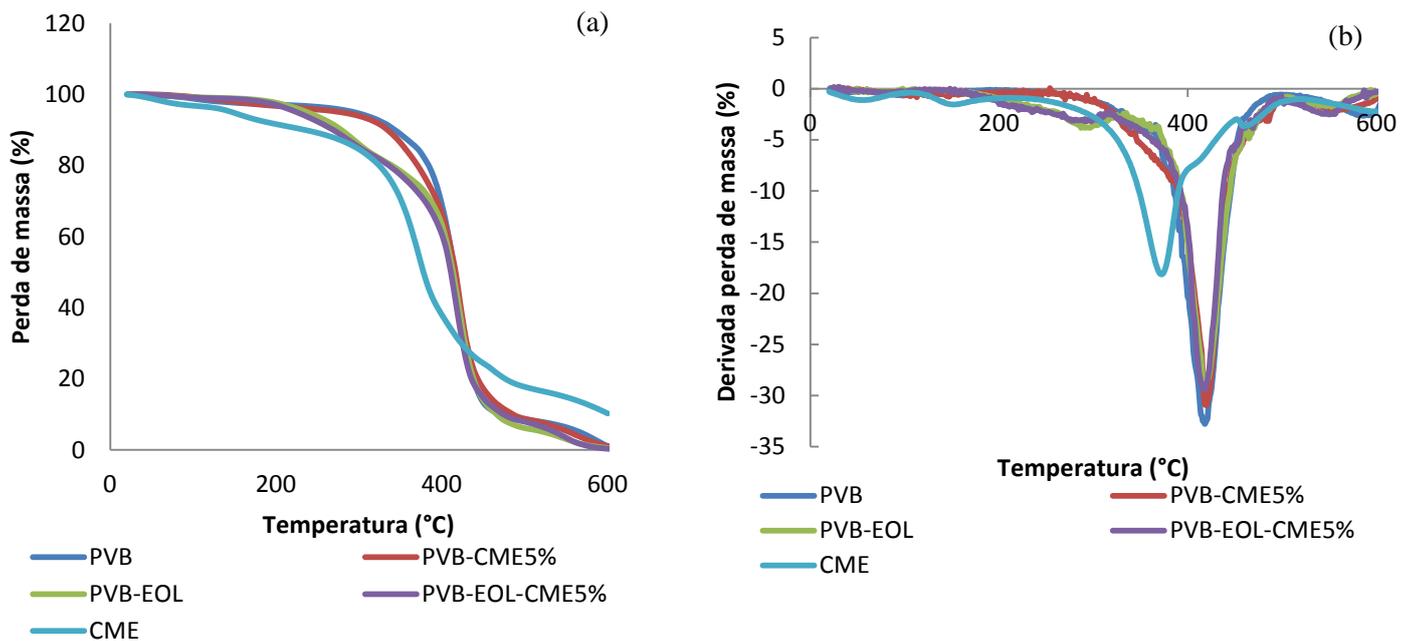


Figura 28 - a) Termograma de perda de massa em função da temperatura (b) Derivada da perda de massa em função da temperatura

A análise das figuras permite verificar que, a presença de fibras praticamente não altera o comportamento das curvas e que a adição do plastificante EOL faz baixar a temperatura a qual a degradação começa.

Quanto às curvas da celulose micronizada esterificada (CME) estas mostram uma degradação inicial que pode ser devida a presença de etanol, usado na modificação das fibras. Para além disso, o pico da derivada correspondente à degradação ocorre a uma temperatura inferior ao resto das amostras.

Na tabela 13 apresentam-se os resultados dos termogramas da figura 28 (a) e (b) para duas zonas principais: quando começa a queda abrupta de massa, T_{D1} e no ponto de inflexão, T_{D2} , no final dessa curva, para além do resíduo a 600 °C. Estas zonas podem ser mais facilmente vistas no anexo C, figuras C5 a C8.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Tabela 13 - Propriedades extraídas dos termogramas das fig. 28 (a) e (b)

Amostras	T _{D1} (°C)	Massa perdida (%)	T _{D2} (°C)	Massa perdida (%)	Resíduo a 600 °C (%)
PVB	387	4,6	441	89,6	1,1
PVB-CME5%	390	6,3	442	88,1	1,1
PVB-EOL	240	2,3	442	89,3	0,6
PVB-EOL-CME5%	196	2,1	437	88	0,4
CME	77	2,8	480	81,2	10

A avaliação da tabela 13 permite concluir que a presença de fibras, amostra PVB-CME5%, fez aumentar em cerca de 3°C o início da temperatura de degradação, T_{D1}, no entanto a massa perdida foi superior aquela que se perdeu no caso da amostra CAB.

A presença do plastificante EOL fez baixar significativamente o início da temperatura de degradação, T_{D1}, relativamente à amostra CAB, com um decréscimo de 147°C. Este decréscimo pode ser devido à volatilização de alguns compostos presentes no plastificante.

Analisando as fibras de celulose esterificadas (CME) vemos que a sua degradação começa bem cedo, aos 77 °C. Isto deve ser devido à volatilização do etanol que foi usado na sua modificação e que pode ainda estar presente nestas.

As temperaturas T_{D2} são todas semelhantes exceto no caso da amostra PVB-EOL-CME5%, em que é um pouco menor.

Por fim, tem-se o resíduo obtido a 600°C que diminui significativamente a sua quantidade quando está presente o plastificante EOL, filme PVB-EOL, e ainda mais quando se acrescentam celulosas, PVB-EOL-CME5%, um decréscimo que é de 0,5 e 0,71 % relativamente ao filme CAB.

Comparando os resultados obtidos para os dois polímeros, podemos agora olhar para a tabela 12 e tabela 13 e verificar que: a temperatura à qual começa a degradação é ligeiramente superior para o PVB, cerca de 20°C superior relativamente ao CAB; o resíduo obtido a 600°C é cerca de três vezes superior para o caso do CAB.

4.10.2. DSC

A) DSC para os filmes de CAB

A análise DSC permite avaliar as propriedades físicas dos materiais em termos de fluxo de calor, entalpia, fusão cristalização ao longo de um ciclo térmico.

Na tabela 14 apresentam-se os resultados da T_g das curvas DSC, do 2º aquecimento, após eliminação da história térmica do material. No anexo D, figuras D1 e D3 a D6 encontram-se as imagens dos onde se extraíram as informações da tabela 14.

Tabela 14 - Temperaturas de transição vítrea resultantes da análise DSC para os filmes de CAB

Amostras	T_g (°C)
CAB	126
CAB-CM5%	126
CAB-TEC	126
PVB-TEC-CM5%	126

Pela avaliação da tabela verifica-se que não houve alterações na temperatura de transição vítrea, T_g , com a adição de fibras e/ou plastificante. Embora no caso da adição de plastificante seria esperado a diminuição da temperatura de transição vítrea.

B) DSC para os filmes de PVB

Na tabela 15 apresentam-se os resultados das curvas DSC para os filmes de PVB e as T_g . No anexo D, figuras D2 e D7 a D10, encontram-se as imagens dos onde se extraíram as informações da tabela 15.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Tabela 15 - Temperaturas de transição vítrea resultantes da análise DSC para os filmes de PVB

Amostras	T _g (°C)
PVB	60
PVB-CME5%	60
PVB-EOL	34
PVB-EOL-CME5%	29

Pela avaliação da tabela 15 verifica-se que a presença de fibras não alterou a temperatura de transição vítrea, para o caso da amostra PVB-CME5%. No entanto a adição do plastificante EOL, amostras PVB-EOL e PVB-EOL-CME5%, reduziu a temperatura de transição vítrea, o que seria de esperar devido ao efeito plastificante, sendo essa descida mais significativa na amostra PVB-EOL-CME5%.

Capítulo 5 – Principais Conclusões

5.1. Conclusão

Como exposto no capítulo 1, o actual trabalho de investigação teve como principal finalidade preparar filmes de base polimérica, reforçados com fibras de celulósicas, para aplicações na indústria alimentar. Adicionalmente somaram-se outros objectivos de menor relevância, entre eles: preparar pelo menos um filme com biodegradabilidade; aumentar as propriedades de barreira, usando aditivos e usar fibras de diferentes dimensões.

O estudo experimental consistiu na preparação de 18 filmes, sendo que seis deles tinham apenas o polímero ou o polímero com plastificante e os restantes filmes compósitos preparados com fibras na escala micrométrica, para o caso do CAB e fibras maiores mas na mesma escala, para o caso do PVB. Na preparação dos filmes efectuou-se também a nível laboratorial a preparação do plastificante EOL, e esterificação das fibras de celulose de maior dimensão.

Os ensaios experimentais efectuados consistiram: no ensaio de molhabilidade para avaliar a modificação das fibras de celulose; observação a olho nu da dispersão das fibras e transparência dos filmes; análise de microscopia óptica com filtro de polarização para avaliação da dispersão das fibras; exposição dos filmes a UV para avaliar a sua estabilidade; determinação das propriedades barreira, para avaliar a absorção de humidade; avaliação das propriedades de superfície (ângulos de contacto e energias de superfície) para avaliar a molhabilidade dos filmes; ensaios DMTA e de tracção para estudar o reforço conferido pelas fibras e finalmente avaliar a estabilidade térmica pelo ensaio TGA e a temperatura de transição vítrea pelo DSC.

O ensaio de molhabilidade demonstrou a alteração química que ocorreu nas fibras, pois embebidas no sistema diclorometano-água, estas migraram para o líquido mais apolar, o diclorometano.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

A observação a olho nu dos filmes demonstrou uma boa dispersão e distribuição das fibras em ambos os polímeros e um aumento da opacidade com a inserção de fibras micronizadas no CAB.

A análise de microscopia óptica mostrou uma boa dispersão das fibras micronizadas na matriz CAB. No caso das fibras micronizadas esterificadas, de maior dimensão, estas apresentaram-se bem distribuídas pelo polímero PVB, no entanto parecem menos bem dispersas, embora na presença do plastificante EOL, a dispersão pareça aumentar.

A análise da estabilidade dos filmes sujeitos a radiação UV, não demonstrou nenhuma alteração de cor ou em termos de fragilidade no caso do CAB, mostrando a estabilidade e destes filmes perante as condições a que estiveram sujeitos. O PVB ficou quebradiço e no caso que contém o EOL, também amareleceu.

O ensaio do conteúdo em humidade demonstrou para o CAB, que a presença de 10% de fibras faz diminuir a absorção de humidade. Ambos os plastificantes fazem diminuir a absorção de humidade, mas esta diminuição é menor para o caso do TEC na presença de fibras. No caso do polímero PVB houve um aumento do conteúdo em humidade na presença de fibras, embora esse ganho seja maior com a menor percentagem de fibras. A presença do plastificante TEC faz aumentar o conteúdo em humidade, embora a presença de fibras diminua esse conteúdo. Os filmes com o plastificante EOL são os que absorvem menos humidade e esse conteúdo diminui ainda mais com a presença de fibras.

A avaliação dos ângulos de contacto e energias de superfície demonstrou um aumento do carácter hidrofóbico do CAB na presença de plastificantes, sobretudo do EOL. A presença de fibras, na percentagem de 10 % com os plastificantes EOL e TEC fez aumentar a hidrofobicidade. No caso do PVB houve um aumento da hidrofobicidade com a adição do plastificante EOL, que aumentou ainda mais na presença de 5% de fibras.

O ensaio de DMTA revelou um aumento do reforço do CAB na presença de 5% de fibras sem e com o plastificante TEC. Já para o caso do EOL o aumento do reforço verificou-se a 10 % de fibras.

O ensaio de tracção demonstrou um aumento do módulo de Young, Tensão de rotura e Elongação para o caso em que o PVB contém 2% de fibras e na presença do

TEC. Já na presença do EOL a presença de 2% de fibras fez aumentar a tensão na rotura e a presença de 5% de fibras fez aumentar a elongação.

O ensaio TGA revelou uma pequena melhoria da estabilidade térmica com a adição de 5% de fibras ao CAB, na presença de citrato de trietilo. Para o caso do PVB a presença de 5% de fibras aumentou ligeiramente a estabilidade.

O ensaio de DSC não demonstrou mudanças significativas na temperatura de transição vítrea para o caso do CAB. Já para o PVB houve uma descida significativa da temperatura de transição vítrea pela adição do EOL.

5.2. Principais contribuições

As principais contribuições deste trabalho a nível experimental passam pelo estudo da adição de fibras com dimensões na escala micrométrica nos polímeros CAB e PVB, respectivamente. Embora na literatura se encontrem alguns estudos sobre a adição de fibras de celulose a estes polímeros, as fibras são sobretudo numa escala nanométrica.

Estudou-se também a influência do plastificante TEC na presença de fibras em ambos os polímeros. Na literatura encontrou-se a associação entre fibras, TEC e CAB, mas não com o PVB.

A última contribuição, de carácter mais inovador, passou pelo estudo do EOL enquanto plastificante e com a associação de fibras.

Não poderia também deixar de referir o conjunto diverso de ensaios efectuados.

5.3. Propostas de trabalho futuro

Como propostas de trabalho futuro deixo aqui algumas sugestões onde é necessário mais investigação:

- ✓ Explorar o uso de outras concentrações de fibras de celulose nos polímeros;
- ✓ Usar outras fontes de óleo e verificar os seus efeitos nas propriedades poliméricas com ou sem fibras;

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

- ✓ Usar as fibras esterificadas em outros polímeros, sobretudo polímeros com carácter hidrofóbico como o PLA que foi usado no início do trabalho experimental, Anexo A, e não se conseguia obter uma boa dispersão das fibras.

Bibliografia

- [1] Kalia, Susheel; Kaur, B.S. Cellulose fibers:Bio- and nano- Polymer composites: Green Chemistry and Technology. New York: Springer, 2011.
- [2] Ebnesajjad, Sina. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics. Oxford: Elsevier, 2013.
- [3] Thakur, Vijay. Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and Applications. Massachusetts: Wiley, 2015.
- [4] Ayuk, Jackson; Mathew, Aji; Oksman, Kristiina. “*The Effect of Plasticizer and Cellulose Nanowhisker Content on the Dispersion and Properties of Cellulose Acetate Butyrate Nanocomposites*”. Journal of Applied Polymer science, vol. 114, pp.2723-2730, 2009.
- [5] Wu, Q.; Henriksson, M.; Liu, X.; Berglund, L.A. A high strength nanocomposite based on microcrystalline cellulose and polyurethane. Biomacromolecules, vol.8, pp. 3687-3692, 2007.
- [6] Zimmerman, T.; Pöhler, E.; Geiger, T. “*Cellulose fibrils for polymer reinforcement. Advanced Engineering Materials*”. Weinheim, vol. 6, n. 9, pp. 754-761, 2004.
- [7] Pickering, K.L, et al. “*A Review of Recent developmets in natural fibre composites and their mechanical performance.*” Vol. 83, pp. 98-11, 2015.
- [8] Han, Jung H. Innovations on Food packing. Canadá:Elsevier, 2005.
- [9] Hagatong, Cristina; Faustino, Horácio. “O comércio intra-sectorial no sector agro-alimentar em Portugal : o cluster de produtos competitivos”. p.42, 2012.
- [10] Estratégia nacional de investigação e inovação para uma especialização Inteligente (ENEI). Diagnóstico de apoio às Jornadas de reflexão estratégica. 2012.
- [11] Coles, Richard. Food Packing Technology. USA: CRC Press, 2003.
- [12] Ebnesajjad, Sina, Plastic Films In Food Packing: Material, Techonology, and Applications.USA:Elsevier, 2013.
- [13] Galanakis, Charis. Innovation Strategies in the Food Industry:Tools for Implementation. USA: Elsevier, 2016.
- [14] ILSI. Packing Materials, Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packing Applications. Relatório, Bélgica, 2000.
- [15] Allahvaisi, Somaye. Polypropylene in the Industry of Food packing. Irão.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

- [16] Brown, William. *Plastics in Food Packaging: Properties: Design and Fabrication*. Michigan: Marcel Dekker, Inc, 1992.
- [17] Yam, Kit. *Encyclopedia of packing Technology*. 3ª edição. USA:Wiley,2009.
- [18] Han, Jung H. *Innovations in Food Packing*. Canadá:Elsevier, 2005.
- [19] Quintero, Rosa . “Cellulose acetate Butyrate Nanocomposites with Antimicrobial Properties for Food Packing.” *Packing Technology and Science*. Vol. 26 pp. 249-265, 2012.
- [20] Thakur, V. *Nanocellulose Polymer Nanocomposites, Nanocomposites: Fundamentals and Applications*. New Jersey: Wiley, 2015.
- [21] Ewa Rudnik. *Compostable Polymer Materials*. Oxford: Elsevier, 2008.
- [22] Susheel Kalia. *Biodegradable Green Composites*. USA: Wiley, 2016.
- [23] Alász, Katalin; Sóka, Levente; Rákosa, Rita. “*Application of Nano and Micro Sized Cellulose Crystals in Poly(lactic Acid)*”. International Scientific Conference on Sustainable Development & Ecological Footprint, 2012.
- [24] Pinto, Ricardo; Neves, Márcia; Neto, Carlos; Trindade, Tito. “*Nanocomposites New Trends and Developments*”. InTech, 2012.
- [25] Rowe, Raymond. *Handbook of Pharmaceutical Excipients*.UK: Pharmaceutical Press, 2009.
- [26] J. Rettenmaier. Arbocel® UFC100 Ultrafine Cellulose for Paper and Board Coating. PaperCon, 2011.
- [27] Performance Biofilaments. A Mercer International Inc. and Resolute Forest Joint Venture. 2014 <http://www.performancebiofilaments.com/applications/> (consultado a 10-10-2015).
- [28] Kim, Jooyoun; Montero, Gerardo; Habbibi, Youssef; Hinestroza, Juan; Genzer, Jan; Rojas, Orlando. “*Dispersion of Cellulose Crystallites by Nonionic Surfactants in a Hydrophobic Polymer Matrix*”. *Polymer Engineering and science*, vol. 49, pp. 2054-2061, 2009.
- [29] Frás, L; Johansson, L.S; Stenius, P.; Laine, J. ; Ribitsch, V. “*Analysis of the Oxidation of Cellulose Fibres by tritiation and XPS*.” *Colloids and surfaces*, Vol. 260, pp. 101-108, 2015.
- [30] Sim, Goeun; Alam, Md ; Godbout, Louis ; Ven, Theo.“*Structure of Swollen Carboxylated Cellulose Fibres*”. *Springer*.Vol.21, pp. 4595-4606, 2014.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

- [31] Theresa A. Dankovich You-Lo Hsieh , “*Surface modification of cellulose with plant triglycerides for hydrophobicity*”. *Cellulose*, vol. 14, pp. 469-480, 2007.
- [32] Erik Lokensgard, Industrial Plastics: Theory and Applications. 5ª edição. USA, 2010.
- [33] Russo, Joseph, et al.. Fuel and engine oil composition and its use. US Patent WO2014004507 A1.
- [34] Rutherford J. Gettens, George L. Stout. A short encyclopaedia. Nova Iorque, Dover Publications, 1966.
- [35] Eastman. Eastman Cellulose-based Specialty Polymers. USA. 2014.
- [36] Stoye, Dieter; Freitag, Werner. Paints, Coatings and Solvents. Weinheim: Wiley, 1998.
- [37] Sheftel, Victor. Indirect Food Additives and Polymers: Migration and Toxicology. 1ª edição. USA: CRC Press, 30 de Março de 2000.
- [38] https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_alcohol. Dia 8-09 às 19h .
- [39] The Essential Chemical Industry Online. Degradable Plastics. 13 de Março de 2013. <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers.html>. (consultado a 2-09-2016).
- [40] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Butyraldehyde_200.svg. (Consultado a 8-09-2016 às 19:29h).
- [41] Abratec. “IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria”. Brasil. 9 a 12 de Novembro de 2014.
- [42] Arthur A. Tracton. Coatings Materials and Surface Coatings. New York: CRC Press, 2007.
- [43] Qingdao Jiahua plastics Co., Ltd, http://qdjiahua.en.alibaba.com/product/1926125315-221307174/Mowital_B30H_pvb_powder_polyvinyl_butiral_powder.html, 04-04-2016.
- [44] Françoise Pardos .Plastic Films: Situation and Outlook: a Rapra Market Report. UK: Rapra Technology Limited, 2004.
- [45] NIIR Board .Gums, Adhesives & Sealants Technology (with Formulae & their Applications). 2ª edição. Asia Pacific Business Press Inc.. 2010.
- [46] Eastman, Butvar. Polyvinyl Butyral, Properties and Uses. 2013.
- [47] Beswick, Richard; Dunn, David. Plastics in Packaging: Western Europe and North America. Rapra, Technology LTD, 2002.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

- [48] Nakane, koji; Ogihara, Takashi; Ogata, Nobuo. Properties of poly(vinyl butyral)/TiO₂ nanocomposites formed by Sol-Gel Process. Volume 35, pp. 219–222, 2004.
- [49] Malshe, V. C. Basics of Paint Technology part I, Parte 1. Matunga, 2004
- [50] Erbil , Yildirim. Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers. Florida: CRC Press, 2000.
- [51] Morris, Christopher G. Academic Press Dictionary of Science and Technology. California: Academic Press, 1992.
- [52] The Science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use. Oxford: Elsevier, 2016.
- [53] Wehlmann, Johannes. “Use of esterified rapeseed oil as plasticizer in plastics processing.” *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 101, pp. 249–256, 1999.
- [54] Cataldo, Franco; Ursini Ornella; Angelini ,Giancarlo. “*Biodiesel as a Plasticizer of a SBR-Based Tire Tread Formulation*.” Hindawi, 2013.
- [55] Donga, Xiaogang; Donga, Yan; Jiangb, Man; Wanga, Liya; Tonga, Jin ; Zhoua, ,Jiang.” *Modification of microcrystalline cellulose by using soybean oil for surface Hydrophobization*”. Vol. 46, Pages 301–303, 2013.
- [56] Kumar, Rajeev. “*Alkali Transesterification of Linseed Oil for biodiesel Production*.”. V. 104, p. 553-560, 2013.
- [57] Yuehua Yuan and T. Randall Lee. *Contact Angle and Wetting Properties*. Department of Chemistry, University of Houston, 4800 Calhoun Road, Houston. USA. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [58] Kruss. *Models for Surface Free Energy Calculation*. Germany. Junho de 1999
- [59] Zenkiewicz M. Methods for the calculation of surface free energy of solids. *J Achiev Mater Manuf Eng*; 24, 137-45, 2007.
- [60] Menard , Kevin P. Dynamic Mechanical Analysis .USA: CRC Press, 1999.
- [61] Jansen, Jeffrey. *Characterization of plastics in Failure Analysis*. The Madison Group
- [62] Dynamic Mechanical Analysis, 2016. https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_mechanical_analysis. (acedido a 15-09-2016 15:32 h).
- [63] Udomphol ,T. Laboratory 3, Tensile Testing . Mechanical metallurgy laboratory.
- [64] Ayuk, Jackson Etang; Aji, P. Mathew; Oksman, Kristiina. “*The Effect of Plasticizer and Cellulose Nanowhisker Content on the Dispersion and Properties of*

Cellulose Acetate Butyrate Nanocomposites". Applied Polymer, vol. 114, pp. 2723–2730, 2009.

[65] Kosaka, P.M. ; Kawano,Y; Petri, D.F.S.. “*Dewetting and surface properties of ultrathin films of cellulose esters*”. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 316. pp. 671–677, 2007.

[66] Silvério, H. Hudson; Alves Silvério; Neto ,Wilson Pires Flauzino; Silva,Ingrid Souza Vieira; Rosa ,Joyce Rover; Pasquini , Daniel; Assunção, Rosana Maria Nascimento; Barud , Hernane da Silva; Ribeiro, Sidney José Lima. “*Mechanical, Thermal, and barrier Properties of Methylcellulose/Cellulose Nanocrystals Nanocomposites*”. Polímeros, vol.24, 2014.

[67] Raya, Dipa; Sarkara, B.K.; S. Dasb, Rana, A.K.. “*Dynamic mechanical and thermal analysis of vinylester-resin-matrix composites reinforced with untreated and alkali-treated jute fibres*”. Composites Science and Technology, Vol. 62, pp .911–917, 2002.

[68] Bindu P.; Thomas, Sabu. “*Viscoelastic Behavior and Reinforcement Mechanism in Rubber Nanocomposites in the Vicinity of Spherical Nanoparticles*”. J. Phys. Chem.,Vol.117, pp. 12632–12648, 2013.

Anexos

Anexo A –Trabalho experimental inicial

Parte Experimental:

Polímeros usados e plastificantes:

Neste trabalho começou-se por testar 3 tipos de polímeros: acetato de celulose (CA) plastificado com polietileno glicol (PEG), poli(vinil butiral) (PVB) e poli(ácido láctico) (PLA). Como os filmes de CA eram demasiado quebradiços e de pouca resistência quando puxados, testou-se o uso do derivado de acetato de celulose, CAB, que, como já referido é mais miscível com plastificantes do que o CA e apresenta melhores características.

Mais tarde passou a usar-se um novo plastificante, o TEC, um éster de ácido cítrico, nos filmes de CAB e PVB, visto a sua solubilidade no solvente etanol usado no filme de PVB e ser miscível com derivados de celulose sendo usado, por exemplo, nos filtros de cigarro de acetato de celulose. Adicionado ao acetato de celulose aumenta a sua biodegradabilidade.¹ Também é usado em polímeros como resinas de vinil, sendo também recomendado para produtos em contacto com alimentos, filmes, lacas, cosméticos... Tem como características principais ser resistente à gordura e ser estável à luz.²

Seleção dos solventes

Os solventes usados para formar os filmes de CA-PEG/ CAB-PEG foram a acetona com água, THF, DMSO. A água foi usada como co-solvente³ uma vez que o PEG não se dissolve em acetona. Assim testaram-se, também, os dois solventes já referidos, THF e DMSO, nos quais tanto os polímeros CA/CAB como o PEG são solúveis. O DMSO foi usado porque não é perigoso para os humanos nem apresenta uma dose de exposição TLV, embora como qualquer químico deve ser tratado com

¹ George Wypych. Handbook of plasticizers. ChemTec Publishing. Toronto-New York, 2004

² Anna Wypych. Plasticizers Databook. ChemTec Publishing. Toronto, 2013

³ Jinghua Yuan, P. Peter Shang, et.al. "Effects of Polyethylene Glycol on Morphology, Thermomechanical Properties, and Water Vapor Permeability of Cellulose Acetate-Free Films". Kingsport, Eastman, Outubro de 2001

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

especial atenção⁴. Porém, o THF merece mais atenção pois apresenta símbolos de perigo como: perigo grave para a saúde, perigo para saúde e inflamável.

No entanto, o DMSO tem um elevado ponto de ebulição, 189 °C e é difícil evaporar a solução para obter os filmes se não se fizer uma secagem em estufa ou vácuo.

Mais tarde testou-se o solvente acetato de etila para dissolver o CAB visto este ser um solvente benigno e de ponto de ebulição aceitável, 77 °C, para a aplicação em vista destes filmes poliméricos.

O etanol foi usado para dissolver o PVB e o clorofórmio para dissolver o PLA.

Procedimentos:

A) Preparação dos filmes de acetato de celulose em DMSO/Acetona/THF com PEG e fibras micronizadas de celulose:

Começou-se por fazer o filme de referência no qual se dissolveu apenas 0,5 g de CA e 0,145 g de PEG 2000, amostra CA-PEG₀, em 10 ml dos solventes referidos.

De seguida, colocou-se 0,145 g de PEG 2000 em 10 ml DMSO/Acetona/THF, tendo colocado na amostra que contém acetona, 0,56 ml de água, que serve como co-solvente para o PEG que não é solúvel em acetona, no entanto é solúvel em água. Puseram-se as amostras sob agitação por cerca de 15 minutos e adicionou-se 0,5 g de acetato de celulose comercial e pôs-se sob agitação por cerca de 1 hora⁵. Depois, adicionou-se 2 ml de Triton e 0,5 g de fibras micronizadas e agitou-se por cerca de 1 hora;

Por fim, colocaram-se as amostras em placas de vidro com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e as amostras de acetona e THF foram secas ao ar ambiente durante a noite e a amostra de DMSO seca na estufa.

B) Preparação dos filmes de PLA com clorofórmio com fibras micronizadas de celulose:

⁴ Seahorse, Bioscience. Material Safety Data Sheet: Dimethyl Sulfoxide (Diluent Component of the XF Mito Stress Test Kit), 27 de Fevereiro de 2016

⁵ Mesmo após 1 hora de agitação o acetato de celulose não dissolveu completamente

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Começou-se por fazer o filme de referência no qual se dissolveu apenas 0,5 g de PLA, amostra PLA₀, no solvente referido.

De seguida, colocou-se 0,5 g de PLA em 10 ml de clorofórmio e colocar sob agitação e ebulição⁶ por cerca de 20 minutos para dissolver completamente o PLA. Depois, adicionou-se 2 ml de Triton e 0,5 g de fibras micronizadas e agitou-se por cerca de 1 hora.

Por fim, colocaram-se as amostras em placas de vidro com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e a amostra foi seca ao ar.

C) Preparação dos filmes de PVB em etanol com fibras micronizadas de celulose:

Começou-se por fazer o filme de referência no qual se dissolveu apenas 0,5 g de PVB, amostra PVB₀, em etanol.

De seguida, colocou-se 0,5 g de PVB em 10 ml de etanol e colocou-se sob agitação por cerca de 2:30h⁷ para dissolver completamente o PVB. Depois, adicionou-se 0,1 g de fibras micronizadas e agitou-se por cerca de 1 hora, amostra PVB_f.

Outro filme foi testado com a adição de 5 gotas do plastificante TEC a 0,7 g de PVB, para dar mais flexibilidade ao filme de PVB e adicionou-se 36,8 mg de fibras micronizadas.

Por fim, colocaram-se as amostras em placas de vidro com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e a amostra foi seca ao ar.

D) Preparação dos filmes de butirato de acetato de celulose (CAB) e PEG em Acetona/ THF/ DMSO:

Colocou-se 0,13 ml de PEG 600 em 10 ml Acetona/ THF/ DMSO, tendo colocado na amostra que contém acetona, 0,56 ml de água, que serve como co-solvente para o PEG que não é solúvel em acetona. Puseram-se as amostras sob agitação por cerca de 15 minutos e adicionou-se 0,5 g de CAB que foi solubilizado sob agitação e aquecimento⁸ durante cerca de 1 hora.

⁶ A ebulição foi utilizada porque o PLA demora a dissolver em clorofórmio e fica agarrado às paredes

⁷ O PVB demora muito tempo até dissolver completamente em etanol e quando colocado em contacto com este forma primeiro algo semelhante a uma bolha

⁸ O aquecimento foi necessário porque o CAB não estava a solubilizar apenas sob agitação e mesmo com aquecimento não solubilizou completamente na amostra que continha DMSO. Pequenas fibras foram observadas na solução transparente.

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

Por fim, colocaram-se as amostras em placas de vidro com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e as amostras de acetona e THF foram secas ao ar ambiente durante a noite e a amostra de DMSO seca na estufa.

E) Preparação de filmes de CAB e PVB em acetato de etila e etanol respectivamente, com TEC e fibras micronizadas de celulose:

Colocou-se 0,5 g de polímero⁹ com 10 ml dos respectivos solventes por alguns minutos a agitar, adicionou-se o TEC, amostras CAB-TEC₀ e PVB-TEC₀, e deixou-se a agitar toda a noite.

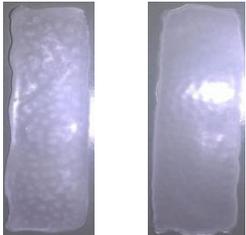
O mesmo procedimento foi seguido mas com a adição de 26,3 mg e 36,8 mg de fibras micronizadas às amostras de CAB e TEC, respectivamente, que ficaram em agitação por toda a noite.

Por fim, colocaram-se as amostras em placas de vidro com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e as amostras foram colocadas a secar ao ar ambiente e/ou na estufa a 50 °C.

⁹ O CAB foi seco em estufa a vácuo a 70° C durante 1 dia.

Resultados e Discussão

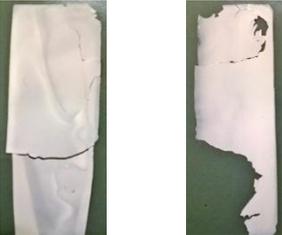
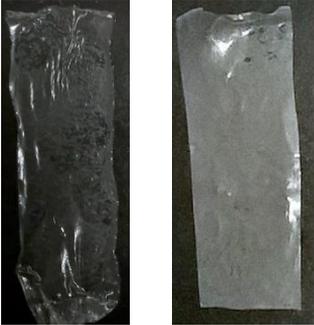
Tabela A 1 – Filmes desenvolvidos no início do trabalho experimental

Tipo de amostra	Filme	Características
PVB ₀		Filme praticamente transparente, muito flexível, resistente ao rasgamento quando esticada.
PLA ₀		Filme de aspeto plástico, transparente, flexível e resistente ao rasgamento.
CA-PEG ₀	 <p>Acetona THF DMSO</p>	Os filmes de DMSO e THF tem aspeto branco brilhante e plástico e o de acetona tem aspeto branco e baço. Embora a amostra com DMSO tenha o melhor aspecto sendo mais plástica e brilhante. Os três filmes são quebradiços e rasgam facilmente quando puxados.
CAB-PEG ₀ 1 filme em falta	 <p>Acetona THF</p>	Os filmes são mais transparentes e bastante mais resistentes ao rasgamento do que os de CA-PEG ₀ . O filme de acetona é menos uniforme apresentando umas manchas brancas, enquanto o de THF é mais

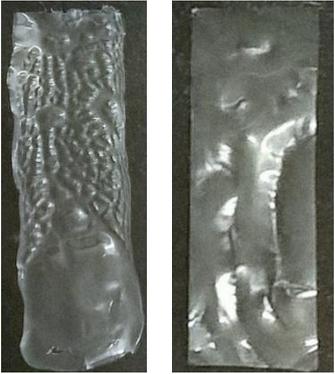
Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

		<p>homogéneo, o que seria de esperar visto que o CAB não é solúvel em água, usada como co-sovente do PEG.</p> <p>No entanto nenhum filme se mostrou completamente homogéneo.</p>
<p>PVB-TEC₀</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Seca ao ar</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Seca em estufa</p> </div> </div>	<p>Ambas as amostras se mostraram mais flexíveis do que a mostra PVB₀.</p> <p>A amostra seca na estufa tem aspecto mais homogéneo, embora ambas as amostras sejam transparentes.</p> <p>São resistentes quando puxadas e de comportamento plástico.</p> <p>As amostras colam, principalmente quando colocadas em superfícies como o vidro e prata.</p>
<p>CAB-TEC₀</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Seca ao ar</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Seca em estufa</p> </div> </div>	<p>Ambas as amostras têm aspeto cristalino semelhante a vidro martelado. A amostra seca na estufa apresenta cristais maiores.</p> <p>Não se consegue ver nitidamente através das amostras.</p> <p>Não rasgam perante um puxão mas acabam por ceder quando a força aplicada aumenta.</p>

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

<p>PVB_f</p>		<p>No filme pode-se ver claramente as fibras micronizadas de celulose dispersas no seio do polímero PVB. O filme não apresenta homogeneidade.</p>
<p>PLA_f</p>	 <p>1 % fibras 5% fibras</p>	<p>Os filmes são pouco uniformes, notando-se as fibras dispersas no seu seio. O filme com 5% de fibras apresenta uma zona mais concentrada e outra menos concentrada.</p>
<p>CA-PEG_f</p>	 <p>1 % fibras em DMSO 5 % fibras em DMSO</p>	<p>O filme a 1% é menos quebradiço e menos uniforme. Já o filme a 5 % é mais uniforme mas muito quebradiço e começou logo a quebrar quando tentava descolá-lo da placa de vidro.</p>
<p>PVB-TEC_f</p>	 <p>Seca ao ar Seca em estufa</p>	<p>A amostra seca em estufa tem aspeto mais baço mas mais uniforme, uma vez que a amostra seca ao ar apresenta pequenas estrias no seu seio. As amostras são menos pegajosas do que as amostras PVB-TEC₀ São resistentes perante um puxão, apresentando comportamento plástico.</p>

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

		Os filmes são homogêneos e as fibras encontram-se bem dispersas no seu seio, o que não aconteceu com o filme PVB _f .
CAB-TEC _f	 <p>Seca ao ar Seca em estufa</p>	Características semelhantes às amostras CAB-TEC ₀ , excepto que têm aspeto menos uniforme, mais baço e parecem ser mais frágeis quando se puxa durante algum tempo do que as amostras sem fibras.

Anexo B - Gráficos dos ensaios de tracção

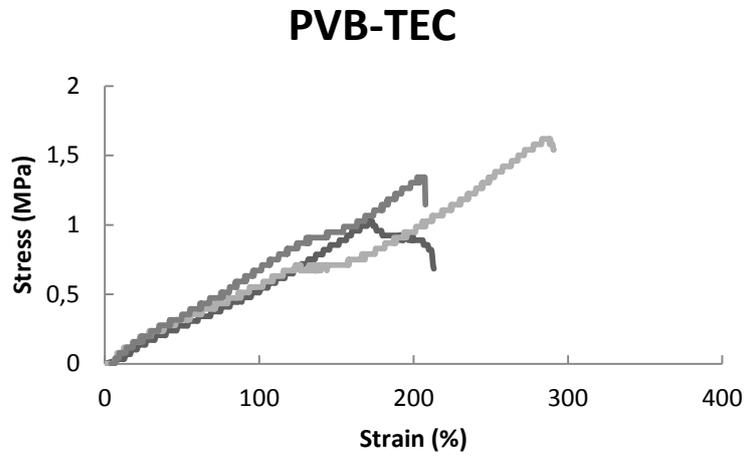


Figura B 1- Tensão-deformação para a amostra PVB-TEC

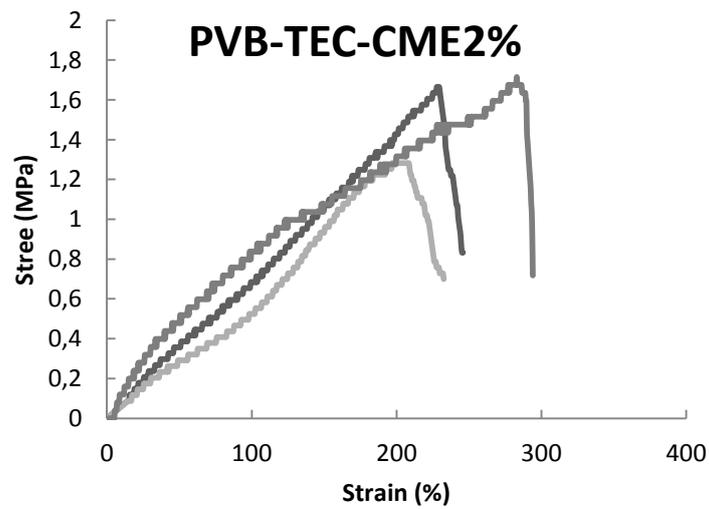


Figura B 2- Tensão-deformação para a amostra PVB-TEC-CM2%

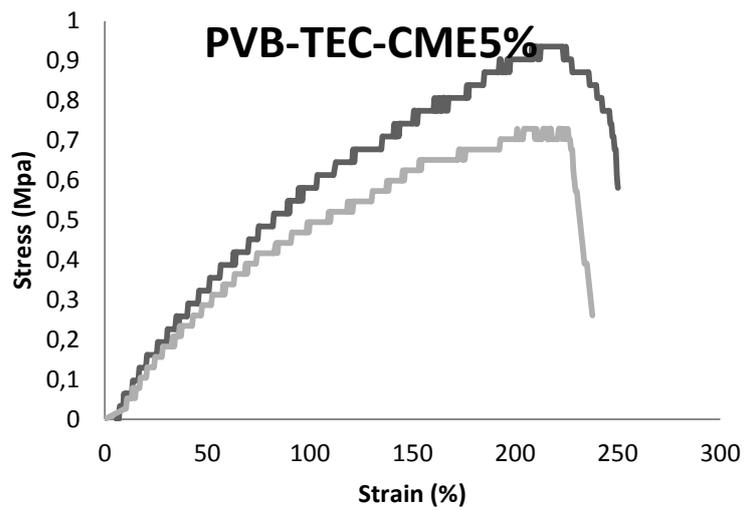


Figura B 3 – Tensão-deformação para a amostra PVB-TEC-CME5%

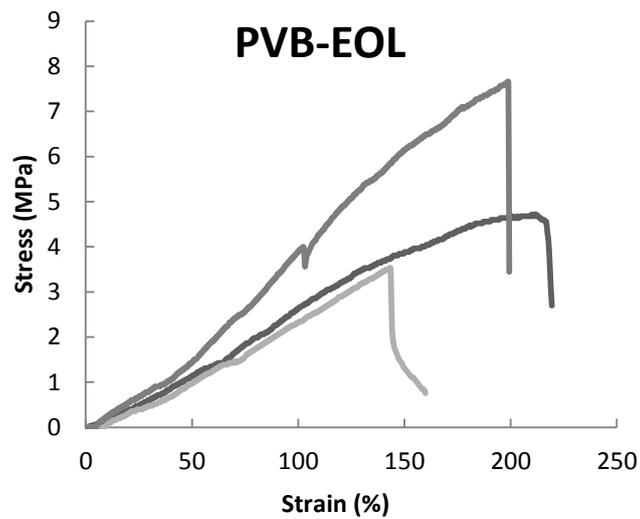


Figura B 4 – Tensão-deformação para a amostra PVB-EOL

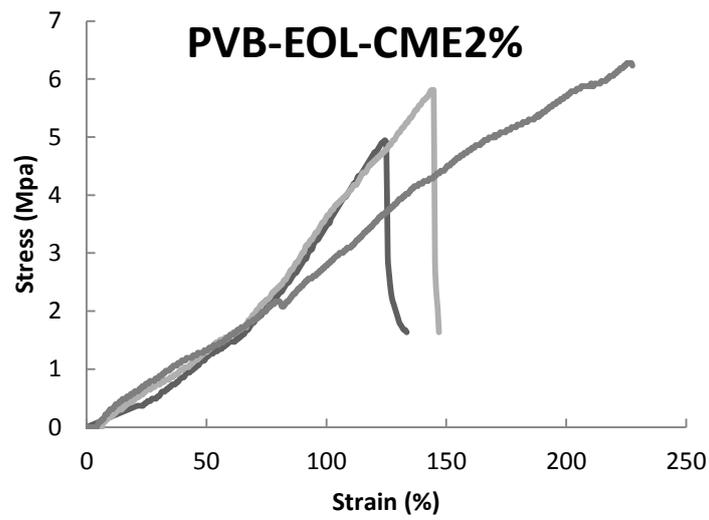


Figura B 5- Tensão-deformação para a amostra PVB-EOL-CME2%

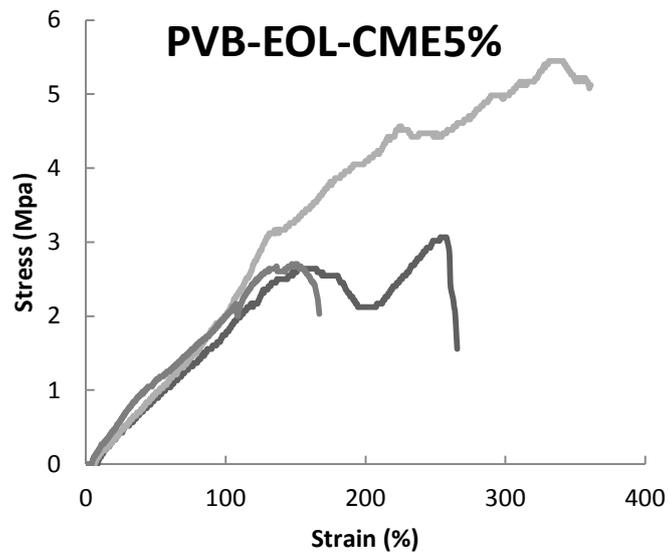


Figura B 6- Tensão-deformação para a amostra PVB-EOL-CME5%

Anexo C - Gráficos dos ensaios de TGA

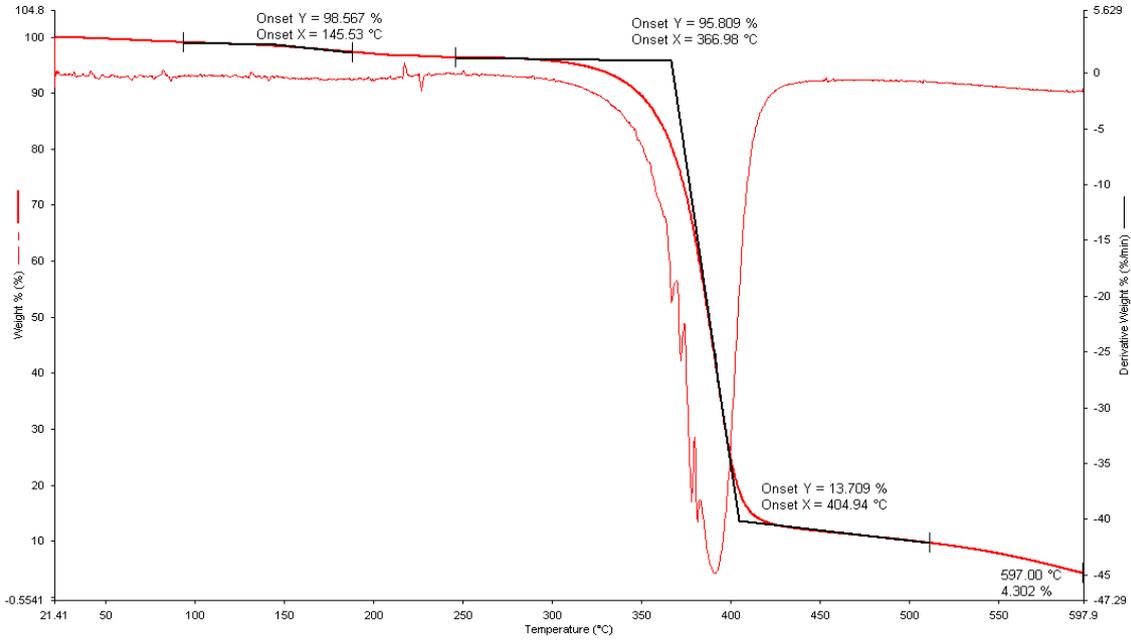


Figura C 1 - Resultado do ensaio TGA à amostra CAB

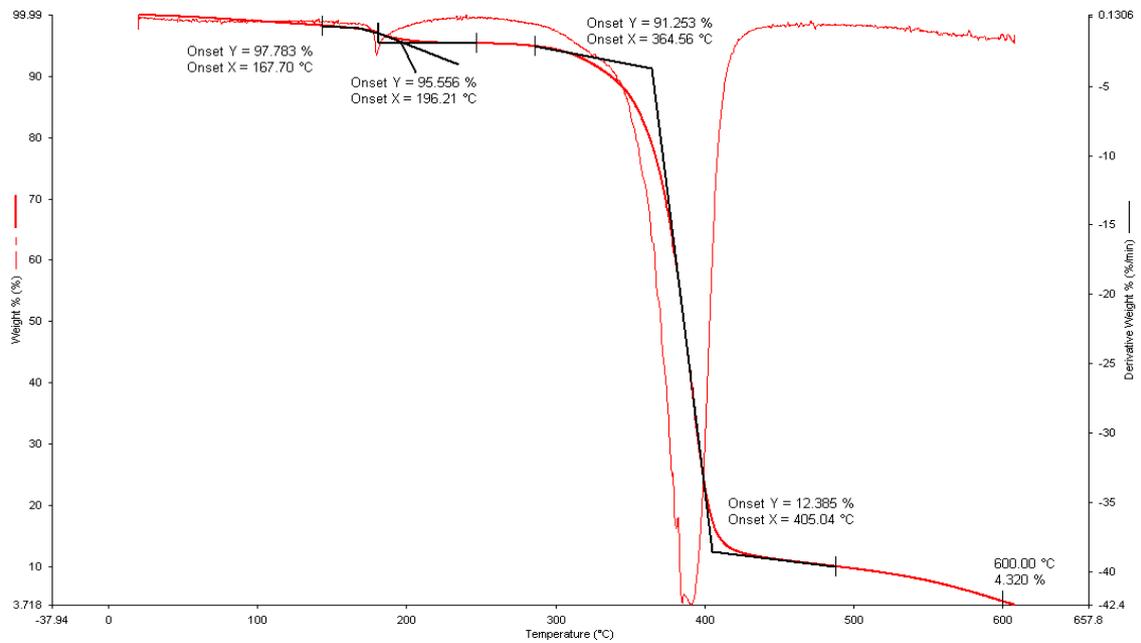


Figura C 2 - Resultado do ensaio de TGA à amostra CAB-CM5%

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

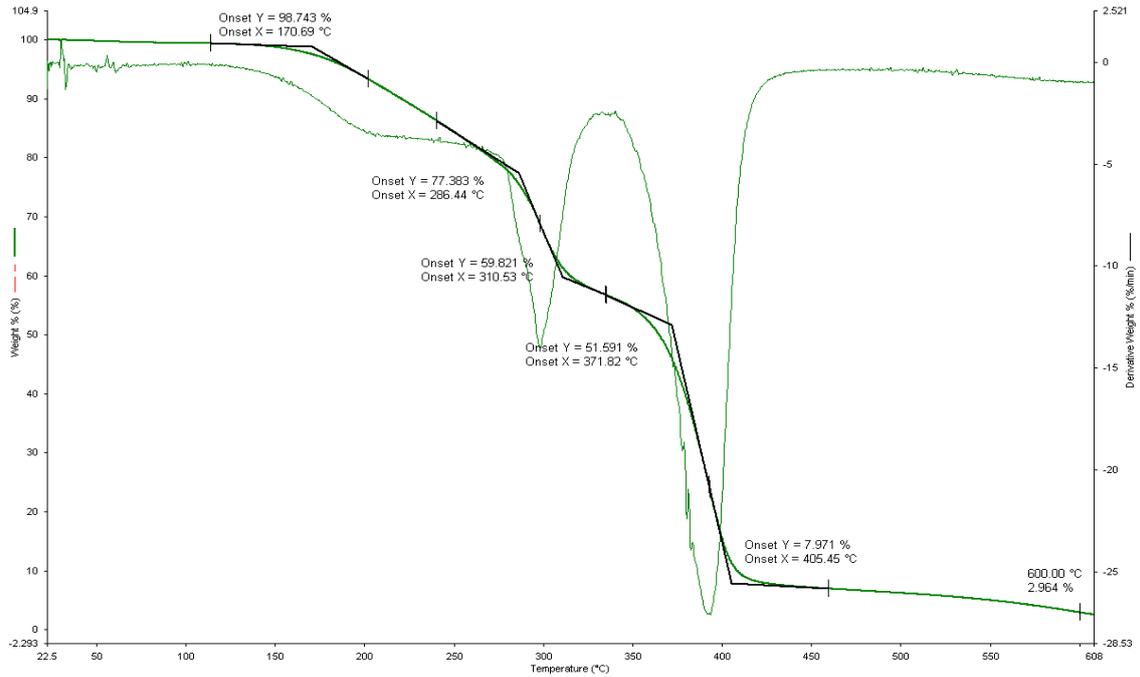


Figura C 3 - Resultado do ensaio de TGA à amostra CAB-TEC

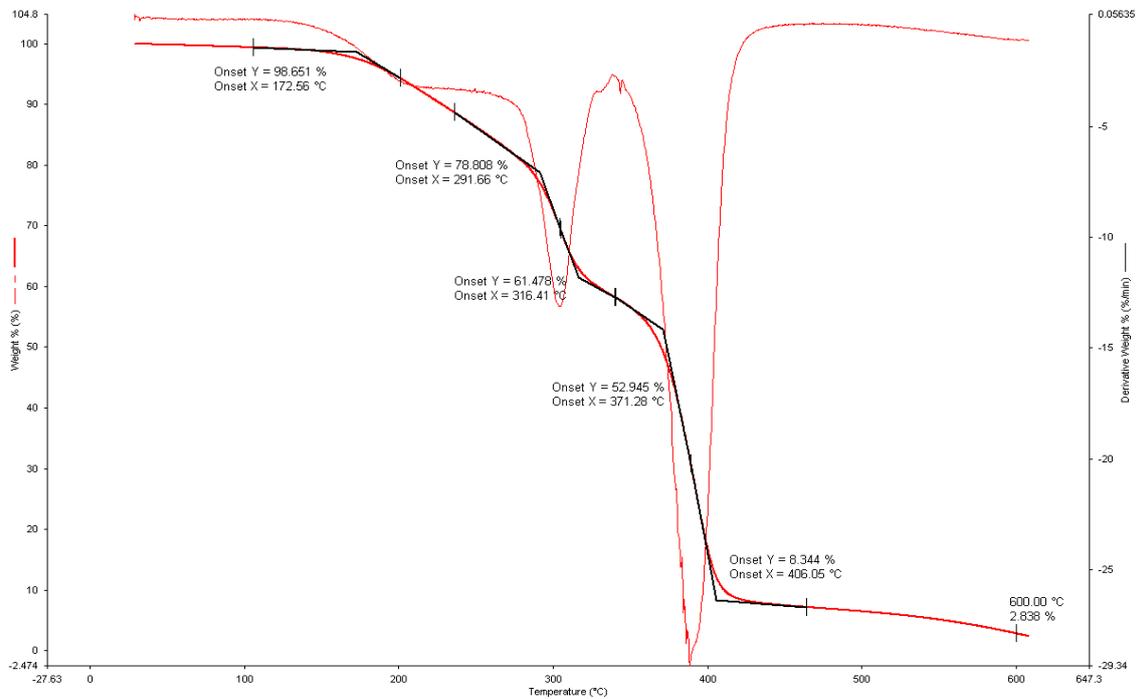


Figura C 4 - Resultado do ensaio de TGA à amostra CAB-TEC-CM5%

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

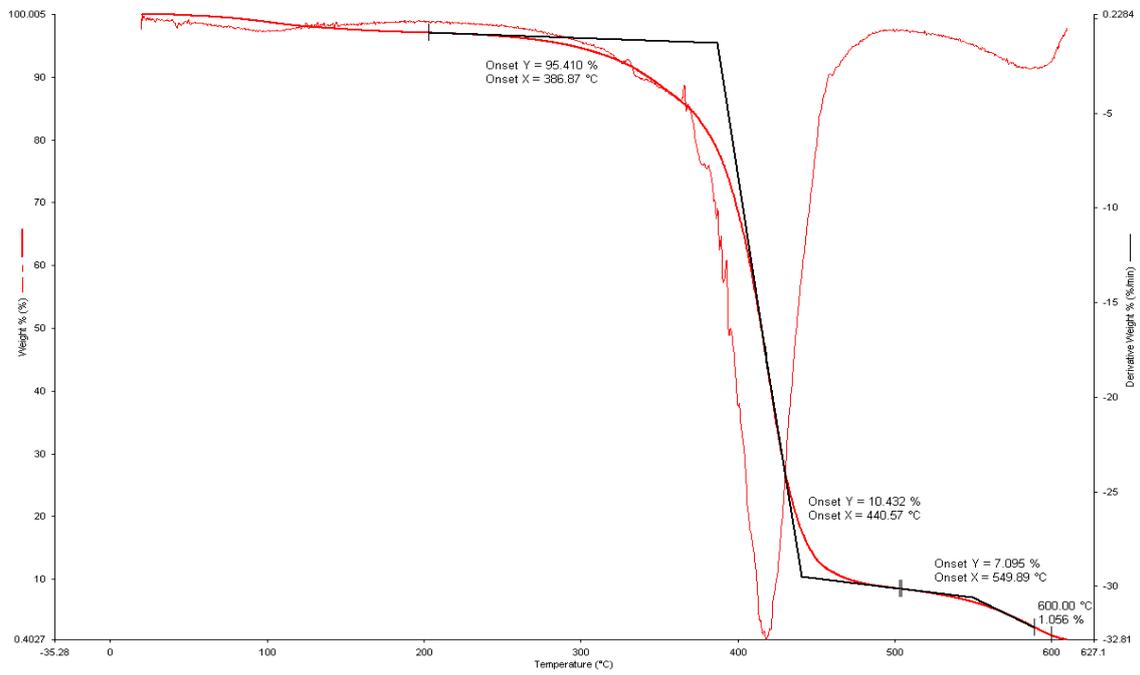


Figura C 5 - Resultado do ensaio de TGA à amostra PVB

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

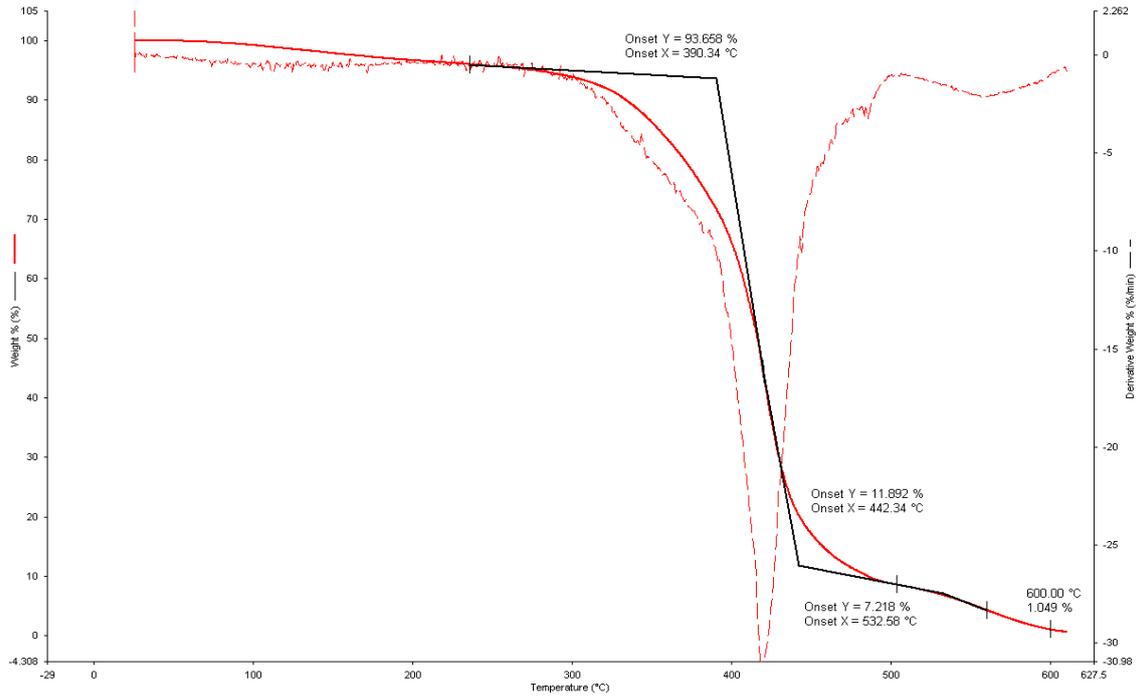


Figura C 6 - Resultado do ensaio de TGA à amostra PVB-CME2%

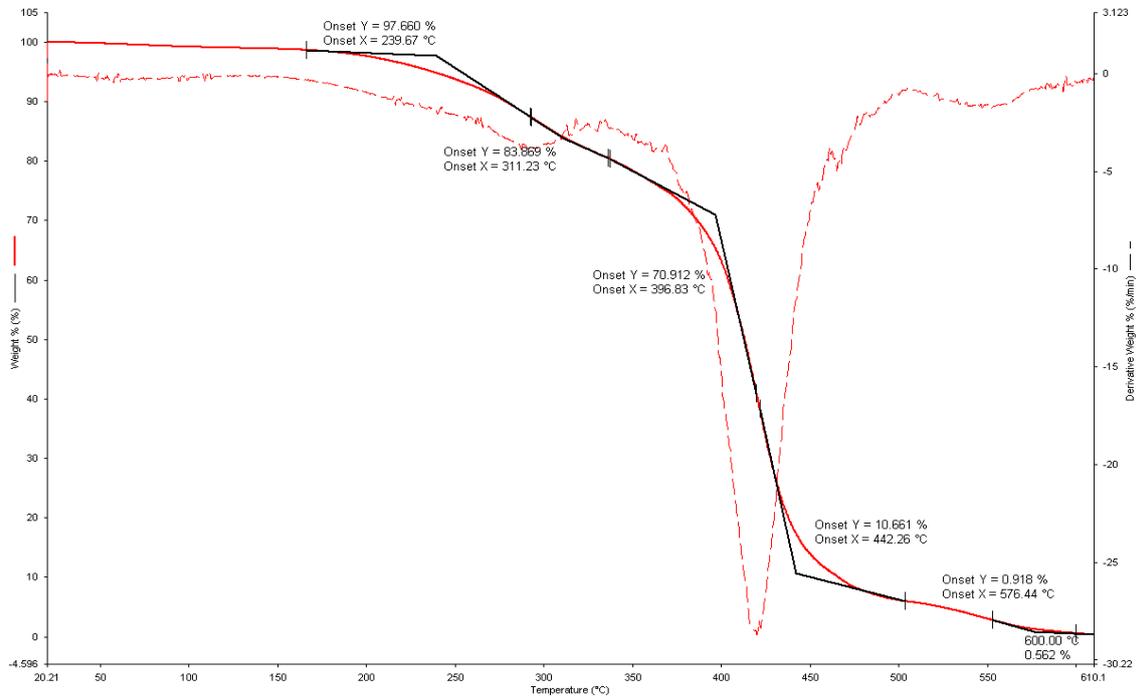


Figura C 7- Resultado do ensaio de TGA à amostra PVB-EOL

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

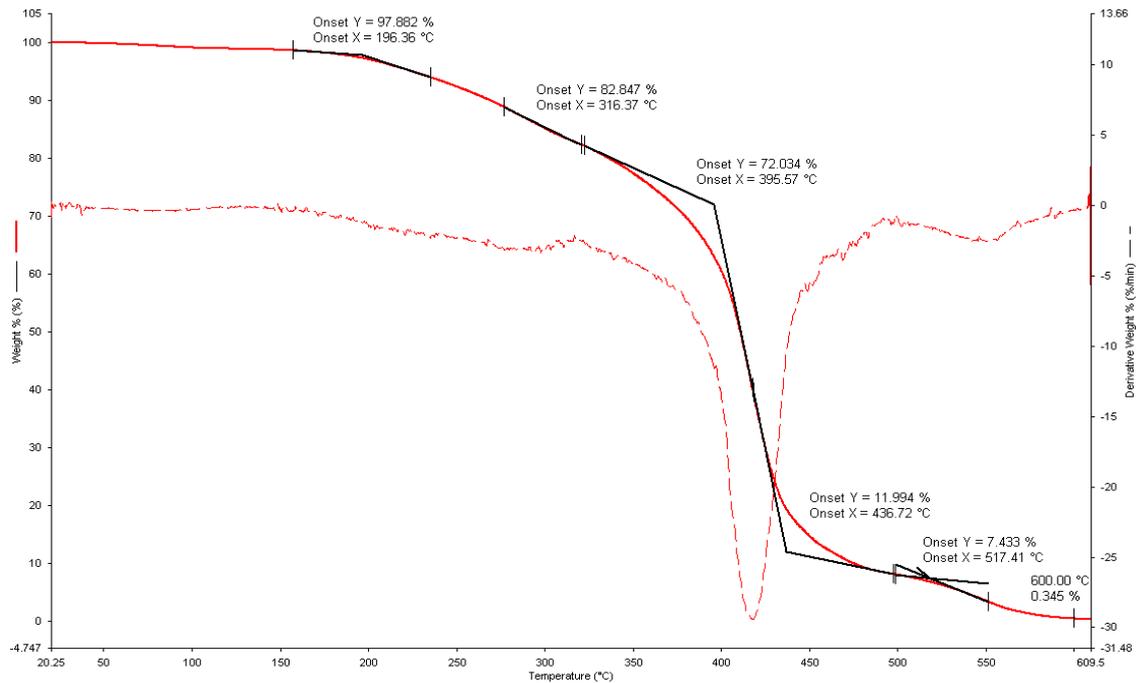


Figura C 8 - Resultado do ensaio de TGA à amostra PVB-EOL-CME5%

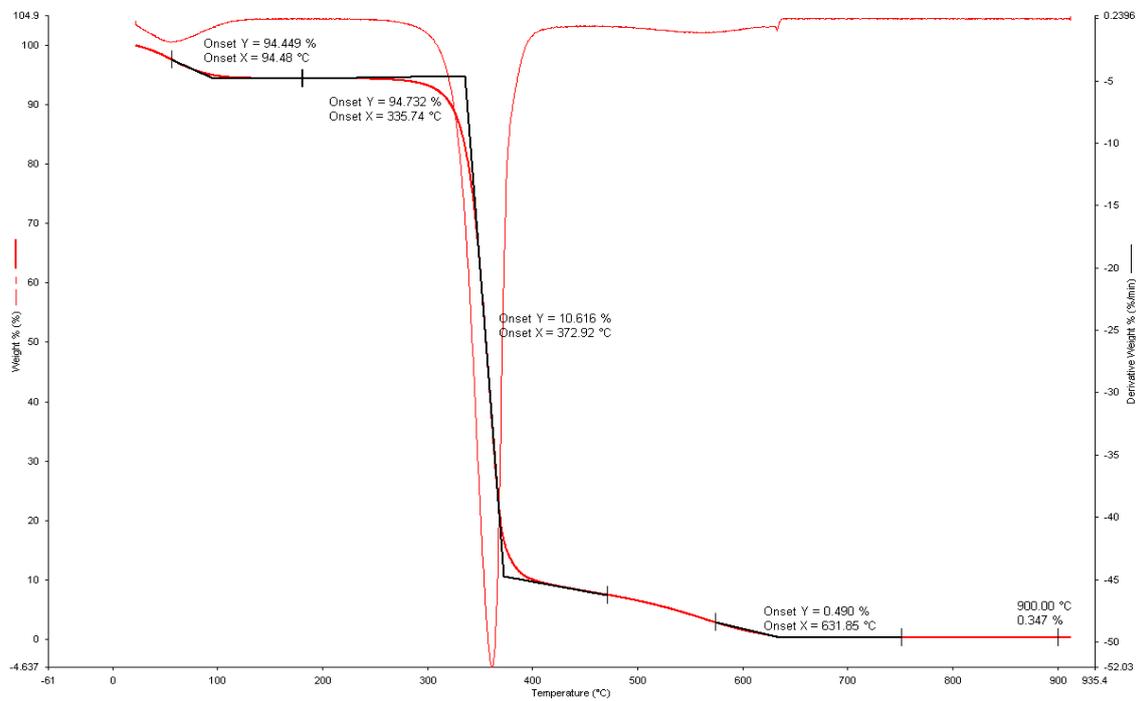


Figura C 9 - Resultado do ensaio de TGA às fibras micronizadas (CM)

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

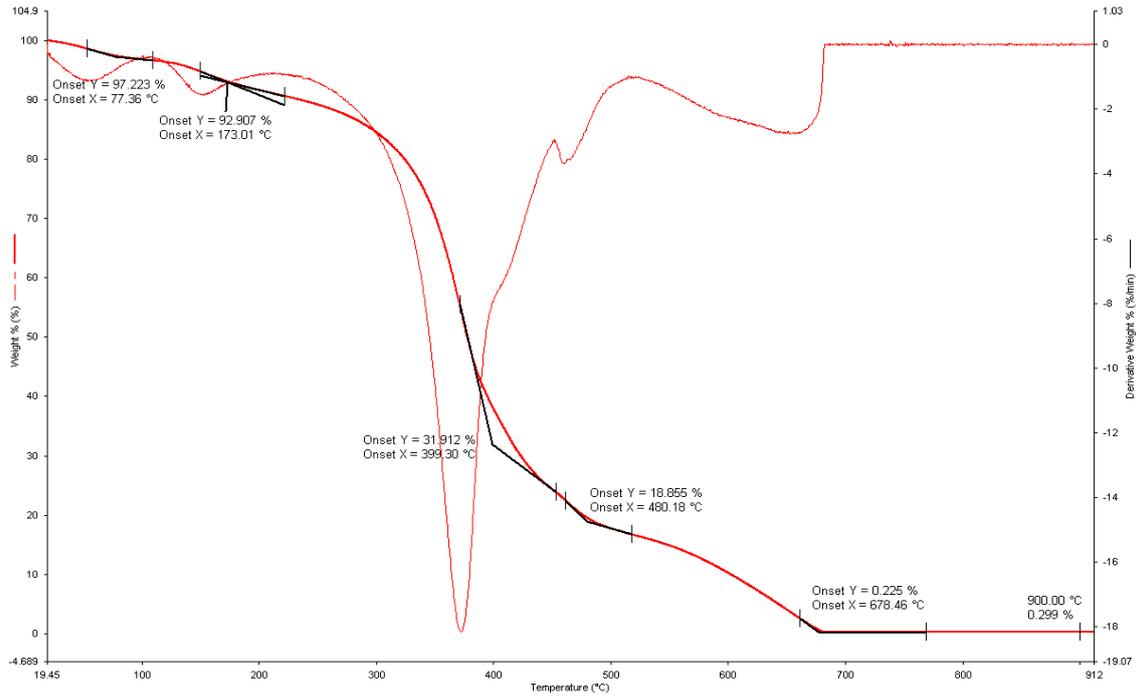


Figura C 10 - Resultado do ensaio de TGA às fibras micronizadas esterificadas (CME)

Anexo D – Gráficos dos ensaios de DSC

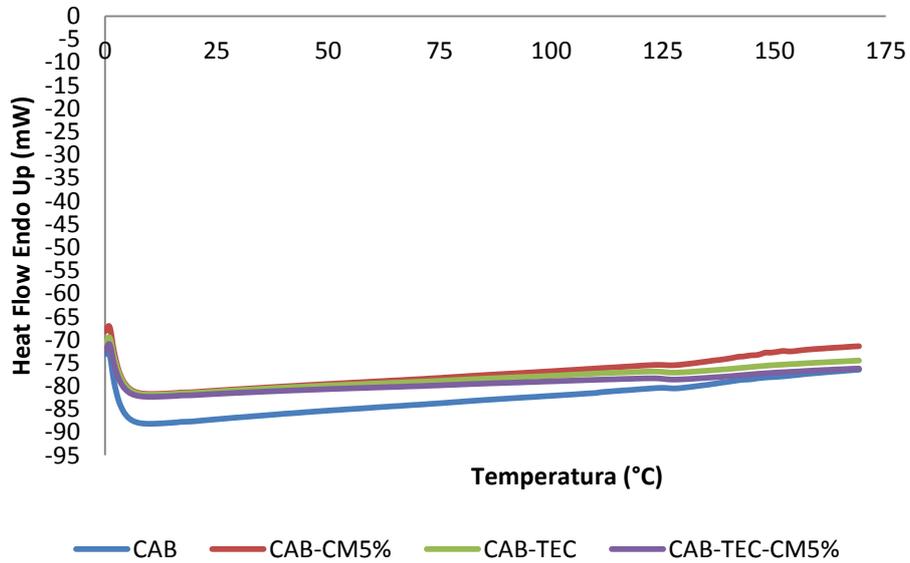


Figura D 1 – Gráfico do ensaio de DSC aos filmes de CAB

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

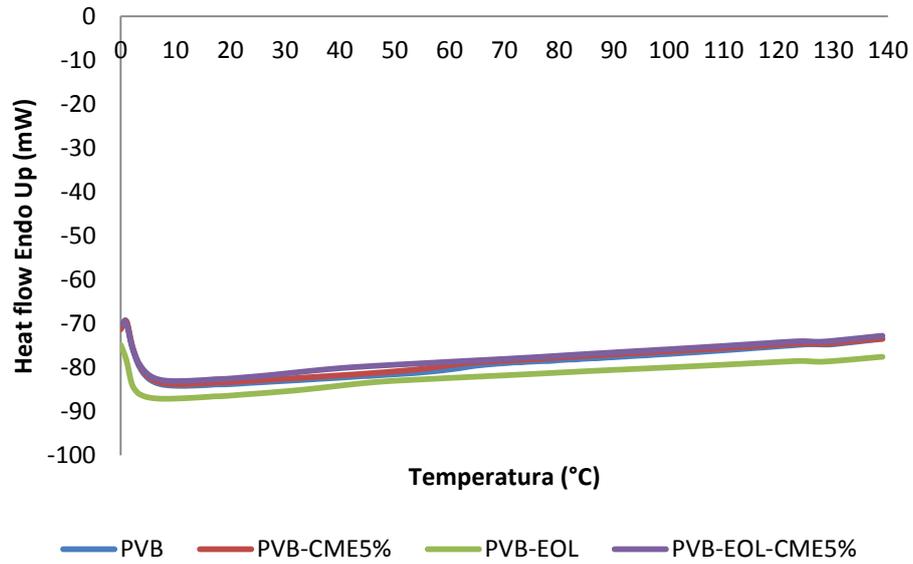


Figura D 2 - Gráfico do ensaio de DSC aos filmes de PVB

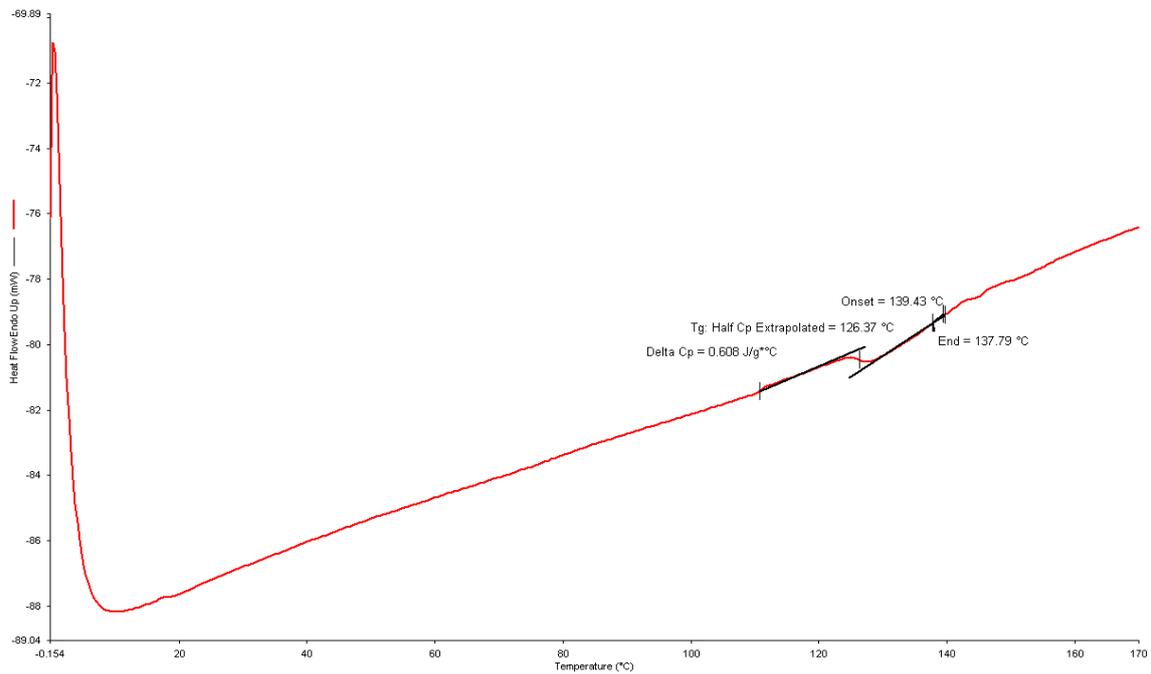


Figura D 3 – Análise DSC à amostra CAB

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

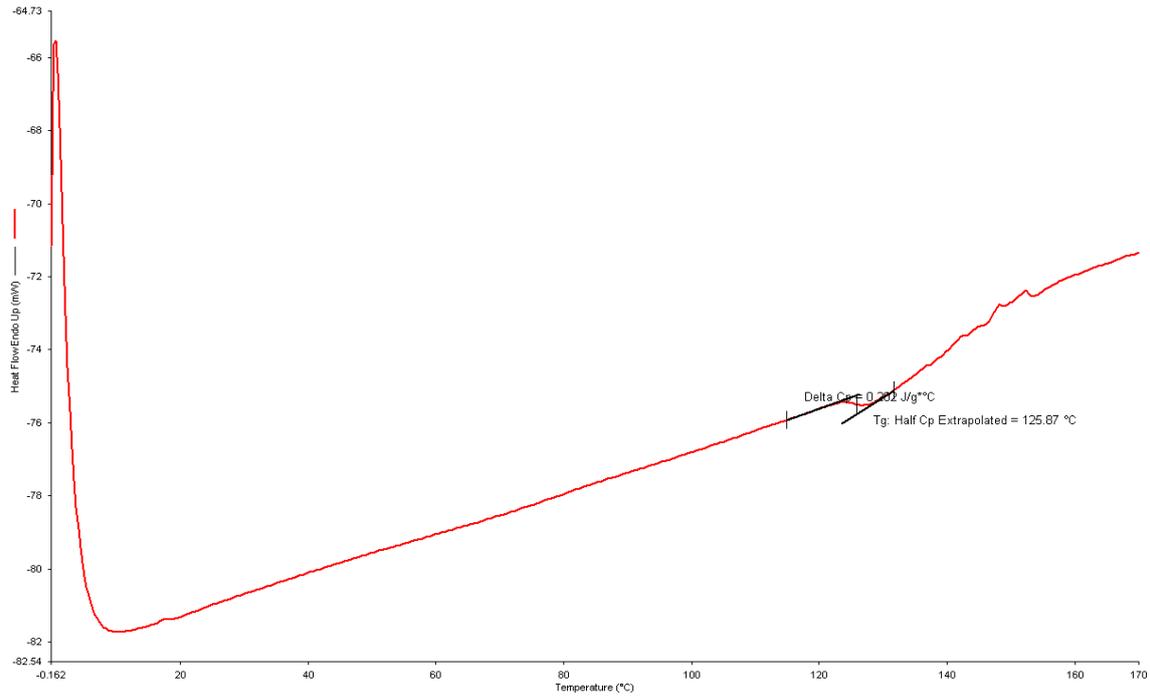


Figura D 4 - Análise DSC à amostra CAB-CM5%

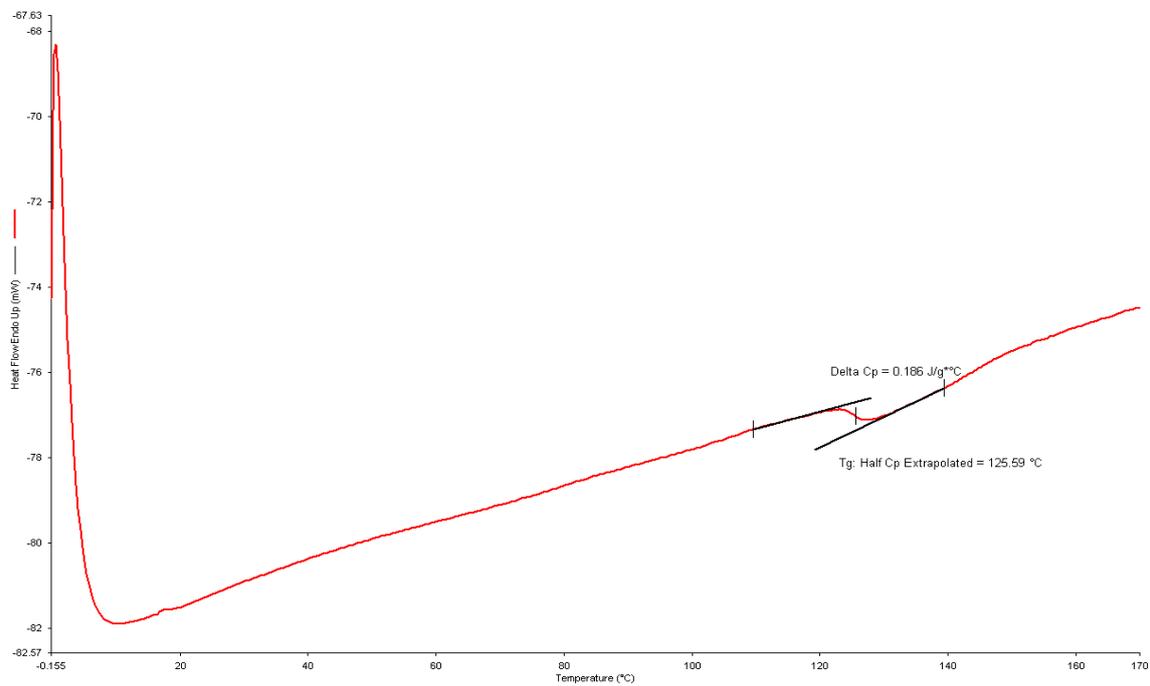


Figura D 5 - Análise DSC à amostra CAB-TEC

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

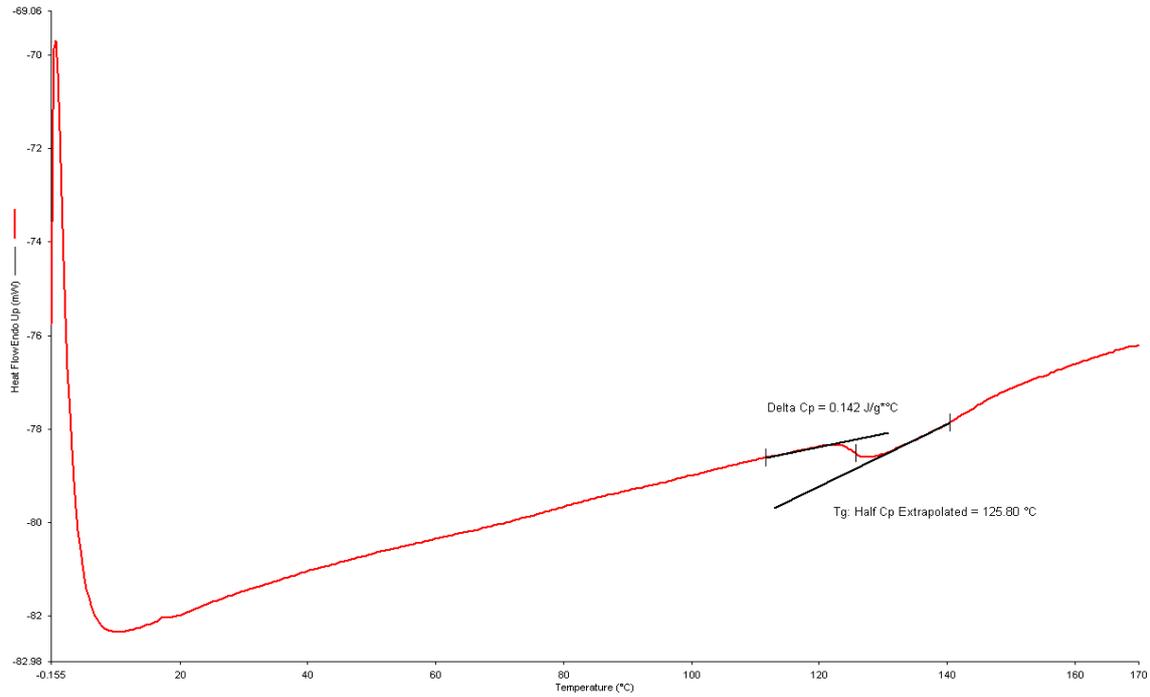


Figura D 6 - Análise DSC à amostra CAB-TEC-CM5%

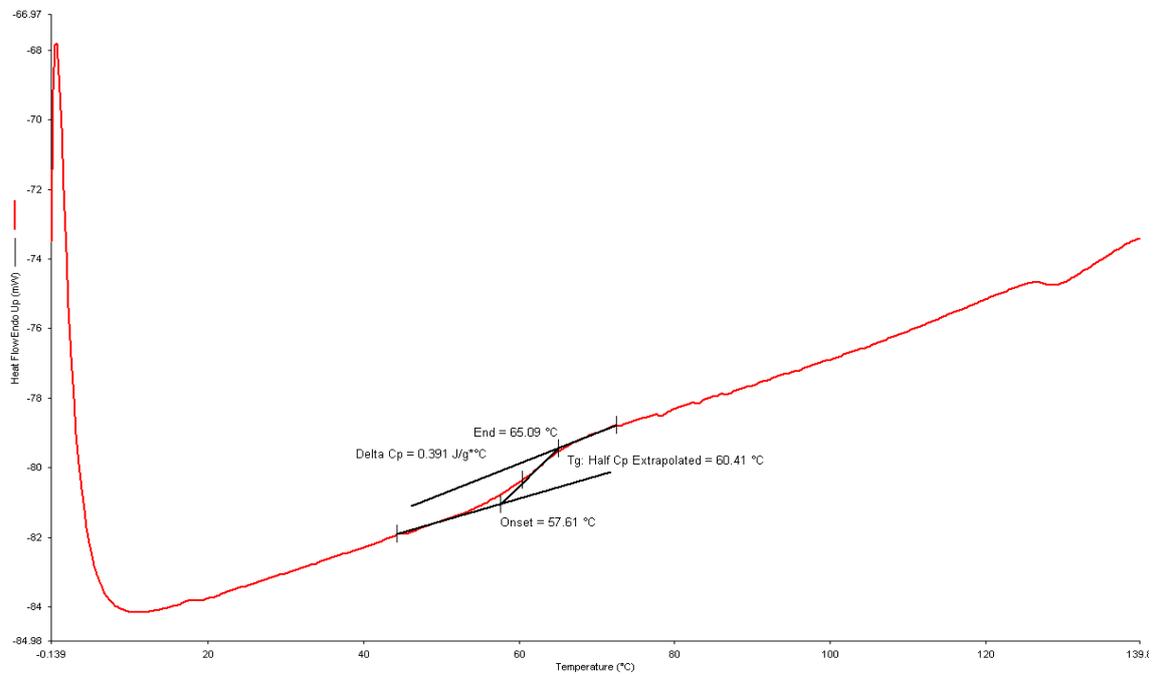


Figura D 7- Análise DSC à amostra PVB

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

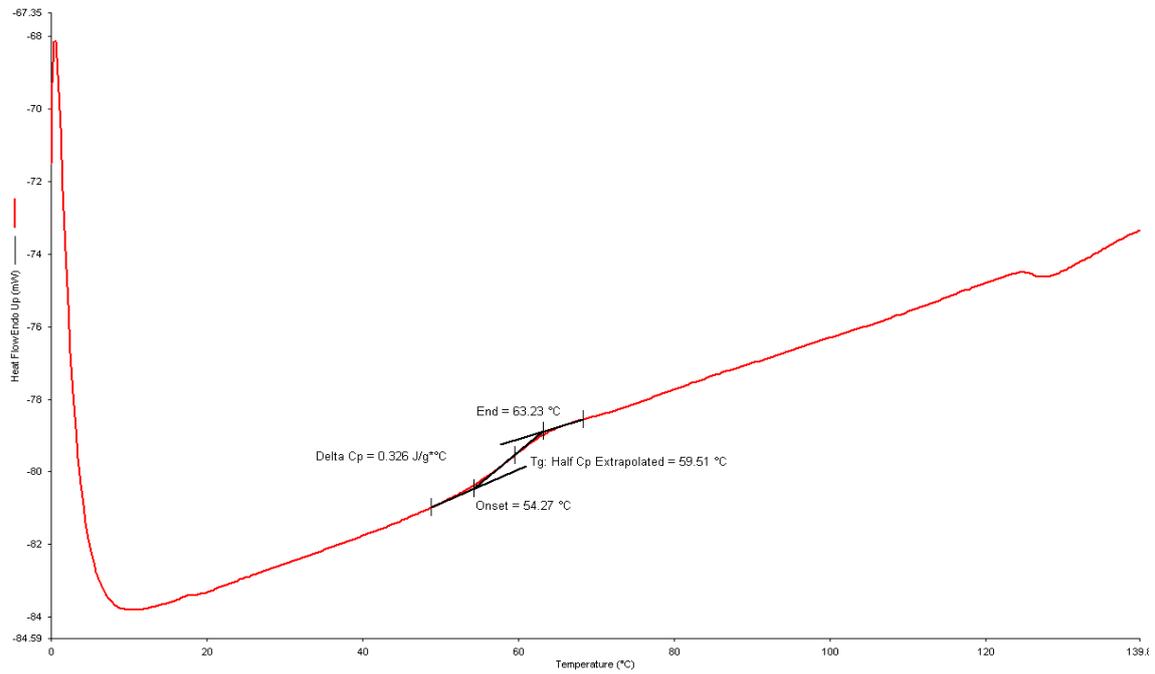


Figura D 8 - Análise DSC à amostra PVB-CME5%

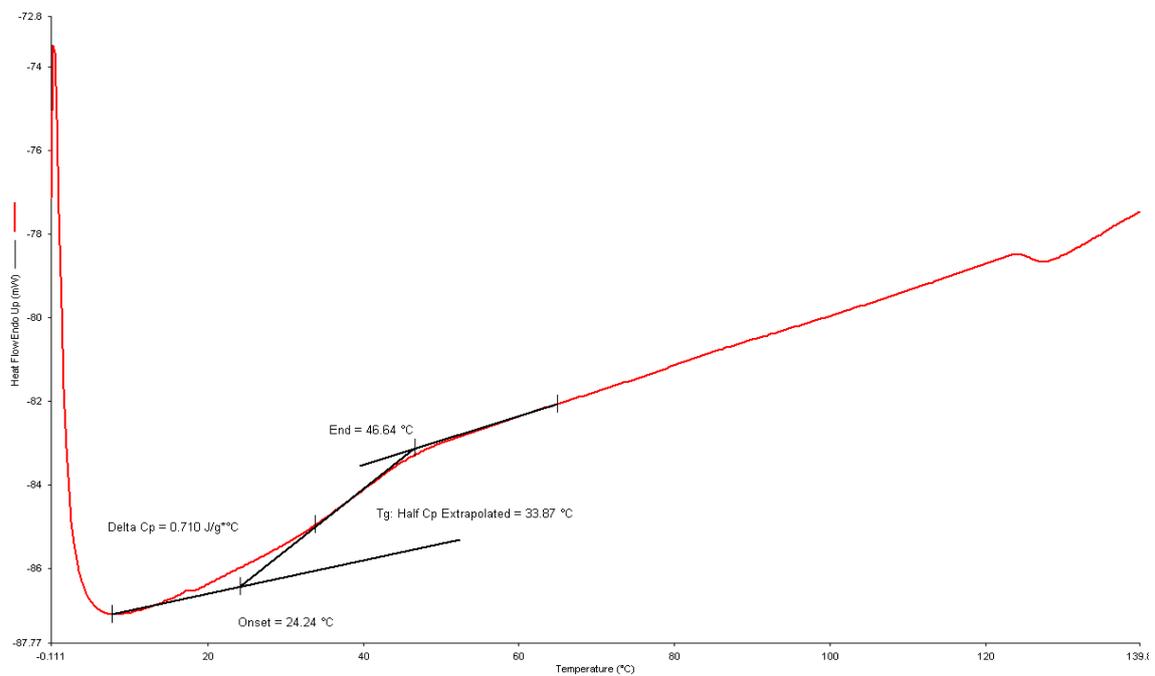


Figura D 9 - Análise DSC à amostra PVB-EOL

Filmes de Base Polimérica Reforçados com Fibras Celulósicas para Aplicações na Indústria Alimentar

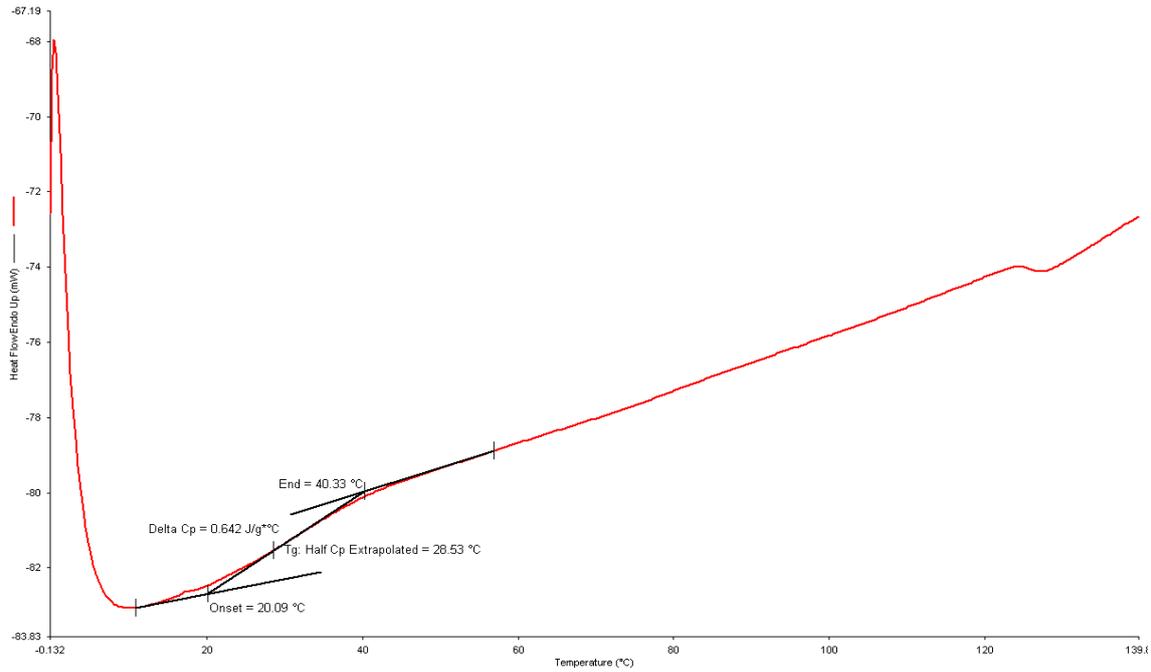


Figura D 10 - Análise DSC à amostra PVB-EOL-CME5%