

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**Estudo e Desenvolvimento de Compósitos de Polietileno de
Baixa Densidade (PEBD) com Amido, Parcialmente Degradáveis no
Meio Ambiente**

Autor: Gustavo Spina Gaudêncio de Almeida

Orientador: Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei

Co-Orientador: Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Julho - 2001

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

AL64e Almeida, Gustavo Spina Gaudêncio de
Estudo e desenvolvimento de compósitos de polietileno
de baixa densidade (PEBD) com amido, parcialmente
degradáveis no meio ambiente / Gustavo Spina
Gaudêncio de Almeida. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

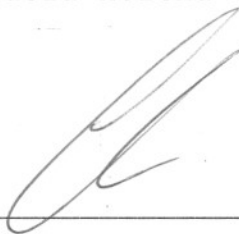
Orientadores: Lucia Helena Innocentini Mei, José
Augusto Marcondes Agnelli.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polietileno. 2. Amido. 3. Biodegradação. 4.
Compósitos poliméricos. 5. Polímeros. I. Mei, Lucia
Helena Innocentini. II. Agnelli, José Augusto
Marcondes. III. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Gustavo Spina Gaudêncio de Almeida e aprovada em 27 de Julho de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi



Dra. Joceli Maria Giacomini Angelini

200727679

A Deus,
Meus Pais Edson e Vera,
Meu irmãos Giulio e Gabriel,
Por mais uma barreira vencida.

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei por todos incentivos, dicas, dedicação e também pela amizade neste tempo de convivência.

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela orientação e amizade.

A Cepas pelo suporte financeiro durante o curso de mestrado.

Aos meus "irmãos" Cristiane e Rodrigo, e ao Rodolfo por todos os esforços e colaborações dispensadas ao meu trabalho.

A Dow Chemical, na pessoa do sr. José Wilson C. Carvalho pela doação de material e por toda a colaboração dada ao meu trabalho.

Ao sr. José Augusto Couto e a Vanessa pela ajuda na preparação dos meus corpos de prova e atenção dedicada.

A Corn Products do Brasil, nas pessoas do sr. José Luiz Agapito e do sr. Hédio Ushijima pela ajuda e material doado.

Ao Instituto de Química, na pessoa do Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli, pela cessão de equipamentos utilizados.

A Kathleen e a Aline pela colaboração na preparação e caracterização das amostras.

A Cognis, na pessoa do Wanderson, pela doação do estearato.

Ao sr. Geraldo e ao sr. Daniel da Resinop pela noção do PEBD e atenção dedicada.

Aos Professores, Funcionários e Alunos, e em especial a Minha Luciene, pela colaboração e dicas período de convivência. Por toda sua força e compreensão.

AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei por todos incentivos, dicas, dedicação e também pela amizade neste tempo de convivência.

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli pela co-orientação e amizade.

A Capes pelo suporte financeiro durante o curso de mestrado.

Aos meus "irmãos" Cristiane e Rodrigo, e ao Rodolfo por todos os esforços e colaborações dispensadas ao meu trabalho.

A Dow Chemical, na pessoa do sr. José Wilson C. Carvalho pela doação de material e por toda a colaboração dada ao meu trabalho.

Ao sr. José Augusto Couto e a Vanessa pela ajuda na preparação dos meus corpos de prova e atenção dedicada.

A Corn Products do Brasil, nas pessoas do sr. José Luiz Agapito e do sr. Hélio Ushijima pela ajuda e material doado.

Ao Instituto de Química, na pessoa do Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli, pela cessão de equipamentos utilizados.

A Katleen e a Aline pela colaboração na preparação e caracterização das amostras.

A Cognis, na pessoa do Wanderson, pela doação do estearato.

Ao sr. Geraldo e ao sr. Daniel da Resinpó pela moagem do PEBD e atenção dedicada.

Aos Professores, Funcionários e Alunos por toda colaboração e dicas período de convivência.

Aos meus amigos do DTP, João Talamoni, Elisandra, Iliana, Marcos, Alex, Furquim, Mayra, Noeli, Zaida, Elvío, Andréia, Ângela, Eduardo, Harold, Fábio, Stella, Alexandre e todos que contribuíram para que passássemos ótimos dias nesta nossa caminhada.

Tudo Vale a Pena,

Se a Alma não é

Pequena

(Fernando Pessoa)

NOMENCLATURA

PAB = Poli(3-hidróxi-butirato)

CO₂ = Dióxido de Carbono

H₂O = Água

PEBD = Polietileno de Baixa Densidade

EAA = Polímero Etileno-Ácido-Acrílico

PE-g-MA = Polietileno graftizado com Anidrido Maleico

PVOH = Poli(álcool vinílico)

EVCH = Poli(etileno-álcool vinílico)

α -1,6 = Tipo de ligação química presente no amido

β -1,6 = Tipo de ligação química presente na celulose

α -1,4 = Tipo de ligação presente na amilopectina

λ_{max} = Comprimento de Onda Máximo em μ m

ICI = Imperial Chemical Industries Ltd.

O₂ = Oxigênio

PEAD = Polietileno de Alta Densidade

PEBDL = Polietileno de Baixa Densidade Linear

T_m = Temperatura de Fusão dos Cristalitos (°C)

T_g = Temperatura de Transição Vitrea (°C)

M_n = Massa Molar Numérica Média

NaOH = Hidróxido de Sódio

SAXS = Espectroscopia de Raios-X de Pequeno Ângulo

WAXS = Espectroscopia de Raios-X de Amplo Ângulo

LDPE = Polietileno de Baixa Densidade

Tudo Vale a Pena,

Se a Alma não é

Pequena

(Fernando Pessoa)

NOMENCLATURA

PHB = Poli(3-hidróxi-butirato)

CO₂ = Dióxido de Carbono

H₂O = Água

PEBD = Polietileno de Baixa Densidade

EAA = Polímero Etileno-Ácido-Acrílico

PE-g-MA = Polietileno graftizado com Anidrido Maleico

PVOH = Poli(álccol vinílico)

EVOH = Poli(etileno-álccol vinílico)

α -1,6 = Tipo de ligação química presente no amido

β -1,6 = Tipo de ligação química presente na celulose

α -1,4 = Tipo de ligação presente na amilopectina

$\lambda_{\max}$ = Comprimento de Onda Máximo em μm

ICI = Imperium Chemical Industries Ltd.

O₂ = Oxigênio

PEAD = Polietileno de Alta Densidade

PEBDL = Polietileno de Baixa Densidade Linear

T_m = Temperatura de Fusão dos Cristalitos (°C)

T_g = Temperatura de Transição Vítrea (°C)

M_n = Massa Molar Numérica Média

NaOH = Hidróxido de Sódio

SAXS = Espectroscopia de Raios-X de Pequeno Ângulo

WAXS = Espectroscopia de Raios-X de Amplo Ângulo

LDPE = Polietileno de Baixa Densidade

PP = Polipropileno

LDPE-MB = Masterbatch do LDPE

EVAMA = Poli(etileno-acetato vinílico maleatado)

EMA = Poli(etileno maleatado)

STAc = Acetato de amido

pH = Potencial de Hidrogênio

PVC = Poli(cloreto de vinila)

GPC = Cromatografia de Permeação a Gel

PE = Poli(etileno)

DFD-4400 = Tipo de PEBD usado no trabalho

RD 125 = Amido acetilado com 2% de Grau de Acetilação

RD 246 = Amido acetilado com 0,7% de Grau de Acetilação

L/D = Razão Comprimento/Diâmetro

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura

DSC = Calorimetria Exploratória de Varredura

DMA = Análise Dinâmico-Mecânica

TGA = Análise Termo-Gravimétrica

T_c = Temperatura de Cristalização ($^{\circ}\text{C}$)

ΔH_m = Entalpia de Fusão (J/g)

ΔH_c = Entalpia de cristalização (J/g)

σ_m = Tensão máxima de um material

ϵ_m = Deformação no ponto de máximo de um material

σ_r = Tensão no ponto de ruptura de um material

ϵ_r = Deformação no ponto de ruptura de um material

$\tan \delta$ = Relação entre o módulo de armazenamento e o de perda

T_{β} = Temperatura de Transição Secundária ($^{\circ}\text{C}$)

NOMENCLATURA	pg. vii
RESUMO	pg. xii
ABSTRACT	pg. xiii
1. INTRODUÇÃO	pg. 14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	pg. 17
2.1 AMIDO	pg. 17
2.1.1 Ocorrência e Estrutura do Amido	pg. 18
2.1.2 Degradação Enzimática do Amido	pg. 21
2.1.3 Composição Cristalina e Grau de Cristalinidade	pg. 23
2.2 POLIETILENO	pg. 24
2.2.1 Obtenção do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	pg. 25
2.2.2 Estrutura e Propriedades	pg. 26
2.2.3 Aplicações	pg. 27
2.3 BREVE HISTÓRICO DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	pg. 27
3. MATERIAIS E MÉTODOS	pg. 36
3.1 MATERIAIS	pg. 36
3.2 MÉTODOS	pg. 37
3.2.1 Processamento	pg. 38
3.2.2 Preparação das placas	pg. 39
3.2.3 Caracterização	pg. 41
3.2.3.1 Análise Mecânica	pg. 41
3.2.3.2 Análise Morfológica	pg. 42

ÍNDICE

NOMENCLATURA	pg. viii
RESUMO	pg. xiii
ABSTRACT	pg. xiv
1. INTRODUÇÃO	pg. 15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	pg. 18
2.1 AMIDO	pg. 18
2.1.1 Ocorrência e Estrutura do Amido	pg. 19
2.1.2 Degradação Enzimática do Amido	pg. 22
2.1.3 Composição Cristalina e Grau de Cristalinidade	pg. 24
2.2 POLIETILENO	pg. 25
2.2.1 Obtenção do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	pg. 26
2.2.2 Estrutura e Propriedades	pg. 26
2.2.3 Aplicações	pg. 28
2.3 BREVE HISTÓRICO DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	pg. 28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	pg. 37
3.1 MATERIAIS	pg. 37
3.2 MÉTODOS	pg. 38
3.2.1 Processamento	pg. 39
3.2.2 Preparação das placas	pg. 40
3.2.3 Caracterização	pg. 42
3.2.3.1 Análise Mecânica	pg. 42
3.2.3.2 Análise Morfológica	pg. 43

3.2.3.3	Análise Térmica_____	pg. 44
3.2.3.3.1	Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC) _____	pg. 44
3.2.3.3.2	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) _____	pg. 44
3.2.3.3.3	Análise Termo-Gravimétrica (TGA) _____	pg. 45
3.2.3.4	Teste de Biodegradação_____	pg. 45
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO_____	pg. 47
4.1	ENSAIOS DE TRAÇÃO_____	pg. 47
4.2	ANÁLISE MORFOLÓGICA_____	pg. 56
4.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA (DSC) _____	pg. 69
4.4	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA) _____	pg. 80
4.5	ANÁLISE TERMO-GRAVIMÉTRICA (TGA) _____	pg. 89
4.6	ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO_____	pg. 95
5.	CONCLUSÕES_____	pg.102
6.	SUGESTÕES_____	pg.104
7.	BIBLIOGRAFIA_____	pg.106
8.	ANEXOS_____	pg.112

RESUMO

O crescente aumento da deposição de lixo plástico, sobre a superfície terrestre, tem levado renomados pesquisadores mundiais a desenvolverem novos produtos e métodos para preservar o meio ambiente sem prejuízo da crescente demanda destes materiais.

Dentre algumas boas alternativas, como incineração, reciclagem e pirólise, a produção de polímeros ambientalmente degradáveis (EDP's) a partir de fontes renováveis é uma delas, com destaque para o amido, um dos melhores devido a sua fácil obtenção e baixo custo. Porém possui pobres propriedades mecânicas para sua aplicação pura. Por outro lado, o PEBD, um dos polímeros sintéticos mais usados no mundo, não se degrada por várias décadas na natureza, mas destaca-se pela fácil obtenção e baixo custo. Assim a adição do amido ao PEBD constitui-se em uma alternativa viável de se induzir a biodegradação do último.

As amostras de PEBD/Amido foram processadas em extrusora mono rosca, em três proporções diferentes, e usadas para obter corpos de prova para os ensaios de tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Após as caracterizações mecânicas, morfológicas e térmicas, decidiu-se observar a degradação ambiental através do enterro das amostras em solo de acordo com as normas ASTM.

Os resultados indicaram que o acréscimo de amido à matriz olefínica causou diminuição das propriedades mecânicas dos produtos, quando comparados ao PEBD puro, bem como as amostras de PEBD/Amido natural apresentaram menor resistência mecânica frente às amostras de PEBD/Amido acetilado.

Em relação à biodegradação, até 5 meses após o enterro das amostras não houve nenhuma alteração significativa.

ABSTRACT

The large amount of plastic waste in the environment has stimulated several important researchers to develop new products and processes that preserve the environment without blocking the growing consumption of these materials.

Among several good alternatives as incineration, recycling and pyrolysis, the production of environmentally degradable polymers (EDPs) from renewable sources is one of them. From these, starch is one of the best alternatives due its easy acquisition and low cost. However, it presents very poor mechanical properties to be used like it is. On the other hand, Low Density Polyethylene (LDPE) does not degrade in the environment for several decades, in spite of its low cost and easy acquisition. This way, the addition of starch in the LDPE induces biodegradation in the products.

The samples of LDPE/Starch were processed in a single screw extruder in three different proportions; afterwards they were used to prepare the tensile specimens and the scanning electron microscopy (SEM) samples.

Beside the mechanical, thermal and morphological tests, were decided to observe the environmental degradation by burying samples in the soil according to the ASTM norms.

The results have indicated that the addition of starch in the LDPE was responsible for the decreasing of mechanical properties when compared to the pure LDPE, and samples of LDPE/natural Starch presented lower mechanical resistance when compared to the samples of LDPE/ Acetylated Starch.

Regarding to the biodegradation assays, we could see that up to five months after the burial of the samples in the soil, there was no significant alteration in them.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescente aumento da deposição de lixo plástico sobre a superfície terrestre, a preocupação em torno do problema está motivando os pesquisadores a desenvolverem métodos de eliminá-lo[1-41].

Muitas soluções têm sido propostas para gerenciar o problema de deposição do lixo polimérico, tais como: reciclagem, incineração, descarte em aterros e utilização de plásticos degradáveis. Entretanto, alguns dos processos acima têm algumas desvantagens, como a baixa qualidade da maioria dos produtos reciclados devido a heterogeneidade da matéria-prima, ou a emissão de vapores tóxicos provenientes da incineração[2].

Em razão disso, o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis tem se acelerado muito nos últimos anos. O uso de materiais de fontes renováveis como o amido e o poli(hidróxi-butirato) (PHB) tem sido muito pesquisado, pois estes são atacados pelos microorganismos do solo, degradando completamente num tempo bastante curto (dias ou meses) em condições aeróbias para produzir CO_2 , H_2O e biomassa, sem deterioração do meio ambiente.

Por outro lado, materiais sintéticos como as poliolefinas possuem cadeias de alto peso molecular, o que dificulta seu ataque microbiano no solo e, portanto, confere ao polímero um tempo de vida que gira ao redor de centenas de anos.[2,3,4]

Dentre as poliolefinas, o polietileno de baixa densidade (PEBD), em determinadas condições, apresenta a maior susceptibilidade ao ataque de microorganismos[5,6], embora, em condições normais, este leva centenas de anos para

se decompor no ambiente. A introdução de agentes que induzem a degradação deste polímero tem se mostrado uma alternativa interessante para aumentar a taxa de degradação do PEBD[5,7].

Uma das alternativas bastante explorada atualmente inclui a adição do amido, um polímero natural, ao PEBD. Além de aumentar a tendência à degradação do polímero sintético e suas propriedades de barreira, o amido não altera em muito o preço final do produto, uma vez que ele é muito barato e tem alta disponibilidade no mercado[8]. A literatura mostra que este novo material pode ser usado em diversos ramos, tais como o doméstico, o industrial e o agrícola.

Como uma nova tecnologia de processamento pode envolver altos custos, o PEBD carregado com amido é uma alternativa viável para que possa haver uma substituição gradativa dos plásticos atuais pelos biodegradáveis [5,7,10], desde que se melhore a compatibilidade destes polímeros.

Desta forma, o primeiro passo a ser adotado seria melhorar as propriedades de interface do polietileno/amido [11,12,13], uma vez que estes possuem um caráter hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente.

Para tanto, tem sido estudada a introdução de outros componentes nas formulações do PEBD/Amido, que vão desde alguns copolímeros tais como o etileno-ácido acrílico (EAA) e o polietileno graftizado com o anidrido maleico (PE-g-MA) [11], até modificações da própria molécula de amido, com a adição de octanoatos nos grupos hidroxilas através de uma reação de esterificação[12,13]. Essa pobre adesão entre as fases gera um comportamento mecânico inadequado as aplicações de engenharia, quando da adição de quantidades superiores a 9% de amido nos compósitos[12] e 30% nas blendas.

A variação do tipo de amido também produz materiais com propriedades diferentes, uma vez que o mesmo é constituído de

dois componentes básicos: a amilose e a amilopectina. A variação na proporção destes na cadeia polimérica pode alterar completamente as propriedades do produto final[8,9]. Os amidos de milho, de arroz e de batata têm sido usados para obter materiais biodegradáveis[14].

A adição de amido a outros polímeros, tais como o poli(álcool vinílico) (PVOH) e o poli(etileno-álcool vinílico) (EVOH) também tem sido estudada, sendo que algumas blendas de EVOH apresentaram resultados razoáveis. Porém, isso não se repetiu para o PVOH, devido a sua grande hidrofiliabilidade que lhe confere pobres propriedades mecânicas em ambientes com razoável quantidade de umidade[1]. Entretanto, como não se dispõe no Brasil de uma fonte de EVOH, haveria um encarecimento excessivo do produto, inviabilizando posteriores produtos comerciais. Por outro lado, PEBD é a resina com maior disponibilidade e menor preço no mercado.

Desta forma, nossa pesquisa tem como objetivo viabilizar a obtenção de um produto potencialmente biodegradável, de baixo custo e que possa substituir gradativamente alguns plásticos de "commodities" que reconhecidamente são não-biodegradáveis e cujo descarte é responsável pela poluição do ambiente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para que se possa compreender um pouco mais sobre os polímeros envolvidos neste trabalho, far-se-á uma breve introdução sobre eles, seguida de um levantamento bibliográfico sobre as pesquisas na área de polímeros biodegradáveis em ambiente.

2.1 Amido[22,33,44]

O amido é um polímero que ocorre naturalmente em plantas, principalmente em grãos, tais como arroz e milho, e também em leguminosas, dentre as quais a batata e a mandioca. Juntamente com a celulose, são os mais abundantes carboidratos do reino vegetal. O amido é formado por aproximadamente 90% de resíduos de glucose agrupados por ligações do tipo α -1,4 glucosídicas e constitui a maior reserva de carboidratos dos vegetais superiores. Entretanto a celulose, que constitui a parede celular, também é formada pelas mesmas unidades repetitivas, mas arranjadas de acordo com a ligação β -1,4. Devido a esta diferença, o amido é um material reativo, podendo gerar metabólitos tais como: fosfatos de sucrose e hexose, enquanto que a celulose é metabolicamente inativa. A seguir, a figura 2.1 mostra as estruturas dos principais polissacarídeos.

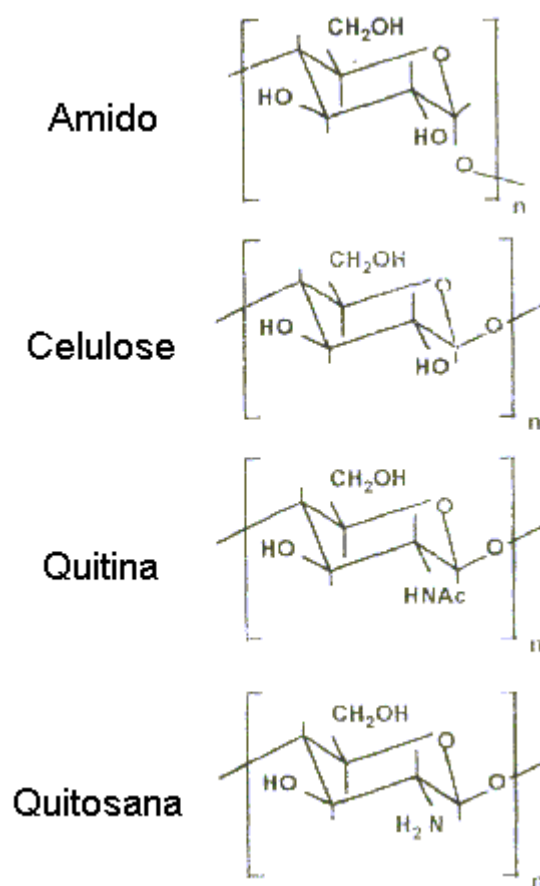


Figura 2.1: Estruturas químicas dos principais polissacarídeos.

2.1.1 Ocorrência e Estrutura do Amido

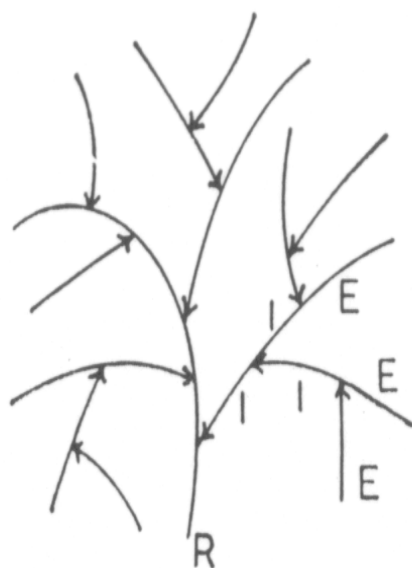
O amido é armazenado principalmente em grãos, tubérculos e raízes, mas também pode ser encontrado nas folhas e talos de vegetais. Geralmente é encontrado na forma de grânulos insolúveis em água, mostrando uma coloração azul no teste de iodeto. Estes grânulos consistem de uma estrutura muito bem organizada, a qual pode ter desde 2 até 100 μm de diâmetro. Um exemplo a ser citado é a batata: pode conter de 15-20% de amido e seus grânulos são ovais com tamanho de aproximadamente de 30-50 μm . A observação microscópica destes grânulos mostra que eles são constituídos de várias camadas

concêntricas arranjadas ao redor de um hilo. Partes do grânulo são cristalinas e, portanto, mais resistentes a ataques químicos e enzimáticos que as regiões amorfas.

Atualmente, tem sido mais aceito o conceito de que o amido é uma mistura de dois polissacarídeos: a amilopectina e a amilose. A primeira constitui o maior componente, em torno de 75-85% do total. Ela possui uma estrutura ramificada devido às ligações glucosídicas α -1,6 que interligam cadeias de aproximadamente 20-25 α -1,4 resíduos de glucose à cadeia principal, como mostra a figura 2.2. São insolúveis em água e também muito utilizadas como ingrediente na indústria alimentícia. Por outro lado, a amilose apresenta uma estrutura predominantemente linear, contendo mais que 99% de ligações α -1,4 glucosídicas, com massa molar média de aproximadamente 500000 g/mol e alta tendência à cristalização. Também é solúvel em água fervente e constitui em torno de 20% ou menos dos grânulos. Na maioria das fontes onde é encontrada, a amilopectina apresenta-se em muito maior quantidade que a amilose, o que não se verifica em algumas, tais como maíze e ervilha (50-75% de amilose).

Esta diferença na estrutura dos dois componentes leva a comportamentos opostos, como pode ser evidenciado na tabela 2.1.

Além da amilopectina e da amilose, alguns vegetais contém um terceiro componente. No amido de trigo há uma pequena cadeia de amilopectina enquanto que no amido de maíze o polissacarídeo apresenta uma estrutura intermediária à da amilopectina e a amilose.



Onde,

- cadeia linear resíduos
glucose com ligação α -(1,4)

↓ ligações α -(1,6)
intercadeias

I cadeia interior

E cadeia exterior

R grupo redutor

Figura 2.2: Estrutura ramificada da amilopectina.

Tabela 2.1: Propriedades dos componentes do amido.

Propriedade	Amilose	Amilopectina
Estrutura geral	Essencialmente linear	Altamente ramificada
Comprimento médio cadeias (resíduos glucose)	10^2 - 10^3	20-30
Grau de Polimerização (resíduos glucose)	10^2 - 10^3	10^4 - 10^5
Coloração ao Iodeto	Azul profundo	Púrpura
$\lambda_{\text{máx}}$ (μm)	~660	~540
Solução	Retrogradação	Estável
Conversão em Maltose		
(a) β -amilase	~70	~55
(b) Isoamilase/ β -amilase	~100	~75

2.1.2 Degradação enzimática do amido

A importância em se conhecer a degradação enzimática do amido está no fato que, ao ser descartado no meio ambiente, seus produtos sofrerão degradação em um certo período de tempo, bem menor do que o tempo necessário para a degradação dos sintéticos. Para que essa degradação ocorra, é indispensável a presença de determinadas enzimas catalíticas no meio ambiente dos aterros. Em geral, estas enzimas são produzidas por vegetais ou por determinados microorganismos presentes no solo, os quais se alimentam dos produtos de degradação do amido. Assim, faremos uma breve descrição sobre as principais degradações enzimáticas do amido.

É fato conhecido que as ligações glucosídicas α -(1,4) - sofrem hidrólises aleatórias nos componentes do amido, causando uma pequena degradação nos grânulos. Como consequência o amido é transformado rapidamente em oligossacarídeos, com diminuição da viscosidade, turbidez e do poder de retenção do iodo. A segunda etapa do processo consiste em uma lenta degradação dos oligossacarídeos em maltose, α -dextrinas com grau de polimerização em torno de 5-10, e pequenas quantidades de glucose e maltotriose. As α -dextrinas citadas acima são polímeros ramificados, contendo a ligação α -1,6 de interligação das cadeias. A extensão da degradação depende da natureza da α -amilase, e, sobretudo, de sua concentração.

Por sua vez, a β -amilase ou amilase maltogênica catalisa a hidrólise em etapas de ligações alternadas na molécula de amilose, pois a ação enzimática é diminuída pela presença de outros tipos de ligações, tais como as intermoleculares. Na amilopectina somente as cadeias

exteriores são degradadas, tendo como produtos finais a maltose e a β -dextrina, a qual corresponde ao interior do polissacarídeo. O grau de conversão em maltose, isto é, o limite da β -amilólise depende do comprimento das cadeias externas.

A representação esquemática da hidrólise do amido pode ser vista na figura 2.3.

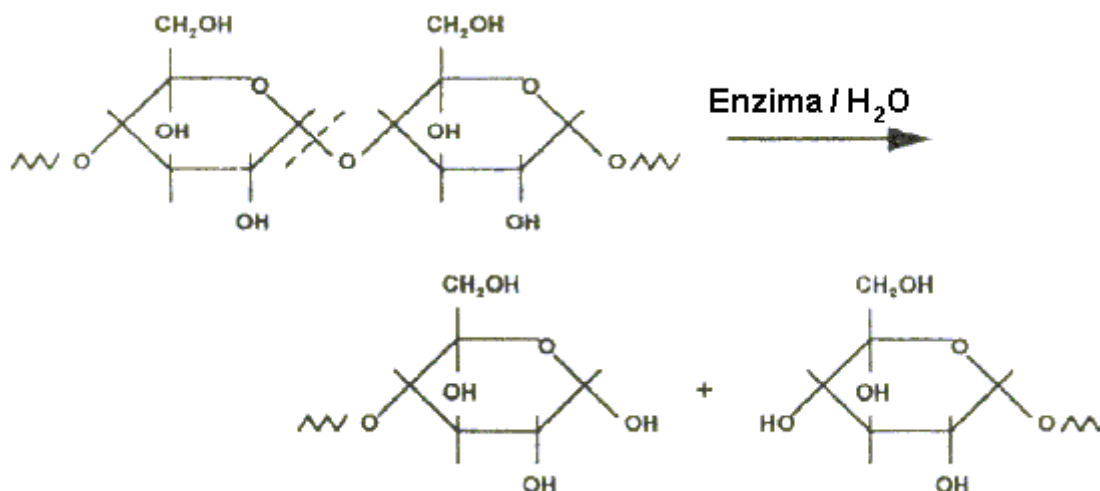


Figura 2.3: Representação esquemática da reação de hidrólise do amido.

Enquanto que as α e β -amilases ocorrem em plantas, um terceiro tipo de enzima ou γ -amilase, é encontrada em microorganismos e tecidos animais, tendo menor importância que as outras duas. A γ -amilase também catalisa reações de hidrólise de amido (polissacarídeos) em etapas, sendo que produz D-glucose como produto inicial.

As ligações α -glucosídicas também são degradadas por fosforilases e outras trans- α -glucosilases.

Apesar de sua importância, as enzimas acima citadas são incapazes de hidrolisar as ligações intercadeias α -(1,6). A enzima responsável pela hidrólise destas ligações foi isolada por Peat e outros em 1950-1, e denominada de R-enzima. Ela proporciona um maior grau de amilólise e um aumento no poder de retenção de iodo. A R-enzima, obtida a partir da batata e da vagem do feijão, foi posteriormente observada ser heterogênea contendo dois tipos de α -(1,6) glucosidases, as quais podem ser separadas por cromatografia. Uma destas ataca as amilopectinas, mas não age sobre as α -dextrinas, enquanto a outra tem ação antagônica. Estas enzimas são referidas como R-enzimas e dextrinases-limite, respectivamente. As enzimas de quebra de ramificações também foram isoladas de tecido animal e de leveduras. Estas, denominadas amilo-1,6-glucosidase e isoamilase, também hidrolisam as ligações α -(1,6) na amilopectina, mas diferem significativamente da R-enzima na sua especificidade. Recentemente, uma enzima chamada pullulanase, sintetizada pela bactéria *Aerobacter aerogenes*, mostrou hidrolisar ligações entre cadeias α -(1,6) na amilopectina, glicogênio e oligossacarídeos ramificados.

In vitro, é possível converter o amido por meio de amilases e R-enzimas em maltose, ou, além disso, por meio de uma glucosidase, em glucose, mas é duvidoso se esse caminho amilolítico é da maior significância in vivo.

2.1.3 Composição Cristalina e Grau de Cristalinidade

Segundo a visão de Hizuruki e Nikuni, e Montgomery e Senti [44], a micela do amido de batata é composta de amilopectina. Entretanto, se a amilopectina é preferencialmente degradada por ácido e o amido tratado com

ácido é ainda cristalino, observa-se que a amilopectina não está somente presente nos domínios cristalinos. Meyer et alli[44] acreditam que tais evidências apontam para a participação de ambos componentes em um cristal misto.

O grau de cristalinidade do amido é estimado em torno de 60%. Entretanto, baseando-se na sua reatividade química, ele é muito menos cristalino que a celulose natural, a qual possui cristalinidade de aproximadamente 70%. Isto pode ser esperado devido à diferença de solubilidade, sorção de água e resistência ao ataque ácido entre ambos.

Para amido de batata seco, as medidas de refração de raios-x mostraram aproximadamente 21% de cristalinidade, sendo que este valor sobe para 28% para o amido umidecido.

2.2 Polietileno[42,43,45]

O polietileno surgiu na década de 30, sendo primeiramente produzido na Inglaterra, pela ICI. Sua descoberta se deu através de um experimento inesperado: o gás etileno (e outros produtos químicos que permaneceram inertes) foi submetido a uma pressão de 1400 atm a 170°C, e, graças a traços de oxigênio, ocorreu o processo de polimerização.

Este polímero possui uma particularidade que o subdivide em basicamente três classes diferentes: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL). Esta divisão leva em conta a estrutura e propriedades do polímero obtido e será melhor descrita na seção 2.2.2.

2.2.1 Obtenção do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)

O processo de obtenção do PEBD consiste em submeter o etileno em reatores a pressões que variam de 1000 a 3400 atm e temperaturas na faixa de 150 a 300°C.

O início da polimerização se dá quando o oxigênio ataca o etileno, formando um peróxido. Impurezas no reator, tais como hidrogênio e acetileno, agem como transferidores de cadeia, e devem ser cuidadosamente removidos para se obter produtos de alto peso molecular.

Atualmente tem-se utilizado catalisadores metalocênicos, que são complexos de metais de transição, como o zircônio e o titânio, com o ânion ciclopentadienila. Dentre as principais vantagens deste processo, pode-se destacar: Polímeros com estreita distribuição de peso molecular e dimensão de cadeia, com altas resistências térmica e ao impacto, melhor estabilidade dimensional e transparência.

2.2.2 Estrutura e Propriedades

O polietileno pode ser classificado em três classes diferentes:

1. Polietileno de baixa densidade - polímero com ramificações longas, obtido a altas pressões de polimerização e catalisado por traços de O_2 .
2. Polietileno de alta densidade - polímero altamente linear, com poucas ramificações curtas, ele é obtido por catalisador Ziegler-Natta a baixas pressões.

3. Polietileno de baixa densidade linear - copolímero obtido através da adição de outra molécula, um alceno de 4, 6 ou 8 carbonos, para a obtenção de ramificações curtas uniformemente distribuídas, melhorando as propriedades do PEBD.

Para melhor visualizar a diferença entre o PEBD e o PEAD, pode-se comparar suas propriedades através da tabela 2.2.

Tabela 2.2: Comparação de propriedades PEBD / PEAD.

PROPRIEDADES	PEBD	PEAD
Densidade (g/cm ³)	0,91-0,95	0,941-0,965
T _m (°C)	105-110	130-135
T _g (°C)	---	---
Absorção Água (%)	<0,01	<0,01
Coef. Expansão (10 ⁻⁵ cm/cm.°C)	10-22	11-13
Cond. Térmica (10 ⁻⁴ J/s.cm.°C)	8	11-12,4
Calor Específico (J/°C.g)	0,55	0,55
Dureza (SHORE D)	41-50	60-70
Resistência Tração (Kgf/cm ²)	50-160	220-380
Alongamento Ruptura (%)	90-800	20-130
Temperatura Máxima Serviço (°C)	90-100	110-130

Estas propriedades podem ser explicadas pela estrutura dos polímeros: enquanto o PEBD possui ramificações longas, com cristalinidade entre 50 e 60%, o PEAD possui muito poucas

ramificações curtas, com grau de cristalinidade ao redor de 90%.

2.2.3 Aplicações

O PEBD é muito usado na extrusão de filmes: tubulares, termocontráteis, para uso agrícola, sacaria industrial e envase automático (principalmente leite). Também extruda-se o PEBD para revestimento de fios e cabos, como tubos lisos e corrugados e também como mangueiras.

Quanto às peças obtidas pelos processos de injeção e sopro, tem-se: frascos para soro, artigos farmacêuticos, utilidades domésticas em geral, frascos tipo "squeeze" e flexíveis em geral.

2.3 Breve Histórico dos Polímeros Biodegradáveis

Durante as décadas de 50-60 começaram a surgir os principais polímeros comerciais, usados atualmente na indústria de embalagens. Tendo em vista que estes polímeros foram programados para possuírem uma grande estabilidade à degradação ambiental, o acúmulo quase que incontrolável destes materiais em aterros foi o grande responsável pelo grande volume de lixo gerado.

Muito preocupada com este problema, a comunidade científica começou a pesquisar a partir da década de 70 a obtenção de polímeros biodegradáveis, ou seja, polímeros que quando sujeitos ao ataque de microorganismos do solo, decompõem-se em CO₂, H₂O e biomassa em condições aeróbicas e CH₄, CO₂ e biomassa em condições anaeróbicas [14].

Entretanto, a obtenção de novos produtos totalmente biodegradáveis iria requerer uma nova tecnologia, a qual iria encarecer o produto final, diminuindo seu potencial de uso industrial. Uma das soluções apresentadas seria a produção de materiais poliméricos parcialmente biodegradáveis, adicionando cargas ou blendando os polímeros sintéticos com materiais biodegradáveis[1-41].

Dentre os materiais sintéticos mais pesquisados está o polietileno de baixa densidade (PEBD), por ser o mais utilizado comercialmente para obtenção de filmes devido a seu baixo custo e sua adequada característica termo-mecânica. Dentre os polímeros naturais, há um interesse pela aplicação do amido nas formulações de polímeros biodegradáveis, devido a seu baixo custo, sua grande disponibilidade no mercado, o grande número de fontes renováveis, tais como: milho, arroz, mandioca, batata, trigo, etc. e também a sua alta capacidade de degradação ambiental. Sua adição pode ser feita de dois modos: mistura dos grânulos em seu estado natural ou fusão e blendagem das moléculas com outro polímero adequado, para que haja uma boa adesão interfacial entre o amido e a matriz.

Deste modo, o amido tem sido usado por vários anos como um aditivo para os plásticos, principalmente como carga para tornar os filmes impermeáveis à água, mas permeáveis à vapor d'água, bem como um agente potencializador da degradação das poliolefinas. Através da degradação do amido permite-se um maior contato do oxigênio e microorganismos com a poliolefina, desencadeando a degradação oxidativa e microbiológica da mesma.

Inúmeros estudos têm sido feitos em relação ao amido, principalmente sobre sua capacidade de absorção de água, sua resistência ao cisalhamento à quente e modificação de sua estrutura para melhorar sua capacidade de adesão superficial

com as poliolefinas, uma vez que as últimas são hidrofóbicas. Além desses, outras causas como: início de degradação da molécula a 150°C, colapso da molécula a 250°C e retrogradação a baixas temperaturas também são alvo de estudo dos cientistas. Pode-se dizer desta última como sendo a reorganização das ligações de hidrogênio, com um alinhamento da cadeia molecular durante o processo de resfriamento, podendo haver precipitação a menos de 10°C, o que aumenta a fragilidade do material devido ao aumento da cristalinidade.

O amido tem sido estudado para ser utilizado como carga para o polietileno, aumentando a biodegradabilidade deste plástico[44]. Quando as blendas eram depositadas no meio ambiente, vários microorganismos degradavam o amido, criando pequenas cavidades no material que permitiam sua desintegração em pedaços menores. Isto se deve a um aumento da área superficial do material, após a degradação do amido, possibilitando um maior acesso do oxigênio a todas as partes da amostra, e portanto sua oxidação[16].

Cientistas pesquisaram o tempo necessário para total desaparecimento do polietileno enterrado no solo, verificando que isso, provavelmente, acontece em torno de 300 anos[5,6]. Verificaram também que a massa molar numérica média (M_n) das partes afetadas teve redução de 50% em relação às não afetadas pelo solo, sendo este um comportamento não apresentado por outras poliolefinas.

Continuando seu trabalho, eles resolveram adicionar à formulação, além do amido, outros agentes indutores de degradação; tais como óleos vegetais e compostos organometálicos. Também utilizaram a radiação ultravioleta para induzir a quebra das cadeias. Como resultado, eles observaram que as formulações se degradam rapidamente e que tanto os aditivos, como a luz UV, aceleraram a degradação do

PEBD. Este comportamento foi principalmente observado através da alteração das propriedades mecânicas e térmicas e da modificação estrutural observada pelas análises feitas no espectrofotômetro de infravermelho das amostras.

Nesta linha, foram desenvolvidas blendas de LDPE ou PP contendo 40 a 50% em massa de amido plastificado com glicerol [17]; foi estudado o comportamento no solo (4 meses), sendo as blendas atacadas previamente com uma solução de 10% de hidróxido de sódio (NaOH) durante 5 dias à temperatura ambiente. Em todo estágio da degradação as estruturas supermoleculares das blendas foram investigadas por meio de SAXS e WAXS. Foi observado que durante a biodegradação no solo, 75% do amido inicial foi removido das blendas. Novo decréscimo de 80 a 85% do amido foi observado após o ataque com solução de NaOH. As medidas de WAXS mostraram que a biodegradação no solo não afeta a fase cristalina significativamente (LDPE 45% ou PP 55%). Entretanto, o tratamento químico adicional das blendas poliolefina-amido com uma solução de NaOH leva a um aumento de cristalinidade, tanto do LDPE (48%), como do PP (65%). As medidas de SAXS indicaram mudanças na heterogeneidade das blendas após o processo de degradação. Estas mudanças aparentemente proporcionaram uma depreciação do comportamento mecânico das blendas, gerando um aumento do alongamento na ruptura, o qual foi observado após os ensaios de biodegradação.

Em outro trabalho muito interessante foi estudada a degradação de filmes de polietileno ambientalmente degradáveis através do envelhecimento acelerado por irradiação e por termo-oxidação [18,19,20]. No primeiro caso, observou-se que formulações pró-oxidantes de blendas de LDPE/amido de milho, sem outros aditivos, irradiadas por períodos de 500hs, mostraram uma diminuição da resistência à tração de aproximadamente 30% do valor inicial. O alongamento

na ruptura para LDPE puro durante a irradiação decresceu de 650 para 500%, e a adição de amido e MB não alterou este valor. Após a irradiação, o decréscimo foi considerável – um valor médio de 60% sendo registrado para o alongamento na ruptura de LDPE-MB.

Para o caso da termo-oxidação [20], observou-se que as amostras contendo somente o pró-oxidante mostraram a maior susceptibilidade à degradação térmica durante o período de teste.

Em outro trabalho pesquisadores usaram também vários mecanismos de aceleração da degradação das blendas, como luz UV, pro-oxidantes e termo-oxidação. Observaram que a combinação destes três fatores mostrou-se melhor que o emprego de cada um deles em separado, sugerindo um efeito sinérgico[21].

Alguns pesquisadores têm pesquisado agentes compatibilizantes para melhorar a interface do PEBD com o amido, bem como a modificação de ambos [4,11,12,13,16,22].

A importância da água em relação ao amido foi investigada através da variação da quantidade de água e da procedência do amido antes e após a biodegradação das blendas e constataram, em todas as formulações, que o aumento da quantidade de água melhora as propriedades mecânicas, devido à plastificação do amido[14,15,36,37]. Entretanto, não correlacionaram as propriedades mecânicas de acordo com a procedência do amido (amido de arroz, batata, trigo).

Em outra corrente de estudos, alguns pesquisadores tentaram blendar o amido com outros materiais tais como o Poli(álcool vinílico) (PVOH) e o Poli(etileno-álcool vinílico) (EVOH), os quais possuem características de biodegradabilidade comprovadas por estudos apresentados em artigos [1]. A princípio, as blendas de PVOH/Amido não

apresentaram bons resultados, principalmente devido a grande absorção de água. Entretanto, a blenda EVOH/Amido apresentou bons resultados quanto à absorção de água, mas como no país não há produção deste polímero, seu potencial de aplicação é diminuído devido ao alto custo e pouca disponibilidade.

Outro objeto de estudo dos cientistas, na tentativa de obter-se materiais poliméricos parcialmente degradáveis, é o seu processamento, pois um processo inadequado pode tornar inviável a comercialização de um novo material. Em vista disso estudaram os efeitos da temperatura de extrusão e quantidade de água sobre as propriedades mecânicas de espumas baseadas em amido, com uma diminuição da compressibilidade volumétrica à medida que a temperatura e a água aumentam[23]. Entretanto, a taxa de relaxação de tensões aumenta, provavelmente devido à ação da água como agente plastificante.

Outros estudaram a blendagem de amido de milho com poli(etileno-acetato de viníla maleatado) (EVAMA) e Poli(etileno-g-anidrido maleico) (EMA) [24,25]. Verificaram que as amostras apresentaram uma grande absorção de água (em torno de 22-37% para EVAMA e 20-27% para o EMA no período de 3 meses), sendo que este equilíbrio variou de acordo com os parâmetros do processo: aumento da temperatura de fusão, da velocidade da rosca e contra-pressão elevou a quantidade de água absorvida no equilíbrio, enquanto a pressão de injeção a diminuiu.

A influência do tipo de amido no processamento de amidos termoplásticos também foi estudada[8]. Através do estudo das razões de amilose/amilopectina e dos resultados de ensaios mecânicos, concluíram que o amido é muito sensível a fragmentação, principalmente a fração amilopectina, de estrutura ramificada.

Outro ponto muito estudado pelos cientistas relaciona-se às propriedades finais das blendas e dos compósitos[26]. Estudaram a morfologia, as propriedades termomecânicas e a biodegradabilidade de blendas de LDPE-Amido, onde um agente de compatibilização, o acetato de amido (STAc), foi introduzido com o intuito de melhorar-se as propriedades finais das blendas. Eles observaram que as blendas sem STAc ou com 2,5% de STAc mostraram quase nenhuma aderência entre as fases, porém com 10% de STAc, a dispersão do amido teve um aumento de aderência com o LDPE.

Em outro trabalho a cristalinidade e a variação das propriedades mecânicas de amidos e polímeros sintéticos maleatados foram relacionadas usando a difração de raios-X de amplo ângulo para obter o grau de cristalinidade das amostras[27]; e ensaios de tração, flexão e de relaxação de tensão em blendas a 50 e -10°C. Puderam verificar que as amostras mantidas em 50°C apresentaram uma maior resistência à tração que as armazenadas à -10°C, e, que as amostras recém moldadas apresentaram uma maior taxa de relaxação de tensão do que as envelhecidas. Quanto à cristalinidade, as amostras de EVA/Amido não apresentaram nenhuma, enquanto as de polietileno apresentaram somente aquela relacionada ao polímero sintético, pois durante o processamento o amido funde e não mais recupera sua cristalinidade.

As propriedades térmicas, morfológicas e a razão amilopectina/amilose no amido, e sua influência nas propriedades das blendas também foram alvo de trabalho[28,29]. De acordo com os resultados obtidos, o aumento da amilopectina, cuja estrutura é altamente ramificada, eleva a energia necessária para o processamento, elevando o torque necessário também. Além disso, há uma maior absorção de água, e melhores propriedades mecânicas. Também

foi verificado que o aumento da amilopectina proporciona um aumento em Tg, prejudicando o processamento da amostra.

Um outro aspecto muito importante nestes estudos está diretamente relacionado à degradação ambiental destes materiais. Foram testados filmes de LDPE e HDPE carregados com amido até um máximo de 20% em peso em relação a sua biodegradação, sob diferentes condições ambientais[30]. As deteriorações física e química dos filmes de polietileno/amido, expostos a uma compostagem ambiental controlada, foram registradas e analisadas com respeito às diferentes evoluções de compostagem. Foram comparados com dados coletados em sistemas de cultura pura e em testes de escala de bancada, simulando um processo de bioestabilização aeróbico. Evidências são apresentadas na remoção parcial do amido dos diferentes filmes, como uma consequência da colonização massiva da superfície pelos microorganismos. A perda do amido é acompanhada por uma pequena, mas significativa, diminuição da massa molecular média e decréscimo na resistência mecânica. No caso de um teste de compostagem em um tempo prolongado, com condições severas de temperatura, uma pequena oxidação da matriz de polietileno pode ser observada por técnicas espectroscópicas. A eficiência dos sistemas de compostagem controlada pode ser reivindicada, avaliando condições reprodutíveis na bioestabilização acelerada de matéria putrescível, e, portanto, versatilidade na avaliação da degradação dos produtos plásticos.

A capacidade dos fungos e das espécies *Streptomyces* de atacar os plásticos biodegradáveis em estudos de cultura pura em frascos de agitação foi investigada[31]. Os pesquisadores usaram, para isso, plástico degradável de sacos descartados de polietileno com 6% de amido. Oito diferentes variedades de *Streptomyces* isolados e dois fungos *Mucor rouxii* NRRL 1835 e

Aspergillus flavus foram usados. Filmes de polietileno tratados termicamente por 10 dias foram quimicamente desinfetados e incubados em agitação de 125 rpm a 30°C em um meio de 0,65% de extrato de fermento para espécies de *Streptomyces*; e um meio de 3% de extrato de fermento (pH 5,5) para os fungos, por 1, 2 e 4 semanas com um controle não inoculado para cada tratamento. Enzimas ativas causaram mudanças nas propriedades mecânicas e no peso dos filmes.

Outra pesquisa usou técnicas tradicionais e novas para comparar suas utilidades na avaliação das exigências de biodegradabilidade feitas para os novos produtos plásticos biodegradáveis[32]. Para esta finalidade, incorporaram ao solo polietileno fotossensitizado, amido/polietileno, PVC altamente plastificado e filmes de PP. A biodegradação das amostras foi monitorada por três meses sob condições gerais favoráveis. Evolução de CO₂, recuperação do peso residual e perda de resistência à tração, foram suplementadas, para alguns filmes, por medidas de cromatografia a gás da perda de plastificante e medidas de GPC para avaliação de distribuição de peso molecular. Exposições ao sol de 6 a 12 semanas de PE fotossensitizado resultaram em danos fotoquímicos extensivos que falharam na mineralização subsequente no solo. Os filmes de 8% de amido em PE e o de PVC plastificado evoluíram significativa quantidade de CO₂ na biodegradação e perderam massa residual e resistência a tração, mas as medidas de GPC demonstraram que todas mudanças foram confinadas aos aditivos e os polímeros PE e PVC não foram degradados. Mediante os resultados, puderam concluir que a evolução de CO₂ é uma importante ferramenta para monitoramento da biodegradação de filmes plásticos, mas para filmes com aditivos precisa-se fazer uma confirmação com GPC. Entretanto, as ligações cruzadas fotoquímicas podem interferir no GPC para as medidas de biodegradação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão descritos os materiais usados nas formulações estudadas, bem como os métodos utilizados no processamento e caracterização das amostras.

3.1 MATERIAIS

Os materiais usados neste trabalho estão descritos a seguir:

1. Polietileno de Baixa Densidade DFD-4400 - Material doado pela Union Carbide do Brasil(atualmente DOW Química). Este tipo de PEBD é especialmente formulado para o uso em processos de extrusão, conforme indicam suas propriedades na Tabela 3.1. Não possui nenhum tipo de aditivo contra degradação, o que facilita seu uso em formulações ambientalmente degradáveis.
2. Amido de Milho (Maisena) - Material doado pela Corn Products do Brasil. Foi adicionado na matriz olefínica para induzir a biodegradação da última.
3. Amido de Milho Modificado - Foram fornecidos pela Corn Products do Brasil, dois tipos de amido, ambos acetilados, mas em graus diferentes: amido RD 125, com grau de acetilação em torno de 2,0%; amido RD 246, com grau de acetilação em torno de 0,7%.
4. Óleo vegetal comercial - Comprados no comércio, foram utilizados como plastificantes e indutores de biodegradação.

5. Estearato de alumínio - Doador pela Cognis, possui as mesmas funções do óleo vegetal.

Vale ainda ressaltar que o PEBD DFD-4400 foi pulverizado, para uso na forma de pó, pela Resinpó, firma de moagem e pulverização de polímeros, situada na cidade de Ferraz de Vasconcelos.

Tabela 3.1: Características técnicas do PEBD DFD-4400.

Propriedades	Unidades	Métodos ASTM D	Valores¹ DFD-4400A
Índice de Fluidez	g/10min	1238 (1)	2,2±0,5
Densidade	g/cm ³	1505	0,922±0,002
Massa Molar	g/mol	---	30.991
Resistência à Tração na Ruptura	MPa	638	10±1
Alongamento à Ruptura	%	638	500±50

¹ Valores fornecidos pela Union Carbide do Brasil.

3.2 MÉTODOS

Nesta subseção estão descritos todos os métodos referentes ao processamento e caracterização das formulações estudadas.

3.2.1 Processamento

Os componentes da formulação foram pesados um a um, e, então, adicionados em um recipiente onde foram misturados através da agitação manual. Vale ressaltar que a quantidade de aditivos adicionada foi de 1% em peso, tanto para o óleo vegetal quanto para o estearato de alumínio, em todas as formulações.

A seguir, a pré-mistura obtida é adicionada na extrusora Wortex-Munchy WED-32, com 30mm de diâmetro de rosca e razão L/D=32, cedida gentilmente pelo Instituto de Química da Unicamp, para o processamento das amostras.

O passo seguinte foi o ajuste das condições de processamento (temperaturas e rotação da rosca), através das condições observadas na literatura para o PEBD, visto que a matriz era constituída pelo mesmo.

A seguir, pode-se constatar os parâmetros usados no processamento de todas as formulações estudadas.

Tabela 3.2: Parâmetros de temperatura do processamento das formulações PEBD/Amido.

CONDIÇÃO	TEMPERATURAS (°C)				
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Programada	100	130	135	140	130
Real	100	129	135	140	129

A rotação da rosca no processamento de todas amostras foi de 150 rpm. O extrudado foi resfriado em banheira de água, sendo seu puxamento realizado manualmente.

A peletização do extrudado foi feita posteriormente, com alimentação manual do peletizador.

3.2.2 Preparação das Placas

Antes de preparar as placas, todas as amostras foram passadas através de uma calandra aquecida a 140°C, denominada de roll-mill, fabricada por William R. Thropp & Sons Division of J.M Lehamann Company INC, para melhor homogeneizar a carga dispersa na matriz, bem como retirar a água absorvida pelo amido durante a etapa de extrusão.

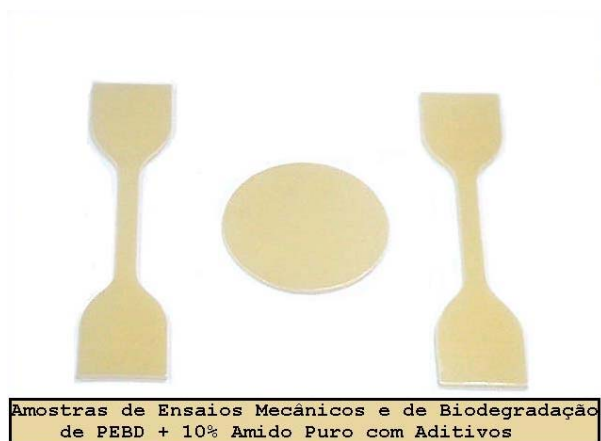
O passo seguinte consistiu na prensagem da massa resultante da calandragem, em uma prensa Luxor nº 2762 U.M. Cifali Construções Mecânicas LTDA. A partir deste ponto, foram confeccionados dois tipos de placas, de acordo com o ensaio a ser feito.

Para os testes mecânicos, as placas foram prensadas após 5 minutos de pré-aquecimento, a 30 ton de pressão e 165°C. O resfriamento foi controlado, a uma taxa de 15°C/min para proporcionar morfologias semelhantes e não interferir nos ensaios. As placas finais eram estampadas para a obtenção de corpos de prova tipo IV segundo a ASTM D-638, tendo ao redor de 2 mm de espessura.

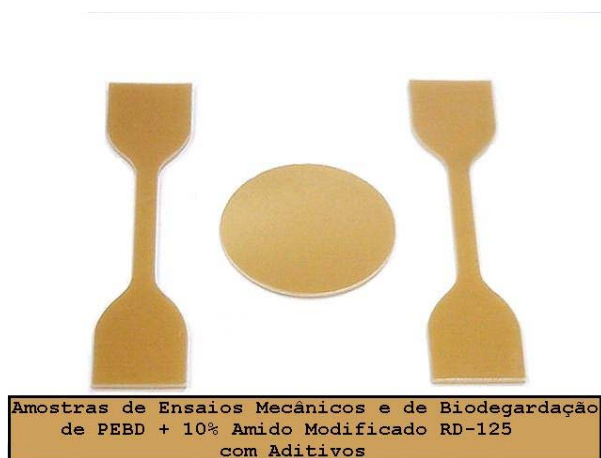
As placas do teste de biodegradação foram prensadas seguindo as mesmas condições descritas acima, somente mudando a taxa de resfriamento, que não foi controlada para a confecção destas, tornando o processo mais rápido. Nelas, foram estampados corpos de prova com 5 cm de diâmetro e espessura ao redor de 1 mm.

Os corpos de prova de biodegradação e ensaios mecânicos de tração podem ser visualizados na figura 3.1.

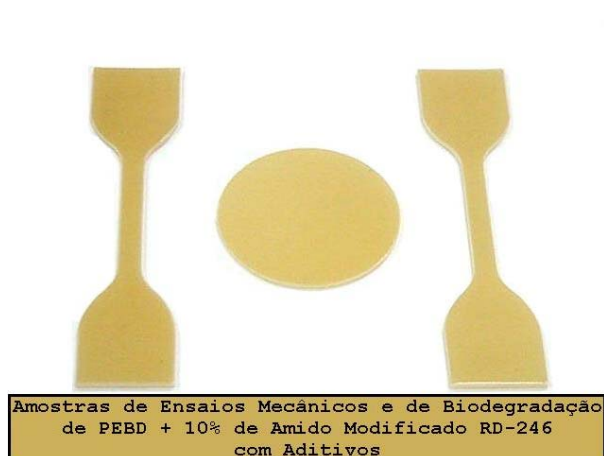
Cabe aqui mencionar que toda a etapa de preparação de placas foi executada na unidade de Cubatão da Union Carbide do Brasil.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.1: Foto dos corpos de prova processados.

3.2.3 Caracterização

As amostras foram caracterizadas através de análises mecânicas, morfológicas, térmicas e de biodegradação. A seguir estão listados as técnicas usadas e seu respectivo procedimento experimental. Uma breve descrição sobre as técnicas usadas pode ser encontrada nos anexos.

3.2.3.1 Análise Mecânica

Os ensaios mecânicos foram realizados no equipamento de ensaios universal EMIC DL-2000, com garras mecânicas. A capacidade máxima do aparelho é de 5000 Kgf.

Para a execução do ensaio, utilizou-se a célula de carga de 500 kN, uma vez que a de 50 kN estava sendo reparada.

As condições do ensaio foram determinadas através da norma ASTM D-638. Dentro desta ótica, chegou-se aos seguintes parâmetros:

- a. Velocidade de ensaio: 50 mm/min
- b. Temperatura do ensaio: $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- c. Umidade relativa do ar: $50\% \pm 5\%$

Notou-se, durante os ensaios, que a garra utilizada não era adequada, pois logo no começo das corridas houve escorregamento dos corpos de prova. Tentou-se corrigir este

problema com o uso de lixa para se prender o corpo de prova, o que não surtiu efeito algum.

3.2.3.2 Análise Morfológica

Este ensaio foi realizado no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JXA - 840-A, da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

A técnica de observação das amostras no MEV consiste basicamente das seguintes etapas:

- a. Fratura criogênica da espécie a ser analisada através da introdução da mesma em nitrogênio líquido para facilitar o processo.
- b. Fixação das espécies no porta amostra por meio de uma fita de carbono. Deve-se dispor as amostras de forma que as superfícies fraturadas estejam voltadas para fora do porta amostra, favorecendo sua observação.
- c. Recobrimento das amostras com uma delgada película de ouro, por 250 segundos, em um metalizador Balkers SCD-050. A voltagem do feixe eletrônico utilizada foi 10 kV. Este recobrimento é feito com o intuito de proporcionar contato elétrico entre a superfície a ser observada e o porta amostras.
- d. Introduzir o porta amostras dentro do MEV e retirar o ar presente na câmara, gerando vácuo para que se possa começar a observação da superfície fraturada.

O princípio da técnica está mais detalhado no Anexo A.4.

3.2.3.3 Análise Térmica

Os ensaios térmicos são subdivididos em três tipos diferentes: Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Análise Termo-Gravimétrica (TGA). Os métodos utilizados estão descritos a seguir.

3.2.3.3.1 Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)

Este teste foi realizado em um calorímetro da TA Instruments, modelo 2920, para a obtenção de parâmetros térmicos essenciais na caracterização das amostras, como T_m , T_c , ΔH_m e ΔH_c .

O procedimento adotado para as corridas de todas as amostras consistiu de um aquecimento de 20°C a 180°C, com uma rampa de 20°C/min, e posterior resfriamento até 20°C à mesma taxa.

O princípio da técnica está descrito no Anexo A.1.

3.2.3.3.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Esta análise foi realizada no analisador dinâmico da TA Instruments, modelo 2980. A técnica consistiu da variação de posição da amostra, com frequência de 1 Hz, e amplitude de movimento de 140 μm . O teste foi feito num intervalo de temperatura entre -145°C e 40°C, com rampa de aquecimento de 2°C/min, para a detecção adequada da temperatura de transição vítrea (T_g), conforme melhor descrito no Anexo A.2.

3.2.3.3.3 Análise Termo Gravimétrica (TGA)

Os ensaios termogravimétricos foram postos em prática na termobalança da TA Instruments, modelo 2960. Ele consistiu no aquecimento da amostra de 50°C a 175°C com a taxa de 20°C/min. À medida que as amostras eram aquecidas, monitorou-se a perda de massa. A partir disto, pode-se quantificar a quantidade de água presente nas amostras.

Um maior detalhamento da técnica pode ser observado no Anexo A.3.

3.2.3.4 Ensaio de Biodegradação

Para este teste foram preparados corpos de prova circulares de 5 cm de diâmetro para serem enterrados em solo previamente preparado com três diferentes tipos de pH: 7, 9 e 11. A composição deste está descrita na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Composição do solo usado no teste de biodegradação.

MATERIAL	QUANTIDADE (%)
Areia	23
Silte	23
Matéria Orgânica	23
Água Destilada	31

Segundo o método, as amostras são enterradas perpendicularmente ao solo. Ao serem retiradas, são

cuidadosamente lavadas em água corrente, secas com toalhas de papel absorvente e deixadas em repouso para que toda a água evapore de sua superfície.

A próxima etapa é o monitoramento da perda de massa através da medição em balança. Com todos dados obtidos, pode-se traçar os gráficos a fim de acompanhar o processo de biodegradação das formulações em estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os ensaios sob esforço de tração evidenciaram as modificações nas propriedades mecânicas das formulações estudadas, decorrentes da adição de uma segunda fase (constituída dos amidos puro e acetilados) numa matriz poliolefínica (PEBD).

Foram analisados os dados referentes à resistência e deformação nos pontos de máximo e de ruptura. A tabela 4.1 e Figuras 4.1 a 4.8 ilustram estes dados.

A não utilização de extensômetro na realização dos ensaios impediu a análise dos dados referentes ao módulo de elasticidade (Young) nas formulações, pois, como foram utilizadas garras mecânicas na execução do ensaio, não houve precisão suficientemente grande para se poder avaliar estes resultados, já que foi observado um escorregamento da amostra entre as garras no começo do ensaio. Isso poderia ser evitado com o uso do extensômetro. Nem o uso de artifícios, como prender a amostra com lixas, evitou este tipo de problema.

Outro fator que impediu o uso dos dados foi o software usado no aparelho, denominado de "M-TEST", o qual não permite a manipulação dos resultados obtidos no ensaio. Poder-se-ia suprimir os dados do escorregamento para obter-se os módulos de elasticidade das amostras, porém isso não foi feito porque o software não oferece este recurso.

Tabela 4.1: Resultados dos ensaios de tração para formulações de PEBD/Amido.

MATERIAL	σ_M (MPa)	ϵ_M (%)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
PEBD	12,00 $\pm$ 1,00	---	10,00 $\pm$ 1,00	500,00 $\pm$ 50,00
PEBD Aditivado	10,31 $\pm$ 0,24	72,45 $\pm$ 2,56	9,17 $\pm$ 0,30	91,18 $\pm$ 3,06
PEBD + Puro 5%	9,09 $\pm$ 0,40	24,06 $\pm$ 0,88	4,91 $\pm$ 1,24	323,90 $\pm$ 169,10
PEBD + Puro 10%	8,72 $\pm$ 0,12	26,06 $\pm$ 0,92	5,72 $\pm$ 0,75	128,30 $\pm$ 16,80
PEBD + Puro 20%	7,88 $\pm$ 0,30	26,23 $\pm$ 2,28	5,39 $\pm$ 0,48	102,10 $\pm$ 14,40
PEBD + RD 125 5%	10,07 $\pm$ 0,37	24,29 $\pm$ 0,67	5,55 $\pm$ 0,84	128,20 $\pm$ 29,95
PEBD + RD 125 10%	9,53 $\pm$ 0,24	22,58 $\pm$ 1,07	5,73 $\pm$ 1,68	96,95 $\pm$ 12,45
PEBD + RD 125 20%	8,88 $\pm$ 0,16	17,29 $\pm$ 0,39	5,97 $\pm$ 0,56	64,19 $\pm$ 8,27
PEBD + RD 246 5%	9,76 $\pm$ 0,05	25,49 $\pm$ 1,24	5,70 $\pm$ 0,77	209,20 $\pm$ 56,70
PEBD + RD 246 10%	9,60 $\pm$ 0,17	23,89 $\pm$ 1,25	5,95 $\pm$ 0,57	96,62 $\pm$ 19,63
PEBD + RD 246 20%	8,97 $\pm$ 0,15	18,48 $\pm$ 1,12	6,28 $\pm$ 0,25	68,61 $\pm$ 7,78

¹ Dados fornecidos pela Union Carbide do Brasil

A seguir, são apresentadas as figuras mostrando as correlações, sem, no entanto, considerar os desvios encontrados.

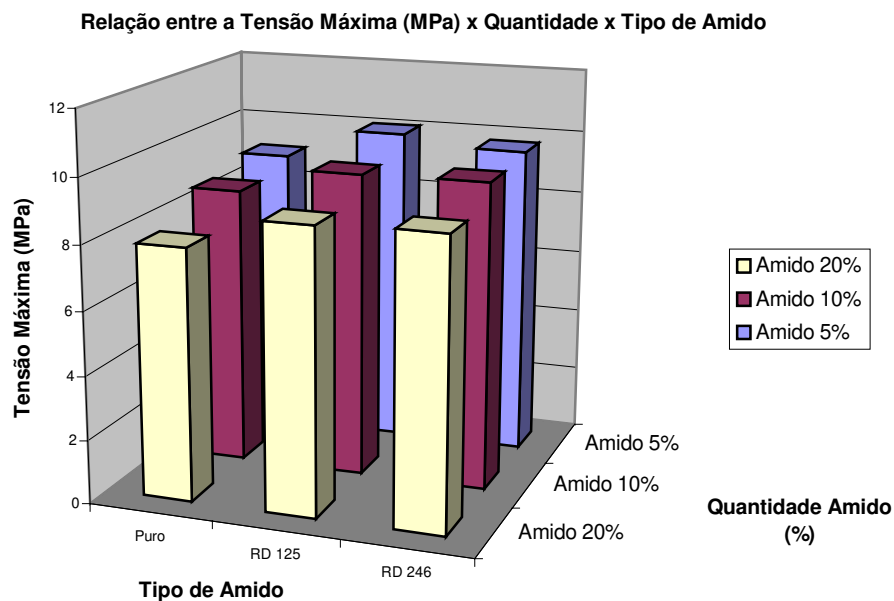


Figura 4.1: Correlação entre tensão máxima x tipo de amido x quantidade de amido nas formulações de PEBD/Amido.

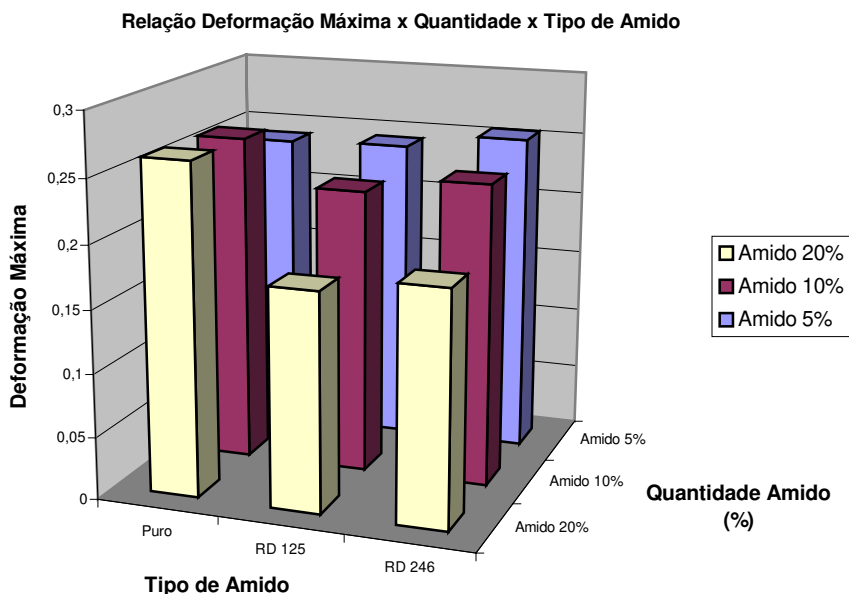


Figura 4.2: Correlação entre deformação máxima x tipo de amido x quantidade de amido nas formulações de PEBD/Amido.

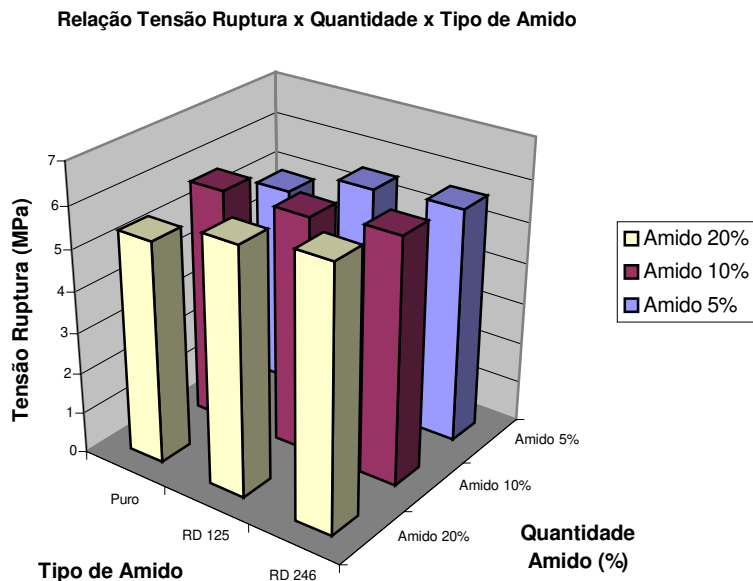


Figura 4.3: Correlação entre tensão ruptura x tipo de amido x quantidade de amido nas formulações de PEBD/Amido.

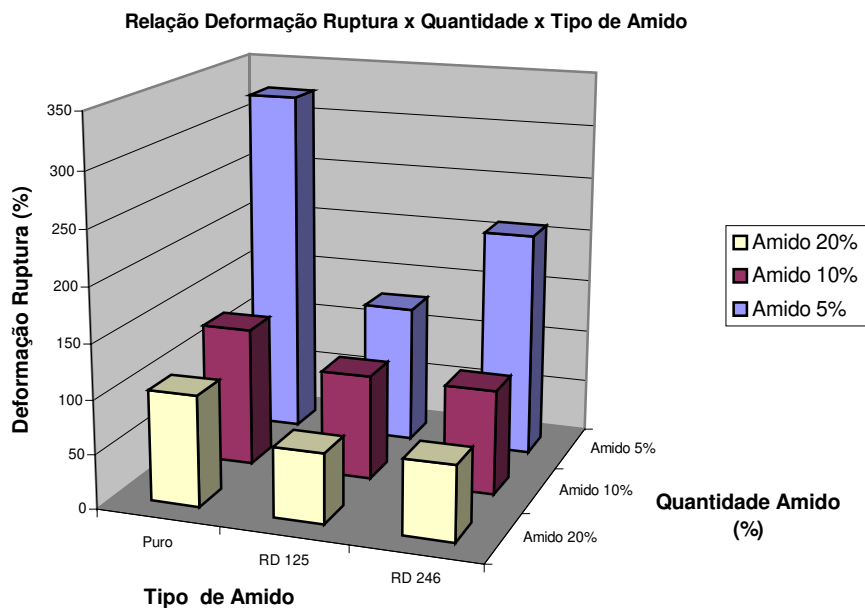


Figura 4.4: Correlação entre deformação ruptura x tipo de amido x quantidade de amido nas formulações de PEBD/Amido.

Segundo os dados obtidos para as tensões máximas (σ_m) na Tabela 4.1, nota-se que um aumento na quantidade de amido adicionada à matriz diminui seu valor, levantando fortes indícios de que o amido age como um nucleador de tensões na matriz e também altera o grau de cristalinidade do PEBD, diminuindo-o. Como consequência, a capacidade do material de resistir à tração durante a deformação inicial foi diminuída. Esperava-se que as amostras que continham amido com maior grau de acetilação apresentassem σ_m maior, sugerindo uma melhor adesão interfacial PEBD/Amido, decorrente do decréscimo da hidrofiliabilidade do amido, o que contribuiria para um aumento de compatibilidade entre as fases. No entanto, observou-se somente uma tendência, pois os valores de σ_m estão praticamente iguais, considerando-se os desvios do ensaio.

No que se refere à deformação máxima, as amostras de PEBD/Amido puro apresentaram comportamento distinto das amostras com amido acetilado. A adição de 20% de amido acetilado às formulações, causou decréscimo na deformação. Neste caso, a concentração de tensão e o ancoramento das moléculas de PEBD pelo amido acetilado são preponderantes, como se observa nas micrografias (seção 4.2). No que se refere ao PEBD com amido puro, as deformações obtidas são praticamente constantes para as três formulações, levando-se em conta os desvios da análise.

Quanto aos dados referentes ao ponto de ruptura das amostras, foram notados os seguintes comportamentos.

Na tensão de ruptura, em todas as amostras, houve uma manutenção no valor de σ_r à medida que acrescentava-se mais amido à matriz. Este comportamento é diferente ao da resistência máxima, que diminui com o aumento de amido, pois antes de σ_m praticamente tem-se deformação elástica, ao passo

que após esta região, a deformação é totalmente plástica. Na deformação elástica o grau de cristalinidade influencia muito mais no resultado, e como ela diminui em função do aumento da quantidade de amido adicionado, a resistência máxima também decresce.

Entretanto, na deformação plástica, o ancoramento das moléculas pelo amido tem maior influência que a cristalinidade, mantendo o valor de σ_r mesmo com o aumento de amido na matriz, deixando no entanto, os valores dos desvios bem maiores que σ_m .

Ainda pode-se perceber que as formulações que continham os amidos RD 125 e RD 246 possuíam maior σ_m , sendo este fato explicado pela maior adesão interfacial das amostras acetiladas, o que pode ser confirmado pelas micrografias das amostras (figuras 4.9 a 4.27).

A deformação na ruptura tem comportamento similar à deformação máxima, com maior fragilidade das amostras que continham mais amido. Isto já era esperado devido ao acúmulo de tensões ocasionado pelas inclusões na matriz. Notou-se também que as amostras acetiladas possuem alongamento menor que aquelas de amido puro, sendo isto devido à maior adesão interfacial que ancora as moléculas da matriz, evitando um maior escoamento das moléculas.

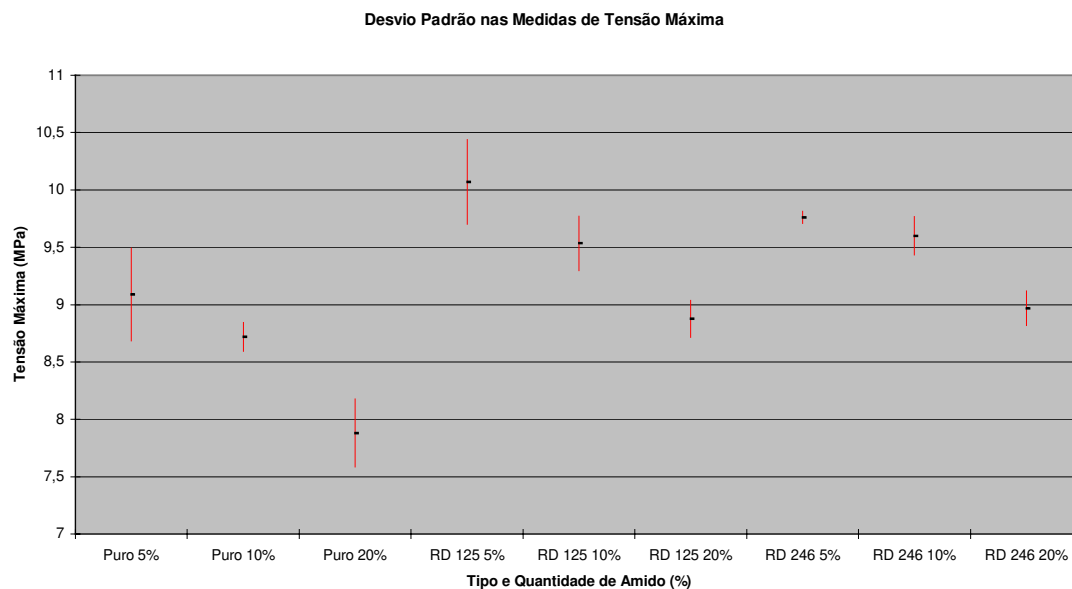


Figura 4.5: Média e desvio padrão das medidas de tensão máxima de todas as amostras de PEBD/Amido.

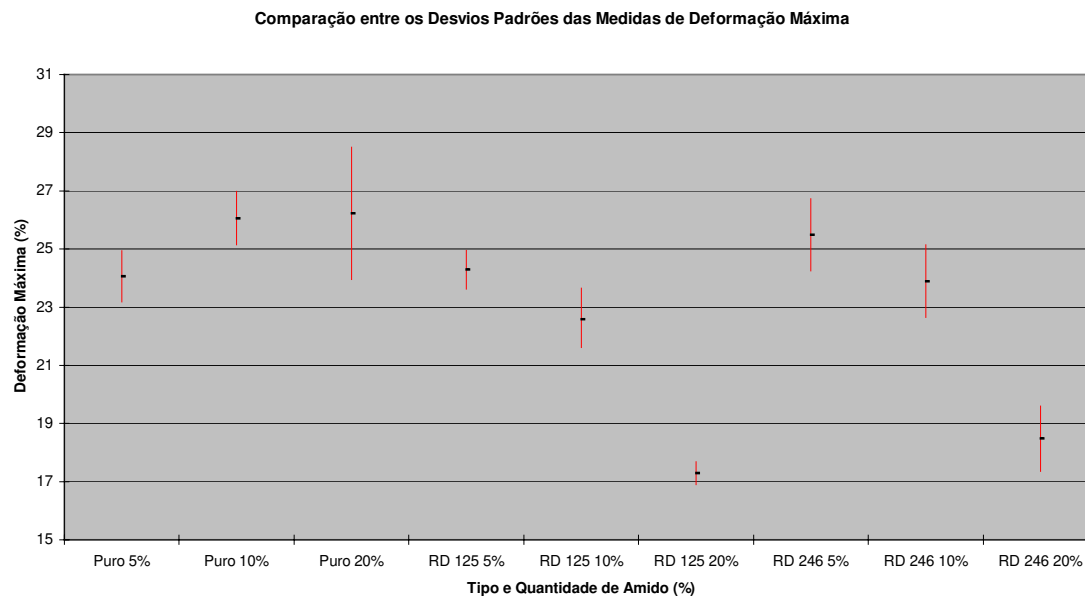


Figura 4.6: Média e desvio padrão das medidas de deformação máxima de todas as amostras de PEBD/Amido.

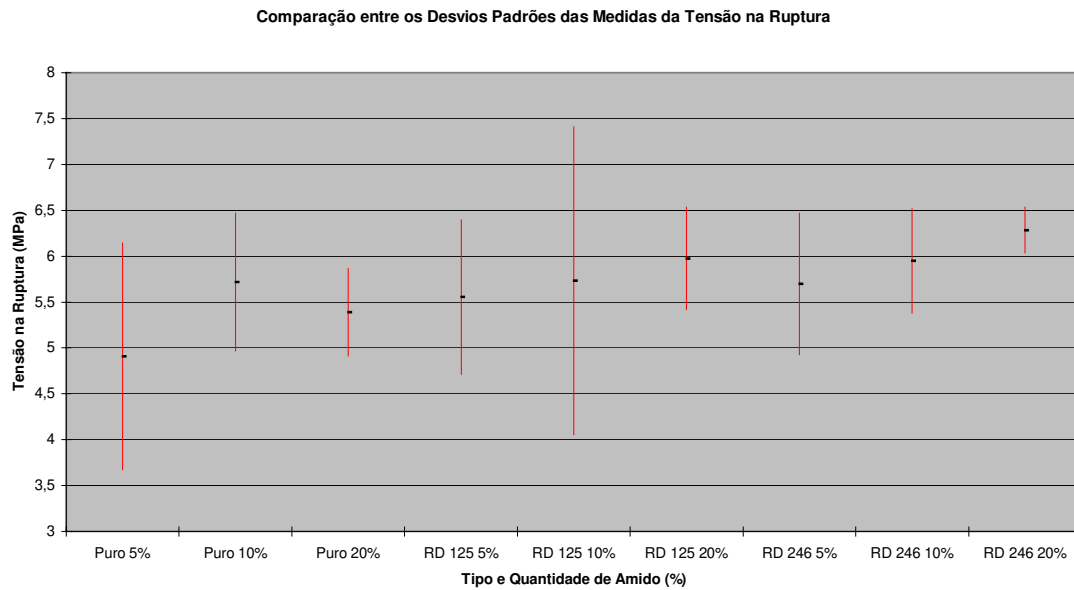


Figura 4.7: Média e desvio padrão das medidas de tensão na ruptura de todas as amostras de PEBD/Amido.

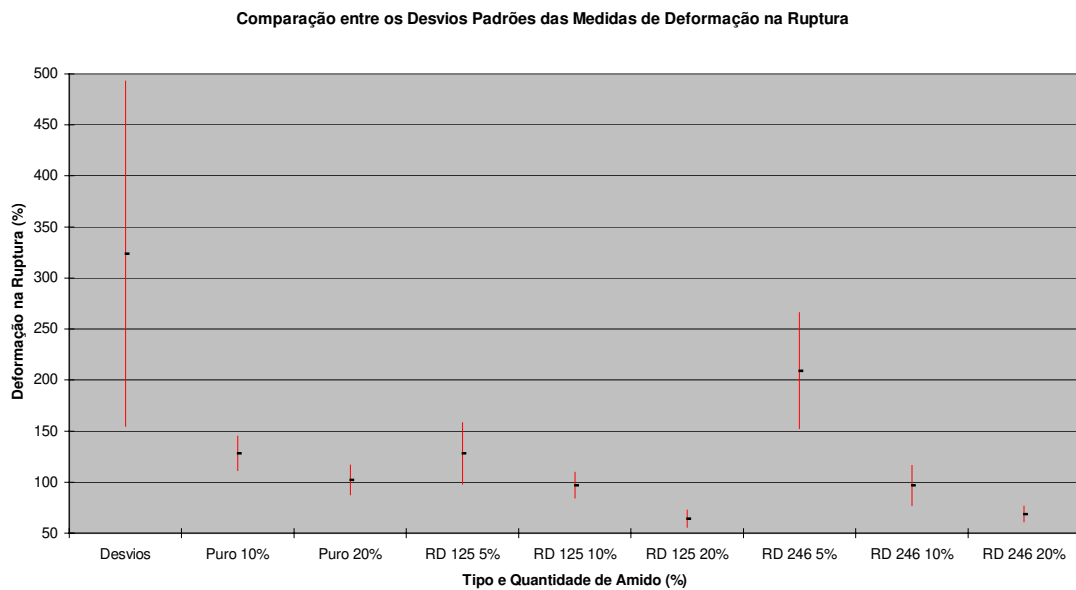


Figura 4.8: Média e desvio padrão das medidas de deformação na ruptura de todas as amostras de PEBD/Amido.

Com relação ao desvio padrão ocorrido durante os ensaios de tração, pode-se notar dois tipos de erros diferentes: o desvio padrão dos dados referentes ao ponto de máximo da curva tensão x deformação; e aquele observado no ponto de ruptura do material.

Os erros das medidas de tensão e de deformação máximas no ensaio de tração giraram em torno de 0,5 a 4% e 2 a 8% respectivamente (vide tabela 4.1).

Entretanto, na ruptura os erros tornam-se muito maiores. Pode-se citar que para a tensão este ficou entre 4 a 30%, enquanto para a deformação o valor esteve na faixa de 11 a 53%, conforme tabela 4.1.

Este comportamento observado nos dados do desvio padrão pode ser explicado pelos fenômenos associados a tais pontos. No de máximo, praticamente toda deformação, ocorrida até o momento da leitura, é elástica, estando muito mais relacionada com a cristalinidade do sistema e sua adesão interfacial, do que propriamente com a concentração de tensões provocada pelo amido e sua má distribuição pela matriz (vide figuras 4.9 a 4.28).

Na ruptura do material, o agravamento do erro nas medidas se deve à deformação plástica do material. Isto porque, durante a fase de deformação plástica, a concentração de tensões torna-se a principal indutora de formação das trincas, pois nas proximidades das inclusões de amido há tensões residuais provocadas pela deformação da matriz, não acompanhadas pela deformação do amido, gerando má adesão interfacial. Aliando-se a este fenômeno uma má distribuição de fases pode levar uma amostra a se comportar de maneira muito diferente da outra, gerando erros mais acentuados.

Estes pontos podem ser observados nas micrografias 4.9 a 4.27. Nota-se que nos sistemas que contém menores

quantidades de amido, há a formação de regiões com muitas inclusões e também regiões sem a presença de amido, tornando os resultados menos acurados.

4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada não somente como ferramenta para se analisar a morfologia das amostras, mas também como uma técnica complementar aos ensaios mecânicos e térmicos, onde se buscou identificar alguns pontos não compreendidos somente com as análises acima citadas. Seguem abaixo as fotomicrografias obtidas.

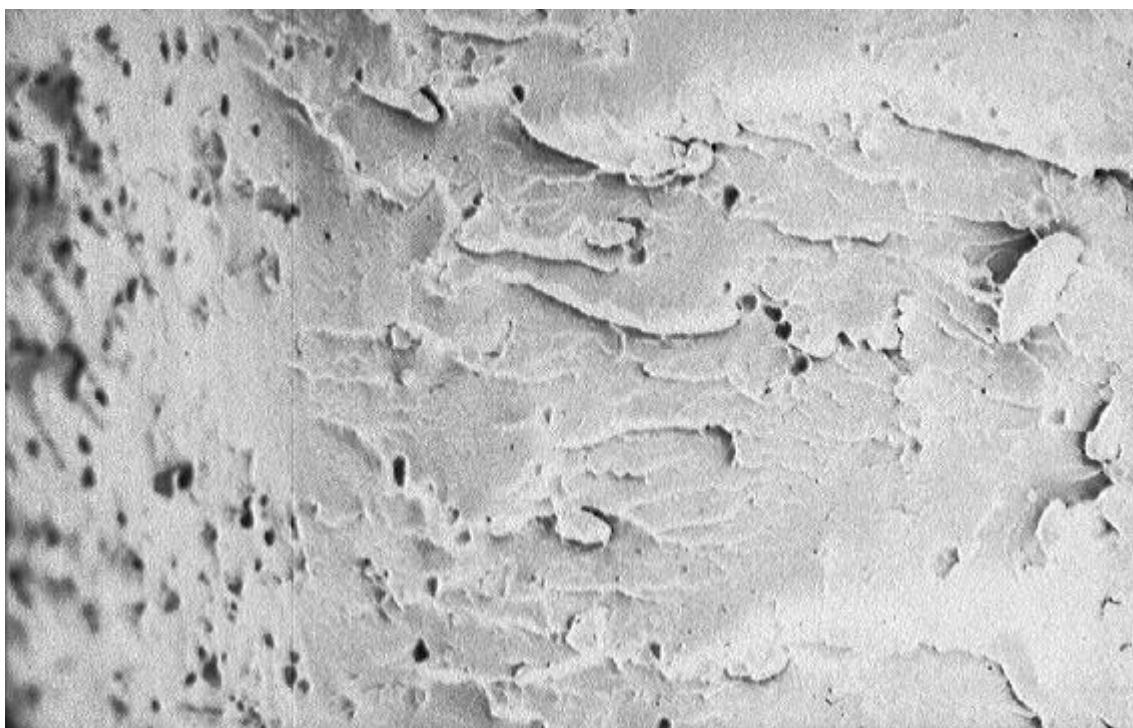


Figura 4.9: Micrografia da amostra de PEBD/Amido Puro 5%, com aumento de 220x obtido por MEV.

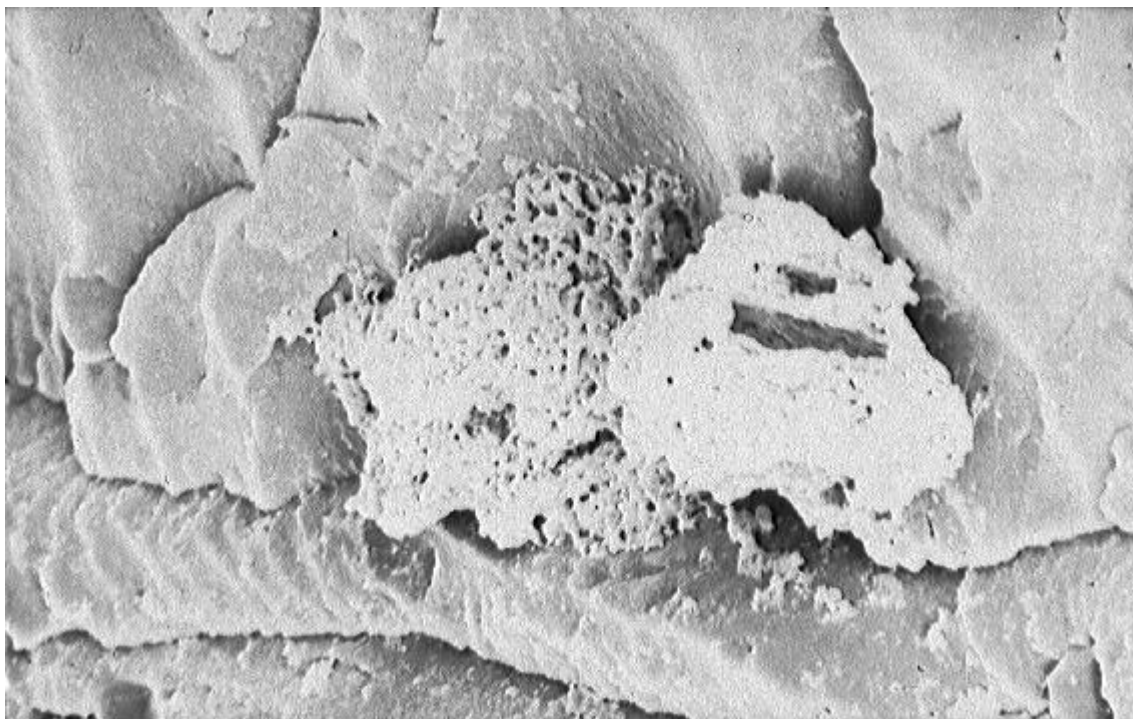


Figura 4.10: Micrografia da amostra de PEBD/Amido Puro 5%, com aumento de 1100x obtido por MEV.

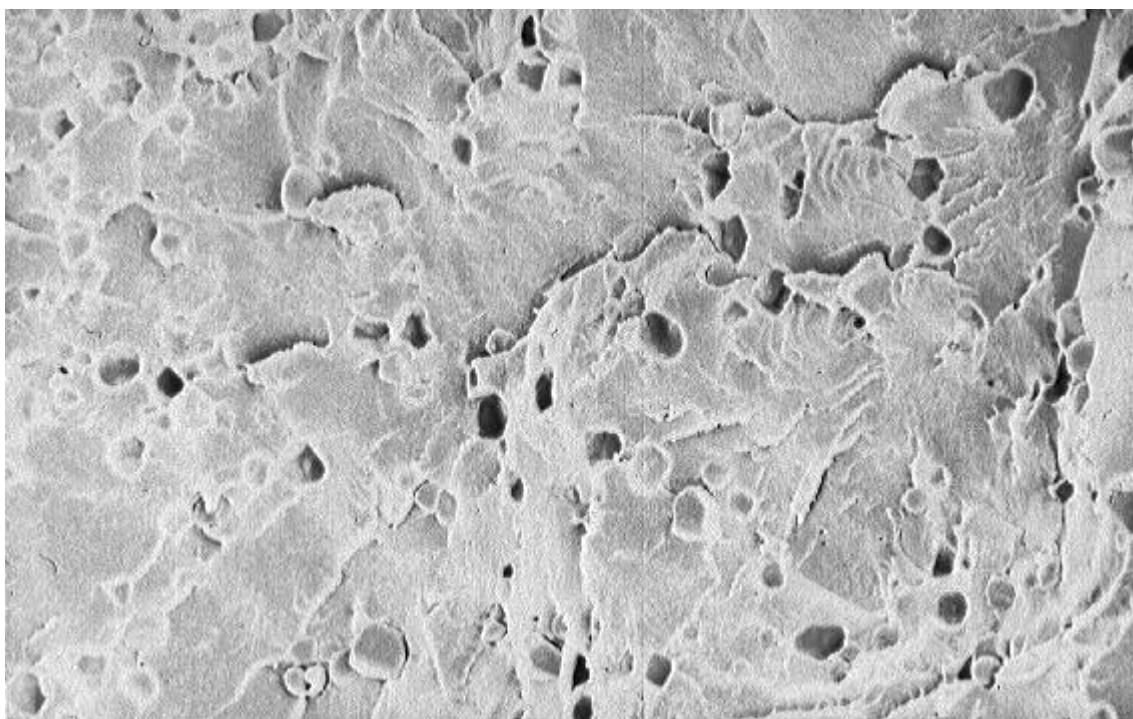


Figura 4.11: Micrografia da amostra de PEBD/Amido Puro 10%, com aumento de 350x obtido por MEV.

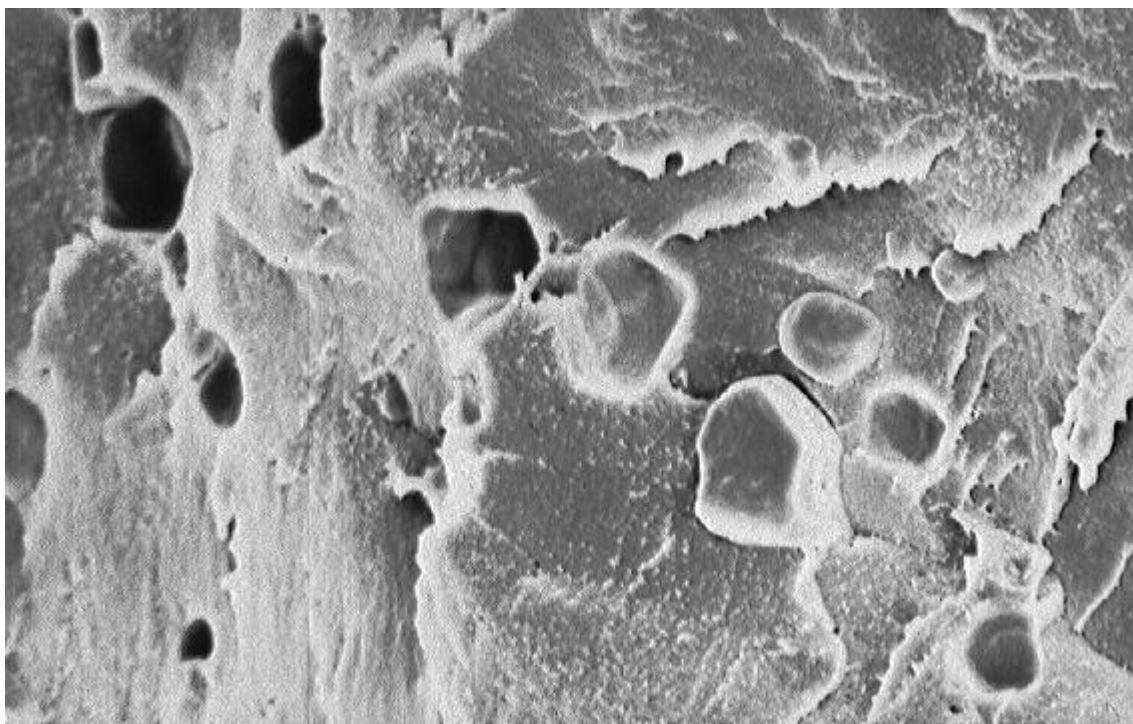


Figura 4.12: Micrografia da amostra de PEBD/Amido Puro 10%, com aumento de 1100x obtido por MEV.

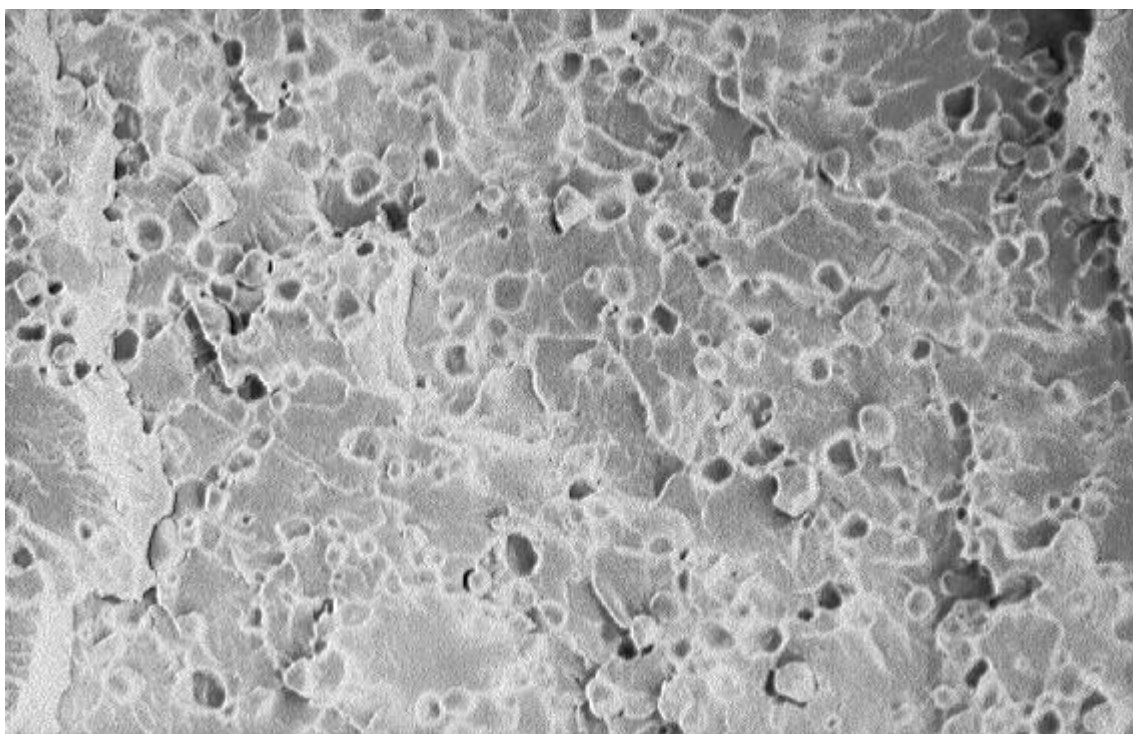


Figura 4.13: Micrografia da amostra de PEBD/Amido Puro 20%, com aumento de 300x obtido por MEV.

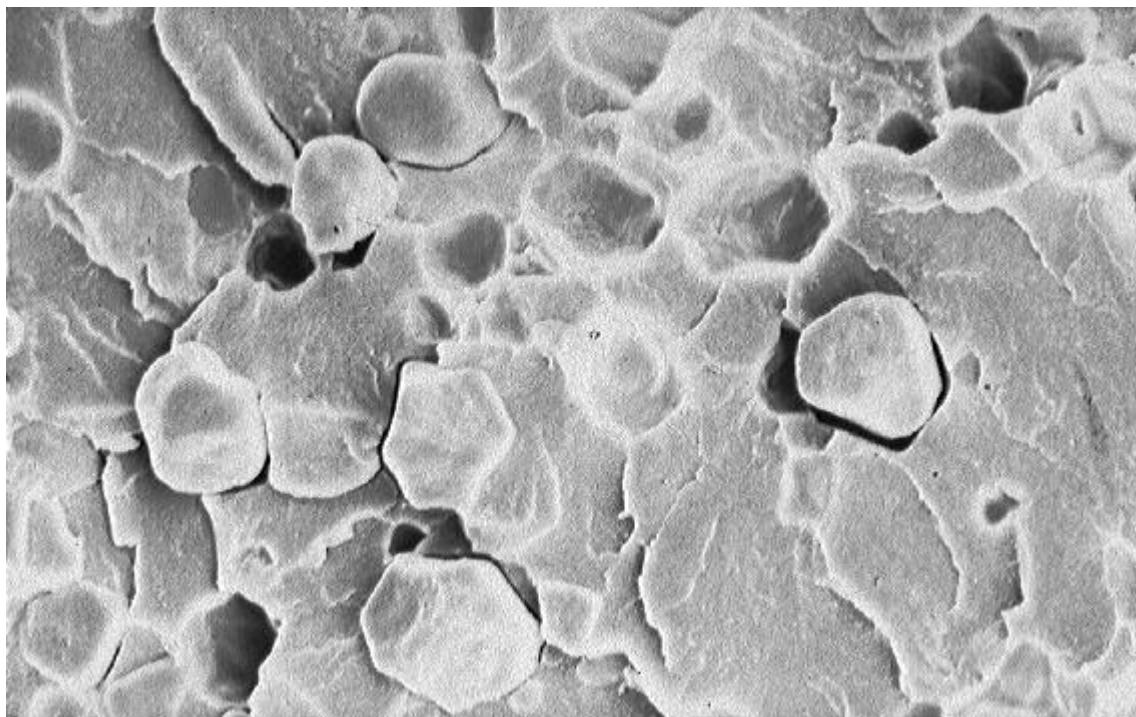


Figura 4.14: Micrografia da amostra de PEBD/Amido Puro 20%, com aumento de 1100x obtido por MEV.

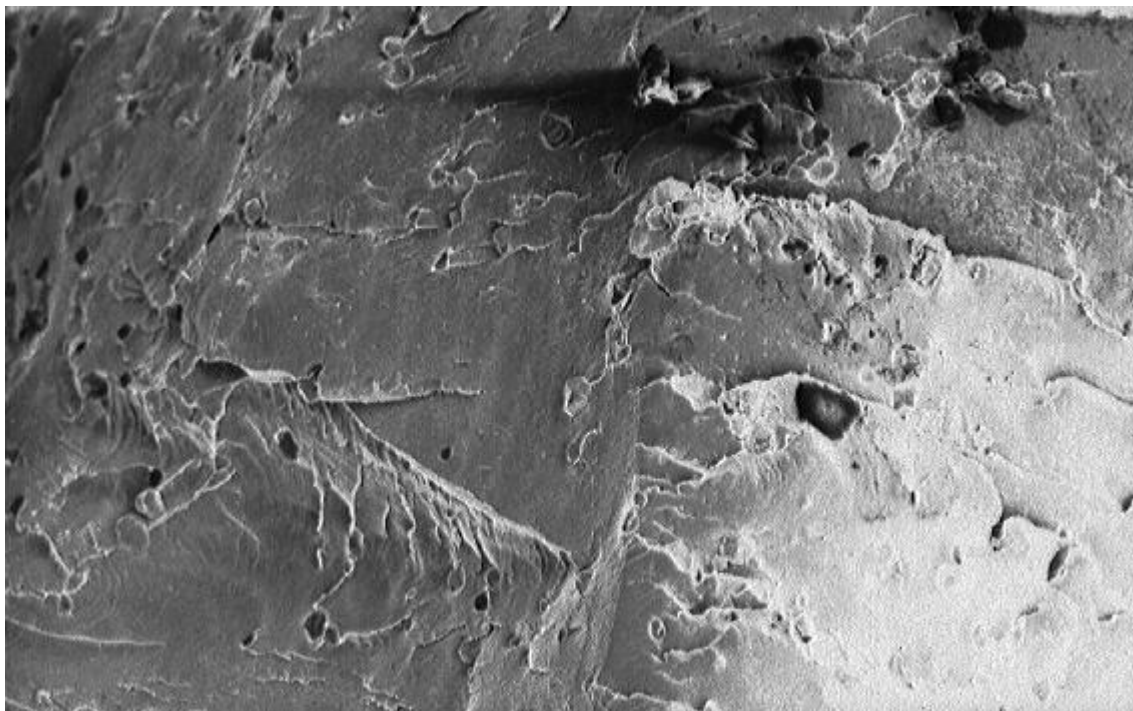


Figura 4.15: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD 125 5%, com aumento de 200x obtido por MEV.

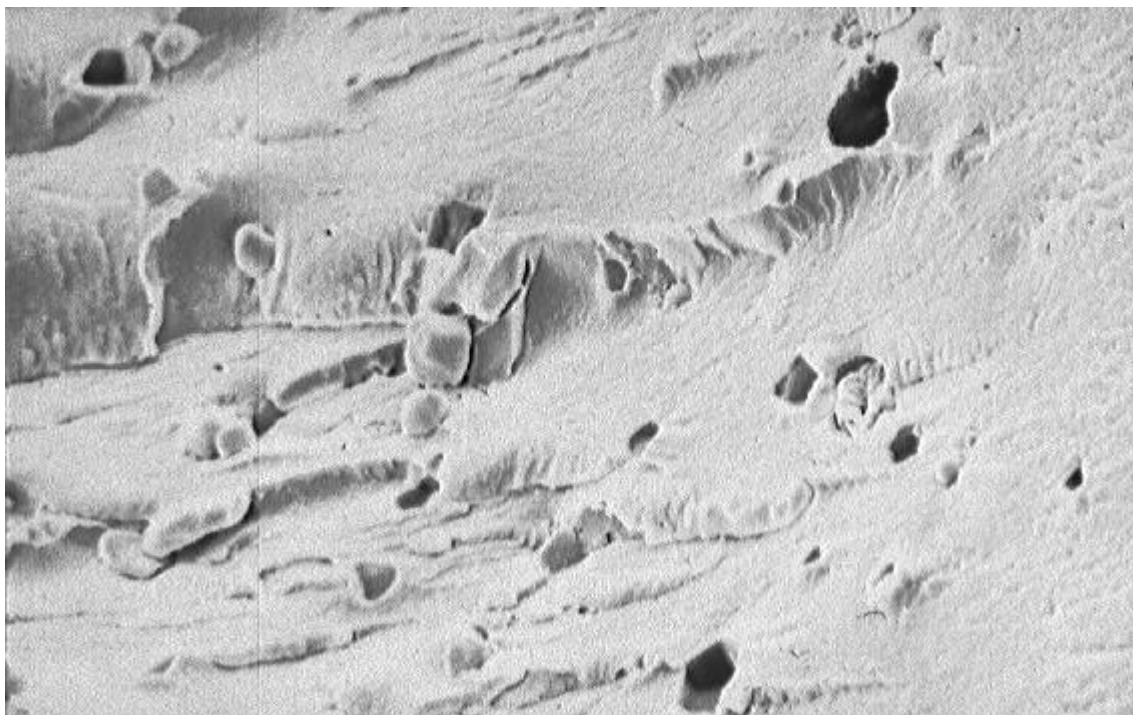


Figura 4.16: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD 125 5%, com aumento de 500x obtido por MEV.

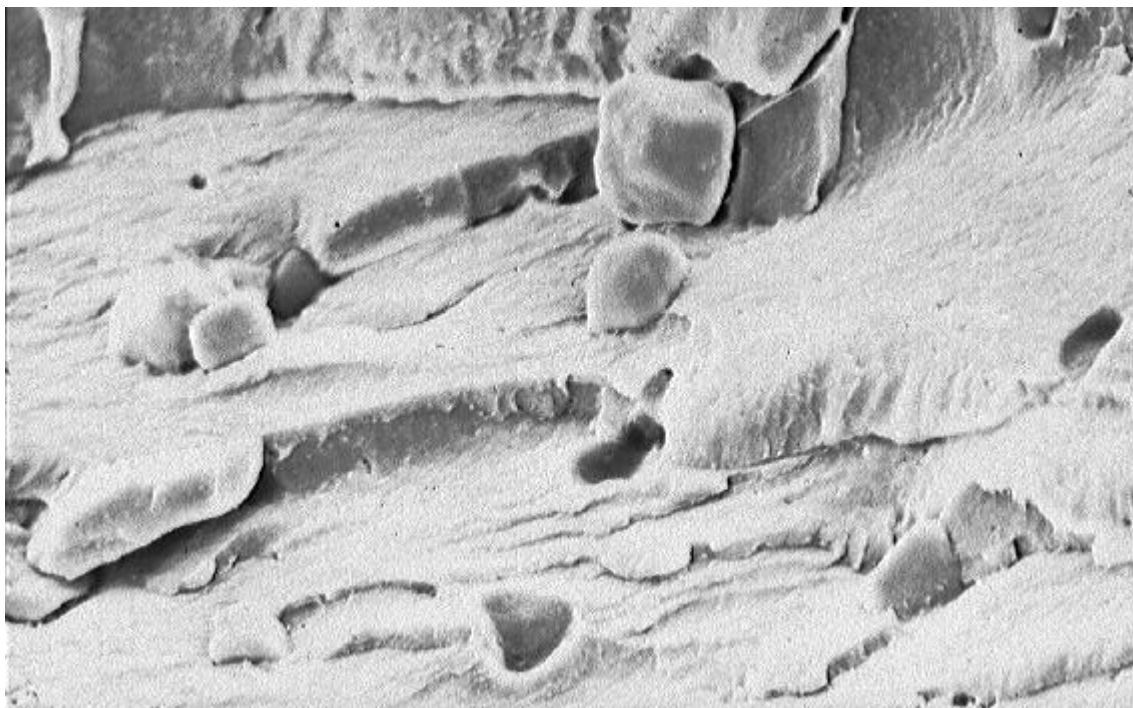


Figura 4.17: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD 125 5%, com aumento de 1100x obtido por MEV.

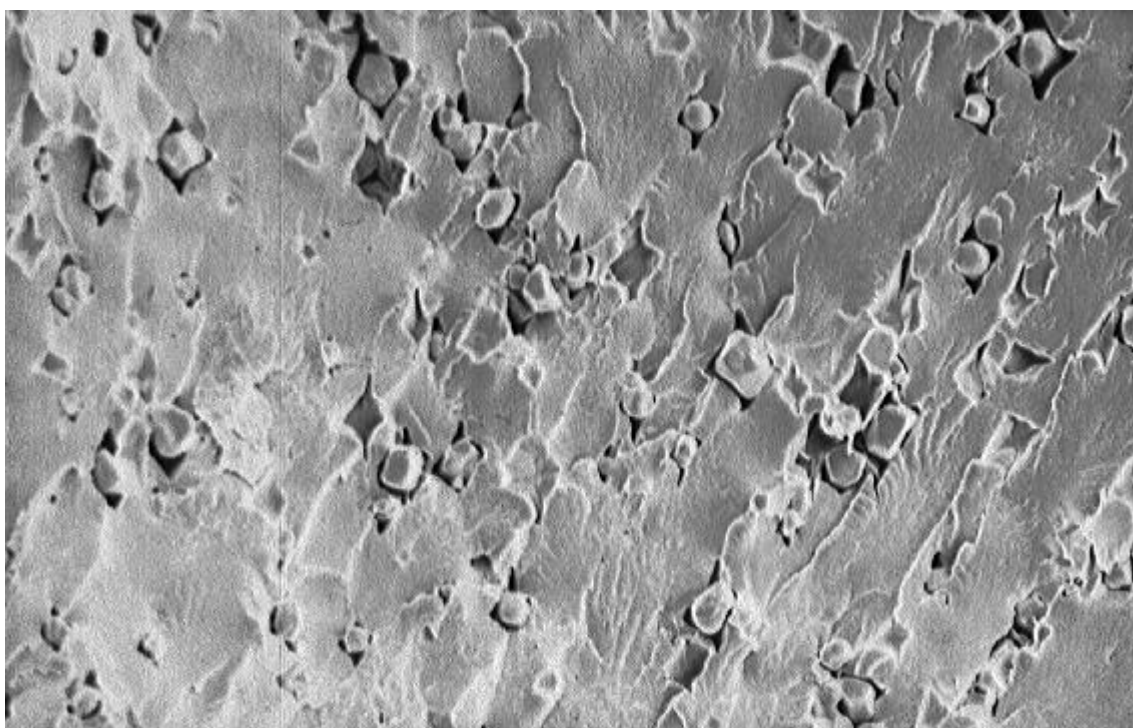


Figura 4.18: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD125 10%, com aumento de 300x obtido por MEV.

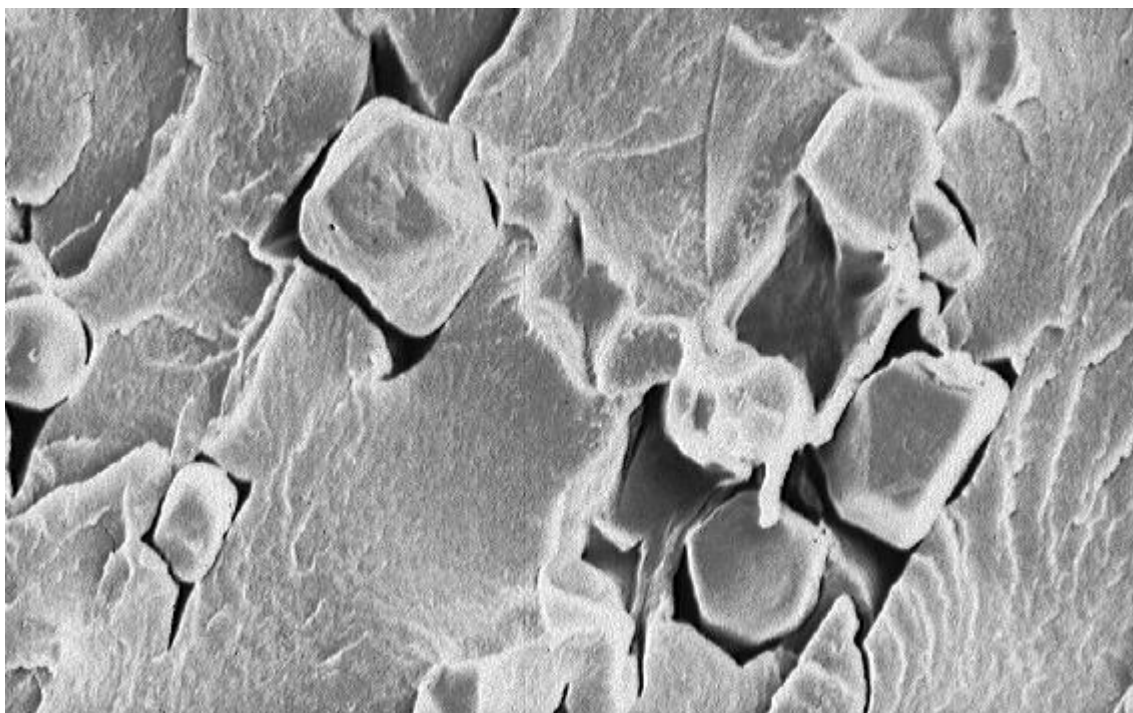


Figura 4.19: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD125 10%, com aumento de 1100x obtido por MEV.

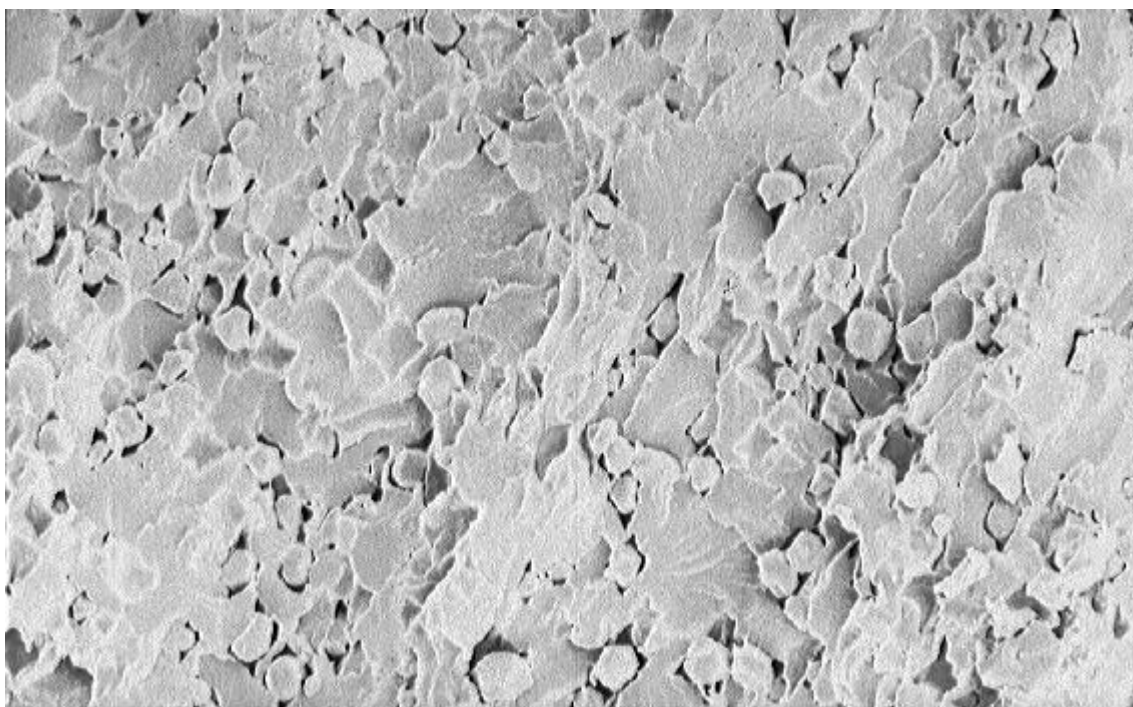


Figura 4.20: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD125 20%, com aumento de 300x obtido por MEV.

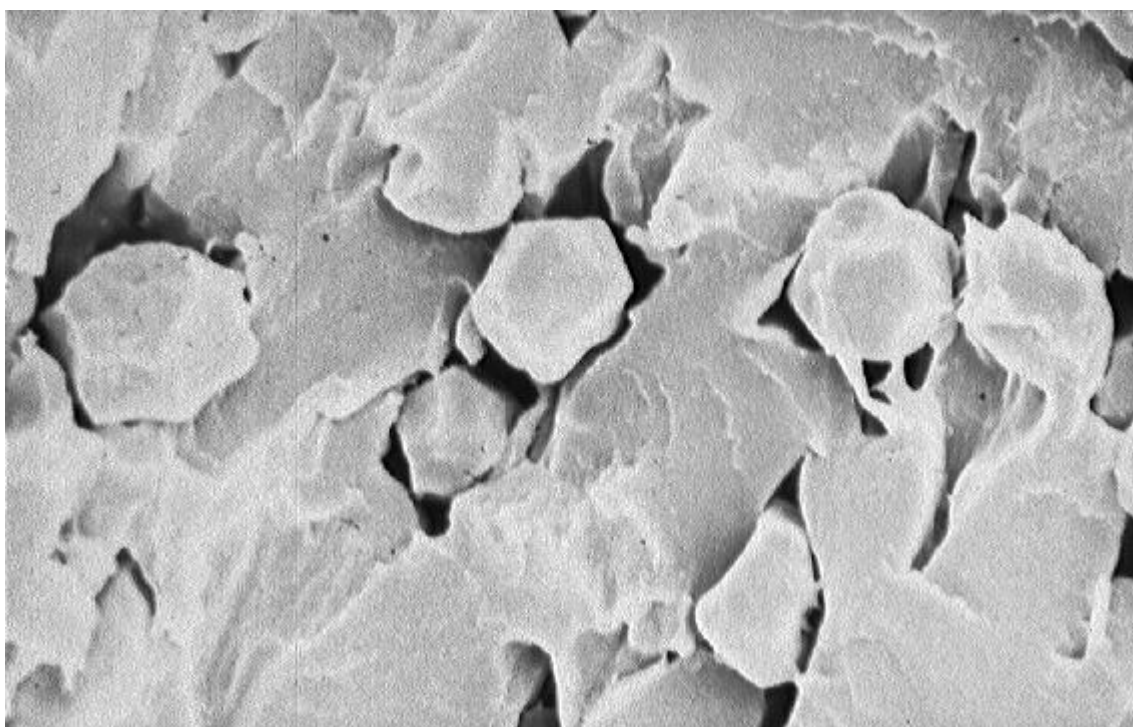


Figura 4.21: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD125 20%, com aumento de 1100x obtido por MEV.

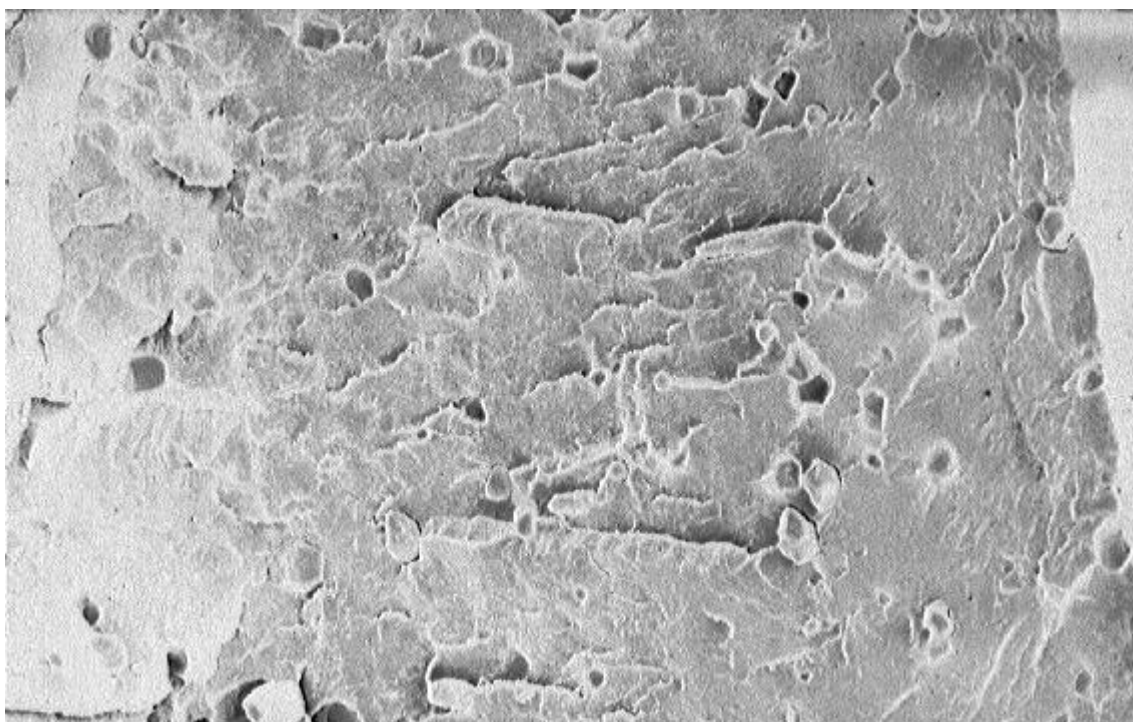


Figura 4.22: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD246 5%, com aumento de 300x obtido por MEV.

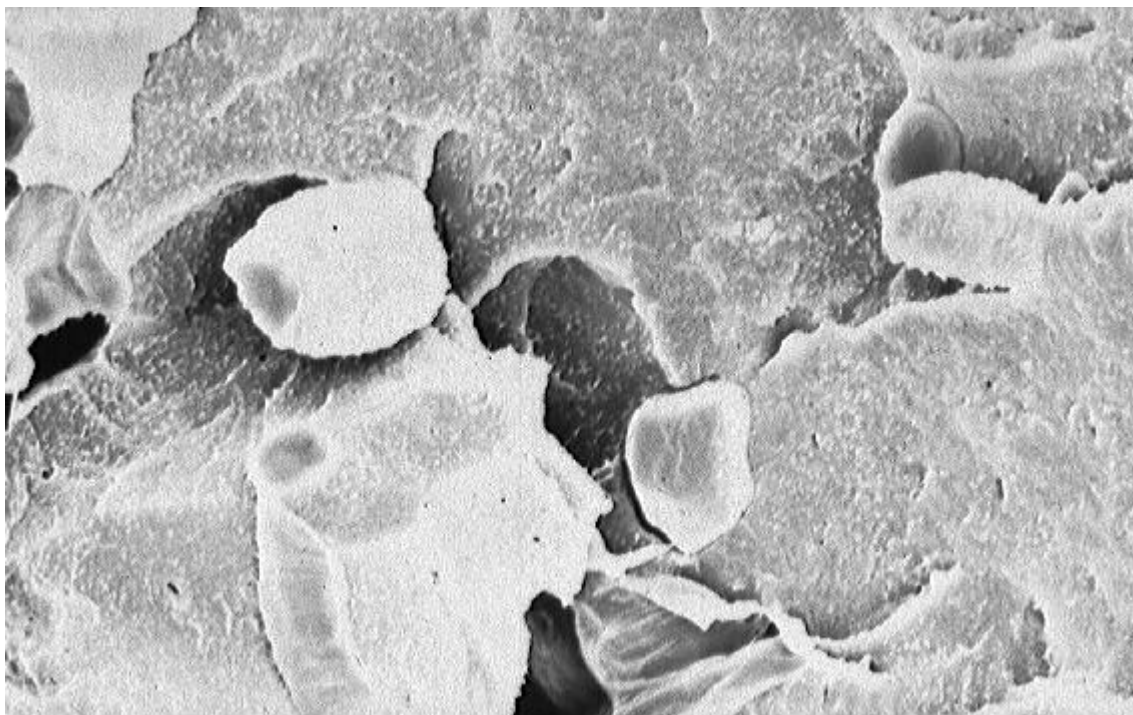


Figura 4.23: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD246 5%, com aumento de 1100x obtido por MEV.

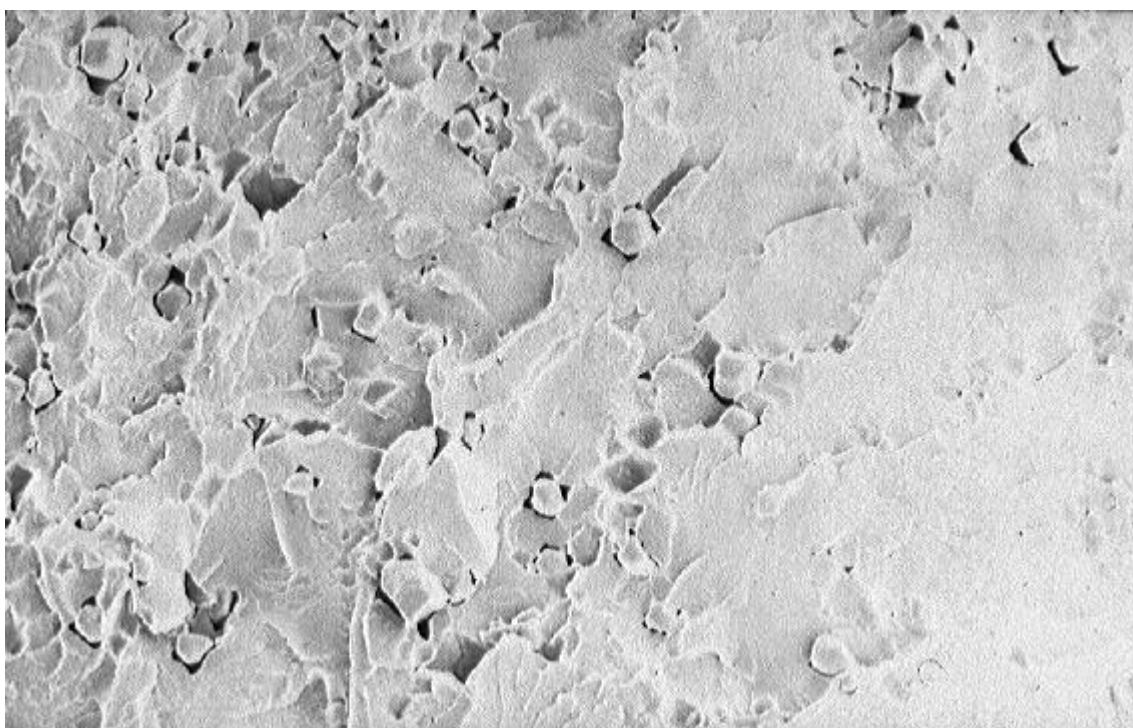


Figura 4.24: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD246 10%, com aumento de 300x obtido por MEV.

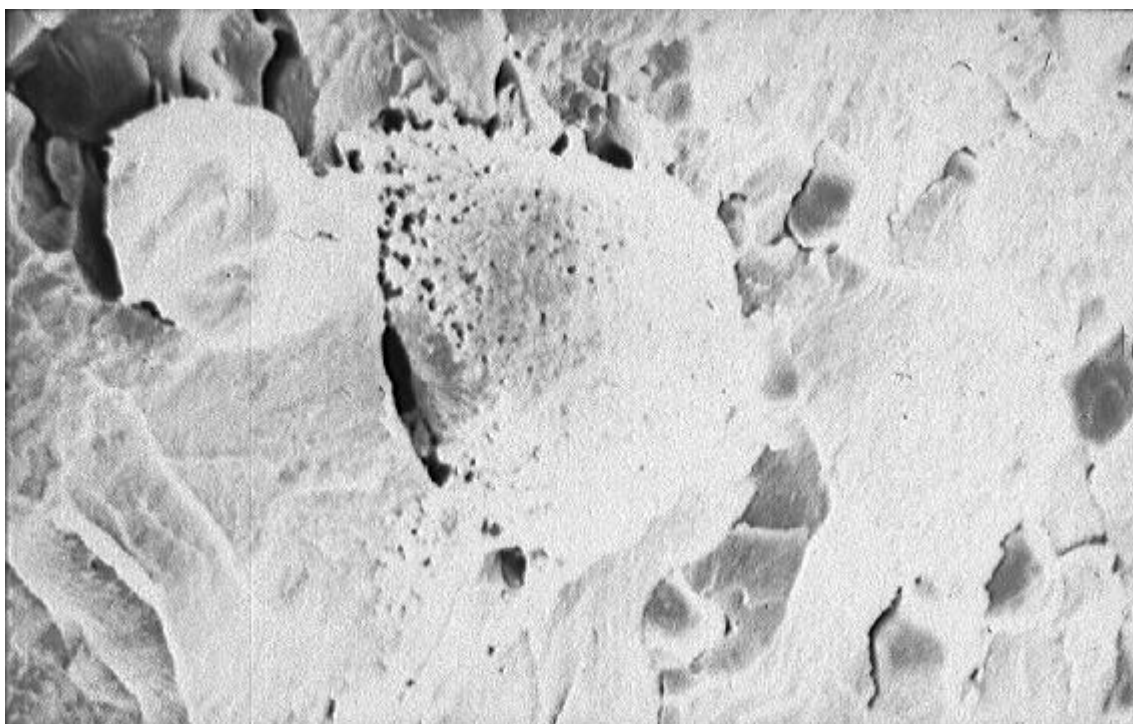


Figura 4.25: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD246 10%, com aumento de 1100x obtido por MEV.

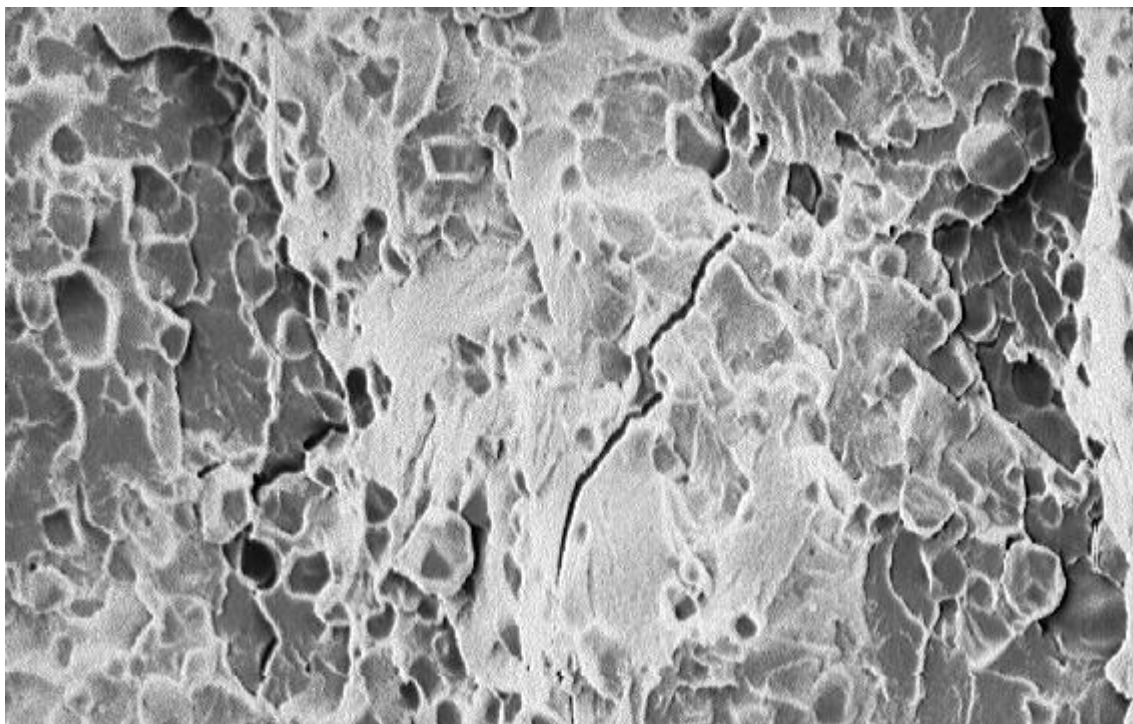


Figura 4.26: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD246 20%, com aumento de 450x obtido por MEV.

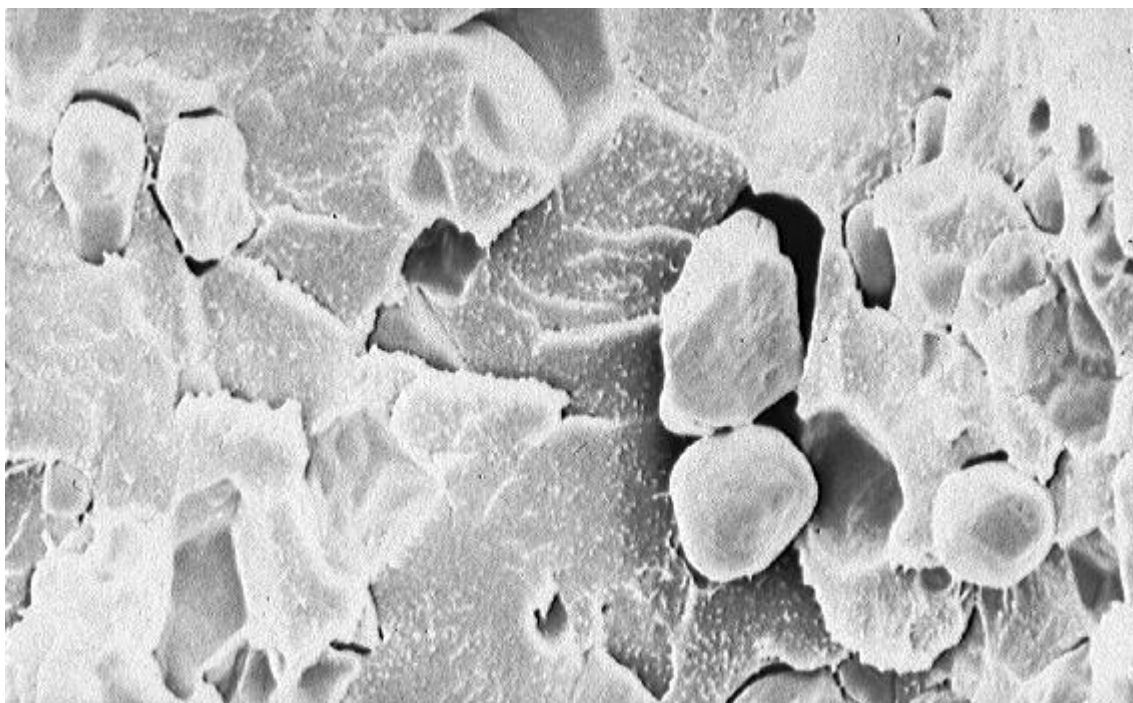


Figura 4.27: Micrografia da amostra de PEBD/Amido RD246 20%, com aumento de 1100x obtido por MEV.

Segundo as micrografias das amostras analisadas, pode-se observar características importantes para a compreensão dos resultados como um todo.

Notou-se, primeiramente, que a matriz e a carga adicionada não possuem uma boa adesão interfacial. Isto fica extremamente claro pela observação de vazios entre a fase amídica e a poliolefínica, como também pela observação da extração da carga sem provocar uma deformação relevante na matriz, principalmente nas amostras que continham amido não modificado (figuras 4.9 a 4.14).

Foi também notado o surgimento de trincas a partir da carga incluída na matriz, o que mostra a grande concentração de tensões provocada pela fraca adesão interfacial. Isto diminuiu a capacidade da formulação de deformar-se plasticamente, decrescendo a deformação total e, por

conseqüência, tornado a matriz mais susceptível a fraturas (figuras 4.9 à 4.27).

Nas amostras que continham amido acetilado foi observado o surgimento de interações interfaciais, como evidenciado nas figuras 4.18 a 4.21 e 4.24 a 4.27. Isto deve-se provavelmente à atração provocada pelo grupo acetila inserido no amido, o que confere uma maior hidrofobicidade e, conseqüentemente, maior afinidade química com a matriz olefínica. Na figura 4.21, observou-se mais claramente a adesão do amido na matriz, o que condiz com o grau de acetilação da amostra: em torno de 2% para RD 125 contra 0,7-0,8% para os amidos com especificação RD 246. Este comportamento é evidenciado nos ensaios de tração, com maiores tensões máximas para amostras contendo amido acetilado que para aquelas contendo amido puro. Também foi notada a nucleação de um número bem maior de trincas nas formulações de RD 125, o que pode ocasionar uma perda de propriedades numa eventual relação Grau de acetilação x Concentração de tensões.

O último ponto a ser destacado é a distribuição de fases das formulações. As micrografias de menor aumento (300 a 450x) mostram uma visão geral da superfície amostral. Nelas notou-se que o amido não está uniformemente distribuído na matriz. As amostras contendo somente 5% foram as mais prejudicadas pela não homogeneização, pois apresentavam regiões de grande concentração de amido bem como outras regiões sem nenhuma inclusão.

Pode-se creditar essa não homogeneidade do sistema como uma conseqüência de um processamento não muito adequado, onde foi usada uma extrusora mono rosca durante a elaboração das formulações, a qual não produz cisalhamento suficiente para tornar a mistura homogênea. O uso posterior do roll Mill,

além da função de retirada de água do sistema, contribuiu para uma pequena melhora na distribuição de fases, mas não foi suficiente ainda para uma grande melhora do desvio padrão. Como consequência, essa má distribuição leva a um comportamento mecânico irregular, pois as amostras não são representativamente homogêneas, levando a ocorrência de erros muito grandes nos resultados dos ensaios de tração.

4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise das amostras através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi fundamental para a obtenção das características térmicas essenciais, tais como as temperaturas de fusão e cristalização, bem como as respectivas energias para a ocorrência destes fenômenos. Destes dados foram determinados alguns parâmetros importantes, tais como as temperaturas das zonas de processamento por extrusão ou injeção das amostras e a temperatura do molde do sistema de injeção. A tabela 4.2 ilustra os dados obtidos através desta técnica para todas as formulações estudadas, bem como para as referências: PEBD e PEBD aditivado com óleo vegetal e estearato de alumínio.

Tabela 4.2: Parâmetros térmicos das formulações PEBD/Amido através de calorimetria exploratória diferencial.

MATERIAL	T _m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_m (J/g) 100% PEBD	T _c (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_c (J/g) 100% PEBD
PEBD ¹	113,50	121,20	121,20	93,56	83,32	83,32
PEBD Aditivado	113,50	63,87	63,87	95,21	83,64	83,64
PEBD/AP 5%	114,88	71,14	74,88	92,16	46,77	49,23
PEBD/AP 10%	115,12	67,78	75,31	94,29	41,94	46,60
PEBD/AP 20%	114,83	54,52	68,15	94,78	32,10	40,12
PEBD/RD125 5%	115,77	66,52	70,02	93,97	36,26	38,17
PEBD/RD125 10%	114,93	67,17	74,63	94,32	33,40	37,11
PEBD/RD125 20%	115,03	48,62	60,78	94,43	33,53	41,91
PEBD/RD246 5%	114,53	70,59	74,30	93,62	61,17	64,39
PEBD/RD246 10%	114,88	68,03	75,58	95,32	38,81	43,12
PEBD/RD246 20%	114,82	72,30	90,35	94,91	45,17	56,46

¹Na forma de pellets (sem processamento).

As corridas das amostras de PEBD/Amido e PEBD estão ilustradas, a seguir, nas figuras 4.28 a 4.38.

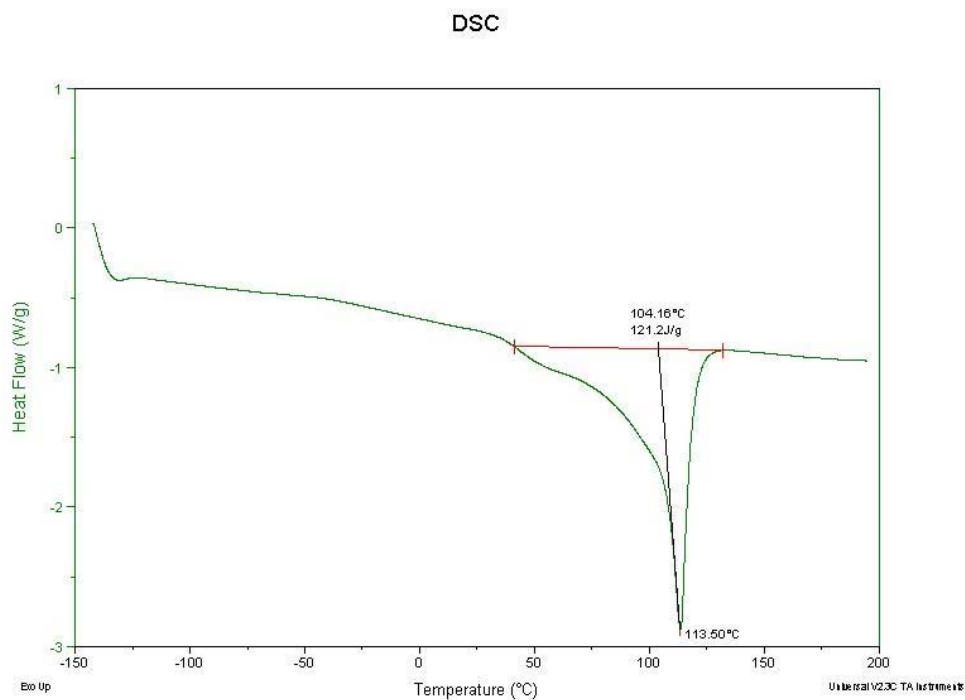


Figura 4.28: Curva térmica de DSC de amostra PEBD puro, rampa de aquecimento de 20°C /min, mostrando a fusão.

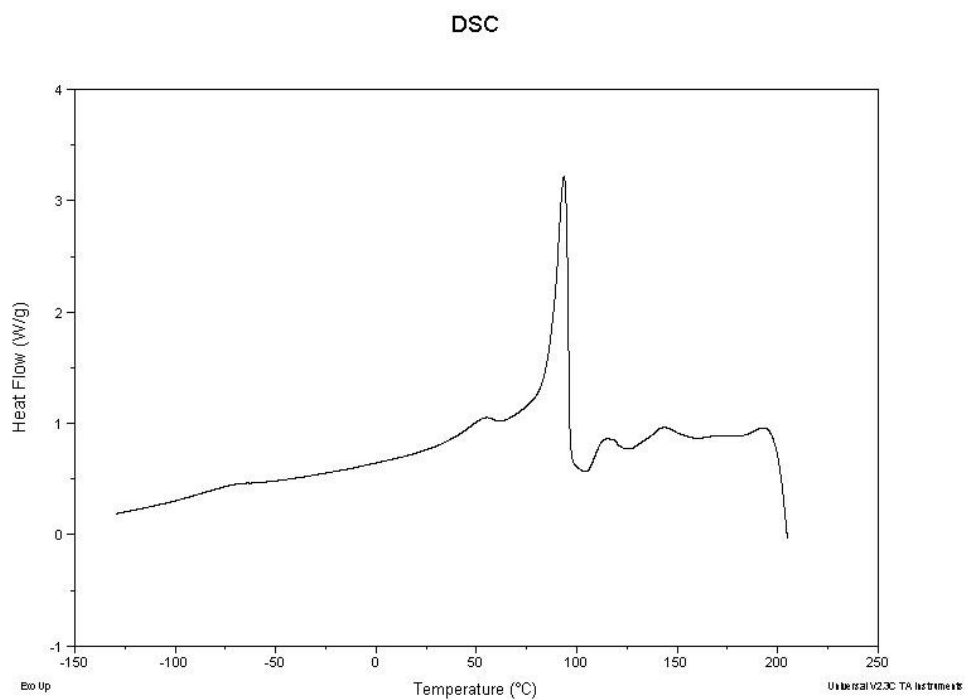


Figura 4.29: Curva térmica de DSC da amostra PEBD puro, rampa de resfriamento de 20°C /min, mostrando a cristalização.

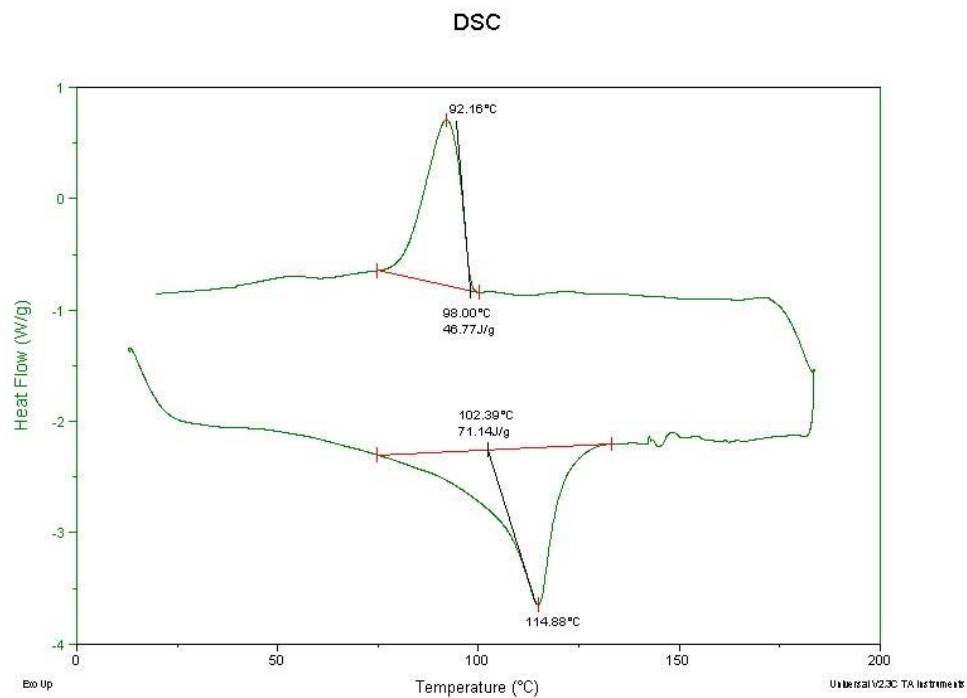


Figura 4.30: Curva térmica de DSC de amostra de PEBD/Amido puro 5%, rampa de aquecimento de 20°C /min.

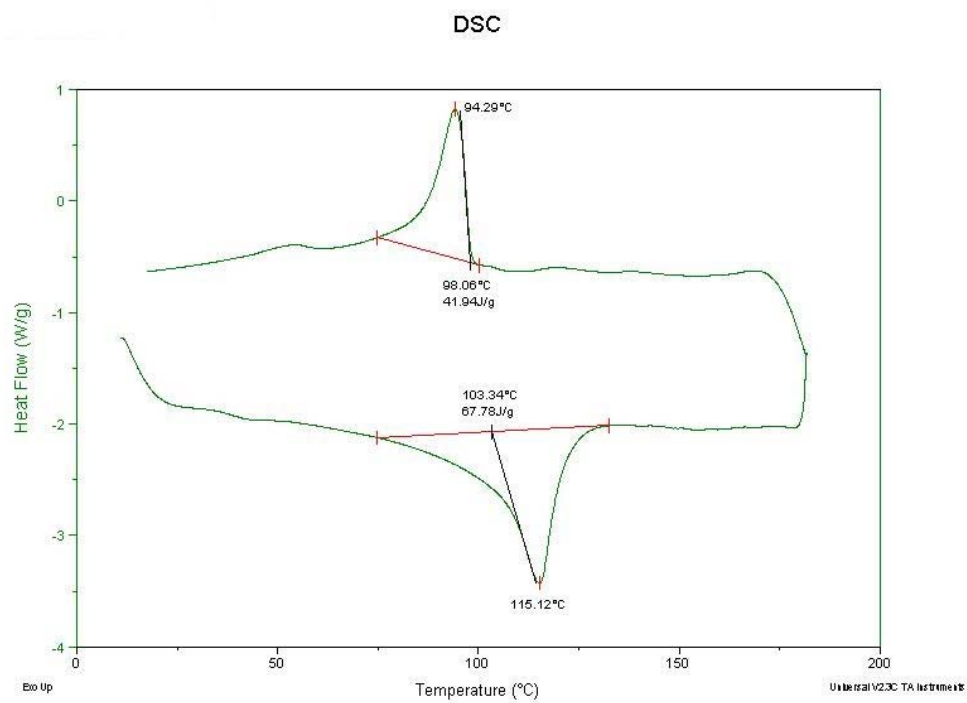


Figura 4.31: Curva térmica de DSC de amostra de PEBD/Amido puro 10%, rampa de aquecimento de 20°C /min.

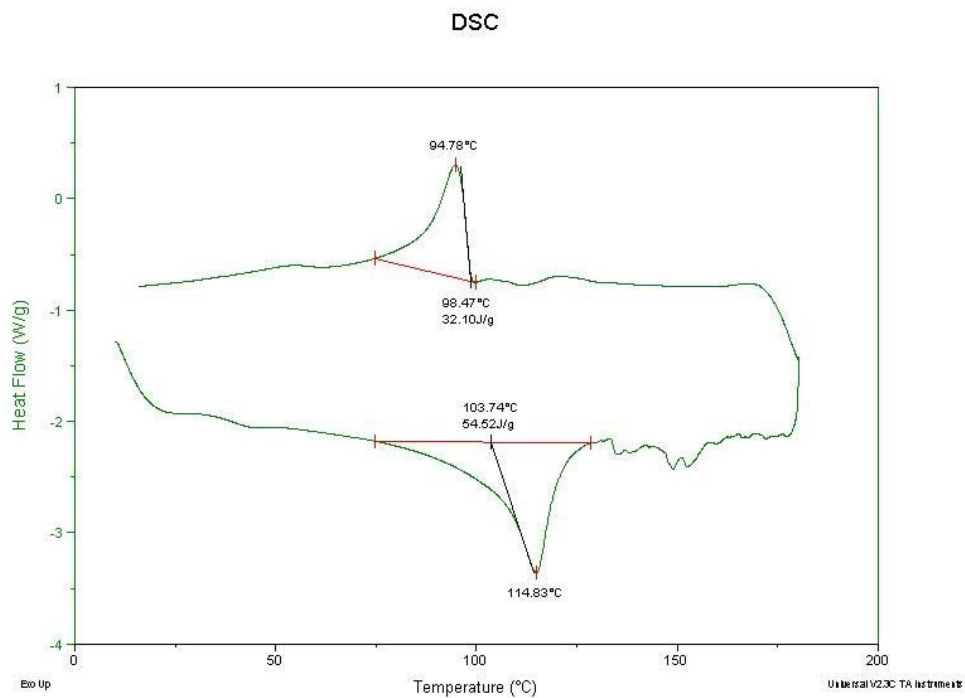


Figura 4.32: Curva térmica de DSC de amostra de PEBD/Amido puro 20%, rampa de aquecimento de 20°C /min.

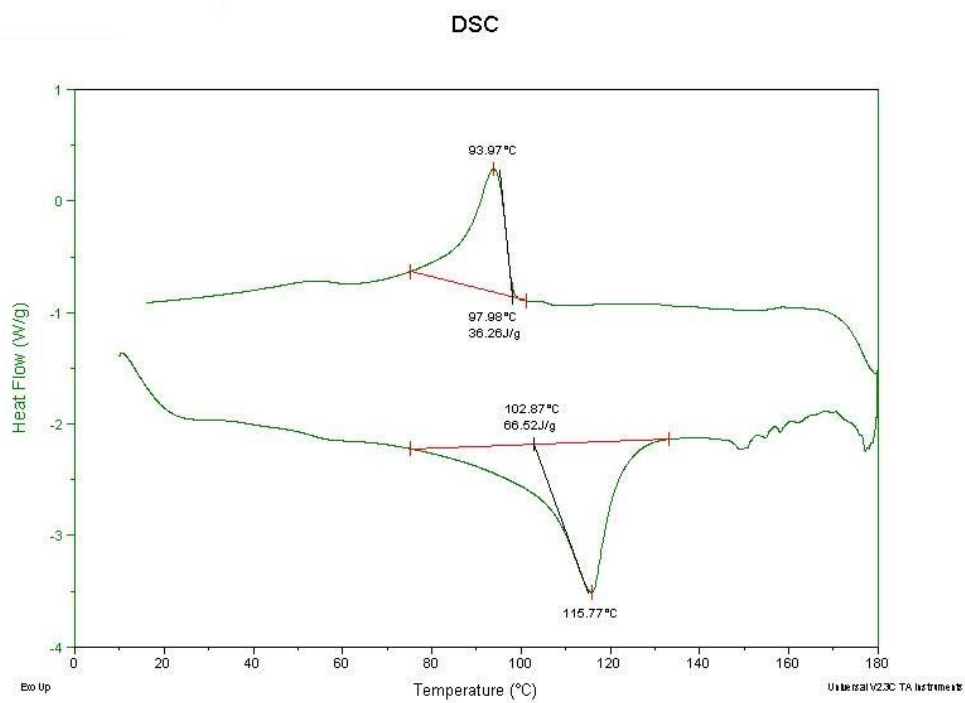


Figura 4.33: Curva térmica de DSC de amostra de PEBD/Amido RD125 5%, rampa de aquecimento de 20°C /min.

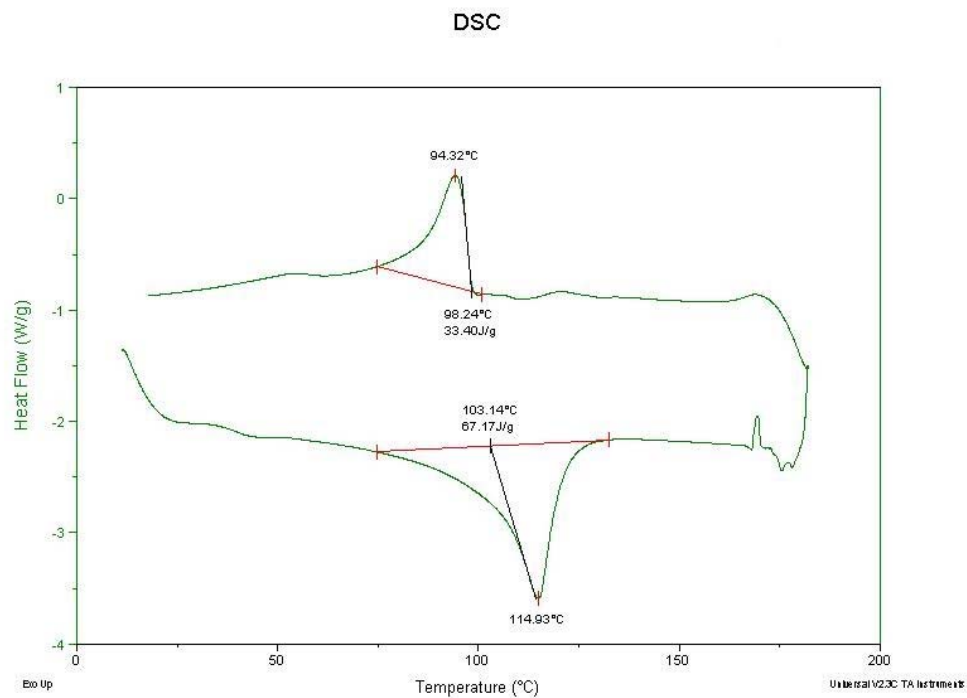


Figura 4.34: Curva térmica de DSC de amostra de PEBD/Amido RD125 10%, rampa de aquecimento de 20°C /min.

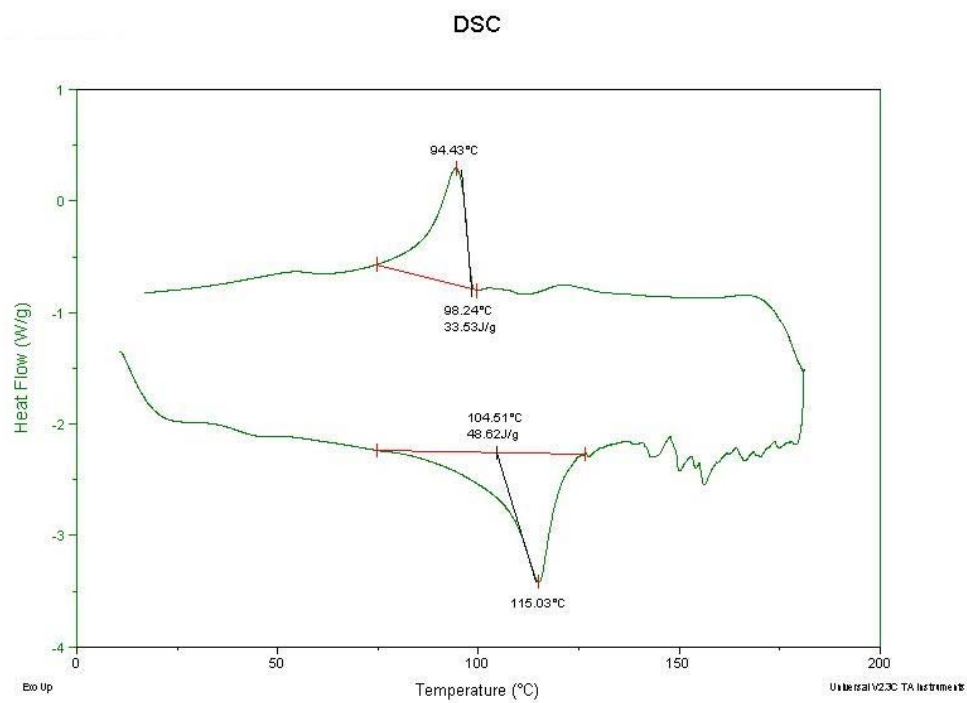


Figura 4.35: Curva térmica de DSC de amostra de PEBD/Amido RD125 20%, rampa de aquecimento de 20°C /min.

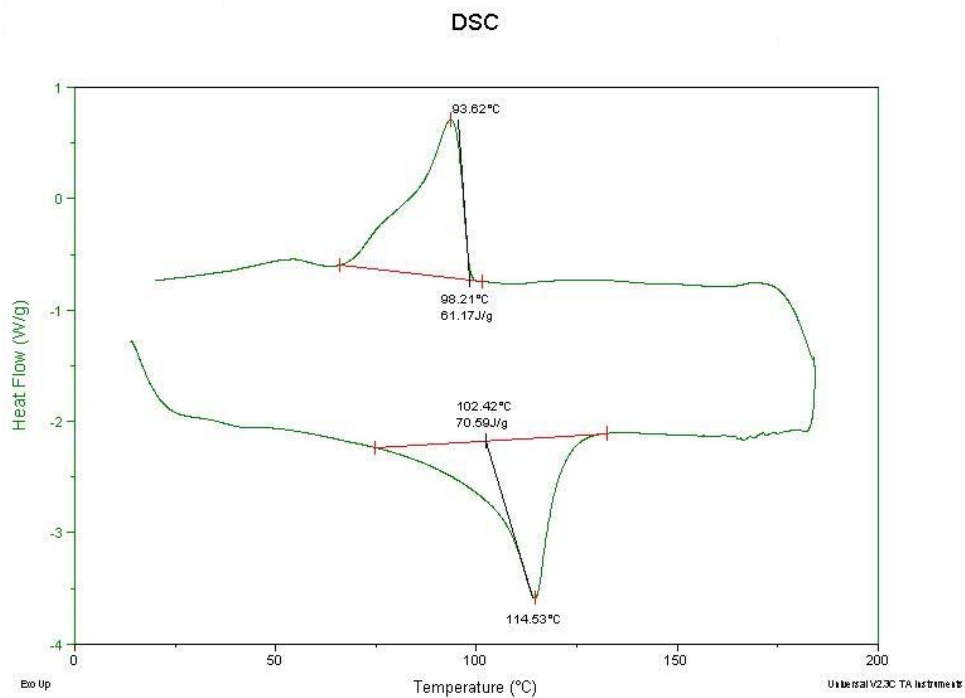


Figura 4.36: Curva térmica de DSC de amostra de PEBD/Amido RD246 5%, rampa de aquecimento de 20°C /min.

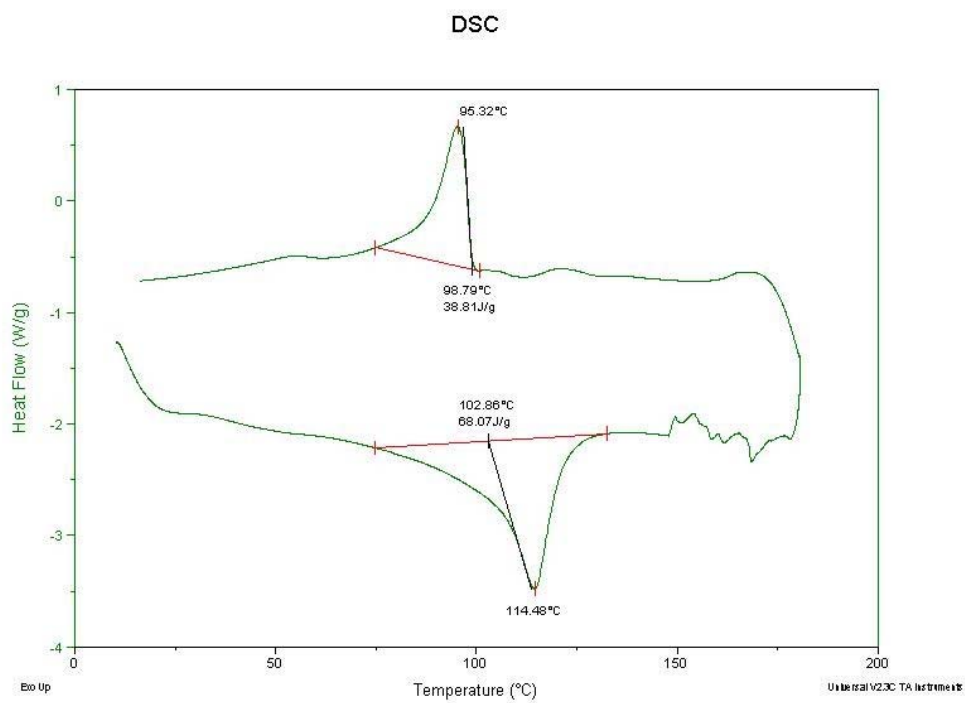


Figura 4.37: Curva térmica de DSC de amostra de PEBD/Amido RD246 10%, rampa de aquecimento de 20°C /min.

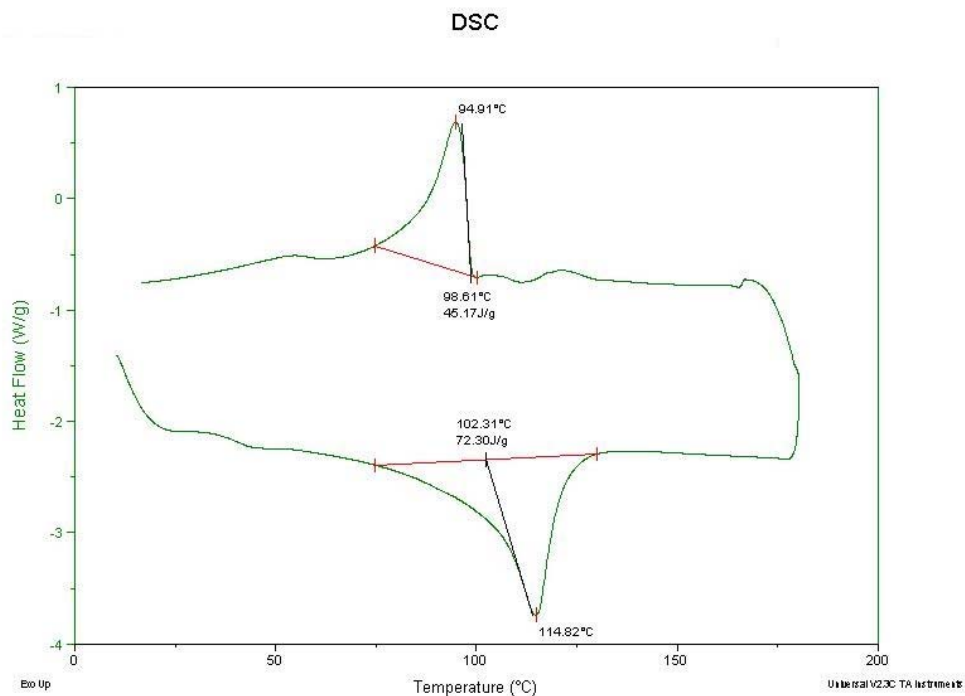


Figura 4.38: Curva térmica de DSC de amostra de PEBD/Amido RD246 20%, rampa de aquecimento de 20°C /min.

As análises das curvas térmicas de DSC revelaram que a adição do amido à matriz olefínica prejudica a cristalização do PEBD. Isto fica bem claro quando se observam os valores encontrados na tabela 4.2 para a entalpia de fusão do PEBD puro (121,2 J/g) e para a formulação de PEBD/Amido RD 125 20% (60,78 J/g), bem como nos gráficos das figuras 4.39 e 4.40. Sugere-se que este fato se deve à maior dificuldade de movimentação das moléculas, visto que estas são ancoradas pelo amido adicionado, e também à dificuldade de empacotamento das cadeias de polietileno devido à presença da carga na matriz.

Dentre as amostras formuladas, aquelas cujo amido era acetilado, em geral, apresentaram uma diminuição na cristalização. Este comportamento sugere que houve uma maior afinidade química entre o amido acetilado, que é mais apolar,

e a matriz, dificultando o processo de cristalização, como já citado no parágrafo anterior. A exceção fica por conta das amostras de Amido RD-246 que apresentaram resultados totalmente diferentes, podendo ser fruto de uma má dispersão e da pequena quantidade de amostra utilizada na técnica de DSC.

Nota-se que as amostras que continham o amido RD-125 apresentaram entalpias de fusão e cristalização menores que as de RD-246, conforme indicam as figuras 4.39 e 4.40 e a tabela 4.2. Isto já era esperado devido ao maior grau de acetilação das primeiras sobre as últimas ($2,0\% > 0,7\%$), gerando uma maior afinidade química intermolecular, e dificultando a cristalização.

Observou-se também uma tendência de decréscimo na cristalinidade à medida que aumentou a quantidade de amido puro adicionado na matriz das amostras (vide Tabela 4.2). Mas este comportamento não é bem visível nas amostras que contêm amido acetilado. Novamente, isso pode ser fruto da má homogeneização do sistema em conjunção com a mínima quantidade de amostra. Através dos dados da entalpia de fusão e de cristalização, plotou-se dois gráficos que ilustram este comportamento (figura 4.39 e 4.40).

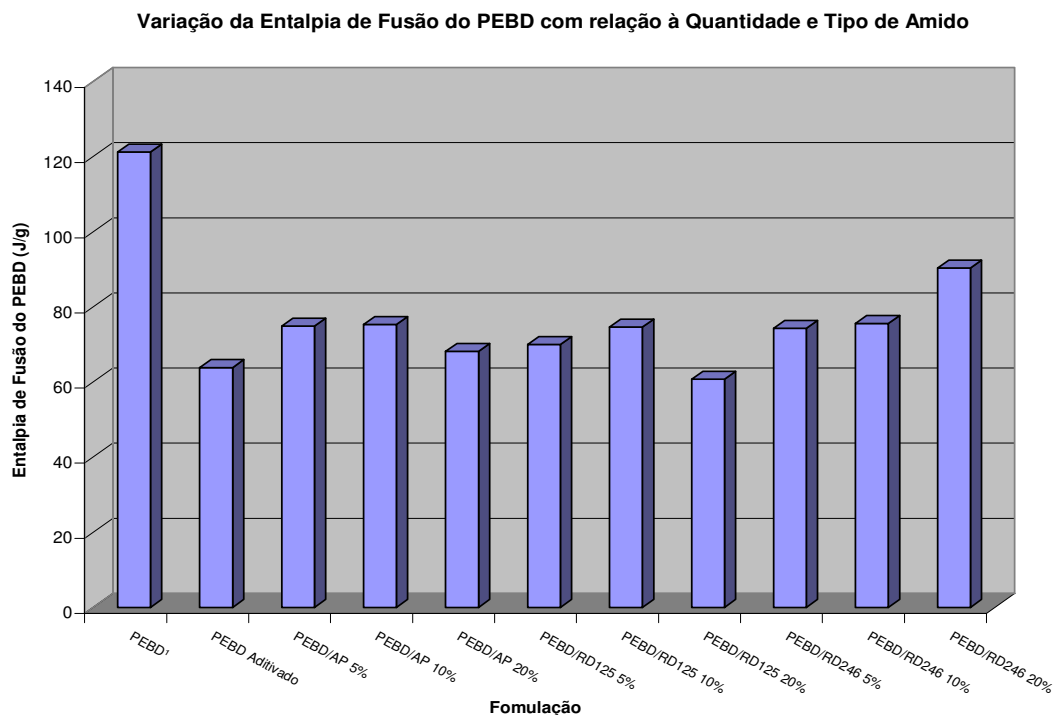


Figura 4.39: Gráfico comparativo das entalpias de fusão de todas as amostras em estudo e referência (Vide Tabela 4.2).

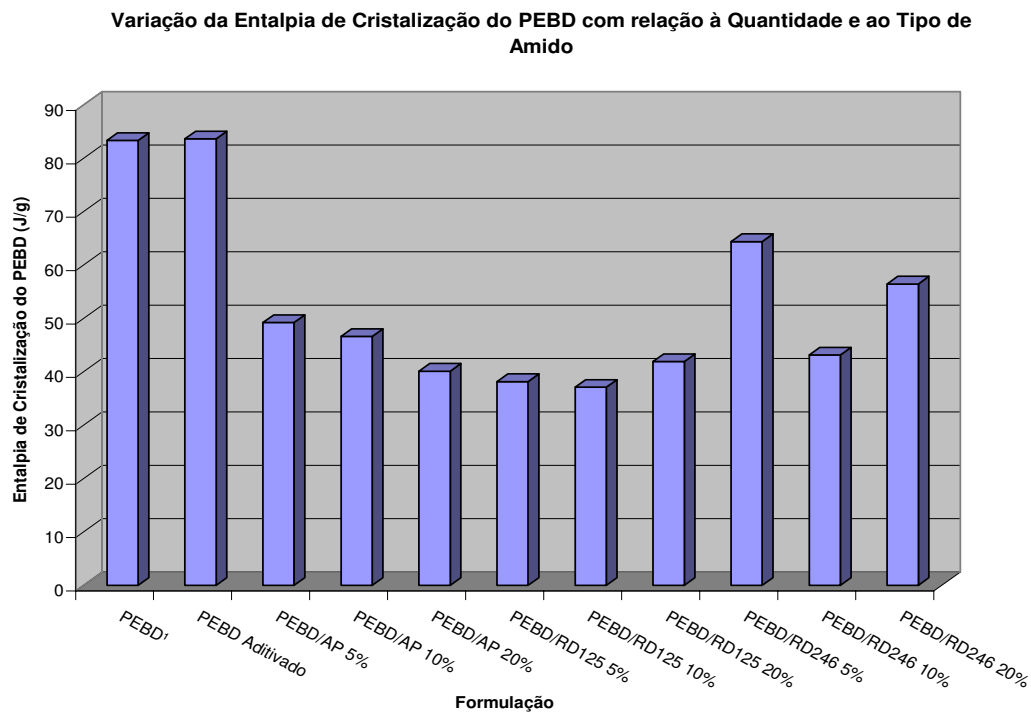


Figura 4.40: Gráfico comparativo das entalpias de cristalização de todas as amostras em estudo e referência (Vide Tabela 4.2).

Pode-se notar através dos gráficos acima que as amostras PEBD/Amido RD 246 não apresentaram tendências semelhantes às outras. Desta forma, analisando-se os ensaios realizados, figuras 4.36 à 4.38, constatou-se que o pico de cristalização da amostra PEBD/Amido RD 246 5% apresentou uma sobreposição de curvas, o que não foi observado para nenhuma outra formulação. Acredita-se que a falta de homogeneidade da mistura pode ter gerado erro na análise. Entretanto a repetição do experimento dependia de material processado, o que não foi possível pela não disponibilidade de equipamento até o fechamento deste trabalho.

No que se refere às temperaturas de fusão (T_m) das amostras, verificou-se que as mesmas não apresentaram alterações significativas para todas as formulações estudadas, estando os resultados muito próximos entre si e dentro da faixa de erro aceitável da análise. Entretanto, comparando-se estes resultados com a T_m do PEBD puro e do PEBD aditivado, notou-se um leve aumento, em média de 1 a 2°C. Este fato é compreensível perante a dificuldade das moléculas em movimentar-se, necessitando de uma maior energia para poderem se desprender da atração causada pelo amido sobre a matriz. Entretanto a diferença está dentro da margem de erro da técnica, impossibilitando qualquer afirmação a respeito.

Quanto à temperatura de cristalização (T_c), não houve grandes alterações entre aquelas das amostras e a do PEBD puro e aditivado. Mas a entalpia de cristalização indica que as formulações têm maior dificuldade de se cristalizar do que as referências, como já descrito mais detalhadamente no item 4.3, pág. 76, parágrafo 1º.

4.4 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma técnica extremamente apurada para a obtenção de transições que ocorrem na fase amorfa dos materiais poliméricos, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g) e outras transições secundárias referentes a movimentos de grupos ou ramificações presos à cadeia principal. Esta precisão do método é devida à extrema variação do módulo de elasticidade durante a ocorrência destes fenômenos, alterando o módulo de Young em 10^3 a 10^4 MPa, em pequenos intervalos de temperatura.[46]

A seguir, as figuras 4.41 à 4.50 ilustram o comportamento das formulações durante os seus respectivos ensaios.

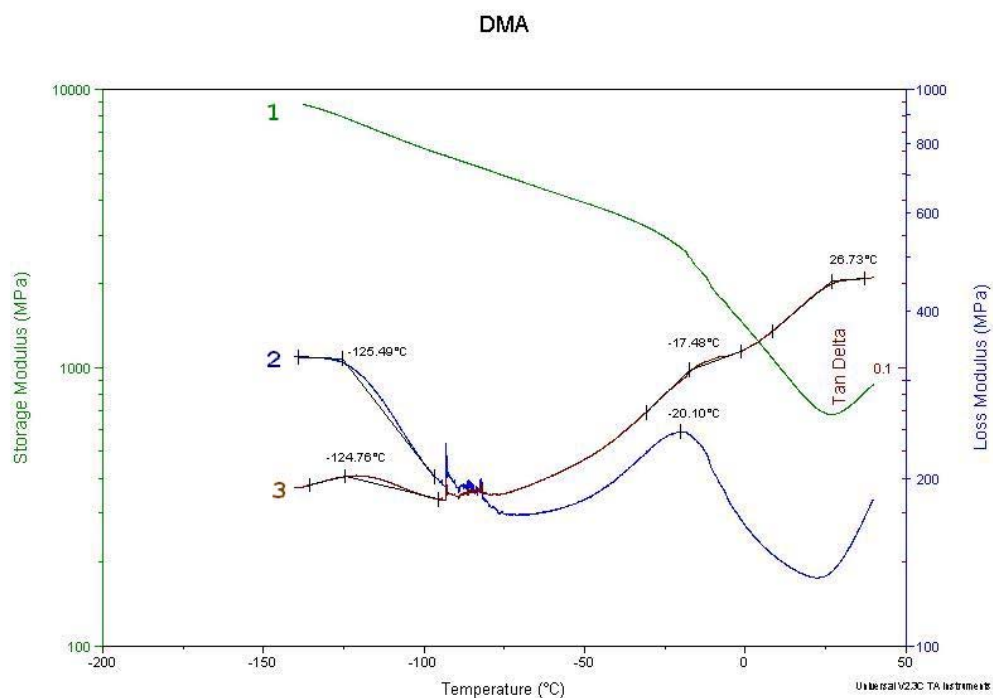


Figura 4.41: Curva térmica de DMA para PEBD puro: (1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta.

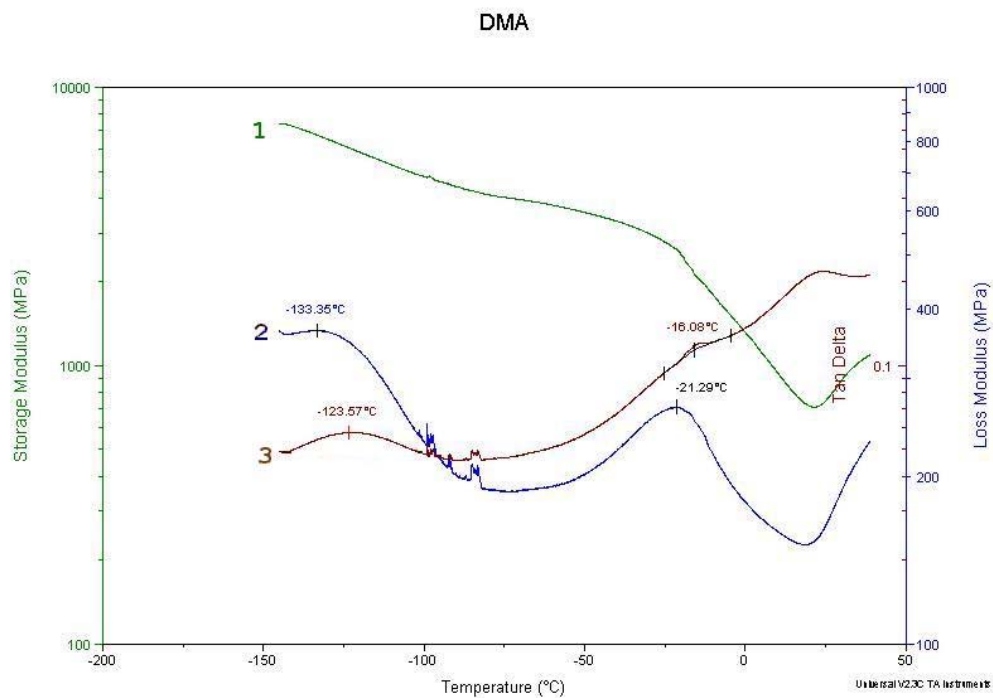


Figura 4.42:Ensaio de DMA para PEBD/Amido Puro 5%:(1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta.

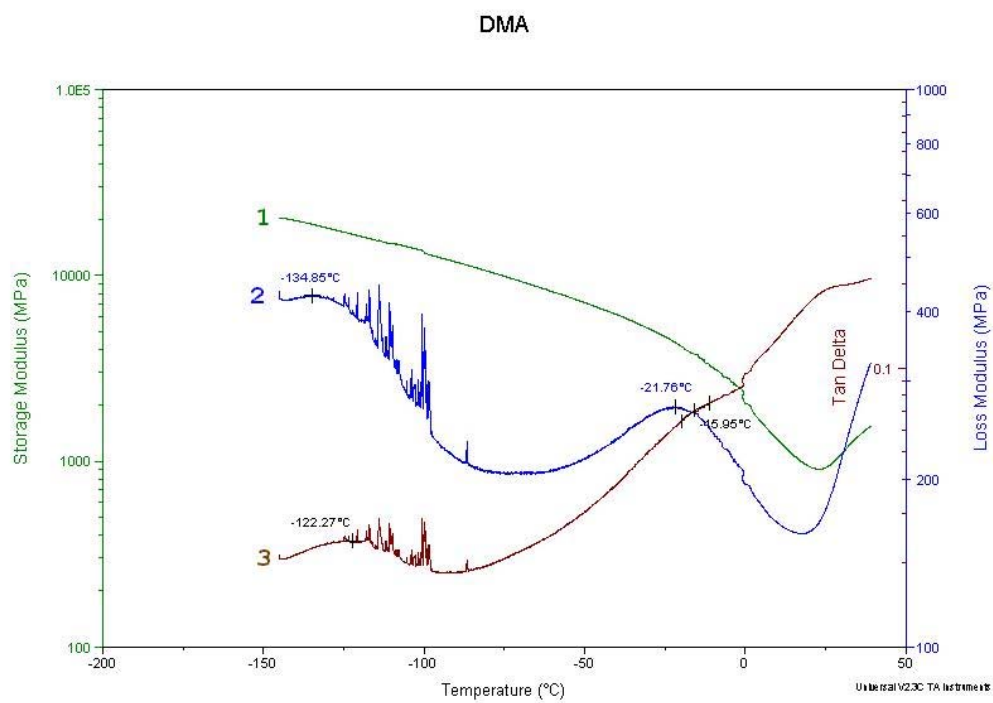


Figura 4.43:Ensaio de DMA para PEBD/Amido Puro 10%:(1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta.

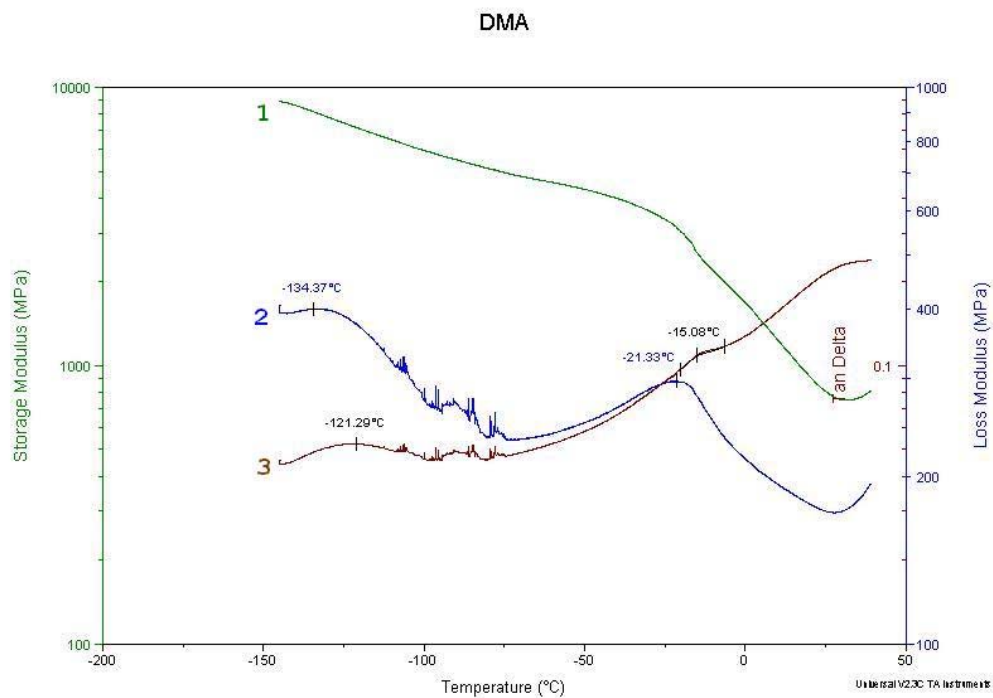


Figura 4.44: Ensaio de DMA para PEBD/Amido Puro 20%:(1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta .

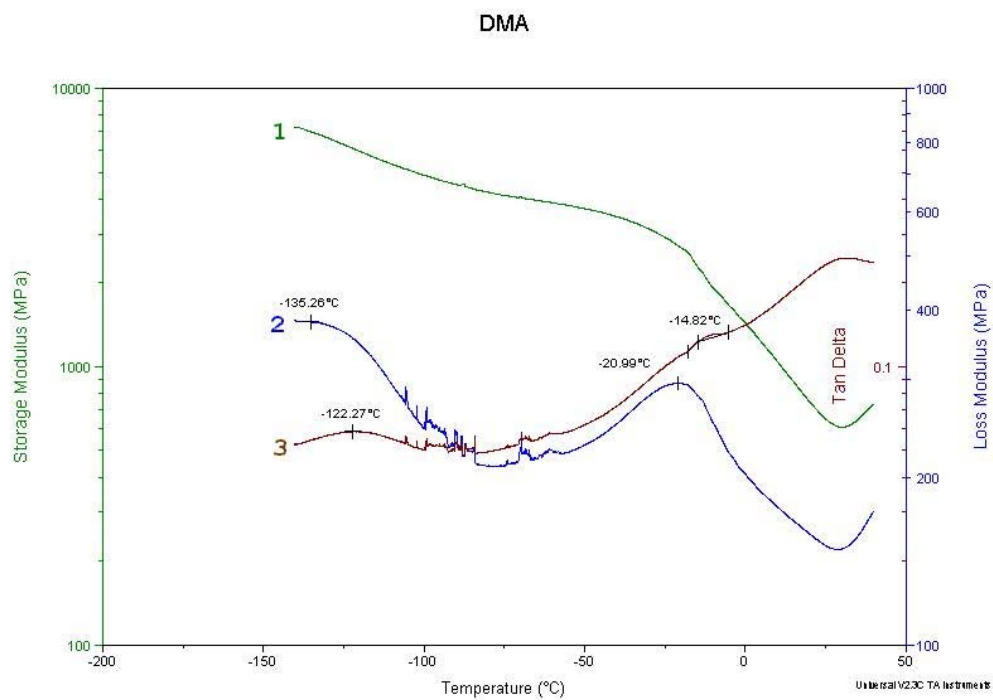


Figura 4.45: Ensaio de DMA para PEBD/Amido RD 125 5%:(1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta .

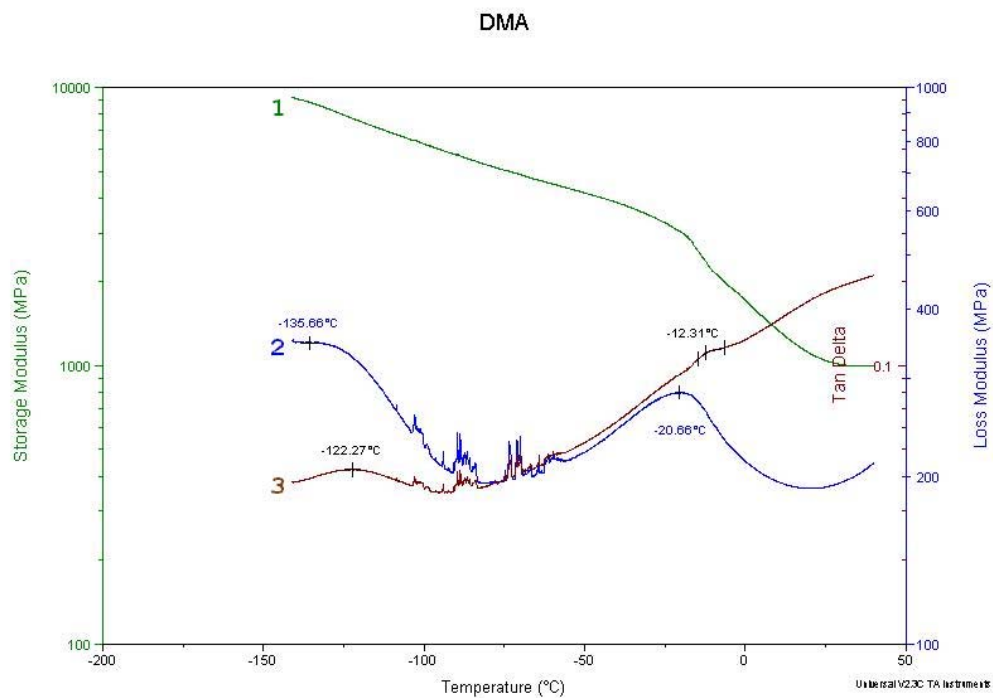


Figura 4.46: Ensaio de DMA para PEBD/Amido RD 125 10%:(1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta .

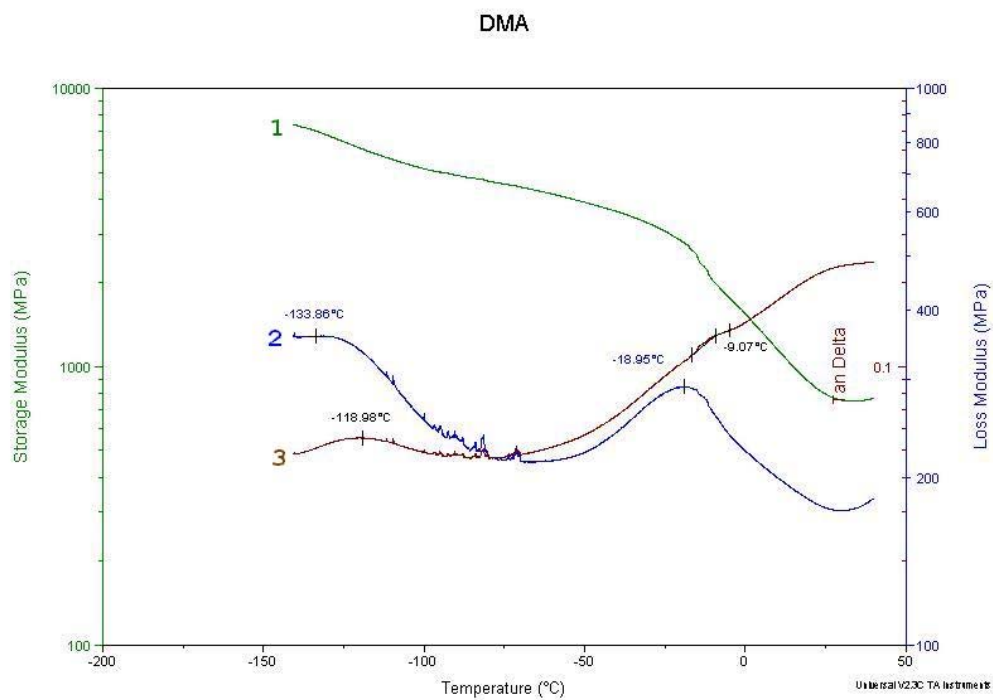


Figura 4.47: Ensaio de DMA para PEBD/Amido RD 125 20%:(1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta .

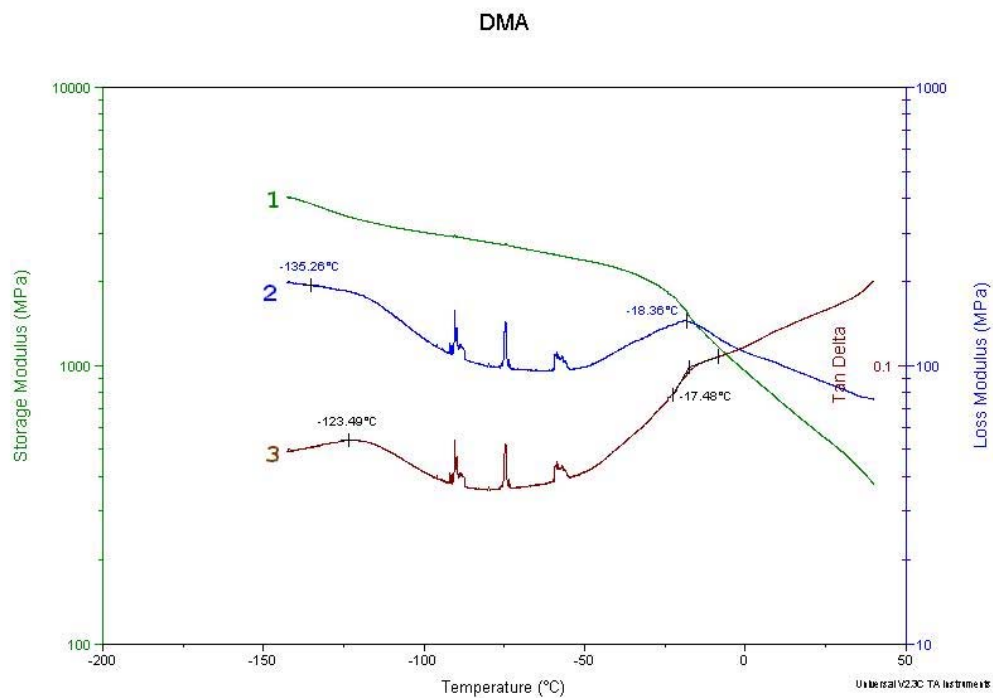


Figura 4.48: Ensaio de DMA para PEBD/Amido RD 246 5%: (1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta.

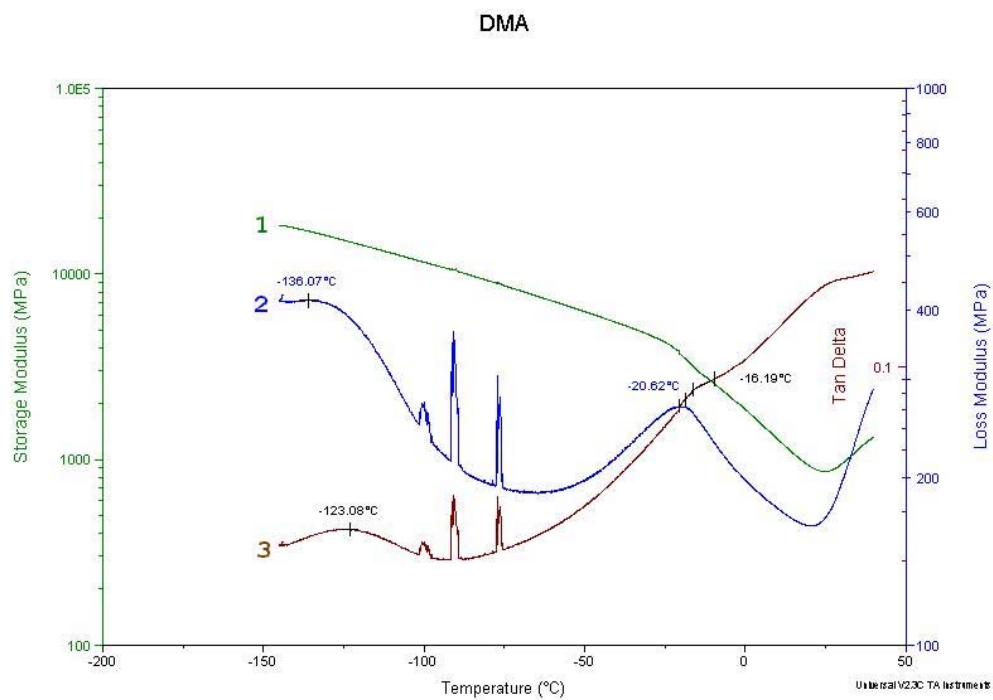


Figura 4.49: Ensaio de DMA para PEBD/Amido RD 246 10%: (1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta.

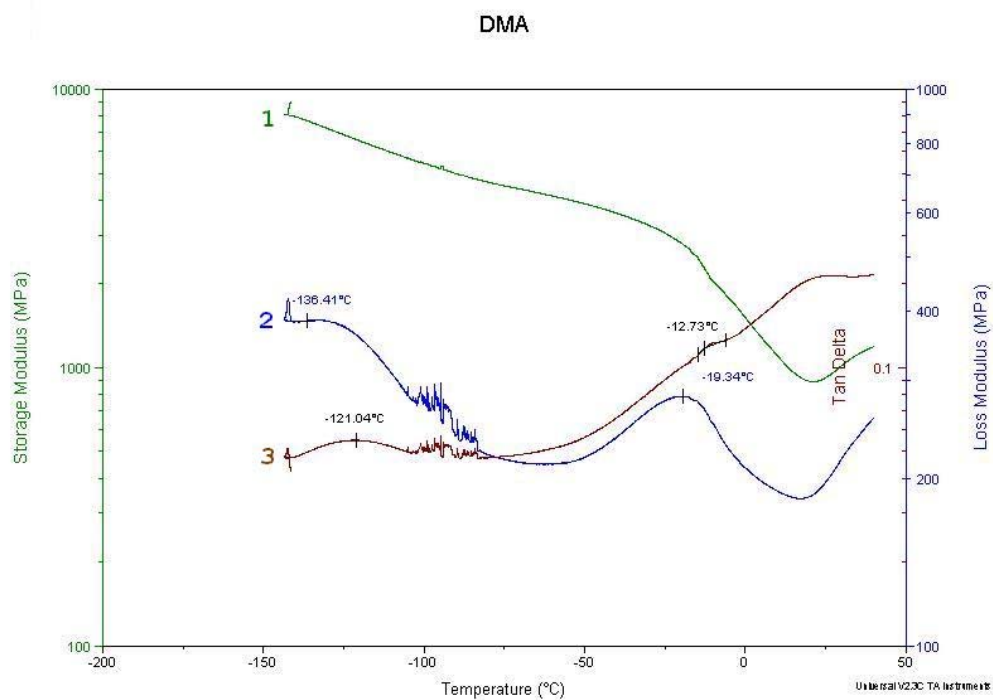


Figura 4.50: Ensaio de DMA para PEBD/Amido RD 246 20%: (1) Módulo de armazenamento, (2) Módulo de perda, (3) tan delta .

Segundo os gráficos das figuras acima, construiu-se a tabela 4.3 e o gráfico 4.51.

Tabela 4.3: Temperaturas de Transição Vítrea, de Transição Secundária (T_{β}) e o módulo de elasticidade (E') a 25°C das amostras de PEBD/Amido, obtidas por DMA.

MATERIAL	T_g (°C)	T_{β} (°C)	E' (MPa)
PEBD	-17,48	-124,76	680
PEBD - Amido Puro 5%	-16,08	-123,57	746
PEBD - Amido Puro 10%	-15,95	-122,27	914
PEBD - Amido Puro 20%	-15,08	-121,29	809
PEBD - Amido RD 125 5%	-14,82	-122,27	653
PEBD - Amido RD 125 10%	-12,31	-122,27	1006
PEBD - Amido RD 125 20%	-9,07	-118,98	800
PEBD - Amido RD 246 5%	-17,48	-123,49	559
PEBD - Amido RD 246 10%	-16,19	-123,08	862
PEBD - Amido RD 246 20%	-12,73	-121,04	910

Comparação entre as Temperaturas de Transição Vítreas e de Transição Secundárias das amostras em estudo e a referência de PEBD

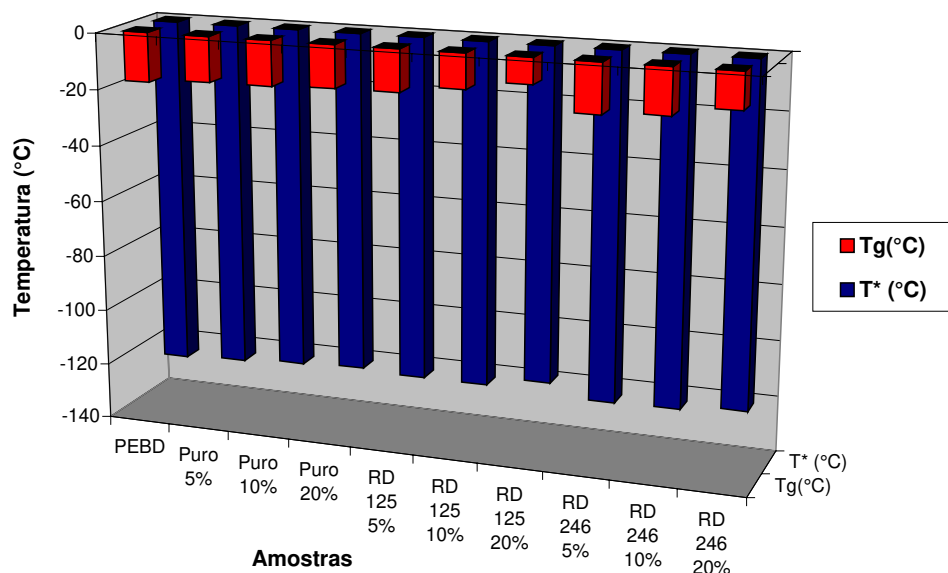


Figura 4.51: Comparação entre as T_g 's e T_β de todas as amostras em estudo e a referência de PEBD ($T^*=T_\beta$).

Os resultados apresentados para as T_g s e para as temperaturas de transição secundárias (T_β) indicaram que a adição de amido dificultou a movimentação das cadeias olefínicas (vide tabela 4.3 e figura 4.51). Este fato pode ser comprovado pelo aumento de T_g e da T_β conforme adicionou-se mais carga à matriz, podendo-se notar claramente este comportamento bem definido para os três tipos de amido usados como carga.

Nota-se que há uma influência maior da carga na temperatura de transição vítrea que na temperatura de fusão, evidenciando que o amido é alojado na sua maioria entre as moléculas do domínio amorfo, afetando diretamente T_g , e muito pouco os domínios cristalinos. Pode-se creditar este fato a maior mobilidade das moléculas olefínicas na fase amorfa, aumentando o volume livre ao redor das cadeias, fato que não

ocorre na cristalina, onde o empacotamento não permite o movimento.

Na análise de DMA também ficou muito mais explícita a influência do grau de acetilação do amido sobre a adesão interfacial Matriz/Carga, pois a variação das temperaturas obtidas é muito maior. Verificou-se através das análises que quanto maior o grau de acetilação, maior era a T_g obtida. O maior grau de acetilação aliado ao maior teor levam a uma T_g e T_β maiores. Nota-se ainda que as amostras de amido acetilado apresentam intervalos maiores entre as temperaturas de transição secundária, evidenciando mais a interação carga/matriz. Este comportamento é perfeitamente compreensível devido a maior adesão interfacial provocada pela adição do grupo acetila à molécula de amido, tornando-a mais hidrofóbica.

Quanto aos módulos de elasticidade apresentados, os quais são estimados pelo módulo de armazenamento E' , notou-se claramente a influência do amido na rigidez do compósito final. As amostras que contêm amido apresentam E' maior que a amostra de PEBD puro (exceção feita à amostra de PEBD/RD 246 5%). Isto sugere que o amido adicionado, devido a sua rigidez superior à do PEBD, eleva a rigidez total do compósito.

Entretanto notou-se também que as formulações de PEBD/Amido puro e PEBD/Amido RD 125, que contêm 20% de amido apresentaram módulos de elasticidade menores que as amostras que contêm 10%. Este comportamento sugere que a fragilização ocorrida pela adição do amido à matriz polimérica é mais relevante do que o aumento da rigidez provocada pela adição do amido.

4.5 ANÁLISE TERMO-GRAVIMÉTRICA (TGA)

A grande finalidade da TGA para a caracterização das formulações propostas é quantificar a água presente. Esta água, em excesso, é extremamente prejudicial no processamento das formulações, gerando bolhas dentro da amostra, o que compromete totalmente o comportamento mecânico das mesmas. A água inerente, presente nas formulações já processadas, também interfere nos resultados das análises mecânicas; por outro lado, ela age como plastificante da matriz. Isto ocorre devido à penetração das moléculas de água entre as enormes cadeias olefínicas, aumentando o volume livre da matriz e assim facilitando o escorregamento das cadeias umas sobre as outras.

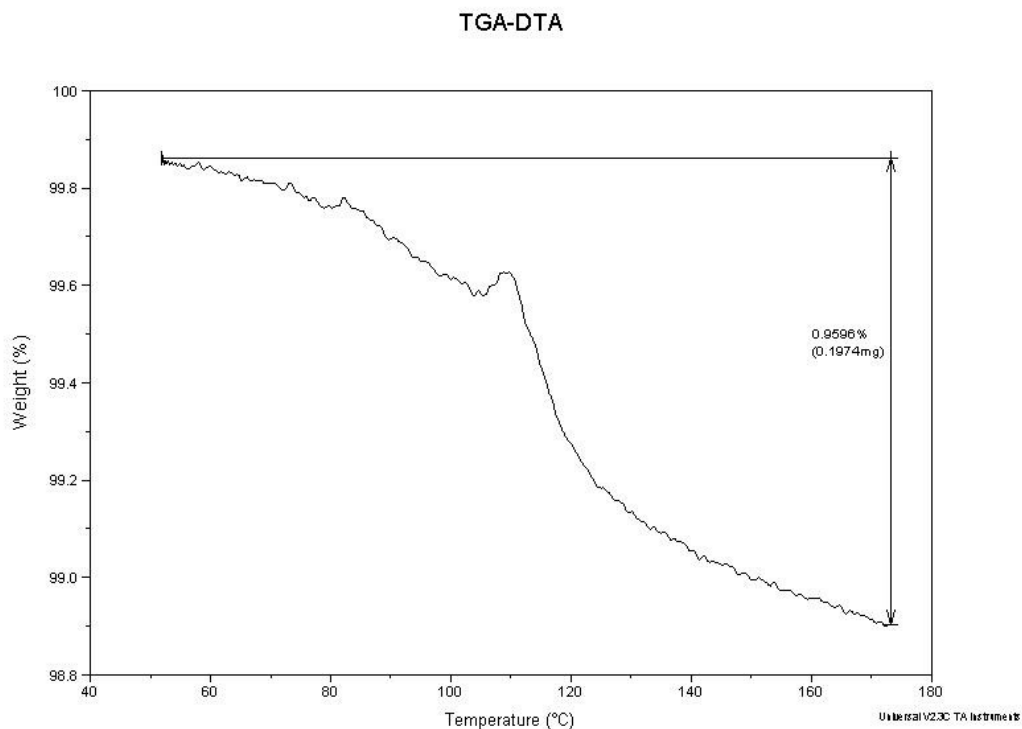


Figura 4.52: Perda de água da amostra PEBD/Amido Puro 5%.

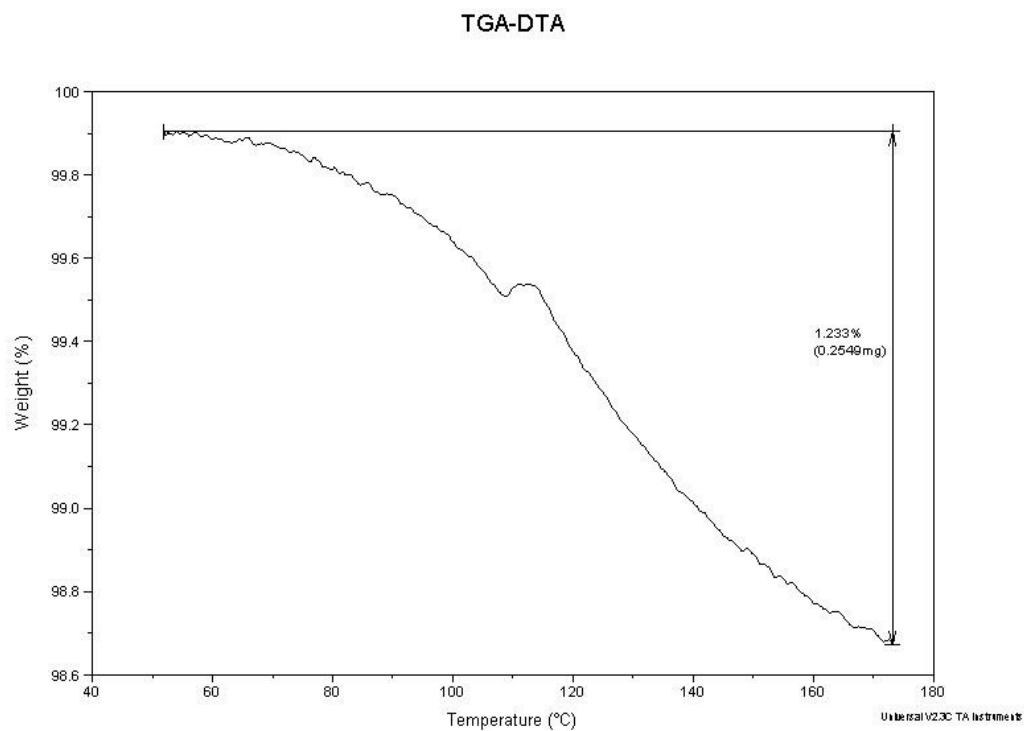


Figura 4.53: Perda de água da amostra PEBD/Amido Puro 10%.

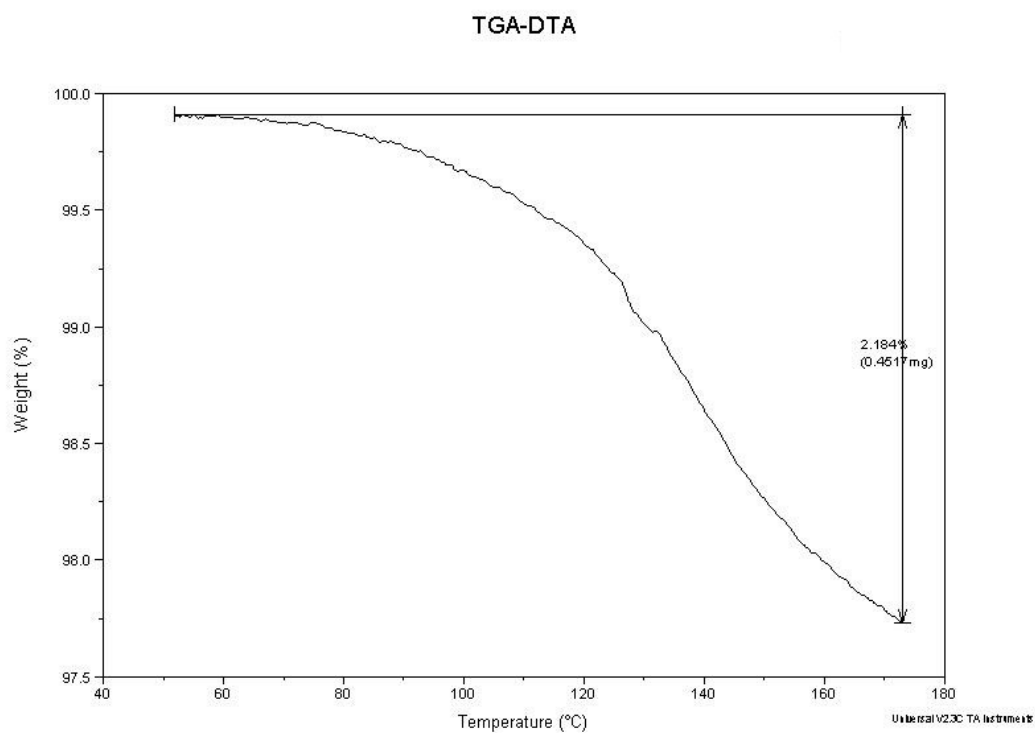


Figura 4.54: Perda de água da amostra PEBD/Amido Puro 20%.

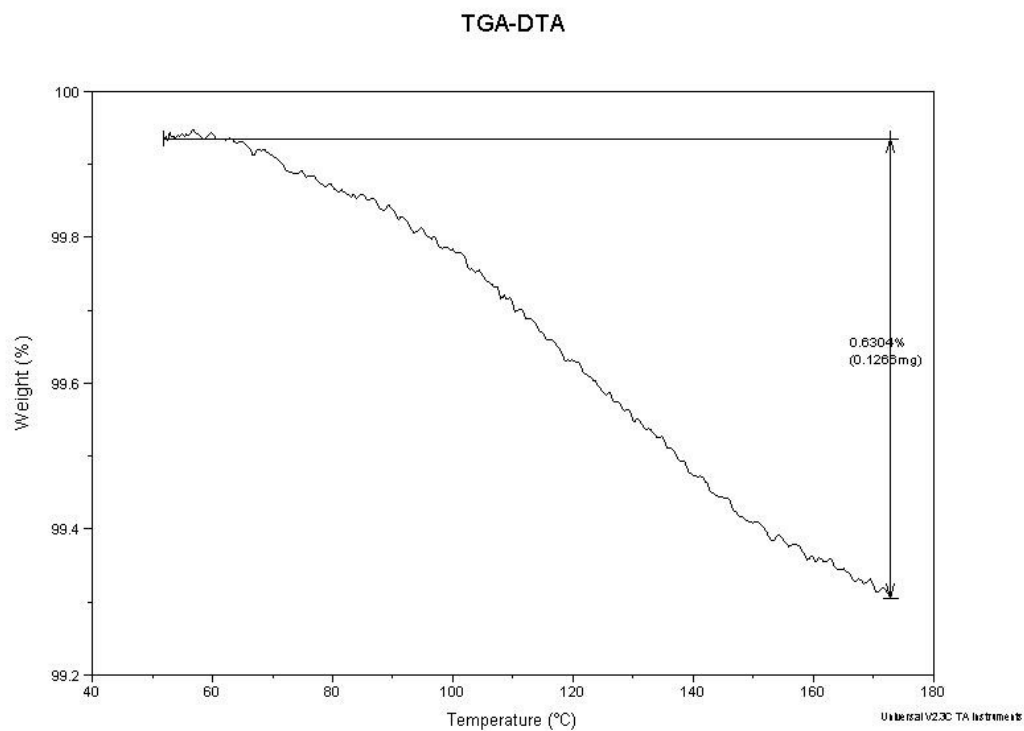


Figura 4.55: Perda de água da amostra PEBD/Amido RD 125 5%.

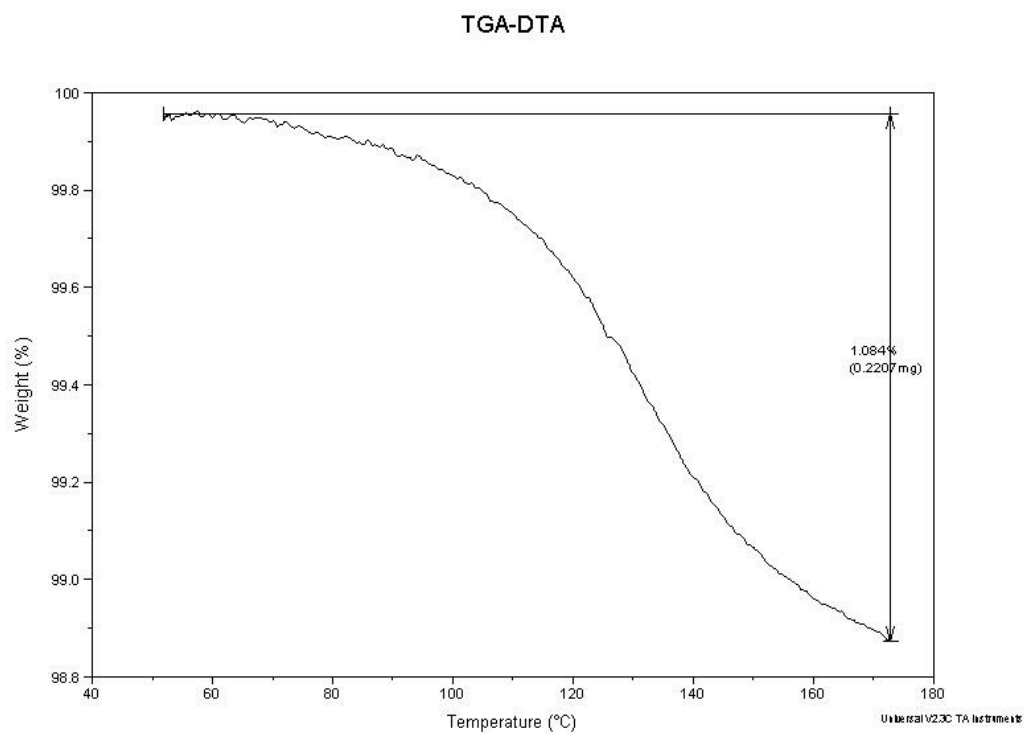


Figura 4.56: Perda de água da amostra PEBD/Amido RD 125 10%.

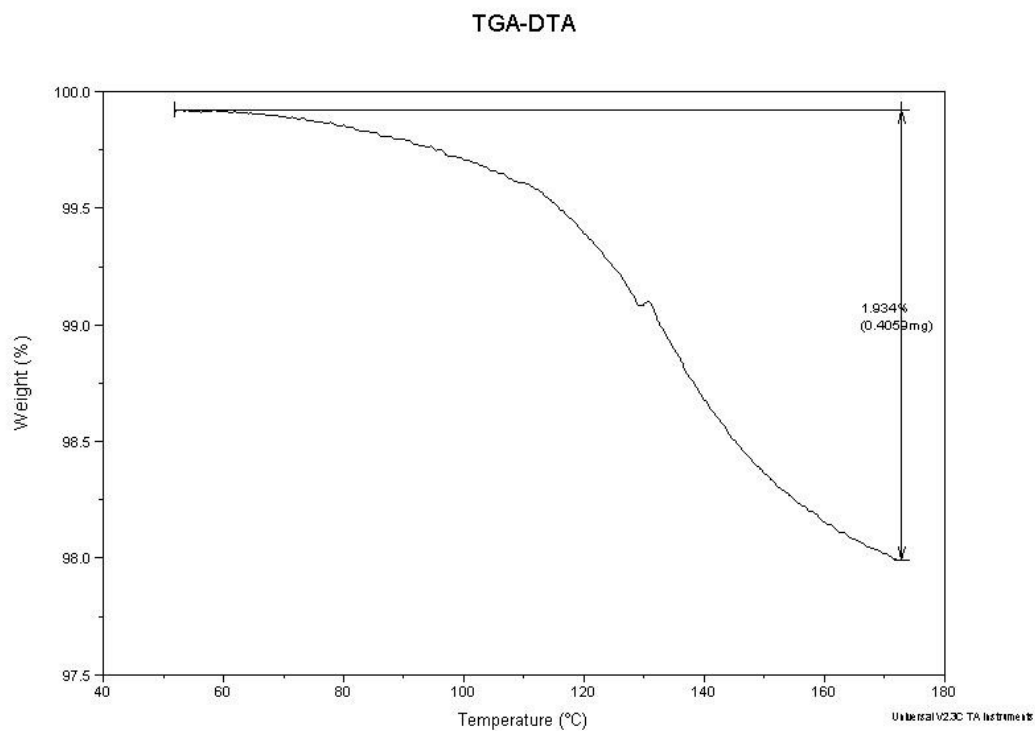


Figura 4.57: Perda de água da amostra PEBD/Amido RD 125 20%.

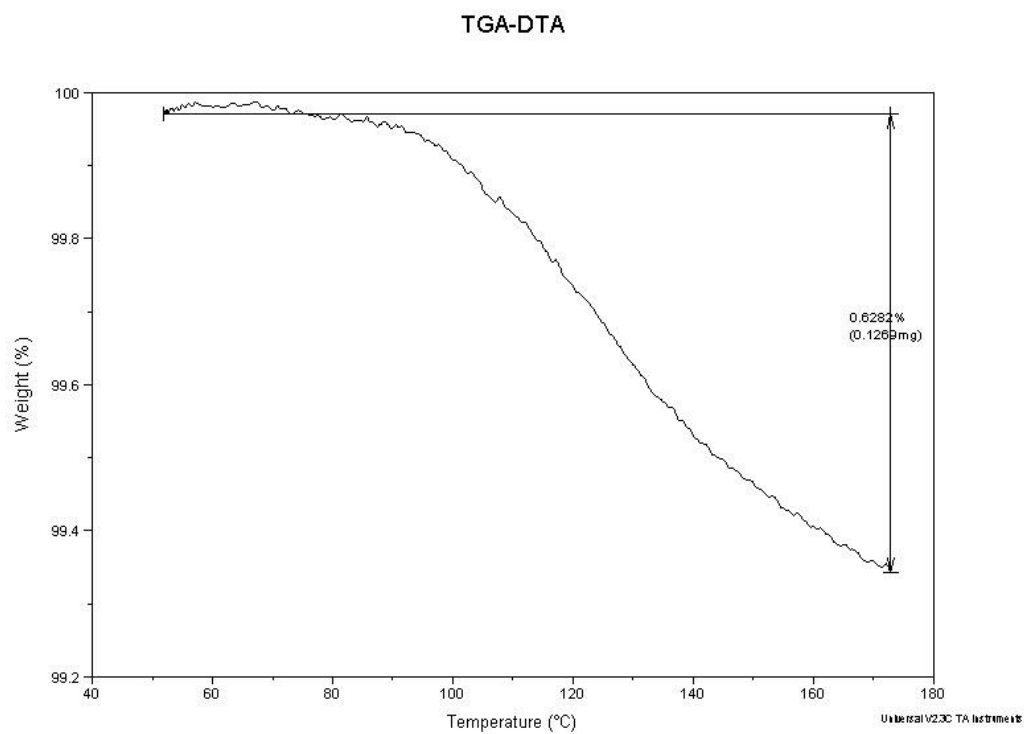


Figura 4.58: Perda de água da amostra PEBD/Amido RD 246 5%.

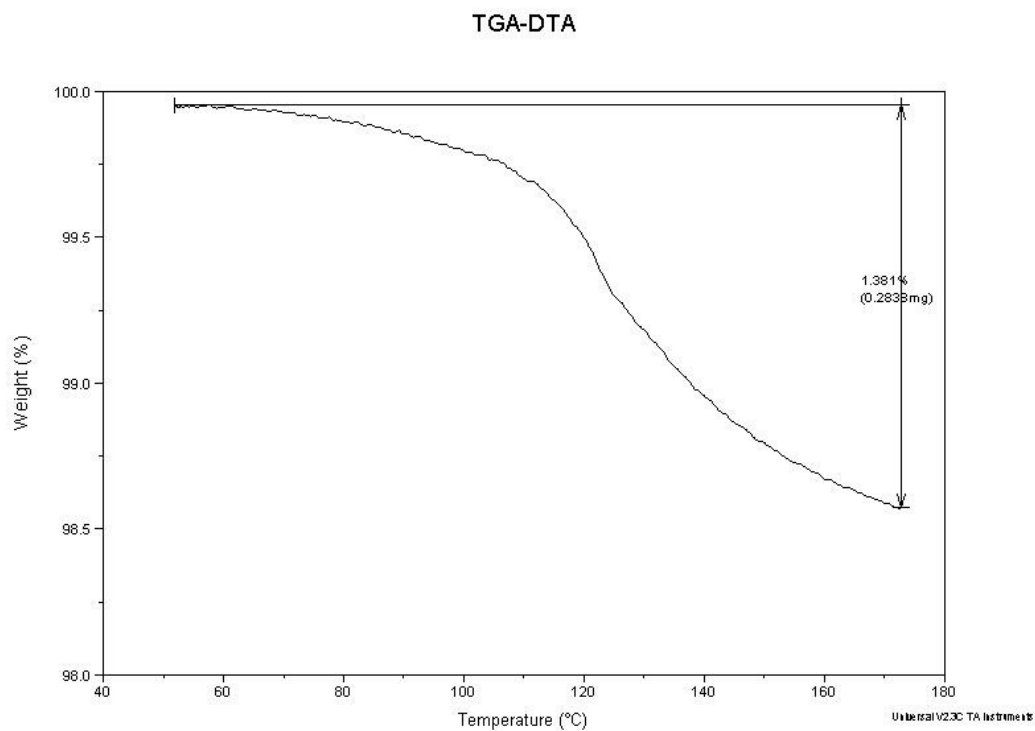


Figura 4.59: Perda de água da amostra PEBD/Amido RD 246 10%.

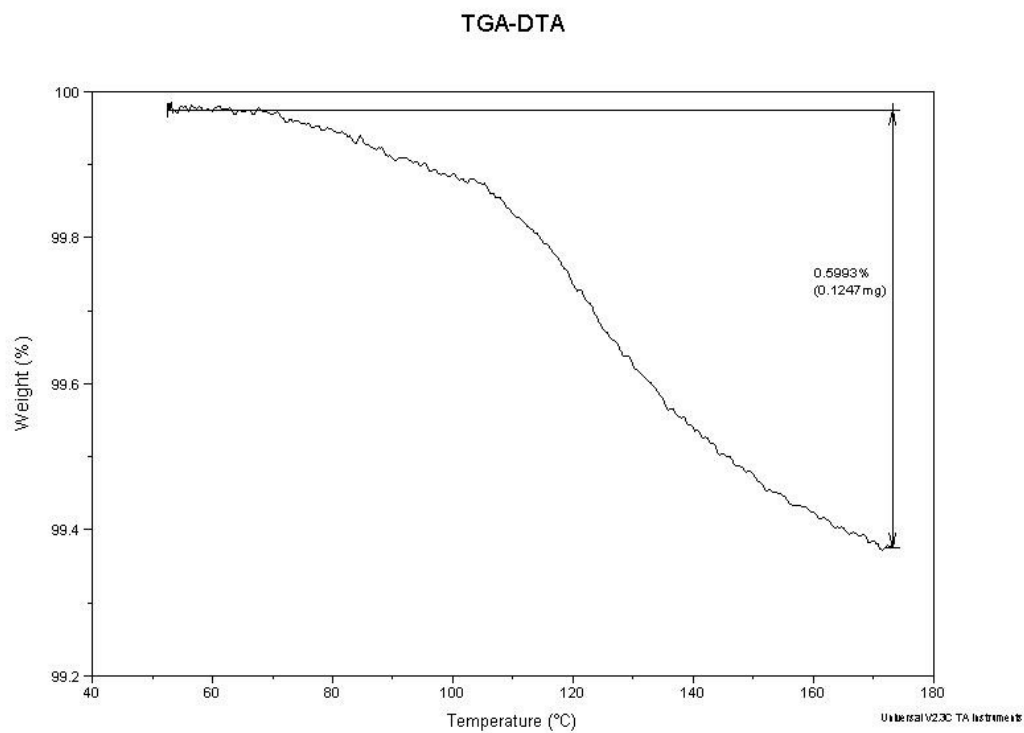


Figura 4.60: Perda de água da amostra PEBD/Amido RD 246 20%.

Através das curvas térmicas 4.52 à 4.60, pode-se construir a Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Perda de água das amostras PEBD/Amido.

MATERIAL	Δm (%)
PEBD + Amido Puro 5%	0,960
PEBD + Amido Puro 10%	1,233
PEBD + Amido Puro 20%	2,184
PEBD + Amido RD 125 5%	0,630
PEBD + Amido RD 125 10%	1,084
PEBD + Amido RD 125 20%	1,934
PEBD + Amido RD 246 5%	0,628
PEBD + Amido RD 246 10%	1,381
PEBD + Amido RD 246 20%	0,599

Segundo os dados da tabela 4.4, a quantidade de água nas amostras cresce à medida que se aumenta a quantidade de amido nas formulações. Este comportamento já era esperado devido a grande hidrofiliabilidade deste último.

Nota-se que há um discreto aumento da afinidade da água com as formulações que contém amido puro, cuja hidrofiliabilidade é maior (em torno de 0,2 a 0,3% maior que para o amido RD 125 acetilado).

A análise da amostra PEBD/Amido RD 246 20% apresentou um resultado inesperado. O que se pode dizer é que provavelmente a amostra não foi representativa do todo.

4.6 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

A introdução do amido nas formulações está diretamente ligada ao objetivo maior de trabalho: de se obter produtos potencialmente biodegradáveis, tendo por base uma matriz olefínica, visto que mais de 50% do lixo plástico do planeta é constituído deste tipo de polímero.

Desta forma, o estudo da biodegradação das formulações através do enterro de corpos de prova em solo, seguindo normas ASTM, é indispensável e também valioso para se acompanhar o comportamento do material no ambiente.

Utilizando esta técnica de análise, foram enterrados corpos de prova de todas as formulações estudadas, em três pH's diferentes: 7, 9 e 11.

Os gráficos a seguir, representados pelas figuras 4.61 à 4.69, ilustram a perda de massa das amostras em função do tempo para o pH 11.

Nota-se que os gráficos apresentados são somente relativos ao pH 11, cujo ensaio encontra-se em estado mais adiantado, devido ao favorecimento da reação de hidrólise do amido em meios mais alcalinos. (Vide Figura 2.3)

Para os outros ensaios em pH 7 e 9, após 5 meses decorridos, ainda não houve mudanças significativas, nem mesmo com relação ao aspecto inicial dos corpos de prova.

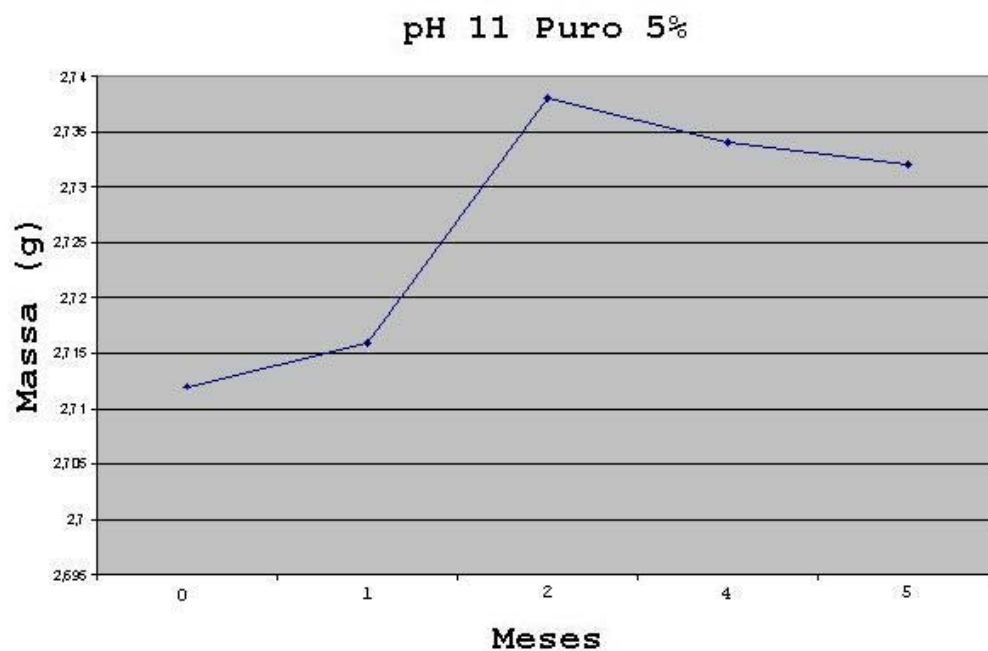


Figura 4.61: Variação da massa (g) da amostra PEBD/Amido Puro 5% em solo de pH=11.

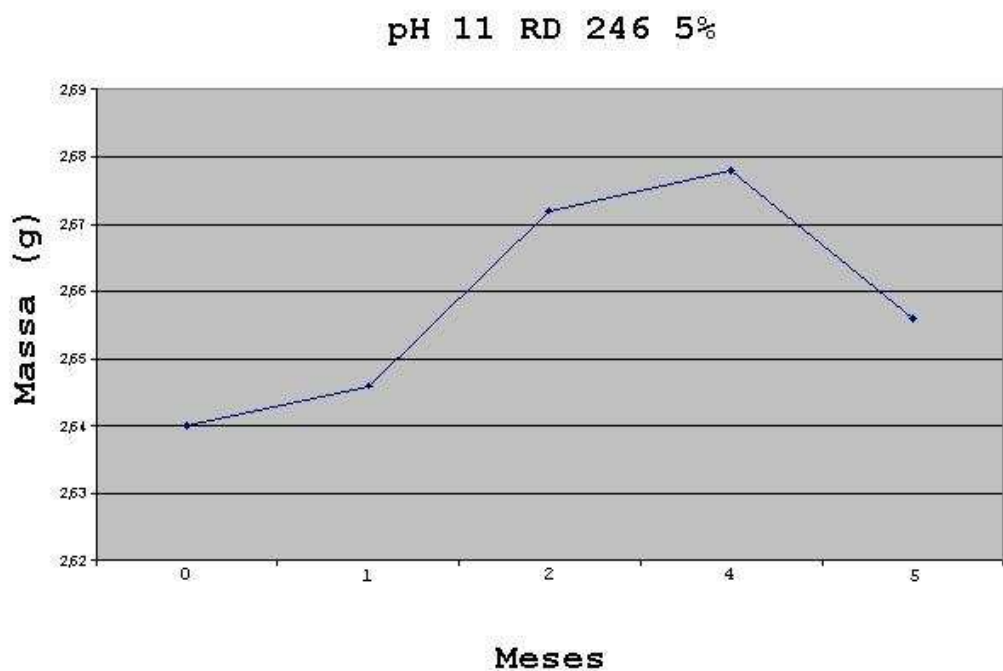


Figura 4.62: Variação da massa (g) da amostra PEBD/Amido RD 246 5% em solo de pH=11.

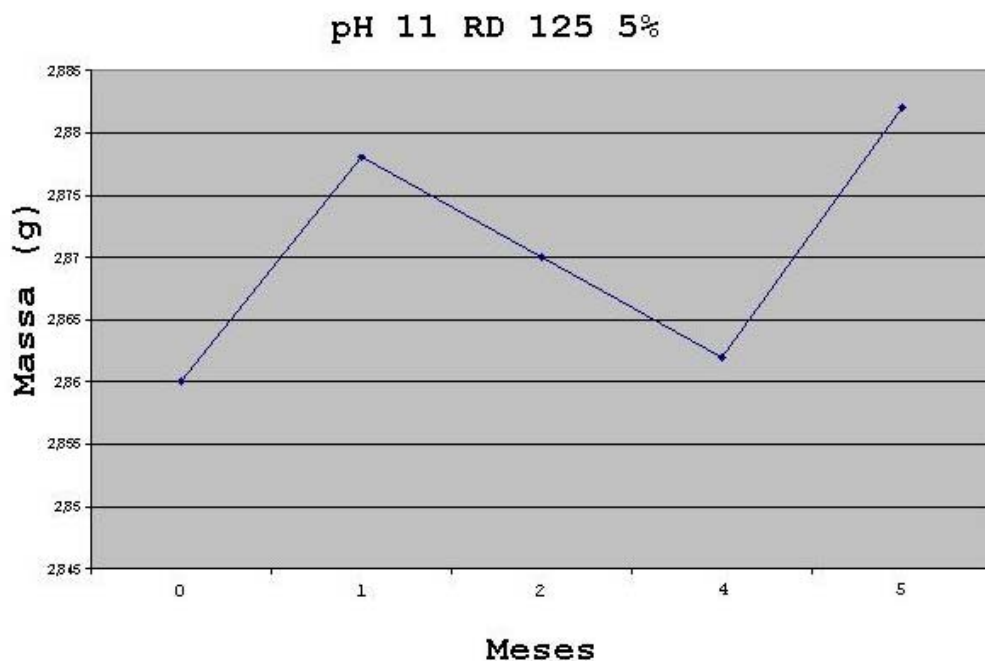


Figura 4.63: Variação da massa (g) da amostra PEBD/Amido RD 125 5% em solo de pH=11.

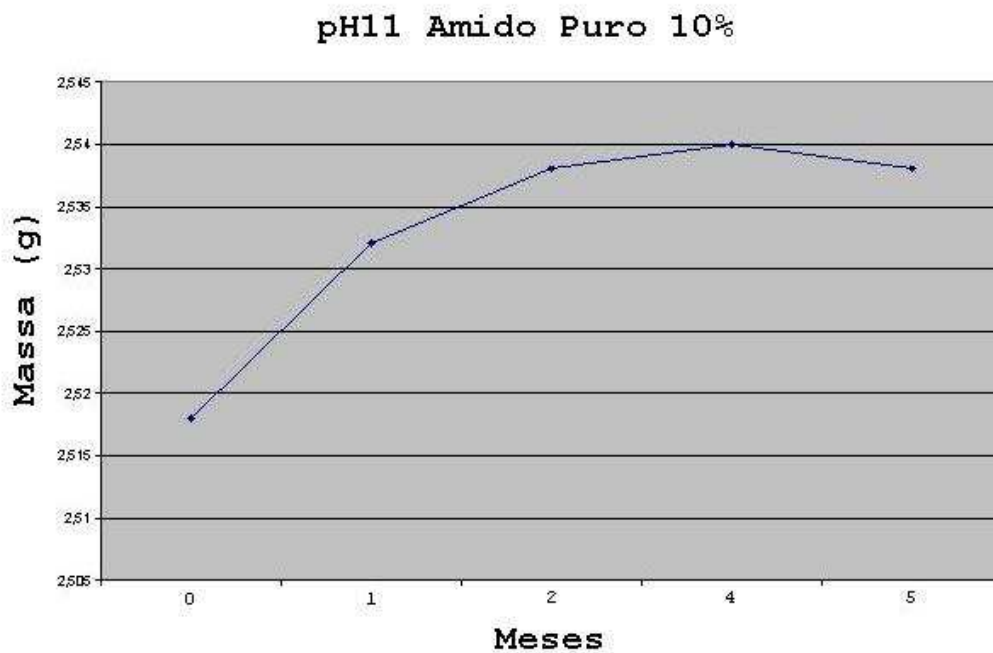


Figura 4.64: Variação da massa (g) da amostra PEBD/Amido Puro 10% em solo de pH=11.

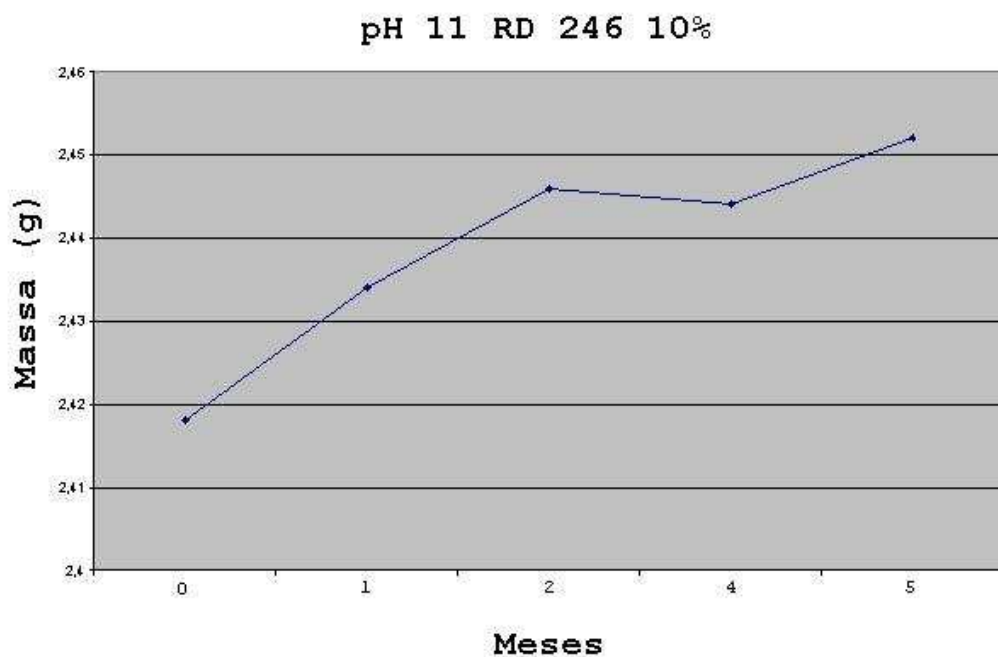


Figura 4.65: Variação da massa (g) da amostra PEBD/Amido RD 246 10% em solo de pH=11.

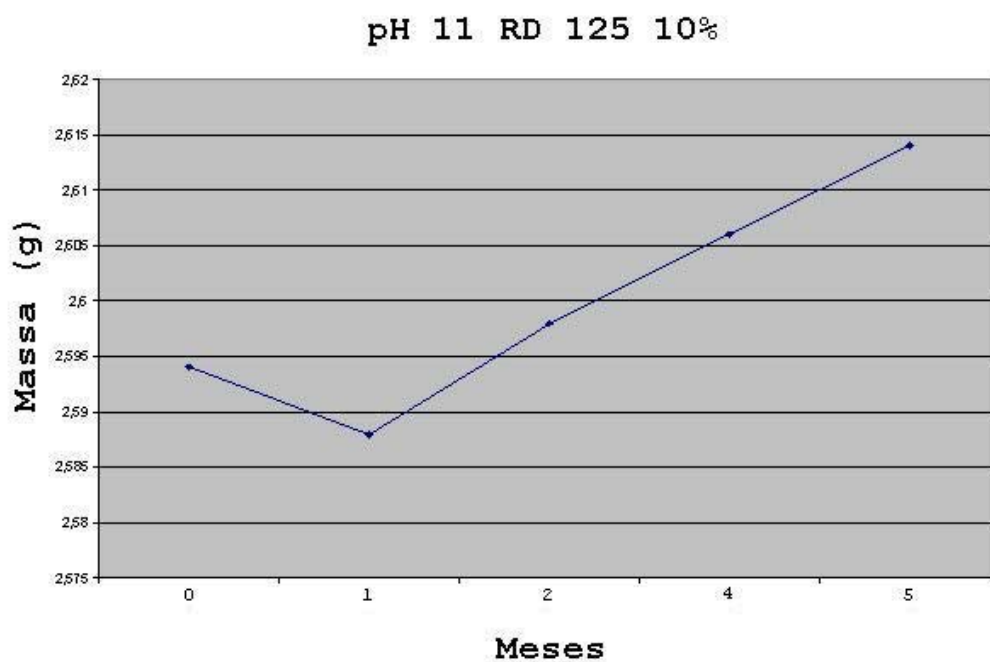


Figura 4.66: Variação da massa (g) da amostra PEBD/Amido RD 125 10% em solo de pH=11.

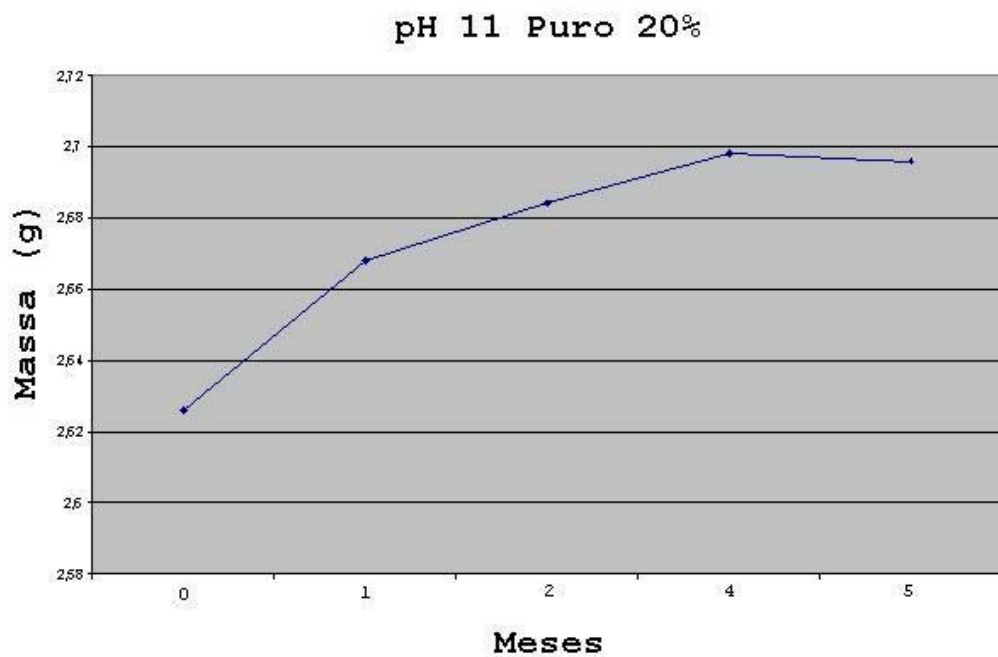


Figura 4.67: Variação da massa (g) da amostra PEBD/Amido Puro 20% em solo de pH=11.

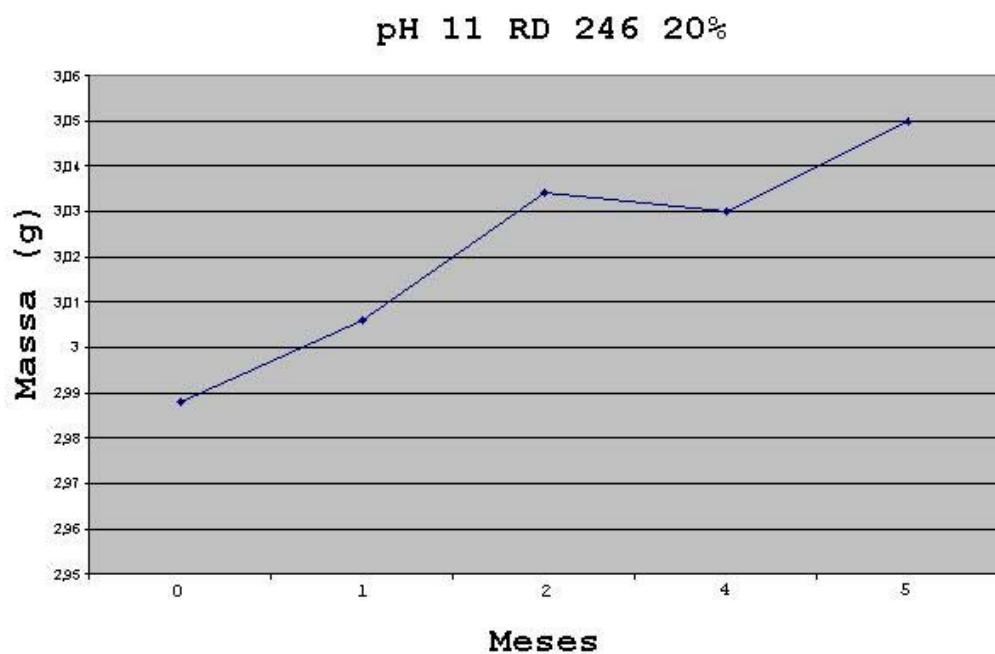


Figura 4.68: Variação da massa (g) da amostra PEBD/Amido RD 246 20% em solo de pH=11.

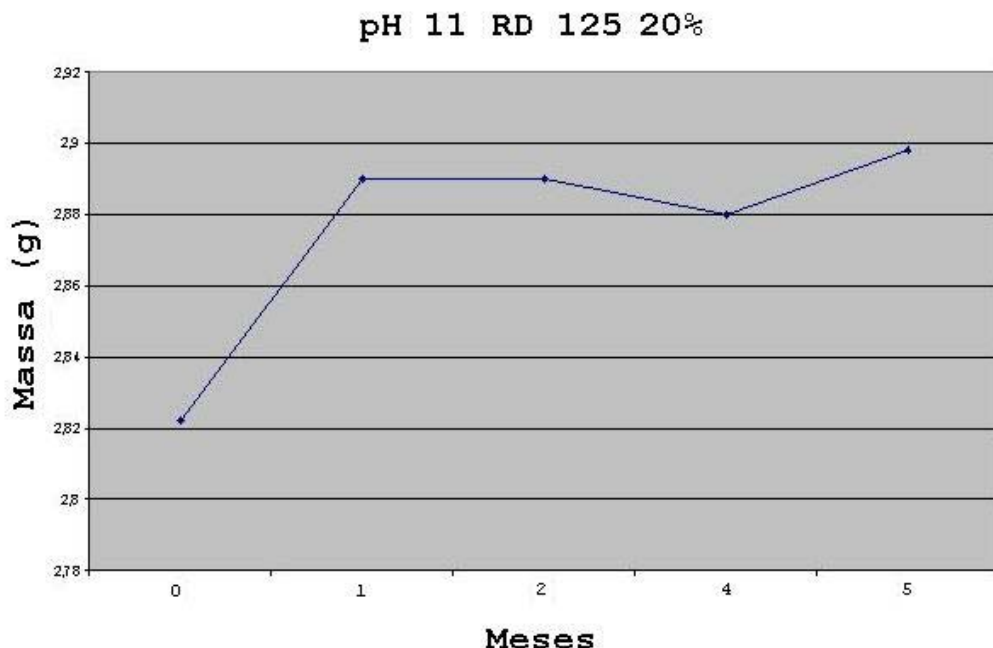


Figura 4.69: Variação da massa (g) da amostra PEBD/Amido RD 125 20% em solo de pH=11.

Pode-se notar nestes gráficos (figuras 4.61 à 4.69) que as amostras em um primeiro estágio absorveram a água do solo, visto o aumento na massa das mesmas, como já era esperado. Pode-se perceber ainda que as formulações que contêm 5% de amido estão praticamente saturadas de água, pois na última medida houve uma tendência de estabilização na massa, principalmente para as amostras de PEBD com amido puro. Este comportamento não foi repetitivo para aquelas que continham 10 ou 20%, pois o acesso da água aos grãos de amido é dificultado pela matriz olefínica, sendo lenta e continuamente absorvido.

Quanto ao aspecto visual das amostras enterradas, após 5 meses de ensaio, poucas mudanças foram verificadas. A mais marcante foi um começo de degradação externa superficial nas amostras que continham mais amido (10 e 20%) no solo de pH

11. Isto pode significar que a massa ganha de água seja maior que aquela representada nas figuras 4.61 à 4.69. Sugere-se um tempo maior de ensaio para se poder concluir algo a respeito da biodegradabilidade do sistema.

5. CONCLUSÕES

Após a finalização do processamento e dos principais ensaios de caracterização, algumas características das formulações ficaram bem evidentes.

Dentre estes pontos pode-se concluir que a adição de amido à matriz olefínica não foi bem sucedida, visto que não houve homogeneidade na distribuição da carga devido ao baixo cisalhamento gerado pela extrusora mono rosca, sem elementos cisalhantes, como pontas "maddock" e "pineapple", além de rosca duplo filete. Isto foi comprovado através da observação das fotomicrografias de MEV.

Este problema causou a geração de erros nos resultados dos ensaios, principalmente mecânicos e térmicos, onde, no primeiro, obteve-se erros da ordem de $\pm 50\%$, e, no segundo, erros maiores ainda, pois somente um ensaio foi executado para cada amostra. Isto se deve à limitação de tempo desta dissertação e principalmente devido à demora no processamento das amostras, as quais dependeram de ajuda externa, visto que o DTP não possui equipamentos de processamento.

Outro problema causado pela adição do amido foi a depreciação das propriedades mecânicas das formulações em estudo frente àquelas do PEBD puro. Isto se atribuiu à diminuição do grau de cristalinidade e à nucleação de tensões ao redor das cargas devido à baixa adesão interfacial entre o amido e o PEBD. Entretanto, como havia um pequeno grau de adesão interfacial, observado através do MEV, à medida que se acrescentava mais amido à matriz, maior tornava-se a resistência da formulação, deixando claro o ancoramento das moléculas da matriz pelo grão de amido. Todavia, este ancoramento não foi suficiente para melhorar as propriedades

mecânicas destas formulações, evidenciando a maior influência da concentração de tensões nas propriedades finais.

Vale ressaltar também a influência da acetilação do amido nas propriedades mecânicas das formulações. Isto porque a modificação do amido tornou-o mais compatível com o PEBD devido à maior interação química de suas moléculas e conseqüente diminuição da hidrofiliabilidade. Pode-se comprovar este comportamento através dos resultados dos ensaios mecânicos.

Outro ponto a ser destacado nos ensaios mecânicos foi a deficiência do "software" usado. Este, denominado "M-Test", não permite a manipulação dos dados para se corrigir as interferências causadas pela falta do extensômetro na análise (escorregamento do corpo de prova no início da corrida), principalmente no que se refere ao módulo de Young.

Ainda no que se refere à caracterização das amostras por análises térmicas, chegou-se à conclusão de que a adição de amido dificulta a cristalização do PEBD, tornando-o menos cristalino, sendo um dos fatores de depreciação das propriedades mecânicas. Também observou-se o aumento das temperaturas de transição secundária, como T_g e T_β , ocasionado pelo ancoramento das moléculas do domínio amorfo.

Finalizando, concluiu-se também que a matriz olefínica torna mais lento o processo de biodegradação do amido, visto que o PEBD dificulta o acesso de oxigênio e água às moléculas de amido, fato comprovado pelos resultados dos ensaios até 5 meses depois do enterro dos corpos de prova. Vale ainda ressaltar que nos solos de pH 11 as amostras começaram a apresentar pequenos indícios de degradação, devido ao favorecimento da reação de hidrólise da molécula de amido.

6. SUGESTÕES

As principais sugestões a serem dadas para poder aprimorar o trabalho referem-se à homogeneização e à interface Amido/PEBD.

O primeiro critério a ser mudado é o processamento das formulações. Atualmente, este é executado por uma extrusora mono rosca, o que não está proporcionando uma adequada distribuição de fases. O uso de extrusora dupla rosca, como já citado na literatura, tende a diminuir este problema, tornando o sistema muito mais homogêneo, diminuindo assim os erros das análises.

Gerar interfaces mais compatíveis no sistema Amido/PEBD. Para isto deve-se usar materiais que atuem como pontes de ligação entre as fases. Dentre estes têm-se os agentes compatibilizantes, que ligam-se tanto a um quanto ao outro.

Melhorar a interface matriz-carga, modificando as moléculas do PEBD e do amido, adicionando grupos químicos que possam tornar a molécula de amido mais hidrofóbica e a de PEBD mais hidrofílica

Adicionar mais amido à formulação, no sentido de se obter blendas, visto que neste trabalho o amido usado entrou na sua forma granular, funcionando mais como carga. Para tal, é necessário trabalhar-se com o amido desestruturado.

Utilizar agentes indutores de degradação, tais como a radiação ultravioleta e/ou fontes de calor para verificar seu efeito na biodegradação.

Um último ponto a ser introduzido é o ensaio de biodegradação em condições reais, ou seja, o acompanhamento da degradação dos corpos de prova em ambientes reais onde os

mesmos costumam ser descartados, tais como lixões e terrenos ao ar livre.

7. BIBLIOGRAFIA

1. STENHOUSE, P. J., MAYER, J. M., HEPFINGER, M. J., COSTA, E. A., KAPLAN, D. L. - CAP XI: Starch based blown film. pag. 151-158.
2. SASTRY, P. K., SATYANARAYANA, D., RAO, D. V. M. - Accelerated and environmental weathering studies on polyethylene-starch blend films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 70, p. 2251-2257, 1998.
3. SEIDENSTÜCKER, T., FRITZ, H.-G. - Innovative biodegradable materials based upon starch thermoplastic poly(ester-urethane) (TPU). *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, p. 279-285, 1998.
4. CHANDRA, R., RUTSGI, R. - Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 56, p. 185-202, 1997.
5. OHTAKE, Y., KOBAYASHI, T., ITOH, S., ASABE, H., YABUKI, M., MURAKAMI, N., ONO, K. - Development of biodegradable LDPE compound and evaluation of its biodegradability. *International Polymer Science and Technology*, v. 22, n.2, p. t/51-t/57, 1995.
6. OHTAKE, Y., KOBAYASHI, T., ASABE, H., MURAKAMI, N. - Studies on biodegradation LDPE - observation of LDPE films scattered in agricultural fields or in garden soil. *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, p. 79-84, 1998.
7. ARNAUD, R., DABIN, P., LEMAIRE, J., AL-MALAIKA, S., CHOCHAN, S., COKER, M., SCOTT, G., FAUVE, A., MAAROUFI, A. - Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, v. 46, p. 211-224, 1994.

8. FUNKE, U., BERGHTALLER, W., LINDHAUER, M. G. - Processing and characterization of biodegradable products based on starch. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, p. 293-296, 1998.
9. BIKIARIS, D., PRINOS, J., KOUTSOPOULOS, K., VOUREUTZIS, N., PAVLIDOU, E., FRANGIS, N., PANYIOTOU, C. - LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, p. 287-291, 1998.
10. ABURTO, J., THIEBAUD, S., ALRIC, I., BORREDON, E., BIKIARIS, D., PRINOS, J., PANYIOTOU, C. - Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene. *Carbohydrate Polymers*, v. 34, p. 101-112, 1997.
11. BIKIARIS, D., PAVLIDOU, E., PRINOS, J., ABURTO, J., ALRIC, I., BORREDON, E., PANYIOTOU, C. - Biodegradation of octanoated starch and its blends with LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, p. 437-447, 1998.
12. ARVANITOYANNIS, I., BILIADERIS, C. G., OGAWA, H., KAWASAKI, N. - Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch, and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, v. 36, p. 89-104, 1998.
13. PSOMIADOU, E., ARVANITOYANNIS, I., BILIADERIS, C. G., OGAWA, H., KAWASAKI, N. - Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), wheat starch, and soluble starch for food packaging applications. Part 2. *Carbohydrate Polymers*, v. 33, p. 227-242, 1997.
14. BIKIARIS, D., PRINOS, J., PANYIOTOU, C. - Effect of EAA and starch on the thermooxidative degradation of LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, v. 56, p. 1-9, 1997.

15. ST-PIERRE, N., FAVIS, B. D., RAMSAY, B. A., RAMSAY, J. A., VERHOOGT, H. - Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer*, v. 38, p. 647-655, 1997.
16. ZUCHOWSKA, D., STELLER, R., MEISSNER, W. - Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends. *Polymer Degradation and Stability*, v. 60, p. 471-480, 1998.
17. ZUCHOWSKA, D., HLAVATA, D., STELLER, R., ADAMIAK, W., MEISSNER, W. - Physical structure of polyolefin-starch blends after ageing. *Polymer Degradation and Stability*, v. 64, p. 339-346, 1999.
18. ALBERTSSON, A.-C., GRIFFIN, G. J. L., KARLSSON, S., NISHIMOTO, K., WATANABE, Y. - Spectroscopic and mechanical changes in irradiated starch-filled LDPE. *Polymer Degradation and Stability*, v. 45, p. 173-178, 1994.
19. ALBERTSSON, A.-C., BENGT, E., HAKKARAINEN, M., KARLSSON, S. - Molecular weight changes and polymeric matrix changes correlated with the formation of degradation products in biodegraded polyethylene. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, v. 6, p. 187-195, 1998.
20. KHABBAZ, F., ALBERTSSON, A.-C., KARLSSON, S. - Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, v. 63, p. 127-138, 1999.
21. SHAH, P. B., BANDOPADHYAY, S., BELLARE, J. R. - Environmentally degradable starch filled low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 47, p. 165-173, 1995.
22. CHANDRA, R., RUTSGI, R. - Biodegradable polymers. *Prog. Polymer Science*, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

23. CHA, J. Y., CHUNG, D. S., SEIB, P. A. - Effects of extrusion temperature and moisture content on mechanical properties of starch-based foams. *Transactions of the ASAE*, v. 42, p. 1765-1770, 1999.
24. RAMKUMAR, D., VAIDYA, U. R., BHATTACHARYA, M., HAKKARAINEM, M., ALBERTSSON, A.-C., KARLSSON, S. - Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends - I. Effect of processing parameters on physical properties. *European Polymer Journal*, v. 32, n. 8, p. 999-1010, 1996.
25. RAMKUMAR, D., BHATTACHARYA, M., VAIDYA, U. R. - Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends - II. Evaluation of mechanical properties. *European Polymer Journal*, v. 33, n. 5, p. 729-742, 1997.
26. THAKORE, I. M., IYER, S., DESAI, A., LELE, A., DEVI, S. - Morphology, thermomechanical properties, and biodegradability of low density polyethylene/starch blends. *Journal of Applied Polymer*, v. 74, p. 2791-2802, 1999.
27. RAMKUMAR, D. H. S., BHATTACHARYA, M. - Effect of cristalinity on the mechanical properties of starch/synthetic polymer blends. *Journal of Materials Science*, v. 32, n. 10, p. 2565-2572, 1997.
28. MANI, R., BHATTACHARYA, M. - Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends - III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. *European Polymer Journal*, v. 34, n. 10, p. 1467-1475, 1998.
29. MANI, R., BHATTACHARYA, M. - Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends - IV. Thermal and morphological properties. *European Polymer Journal*, v. 34, n. 10, p. 1477-1487, 1998.

-
30. VALLINI, G., CORTI, A., PÊRA, A., SOLARO, R., CIONI, F., CHIELINI, E. - Effects of intensive microbial metabolism on starch-filled polyethylene films in controlled composting windrows. *Journal of General and Applied Microbiology*, v. 40, n. 5, p. 445-461, 1994.
31. EL-SHAFEI, H. A., EL-NASSER, N. H. A., KANSOH, A. L., ALI, A. M. - Biodegradation of disposable polyethylene by fungi and *Streptomyces* species. *Polymer Degradation and Stability*, v. 62, p. 361-365, 1998.
32. YABANNAVAR, A. V., BARTHA, R. - Methods for assessment of biodegradability of plastic films on soil. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 60, n. 10, p. 3608-3614, 1994.
33. JANE, J. - Starch properties, modifications and application. *J.M.S.-Pure Applied Chemistry*, V. A32, p. 751-757, 1995.
34. BHATTACHARYA, M. - Stress relaxation of starch/synthetic polymer blends. *Journal of Materials Science*, v. 33, n. 16, p. 4131-4139, 1998.
35. MEERA, K., POMETTO III, A. L., JOHNSON, K. E., FRATZKE, A. R. - Degradation Studies of novel degradable starch-polyethylene plastics containing oxidized polyethylene and prooxidant. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, V.2, p. 27-38, 1994.
36. SHI, B., CHA, J. Y., SEIB, P. A. - Humidity and age-tolerant starch-based sponge for loose-fill packaging. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, v.6, p. 133-141, 1998.
37. SHOGREN, R. - Water vapor permeability of biodegradable polymers. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, v. 5, n. 2, p. 91-95, 1997.

-
38. VILLAR, M. A., THOMAS, E. L., ARMSTRONG, R. C. - Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Polymer*, v. 36, p. 1869-1876, 1995.
39. BARR-KUMARAKULASINGHE, S. A. - Modelling the thermal oxidative degradation kinetics of polyethylene film containing metal pro-oxidants. *Polymer*, v. 35, p. 998-1003, 1994.
40. SAGAR, A. D., MERRIL, E. W. - Starch Fragmentation during extrusion processing. *Polymer*, v.36, p. 1883-1886, 1995.
41. RAJ, B., ANNADURAI, V., SOMASHEKAR, R., RAJ, M., SIDDARAMAIAH, S. - Structure-property relation in low-density polyethylene-starch immiscible blends. *European Polymer Journal*, v. 37, p. 943-948, 2001.
42. BILLMEYER Jr., F. W. - *Textbook of Polymer Science* 3 ed. New York, John Wiley & Sons, 1984, 578p.
43. ROSEN, S. L. - *Fundamental Principles of Polymeric Materials* 3 ed. New York, John Wiley & Sons, 1993, 420p.
44. KERR, R. W. - *Chemistry and Industry of Starch* 2 ed. New York, Academic Press, 1950, 719p.
45. BRYDSON, J. A. - *Plastics Materials* 3 ed. London, Newnes-Butterworths, 1975, 731p.
46. TURI, E. A. - *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. New York, Academic Press Inc., 1981, 972p.

Anexos

A.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a análise térmica mais usada na investigação de algumas características intrínsecas dos polímeros, tais como as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), calor de cristalização e fusão. Permite ainda avaliar muito bem o grau de cristalinidade de uma dada amostra polimérica.

Neste tipo de análise, a amostra e a referência são aquecidas separadamente por aquecedores individuais (vide figura A.1.1).

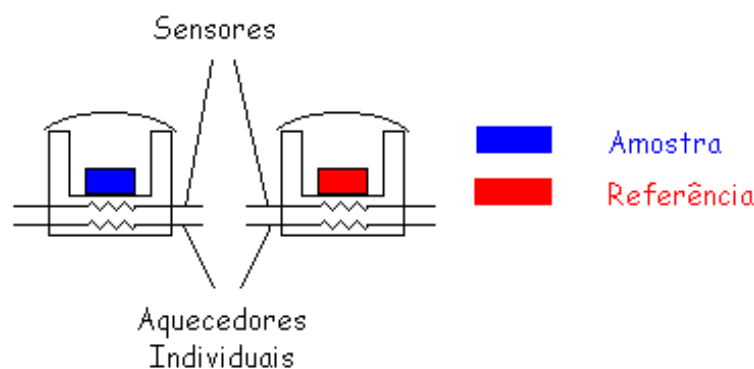


Figura A.1.1: Diagrama esquemático de uma célula de DSC.

A potência desses aquecedores é ajustada continuamente em resposta a qualquer efeito térmico na amostra, de maneira a manter a amostra e a referência em temperaturas sempre idênticas.

A diferença de potência dH/dT necessária para alcançar esta condição é registrada na ordenada em função da temperatura programada (abscissa).

Nesta técnica, a massa térmica do porta amostra e referência é conservada a um valor mínimo, as resistências

térmicas são reduzidas ao máximo possível e um circuito de controle de potência diferencial bastante eficiente é utilizado ("loop" fechado). Estas providências tornam o tempo de resposta do instrumento bastante curto, de maneira que a leitura efetuada é uma medida quase que instantânea da energia transferida para ou a partir do porta amostra. Assim sendo, a hipótese de que os porta amostra e referência estão sempre na mesma temperatura, T , é perfeitamente válida.

A preparação de amostras do DSC consiste no encapsulamento das mesmas em panelinhas de alumínio com uma pequena tampa, a qual deve ser fixada.

Para a obtenção de um pico com ótima resolução e bem definido, deve-se maximizar a superfície de contacto entre a panela e a amostra, isto é, deve-se usar discos ou filmes finos, ou grânulos finos.

Para se calcular a entalpia de fusão de uma amostra, é necessária uma calibração com uma amostra padrão (um metal com alto grau de pureza) com ΔH conhecido. Geralmente usa-se o índio, com um $\Delta H_f = 6,80 \text{ cal.g}^{-1}$ e ponto de fusão de $156,4^\circ\text{C}$.

Principais aplicações para polímeros

1. Determinação de T_g , T_m , T_c e T_d dos polímeros.
2. Determinação da entalpia de fusão dos polímeros.
3. Determinação de calor específico dos polímeros.
4. Determinação de grau de cristalinidade de polímeros.
5. Determinação do OIT (Tempo de Indução Oxidativa) para isotermas em DSC.

A.2 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A Análise Dinâmico-Mecânica é uma das técnicas mais sensíveis na determinação de propriedades físicas dos polímeros tais como T_g , T_m , módulo de armazenamento, módulo de dissipação e coeficiente de amortecimento. Estas propriedades são obtidas através da análise do comportamento do material frente à deformação e tensão oscilatória de pequena amplitude.

Esta técnica pode ser usada na determinação de vários parâmetros importantes no estudo de caracterização dos materiais poliméricos, tais como:

- Determinação de transições de primeira e segunda ordens, bem como transições secundárias, devido a brusca variação de módulo na faixa de transição vítrea (de 10^3 a 10^4 Pa, maior sensibilidade da técnica), com o começo da movimentação molecular, através do método de varredura de temperatura.
- Avaliar a influência de massa molar, reticulação, plastificantes e cargas nas propriedades termo-mecânicas dos polímeros, tais como: temperatura de transição vítrea (T_g), viscosidade, energia dissipada pelo sistema, etc.
- Determinação de tempos de relaxação de cadeias, energias de ativação para processos de escoamento ou relaxação pelo modo de varredura de frequências.
- Determinação da miscibilidade de fases para blends poliméricas, dependendo do tamanho da fase dispersa.

- Determinação da quantidade de fases presentes em blendas, através das T_g dos polímeros envolvidos.
- Determinação de grau de cura e ponto de gel para amostras de termofixos.

A.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta é uma técnica dinâmica na qual a perda de peso de uma amostra é medida continuamente, enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa constante. Alternativamente, a perda de peso pode ser medida como uma função do tempo, a uma temperatura constante. O principal uso do TGA na aplicação para polímeros, está no estudo da estabilidade e decomposição térmicas dos mesmos. Outras aplicações incluem a determinação da estabilidade térmica e composição de compostos intermediários que possam formar o polímero, composição de resíduos se presentes, extensão da cura em polímeros de condensação, composição e alguma informação sobre a distribuição das seqüências de monômeros nos copolímeros entre outras aplicações.

Uma curva termogravimétrica típica de TGA é ilustrada na figura A.3.1.

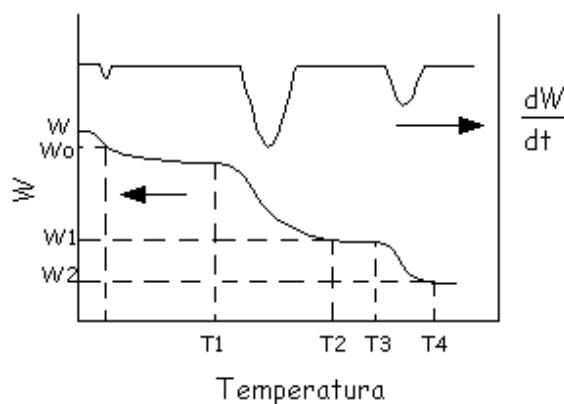


Figura A.3.1: Termograma típico de TGA.

Nesta figura, a pequena perda inicial de peso (de w a w_0) resulta geralmente da perda de solvente. Se ocorrer a 100°C , assume-se normalmente como perda de água. No exemplo da figura A.3.1, em T_1 inicia-se uma decomposição extensiva do material, com perda de peso igual a $(w_0 - w_1)$. Entre T_2 e T_3 , ocorre uma outra fase estável, com uma nova decomposição posteriormente.

Em muitos casos, os fenômenos que ocorrem são tão próximos, que se torna difícil a leitura das temperaturas. Dessa forma, um termograma mais adequado é obtido com uma curva diferencial da taxa de perda de peso (dW/dt) vs. temperatura como também ilustrado na figura A.3.1. A área sob a curva fornece a perda de massa.

Em TGA existe um grande número de fatores os quais afetam a natureza e a precisão dos resultados experimentais. Estes fatores são de natureza instrumental (taxa de aquecimento do forno, velocidade do papel, atmosfera do forno, geometria do porta amostras e do forno, etc.), e dependentes das características da amostra (quantidade, solubilidade dos gases envolvidos na amostra, tamanho da partícula, calor de reação, empacotamento da amostra, condutividade térmica, etc...).

A.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica é usada intensa e exclusivamente para a análise de superfície de amostras. O microscópio utilizado

possui um feixe de elétrons, o qual varre a superfície da amostra, cuja imagem é produzida coletando-se elétrons secundários emitidos da superfície excitada da mesma, por meio de um cintilador e então reproduzindo em um CTR (Tubo de Raios Catódicos). Embora a resolução do MEV seja menor do que a obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET), ele produz imagens com uma profundidade de campo bastante alta, podendo-se analisar amostras relativamente espessas, devidamente revestidas com uma película condutora. As imagens apresentam-se com uma aparência natural em três dimensões.

Esta técnica tem contribuído bastante para o estudo de amostras poliméricas e no estudo de fenômenos de superfície, principalmente no estudo de compatibilidade de fases. A figura A.4.1 ilustra os componentes principais do MEV.

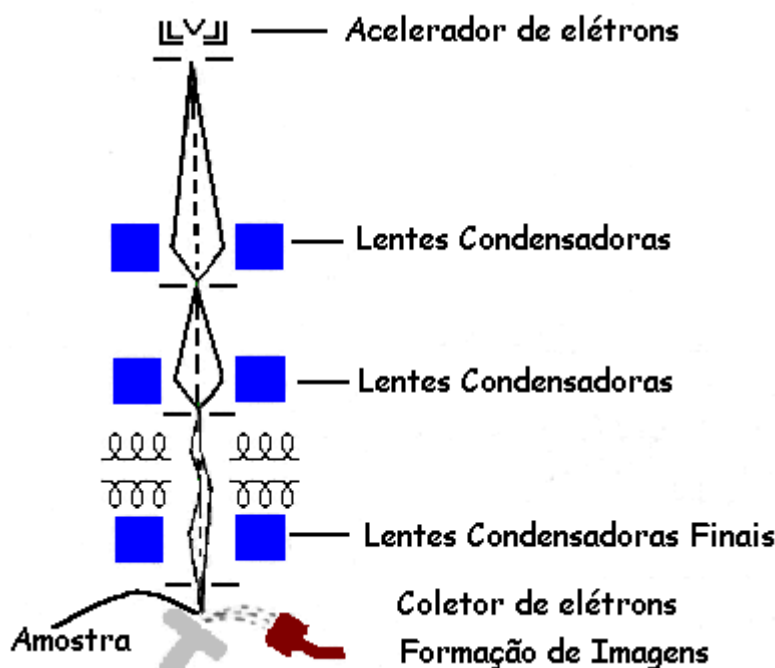


Figura A.4.1: Diagrama esquemático de um MEV.